

PET/NCL 啤酒瓶的研制

成战胜

(焦作大学生化与环境工程系, 焦作 454003)

摘要 制备聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/纳米累托土(NCL)复合材料, 讨论了 NCL 含量对 PET/NCL 复合材料透明性、形变和相变温度及气体阻隔性能的影响。结果表明, PET/NCL 复合材料的加工工艺与普通 PET 相近, 含 3.0% NCL 的 PET/NCL 啤酒瓶耐温可达 90℃, 对 O₂、CO₂ 的阻隔性是普通 PET 瓶的 3 倍, 用其灌装的啤酒保质期达 4 个月, 可满足使用要求。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 纳米累托土 气体阻隔性能 啤酒瓶

啤酒的包装要求严格, 要求啤酒瓶的耐压强度须能阻止内部的高压 CO₂ 渗出和外界 O₂ 渗入; 耐热强度须能经受高温巴氏杀菌; 耐冲击强度须能经受生产、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], 玻璃瓶包装啤酒存在瓶体重、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实现产业化, 主要原因在于普通的单层 PET 瓶灌装啤酒货架期仅 10 ~15 d^[2], 尚不能满足啤酒对包装瓶气体阻隔性能的要求。

提高 PET 瓶的气体阻隔性能有多种方法, 目前普遍采用的是多层复合技术以及表面涂覆技术^[3], 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啤酒的灌装实验, 济南啤酒集团公司也对单层 PET 啤酒瓶进行过研究, 但这些技术均存在成本较高、气体阻隔性能不理想等缺陷。目前, 研究的热点是运用无机纳米材料与 PET 进行插层聚合制备高阻隔性纳米复合材料^[4]。这种新型的纳米复合材料具有良好的气体阻隔性能, 而且无机纳米材料的成本远远低于 PET, 其优势是不言而喻的。笔者用纳米累托土(NCL) 与 PET 进行插层聚合, 研究了 NCL 对 PET 气体阻隔性能的影响。NCL 含量为 3% 的 PET/NCL 啤酒瓶, 耐热温度可达 90℃, 对 O₂、CO₂ 的阻隔性能是普通 PET 瓶的 2 ~3 倍。

1 实验部分

1.1 原料

对苯二甲酸二甲酯(DMT): 天津石化公司化工厂;

乙二醇(EG): 天津石化公司乙烯厂;

乙酸锰和乙酸镁: 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 设备与仪器

不锈钢反应釜: GS-2L 型, 威海化工器械有限公司;

不锈钢高压反应釜: GCF-10L 型, 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;

差示扫描热量仪: DSC141 型, 法国 Setaram 公司。

1.3 PET/NCL 复合材料的制备

称取 DMT 及 EG 加入酯交换釜中, 并按比例加入酯交换催化剂乙酸锰及乙酸镁。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终止反应。经铸条、冷却、切粒、干燥后进行称量、包装, 即得 PET/NCL 复合材料。

1.4 PET/NCL 啤酒瓶的吹制

将上述 PET/NCL 复合材料采用注-拉-吹成型工艺制备啤酒瓶, 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 PET/NCL 啤酒瓶。

2 结果与讨论

2.1 NCL 含量对 PET/NCL 复合材料热性能和结晶性能的影响

对不同 NCL 含量的 PET/NCL 复合材料的形变和相变温度进行 DSC 分析,结果见表 1。

表 1 NCL 含量对 PET/NCL 复合材料形变和相变温度的影响

NCL 含量 / %	玻璃化转变温度 /℃	结晶温度 /℃	过冷结晶温度 /℃	熔点 /℃
0	76.18	128.61	191.48	252.57
0.5	76.05	127.53	200.27	250.05
1.5	75.34	126.54	200.45	250.25
3.0	76.90	128.41	215.96	254.20
5.0	78.42	125.55	218.92	254.28
10.0	78.99	125.50	218.80	254.92

由表 1 可知,随着 NCL 含量的增加,PET/NCL 复合材料的玻璃化转变温度和熔点变化不大,结晶温度略有下降,过冷结晶温度则迅速增大,说明随着 NCL 含量的增加,PET/NCL 复合材料的结晶速率明显加快。

2.2 PET/NCL 复合材料的性能

经小试优选配方后,用 1 000 L 中试聚合釜经熔融缩聚后制得的啤酒瓶用 PET/NCL 复合材料的性能见表 2。

表 2 啤酒瓶用 PET/NCL 复合材料的性能

项目	NCL 含量 / %		
	3.0	1.5	0
特性粘度 /dL · g ⁻¹	0.91	0.80	0.86
熔点 /℃	231 ~233	243 ~245	231 ~233
色相(b 值)	≤4.0	≤4.0	≤1.0
二甘醇(DEG) 含量 / %	≤1.5	≤1.5	≤1.20
—COOH 含量 /mmol · g ⁻¹	≤30	≤30	≤30
甲醛含量 /10 ⁻⁶ mg · L ⁻¹	≤2.0	≤2.0	≤1.0

由表 2 可知,PET/NCL 复合材料的性能与普通 PET 性能相近,可以进行吹瓶实验。

2.3 PET/NCL 啤酒瓶的性能

以不同配方的 PET/NCL 复合材料按热灌装 PET 瓶吹瓶工艺,吹制 500 mL PET/NCL 啤酒瓶,并进行性能测试。

(1) 物理性能

PET/NCL 啤酒瓶的物理性能见表 3。耐热性能测试方法为灌装规定温度的温水,封盖,横放 1 min,正立 5 min,在 10 ℃的水槽中冷却 10 min,取出目视观察瓶壁变形情况。

从表 3 可知,PET/NCL 啤酒瓶的垂直负载、耐压性能、耐热性能均有提高,有利于克服因巴氏杀菌

表 3 500 mL PET/NCL 啤酒瓶的物理性能

项目	NCL 含量 / %		
	3.0	1.5	0
垂直负载 /N	404.3	662.7	403.8
耐压强度 /MPa	0.90	0.75	0.53
坠落高度 /m	>3.5	>3.5	>3.5
耐热性能(90 ℃)	无变形	变形较大	不耐热

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 含量为 3.0% 的 PET/NCL 啤酒瓶在 90 ℃时仍无变形。

(2) 气体透过性能

对不同配方的 500 mL PET/NCL 啤酒瓶按 GB/T 1038 - 2000 进行 O₂、CO₂ 透过性能测试,结果见表 4。

表 4 PET/NCL 啤酒瓶的气体透过性能

气体透过量 / mL · m ⁻² · Pa ⁻¹ · d ⁻¹	NCL 含量 / %		
	3.0	1.5	0
O ₂	1.72 ×10 ⁻⁵	3.56 ×10 ⁻⁵	4.14 ×10 ⁻⁵
CO ₂	1.24 ×10 ⁻⁵	4.28 ×10 ⁻⁵	3.93 ×10 ⁻⁵

从表 4 可以看出,PET/NCL 啤酒瓶对 O₂ 和 CO₂ 的透过量较普通 PET 啤酒瓶明显降低,NCL 含量为 3% 的 PET/NCL 啤酒瓶对 O₂、CO₂ 的阻隔性能是普通 PET 瓶的 3 倍。

(3) 贮藏性能

将 NCL 含量为 3.0% 的 PET/NCL 啤酒瓶在啤酒厂灌装啤酒,经杀菌机灭菌,进行啤酒贮藏实验,经河南省质量检测中心对啤酒瓶和啤酒瓶中存放 4 个月的啤酒进行检验,结果表明该啤酒瓶完全符合 GB 13113 - 1991 要求,啤酒保质期达 4 个月,可满足使用需求。

3 结论

含 3% NCL 的 PET/NCL 啤酒瓶和普通 PET 瓶加工工艺相近,且耐温可达 90 ℃,其对 O₂、CO₂ 的阻隔性能是普通 PET 瓶的 3 倍。啤酒保质期达 4 个月,可满足使用需求。

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 钱芝龙.聚酯/蒙脱土纳米复合材料的制造与应用.金山油化纤,2002,21(1):31

STUDY ON PET/NCL BEER BOTTLE

Cheng Zhansheng

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

ABSTRACT The polyethylene-terephthalate (PET) /nanoclay (NCL) composite material was prepared, and the effects of the content of NCL on transparency, deformation and phase transition temperature as well as gas proofness of PET/NCL composite were discussed. The results showed that the process technics of PET/NCL composite were similar to that of ordinary PET and the beer bottle containing 3.0% NCL could endure 90 ℃. Its obstruction to O₂ and CO₂ was 3 times more than that of ordinary PET bottle. The quality guarantee period of beer canned by the PET/NCL beer bottle reached four months, which could satisfy the use requirement.

KEYWORDS polyethylene-terephthalate, nano-clay, gas proofness, beer bottle

欢迎订阅《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 96 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2004 年底共 32 卷 181 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠售价 500 元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 48 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2004 年底共 13 卷 41 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993 ,1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	4	24	30
1997	6	5	30	36
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
合计	164		760.8	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	4	36	42
1999	4	3.5	14	64
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	
合计	53		295	260(优惠)

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079