

# PET 碳酸饮料瓶结晶与流变性能研究

林金平, 张超, 陈建岁, 林国良\*

(厦门大学材料学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 通过偏光透射法研究 PET 碳酸饮料瓶结晶分布情况, 稳态与动态流变法研究 PET 树脂的流变性能, 探讨 PET 瓶应力开裂的原因。结果表明: 瓶身结晶分布不均匀, 树脂分子量分布窄、有极高分子量存在、粘性太大易造成应力集中或应力残留, 使 PET 碳酸饮料瓶耐应力开裂能力变差。

**关键词:** PET 碳酸饮料瓶; 结晶; 流变性能; 应力开裂

**中图分类号:** TB 324

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2008)01-0067-04

20 世纪 70 年代初, 随着美国杜邦公司研制成功聚酯瓶并工业化生产, 从此聚酯走出服装纤维领域, 进入了一个全新的瓶用聚酯发展阶段<sup>[1]</sup>。瓶用聚酯已广泛应用于食品、饮料、药品、化妆品等领域, 其中食品、饮料包装目前占整个聚酯瓶片用量的 60% 以上<sup>[2]</sup>。早期碳酸饮料瓶是由圆形瓶底的 PET 瓶与 PE 底座两部分组成。在 20 世纪 80 年代中期以后采用能够站立无需底座爪形底 PET 瓶, 减少了生产程序与原料的使用, 从而受到了广大生产商的欢迎, 但同时也带来了爪形底易应力开裂的问题。国内外对 PET 碳酸瓶易应力开裂的原因大部分是从瓶的加工工艺上以及少数从树脂质量上进行研究<sup>[3-9]</sup>。而从树脂流变性分析应力开裂的研究很少。本文采用偏光显微镜分析 PET 碳酸饮料瓶结晶分布, 用流变仪分析树脂的流变性能, 探讨结晶分布以及流变性能对 PET 瓶应力开裂的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

PET 碳酸饮料瓶瓶级切片:

1<sup>#</sup>:  $[\eta] = 0.865 \text{ dL/g}$

2<sup>#</sup>-a:  $[\eta] = 0.876 \text{ dL/g}$

2<sup>#</sup>-b:  $[\eta] = 0.867 \text{ dL/g}$

2<sup>#</sup>-c:  $[\eta] = 0.871 \text{ dL/g}$

碳酸饮料瓶规格为 1.25 L, 瓶子试样号与切片一致。

### 1.2 仪器设备

日精 ASB 吹塑机(日本日精公司); 光学显微镜(Nikon eclipse ME600, 日本尼康公司); 平行板动态

流变仪(ARES, 美国 TA 公司)。

### 1.3 PET 碳酸瓶的成型

PET 切片在 160 ~ 165 °C 经 4 ~ 5 h 干燥后, 采用一步法生产 PET 碳酸瓶, 螺杆温度 278 ~ 285 °C, 热流道 275 °C, 冷却水温度 8 ~ 13 °C。

### 1.4 应力开裂试验

在 PET 成品瓶中加入能反应生成的二氧化碳体积积相当于瓶体积的 4.3 倍的柠檬酸和碳酸氢钠, 将上述瓶子浸入温度为 25 °C 质量分数为 0.2% 的 NaOH 溶液中。受测试的瓶子是否漏气, 以 45 min 作为应力开裂时间标准。

## 2 结果和讨论

### 2.1 PET 碳酸瓶瓶身结晶分布对应力开裂的影响

应力开裂试验结果表明 1<sup>#</sup> 样品新吹制的聚酯瓶应力试验的时间均大于 45 min, 而 2<sup>#</sup> 的 3 个样品的聚酯瓶均不能达到开裂时间要求。对应力开裂后的 PET

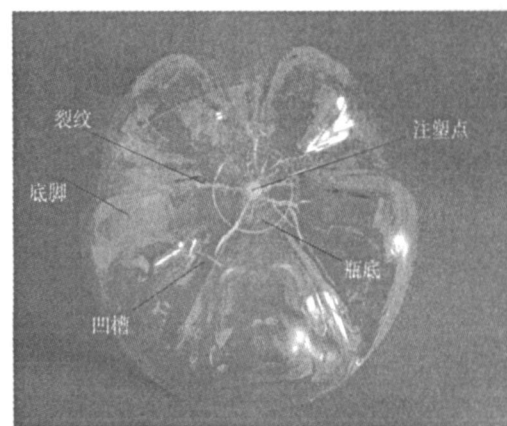


图 1 放射状开裂的 PET 碳酸瓶瓶底

Fig. 1 CSD PET bottle base cracks in radical direction

收稿日期: 2007-06-22

\* 通讯作者: [clgllin@sina.com](mailto:clgllin@sina.com)

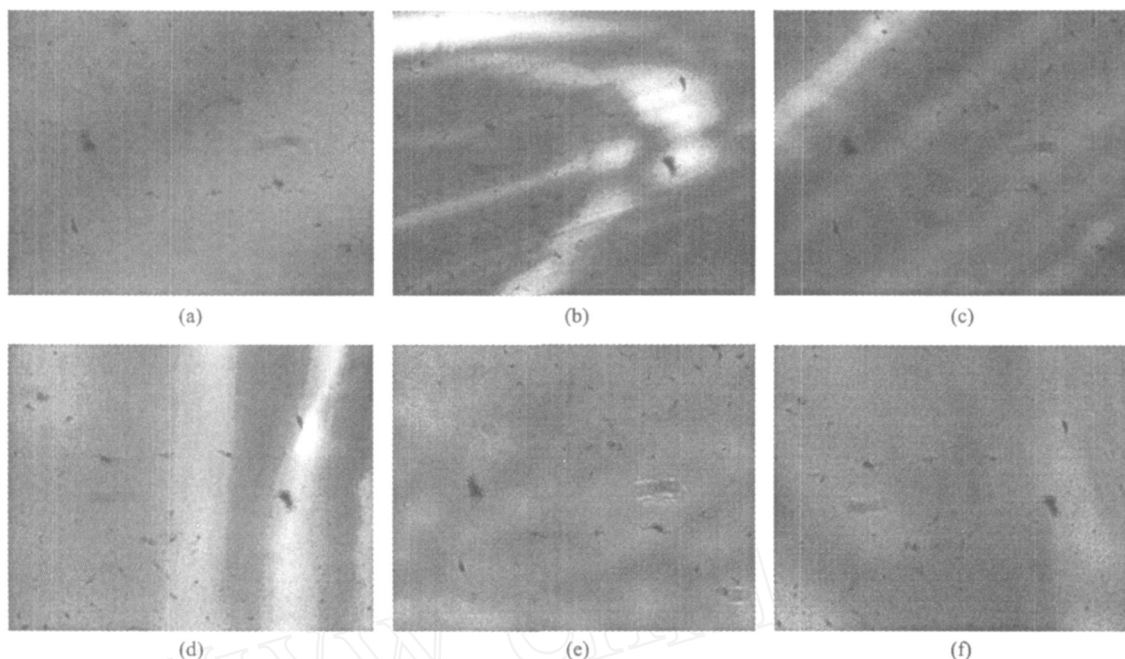


图 2 PET 碳酸瓶各个部分偏光透射图(标尺长为 10 μm)  
 (a) 1# 样品瓶底脚; (b) 2# 样品瓶底脚; (c) 1# 样品瓶底; (d) 2# 样品瓶底; (e) 1# 样品凹槽; (f) 2# 样品凹槽  
 Fig. 2 POM images of CSD PET bottles (Scale bar: 10 μm)

碳酸瓶各个部位(如图 1 所示)进行了偏光透射研究瓶身结晶分布对应力开裂的影响.

图 2(a)、(b)、(c)、(d)可知,瓶子的底脚与瓶底具有一定的结晶,这是由于考虑到碳酸瓶需耐压,瓶底要求一定的结晶来提供其强度.比较图可知 2# 样品的底脚与瓶底的结晶分布均比 1# 样品的分布不均匀.由于结晶度高的地方,模量大,同样的形变率要用较大的应力,进一步造成瓶底应力分布不均,应力集中加强,使瓶子耐压能力减弱,在应力开裂实验中开裂时间减短.所以 2# 样品的瓶子耐应力开裂较 1# 样品差.

由图 2(e)、(f)可看出凹槽的结晶区域与瓶底相比较少,且双轴取向也不明显,可认为凹槽部位没有充分拉伸.所以凹槽部位强度较低且极易成为应力集中点,易应力开裂.从图可知 2# 样品的结晶分布比 1# 样品不均,晶区与非晶区交界明显,因而 2# 样品的凹槽更易成为应力开裂点.

## 2.2 PET 瓶片的流变性能

除在瓶子注塑与吹拉过程中工艺因素影响外,树脂本身的流变行为及内部结构对瓶子的取向均衡及结晶情况起重要的决定作用,这些直接影响瓶底的应力分布及结晶分布.因而本实验分别采用稳态流变与动态流变的方法来研究 PET 瓶片的流变性能.

### 2.2.1 PET 瓶片的稳态流变性能

由图 3、4 可知 PET 瓶片的表观粘度随着剪切应力或剪切速率的增加,呈大幅度下降趋势,表现出明显

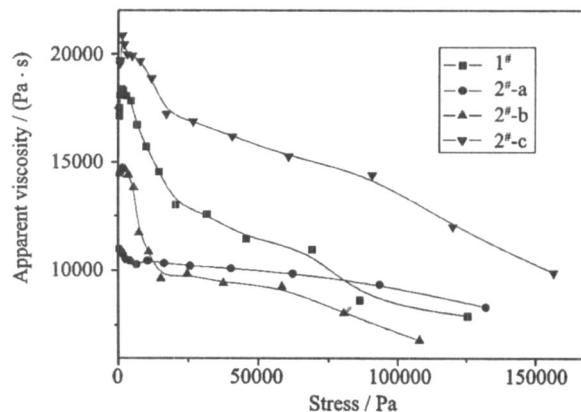


图 3 280 下剪切应力对表观粘度的影响  
 Fig. 3 Effect of stress on apparent viscosity at 280

的切力变稀行为,属于典型的非牛顿流体中的假塑性流体.假塑性流体的切力变稀是由网状缠结结构受剪切应力作用被可逆性破坏引起的.随着剪切速率的增加,缠结的解除和破坏增多,而缠结的重建变少,大分子的流动取向越明显,分子间作用力减小,使得流动时表观粘度降低<sup>[10]</sup>.图 4 中 1# 样品切力变稀行为较 2# 的 a、b、c 3 个样品明显,而 2# 的 a、b、c 3 个样品在低剪切速率下时由于特性粘数的差异,在相同剪切速率下表观粘度的大小不同,但随着剪切速率的增加,表观粘度下降的趋势差不多.由于分子量分布宽的试样表观粘度对剪切速率的依赖性大,而分子量分布窄的依赖性较小<sup>[11]</sup>.所以由图 4 可知 1# 样品对剪切速率的

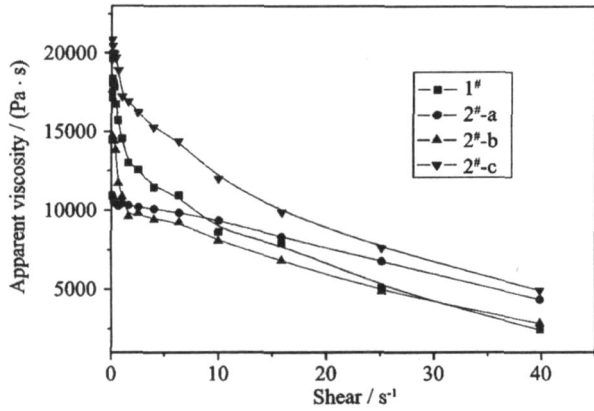


图 4 280 下剪切速率对表观粘度的影响  
Fig. 4 Effect of shear rate on apparent viscosity at 280

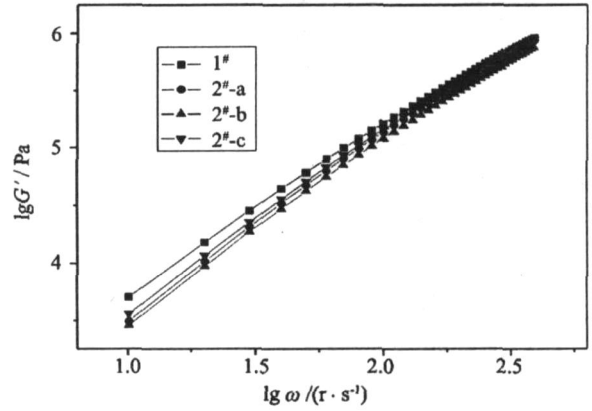


图 5 280 下角频率对复数粘度的影响  
Fig. 5 Effect of frequency on complex viscosity at 280

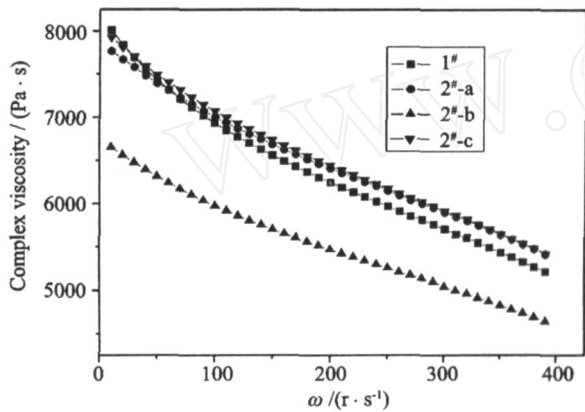


图 6 280 下角频率与储能模量的双对数图  
Fig. 6 Double log plot of frequency and storage modulus at 280

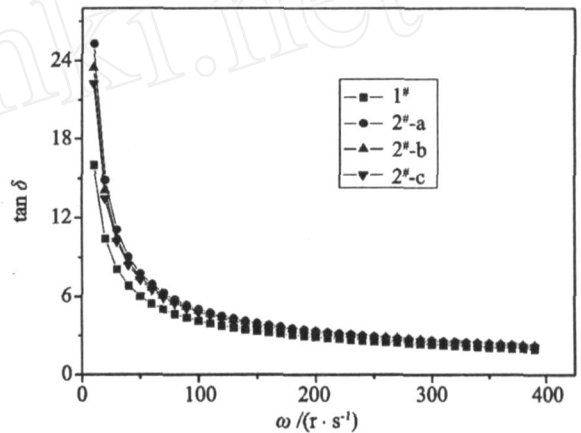


图 7 280 下角频率对损耗角正切的影响  
Fig. 7 Effect of frequency on loss angle at 280

敏感性要比 2# 的 a、b、c 3 个样品大,说明 1# 样品分子量分布比 2# 的 a、b、c 3 个样品分布宽.由 1# 样品在低剪切速率下的表观粘度较大,可认为虽然 1# 样品分子量分布较宽,但它仍具有相当数量的高分子量部分存在,使其流动性能得到改善,同时又可以保证瓶子的力学性能.

因而 2# 的 a、b、c 3 个样品流动性较 1# 样品差,在注塑过程中极易造成应力残留.图 3、4 可知 2# 的 c 样品,还有极高分子量的存在.在同样注塑温度下 2# 的 c 样品可能未熔融完全,在吹塑过程中极易成为晶核,使得瓶身某部分结晶偏快,从而形成上述瓶壁与瓶底结晶分布不均.并且在吹拉过程中结晶带来的收缩将导致应力集中加强,所以在应力开裂试验中 2# 的 c 样品比 1# 样品耐应力开裂时间短.

2.2.2 PET 瓶片的动态流变性能

由图 5 可知 PET 瓶片的复数粘度随着角频率的升高而下降,表现出切力变稀行为,与稳态的表观粘度随剪切速率增加而下降一致.

储能模量是材料弹性的量度,表明材料储存能量多少与材料的分子量分布有关<sup>[12]</sup>.研究表明,lg G' ~ lg ω 主曲线平台区的长度和松弛区终止区的宽度与分子量分布有良好的函数关系,因此,可以从平台区和终止区获得分子量及分子量分布信息<sup>[13-14]</sup>.从图 6 可知 1# 样品与 2# 样品相比在 lg G' ~ lg ω 曲线中斜率比较小,宽度比较大,表明 1# 样品的分子量分布较宽,同时 1# 样品在曲线图中的模量比 2# 的 a、b、c 3 个样品的模量大,也说明 1# 样品的分子量和熔体的弹性都比较大.

损耗角正切为损耗模量和储能模量的比值.通常认为损耗角正切越小,熔体中弹性对复数模量的贡献越大,而粘性的贡献较小.由图 7 可看出 2# 样品的损耗角正切值比较大,且不同特性粘数 3 个样的损耗角正切值基本重合,表现出较大的粘性.由于粘性较大,分子链的解取向困难.2# 样品比 1# 样品粘性大,在吹塑过程中双轴取向中 2# 样品比 1# 样品分子链解取向更困难,更易造成应力残留在成品瓶中.在应力开裂试

验中,这些残留的应力成为应力集中点,所以2#样品瓶耐应力开裂能力较1#样品瓶差。

### 3 结 论

(1)不同牌号的PET树脂,吹塑成品瓶后,瓶中的结晶分布不同。2#样品比1#样品的PET碳酸瓶各部位结晶分布不均,易形成应力集中,从而耐应力开裂较差。

(2)用稳态流变法分析PET碳酸瓶树脂的流变性能,2#样品树脂比1#样品树脂分子量分布窄,在注塑中流动取向困难,易造成应力残留;2#样品还有极高分子量的存在,在注塑过程中可能未熔融完全成为晶核,从而形成上述瓶壁与瓶底结晶分布不均,且在吹拉过程中结晶带来的收缩将导致应力集中加强。

(3)用动态流变法进一步分析PET碳酸瓶树脂的内部结构,由1#样品与2#样品相比在 $\lg G \sim \lg$ 曲线中斜率比较小,宽度比较大,表明1#样品的分子量分布较宽;2#样品的损耗角正切值比较大,表现出较强的粘性,在注塑过程中易造成应力残留,从而制成成品瓶耐应力开裂较差。

#### 参考文献:

- [1] 吴剑南.我国聚酯工业的发展现状和前景分析[J].合成纤维工业,2004,27(5):26-28.
- [2] 沈华.瓶用聚酯应用前景展望[J].聚酯工业,2004,17(1):13-15.
- [3] Mir-Young Lyu, Youlee Pae. Bottom design of carbonated soft drink Poly(ethylene terephthalate) bottle to prevent

- solvent cracking[J].Journal of Applied Polymer Science, 2003,88:1145-1152.
- [4] 高魏霞.PET瓶应力开裂原因的探讨及预防[J].包装工程,2005,26(5):40-42.
- [5] 任夕娟,翁红年,孟家明,等.固相聚合PET及饮料瓶的热性能研究[J].合成技术及应用,1998,13(1):13-17.
- [6] 卓俊谦.聚酯瓶应力开裂解决方法[J].聚酯工业,2005,18(2):40-42.
- [7] 王华山,吴崇峰,高雨茁,等.PET瓶的常见质量缺陷分析[J].中国塑料,2001,15(4):44-47.
- [8] 孟家明,高仪祥,顾从英,等.聚酯饮料瓶结晶与取向研究[J].合成技术及应用,1998,13(1):7-12.
- [9] Tracey Hanley, David Sutton, David Cooken, et al. Molecular morphology of petaloid bases of PET bottles: a small-angle X-ray scattering study[J].Journal of Applied Polymer Science, 2006,99:3328.
- [10] 崔宁,原玲,王月,等.对聚酯切片流变行为的研究[J].纺织科学研究,2002(3):36-40.
- [11] 陈稀,黄海波,倪宜平,等.由聚丙烯熔体的流变行为测定其分子量分布[J].合成纤维工业,1994,17(4):10-16.
- [12] Bernard Costello. Use of rheology to determine the molecular weight distribution of polymers [J]. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 2005,13:1-5.
- [13] 倪如青,陈稀,余木火.由聚合物熔体的动态流变学性质测定分子量分布[J].合成纤维,1993(5):37-44.
- [14] Han C D. Correlation of the first normal stress difference with shear stress and of the storage modulus with loss modulus for homopolymers[J].Journal of Applied Polymer Science,1986,32:3809-3817.

## Study of Poly(Ethylene Terephthalate) Carbonated Soft Drinks Bottles Crystallization and Rheological Properties

LIN Jin-ping, ZHANG Chao, CHEN Jian-sui, LIN Guo-liang\*

(Department of Material Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Poly(ethylene terephthalate) (PET) carbonated soft drinks (CSDs) bottles are easy to have a crack problem. In order to study the causes of crack problem, this article investigated two different kinds of PET resins and their bottles. The polarizing microscope (POM) showed the crystallite distribution of CSD PET bottles were not even, which was easy to cause the stress concentration and would reduce the cracking resistance. Dynamic and steady shear rheological measurements were carried out to examine the rheological properties on parallel plate rheometer. The results showed PET resin with low molecular weight distribution and high viscosity was hard to orient during processing, which caused the stress left easily. PET resin with high molecular weight was hard to melt and the hard melting moleculars may become the nucleation of crystallization in injection. All of these could reduce the cracking resistance of CSD PET bottles.

**Key words:** PET carbonated soft drinks bottles; crystallization; rheological properties; stress crack