



中华人民共和国国家标准

GB/T 17931—1999

瓶级聚酯切片

Bottle grade polyester chip



1999-12-24 发布



C200104725

2000-07-01 实施

国家质量技术监督局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
瓶 级 聚 酯 切 片

GB/T 17931—1999

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1½ 字数 40 千字

2000年5月第一版 2000年5月第一次印刷

印数 1—1 000

*

书号: 155066·1-16639 定价 13.00 元

*

标 目 406—25



前 言

本标准主要参考意大利 SINCO 公司引进装置合同和国内外瓶级切片生产产品质量水平而制定。卫生指标达到 GB 13114—1991《食品容器及包装材料用聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂卫生标准》要求。产品分共聚、均聚两种。产品等级分优等品和合格品二个等级。

本标准的卫生指标的试验方法按 GB 13114—1991 规定。质量指标中的特性粘度、熔点的试验方法等效采用国际标准 ISO 1628-5:1998、ISO 3146:1985 和美国试验与材料协会标准 ASTM-D4603:1991；乙醛含量(顶空法)、结晶度的试验方法等效采用意大利 SINCO 公司 COBARR 方法；二甘醇、色度、粉屑、水分、灰分的试验方法等效采用、端羧基参照采用国家标准 GB/T 14190—1993《纤维级聚酯切片分析方法》。

本标准自 2000 年 7 月 1 日起实施。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 都是标准的附录。

本标准由国家纺织工业局提出。

本标准由上海化学纤维(集团)有限公司归口。

本标准起草单位:仪征化纤股份有限公司。

本标准主要起草人:史维洵、顾维清、唐周军、刘承美、杨天翠、王美祖、沈新民。

3 定义

3.1 色度 L 值: CIE 标准中物色的明亮程度。

3.2 色度 b 值: CIE 标准中物色由蓝色至黄色程度。

3.3 色度 a 值: CIE 标准中物色由绿色至红色程度。

4 产品分类

聚酯瓶切片分为共聚、均聚两种,根据不同用途可分为用于矿泉水瓶、碳酸饮料瓶、其他食品容器及包装瓶,按特性粘度值可分为不同规格。

中华人民共和国国家标准

瓶级聚酯切片

GB/T 17931—1999

Bottle grade polyester chip

1 范围

本标准规定了瓶级聚酯切片的产品分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存等要求。

本标准主要适用于以精对苯二甲酸、乙二醇为主要原料,采用直接酯化连续缩聚或间歇缩聚均聚聚酯产品和以精对苯二甲酸、乙二醇及间苯二甲酸采用直接酯化连续缩聚或间歇缩聚共聚聚酯产品。其他工艺路线的产品可参照使用。

本标准主要适用于食品容器和包装材料用聚酯切片,非食品容器及包装材料用聚酯切片可参照使用。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效,所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6679—1986 固体化工产品采样通则

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB 13114—1991 食品容器及包装材料用聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂卫生标准

GB/T 14190—1993 纤维级聚酯切片分析方法

ISO 1628-1:1998 塑料 毛细管粘度计测量聚合物稀溶液的粘度 第1部分:一般原理

ISO 1628-5:1998 塑料 毛细管粘度计测量聚合物稀溶液的粘度 第5部分:热塑性均聚和共聚聚酯

ISO 3146:1985 塑料 半结晶聚合物熔融行为(熔融温度或熔融范围)的测定

ASTM D4603:1991 聚酯特性粘度的标准试验方法

3 定义

3.1 色度 L 值: CIE 标准中物质的明亮程度。

3.2 色度 b 值: CIE 标准中物质由蓝色至黄色程度。

3.3 色度 a 值: CIE 标准中物质由绿色至红色程度。

4 产品分类

瓶级聚酯切片分为共聚、均聚两类,根据不同用途可分为用于矿泉水瓶、碳酸饮料瓶、其他食品容器及包装材料,按特性粘度值可分为不同规格。

5 要求

- 5.1 外观:大小均匀、呈乳白色的颗粒。无夹心、黄色及碳黑粒子和异物。
- 5.2 卫生指标:按 GB 13114 规定,见附录 F(标准的附录)。
- 5.3 质量指标:见表 1。

表 1 瓶级聚酯切片质量指标

序号	项 目	单位	指 标						
			共 聚		均 聚		其他食品包装类		
			用于碳酸饮料瓶		用于矿泉水瓶		用于碳酸饮料瓶		用于矿泉水瓶
			优等品	合格品	优等品	合格品	优等品	合格品	
1	特性	A	$M_1 \pm 0.015$ ($M_1 = 0.860 \sim 0.920$)	$M_1 \pm 0.020$ ($M_1 = 0.800 \sim 0.840$)	$M_1 \pm 0.015$ ($M_1 = 0.860 \sim 0.900$)	$M_1 \pm 0.020$ ($M_1 = 0.800 \sim 0.840$)	$M_1 \pm 0.015$ ($M_1 = 0.800 \sim 0.840$)	$M_1 \pm 0.020$ ($M_1 = 0.780 \sim 0.920$)	$M_1 \pm 0.020$ ($M_1 = 0.780 \sim 0.920$)
	粘度	B	$M_1 \pm 0.015$ ($M_1 = 0.820 \sim 0.880$)	$M_1 \pm 0.020$ ($M_1 = 0.760 \sim 0.800$)	$M_1 \pm 0.015$ ($M_1 = 0.820 \sim 0.860$)	$M_1 \pm 0.020$ ($M_1 = 0.760 \sim 0.800$)	$M_1 \pm 0.015$ ($M_1 = 0.760 \sim 0.800$)	$M_1 \pm 0.020$ ($M_1 = 0.740 \sim 0.880$)	$M_1 \pm 0.020$ ($M_1 = 0.740 \sim 0.880$)
2	乙醛含量	10^{-6}	≤ 1.5	≤ 2.0	≤ 1.5	≤ 2.0	≤ 1.5	≤ 2.0	≤ 2.0
3	色度	b 值	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 3	≤ 2	≤ 2	根据用户 要求确定
		L 值	≥ 80	≥ 80	≥ 80	≥ 80	≥ 78	≥ 78	
4	二甘醇	10^{-2}	$M_2 \pm 0.2$	$M_2 \pm 0.3$	$M_2 \pm 0.2$	$M_2 \pm 0.3$	$M_2 \pm 0.2$	$M_2 \pm 0.3$	$M_2 \pm 0.2$
5	端羧基	mol/t	≤ 35	≤ 35	≤ 35	≤ 35	≤ 35	≤ 35	≤ 35
6	熔点	显微镜法	$M_3 \pm 2$	$M_3 \pm 2$	$M_3 \pm 2$	$M_3 \pm 2$	$M_3 \pm 2$	$M_3 \pm 2$	共聚 $M_3 \geq 255$ $M_3 \pm 2$ 均聚 $M_3 \geq 259$
	DSC 法		$M_3 \pm 3$	$M_3 \pm 3$	$M_3 \pm 3$	$M_3 \pm 3$	$M_3 \pm 3$	$M_3 \pm 3$	共聚 $M_3 \geq 242$ $M_3 \pm 2$ 均聚 $M_3 \geq 252$
7	粉 屑	10^{-6}	≤ 100	≤ 100	≤ 100	≤ 100	≤ 100	≤ 100	≤ 100
8	水 分	10^{-2}	≤ 0.4	≤ 0.4	≤ 0.4	≤ 0.4	≤ 0.4	≤ 0.4	≤ 0.4
9	结晶度	10^{-2}	≥ 45	≥ 45	≥ 45	≥ 45	≥ 45	≥ 45	≥ 45
10	灰 分	10^{-2}	≤ 0.08	≤ 0.08	≤ 0.08	≤ 0.08	≤ 0.08	≤ 0.08	≤ 0.08
注									
1 M_1 、 M_2 、 M_3 为该项目的中心值,由供需双方协商确定,一旦确定不得任意变更。									
2 A 为苯酚-邻二氯苯混合溶剂 1:1;B 为苯酚-四氯乙烷混合溶剂 3:2。									

6 试验方法

6.1 卫生指标

按 GB 13114 规定执行。

6.2 质量指标

6.2.1 特性粘度的测定

6.2.1.1 苯酚/邻二氯苯法(等效采用 ISO 1628-1 和 ISO 1628-5,适用于特性粘度 A 的测定)

6.2.1.1.1 原理

在 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中分别测定溶剂和浓度为 0.005 g/mL 试样溶液的流出时间,计算试样的特性粘度。

6.2.1.1.2 试剂

- a) 苯酚:分析纯;
- b) 邻二氯苯:分析纯。

6.2.1.1.3 装置

- a) 恒温水浴:能控制在 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 范围;
- b) 乌氏粘度计:ISO 1628-1 中的 I_c 型毛细管粘度计,内径 $\phi=0.73\text{ mm}$;
- c) 加热装置:能控制到 $(135\sim140)^\circ\text{C}$ 油浴或带温控加热装置;
- d) 磁力搅拌器;
- e) 不锈钢滤网:标称孔径 $(63\sim90)\mu\text{m}$ 或孔径 $(40\sim100)\mu\text{m}$ 烧结玻璃过滤漏斗;
- f) 分析天平:最小分度值为 0.1 mg ;
- g) 秒表:最小分度值为 0.01 s 或采用自动粘度计自动计时;
- h) 移液管: 25 mL ;
- i) 锥形瓶: 100 mL ,带磨口玻璃塞;
- j) 研磨机:能研磨至粒径 0.5 mm 左右;
- k) 真空干燥箱:温度控制范围: $125\sim135^\circ\text{C}$,控制精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

6.2.1.1.4 试验步骤

a) 混合溶剂:将苯酚于 70°C 左右的热水中溶化,苯酚和邻二氯苯按 $1:1$ 的质量比充分混匀,在 25°C 条件下测其密度,密度控制在 $(1.175 \pm 0.003)\text{ g/cm}^3$ 范围内,用棕色带塞玻璃试剂瓶贮存,并放置在阴暗处。最好贮藏在低温培养箱中恒温。如流出时间比配制时溶剂的流出时间差值大于 1% 时,则该溶剂报废。

b) 测定溶剂的流出时间:将 17 mL 左右的苯酚-邻二氯苯混合溶剂经筛网或烧结玻璃漏斗过滤后充入乌氏粘度计中,并将其置于 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴保持 $(15\sim20)\text{ min}$ 后,测量溶剂的流出时间,取 5 次测定值的算术平均值(误差不超过 $\pm 0.1\text{ s}$)作为溶剂的流出时间 t_0 。

c) 试样的测定:将 5 g 左右的样品用液氮冷却 10 min ,取出经粉碎机粉碎过筛后取 $(30\sim40)$ 目的样品作为试验用样品。准确称取 $(0.1250 \pm 0.0001)\text{ g}$ 样品放入 100 mL 锥形瓶中,准确加入 25 mL 苯酚-邻二氯苯溶剂,在 $(135\sim140)^\circ\text{C}$ 的条件下不停地搅拌,使试样完全溶解,溶样时间控制在 30 min 内,若超过此时间,则需重新称样溶解。试样完全溶解后冷却至室温,将试样溶液经筛网或烧结玻璃漏斗过滤到乌氏粘度计中,在 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中放置 20 min ,然后测定其流出时间,重复三次,相互间的差值小于 0.2 s ,取三次流出时间的算术平均值作为试样溶液的流出时间 t 。

d) 粘度计的清洗:粘度计在使用前或测量值不平行时,应用浓硫酸-重铬酸钾 $(1:1)$ 体积比)洗液浸泡 12 h 以上,然后清水洗净,再用丙酮(分析纯)洗一次,在低于 100°C 的条件下烘干。对已使用过的粘度计清洗,可先将试液排出用三氯甲烷溶剂涮洗,然后干燥。

6.2.1.1.5 结果计算

$$VN = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c} \dots\dots\dots(1)$$

$$[\eta] = \frac{VN}{1 + K \cdot c \cdot VN} \dots\dots\dots(2)$$

式中: t ——溶液的流出时间, s;

t_0 ——溶剂的流出时间, s;

c ——溶液的浓度, g/mL;

VN ——溶液的粘度, mL/g;

K ——经验常数, 见附录 A(标准的附录);

$[\eta]$ ——特性粘度, dL/g。

测定结果计算到小数点后四位, 按 GB/T 8170 修约到小数点后三位。

6.2.1.2 苯酚/四氯乙烷法(等效采用 ASTM D 4603, 适用于特性粘度 B 的测定)

6.2.1.2.1 原理

在 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中分别测定溶剂和浓度为 0.005 g/mL 试样溶液的流出时间, 计算试样的特性粘度。

6.2.1.2.2 试剂

- 苯酚: 分析纯;
- 四氯乙烷: 分析纯。

6.2.1.2.3 装置

- 恒温水浴: 能控制温度在 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 范围;
- 乌氏粘度计: ISO 1628-1 中 I_B 型毛细管粘度计, 毛细管内径 0.88 mm;
- 加热装置: 能控制到 $(100 \sim 120)^\circ\text{C}$ 油浴或带温控加热装置;
- 磁力搅拌器;
- 不锈钢丝网: 325 目;
- 分析天平: 最小分度值为 0.1 mg;
- 秒表: 最小分度值 0.01 s 或采用自动粘度计自动计时;
- 移液管: 25 mL;
- 锥形瓶: 100 mL, 带磨口玻璃塞;
- 研磨机: 能研磨至粒径 0.5 mm 左右;
- 真空干燥箱: 温度控制在 $(125 \sim 130)^\circ\text{C}$, 控制精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

6.2.1.2.4 试验步骤

a) 配制混合溶剂: 把 400 g 四氯乙烷加到装有 600 g 苯酚的试剂瓶中(称量精确至 1%), 在干燥箱中于 60°C 条件下加热, 振摇至溶液完全溶解, 然后将溶液通过带有槽沟过滤器放入棕色贮瓶中, 放置 24 h 备用。溶剂密度 25°C 时控制在 $(1.232 \sim 1.238) \text{ g/cm}^3$ 之间(也可按一份质量的苯酚和一份质量的四氯乙烷配制混合溶剂, 25°C 时溶剂密度为 1.280 g/cm^3)。

b) 测定溶剂的流出时间: 将约 17 mL 的苯酚-四氯乙烷溶剂经不锈钢丝网漏斗过滤后充入乌氏粘度计中并将其置于 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中, 保持 $(15 \sim 20) \text{ min}$ 后, 测量溶剂的流出时间, 取 5 次测定值的算术平均值(误差不超过 $\pm 0.1 \text{ s}$)作为溶剂的流出时间 t_0 , $200 \text{ s} > t_0 > 80 \text{ s}$ 。

c) 试样的测定: 将 5 g 左右的样品用液氮冷却 10 min, 取出经粉碎机粉碎过筛后 20 目的样品作为试验用样品。准确称取 $(0.1250 \pm 0.0001) \text{ g}$ 样品放入 100 mL 锥形瓶中, 准确加入 25 mL 苯酚-四氯乙烷溶剂, 在 $(100 \sim 120)^\circ\text{C}$ 的条件下加热搅拌 15 min, 若试样没完全溶解, 继续加热到 30 min, 其间 10 min 观察一次, 溶样时间控制在 45 min 内, 若超过此时间, 则需重新称样溶解。试样完全溶解后冷却至室温, 将试样溶液经不锈钢丝网过滤后, 充入乌氏粘度计, 在 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中放置 20 min,

然后测定其流出时间,重复三次,相互间的差值小于 0.2 s,取三次流出时间的算术平均值作为试样溶液的流出时间 t 。

6.2.1.2.5 结果计算

a) 由相对粘度 η_r 计算特性粘度 $[\eta]$:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \dots\dots\dots (3)$$

$$[\eta] = \frac{0.25(\eta_r - 1 + 3\ln\eta_r)}{c} = \frac{F}{m} \dots\dots\dots (4)$$

式中: t ——溶液的流出时间, s;

t_0 ——溶剂的流出时间, s;

c ——溶液的浓度, g/mL;

η_r ——相对粘度;

$[\eta]$ ——特性粘度, dL/g;

F ——由 η_r 查得的校正因子, 见附录 B;

m ——样品的质量, mg。

b) 由增比粘度 η_{sp} 计算特性粘度 $[\eta]$:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4K_H\eta_{sp}} - 1}{2K_Hc} \dots\dots\dots (5)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \dots\dots\dots (6)$$

式中: K_H ——Huggins 常数, 见附录 C(标准的附录);

η_{sp} ——增比粘度。

测定结果计算到小数点后四位,按 GB/T 8170 修约到小数点后三位。

6.2.2 乙醛含量的测定

6.2.2.1 顶空进样法(A 法)

6.2.2.1.1 原理

将粉碎后的样品在 150℃ 条件下加热 90 min,用气相色谱仪测定样品中释放出来的乙醛含量。

6.2.2.1.2 试剂

a) 乙醛:99%(色谱纯);

b) 氮气:99.999%。

6.2.2.1.3 装置

a) 气相色谱仪:带 FID 检测器;

b) 色谱工作站或积分仪;

c) 顶空进样器;

d) 色谱柱:不锈钢填充柱;

e) 固定相:Porapak Q 80/100 目;

f) 带铝质盖的顶空进样器;

g) 硅化聚四氟乙烯垫;

h) 封盖器;

i) 标准筛:孔径 0.5 mm~0.6 mm(20 目~30 目);

j) 粉碎机;

k) 液氮生物容器。

6.2.2.1.4 试验步骤

a) 推荐的气相色谱仪操作条件:柱温:150℃;进样口温度:200℃;检测器温度:200℃。

b) 求校正因子:将 99% 的乙醛用去氧蒸馏水配成约 1 mg/mL 的水溶液,并标定其浓度,见附录 D。将上述乙醛水溶液用去氧水进一步稀释成浓度等距的五个标样,在顶空进样器和气相色谱仪上测定其相应的峰面积,求出校正因子。

$$RF = \frac{M_{STD}}{S_{STD}} \dots\dots\dots (7)$$

式中: RF ——校正因子;

M_{STD} ——已知标样的质量, g;

S_{STD} ——已知标样对应的峰面积。

c) 样品的测定:将所要测定的样品置于液氮中冷却约 10 min,然后用粉碎机在液氮中将样品粉碎,粉碎时间不超过 30 s,用(0.5~0.6) mm 筛网过筛,取(0.5~0.6) mm 的颗粒作试样。用氮气吹扫顶空瓶后,迅速称入约 500 mg(精确至 0.1 mg)的样品,用封盖器将事先用硅化聚四氟乙烯垫片垫好的盖子盖在顶空瓶上,将盛有试样的顶空进样器的炉体内,加热到 150℃,并恒温 90 min。

6.2.2.1.5 结果的计算

$$AA = \frac{RF \times S_{\text{样品}} \times 10^6}{M_{\text{样品}}} \dots\dots\dots (8)$$

式中: AA ——乙醛含量, $\times 10^{-6}$;

$S_{\text{样品}}$ ——样品的峰面积;

$M_{\text{样品}}$ ——样品质量, g。

6.2.2.2 裂解法(B 法)

6.2.2.2.1 原理

用热分解装置将瓶级聚酯切片中含有的乙醛分离出来,用气相色谱仪通过选择适当的色谱柱和最佳测试条件达到定量测定的目的。

6.2.2.2.2 试剂

a) 乙醛:99%(色谱纯);

b) 氮气:99.999%。

6.2.2.2.3 装置

a) 热分解装置;

b) 气相色谱仪:与热分解装置连接的氢火焰离子化检测器;

c) 记录仪或积分仪;

d) 色谱柱:不锈钢填充柱(3.2 mm $\times$ 2 100 mm);

e) 微量注射器:10 μ L;

f) 移液管:2 mL、5 mL;

g) 棕色容量瓶:1 000 mL;

h) 分析天平:最小分度值为 0.1 mg;

i) 固定相:porapak-Q 60/80 目,80/100 目;GDX-102 80/100 目。

6.2.2.2.4 试验步骤

a) 绘制标准曲线:用移液管向事先用氮气吹扫过的容量瓶中迅速加入适量的乙醛标准溶液,乙醛标准溶液的制备及分析见附录 D(标准的附录),然后用蒸馏水(使用前通氮气除氧)稀释成浓度等距的五个标样,并摇匀,转入事先用氮气吹扫过的 50 mL 的容量瓶中,倒满不能留有空间,放入冰箱中备用。

用微量注射器分别吸取 2 μ L 上述溶液放入裂解装置的铂舟中,推入分解管入口冷却段,转动旋塞阀,用氮气置换管中的空气 5 min,再把铂舟推到加热段,在阀关闭状态下,150℃下加热 10 min,然后打开阀将加热管内气体导入气相色谱仪进行气相色谱分析,记录峰面积,以乙醛含量为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,此标准曲线应使样品的乙醛含量落在其中部。

b) 试样的测定:称取 10 mg 左右(准确至 0.0001 g)剪碎的样品,放入裂解装置的铂舟中,推入分解管入口冷却段,转动旋塞阀,用氮气吹 5 min,置换管中的空气,再把铂舟推到加热段,在阀关闭的状态下,于 150℃下加热 10 min,然后打开阀将加热管内的气体导入气相色谱仪中进行色谱分析,记录峰面积。

6.2.2.2.5 结果计算

$$AA = \frac{W_1}{W} \dots\dots\dots (9)$$

式中:AA——乙醛含量,10⁻⁶;

W₁——按标准曲线求出的乙醛含量,g;

W——试样量,g。

测定结果计算到小数点后二位,按 GB/T 8170 规定修约到小数点后一位。

6.2.3 色相的测定

按 GB/T 14190—1993 中 3.5 规定。

6.2.4 二甘醇含量的测定

按 GB/T 14190—1993 中 3.12 规定。

6.2.5 端羧基含量的测定

6.2.5.1 原理

样品在邻甲酚-三氯甲烷混合溶剂中回流溶解,冷却后用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液在电位滴定仪上测定样品中端羧基的含量。

6.2.5.2 试剂

- 邻甲酚:分析纯,需经蒸馏提纯(一周内使用);
- 三氯甲烷:分析纯;
- 乙醇或苯甲醇:分析纯(苯甲醇需经蒸馏提纯);
- 草酸:分析纯;
- 氢氧化钾:分析纯。

6.2.5.3 仪器

- 自动电位滴定仪:包括滴定架、玻璃电极和甘汞电极;
- 加热板:可恒温调节;
- 磨口三角烧瓶:300 mL;
- 回流冷凝管:六球以上;
- 气体洗瓶;
- 干燥塔(装有干燥剂);
- 粉碎机;
- 标准筛:20 目、30 目;
- 磁力搅拌器;
- 五通联接头的滴定装置(两个用于电极,两个用于氮气出、入,一个接滴定管);
- 分析天平:最小分度值 0.1 mg。

6.2.5.4 测试步骤

6.2.5.4.1 氢氧化钾-乙醇(或苯甲醇)标准滴定溶液(约 0.05 mol/L)的配制和标定

- 准确称取 2.85 g 氢氧化钾溶于 1 000 mL 乙醇或苯甲醇中。
- 精确称取(20~30) mg 草酸(准确至 0.1 mg),加入 50 mL 经煮沸后冷却的蒸馏水,溶解后进行电位滴定。

$$F = \frac{m}{V \times c \times 63.04} \dots\dots\dots(10)$$

或
$$F = \frac{m}{V \times 3.1518} \dots\dots\dots(11)$$

式中：*m*——草酸的质量，mg；
V——消耗氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积，mL；
c——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度，0.05 mol/L；
63.04——与 1.00 mL 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液 [*c*(KOH)=1.000 mol/L] 相当的以毫克表示的草酸的质量；
F——以草酸标定氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的因子。

6.2.5.4.2 样品测试

称取(0.5~0.6) mm 粒径的样品(1±0.1) g(精确至 0.000 1 g)，倒入 300 mL 磨口三角瓶中，准确加入 50 mL 邻甲酚-三氯甲烷混合溶液(7：3 质量比)，装上回流冷凝管，在沸腾温度下回流 1 h 至样品完全溶解，冷却至室温。将溶解好的溶液定量地转移到滴定装置中，玻璃电极和甘汞电极依次用水、乙醇、三氯甲烷冲洗后浸入溶液中，开启磁力搅拌器，并通入经干燥塔干燥过的氮气 5 min 后，用 0.05 mol/L 的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液滴定，自动电位滴定仪将自动记录滴定曲线，滴定曲线的拐点为滴定的等当点。

使用过的电极依次用三氯甲烷、乙醇、水冲洗后备用。

同样条件下做空白试验。

6.2.5.5 结果计算

$$X_{-COOH} = \frac{(V_{样} - V_0) \times c \times F}{m} \dots\dots\dots(12)$$

式中：*X*_{-COOH}——端羧基含量，mol/t；
*V*_样——滴定样品时所消耗的标准滴定溶液体积，mL；
*V*₀——空白试验所消耗的标准滴定溶液体积，mL；
c——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度，0.05 mol/L；
F——以草酸标定氢氧化钾-乙醇溶液的因子；
m——样品的质量，g。

平行样的相对误差≤5%。

6.2.6 熔点的测定

6.2.6.1 偏光显微镜法(A 法，等效采用 ISO 3146)

6.2.6.1.1 原理

用偏光显微镜测定瓶级聚酯切片的熔点。在控制的速率下对置于显微镜的起偏镜和检偏镜之间的试样进行加热，测定瓶级聚酯切片丧失其光学各向异性(由双折射消失得知)时的温度，以之作为熔点。

6.2.6.1.2 材料

熔点标准物：试剂级，蒽：217.0℃；锡：231.9℃；二氯化锡：247.0℃；酚酞：261.8℃。

6.2.6.1.3 装置

- a) 偏光显微镜：物镜×目镜≥50 倍，带有内装检偏器的偏光凸透镜，放大倍率(×50~×100)；
- b) 超薄切片机：薄片厚度 20 μm；
- c) 熔点测定装置：带温控装置，室温~300℃，最小分度值 0.1℃；
- d) 玻璃载玻片：76 mm×26 mm×1 mm；
- e) 盖玻片：18 mm×18 mm。

6.2.6.1.4 试验步骤

- a) 温度指示的校正

- 1) 根据测试样品的熔点选择一种最接近样品熔点值的熔点标准物进行温度指示的校正。
- 2) 放适量的熔点标准物于玻璃载片上,用盖玻片压紧晶粒,使其互相接触,在显微镜下观察时是一个单层。
- 3) 将装有熔点标准物的玻璃载片放在加热台上,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温。
- 4) 在显微镜下观察,当晶粒引起的光效应消失时的温度即为该熔点标准物的熔点。
- 5) 根据熔点标准物的熔点值和测试的实际熔点值之差计算出温度指示的校正值 K :

$$K = T_1 - T_2 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中: K ——温度校正值, $^{\circ}\text{C}$;

T_1 ——熔点标准物实测值, $^{\circ}\text{C}$;

T_2 ——熔点标准物标准值, $^{\circ}\text{C}$ 。

b) 试样测定

- 1) 用超薄切片机将试样切成一片厚为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的薄片,再用剪刀取约 0.5 mm^2 的样品(或将试样去除表皮,切取约 $2\sim 3\text{ mg}$ 的小粒)放在玻璃载片上,用盖玻片压紧。
- 2) 将玻璃载片放在加热台上,调整好光路,快速升温至 180°C ,然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 240°C 以后,再以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温,观察初熔,记下读数(精确至 0.1°C)。
- 3) 试样达到初熔温度后,再快速升温至 280°C ,使其在此温度下保持 3 min ,然后冷至室温,再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 240°C 后,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温,观察晶粒引起的光效应消失时的温度,记为 T (精确至 0.1°C)。

6.2.6.1.5 结果计算

$$T_{\text{MP}} = T + K \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中: T_{MP} ——样品的熔点, $^{\circ}\text{C}$;

T ——样品测定出的熔点, $^{\circ}\text{C}$;

K ——温度校正值, $^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.6.1.6 允差

同一样品测定两次的平行样误差应小于 1.0°C 。

6.2.6.2 热分析法(B法,等效采用 ISO 3146)

6.2.6.2.1 原理

在一个适用的 DTA 或 DSC 仪器上,按控制的速率加热一个瓶级聚酯切片试样和一个适宜的参照材料。由记录下来的 DTA 或 DSC 曲线确定与熔化性能有关的一个或几个特征点。

6.2.6.2.2 材料

熔点标准物:钢、锡。

6.2.6.2.3 装置

差热分析仪或示差扫描量热仪。

6.2.6.2.4 试验步骤

a) 温度指示的校正

- 1) 称取 5.0 mg 的钢放在铝质样品盘里盖上盖子,放在前面的样品平台上,用空的盖上盖子的样品盘作为参比,放在后面的样品平台上。以 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的速率通入氮气, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从 130°C 程序升温至 175°C ,并记录下这个过程,重复上述步骤,计算二次实测温度的平均值,设为 T_1 。输入 T_1 值和钢的熔点标准值,重复上述步骤进行校正。
- 2) 用锡来代替钢,重复上述步骤,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从 210°C 程序升温至 255°C ,并记录下这个过程,重复上述步骤,计算二次实测温度的平均值,设为 T_2 。输入 T_2 值和锡的熔点标准值,重复上述步骤进行校正。

b) 试样熔点的测定

1) 粉碎样品,以低于 60 目为好,称取小于 5.0 mg 的试样放在铝质样品盘里,盖上盖子,放在前面的样品平台上。

2) 以 30 mL/min 的速率通入氮气,以 10℃/min 的升温速率升温至 280℃(或高于试样熔点 30℃),保温 10 min,然后以 10℃/min 的速率冷却至结晶峰以下 50℃,再以 10℃/min 速率重新升温至 280℃,记录加热曲线。

6.2.6.2.5 结果计算

从曲线上读取试样的熔点值,精确至小数点后一位,按 GB/T 8170 修约到整数位。

6.2.7 粉屑的测定

按 GB/T 14190—1993 中 3.8 规定。

6.2.8 水分的测定

按 GB/T 14190—1993 中 3.7 规定。

6.2.9 结晶度的测定

6.2.9.1 密度法

6.2.9.1.1 原理

在装有密度梯度溶液的玻璃管中,根据切片粒子在密度梯度溶液的不同位置,测定出切片的结晶度。

6.2.9.1.2 试剂

a) 正庚烷:分析纯;

b) 四氯化碳:分析纯。

6.2.9.1.3 装置

a) 结晶度测定仪;

b) 密度梯度管:高度 700 mm 左右,直径(70~80) mm;

c) 标准密度小球:测量范围(1.340~1.400) g/cm³ 的不同的五只小球;

d) 毛细管漏斗:内径 0.5 mm 左右,长度大于 700 mm;

e) 磁力搅拌器。

6.2.9.1.4 试验步骤

a) 密度梯度溶液的配制:A 法和 B 法任选一种。

1) A 法(间歇法)

按表 2 要求配制 200 mL 不同组分的溶液,经充分搅匀后,用毛细管漏斗按组分顺序慢慢地往密度梯度管内加入,待全部加完后,用毛细管漏斗在溶液中横向轻轻搅拌数次,注意不能破坏溶液密度梯度的分布。

表 2 各组分配比

加入组分顺序	大约密度, g/cm ³	四氯化碳体积, mL	正庚烷体积, mL
第一组分	1.330	140.7	59.3
第二组分	1.340	142.9	57.1
第三组分	1.350	145.1	54.9
第四组分	1.360	147.3	52.7
第五组分	1.370	148.5	50.5
第六组分	1.380	151.7	48.3
第七组分	1.390	153.9	46.1
第八组分	1.400	156.1	43.9
第九组分	1.410	158.3	41.7
第十组分	1.420	160.5	39.5

2) B 法(连续法)

在一只 2 L 的三角瓶中分别加入正庚烷和四氯化碳,配制成密度为 1.330 g/cm³ 的溶液,将此溶液加入到一只连有毛细管的三角瓶中;在另一只两升的三角瓶中加入一定量的四氯化碳(密度为1.595 g/cm³),把它和上述连有毛细管的三角瓶用乳胶管连接(见图 1),并使两瓶溶液液面处于同一水平面;先打开高密度溶液瓶处的控制开关,再打开低密度溶液瓶处的控制开关,使混合溶液沿毛细管漏斗缓慢流入到密度梯度管中。

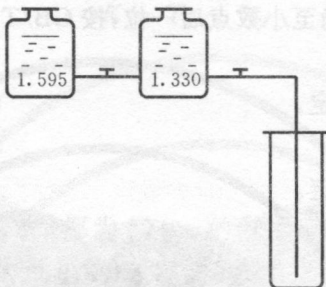


图 1 连续法配密度梯度液示意图

准确配制一管密度梯度液的时间为 2~4 h。

- b) 往密度梯度管中放入五只标准密度小球,以小球的密度值作为纵坐标,小球所处的高度值为横坐标,绘制密度(g/cm³)-高度(mm)标准曲线,每次测试前,重新校准和制作标准曲线。
- c) 样品分析:将切片投入到密度梯度管的溶液中,放切片时要尽量轻缓,以免破坏溶液的梯度。待切片位置不再变化时读取样品聚集最多处的高度(mm),根据高度在密度-高度标准曲线上查得试样的密度。每个样品测定一次,每次测试 3~30 粒切片。

6.2.9.1.5 结果的计算

$$Y = 813 \times (D_{\text{样品}} - 1.332) \dots\dots\dots (15)$$

式中: Y——试样的结晶度,%;
D_{样品}——根据切片的高度由密度-高度曲线查得的密度,g/cm³;
813——常数,cm³/g;
1.332——无定型(结晶度为零)时聚酯切片的密度,g/cm³。

测定结果计算到小数点后一位,按 GB/T 8170 修约至整数位。

6.2.9.2 密度天平法

见附录 E。

6.2.10 灰分的测定

按 GB/T 14190—1993 中 3.10 规定。

7 检验规则

7.1 检验分类和检验项目

7.1.1 型式检验

5.2 中的卫生指标及表 1 中的结晶度为型式检验项目,仅在新装置投运、原材料及重大工艺更改、大修开停车时进行检验。

7.1.2 出厂检验(或交收检验)

表 1 中的乙醛、二甘醇、灰分为定期检验项目,其余为出厂检验项目,每批产品都必须进行逐项检验。

7.2 分批规则

7.2.1 每批产品必须是原料、辅助原料、工艺条件和产品规格相同。

7.2.2 大型自动化连续生产线的产品批号可按生产线序号、生产或包装日期等分批。

7.2.3 中、小型间歇法生产线的产品批号可按生产班次、釜次、包装日期等分批。

7.2.4 生产异常时,应分批包装,另加明显标识。

7.3 取样方法

7.3.1 取样件(包)数的确定按 GB/T 6678—1986 中 6.6.1 规定。

7.3.2 件装的取样方法按 GB/T 6679—1986 中 2.3.1.1 规定;散装的取样方法按 GB/T 6679—1986 中 2.3.1.2 规定。样品从各取样件中均匀取出,出厂检验时取样量约为 500 g,仲裁时为 1 000 g。

7.4 判定规则

7.4.1 用于碳酸饮料瓶和矿泉水瓶的产品分优等品和合格品二个等级;用于其他食品容器和包装类的产品为合格品一个等级。

7.4.2 型式检验中的 4 个项目为保证值,优等品和合格品必须达到。产品定等以第 5 章中的各个项目中最低项的等级定等,有一项不合格即为不合格品。

7.4.3 每批产品各项指标的测定结果以该批中抽取的试样各次测定值的算术平均值表示,数值修约按 GB/T 8170 规定执行。

7.4.4 各试验样测试数据以一次为准,原则上不允许复测。当测试人员发现测试仪器异常时,应采取措施后方可对原样进行复测。

7.5 复验规则

7.5.1 复验(含使用单位验收或检验机构抽检、仲裁等)时的检验项目、取样方法、试验方法和判定规则均按本标准规定进行。

7.5.2 复验时按原生产批号组批。

7.5.3 验收时如发现产品质量或数量不符合检验单或码单时,必须在产品到达使用单位的三个月内向生产厂提出复验,当产品使用三分之一以上时,不得再申请复验。

7.6 任何一方对验收结果有异议时均可提出复验,仲裁单位应按本标准进行复验,其结果为最终结果,仲裁费用由责任方承担。

7.7 如因运输、保管等原因而影响品质时,应查明原因,由责任方负责。

7.8 复验时公定质量允许偏差为 0.3%,超过时赔偿所有不足部分。

8 标志、包装、运输、贮存

8.1 标志

本产品外包装上应有明显标志,标志内容包括:商标、厂名、产品名称、品种、规格、等级、净重、批号、日期、标准号、产地等。

8.2 包装

本产品包装可分袋装、槽车装两种形式。袋装产品外袋为聚烯烃编织袋,内衬为聚乙烯薄膜。也可采用槽车装运的形式。

8.3 运输

任何形式运输时,应有一定的防护措施,严格防止产品受潮、污染、破损,本产品可用一般交通运输工具运输,也可采用集装箱运输。装卸时不得抛卸,以防破损。

8.4 贮存

产品应置于阴凉、干燥、通风处贮存,并有防尘措施。

附录 A

(标准的附录)

K 值的测定

A1 试剂与溶剂

A1.1 苯酚:分析纯。

A1.2 1,2-二氯苯:分析纯。

A1.3 混合溶剂:将一份质量的苯酚与一份质量的 1,2-二氯苯充分混匀后贮存在棕色带塞的磨口玻璃瓶中,密度控制在 25℃时为(1.175±0.003) g/cm³ 范围内,避光保存。

A2 试验步骤

A2.1 将经过过滤的混合溶剂约 17 mL 充入乌氏粘度计中,并将其置于(25±0.05)℃的恒温水浴中,保持(15~20) min 后,测量溶剂的流出时间,测量 5 次,相互间误差不超过 0.1 s,取 5 次测量值的算术平均值作为溶剂的流出时间 t_0 。

A2.2 分别称取 0.025 0,0.075 0,0.125 0,0.175 0,0.225 0 g 试样放入五只 100 mL 的锥形瓶中,分别准确加入 25 mL 的混合溶剂,加热并搅拌(温度控制在 135℃~140℃),使试样完全溶解(溶样时间控制在 30 min),冷却至室温,分别将试液过滤后充入乌氏粘度计中,并将其置于(25±0.05)℃的恒温水浴中,保持(15~20) min 后,测量溶液的流出时间,重复测量三次,相互间误差不超过 0.2 s,取二次算术平均值作为试液的流出时间 t 。

A3 结果计算

$$VN = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c} \dots\dots\dots (A1)$$

式中: VN——粘数, mL/g;
 t_0 ——溶剂的流出时间, s;
 t ——试液的流出时间, s;
 c ——溶液的浓度, g/mL。

以各个浓度为横坐标,相对应的粘数为纵坐标作曲线(见图 A1),取其纵坐标截距为该样的特性粘度 $[\eta]$ 。

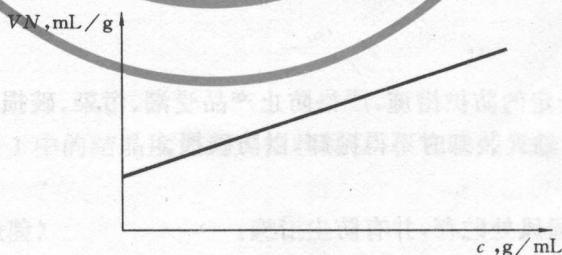


图 A1 粘数与溶液浓度的关系

$$K = \frac{VN_2 - VN_1}{VN_2 \cdot VN_1 \cdot (c_2 - c_1)} \dots\dots\dots (A2)$$

式中: K——经验常数;