

聚氯乙烯瓶盖垫蒸发残渣的检测与分析

徐国敏¹, 吉玉碧¹, 刘勇^{1,2,3}, 罗恒¹, 谭红^{1,2,3}

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 2. 贵州大学, 贵阳 550003; 3. 贵州省理化测试分析研究中心, 贵阳 550002)

摘要: 以质量法和面积法为基准,对聚氯乙烯(PVC)瓶盖垫蒸发残渣量测定方法进行了研究和分析,探讨了样品形状和用量对 PVC 瓶盖垫蒸发残渣量的影响。结果表明:采用面积法测试蒸发残渣的量大于质量法测试的,且测试样品制成垫圈形式时,测试的蒸发残渣量比制成垫片形式的样品蒸发残渣量大;样品用量对基于质量法的蒸发残渣测试结果影响很大,但对基于面积法的测试结果影响不明显。

关键词: 聚氯乙烯; 瓶盖垫; 蒸发残渣

中图分类号: TB487; TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)07-0017-04

Determination and Analysis of Evaporation Residue of PVC Gaskets

XU Guo-min¹, JI Yu-bi¹, LIU Yong^{1,2,3}, LUO Heng¹, TAN Hong^{1,2,3}

(1. National Engineering Research Center for Modified Polymer Material, Guiyang 550014, China; 2. Guizhou University, Guiyang 550003, China; 3. Guizhou Research Center of Physical Test and Chemical Analysis, Guiyang 550002, China)

Abstract: The measurement method of evaporation residue of PVC gaskets was analyzed and studied based on area measurement method and mass measurement method, and the effect of sample shape and mass on the quantity of evaporation residue was discussed. The results showed that the quantity of evaporation residue based on area measurement method is greater than that of mass measurement method, and the quantity of evaporation residue of round-shape gaskets is greater than that of sheet-shape gaskets; sample mass shows great effect on the quantity of evaporation residue based on mass measurement method, but has little effect on that of evaporation residue based on area measurement method.

Key words: poly(vinyl chloride); gasket; evaporation residue

随着人们对食品包装接触物质安全性认识的提高,与食品接触材料(如食品容器、包装材料等)的安全性也正被国际组织、世界各国及我国相关部门重视^[1-2]。聚氯乙烯(PVC)瓶盖垫作为一种广泛使用的食品包装材料,对食品的污染问题已引起国际社会的高度警惕,成为食品安全问题的研究焦点。蒸发残渣是反映食品包装材料安全性能的一项重要指标,它考核食品包装材料在使用过程中接触水、醋、酒、油等液体时可能析出化学物的质量^[3]。研究发现^[4-6],检测方法及检测条件对蒸发残渣检测结果的影响很大,然而文献中及我国相关标准中都未对检验的各个环

节提出明确的控制要求,因而在检验过程中由于人员不同,结果会存在一定差异。另外,在国标相关标准中虽然规定,蒸发残渣测定过程中的样品浸泡主要以按面积添加为主,对于不规则的制品,则剪成条状,按每克试样加 60 L 浸泡液测试,但是质量法和面积法这两种处理方式对测试结果的差异并未说明,因此,很难指导实际生产中产品质量控制方法标准的选择。

分别以质量和面积为基准对 PVC 瓶盖垫蒸发残渣量测定方法进行研究和分析,并对影响因素进行探讨,可为实际生产中蒸发残渣量测定方法的选择提供

收稿日期: 2012-02-06

基金项目: 财政部包装项目(2010033);贵州省科技成果推广项目([2011]5011号)

作者简介: 徐国敏(1980—),女,侗族,贵州黎平人,硕士,国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心副研究员,主要研究方向为聚合物材料改性。

参考依据。

1 实验

1.1 主要原料

PVC 糊树脂, CPM-31, 湖南郴州华湘化工责任有限公司生产; 增塑剂为乙酰柠檬酸三丁脂(AT-BC), 东莞凯基化工有限公司生产; 碳酸钙, 1 250 目, 江西高峰化工矿业发展有限公司生产; 乙酸、乙醇、正己烷及其余试剂均为市售。

1.2 主要设备

高速分散机, GFJ-0.4, 上海现代环境工程技术有限公司生产; 电热恒温水浴锅, DK-98-1, 天津泰斯特仪器有限公司生产; 电烘箱, WGLL-30BE, 天津泰斯特仪器有限公司生产; 电子分析天平, XS205, 梅特勒·托利多公司生产。

1.3 样品制备

1.3.1 增塑糊的制备

将 PVC 糊树脂、增塑剂、填料按照质量配比 90 : 70 : 10 称量好后, 将增塑剂倒入不锈钢杯中, 并将其固定在高速分散机上, 调整转速 1 000~1 200 r/min, 分散 2~3 min, 待分散均匀后, 调整转速 220~240 r/min, 依次均匀加入 PVC 糊树脂及填料。待加料结束后继续搅拌 5 min, 直至树脂完全浸润, 将转速调为 1 000~1 200 r/min, 分散 5 min 制备出所需均匀的 PVC 增塑糊。

1.3.2 糊制品的制备

瓶盖垫圈的制备: 取 2 g 混合均匀的 PVC 糊, 于

外环半径为 3.25 cm、内环半径为 2.5 cm 的模具上旋转成型, 并在 220 °C 下烘烤 100 s 成型, 制备出 PVC 瓶盖垫圈, 然后用洗洁精洗净, 用自来水冲净, 再用蒸馏水淋洗 3 遍后晾干, 备用。

瓶盖垫片的制备: 取直径为 75 mm 的表面皿 5 个, 在其中分别加入 2, 4, 6, 8, 10 g 的增塑糊, 待 PVC 糊流平后, 再在 220 °C 下烘烤 100 s 成型, 制备出表面光滑的 PVC 瓶盖垫片。将制备好的瓶盖垫片分 2 部分, 一部分按面积法, 一部分按质量法。用不锈钢剪刀将垫片剪成长 1.5~2.5 cm, 宽 0.3~0.5 cm 的细条, 洗涤, 晾干, 备用。

1.4 蒸发残渣测试

面积法: 参照 GB/T 5009.60-2003 及 GB/T 5009.67-2003, 选用浸泡液为蒸馏水、4% (体积分数, 下同) 乙酸、20% 乙醇、正己烷。对制备好的 PVC 瓶盖垫分别进行蒸发残渣测试, 同时做空白试验。其中浸泡液体积不大于 200 mL 时取实际体积, 浸泡液体积不小于 200 mL 时取 200 mL 浸泡液测试^[7-8]。

质量法: 参照 GB/T 5009.156-2003, 每 1 g 样品添加 60 mL 浸泡液浸泡, 测试方法同面积法^[9]。

2 结果与分析

2.1 测试方法对蒸发残渣结果的影响

将制备好的 PVC 瓶盖密封圈, 按照面积法和质量法分别测试其在不同介质中的蒸发残渣量, 每种介质分别浸泡 4 个垫圈, 测试结果见表 1。由表 1 可知, 不同的测试方法对蒸发残渣量的影响很大, 除了乙醇

表 1 测试方法对蒸发残渣量的影响

Tab. 1 Influence of test method on quantity of evaporation residue

方法	浸泡液 体积/mL	移取体积 /mL	蒸馏水 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	20%乙醇 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	4%乙酸 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	正己烷 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差
面积法	250	200	20.1	0.159	5.50	0.540	153	13.260	3.02×10 ³	227.365
质量法	480	200	13.6	0.151	8.85	0.752	65.1	5.828	1.71×10 ³	152.369

介质外, 在另外 3 种介质中, 按面积法测试的残渣结果比按质量法测试的残渣结果大, 这与前人的测试结果一致^[5]。因此, 生产企业在产品质量控制中, 根据产品的使用领域, 按照内紧外松的原则, 选取合适的方法标准, 建议应用于酒类食品包装中的产品, 应选取质量法作为产品质量控制方法标准; 应用于水性、酸性及油性食品包装的产品, 应选取面积法作为产品质量控制的方法标准。

2.2 样品形状对残渣结果的影响

采用面积法测试 PVC 瓶盖垫蒸发残渣时, 检测样品可以制备成垫圈和垫片 2 种不同的形状, 因此, 同时对比分析了这 2 种不同的样品形状对测试结果的影响。采用垫圈测试时, 每种介质中分别浸泡 4 个垫圈; 采用垫片测试时, 每种介质分别浸泡 1 个面积为 100 mm² 的垫片, 测试结果见表 2。由表 2 可知, 除了乙醇介质外, 在另外 3 种介质中, 制备成垫圈形

表 2 样品形状对蒸发残渣量的影响

Tab.2 Influence of sample shape on quantity of evaporation residue

样品名称	浸泡液 体积/mL	移取体积 /mL	蒸馏水 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	20%乙醇 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	4%乙酸 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	正己烷 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差
密封圈	250	200	20.1	0.113	5.50	0.493	153	14.316	3.02×10 ³	225.468
密封垫片	200	200	16.7	0.115	6.50	0.550	87.4	7.823	2.11×10 ³	158.556

状的样品测试的蒸发残渣结果都比制成垫片形状的样品蒸发残渣结果大。因此,建议生产企业在产品质量控制中,采用面积法作为质量控制标准时,也应当考虑样品形状对测试结果的影响。当产品应用于酒类食品包装中,按照内紧外松的原则,建议生产厂家将检测样品制备成密封垫片的形式,当产品应用于水性、酸性及油性食品包装时,建议生产厂家将检测样品制备成密封垫圈的形式。

2.3 样品质量对残渣结果的影响

由于国标中面积方法标准和质量方法标准都没有规定测试样品具体的量,因此,基于这两种测试方法,分别研究了不同样品质量对测试结果的影响,表 3 是基于面积方法标准的测试样品质量对蒸发残渣结果的影响,表 4 是基于质量方法标准的测试样品质量对蒸发残渣结果的影响,图 1 是质量与蒸发残渣量关系图。由表 3 及图 1 可知,采用面积方法标准时,总体来说,样品质量对蒸发残渣测试结果的影响趋势平稳,仅在

20%的乙醇中呈现明显的下降趋势。由表 4 及图 1 可

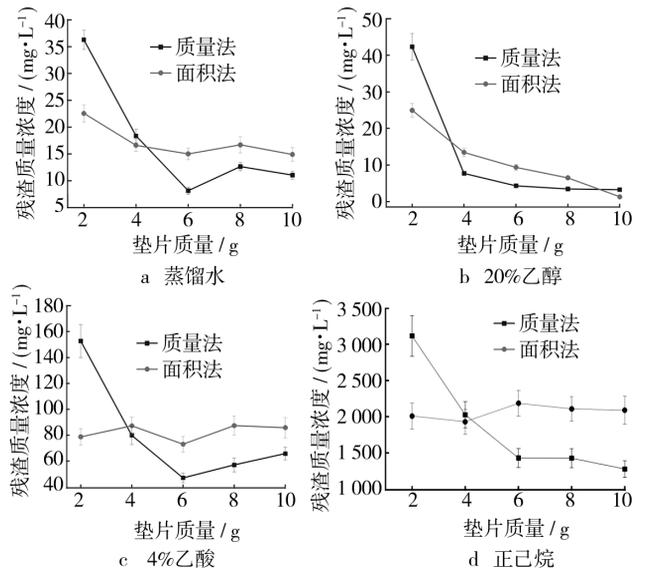


图 1 垫片质量与残渣量关系

Fig. 1 The relationship between quality of gasket and residue

表 3 基于面积方法标准的测试样品质量对蒸发残渣量的影响

Tab.3 Influence of sample mass on quantity of evaporation residue based on area method

垫片 质量/g	浸泡液 体积/mL	移取体 积/mL	蒸馏水 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	20%乙醇 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	4%乙酸 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	正己烷 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差
2	200	200	22.6	1.618	25.0	1.871	78.8	6.301	2.01×10 ³	178.796
4	200	200	16.6	1.111	13.5	1.170	87.3	6.740	1.93×10 ³	172.140
6	200	200	15.0	1.074	9.35	0.823	73.1	6.023	2.19×10 ³	178.262
8	200	200	16.7	1.531	6.50	0.509	87.4	7.426	2.11×10 ³	168.175
10	200	200	14.9	1.283	1.30	0.090	85.9	7.843	2.09×10 ³	193.852

表 4 基于质量方法标准的测试样品质量对蒸发残渣量的影响

Tab.4 Influence of sample mass on quantity of evaporation residue based on mass method

垫片 质量/g	浸泡液 体积/mL	移取体 积/mL	蒸馏水 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	20%乙醇 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	4%乙酸 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差	正己烷 /(mg·L ⁻¹)	标准 偏差
2	120	120	36.3	1.761	42.3	3.642	153	12.754	3.12×10 ³	281.395
4	240	200	18.4	1.294	7.70	0.557	80.0	7.097	2.03×10 ³	179.510
6	360	200	8.15	0.667	4.30	0.291	47.1	3.753	1.43×10 ³	130.450
8	480	200	12.7	0.786	3.45	0.285	57.1	5.454	1.43×10 ³	132.971
10	600	200	11.1	0.745	3.25	0.198	65.9	4.978	1.28×10 ³	113.646

知,采用质量方法标准时,样品质量对测试结果的影响很大,当样品质量小于 6 g 时,随样品质量的增加,测试结果呈现明显的下降趋势;当样品质量大于 6 g 时,在蒸馏水和 4%乙酸介质中,随样品质量的增加,测试结果呈现上升趋势,而在 20%乙醇介质和正己烷介质中,测试结果随样品质量的增加变化不明显。因此,生产企业在实际质量控制中要注意样品的使用量,尤其是在必须采用质量方法标准时,建议生产厂家把测试样品质量控制在 2 g 左右。

3 结论

1) 采用面积法测试蒸发残渣量大于质量法的测试结果。

2) 采用面积方法测试蒸发残渣量时,垫圈形式样品比垫片形式的样品蒸发残渣量大。

3) 采用面积方法标准时,测试样品的质量总体来说对蒸发残渣量的影响不大,仅在 20%乙醇介质中呈现明显下降趋势。采用质量方法标准时,当样品质量小于 6 g 时,随样品质量的增加,测试结果呈现明显下降趋势;当样品质量大于 6 g 时,在蒸馏水和 4%乙酸介质中,随样品质量的增加,测试结果呈现上升趋势,而在 20%乙醇介质和正己烷介质中,测试结果变化不明显。

参考文献:

- [1] HECKMAN J H. Food Packaging Regulation in the United States and the European Union[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2005, 42(1): 96-122.
- [2] KONI G, SUSANNE P, WOLFGANG P, et al. European Legal Limits for Migration From Food Packaging Materials[J]. Food Control, 2007, 18(3): 201-210.
- [3] 翁云宣. 国内外食品包装材料有关蒸发残渣检验项目的要求[J]. 中国包装工业, 2002, 91(1): 19-22.
WENG Yun-xuan. Conclusion of Test for the Domestic and Foreign Food Packaging, Materials Demanding Evaporation Residue[J]. China Packaging Industry, 2002, 91(1): 19-22.
- [4] 曹国荣, 许文才, 彭立春, 等. 食品罐内涂膜蒸发残渣检测与分析[J]. 包装工程, 2007, 28(12): 96-97.
CAO Guo-rong, XU Wen-cai, PENG Li-chun, et al. Determination and Analysis of Evaporation Residue of Food Can Coatings[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(12): 96-97.
- [5] 张智力, 王微山, 许超, 等. 食品用密封圈正己烷蒸发残渣影响因素研究[J]. 包装工程, 2011, 32(7): 51-54.
ZHANG Zhi-li, WANG Wei-shan, XU Chao, et al. Study of Influencing Factors on Evaporation Residue of Food-contact N-hexane Obturating Ring[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7): 51-54.
- [6] 莫玲, 郭桦, 郑诗超, 等. 压力锅密封圈橡胶制品的正己烷蒸发残渣检验影响因素研究[J]. 工程材料应用, 2009, 36(9): 61-63.
MO Ling, GUO Hua, ZHENG Shi-cai, et al. Study of Influencing Factors on Evaporation Residue of Pressure Cooker N-hexane Obturating Ring[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 36(9): 61-63.
- [7] GB/T 5009. 60-2003, 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009. 60-2003, Method for Analysis of Hygienic Standard of Products of Polyethylene, Polystyrene and Polypropylene for Food Packaging[S].
- [8] GB/T 5009. 67-2003, 食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009. 67-2003, Method for Analysis of Hygienic Standard of Products of Polyvinyl for Food Packaging[S].
- [9] GB/T 5009. 156-2003, 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].
GB/T 5009. 156-2003, General Principle for the Determination of Migration of Packaging Materials and Their Products[S].