

引用格式: 冯尔鹏, 武生虎, 王晓毅, 等. $\text{SiO}_x/\text{TPGDA}/\text{SiO}_x$ “三明治”结构型高阻隔薄膜构建及其水氧阻隔性能[J]. 航空材料学报, 2026, 46(2): 69-80.

FENG Erpeng, WU Shenghu, WANG Xiaoyi, et al. Construction and performance of high barrier films with $\text{SiO}_x/\text{TPGDA}/\text{SiO}_x$ “sandwich” structure for water-oxygen barrier properties[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(2): 69-80.

$\text{SiO}_x/\text{TPGDA}/\text{SiO}_x$ “三明治”结构型高阻隔薄膜构建及其水氧阻隔性能

冯尔鹏, 武生虎*, 王晓毅, 何延春, 曹生珠, 牟先凯,
王虎, 王兰喜, 董茂进, 丁磊

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理全国重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 采用卷对卷等离子化学气相沉积(roll-to-roll plasma chemical vapor deposition, roll-to-roll PECVD)、卷对卷蒸发镀膜技术(roll-to-roll evaporation coating technology)制备 $\text{SiO}_x/\text{TPGDA}/\text{SiO}_x$ “三明治”结构型叠层薄膜, 使用硅烷偶联剂及离子源表面活化提高无机层 SiO_x 与有机层 TPGDA 之间的界面结合力, 研究叠层薄膜的制备技术及其力学性能、阻隔性能及光学性能。结果表明: $\text{SiO}_x/\text{TPGDA}/\text{SiO}_x$ “三明治”结构型阻隔膜纵向拉断力 F_{IL} 为 174.17 N, 应变 ε_{L} 为 112%, 横向拉断力 F_{IH} 及应变 ε_{H} 分别为 159.86 N 与 135%。阻隔膜水蒸气透过率低至 $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$, 经过双“85”实验后仍保持较好的阻水性能, 并且阻隔膜透光率及雾度分别达 89.2% 和 1.05%, 在未来空间站食品包装储存、太阳能电池板封装, 导弹弹药中敏感材料防潮及雷达红外遥感中精密部件防潮等航空航天军事领域有潜在的应用前景。

关键词: 连续卷绕; 叠层薄膜; SiO_x ; TPGDA; 阻水性; 阻氧性; 力学性能; 透光性

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000205

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2024.000205

中图分类号: TB32

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)02-0069-12

Construction and performance of high barrier films with $\text{SiO}_x/\text{TPGDA}/\text{SiO}_x$ “sandwich” structure for water-oxygen barrier properties

FENG Erpeng, WU Shenghu*, WANG Xiaoyi, HE Yanchun, CAO Shengzhu, MOU Xiankai,
WANG Hu, WANG Lanxi, DONG Maojin, DING Lei

(National Key Laboratory on Vacuum Technology and Physics, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract: $\text{SiO}_x/\text{TPGDA}/\text{SiO}_x$ sandwiched films are fabricated by roll-to-roll plasma vapor deposition (roll-to-roll PECVD) and roll-to-roll evaporation coating technology. Silane coupling agent and ion source treatment for surface activation are employed to enhance the interface bonding force between the inorganic layer SiO_x and the organic layer TPGDA. The preparation technology, mechanical properties, barrier properties and optical properties of laminated films are investigated. The results indicate that the longitudinal breaking force F_{IL} and strain ε_{L} of $\text{SiO}_x/\text{TPGDA}/\text{SiO}_x$ “sandwich” structural barrier film are 174.17 N and 112%, respectively, and the transverse breaking force F_{IH} and strain ε_{H} are 159.86 N and 135%, respectively. The water vapor transmission rate of the barrier film is as low as $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$, and it still maintained good water resistance performance after the double “85” experiment. Moreover, the light transmittance and haze of the barrier film are 89.2% and 1.05%, respectively. This technology holds promising application potential in aerospace and military sectors, including but not limited to: future space station food packaging and storage, encapsulation of solar panels, moisture-proofing of sensitive materials in missiles and ammunition, as well as protection of precision components in radar and infrared remote sensing systems against humidity.

Key words: roll-to-roll; laminated film; SiO_x ; TPGDA; water resistance; oxygen inhibition; mechanical property; light transmittance

高阻隔膜是对分子量较低的化学物质如气体、有机化合物具有较低渗透特性的材料。常用水蒸气透过率(water vapor transmission rate, WVTR)、氧气透过率(oxygen transmission rate, OTR)等指标来衡量阻隔膜的质量^[1]。目前,高阻隔膜主要应用于有机发光半导体(organic light-emitting diode, OLED)显示屏、量子点(quantum dot, QDOT)材料、有机薄膜太阳能电池(organic photovoltaics, OPVs)、真空绝热板(vacuum insulation panel, VIP)及食品药品的封装领域。

OLED显示屏、电子纸等智能产品的更新迭代,对其内部功能材料的封装技术提出空前的挑战^[2]。其产品内部大多数有机功能材料对环境中的氧气、水蒸气及灰尘较敏感,为了保证其使用寿命达到10000 h,封装阻隔膜的透水率(WVTR)要低于 $10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ^[3-6]。量子点材料对水氧及化学试剂的抗性较差,当量子点暴露在大气、水蒸气中时,量子点发光性能会迅速下降,因此需要对量子点进行封装,其水蒸气阻隔性能要求小于 $10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ^[7]。OPVs直接暴露在大气环境下时,其电极材料、有机聚合物等功能材料易受空气中水蒸气、氧气的影响而快速失效,其水蒸气阻隔性能要求小于 $10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ^[8]。食品、药品包装目的是保护食品、药品不受外来生物、化学和物理等因素的破坏,维持质量稳定,其阻水性能要求小于 $10^{-1} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ^[9]。

无机薄膜如 SiO_x 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 等已经被广泛用于电子产品的封装^[10-12]。Kwon等^[13]使用等离子体增强原子层沉积(plasma enhanced atomic layer deposition, PEALD)沉积30 nm Al_2O_3 作为无机阻隔膜进行OLED封装,能够有效保护OLED显示器,使OLED显示器在持续点亮363天后,依然可以正常工作。然而,无机薄膜材料固有的脆性,在受到重复应力、应变及连续弯曲时,容易出现针孔、裂纹及封装界面脱离等问题,使得封装效果欠佳^[14]。

有机薄膜具有优异的理化稳定性、耐磨性、耐候性、耐腐蚀、耐辐射及低表面能等特性,已被广泛应用于航空航天、电子与芯片、化工建筑及医疗卫生等领域^[15-16]。双官能团甲基丙烯酸酯是一种典型的高分子类单体,其固化速度快、交联密度高、体积收缩小、黏度低,常作为前驱体制成聚丙烯酸酯薄膜,此种聚合物薄膜具有透明性好、低

毒、耐候性、抗氧化性、阻水性、防紫外老化性等优点,在众多领域有广泛应用^[17-18]。例如Guo等^[19]利用喷涂法在玻璃基板上制备具有机械稳定性的超疏水聚丙烯酸酯薄膜,且薄膜具有良好的化学稳定性和高透明度,在光学器件、太阳能电池面板等领域具有广泛应用前景。聚丙烯酸酯是一种非晶态聚合物,研究表明,其官能团能够通过自反应或与其他添加剂反应,形成交联网状结构,限制氧气、水蒸气等渗透^[20-23]。Zhong等^[24]采用Desmodur L75和Erisys Ga240两种固化剂,在PET基底表面利用涂布法制备不同功能单体的聚丙烯酸酯薄膜,研究其氧气透过性能,结果表明羧酸脱水产生的酸酐基团提高聚丙烯酸酯薄膜的阻氧性,与原始PET基底相比,阻氧性提高了68%。

近年来,有机/无机多层复合膜材料作为阻隔层受到广泛关注,有机物的引入不但能阻止缺陷在无机层中贯穿式生长,而且为后续无机层沉积提供平整表面,被证实是实现高水汽阻隔性能的有效手段。有机/无机薄膜封装是最初由美国Vitex Systems公司设计开发的一种阻隔性能优异的封装方式^[25]。Weaver等^[26]利用真空闪蒸技术,将丙烯酸酯单体蒸发至厚度为175 μm 的PET基底上,利用紫外光固化形成高度交联的聚丙烯酸酯薄膜,随后在原子级平坦的聚合物薄膜上沉积一层厚度为30 nm的 Al_2O_3 ,充当水氧屏障层。通过重复交替沉积,聚合物层耦合无机层中的缺陷、针孔,提高封装性能。Kwon等^[27]制备 Al_2O_3 /硅聚合物结构的高度防水、柔性的无机/有机叠层薄膜,研究发现,无机层 Al_2O_3 主要起阻水作用,微米厚的有机功能层主要起延长渗透路径及有效平坦化无机层表面的作用。基于此,本工作设计一种 SiO_x /TPGDA/ SiO_x “三明治”结构型高阻隔封装薄膜,并研究“三明治”结构 SiO_x /TPGDA/ SiO_x 薄膜的阻隔性能、机械和化学稳定性、阻水和氧性能以及光学性能,为未来空间站食品包装储存、导弹弹药中敏感材料及雷达红外遥感中精密部件防潮封装技术奠定一定的研究基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),分子式

C₁₅H₂₄O₆, 密度 1.030 g/cm³, 上海引昌新材料有限公司; 二苯基(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(TPO-L), 分子式 C₂₂H₂₁O₂P, 上海引昌新材料有限公司; 基膜 PET, 浙江长宇新材料股份有限公司; 氮气(N₂), 纯度 99.99%, 洛阳国磊气体有限公司; 氩气(Ar), 纯度 99.99%, 洛阳国磊气体有限公司; 乙醇, 99.999%, 洛阳化学药剂有限公司; 醋酸, 99.99%, 上海化学试剂有限公司; γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570), 分子式 C₁₀H₂₀O₅Si, 江苏亚强材料有限公司; 六甲基二硅氧烷(HMDSO), 江苏亚强材料有限公司。

采用 Form Talysurf PGI NOVUS 系列的表面轮廓仪测试基底表面状态; 采用 Sigma360 场发射扫描电子显微镜表征阻隔膜的表面形貌; 采用 VERO 型原子力显微镜测试阻隔膜表面粗糙度和表面缺陷分布; 采用 AQUATRAN MODEL 2 测试透水透氧性能。采用 C610M 型智能电子拉力试验机测试阻隔膜的力学性能; 采用彩谱 TH-100 雾度计测试雾度; 采用 VISTA 色度仪测试透光率。

1.2 实验方法

1.2.1 SiO_x 无机层的制备

采用 80 mL/min 氧气和 800 mL/min 六甲基二硅氧烷作为工艺气体, 使用如图 1 所示的卷绕式 PECVD 镀膜系统沉积 SiO_x 无机层薄膜, 沉积过程中真空度为 2.4×10^{-3} Pa, 中频电源功率为 5 kW, 电源频率为 60 kHz, 卷绕速度为 0.5 m/min, 镀膜辊温度为 10 °C, 膜层内张力为 60 N。

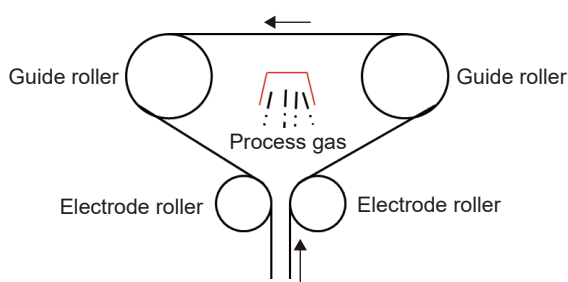


图 1 卷绕 PECVD 制备 SiO_x 无机层示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of SiO_x inorganic layer by roll-to-roll PECVD

1.2.2 硅烷偶联剂 KH570 液膜的制备

量取 20 mL 的 KH570 溶液、60 mL 的无水乙醇、20 mL 的醋酸溶液, 均匀混合后放置于恒速磁力搅拌仪上 30 °C 下以 500 r/min 的速率搅拌 60 min, 使偶联剂 KH570 完全发生醇解反应。将制备的偶联剂 KH570 溶液加入图 2 所示的设备中, 进行硅烷偶联剂液膜的制备, 制备参数: 将真空度抽至

2.3×10^{-1} Pa, 设定膜层张力为 60 N, 以 1 mL/min 的偶联剂进给速率、1 m/min 的膜速进行偶联剂膜层的制备, 其中蒸发温度为 120 °C, 超声雾化功率为 4 W。

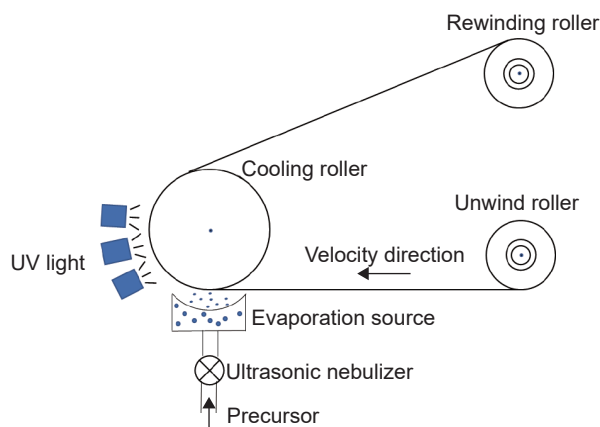


图 2 Roll-to-roll 蒸发镀膜设备原理图

Fig. 2 Schematic diagram of roll-to-roll evaporative coating equipment

1.2.3 TPGDA 有机层的制备

量取 TPGDA 和光引发剂(TPO-L)两种液态前驱体混合, 质量比为 85:1, 混合过程中使用玻璃棒连续搅拌, 静置待用。根据图 2 所示的 roll-to-roll 蒸发镀膜设备原理图, 穿绕需镀制的膜层后建立 60 N 的面内张力, 确保基膜平整无褶皱。系统抽真空至 3.0×10^{-1} Pa, 设置紫外光源功率占比为 60%, 超声雾化功率为 6 W, 蒸发源温度匀速升至 240 °C, 设定走膜速度为 1 m/min, 单体通量为 1 mL/min 后, 进行连续卷绕镀膜。其中, 紫外光吸收波长为 385 nm。

2 结果与分析

2.1 基底表面状态分析

基底表面状态对制备薄膜的均匀性、附着性及膜层内应力都具有显著的影响。基底的洁净度对薄膜生长至关重要, 表面洁净更利于前驱体分子、原子簇在基底上迁移。在实验中发现, 基底表面有过多的污染物, 薄膜更容易在污染物周围成核生长, 且在污染物周围出现显著的应力集中, 导致薄膜在温湿度变化时发生崩裂现象。

选取 50 μ m 厚 PET 膜作为 SiO_x/TPGDA/SiO_x 阻隔薄膜的基底。PET 基底是一种良好的惰性衬底, 表面光滑, 无过多的悬挂键, 前驱体分子簇容易在其表面迁移, 形成能较小。为了确认镀膜基底的表面状态, 采用表面轮廓仪对 PET 基底表面进行表征分析, 结果如图 3 所示。由图 3(a)可知, PET 基

底表面平坦光滑,无过大的起伏及凸起。图3(b)、(c)是PET基底的表面形貌二维高度图及局部放大图,可以看出,PET基底表面起伏较小,表面平坦,从表面放大图中可以观察到局部的异常突起,这是由PET薄膜表面静电吸附的颗粒物所致。

图3(d)、(e)是PET基底表面的轮廓振幅分析,由图3(e)可知,PET表面的振幅高度差大约在10 nm以内,表明PET基底表面状态良好,前驱体分子迁移势垒较低,容易在其表面制备性能良好的无机层薄膜。

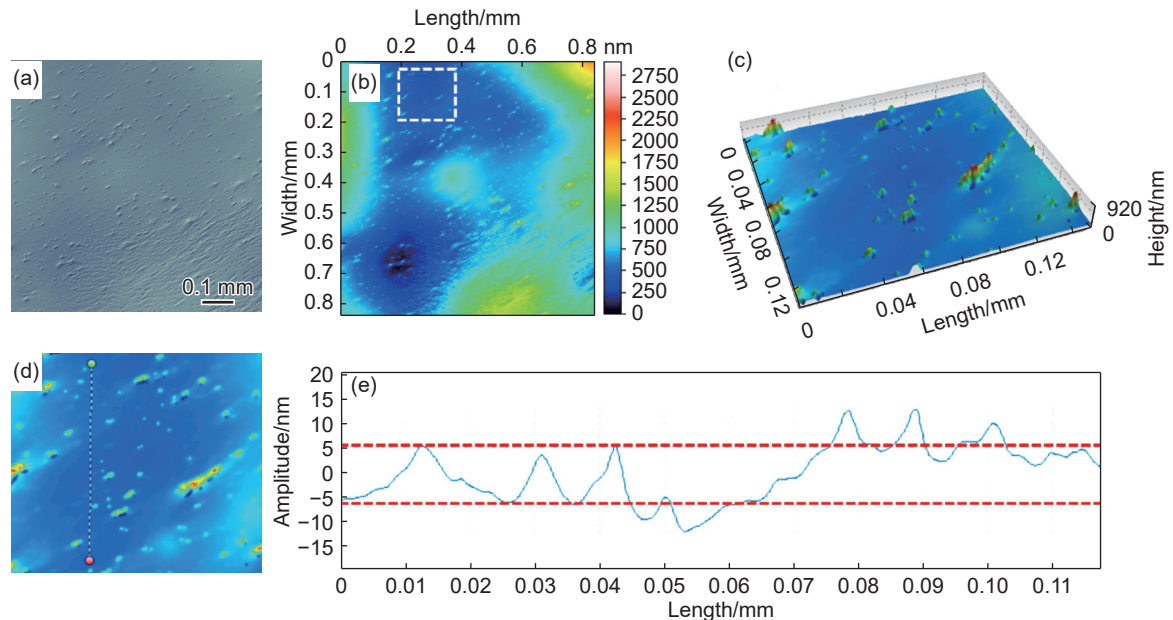


图3 PET基底表面状态分析 (a)PET基底表面形貌;(b)PET基底表面形貌的二维高度图
(c)PET基底局部放大三维表面形貌;(d)提取轮廓线示意图;(e)提取轮廓线振幅曲线

Fig. 3 Analysis of the surface state of PET substrate (a) surface morphology of PET substrate; (b) 2D height map of surface morphology of PET substrate; (c) 3D surface morphology of local magnification of PET substrate; (d) schematic diagram of extracting contour lines; (e) amplitude curves of extracting contour line

2.2 薄膜表面形貌分析

采用扫描电子显微镜对无机层 SiO_x 薄膜和有机层 TPGDA 薄膜进行表面形貌分析,结果如图4所示。由图4(a)可知,无机层 SiO_x 薄膜表面光滑平整,无裂纹产生,无机层 SiO_x 在 $\text{SiO}_x/\text{TPGDA}/\text{SiO}_x$ “三明治”结构型高阻隔薄膜中起主要的阻水蒸气、氧气的作用。裂纹、针孔均是水氧透过的主要通道,在镀膜时由于温度及环境中湿度变化引起的裂纹常导致阻隔膜功能失效。图4(a)中无机层表面无明显的针孔与裂纹, SiO_x 薄膜表面较为平整和光滑,表面的硅氧粒子排布紧密规则,填补和修复了PET薄膜表面的缺陷,气体分子的渗透通道被延长甚至切断,薄膜的阻隔性能得到提升。图4(b)是 SiO_x 无机层截面形貌,由图可知薄膜厚度大约为 $2.5 \mu\text{m}$,且无机层薄膜厚度均匀。无机层截面是利用液氮冷冻脆断技术制备而成,由图4(b)可知,膜层即使经过了巨大温差变化, SiO_x 无机层仍牢固附着在PET基材表面,表明无机层与基底PET之间的界面附着力优异。

图4(c)是有机层 TPGDA 表面形貌,有机层在制备过程中采用 TPGDA 有机溶剂,通过超声雾化技术将其雾化成微米级别的小液滴,喷涂在无机层 SiO_x 表面,通过紫外光固化形成有机层,由于 TPGDA 有机溶液具有流动性,其在 SiO_x 表面流动后,填补了无机层表面微小的针孔、裂纹,进一步增加了阻隔膜的阻水阻氧性能。此外,由于有机物均由长短不一的高分子链构成,在紫外光下通过光固化反应形成一体,因此固化后的有机层表面光滑平整,如图4(c)所示。图4(d)为 $\text{SiO}_x/\text{TPGDA}$ 叠层界面形貌,由图可知无机层 SiO_x 与有机层 TPGDA 之间界面附着力较好,为了分析界面之间是否形成化学键连接,对样品进行了红外光谱分析,如图5所示, 1012 cm^{-1} 和 1091 cm^{-1} 对应 $\text{Si}-\text{O}$ 键的形成,再次证明无机层 SiO_x 中的 Si 元素与有机层 TPGDA 中 O 元素形成了 $\text{Si}-\text{O}$ 化学键,显著提高无机层与有机层之间的界面附着力。同时,在 2900 cm^{-1} 处出现了 CH_3 伸缩峰且强度远低于在 1012 cm^{-1} 和 1091 cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 特征吸收振动

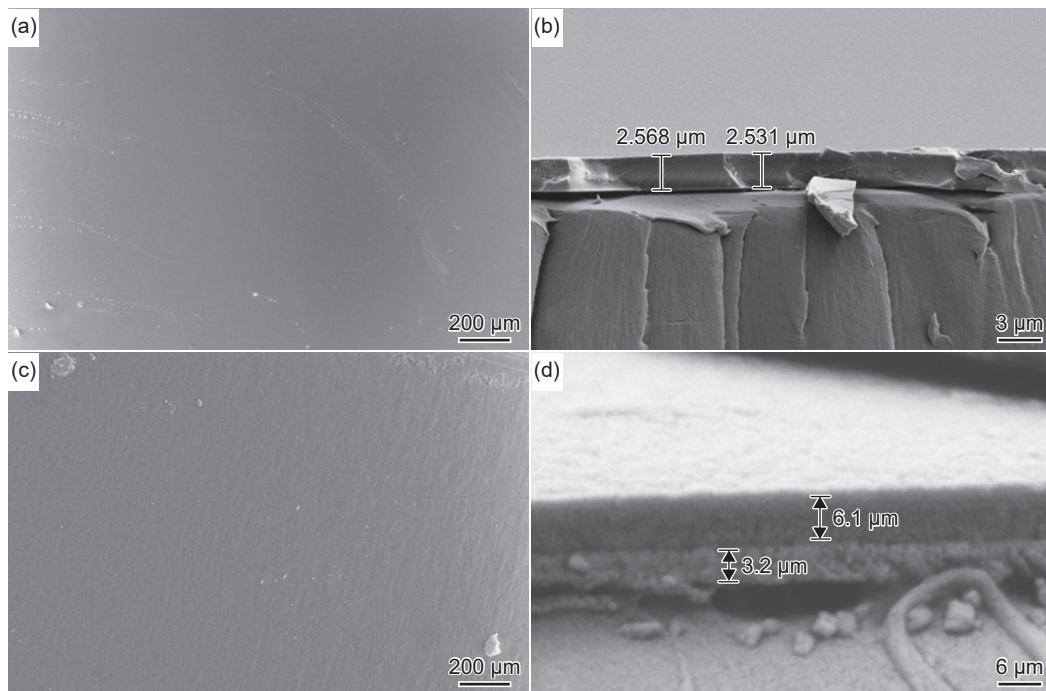


图 4 SiO_x 表面 TPGDA 有机层扫描电镜表征 (a) SiO_x 无机层表面形貌; (b) SiO_x 无机层截面形貌; (c) TPGDA 有机层表面形貌; (d) SiO_x/TPGDA 叠层界面形貌

Fig. 4 Scanning electron microscopy characterization of TPGDA organic layer on SiO_x surface (a) surface morphology of SiO_x inorganic layer; (b) cross-section morphology of SiO_x inorganic layer; (c) surface morphology of TPGDA organic layer; (d) interface morphology of SiO_x/TPGDA laminated layer

峰, 表明沉积形成的薄膜主要成分为氧化硅但含有碳氢化合物杂质。

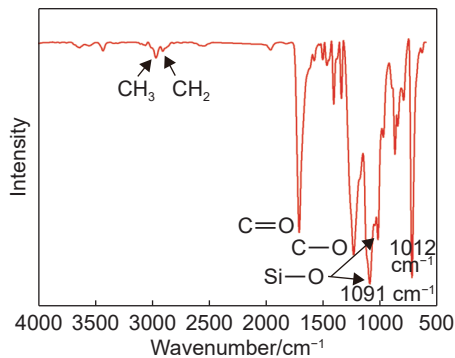


图 5 SiO_x/TPGDA 叠层样品红外光谱分析
Fig. 5 Infrared spectrum analysis of SiO_x/TPGDA laminated samples

为了进一步分析无机层与有机层表面形貌状态, 采用原子力显微镜分别表征无机层与有机层的表面形貌, 表面形貌图如图 6 所示。由图 6(a) 可知, 无机层表面在微观状态下仍存在孔洞与微裂纹, 这与无机层本身的性质有关, SiO_x 无机薄膜具有一定的脆性, 在受到重复应力、应变时, 容易出现针孔、裂纹及封装界面脱离等缺陷。此外, 无机薄膜在高温下容易形成晶体, 产生晶界, 为水蒸气等气体提供传输通道。在无机层表面制备一层

TPGDA 有机层后, 由图 6(b) 可知, 可显著减少膜层表面的裂纹、针孔等缺陷, 提高了阻隔膜的阻水阻氧性能。

为了验证“三明治”型 SiO_x/TPGDA/SiO_x 叠层阻隔膜结构形貌和具体组成分析, 对叠层阻隔膜的截面进行扫描电子显微镜及能谱分析, 结果如图 7 所示。图 7(a) 为“三明治”结构 SiO_x/TPGDA/SiO_x 叠层阻隔膜截面形貌, 由图可知 SiO_x 无机层厚度在 2.5 μm 左右, 有机层 TPGDA 厚度在 6 μm 左右。图 7(b)~(d) 为“三明治” SiO_x/TPGDA/SiO_x 叠层阻隔膜的截面成分分析。图 7(d) 为 SiO_x/TPGDA/SiO_x 截面中元素能谱分析, C 元素在截面中均匀分布, 主要来源有机层 TPGDA 中, O 元素主要来源有机层 TPGDA 和无机层 SiO_x, Si 元素主要来源无机层 SiO_x。

为了进一步确定无机层 SiO_x 的成分, 对无机层 SiO_x 进行 XPS 分析, 结果如图 8 所示, 图 8(a) 为样品的全谱分析, 插图为样品中原子分数, 由图可知样品中主要包含 C、O、Si 三种元素。C 元素主要来自 PET 基底, Si 和 O 元素来自无机层 SiO_x, 无机层 SiO_x 中 X 取值约为 3.45。结合能为 284.8 eV 的 C1s 峰来校准 XPS 谱图, 如图 8(b) 所示。图 8(c) 中 532.5 eV 谱峰对应 SiO_x (X≈3.46) 中 Si-O

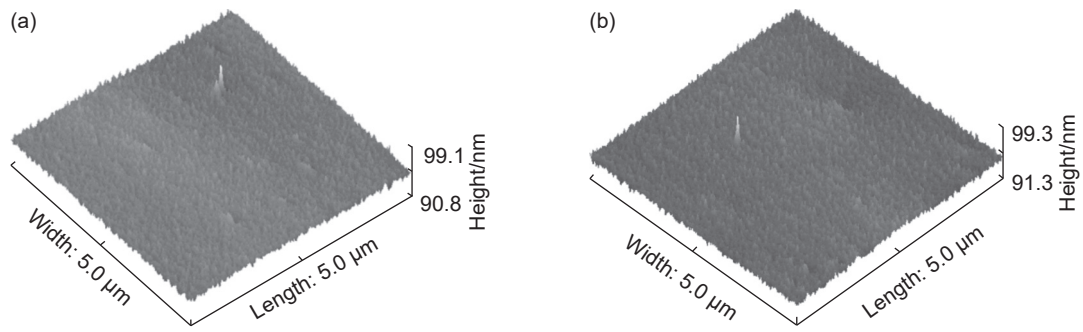


图 6 SiO_x 无机层(a)与 TPGDA 有机层(b)表面原子力显微镜表征

Fig. 6 Atomic force microscopy characterization of the surface of SiO_x inorganic layer (a) and TPGDA organic layer (b)

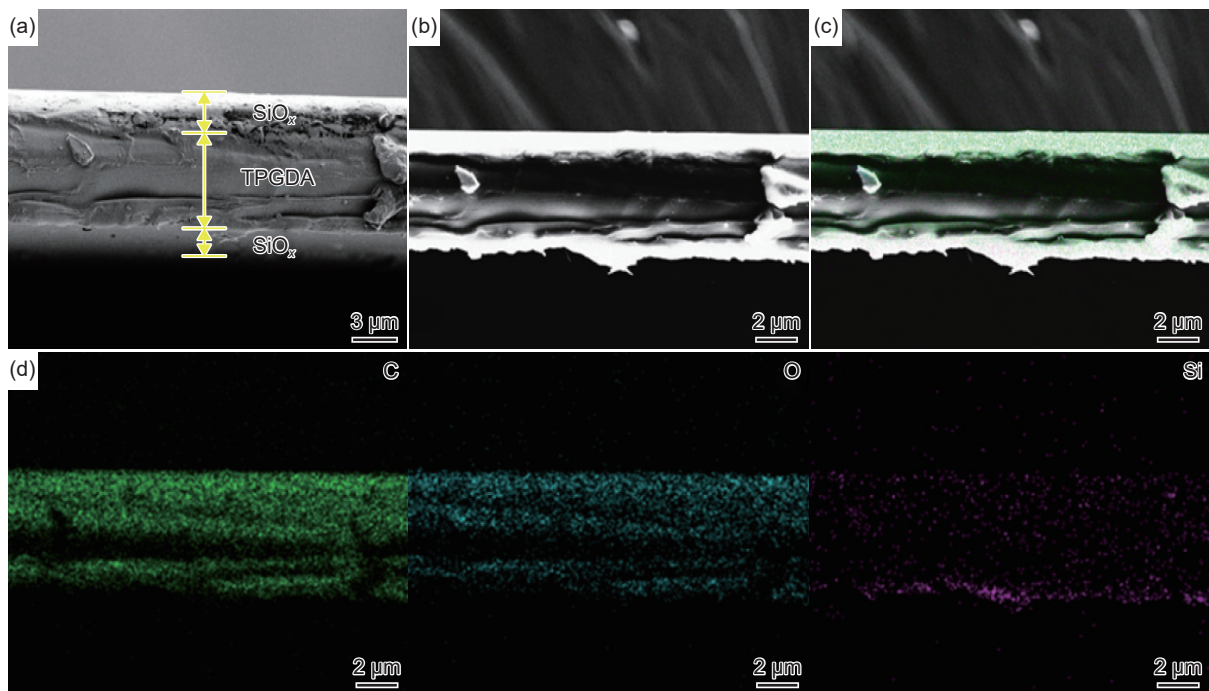


图 7 SiO_x /TPGDA/ SiO_x 三明治阻隔膜的结构形貌和成分分析 (a) “三明治”结构 SiO_x /TPGDA/ SiO_x 叠层阻隔膜截面形貌; (b) 叠层截面形貌; (c) SiO_x /TPGDA/ SiO_x 叠层阻隔膜截面 EDS 全谱; (d) 截面中元素能谱分析;

Fig. 7 Structural morphology and composition analysis of SiO_x /TPGDA/ SiO_x sandwich barrier film (a) cross-sectional morphology of “sandwich” structure SiO_x /TPGDA/ SiO_x stacked barrier film; (b) morphology of stacked cross-section; (c) cross-section EDS full spectrum of SiO_x /TPGDA/ SiO_x stacked barrier film; (d) energy spectrum analysis in the cross-section;

键的形成, 由结合能对照表查询 532.5 eV 对应 SiO_2 化合物的形成, 图 8(d) 中 102.1 eV 谱峰对应无机层 SiO_x ($X \approx 3.45$) 中 Si—O 键的形成。

2.3 离子源表面处理对薄膜阻隔性能的影响

低温等离子体表面处理技术可显著提高 SiO_x 层与有机层 TPGDA 之间的界面结合强度, 这是由于低温等离子体活化处理阶段产生的高能“活化离子”轰击 SiO_x 层表面, 产生清洗及刻蚀作用, 将其表面的杂质颗粒及灰尘清除, 提高 SiO_x 层表面的粗糙度和表面浸润性。表面粗糙度增加使 TPGDA 气态分子与 SiO_x 层形成钩链效应, 增加了 TPGDA 有机层的有效附着面积, 增强无机层

SiO_x 与有机层 TPGDA 之间大的机械啮合作用, 形成“锚固”效应。

然而, 低温等离子体产生的功率大小对阻隔膜的阻隔性能有一定的影响。为了分析低温等离子功率对薄膜阻隔性能的影响, 本工作采用阳极层离子源, 分别用 0.3、0.4、0.5、0.6 kW 的不同功率对无机层 SiO_x 表面进行等离子体表面处理, 处理后在无机层表面制备 TPGDA 有机层。分别用原子力显微镜对不同离子源功率处理后的阻隔膜进行表征, 结果如图 9 所示。通过对比分析可知, 随着离子源功率的增加, 有机层表面的粗糙度变得越来越差, 这是由于离子源功率的增加, 产生的高能离子轰击

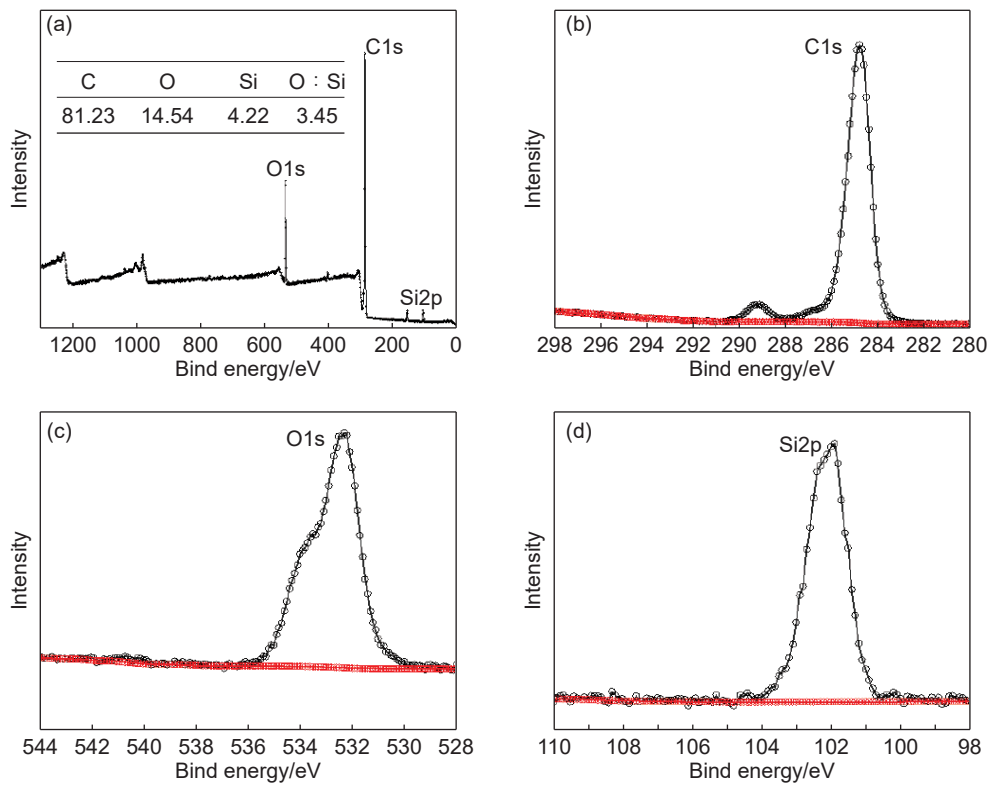


图 8 无机层 SiO_x 的 X 射线光电子能谱分析 (a)无机层 SiO_x 样品的全谱分析; (b)C1s 峰; (c)O1s 峰; (c)Si2p 峰;

Fig. 8 X-ray photoelectron spectroscopy of inorganic layer SiO_x (a) full spectrum analysis of inorganic layer SiO_x; (b) C1s peak; (c) O1s peak; (d) Si2p peak

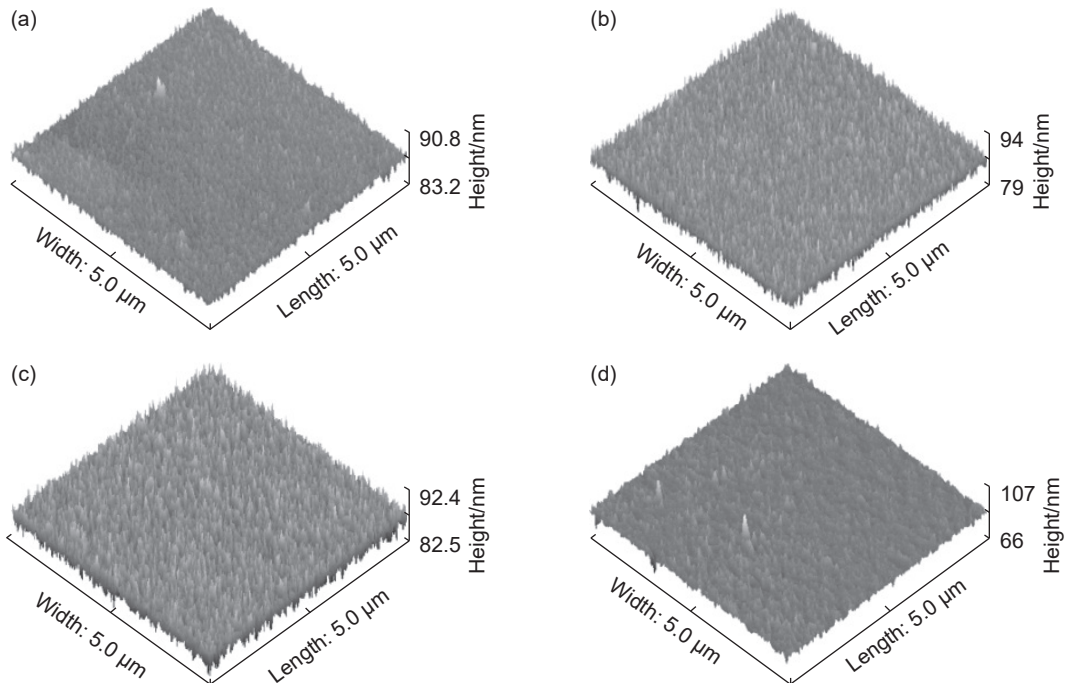


图 9 SiO_x 无机层表面进行不同功率离子源表面处理后镀制有机层原子力显微镜表征 (a)0.3 kW; (b)0.4 kW; (c)0.5 kW; (d)0.6 kW

Fig. 9 Characterization of organic layers by atomic force microscopy after surface treatment of SiO_x inorganic layers using ion sources with different powers (a) 0.3 kW; (b) 0.4 kW; (c) 0.5 kW; (d) 0.6 kW

使得无机层 SiO_x 表面刻蚀严重, 薄膜制备后表面粗糙度增加。

阻隔膜表面粗糙度提高往往是由表面产生微裂纹、凹坑与凸起等因素所致。这些因素是薄膜阻

隔性能降低的关键因素,为了分析离子源功率大小对阻隔性能的影响规律,分别测试 0.3、0.4、0.5、0.6 kW 不同功率下, PET/SiO_x/TPGDA 结构型阻隔膜的水蒸气透过率(WVTR),结果如图 10 所示。通过分析可知,随着离子源功率的不断增大,阻隔膜的阻水性逐渐变差。分析原因可知,大功率离子源产生的高能离子轰击,使得起主要阻隔作用的 SiO_x 层表面产生一定数量的微裂纹及针孔等缺陷,为水分子的传输提供通道。

2.4 薄膜力学性能分析

拉伸力、断裂标称应变及剥离力是评价高阻隔薄膜质量的关键指标。根据阻隔膜最新国家标准 GB/T 40266—2021,如表 1 所示,三层结构的阻隔膜纵向拉伸力大于 30 N,断裂标称应变大于 40%。

利用智能电子拉力试验机以 200 mm/min 的拉伸速度,对厚度为 50 μm、宽度为 15 mm、长度为 150 mm 的高阻隔膜进行纵向、横向拉伸测试,试样夹具间距为 100 mm。在高阻隔膜长度方面,分别间隔 10 cm 取阻隔膜样品 5 组,分别编号为 1、2、3、4、5,进行纵向拉伸实验。在高阻隔膜幅宽方向,分别间隔 10 cm 取阻隔膜样品 4 组,分别编号为 1、2、3、4,进行横向拉伸实验。实验环境参数为:温度 23 ℃,相对湿度为 50%。图 11 和图 12 分别为纵向和横向的应力-应变曲线。根据材料抗拉强度与拉力的计算关系式计算拉伸力,公式见式(1):

$$\sigma = F/S \quad (1)$$

式中: F 为试样拉断时所承受的最大力, N; S 为试样原始横截面积, mm²; σ 为抗拉强度, MPa。

图 11 为样品纵向抗拉强度及应变测试曲线图,由图 11 可知,平均抗拉强度为 232.23 MPa,横截面积为 0.75 mm²,通过计算可知平均纵向拉伸力 F_{1L} 为 174.17 N。此外,通过图 11 所示的应力-应变测试曲线图可知,阻隔膜的平均纵向应变 ε_L 为 112%。同样从图 12 中计算可知,阻隔膜平均横向拉伸力 F_{1H} 及应变 ε_H 分别为 159.86 N 与 135%。其次,由图 11 和图 12 多次拉伸测试结果可知,阻隔膜在幅宽方向及长度方向的力学性能一致性较好。通过以上结果与计算可知, SiO_x/TPGDA/SiO_x “三明治”结构型高阻隔封装薄膜力学性能优异,可广泛适用于食品包装等领域。

2.5 阻水、氧性能分析

水蒸气透过率(WVTR)是影响阻隔膜在食品封装领域应用的关键参数。为了有效提高阻隔性

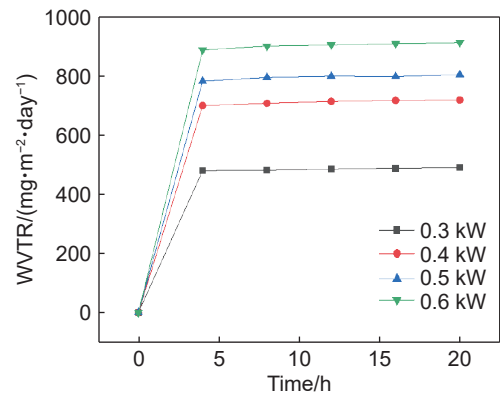


图 10 不同功率离子源表面处理阻隔膜透水性变化趋势
Fig. 10 Trends in the water permeability of barrier films after surface treatment of ion sources with different powers

表 1 阻隔膜力学性能的最新国家标准要求
Table 1 Latest national standard for barrier films

Project	Force direction	Technical indicator (three-tier structure)
Tensile force, F_1 /N	Longitudinal	≥ 30
	Horizontal	≥ 30
Strain, ε /%	Longitudinal	≥ 40
	Horizontal	≥ 40

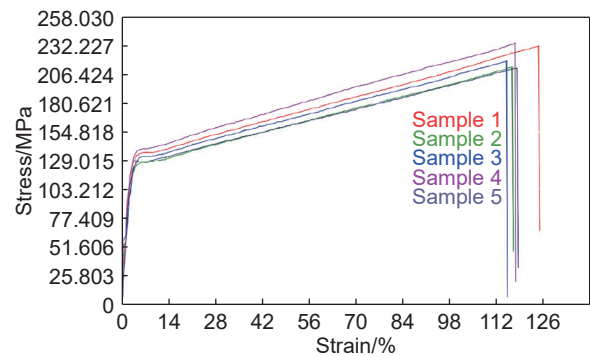


图 11 样品纵向抗拉强度及应变测试曲线图

Fig. 11 Test curves of tensile strength and strain of samples in the longitudinal direction

能,制备基于 50 μm PET 基材的叠层结构阻隔膜,采用 MOCON 透湿仪分别测试 PET 基底、PET+SiO_x 结构、PET+SiO_x+TPGDA 结构、PET+SiO_x+TPGDA+SiO_x 结构阻隔膜的透水性能,测试条件为 35 ℃、90%RH、测试时间为 12 h,测试结果如图 13 所示。从图 13 中水蒸气透过率随时间的变化曲线可知, PET 基底的 WVTR 为 0.55 g·m⁻²·day⁻¹,当沉积一层 2.5 μm SiO_x 后,阻隔膜的水蒸气透过率降低至 0.35 g·m⁻²·day⁻¹。因此, SiO_x 层显著提高薄膜的阻水蒸气能力,这是由于 SiO_x 层是一种

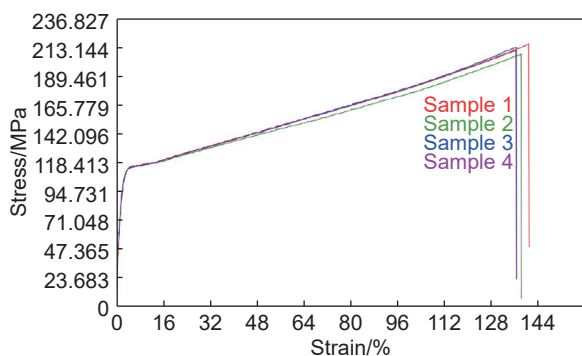


图 12 样品横向抗拉强度及应变测试曲线图

Fig. 12 Test curves of tensile strength and strain of samples in the transverse direction

致密的氧化物薄膜, 相比于 PET 基底大分子链之间的间隙与孔洞, 致密的 SiO_x 无机层显著阻断水分子的传输路线, 有效提高膜层的阻水性能。此外, 水分子在透过 SiO_x 薄膜时与之发生化学反应, 产生羟基, 消耗部分水分子, 产生阻隔效果。然而, 由于薄膜沉积中热力学非平衡状态所导致的微米缺陷及纳米缺陷, 以及薄膜弯曲过程中产生的微裂纹使得仅仅靠单层 SiO_x 无法满足封装薄膜要求。因此, 鉴于有机物的流动性及成膜后表面的光滑性, 在 SiO_x 层表面制备 TPGDA 有机层。在沉积一层 TPGDA 有机层后, 阻隔膜的水蒸气透过率降低至 0.18 g·m⁻²·day⁻¹。分析原因是有机物的流动性填补了无机层 SiO_x 表面的微裂纹及孔洞, 阻绝水蒸气透过的传输路径。此外, 水分子容易溶解于有机层 TPGDA 中, 降低水分子透过的含量。为了更进一步提高阻隔膜的阻水蒸气能力, 在有机层 TPGDA 表面以同样工艺沉积一层 SiO_x, 由图 13 可知, 三明治结构的 PET+SiO_x+TPGDA+SiO_x 水蒸气透过率低至 0.1 g·m⁻²·day⁻¹。

环境实验是考核阻隔膜性能寿命的主要途径之一。对三明治结构 PET+SiO_x+TPGDA+SiO_x 阻隔膜进行 8 h 双“85”实验(85 °C、85% 湿度), 对环境实验前后的阻隔性能进行测试, 测试结果如图 14 所示。测试前透水率为 0.12 g·m⁻²·day⁻¹, 经过双“85”实验, 阻隔膜透水率为 0.27 g·m⁻²·day⁻¹, 阻隔膜阻水性能良好, 有望用于食品包装领域。

氧气透过率(OTR)是食品阻隔膜质量评价的关键指标, 氧气在阻隔膜内部扩散主要遵循菲克定律, 即氧气分子在浓度梯度的驱动下, 通过吸附、溶解、扩散、解吸附, 从高浓度向低浓度渗透。采取无机/有机/无机叠层薄膜, 主要是通过延长气体扩散路径及有机层耦合无机层中的缺陷来提高阻隔性。为了研究叠层薄膜的阻氧性能, 制备基于

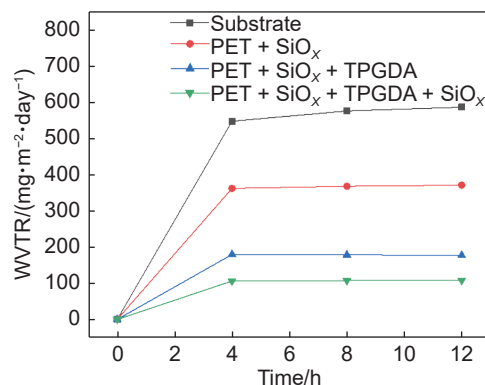


图 13 叠层结构阻隔膜透水性随层数变化趋势图

Fig. 13 Trends of the water permeability of laminated structure barrier films with the number of layers

50 μm PET 基材的叠层结构阻隔膜, 采用 2/28 型透氧仪分别测试 PET 基底、PET+SiO_x 结构、PET+SiO_x+TPGDA 结构、PET+SiO_x+TPGDA+SiO_x 结构阻隔膜的透氧性能, 测试条件为 23 °C、样品面积为 50 cm²、测试时间为 90 h, 测试结果如图 15 所示。由图 15 可知 PET 基底的 OTR 为 7.4 g·m⁻²·day⁻¹, 当沉积一层 SiO_x 后, OTR 为 1.5 g·m⁻²·day⁻¹, 出现显著下降, 这是由于致密的 SiO_x 膜层是阻隔氧气穿透的主要路径。由于 SiO_x 膜的脆性较大, 弯曲等产生的应力容易使膜表面产生裂纹、孔洞等缺陷。因此, 在无机层 SiO_x 表面紫外固化一层有机层 TPGDA, 测试 PET+SiO_x+TPGDA 阻隔膜 OTR 为 1 g·m⁻²·day⁻¹。有机层内部由长短链交错构成, 长短链之间间隙是透氧的关键之处。因此, 透氧性能未得到有效改善。当在有机层表面沉积无机层 SiO_x, 形成 PET+SiO_x+TPGDA+SiO_x 结构时, OTR 低至 0.2 g·m⁻²·day⁻¹, 满足 GB/T 40266—2021 食品包装用氧化物阻隔膜阻氧标准。

2.6 光学性能分析

透光率和雾度是评价阻隔膜性能指标的关键要素。高透光率及低雾度指标在食品包装、电子产品封装等领域均是关键性要求。对不同结构阻隔膜的透光率及雾度指标进行测试, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, PET+SiO_x 结构的阻隔膜透光率为 88.7%, PET+SiO_x+TPGDA 结构的阻隔膜透光率为 90.1%, 分析其原因是 TPGDA 有机层的低折射率增透效果, 提高阻隔膜整体的透光性。三层结构 PET+SiO_x+TPGDA+SiO_x 的透光性能略微下降是由无机层 SiO_x 的折射及散射所导致。雾度是偏离入射光 2.5° 以上的入射光透射光强占总透射光强的百分数, 随着膜层厚度的增加, 阻隔膜的雾度逐渐变大, 但仍在国标要求范围之内。

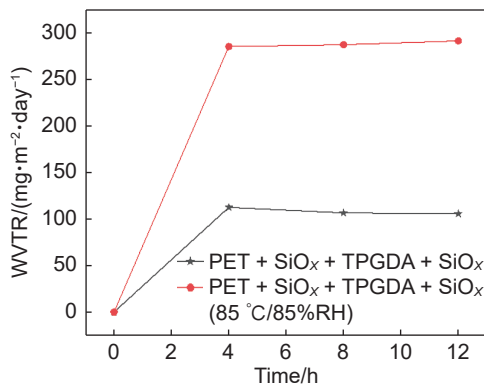


图 14 经 8 h 双“85”实验前后“三明治”叠层结构阻隔膜透水性能

Fig. 14 Permeability of the “sandwich” laminated barrier films before and after the 8 h “double 85” experiment

为了评估膜层整体透光率与雾度的均一性,对 PET+SiO_x+TPGDA 结构的阻隔膜在长度方向分别以等间距 10 cm 测试透光率和雾度,测试结果如表 3 所示,由表 3 可知在长度方向阻隔膜的透光率及雾度指标分别为 90.1%、2.35% 左右,均一性较好。此外,在幅宽方向上,分别等间距 20 cm 测试透光率及雾度,测试结果如表 4 所示,从结果分析可知,在幅宽中心透光率为 90.5%,幅宽左侧及右侧分别为 90.1% 与 90.2%,这是由于阻隔膜厚度不均一,呈现中间厚两边薄的规律,平行光透过膜厚

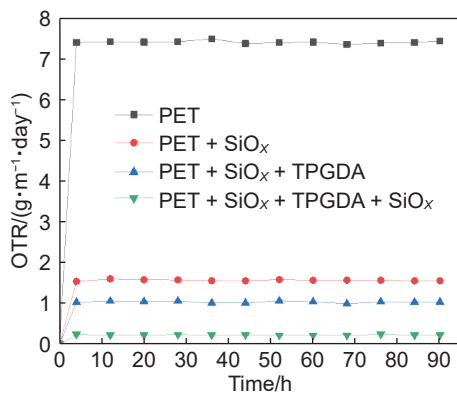


图 15 叠层结构阻隔膜透氧性能随层数变化趋势图

Fig. 15 Trends of the oxygen permeability of laminated structure barrier films with the number of layers

表 2 不同叠层结构阻隔膜透光率与雾度测试结果

Table 2 Test results of light transmittance and haze of barrier films with different laminated structures

Film structure	Transmittance/%	Haze/%
PET+SiO _x	88.7	0.98
PET+ SiO _x +TPGDA	90.1	1.01
PET+ SiO _x +TPGDA+ SiO _x	89.2	1.05

介质的光通量较膜薄位置多。雾度与透光率成反比关系,表 4 中在中间位置雾度最大为 3.23%,这是由于中间位置阻隔膜较厚,光线射入阻隔膜时发生偏离平行光方向的散射光通量较多,导致雾度相对较大。但由于是快速卷绕镀膜,总体来说阻隔膜指标均一性较好。

表 3 PET+SiO_x+TPGDA 膜长度方向的透光率与雾度测试结果

Table 3 Test results of light transmittance and haze of PET+SiO_x+TPGDA barrier film in the length direction of polyacrylate film

Position	Transmittance/%	Haze/%
1 [#] (10 cm)	90.2	2.31
2 [#] (20 cm)	90.1	2.55
3 [#] (30 cm)	90.1	2.21
4 [#] (40 cm)	90.2	2.33

表 4 PET+SiO_x+TPGDA 膜幅宽方向的透光率与雾度测试结果

Table 4 Test results of light transmittance and haze of PET+SiO_x+TPGDA barrier films in the width direction

Position	Transmittance/%	Haze/%
1 [#] (Width center)	90.5	3.23
2 [#] (Left)	90.1	2.01
3 [#] (Right)	90.2	2.00

3 结论

(1) 采用卷绕 PECVD 技术、卷绕有机物蒸发镀膜技术,以 PET 为基底,制备“三明治”结构型 PET+SiO_x+TPGDA+ SiO_x 阻隔薄膜,采用硅烷偶联剂 KH570 充当无机层 SiO_x 和有机层 TPGDA 之间的“桥梁”,显著提高无机层与有机层之间的界面附着力,为后续解决无机层与有机层之间因物相不同导致界面结合强度差提供一定的研究基础。

(2) 无机层表面光滑平整,无裂纹产生,无机层厚度大约为 2.5 μm,且薄膜沉积过程中产生的硅氧离子填补和修复 PET 基底表面的缺陷,提高膜层整体的阻隔性。

(3) 对制备的“三明治”结构型 PET+SiO_x+TPGDA+ SiO_x 阻隔薄膜进行力学性能、阻隔性能及光学性能测试。PET+SiO_x+TPGDA+ SiO_x 阻隔薄膜纵向拉断力为 174.17 N,应变为 112%。横向拉断力及应变分别为 159.86 N 与 135%。阻隔膜水蒸气透过率低至 0.1 g·m⁻²·day⁻¹,经过双“85”实

验后仍保持较好的阻水性能,并且阻隔膜透光率及雾度分别达 89.2% 和 1.05%,在未来空间站食品包装储存、太阳能电池板封装,导弹弹药中敏感材料防潮及雷达红外遥感中精密部件防潮等航空航天军事领域有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] 陈星宇,何柏桐,贺涛,等.超高阻隔膜进展评述[J].材料科学,2022,12(5):481-499.
CHEN X Y, HE B T, HE T, et al. Review on the development of ultra-high barrier films[J]. *Material Sciences*, 2022, 12(5): 481-499.
- [2] YANG S Y, PARK J, KIM Y S, et al. Polyelectrolyte/graphene oxide barrier film for flexible OLED[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(10): 7795-7799.
- [3] LEE J, HAN T H, PARK M H, et al. Synergetic electrode architecture for efficient graphene-based flexible organic light-emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 11791.
- [4] KWON J H, JEON Y, CHOI S, et al. Functional design of highly robust and flexible thin-film encapsulation composed of quasi-perfect sublayers for transparent, flexible displays[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(50): 43983-43992.
- [5] KWONG R C, NUGENT M R, MICHALSKI L, et al. High operational stability of electrophosphorescent devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(1): 162-164.
- [6] LEE S M, KWON J H, KWON S, et al. A review of flexible OLEDs toward highly durable unusual displays[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices* 2017, 64(5): 1922-1931.
- [7] 秦丽丽,冯煜东,董茂进,等.量子点膜用高阻隔膜制备技术研究进展[J].表面工程与再制造,2021,21(1): 23-28.
QIN L L, FENG Y D, DONG M J, et al. Research progress on preparation technology of high resistance membrane for quantum dot film[J] *Surface Engineering & Remanufacturing*, 2021, 21(1): 23-28.
- [8] 冯尔鹏,董茂进,韩仙虎,等.用于柔性电子器件的有机/无机薄膜封装技术研究进展[J].表面技术,2024,53(3): 101-112.
FENG E P, DONG M J, HAN X H, et al. Research progress of organic/inorganic thin film packaging technology for flexible electronic devices[J] *Surface Technology*, 2024, 53(3): 101-112.
- [9] 范强,鲁远航.浅谈高阻隔膜的应用与发展趋势[J].军民两用技术与产品,2023,(6): 36-39.
FAN Q, LU Y H. The application and development trend of high barrier film[J] *Dual Use Technologies & Products*, 2023(6): 36-39.
- [10] YUN W M, JANG J, NAM S, et al. Thermally evaporated SiO thin films as a versatile interlayer for plasma-based OLED passivation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(6): 3247-3253.
- [11] CHEN G X, WENG Y L, SUN F, et al. Low-temperature atomic layer deposition of Al₂O₃/alucone nanolaminates for OLED encapsulation[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(36): 20884-20891.
- [12] CHEN Z, WANG H R, WANG X, et al. Low-temperature remote plasma enhanced atomic layer deposition of ZrO₂/zirconone nanolaminate film for efficient encapsulation of flexible organic light-emitting diodes[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 40061.
- [13] KWON B H, JOO C W, CHO H, et al. Organic/inorganic hybrid thin-film encapsulation using inkjet printing and PEALD for industrial large-area process suitability and flexible OLED application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(46): 55391-55402.
- [14] LEE S, HAN J H, LEE, S H, et al. Review of organic/inorganic thin film encapsulation by atomic layer deposition for a flexible OLED display[J]. *JOM*, 2019, 71(1): 197-211.
- [15] 林杨鸣,曲轶,于新红,等.喷墨打印聚合物薄膜均匀性调控研究进展[J].应用化学,2018,35(2): 129-136.
LIN Y M, QU Y, YU X H, et al. Research progress on modulation of film thickness uniformity of polymer films by inkjet printing[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2018, 35(2): 129-136.
- [16] 杨隽,汪建华.等离子体聚合物薄膜的性质及应用进展[J].塑料工业,2004,32(7): 1-3.
YANG J, WANG J H. Advances in application and property of polymer thin films prepared by plasma polymerization[J]. *China Plastics Industry*, 2004, 32(7): 1-3.
- [17] 蔡鑫,彭育,胡萍,等.丙烯酸酯乳液胶黏剂的研究进展[J].胶体与聚合物,2012,30(3): 141-144.
CAI X, PENG Y, HU P, et al. Progress in polyacrylate emulsion adhesive[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2012, 30(3): 141-144.
- [18] 黄增芳,谢辉,马军现,等.丙烯酸酯乳液聚合及其在胶粘剂中的应用研究进展[J].中国胶粘剂,2010,19(1): 53-57.
HUANG Z F, XIE H, MA J X, et al. Research progress of emulsion polymerization for acrylate and its application in adhesive[J]. *China Adhesives*, 2010, 19(1): 53-57.
- [19] GUO D Y, CHEN J H, WEN L F, et al. A superhydrophobic polyacrylate film with good durability fabricated via spray coating[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(22): 15390-15400.
- [20] 肖浦,聂俊.可聚合大分子光引发剂引发三丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)光聚合动力学研究[C]//中国感光

- 学会第七次全国会员代表大会暨学术年会和第七届青年学术交流会论文摘要集. 武汉: 武汉大学出版社, 2006: 2-5.
- XIAO P, NIE J. Study on the kinetics of photo polymerization of tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) initiated by a polymerizable macromolecular photoinitiator [C]//Abstract Collection of Papers from the 7th National Congress and Academic Annual Meeting of the Chinese Society of Photographic Technology and the 7th Youth Academic Exchange Conference. Wuhan: Wuhan University Press, 2006: 2-5.
- [21] 宋东东. 水性丙烯酸涂层/金属界面腐蚀机理与演化规律研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- SONG D D. Study on corrosion process and mechanism at the interface of waterborne acrylic coating/steel[D]. Beijing: University of Science and technology Beijing, 2015.
- [22] 张政, 刘标, 高延敏. 端乙烯基硅氧烷对水性丙烯酸树脂的改性[J]. 材料导报, 2019, 33(增刊1): 519-522.
- ZHANG Z, LIU B, GAO Y M. Modification of aqueous acrylic resin by end-vinyl siloxane[J]. Materials Reports, 2019, 33(Suppl 1): 519-522.
- [23] 季成蹊, 孙小英. KH570 含量对 UV 固化有机-无机杂化涂层性能的影响[J]. 粘接, 2021, 48(11): 12-16.
- JI C X, SUN X Y. Effect of KH570 content on the properties of uv-cured organic-inorganic hybrid coating[J]. *Adhesion*, 2021, 48(11): 12-16.
- [24] ZHONG W, WEI B X, WANG Y, et al. Effects of the cross-linking structures of polyacrylate coating on PET films on oxygen permeability[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(12): 10573-10593.
- [25] FEHSE K, MEERHEIM R, WALZER K, et al. Lifetime of organic light emitting diodes on polymer anodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(8): 312-318.
- [26] WEAVERF M S, MICHALSKI L A, RAJAN K, et al. Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(16): 2929-2931.
- [27] KWON J H, JEONG E G, JEON Y M, et al. Design of highly water resistant, impermeable, and flexible thin-film encapsulation based on inorganic/organic hybrid layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(3): 3251-3261.

收稿日期: 2024-12-30; 录用日期: 2025-04-11

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3806300)

通讯作者: 武生虎(1981—), 男, 高级工程师, 研究方向为空间应用薄膜研究, 联系地址: 甘肃省兰州市城关区飞雁街100号(730000), E-mail: shenghuwu@163.com

(本文责编: 高磊)