

PET/PEN/NCL 纳米啤酒瓶的研制^{*}

成战胜 行春丽 王晓兵

(焦作大学生化与环境工程系, 焦作 454003)

摘要 用对苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二甲酸二甲酯两种单体与乙二醇进行酯交换反应制备了(对苯二甲酸乙二醇/2,6-萘二甲酸乙二醇)共聚物(PET/PEN),讨论了纳米累托石(NCL)和PEN不同含量对PET/PEN/NCL纳米复合材料性能的影响。结果表明,PET/PEN/NCL纳米复合材料的合成工艺与普通PET的合成工艺相近;当PEN质量分数为6%、NCL质量分数为3%时制得的PET/PEN/NCL纳米啤酒瓶可耐105℃高温,对O₂、CO₂的阻隔性比PET瓶提高5~6倍。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯 聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯 纳米累托石 气体阻隔性 啤酒瓶 研制

众所周知,啤酒的包装要求严格,对强度指标的要求有:(1)耐压强度必须能阻止内部高压CO₂的渗出和外界O₂的渗入;(2)耐热强度必须能经受高温巴氏杀菌;(3)冲击强度必须能经受生产、储运和销售过程中的碰撞。目前国内90%的啤酒用玻璃瓶灌装^[1],用玻璃瓶包装啤酒存在着瓶体重、不便周转和携带、运输成本高、易破碎、安全性差等缺点。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以其无毒、质轻、不易破碎、成型容易、安全性好等优点而成为代替玻璃啤酒瓶的首选材料。目前PET瓶已成功地应用于矿泉水、果汁、奶制品、调味品等领域,而用于灌装啤酒仍未能产业化,其主要原因是啤酒瓶对气体阻隔性要求高,用普通的单层PET瓶不能满足啤酒包装的要求,其货架期仅10~15 d^[2]。

提高PET瓶的气体阻隔性有多种方法,目前普遍采用的是多层复合技术及表面涂覆技术,但气体阻隔效果均不太理想。石家庄三九啤酒厂曾与法国Sidel公司合作采用等离子沉积表面涂覆技术进行过啤酒的灌装实验,但成本高,啤酒保鲜效果也不十分理想^[3,4]。聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的结构与PET相似,耐热性、阻隔性等均优于PET,但价格比PET高,故笔者利用PET与PEN的共聚物来提高啤酒瓶的耐热性和气体阻隔性,并利用价廉易制的纳米累托石(NCL)对PET/PEN进行填充改性,以降低成本。

1 实验部分

1.1 原料

对苯二甲酸二甲酯(DMT):涤纶级,天津石化公司化工厂;

2,6-萘二甲酸二甲酯(DMN):鞍山钢铁公司附属化工厂;

乙二醇(EG):天津石化公司乙烯厂;

乙酸锰、乙酸镁:北京双环化学试剂厂;

乙酸锑:沈阳市试剂二厂;

磷酸三苯酯(TPP):上海试剂一厂;

NCL:自制;

改性剂:自制。

1.2 实验设备与仪器

不锈钢反应釜:GS型,2 L,威海化工器械有限公司;

不锈钢高压反应釜:GCF型,10 L,威海市区中柯化工设备厂;

自动粘度测定仪:NCY-2型,南京中南新技术开发公司;

半自动吹瓶机:CPJ22型,广州日精公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 141型,法国Setaram公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5900LV型,日本Jeol公司。

1.3 PET/PEN/NCL 纳米复合材料的制备

按配比称取DMN、DMT及EG并加入酯交换釜中,按比例加入酯交换催化剂乙酸锰和乙酸镁,升温并控制分馏柱顶出甲醇温度,当甲醇达到给定的馏出量时,即表明完成酯交换反应。然后按比例加入缩聚催化剂乙酸锑、稳定剂TPP、NCL及改性剂,升温脱出过量的EG,接通真空泵抽真空,进行缩聚反应。当搅拌速度达到给定值时即终止反应。经铸条、冷却、切粒,制得PET/PEN/NCL纳米复合材料。

1.4 PET/PEN/NCL 纳米啤酒瓶的吹制

将上述PET/PEN/NCL纳米复合材料采用注-

^{*} 焦作市政府基金项目(9924260031)

收稿日期:2005-04-11

拉-吹成型工艺制备 PET/PEN/NCL 纳米啤酒瓶, 其工艺参数按热灌装 PET 瓶吹瓶工艺参数略作调整, 吹制 500 mL 纳米啤酒瓶的主要工艺参数为: 真空烘干(含水量小于 5×10^{-5}); 型坯注射温度 290 ℃, 注塑压力 48 MPa, 注射时间 5 s; 纵向、横向拉伸率分别控制在 2 倍和 4.5 倍; 吹塑温度 150 ℃, 吹塑压力 20 MPa。

2 结果与讨论

2.1 PET/PEN/NCL 纳米复合材料切片断面的 SEM 分析

图 1 为 PET/PEN/NCL 纳米复合材料切片的 SEM 照片。

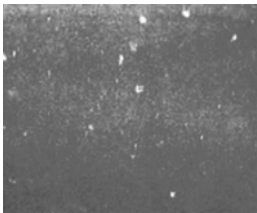


图 1 PET/PEN/NCL 纳米复合材料切片的 SEM 照片

由图 1 可知, NCL 粒子以纳米级分散到 PET/PEN 基体和孔穴中, 减少了微观缺陷, 且与基体间的孔隙非常小, 因而提高了 PET/PEN/NCL 纳米复合材料的气体阻隔性, 并保证了纳米啤酒瓶的透明性。

2.2 PEN 含量对 PET/PEN 热力学性能的影响

PEN 含量对 PET/PEN 热力学性能的影响如表 1 所示。

表 1 PEN 含量对 PET/PEN 热力学性能的影响

项 目	PEN 质量分数 / %			
	3	6	9	12
熔点 / ℃	249.7	247.4	242.3	237.5
玻璃化转变温度(T_g) / ℃	80.7	82.3	83.7	85.2
热灌装温度 / ℃ >	87	91	93	94

由于 PEN 的 T_g 比 PET 高 48 ℃, 用 PEN 改性 PET 可提高 PET 的耐热性; 加之 PEN 与 PET 的分子结构相近, 易形成相容性共聚物, 这对 PET 的改性也是有利的。PET/PEN 分子链上的萘环使分子链的刚性变得更大, 结构更呈平面状, 因而 PET/PEN 的力学强度和 T_g 比 PET 提高, 这有利于啤酒瓶的热灌装和高温消毒。考虑到降低生产成本和热灌装温度, 选用质量分数 6% 的 PEN 为宜。

2.3 NCL 含量对 PET/PEN/NCL 纳米复合材料性能的影响

表 2 列出 NCL 含量对 PET/PEN/NCL 纳米复合

材料形变和相变温度的影响。

表 2 NCL 含量对 PET/PEN/NCL 材料形变和相变温度的影响

NCL 质量分数 / %	T_g / ℃	结晶温度 / ℃	过冷结晶温度 / ℃	熔点 / ℃
0	82.32	142.61	195.38	254.53
1.5	85.34	141.57	199.41	246.84
3.0	86.90	143.46	205.83	254.46
5.0	88.42	138.52	217.56	254.35
10.0	90.19	138.63	220.75	254.27

由表 2 可知, 随着 NCL 含量的增加, PET/PEN/NCL 纳米复合材料的 T_g 、熔点升高, 结晶温度降低, 过冷结晶温度则增大, 这说明随着 NCL 含量的增加, PET/PEN/NCL 纳米复合材料的结晶速率明显加快。

2.4 PET/PEN/NCL 纳米复合材料的性能

经小试优选配方后, 对 2 个 NCL 含量不同配方的由 1 000 L 中试聚合釜熔融缩聚制得的啤酒瓶用 PET/PEN/NCL 纳米复合材料进行了检测, 其各项性能列于表 3。

表 3 啤酒瓶用 PET/PEN/NCL 纳米复合材料的性能

项 目	NCL 质量分数 / %		
	0	1.5	3.0
特性粘度 / dL · g ⁻¹	0.86	0.93	1.12
熔点 / ℃	254 ~256	244 ~247	252 ~255
色相(b 值) ≤	1.0	4.0	4.0
二甘醇(DEG) 含量 / % ≤	1.2	1.5	1.5
—COOH 含量 / mmol · g ⁻¹ ≤	30	30	30
甲醛含量 / mg · L ⁻¹ ≤	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}

由表 3 可知, PET/PEN/NCL 纳米复合材料的性能与普通 PET 的性能相近^[5], 这样就可现有的设备上稍加调整即可进行纳米啤酒瓶的加工, 便于工业化生产。

3 PET/PEN/NCL 纳米啤酒瓶的性能

将不同配方的 PET/PEN/NCL 纳米复合材料按热灌装 PET 瓶的吹瓶工艺, 吹制了 500 mL 纳米啤酒瓶。

(1) 物理性能

500 mL 纳米啤酒瓶的物理性能列于表 4。

表 4 500 mL 纳米啤酒瓶的物理性能

项 目	NCL 质量分数 / %		
	0	1.5	3.0
垂直负载 / N	428.3	682.6	455.2
耐压强度 / MPa	0.59	0.78	0.95
跌落高度 / m >	3.5	3.5	3.5
耐热性能	90 ℃ 105 ℃	耐热差 较大变形	无变形 无变形

由表 4 可知, 纳米啤酒瓶的垂直负载、耐压强

度、耐热性能均有大幅提高, 有利于克服该瓶因巴氏杀菌时压力升高导致的瓶体变形。一般 PET 瓶在 75℃时就有较大变形, 而 NCL 和 PEN 质量分数分别为 3.0% 和 6.0% 的 PET/PEN/NCL 纳米啤酒瓶在 105℃时仍无变形。

(2) 气体透过性能测试

依据 GB/T 1038 - 2000 对 500 mL 纳米啤酒瓶进行了 O₂、CO₂ 透过性测试, 其结果列于表 5。

表 5 纳米啤酒瓶的气体透过性能测试结果

NCL 质量分数 /%	气体透过量 / mL · m ⁻² · Pa ⁻¹ · d ⁻¹	
	O ₂	CO ₂
0	3.34 ×10 ⁻⁵	3.16 ×10 ⁻⁵
1.5	1.84 ×10 ⁻⁵	2.58 ×10 ⁻⁵
3.0	0.66 ×10 ⁻⁵	0.61 ×10 ⁻⁵

由表 5 可知, NCL 和 PEN 质量分数分别为 3.0% 和 6.0% 的 PET/PEN/NCL 纳米啤酒瓶对 O₂ 和 CO₂ 的透过量明显降低, 说明气体阻隔性显著提高, 可保证啤酒的口味和 CO₂ 的浓度。

(3) 贮藏性试验

用 NCL 和 PEN 质量分数分别为 3.0% 和 6.0% 的 PET/PEN/NCL 纳米啤酒瓶在啤酒厂灌装啤酒, 经杀菌剂灭菌后进行啤酒贮藏性试验。经河南省质量检测中心对存放 5 个月的纳米啤酒瓶中的 11° 普通啤酒进行检验, 主要相关指标如表 6 所示, 符合 GB/T 4927 - 1991 标准。由表 6 可知, PET/PEN/

NCL 纳米啤酒瓶的保质期可达 5 个月, 满足使用要求。

表 6 啤酒主要性能检验结果

项 目	国家标准指标	纳米啤酒瓶中啤酒
感官指标	口味纯正	口味纯正
酒精含量 /%	≥3.2	3.3
总酸 / mL · (100 mL) ⁻¹ (1 mol/L NaOH 消耗)	≤2.6	2.1
CO ₂ 含量 /%	≥0.35	0.37
双乙酰 / mg · L ⁻¹	≤0.20	0.14

4 结论

PET/PEN/NCL 纳米啤酒瓶的吹制工艺与普通 PET 瓶相近, 而成本较 PEN 瓶低, 可以承受 105℃ 的高温, 其对 O₂、CO₂ 的阻隔性比普通 PET 瓶高 5 ~6 倍, 保质期可达 5 个月, 运输和贮藏比较安全, 可满足工业生产的需求。

参 考 文 献

1 方圣行, 胡莹梅. 塑料啤酒瓶的开发途径. 现代塑料加工应用, 2001, 13(1) : 53
2 徐锦龙. 聚酯啤酒瓶技术现状及发展趋势. 合成技术及应用, 2001, 15(2) : 22
3 马柱亮. 在啤酒包装使用塑料瓶的探讨. 中国包装, 1999, 19(3) : 85
4 黄关葆, 武荣瑞, 徐僖. PEN - PET 共缩聚动力学研究. 现代化工, 2003, 23(1) : 36
5 GB/T 17931 - 1999 饮料及油瓶聚酯切片指标.

DEVELOPMENT OF PET/PEN/NCL NANOCOMPOSITE BEER BOTTLE

Cheng Zhansheng, Xing Chunli, Wang Xiaobing

(Department of Biochemical and Environmental Engineering, Jiaozuo University, Jiaozuo 454003, China)

ABSTRACT PET/PEN was prepared by ester exchange reaction of ethylene terephthalate(DMT) and ethylene 2,6-naphthalate (DMN) to ethylene glycol. The effects of NCL, PEN dosages on the properties of PET/PEN/NCL nanocomposite were discussed. The results showed that the polymerization of PET/PET/NCL was similar to that of ordinary PET. The PET/PEN/NCL nanocomposite beer bottle could endure 105℃ when containing PEN 6.0%, and NCL 3.0%. Its obstruction to O₂ and CO₂ was 5 - 6 times more than that of ordinary PET bottle.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate) , poly(ethylene 2,6-naphthalate) , nanorectorite, gas obstruction, beer bottle, development

亚欧塑料配混机市场需求强劲

未来几年内世界各地塑料配混机械(双螺杆挤出机、往复单螺杆配混机和其它类似设备) 需求增长态势各不相同。近几年美国市场需求减少, 而亚洲和欧洲市场强劲增长使世界供需仍保持平衡。

预计未来亚洲塑料机械市场将继续繁荣, 但增长的需求正越来越多地靠当地机械生产厂供应来满足。市场需求增长最快的产品是双向双螺杆挤出机, 因为它是适用于热塑性

塑料配混最主要的设备。配混料包括许多专用料和被用户广泛认可的大容量系列产品, 其中热塑性弹性体配混料产品在世界大部分地区的需求增长率将高于塑料配混料总体平均水平, 聚氯乙烯配混料仍是用量最大的品种, 在线配混工艺目前已被普遍采用。

几年内欧洲和日本仍是塑料配混机械的主要出口地区, 而北美和亚洲将继续是最大的配混机械进口地区, 但当地新增生产厂将对现有出口机械厂家产生巨大的冲击。(钟新)