



中华人民共和国国家标准

GB/T 17931—2018
代替 GB/T 17931—2003

瓶用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)树脂

Poly(ethylene terephthalate) (PET) resin for bottles

2018-12-28 发布

2019-11-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 17931—2003《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂》。

本标准与 GB/T 17931—2003 相比主要技术变化如下：

- 规范性引用文件中,删除 GB/T 601—2002、ISO 1628-1: 1998、ISO 11357-1: 1999, GB/T 13114由 GB 4806.6 代替,ISO 11357-3:1999 由 GB/T 19466.3—2004 代替,其余规范性引用文件更新为新发布的国家标准(见第 2 章,2003 年版第 2 章)。
- 增加了高吸热 PET 树脂的术语(见 3.6)。
- 表 1 中合并了食品包装用树脂共聚、均聚的技术要求(见 5.3 表 1,2003 年版 5.3 表 1)。
- 表 1 中增加了色度 L 值的脚注,说明高吸热 PET 树脂 L 值技术要求由供需双方商定(见 5.3 表 1,2003 年版 5.3 表 1)。
- 表 1 中删除了“乙醛含量要求为强制要求,其余为推荐性的”的注译(见 2003 年版 5.3 表 1)。
- 试验方法中删除了试样制备的内容(见 2003 年版 6.1)。
- 试验方法中增加了 6.1 一般规定、6.2 外观、6.3 食品包装用 PET 树脂卫生要求的内容(见 6.1、6.2、6.3)。
- 特性黏度的测定由按照附录 A 修改为按照 GB/T 14190—2017,并给出重复性和再现性的有关内容(见 6.4.1、6.4.2、6.4.3、附录 A,2003 年版 6.1、6.2)。
- 乙醛含量的测定由按照附录 B 修改为按照 SH/T 1817 —2017(见 6.5,2003 年版 6.3)。
- 色度、二甘醇含量、端羧基含量、颗粒外观、水分的测定由按照 GB/T 14190—1993 修改为按照 GB/T 14190—2017(见 6.6、6.7、6.8、6.10、6.11,2003 年版 6.4、6.5、6.6、6.8、6.9)。
- 熔点项目名称修改为熔融峰温,熔融峰温的测定由按照 ISO 11357-3:1999 修改为按照 GB/T 19466.3—2004。推荐不通氮气(见 6.9,2003 年版 6.7)。
- 密度的测定由按照 GB/T 1033—1986 修改为按照 GB/T 1033.1—2008 和 GB/T 1033.2—2010。增加浸渍法,为仲裁方法(见 6.12,2003 年版 6.10)。
- 灰分的测定由按照 GB/T 9345—1988 修改为按照 GB/T 9345.2—2008,增加称样量为 20 g 的要求(见 6.13,2003 年版 6.11)。
- 删除原附录 A(稀溶液中 PET 树脂黏度的测定 毛细管黏度计法)和附录 B(瓶用 PET 树脂中乙醛含量的测定 顶空气相色谱法),增加附录 A(一种瓶用 PET 树脂特性黏度精密度试验统计结果),将原附录 C(密度梯度柱的配制 间歇法)调整为附录 B,增加附录 C(PET 结晶度与密度的关系)(见附录 A、附录 B、附录 C,2003 年版附录 A、附录 B、附录 C)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本标准负责起草单位:中国石化仪征化纤有限责任公司。

本标准参加起草单位:中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院、华润包装材料有限公司、浙江恒逸石化有限公司、江苏三房巷集团有限公司、浙江万凯新材料有限公司。

本标准主要起草人:叶丽华、李红华、郭曦、王军乐、李强、孙黎峰、华云、许美英、王清、龚柳柳、吴桂香、夏林密。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 17931—1999、GB/T 17931—2003。

瓶用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)树脂

1 范围

本标准规定了瓶用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)树脂的术语和定义、产品分类、要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输和贮存。

本标准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生产的均聚 PET 树脂,以及以精对苯二甲酸、乙二醇及间苯二甲酸为主要原料,采用直接酯化连续缩聚或间歇缩聚生产的共聚 PET 树脂。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 1033.1—2008 塑料 非泡沫塑料密度的测定 第1部分:浸渍法、液体比重瓶法和滴定法
- GB/T 1033.2—2010 塑料 非泡沫塑料密度的测定 第2部分:密度梯度柱法
- GB 4806.6 食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂
- GB/T 6678—2003 化工产品采样总则
- GB/T 6679—2003 固体化工产品采样通则
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9345.2—2008 塑料 灰分的测定 第2部分:聚对苯二甲酸烷撑酯
- GB/T 14190—2017 纤维级聚酯(PET)切片分析方法
- GB/T 19466.3—2004 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第3部分:熔融和结晶温度及热焓的测定
- SH/T 1817—2017 塑料 瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂中乙醛含量的测定 顶空气相色谱法

3 术语和定义

- 下列术语和定义适用于本文件。
- 3.1 **色度 b 值 color b value**
CIE 标准中物质由蓝色至黄色的程度。

- 3.2 **色度 L 值 color L value**
CIE 标准中物质的明亮程度。
- 3.3 **杂质 impurity**
除 PET 树脂以外的其他物质。

3.4

粉末 powder通过网孔尺寸为 $800 \mu\text{m}$ (20 目)试验筛的碎屑。

3.5

异色粒子 color granule

有肉眼可见黄色粒子或其他颜色粒子。

3.6

高吸热 PET 树脂 efficiently endothermic PET resin

一种由精对苯二甲酸、乙二醇及间苯二甲酸为主要原料进行聚合,通过加入添加剂,用于注塑吹瓶,具有提高吹瓶过程吸热效率的 PET 树脂。

4 产品分类

瓶用 PET 树脂根据不同用途可分为食品包装用和非食品包装用两类。

5 要求

5.1 瓶用 PET 树脂为大小均匀的乳白色颗粒,无机械杂质及带有可见黑斑的粒子。

5.2 食品包装用 PET 树脂的卫生要求应符合 GB 4806.6 的规定。

5.3 瓶用 PET 树脂的技术要求见表 1。

表 1 瓶用 PET 树脂的技术要求

项目			单位	食品包装用		非食品包装用					
				优等品	合格品	合格品					
1	特性黏度		dL/g	$M_1 \pm 0.015$	$M_1 \pm 0.020$	$M_1 \pm 0.020$					
2	乙醛含量		$\mu\text{g/g}$	≤ 1.0		—					
3	色度	<i>b</i> 值	—	≤ 2.0		≤ 3.0					
4		<i>L</i> 值 ^a	—	≥ 80		—					
5	二甘醇含量		%	$M_2 \pm 0.2$	$M_2 \pm 0.3$	$M_2 \pm 0.3$					
6	端羧基含量		mmol/kg	≤ 35							
7	熔融峰温(DSC 法)		°C	$M_3 \pm 2$							
8	颗粒外观	粉末	mg/kg	≤ 100							
9		异色粒子	粒/500 g	无	≤ 1	≤ 1					
10	水分		%	≤ 0.4							
11	密度		g/cm^3	$M_4 \pm 0.01$							
12	灰分		%	≤ 0.08							
注: M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 均为每牌号产品该项指标的标称值。											
^a 高吸热 PET 树脂 <i>L</i> 值的技术要求由供需双方商定。											

6 试验方法

6.1 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。

6.2 外观

称取 500 g 试样,精确至 1 g。将试样放入白色搪瓷盘中,目测有无机械杂质及带有可见黑斑的粒子。

6.3 食品包装用 PET 树脂卫生要求

按 GB 4806.6 的规定进行相关指标的测定。

6.4 特性黏度

6.4.1 试样制备

将约 10 g 样品置于液氮或干冰中冷却约 10 min。取出样品后立即用粉碎机粉碎,粉碎时间不超过 30 s。样品应全部粉碎至 1 mm 以下颗粒,所有粉碎颗粒作为测定试样。

6.4.2 试验步骤

按 GB/T 14190—2017 中 5.1 规定进行,溶剂按其 5.1.1.3.2 配制,方法 A(毛细管黏度计法)为仲裁法。其中,试样量为 (0.125 ± 0.005) g;溶解条件为:在 (110 ± 10) °C 温度下使试样全部溶解,溶解时间应控制在 30 min 以内,超过此时间应重新制备样品;恒温水浴温度为: (25.00 ± 0.02) °C。

6.4.3 结果计算

按 GB/T 14190—2017 中 5.1.1.7.3 进行。一种瓶用 PET 树脂特性黏度精密度试验统计结果参见附录 A。

6.5 乙醛含量

按 SH/T 1817—2017 规定进行。

6.6 色度

按 GB/T 14190—2017 中 5.5 方法 B(干燥法)规定进行。其中,干燥条件为 (135 ± 5) °C, 干燥处理时间为 30 min。

6.7 二甘醇含量

按 GB/T 14190—2017 中 5.2 方法 A(甲醇酯交换法)规定进行。

6.8 端羧基含量

按 GB/T 14190—2017 中 5.4 规定进行,其中,方法 A(容量滴定法)为仲裁法。方法 A 试样量的要求为:称取 (1.5 ± 0.1) g 的试样,精确至 0.000 1 g。

6.9 熔融峰温(DSC 法)

按 GB/T 19466.3—2004 规定进行。其中升温速率为 10 ℃/min。推荐采用不通氮气的方式进行测试。

6.10 颗粒外观

6.10.1 粉末

按 GB/T 14190—2017 中 5.8 方法 A(干法)规定进行。

6.10.2 异色粒子

称取 500 g 试样,精确至 1 g。将试样放入白色搪瓷盘中,检出异色粒子并记录其数目。

6.11 水分

按 GB/T 14190—2017 中 5.7 规定进行。其中,方法 A(重量法)为仲裁法。

6.12 密度

密度可采用浸渍法和密度柱法进行测定,仲裁时采用浸渍法。

浸渍法按 GB/T 1033.1—2008 规定进行。浸渍液采用无水乙醇;浸渍液无水乙醇的密度按照 GB/T 1033.1—2008 中 5.1.4.3 的方法进行测定,也可以采用标准玻璃浮子进行测定(按样品密度测定条件,分别测试标准玻璃浮子在空气中的质量和在浸渍液中的表观质量,再根据 GB/T 1033.1—2008 中式(2)计算出浸渍液的密度)。推荐使用密度值与 PET 树脂相近的标准玻璃浮子。

按 GB/T 1033.2—2010 规定进行。密度梯度液采用正庚烷/四氯化碳体系。连续法配制密度梯度柱按 GB/T 1033.2—2010 中 5.4.2 规定进行,间歇法配制密度梯度柱符合附录 B 的规定。

结晶度与密度的关系参见附录 C。

6.13 灰分

按 GB/T 9345.2—2008 规定进行。称样量为 20 g,马弗炉温度为(850±50)℃。

7 检验规则

7.1 检验分类

瓶用 PET 树脂产品的检验分为出厂检验和型式检验两类。

7.2 检验项目

表 1 中特性黏度、乙醛含量、色度、端羧基含量、颗粒外观、水分作为出厂检验项目。

第 5 章中所有项目为型式检验项目,检验周期为每年一次。当有下列情况之一时,应对表 1 项目进行型式检验,其中 a)情况下还应对 5.2 进行型式检验:

- a) 正式生产过程中,原材料或工艺有较大改变,可能影响产品性能时;
- b) 产品装置检修,恢复生产时;
- c) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时。

7.3 组批规则

瓶用 PET 树脂以同一生产线上、相同原料、相同工艺所生产的同一牌号的产品组批。生产厂可按

一定生产周期或储存料仓为一批对产品进行组批。产品以批为单位进行检验和验收。

7.4 抽样方案

瓶用 PET 树脂可在料仓、包装线上或包装单元(袋)中抽取样品,也可根据生产周期等实际情况确定具体的抽样方案。包装后产品的取样应按 GB/T 6679—2003 规定进行,按 GB/T 6678—2003 规定确定取样件(包)数。

7.5 判定规则

瓶用 PET 树脂应由生产厂的质量检验部门按照本标准规定的试验方法进行检验,依据检验结果和本标准中的技术要求对产品做出质量判定,并提供证明。所有试验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中修约值比较法进行。检验结果若某项指标不符合本标准要求时,应重新取样对该项目进行复验。以复验结果作为该批产品的质量判定依据。

8 标志和随行文件

8.1 标志

瓶用 PET 树脂产品的外包装袋上应有明显的标志。标志内容包括:商标、生产企业名称、生产厂地址、标准号、产品名称、牌号、批号(含生产日期)和净含量等以及产品防护、搬运的警示标志。

8.2 随行文件

产品出厂时,每批产品应附有产品质量检验合格证。合格证上应注明产品名称、牌号、批号、执行标准,并盖有质检专用章。

9 包装、运输和贮存

9.1 包装

瓶用 PET 树脂的包装可分为集装袋、槽车、集装箱海包等形式。集装袋产品的包装袋为内衬聚乙烯薄膜内袋的聚烯烃编织袋,外罩聚乙烯防尘薄膜。装运产品的槽车应清洁、干燥、无异物。

9.2 运输

瓶用 PET 树脂为非危险品,对运输无特殊要求,但在运输和装卸过程中应有一定的防护措施,防止产品受潮、污染、破损。运输工具应保持清洁、干燥,并备有厢棚或苫布。运输和装卸过程中不应使用铁钩等锐利工具,防止机械碰撞,切忌抛掷。运输时不得与砂土、碎金属、煤炭及玻璃等混合装运,更不可与有毒及腐蚀性或易燃物混装。不应在阳光下曝晒或雨淋。装卸作业应符合警示标识规定。

9.3 贮存

瓶用 PET 树脂应置于阴凉、干燥、通风、清洁并配有消防设施的仓库内贮存,并采取防尘措施。贮存时,应远离热源,并防止阳光直接照射,不应在露天堆放。

附录 A

(资料性附录)

一种瓶用 PET 树脂特性黏度精密度试验统计结果

- A.1 起草单位集中组织精密度试验,在 10 个实验室对一个瓶用 PET 树脂样品进行 2 次重复测试。
 A.2 按照 GB/T 6379.2—2004 对精密度试验结果进行数理统计,并计算得到精密度结果,见表 A.1。

表 A.1 特性黏度精密度统计结果

品种	特性黏度平均值 dL/g	重复性标准偏差(S_r) dL/g	再现性标准偏差(S_R) dL/g	重复性限(r) dL/g	再现性限(R) dL/g
碳酸瓶型	0.867	0.004 5	0.005 5	0.013	0.015

附录 B
 (规范性附录)
密度梯度柱的配制 间歇法

B.1 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用分析纯的试剂。

- B.1.1** 正庚烷:分析纯。
B.1.2 四氯化碳:分析纯。

B.2 仪器

- B.2.1** 密度梯度管:见 GB/T 1033.2—2010 中 5.1.1~5.1.3。
B.2.2 磁力搅拌器。
B.2.3 三角瓶:容量 500 mL。
B.2.4 毛细管漏斗:内径 0.5 mm 左右,长度大于密度梯度管的高度。
B.2.5 量筒:容量 100 mL、200 mL。

B.3 测定 PET 树脂密度用密度梯度柱的配制

B.3.1 密度梯度柱的配制应保证密度梯度柱的灵敏度对每厘米柱高不低于 0.001 g/cm³,例如:对于一根梯度管最理想的密度范围为 0.001 g/cm³~0.1 g/cm³,不得使用管子上、下端部,并且不应取校正部分外的读数。

B.3.2 按表 B.1 规定,分别配制 10 个组分的溶液。每个溶液配制时,用量筒(B.2.5)分别量取四氯化碳和正庚烷,加入到三角瓶(B.2.3),用磁力搅拌器(B.2.2)充分搅匀。

注:密度梯度柱的密度范围由产品的密度值决定,每一组分体积按密度梯度管的总体积进行分配。

表 B.1 密度梯度液各组分的配比

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	149.5	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

B.3.3 将毛细管漏斗(B.2.4)插入到密度梯度管底部,按组分顺序将配好的溶液沿着毛细管漏斗慢慢地加入密度梯度管内。

B.3.4 待全部组分加完后,缓缓将毛细管漏斗取出。

附录 C (资料性附录)

C.1 结晶度定义

高聚物按能否结晶分为结晶性、不能结晶二类。如,有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯等是不结晶的;PET、PBT、聚乙烯、聚丙烯等是结晶性的。在常规条件下,结晶的高聚物不可能达到百分之百的结晶,因此包含结晶区(相)和非结晶区(相)两种结构。晶区部分所占的质量分数(或体积分数)称为结晶度。

C.2 结晶度理论计算公式

式中：

f'_c ——试样的质量结晶度, %;

ρ_c ——试样中结晶相的密度, 单位为克每立方厘米(g/cm^3);

ρ ——试样的密度,单位为克每立方厘米(g/cm³);

ρ_a ——试样中非晶相的密度,单位为克每立方厘米(g/cm³)。

C.3 PET 结晶度理论计算公式

对于 PET, $\rho_c = 1.455 \text{ g/cm}^3$, $\rho_a = 1.331 \text{ g/cm}^3$, 则式(C.1)可简化为:

式中：

f'_c — 试样的质量结晶度, %;

ρ ——试样的密度,单位为克每立方厘米(g/cm³)。

C.4 PET 结晶度与密度的关系表

根据式(C.2),计算不同密度下 PET 的结晶度,结果列于表 C.1。实际工作中,可根据所测样品的密度,直接从表 C.1 中查询出该样品的结晶度。

1) 结晶度定义及理论计算公式均参考了杨始望等所著《聚酯化学·物理·工艺》中第 105 至 107 页。

表 C.1 PET 密度与结晶度的关系表

%

—	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.33	—	0.00	0.88	1.76	2.64	3.52	4.39	5.27	6.14	7.01
1.34	7.88	8.75	9.62	10.48	11.35	12.21	13.08	13.94	14.80	15.66
1.35	16.51	17.37	18.23	19.08	19.93	20.78	21.63	22.48	23.33	24.18
1.36	25.02	25.86	26.71	27.55	28.39	29.23	30.07	30.90	31.74	32.57
1.37	33.40	34.23	35.07	35.89	36.72	37.55	38.37	39.20	40.02	40.84
1.38	41.66	42.48	43.30	44.12	44.94	45.75	46.56	47.38	48.19	49.00
1.39	49.81	50.61	51.42	52.23	53.03	53.83	54.64	55.44	56.24	57.03
1.40	57.83	58.63	59.42	60.22	61.01	61.80	62.59	63.38	64.17	64.96
1.41	65.74	66.53	67.31	68.10	68.88	69.66	70.44	71.22	71.99	72.77
1.42	73.54	74.32	75.09	75.86	76.63	77.40	78.17	78.94	79.71	80.47
1.43	81.24	82.00	82.76	83.52	84.28	85.04	85.80	86.56	87.31	88.07
1.44	88.82	89.57	90.32	91.07	91.82	92.57	93.32	94.07	94.81	95.56
1.45	96.30	97.04	97.78	98.52	99.26	100.00	—	—	—	—

注：表中第1列为密度数值(两位小数)，表中第一行为密度第三位小数的数值，其他行列交叉点即为三位小数密度所对应的结晶度数值。例：已知试样密度为1.400 g/cm³时，从表中可直接查得该试样结晶度为57.83%。

