

PET啤酒瓶阻隔技术的研究进展与发展前景

杜 鹏 何继敏

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要 综述近年来国内外对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)啤酒瓶的开发和应用,介绍了提高PET啤酒瓶阻隔性的方法,包括共混技术、多层技术和涂层技术等,讨论了各种阻隔技术的利弊。指出随着PET阻隔性能的进一步提高,生产成本将大幅度降低,PET啤酒瓶是今后啤酒瓶的主流。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 啤酒瓶 阻隔性

随着人们生活水平的提高,饮食消费结构的不断改变,啤酒已经进入了千家万户,成为大众喜爱的饮品。据《世界啤酒业年报》^[1]报道,中国啤酒产量连续三年保持世界第一,占全球产量的18.6%。2004年全球啤酒产量已超过1540亿L,如果以常见的640 mL罐装计算,则有2406亿瓶之巨。而中国啤酒年产量超过280亿L,以每瓶640 mL瓶计算,则达到438亿瓶,平均每个国人可分摊到33瓶^[1]。由此可见啤酒市场潜力之巨大,相应其包装材料的需求量也相当可观。

1 啤酒瓶包装材料的发展

啤酒是一种对O₂十分敏感的饮料,极易因O₂的进入或CO₂的逸出而变味。这就要求其包装材料对O₂和CO₂的阻隔性高,在120 d(保质期)内啤酒中O₂含量不超过 1×10^{-6} g,CO₂损失率小于等于11%;采用热罐装时还要能承受灭菌条件(75℃,15 min);此外其成本价格要适中。

用于包装啤酒的材料有很多。历史上最古老的啤酒包装是木质啤酒桶,到20世纪初出现了玻璃啤酒瓶,后来又出现了铝制易拉罐、塑料啤酒瓶。据《中国酿酒工业年鉴》统计,2002年我国92.2%的啤酒采用传统玻璃瓶包装,2.6%采用铝制易拉罐,1.4%采用桶装。玻璃瓶因具有阻隔性好、刚性大、耐压力高、透明度好及制造成本低廉等优点而垄断着啤酒包装市场。但玻璃瓶的缺点也是显而易见的:玻璃瓶易破碎、质重、运输和储存费用高,而且还可能发生爆炸,每年因爆瓶造成的人身伤害事件屡见不鲜。铝制易拉罐质轻、不易破碎、外观商标印刷鲜艳等优点使其很快风靡世界,在全球不断挤占玻璃瓶的市场份额,在一些发达国家甚至已经成为啤酒包装的主导产品。但其工艺复杂,价格昂贵,显然不适合大众推广。

塑料啤酒瓶具有质量轻、韧性好、容积大、易制成各种造型和规格等特点,而且不会发生爆炸伤人事件。目前用于制造啤酒瓶的塑料主要有聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。诞生于20世纪70年代中期的PET较之常用的塑料在强度、透光性、可印刷性、可回收性、对CO₂和O₂的阻隔性、耐热性等方面都有显著提高^[2]。用PET制成的包装容器很快被食品、饮料包装业所接受,特别是近几年以惊人的速度增长,成为碳酸类饮料的主要包装容器之

一。但是纯PET容器的阻隔性和耐热性还不能满足盛装啤酒的要求。因此开发可以满足啤酒包装要求的PET瓶成为目前研究的热点。PEN是1997年才投入商业化生产的新型聚酯,它与PET的差别是在高分子链上以萘环代替了苯环,因而PEN在强度、阻隔性、耐热性等方面都优于PET。但目前PEN的价格还很贵,用作一次性啤酒瓶其性能价格比偏低。因此大量的开发工作集中于PET的改性。

面对啤酒这一巨大的市场,发达国家的聚酯生产商和啤酒生产商先后开发了各种提高PET阻隔性的方法。根据PET瓶的结构可将其分为单层结构、多层结构及表面涂覆3大类:(1)单层结构包括PET与高阻隔性树脂共混、纳米材料改性及添加吸氧性树脂等;(2)多层结构是采用多层复合共挤吹塑及注塑来制备啤酒瓶;(3)表面涂覆技术包括有机和无机表面涂覆、等离子镀层啤酒瓶等。

2 单层结构的PET啤酒瓶

单层结构的啤酒瓶具有生产灵活、设计自由及回收容易等优势,其主要特点是通过共混改性技术开发出可直接满足啤酒保鲜的阻隔材料,而不再需要多层复合共挤,表面涂层等复杂工艺。共混改性是开发新型塑料的一种捷径。通过在一种聚合物中混合其它聚合物或添加剂,可以综合均衡各组分的性能,克服单一组分的弱点,获得综合性能理想的聚合物材料^[3]。共混改性PET的阻隔性能与其微观结构相关,因此能否获得能有效阻隔O₂和CO₂的微观结构成为技术的关键,其难点在于开发既能满足阻隔性又具有较高透明性的改性PET材料。

2.1 PET与高阻隔性树脂共混

将PET与高阻隔性树脂共混是开发高阻隔性PET的一种捷径。目前常用的高阻隔性树脂有PEN、聚酰胺(PA,牌号MXD6)、(乙烯/乙烯醇)共聚物(E/VAl)、液晶聚合物(LCP)及聚偏氯乙烯(PVDC)等。

(1) PET与PEN共混

PEN对O₂的阻隔性比PET高4倍,对CO₂的阻隔性比PET高5倍;其耐热性较好,玻璃化转变温度(T_g)为121℃左右,而PET为80℃左右;能吸收383 nm以下波长的紫外

线。利用 PET 与 PEN 的共聚物或共混物可以制作出耐热、高阻隔、吸收紫外线的啤酒瓶。如英国 Shell 公司研发了 PEN (Hiperfap-8910) 含量为 10% 的 PET/PEN 合金瓶。据称其盛装啤酒的货架寿命比 PET 瓶延长 2 倍左右。奥地利 CA Greiner 包装公司推出了 PET 含量为 10% 的 PEN/PET 合金瓶,可以用于包装啤酒和饮料等。美国可口可乐公司已进行了 PET/PEN 合金单层瓶的生产,在北美市场上用于灌装可口可乐和矿泉水^[4]。

(2) PET 与 PA MXD6 共混

PA 是使用较多的阻隔性聚合物,PA MXD6 是由日本东洋纺织公司于 1976 年开发的一种高阻隔性树脂。与其它的阻隔性聚合物相比,它具有低温和高温使用性能优异、力学性能好、高温高湿条件下阻隔性优于 E/VAL 和 PVDC 等特性。PA MXD6 可提供比 PET 高 19~20 倍的阻隔性,加工温度与 PET 相似,将其与 PET 共混可以很好地提高阻隔性能,但制品存在雾度问题。

(3) PET 与 E/VAL 共混

E/VAL 是一种链式分子结构的结晶性聚合物,是目前阻隔性最好的一种材料。常温下 E/VAL 的阻隔性能比等厚度的 PA MXD6 高 4~7 倍。但是 E/VAL 与 PET 的熔点相差较大,两者的相容性较差,因此很难使 PET 与足够量的 E/VAL 共混,且乙烯含量、湿气都会对 E/VAL 的阻隔性产生较大影响。

(4) PET 与 LCP 共混

LCP 也是阻隔性能非常好的聚合物,它对 O₂ 的阻隔性比 PET 高很多,用量很小就可以获得很好的阻隔性能,有利于降低生产成本。不过由于其加工难度较大且制品不透明,故使其应用受到一定的限制。Superex 聚合物公司将 4.5% 的 LCP 与 95.5% 的 PET 共混,开发了容积为 400 mL 的 PET/LCP 合金啤酒瓶,此瓶对 O₂ 的透过率比 PET 瓶可降低 70%^[5]。

最近,印度 Futura 聚酯公司开发出由 PET/聚萘二甲酸丙二酯 (PTN) 混合物制成的啤酒瓶。据报道,PTN 对 CO₂ 的阻隔性为 PET 的 18 倍,为 PEN 的 3.5 倍;PTN 对 O₂ 的阻隔性为 PET 的 9 倍,为 PEN 的 2 倍。PET/PTN 共混材料的吹塑瓶对 CO₂ 的阻隔性为 PET 瓶的 2 倍。PTN 也具有耐热性,其啤酒瓶能承受巴氏杀菌 (60℃、30 min 以上),且不会有瓶颈结晶。据称 PET/PTN 啤酒瓶与玻璃瓶的成本一样。

2.2 PET 与纳米材料复合改性

纳米材料改性技术是近年来的研究热点。纳米材料的晶粒尺寸为 1~100 nm,比常规材料的晶粒细微得多,因此具有相当大的比表面积使得纳米粒子可与聚合物之间产生非常强的界面作用。与使用常规填料相比,纳米填料的用量可大幅度降低,同时可提高聚合物材料的力学性能、气体阻隔性能,为聚合物的改性开辟了一个新的途径,也为设计和制备高性能多功能新聚合物基纳米复合材料提供了新的机遇^[6]。聚合物基纳米复合材料的制备方法有很多种,如共

混、原位聚合、插层缩聚和插层加聚、聚合物溶液插层和聚合物熔融插层、辐射合成法及溶胶-凝胶等^[7]。目前采用纳米材料改性技术提高阻隔性的研究主要集中在层状硅酸盐方面。一般认为其能提高阻隔性是由于片状硅酸盐延长了低分子物在基体中扩散路径所致。

1993 年日本首先研制成功的 PA6 纳米复合包装材料就是采用插入法先制得纳米级蒙脱土 (MMT) 粉,然后以层状方式与己内酰胺单体共混,而后再将它们聚合成 PA6/MMT 纳米复合材料^[8]。此后聚合物/粘土纳米复合材料的研究引起了国内外的广泛关注。我国中科院化学研究所采用纳米复合技术研制成功了 PET/MMT 纳米复合材料。这种复合材料具有优良的阻隔性及较高的熔体强度和热稳定性。据说用这种材料制造的半透明啤酒瓶的阻隔性比 PET 瓶高 3~4 倍,耐热性也有所改善,应用前景良好^[9]。

2.3 PET 与吸氧性树脂共混

将 PET 与吸氧性树脂共混是一种通过化学反应吸收 O₂ 的主动阻隔方法。由于其较出色的阻氧效果,此法是今后研究的一个热点。目前开发出的吸氧性树脂有 OXBAR、Amosorb 3000、MXD6O₂S 和共聚酯 O₂S 等。OXBAR 为 PA MXD6 与氧化反应催化剂环烷酸钴的共混树脂,氧化催化剂的存在促进了改性 PA MXD6 的氧化而产生吸氧作用^[10]。Amosorb 3000 是由 BP Chemical 公司开发的一种带双键的单体与 PET 的共聚物。MXD6O₂S 和共聚酯 O₂S 是在 PA MXD6 或共聚酯中添加除氧剂而制备的树脂。美国 Graham 包装公司与美国 BP 公司合作开发出一种含吸氧剂 Amosorb DFC 的单层 PET 啤酒瓶,可使啤酒的保质期大大延长。美国英威达公司新开发出一种阻隔性优良的聚酯树脂 Poly-Shield,这种新材料是一种具有吸氧性和气体阻隔性的 PET 共混物。用这种树脂生产的单层 PET 啤酒瓶可达到符合欧盟啤酒包装食用安全标准,可以直接用于啤酒包装。但是,在 PET 中只加入单一的吸氧性树脂时,其对 CO₂ 的阻隔性不佳,一般还需加入其它成分。

3 多层结构的 PET 啤酒瓶

另一种提高 PET 瓶气体阻隔性的方法就是多层技术。这种技术依靠共挤出和共注塑设备实现 PET 瓶的多层结构。PET 多层啤酒瓶通常是 3 层或 5 层结构,内外层为 PET,中间层为高阻隔性树脂。目前多层结构的 PET 啤酒瓶可以满足啤酒包装对阻隔性的要求,但是多层结构存有层与层之间易分层的问题,而且多种材料共存也增加了回收的难度。根据阻隔机理可将多层结构分为物理阻隔夹层和化学阻隔夹层两类。

3.1 物理阻隔夹层^[11,12]

物理阻隔主要是减小气体分子透过瓶壁的速度,延迟达到允许浓度的时间。物理阻隔夹层一般包括高阻隔性树脂如 E/VAL、PVDC、PA MXD6 及 LCP 等,此外还有高阻隔性的纳米复合材料。多层复合技术在塑料加工工艺中是比较成熟的技术。1997 年英国 Bass Breuiers 公司开发出夹层为 E/

VAL 的 3 层、5 层共挤出多层啤酒瓶。美国 Miller 公司制得阻隔夹层为 E/VAL 的啤酒瓶,其阻隔性能优良,啤酒保质期达到 6~9 个月。该公司还开发出 PA 夹层的 5 层结构 (PET/PA/PET/PA/PET) 的 PET 啤酒瓶,芯层 PET 采用回收再生材料,用这种瓶罐装的啤酒货架期超过 4 个月,与玻璃瓶、金属罐包装啤酒的货架期基本相同。意大利 SIPA 公司开发了 PA MXD6 夹层的 5 层吹塑瓶,这种瓶的阻 O_2 性比 PET 高 10~20 倍。美国 Super Polymer 公司开发出 LCP 夹层的多层复合瓶,LCP 层厚度仅占总壁厚的 5% 以下,其阻隔 O_2 效果比 E/VAL 夹层瓶高 8 倍,阻湿性好,还能赋予 PET 瓶高强度、高刚度和耐热性。

1999 年 2 月,伊士曼公司与 Nanocor 公司合作开发了一种 PA MXD6/纳米粘土阻隔材料 (Imperm)。Imperm 的 O_2 阻隔性比 PET 高 50~100 倍。尽管纳米材料的引入可改善 PET 的阻隔性、熔体强度等性能^[11],但纳米材料的引入同时会加速其结晶速度。因此用 Imperm 制备透明制品还面临许多挑战。伊士曼公司已停止该产品的生产和研究工作。美国霍尼韦尔公司开发一种阻隔性能高而成本与玻璃一样低廉的 PA6 纳米复合材料 AegisOX,其中纳米粘土为钝化阻隔层,它与适宜的吸氧剂作为活化剂起协同作用。据称,该材料能使 PA6 阻隔材料的 O_2 透过率大幅降低, O_2 渗入量几乎为零。将 AegisOX 用作 3 层结构 PET 啤酒瓶的芯层,其货架寿命可达 180 d。

3.2 化学阻隔夹层

化学阻隔夹层主要是采用吸氧剂作为夹层,具有主动阻氧性,且阻氧效果极好。如前所述,仅仅使用化学阻隔夹层对 CO_2 的阻隔性能不能满足要求。美国 Darex 容器产品公司和 EVAL 公司共同开发的 DarEval 材料的主要成分为专用氧清除剂和 E/VAL,氧清除剂可以被水汽活化。与单一的 E/VAL 不同,这种材料最主要的特点是在相对湿度 100% 的条件下仍可保持阻隔性能。试验表明,含 5% DarEval 的 3 层注塑 PET 瓶最少在 120 d 内具有类似玻璃瓶的性能。

涂料生产商 Valspar 公司在 2006 年 2 月举行的 Nova-Pack Americas 会议上首次展示其 ValOR 产品。ValOR 是一系列新的阻隔-除氧剂树脂产品,质地更加透明,可与 PET 共混,也可作为多层 PET 结构的阻隔层,且比经常使用的其它阻隔树脂不易分层。将 ValOR 用作 PET 啤酒瓶的夹层可延长啤酒的保质期。该公司已将该树脂全面推向欧洲市场。

4 涂层技术

涂层技术主要是通过将高阻隔性材料涂敷在 PET 瓶外表面或内表面以提高其阻隔性。这种技术生产的啤酒瓶透明性好。但是由于涂层很薄,受到外力冲击时易产生裂纹,脱落分层,从而影响其阻隔性能。涂层技术大体可以分为两类:一类是利用真空或等离子技术在瓶子表面沉积一层非常薄的材料比如碳或硅材料;另一类是通过原子喷雾方法将液体有机材料喷涂到瓶子外表面。理想的涂层技术要求涂覆材料不增加回收成本,同时不脱落分层。

4.1 外表面有机涂层

最早使用的外表面有机涂层材料是 PVDC。20 世纪 80 年代初期,PVDC 被用来提高 2 L PET 瓶的阻隔性,但仅有微小的改善。同时 PVDC 含有氯元素,影响了其在食品包装方面的应用。ICI 公司开发的水基 PVDC 乳液就是一种外层有机涂层,20 世纪 90 年代初期曾被 Metal Box 公司广泛用于 1.5 L PET 啤酒容器。但由于回收问题,该法并不受欢迎。

20 世纪 90 年代中期,PPG 公司开发了一种使用两组分环氧树脂的外涂层技术 Bairocade,这种涂层对 O_2 和 CO_2 有很好的阻隔性,并且韧性好,耐温、耐湿,可赋予透明 PET 瓶颜色,增加了回收时的可分检性。此外,涂层可用含有表面活性剂的碱液处理后去除。啤酒的保质期由纯 PET 瓶的 1 个月延长到 4 个月。

4.2 等离子涂层

等离子处理是 20 世纪 60 年代开发的一种表面处理技术。其优点为干式处理,省去湿式处理的干燥和废水处理步骤,操作简便、清洁、安全无污染。等离子涂层技术可用于 PET 瓶的内层和外层。1999 年日本 Kirin 公司、三菱商事公司、日精 ASB 机械公司和 Youtec 公司合作采用等离子体化学沉积技术,在 PET 瓶内形成一种超薄、透明、耐热、高阻隔性涂层,其硬度像金刚石一样,成分为无定形碳素层。其工艺为:先将乙炔和一种惰性气体吹入真空状态的 PET 瓶内,由一对电极产生的低压等离子体使乙炔分解,形成牢固的具有金刚石结构的薄膜沉积于瓶内层;再用氢处理使涂层更加饱和。该技术对 O_2 的阻隔性提高了 20 倍,抗 CO_2 流失率提高了 7 倍。法国 Sidel 公司开发的等离子技术 (ACTIS) 是将气态乙炔在真空条件下送入 PET 瓶中,通过微波处理器将乙炔激化,转化为等离子状态,等离子态的颗粒撞击在瓶壁上使能量骤然消失,在壁上形成一层极薄而致密的固态高度氧化无定形碳涂层,具有极佳的阻隔性能。与纯 PET 瓶相比,该技术对 O_2 的阻隔性可提高 30 倍,抗 CO_2 流失率提高 7 倍,ACTIS 处理的 PET 啤酒瓶易回收再利用,对环保有利^[14]。

4.3 无机涂层

无机涂层可用于 PET 瓶的内层和外层。一般的无机涂层为 SiO_2 。在 PET 上涂一层高纯度硅氧化物,除可获得极高的阻隔性外,还具有透明性高、阻隔性不受温度和湿度影响等优点,但无机涂层的一个潜在问题是脆性较大,变形大时容易破裂。在 PET 瓶上涂覆 SiO_2 有物理蒸镀法 (PVD 法) 和化学蒸镀法 (CVD 法) 两种,其中用 CVD 法处理比 PVD 法阻隔效果好^[12]。Tetra Pak 公司开发的 Glaskin 技术采用真空沉积工艺,可以在 PET 瓶内表面形成一玻璃状硅氧化物阻隔性涂层,其对 O_2 和 CO_2 的阻隔性极高,与啤酒接触呈惰性,不会影响原有味道,最长保质期可达 12 个月。可口可乐、克朗斯和 Leybold 等公司共同开发的一种名为 BestPET 的 PET 瓶,其外表面涂有氧化硅,这种 PET 瓶的阻隔性是普通 PET 瓶的 2~4 倍。

5 PET 啤酒瓶的发展前景

近几年来,随着包装市场的激烈竞争和科学技术的发展进步,开发经济高效的 PET 啤酒瓶阻隔技术的竞争已进入高速阶段。树脂生产企业与其他供应商不断开发出新的方案,如新型的阻隔树脂和脱氧剂、更经济的表面涂层、多层瓶坯的高产量成型系统和新型单层解决方案。2005 年全世界 PET 瓶装啤酒产量达到近百亿只。我国也有多家企业生产 PET 啤酒瓶,如珠海中富实业股份有限公司成功研制生产的 PET 啤酒瓶采用了多层隔氧保鲜技术,可有效通过巴氏杀菌工艺使啤酒保质期达到 180 d 以上,该产品填补了国内 PET 啤酒包装的空白,相关工艺已达到国际先进水平,并已先后在 8 个国家成功取得了 20 多项注册专利。目前中富 PET 啤酒瓶产品已投放市场,并销往韩国。

随着 PET 啤酒瓶制造技术的不断完善与创新,产业化后生产成本的不断降低,PET 啤酒瓶将受到越来越多啤酒厂家和消费者的接受与欢迎,并将在啤酒包装市场占有一席之地。

6 结语

目前开发出的一些 PET 啤酒瓶阻隔技术已经可以满足部分啤酒商和消费者的使用要求,但是无论是单层、多层还

是表面处理技术在啤酒包装行业都还没有占据绝对的优势,还没有一种技术可以完全满足啤酒行业的使用要求,而且不同的产品、不同的市场对啤酒瓶的要求也不一样,需要不同的解决方案。此外,PET 啤酒瓶开发的成功与否不仅取决于阻隔性这个关键性因素,而且还与可回收性、透明性,以及成本和技术易操作性等重要因素的解决密切相关。

参考文献

- 1 江砂.酿酒科技,2005(10):91
- 2 陈希荣,等.中国包装工业,2005(2):48
- 3 王经武.塑料改性技术.北京:化学工业出版社,2004.1
- 4 王德禧.塑料,2003,32(2):32
- 5 王大中,等.工程塑料应用,2002,30(9):52
- 6 漆宗能.科学技术与工程,2002,2(1):29
- 7 朱光明,等.化工新型材料,2001,29(9):16
- 8 陈希荣.包装工程,2003,24(6):4
- 9 杨晓华.现代塑料加工应用,2004,16(5):57
- 10 蔡亮珍,等.塑料,2001,30(1):20
- 11 唐伟家.现代塑料加工应用,2001,13(1):42
- 12 王伟民,等.塑料科技,2004(1):60
- 13 黄汉雄.塑料,1993,22(3):17
- 14 陈昌杰.塑料包装,2001,11(4):54

DEVELOPMENT AND PROSPECTS OF BARRIER TECHNOLOGY OF PET BEER BOTTLE

Du Peng, He Jimin

(Institute of Plastics Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The development and applications of poly(ethylene terephthalate) (PET) beer bottle at home and abroad were summarized. The methods for improving barrier ability of PET beer bottle including blending, multilayer techniques and surface coating were presented. The advantage and disadvantage of different barrier technologies were discussed. It was pointed out that PET beer bottle would have a bright prospects in connection with the barrier ability improving and production cost decreasing in the future.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate), beer bottle, barrier ability

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)

电话: 010-82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处: 东圃商业大厦 A-802(510660)

电话: 020-82580538 82580439

上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415(200063)

电话: 021-62164991 51272622