

涂层技术制备高阻隔性 PET 瓶的应用研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.03.008

李 娜

武汉大学

印刷与包装系

湖北 武汉 430079

摘 要: 对聚偏二氯乙烯、改性聚乙烯醇和环氧-胺等有机涂层材料及氧化硅、类金刚石等无机涂层材料在 PET 瓶上的应用工艺、阻隔性能及其在国内外市场的研究进展进行了综述,指出高阻隔 PET 瓶目前仅处于小规模试用阶段,若要成功实现从玻璃瓶到 PET 塑料瓶的转化,不仅需要提高 PET 材料的阻隔性能,还应保证其具有较高的透明性、可回收性、技术易操作性及实用性等。

关键词: PET; 高阻隔性; 聚偏二氯乙烯; 氧化硅; 类金刚石

中图分类号: TQ317

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)03-0058-07

1 概述

在饮料、食品和医药品等产品包装领域,塑料包装材料以其优异的性能,逐渐取代了玻璃、金属等材料,得到了广大消费者和研究者的关注。聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 是众多塑料包装材料中最具市场潜力的一种。市场上现有的大多数果汁、矿泉水、茶饮料等软包装瓶都是 PET 塑料瓶^[1]。PET 材料无毒无味,透明性好且具有一定的化学惰性,不易与产品发生化学反应,可重复利用,安全环保。与玻璃相比,PET 材料自身质量轻,韧性好,不易破裂,不会因碰撞而发生爆炸,因而能够降低产品的运输损失率;与金属相比,PET 材料的价格低廉,透明性好,可塑性更强,形状更加多样^[2]。然而,由于 PET 的阻氧性和防止二氧化碳的扩散性能较差,在对一些碳酸饮料、啤酒和药品包装时,其阻隔性能尚不能满足产品的货架期与保质期要求^[3]。

与玻璃、陶瓷及金属容器不同的是,PET 瓶的用材是一种高分子聚合物材料,材料中高分子链间的结合存在着较大的自由体积,远不如金属原子之间的结合紧密,这使得聚合物更容易被其他物质所渗透。高分子材料通过扩散作用和吸收作用,使得气体或液

体透过一个表面传递到另一个表面、从浓度高的一侧扩散到浓度低的一侧,这种现象称为渗透^[4]。聚合物材料的渗透性能不仅与渗透物质的分子大小有关,而且与聚合物本身的成分、分子结构以及分子聚集状态等密切相关。

要保证产品的质量,延长产品货架期,就要解决氧气、二氧化碳和水蒸气等在 PET 瓶壁上的渗透问题,提高其阻隔性能。提高 PET 阻隔性能的常用方法主要有以下几种:1) 多层共挤出复合技术,采用多台挤出机将一种或几种树脂同时熔融并挤入到一个复合模头中,使树脂汇成一体从而形成复合薄膜;2) 共混改性,将两种或两种以上的树脂按照适当的比例,通过共混以得到单一聚合物无法达到的性能;3) 在聚合物中加入气体捕获剂,使其与氧气和二氧化碳发生化学反应,以达到阻隔气体透过的目的;4) 涂层技术,将高阻隔性有机材料或无机材料用一定的技术方法涂覆在 PET 材料的表面。其中,多层共挤出复合技术是一种比较有效的手段,但是共挤出复合技术主要是根据聚合物分子间的相容性原理进行设计的,只有分子结构相同或相似、熔融温度相差不大的聚合物之间才能进行结合,并且其废料难以回收利用^[5]。同样,采用共混改性的前提

收稿日期: 2016-11-13

作者简介: 李 娜 (1992-), 女, 河南驻马店人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为功能性包装材料,

E-mail: 1538180297@qq.com

也是要解决相容性问题,若两种材料的相容性较差,则易出现宏观的相分离问题,达不到共混的目的。绝大多数聚合物难以达到分子水平的相容,因此还需要使用各种增容剂。然而,使用气体捕获剂,在 PET 原材料中添加化学物质,无疑会带来一定的食品安全隐患。涂层技术是一种广泛使用的技术,通过在 PET 瓶表面涂覆高阻隔性材料不仅可以使其阻隔性能得到极大的增强,而且所得到的 PET 瓶透明度高,阻隔层薄,可以回收利用^[6],有着较好的应用前景。

目前使用的涂层技术可以分为两种:一种是外表面有机涂层,即在 PET 瓶外表面涂覆一层有机涂布膜;另一种是无机涂层,即在 PET 瓶表面涂覆一层无机材料,如碳或硅材料,无机材料可分别用于 PET 瓶的内、外表面^[6]。

2 外表面有机涂层

在 PET 瓶外表面涂覆一层高阻隔性有机树脂,可有效地提高 PET 材料对氧气和二氧化碳的阻隔性能。目前市场上已经出现的涂布树脂主要有聚偏二氯乙烯 (poly(vinylidene chloride), PVDC) 涂布膜,改性聚乙烯醇 (poly(vinyl alcohol), PVA) 涂布膜和环氧-胺等。

2.1 PVDC 涂布膜

PVDC 是塑料包装中阻隔性能较好的一种材料,在食品、药品、烟草、化工、电子等包装领域受到了广泛青睐。将 PVDC 乳胶涂覆在纸、塑料、金属材料上,形成一层薄而连续、致密的涂层,可以提高基底材料对氧气、二氧化碳和水的阻隔性能,也称作 K 涂覆膜^[7]。PVDC 也是最早用来提高材料阻隔性能的有机涂层材料。英国帝国化学工业集团 (Imperial Chemical Industries, ICI) 曾开发一种水基 PVDC 乳液,将其涂覆到 PET 瓶表面,0.02 mm 厚度的涂层可使 O₂ 渗透性降低 8%,CO₂ 渗透性降低 5%。国外有关公司长期对 PVDC 采取垄断式供应,国内 PVDC 涂布的研发进程一直比较缓慢。目前,国内 PVDC 涂布生产厂家主要有海南赛诺实业有限公司 (以下简称赛诺公司)、河南金誉包装科技股份有限公司 (以下简称金誉包装)、江苏琼华集团有限公司等。表 1 为金誉包装 K-PET 的性能指标,在 PET 材料表面涂覆一层 4 μm 厚度的 PVDC 涂布膜,即可使 PET 材料的透氧率降低至 6 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa)、水蒸

气透过率降低至 8 g/(m²·24 h·RH90%)。PVDC 涂布膜以其高阻隔性和化学稳定性等优点在食品包装中得到了广泛的应用。但是,由于 PVDC 涂布膜本身不具备可回收性,不符合绿色环保要求,而且将其涂覆到其他材料上会影响其他材料的回收利用,因此不适合大范围使用^[8]。

表 1 金誉包装 K-PET 的性能测试
Table 1 Performance of K-PET in Jinyu Packaging Company

薄膜种类	厚度 /μm	透氧率 / (cm ³ ·(m ² ·24 h·0.1 MPa) ⁻¹)	水蒸气透过率 / (g(m ² ·24 h·RH90%) ⁻¹)
PET	12	80	45
K-PET	16	6	8

2.2 改性 PVA 涂布膜

改性 PVA 涂布膜是一种环保和低成本的涂层材料。干燥的 PVA 具有很高的阻隔性能,其阻氧性能优于 PVDC,但是 PVA 分子中含有很多亲水的羟基,有一定的吸水性能,且吸水后其阻隔性能将大大降低,甚至不再具有阻隔性能。目前,解决 PVA 吸水性能问题的主要方法是加入交联剂^[9],使之发生交联反应,并且减少部分的羟基。赛诺公司就是使用交联原理开发出一款改性 PVA 涂布膜,使 PET 瓶的阻隔性能得到了很大的提升,其几乎可以与玻璃、金属材料等相媲美^[10]。此外,还可以利用纳米无机物对 PVA 进行改性。沧州金龙塑料有限责任公司开发了纳米层状硅酸盐改性 PVA 涂布膜,采用复合涂布工艺将其涂覆到基材表面,可使原材料的阻氧率降低到 2 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa)。国内有多家乳业公司如内蒙古伊利实业集团有限公司、北京三元乳业有限公司等,已使用改性 PVA 涂布膜取代了以乙烯/乙醇共聚物 (ethylene / vinyl alcohol copolymer, EVOH) 为阻隔层的 5 层共挤包装盒。如表 2 所示,与 PVDC 涂布膜相比,相同面积的基材上改性 PVA 的涂布量较少、设备投资和包装成本较低且可回收利用。因此,在许多领域内,改性 PVA 涂布膜比 PVDC 涂布膜更具应用优势。

表 2 改性 PVA 涂布膜与 PVDC 涂布膜的比较
Table 2 Comparison of modified PVA coating and PVDC coating

涂布膜	涂布量 / (g·m ⁻²)	性 能			成本
		阻氧	阻湿	环保	
改性 PVA	0.75	优	良	优	低
PVDC	3~5	优	优	劣	稍高

2.3 环氧-胺

将低分子双官能团环氧树脂与多官能团胺固化剂进行反应,即可生成一种延伸耐久的3相网络体系环氧-胺体系^[11]。环氧-胺是一种常用的工业涂料,通过改变环氧树脂和胺固化剂的成分组合^[12],可以对其性能进行改进,如提高涂层硬度、增大涂层附着力和柔韧性等。美国匹兹堡平板玻璃厂(Pittsburgh Paper Glass, PPG)曾将一种双组分环氧-胺固化剂喷涂到PET瓶外壁上,然后用红外光烤炉对其进行固化,其环氧-胺涂层特别薄,只有4~19 μm的厚度,对氧的阻隔性能却能提高2~12倍^[13],并且该涂层的韧性好,具有持久性,能有限地延长啤酒保质期。此外,可用配置的特殊碱液将涂层去除,不影响PET材料的回收利用。

3 无机涂层

目前所采用的无机涂层材料都经过了实践检验,能够有效地阻止氧气、二氧化碳和水蒸气的渗透。其中氧化硅(SiO_x)和类金刚石(diamond-like carbon, DLC)是市场上非常受欢迎的两种无机涂层材料。

3.1 SiO_x 涂层

在氧化物阻隔性薄膜中,氧化铝和氧化硅是目前使用比较广泛的高阻隔性材料。但氧化铝涂层不透明,不能微波加热,难以回收利用,因而限制了其使用范围。 SiO_x 的出现,打破了氧化铝在使用上的种种限制^[14],成为复合软包装领域中最引人注目的突破之一。在PET材料表面沉积 SiO_x 涂层的方法,按其原理大致可分为以下两种:物理气相沉积法(physical vapor deposition, PVD),主要有蒸镀法和溅射法;化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD),主要是等离子体化学气相沉积法(plasma chemical vapor deposition, PCVD)。

3.1.1 真空蒸镀法

应用真空蒸镀法制备 SiO_x 涂层,其原理如图1所示。在真空的环境中,加热蒸发容器中的蒸发源(SiO 或 SiO_2)使其以原子或分子的形式气化逸出,并沉积在基底材料表面,从而形成含 SiO_x 阻隔性涂层^[15]。真空蒸镀法又可按照蒸发源的不同分为电阻式蒸镀法和电子束蒸镀法。电阻式蒸镀法是利用电阻丝加热,具有成本低、操作设备简单等优点。在早期,这是镀膜产业最普遍使用的技术,迄今仍是镀膜的主流技术。电子束蒸镀法需要将蒸发源放入冷水铜坩锅

中,然后利用高能电子束轰击蒸发源^[16]。由于电子束的能量密度较大,轰击束流密度较高,蒸发温度也较高,蒸发速度快,生产的 SiO_x 涂层材料的阻隔性能较之电阻式蒸镀法有显著的提高。但真空蒸镀法也存在着较多的缺陷,如涂层与基片之间的附着力小,工艺重复性不好,且不易控制涂层的厚度,加热器具易污染薄膜原材料等。瑞典利乐公司根据真空蒸镀原理开发出Glaskin技术。该技术是利用热隔内涂覆原理,将一种气态化合物注入PET瓶,通过加热,把 SiO_x 凝固在瓶壁上。Glaskin技术可以应用到容积为0.2~2.0 L的PET瓶上,且不影响PET瓶的外观设计和透明度,涂层厚度为10~20 nm,可以使PET瓶装啤酒的货架期达到4~12个月。

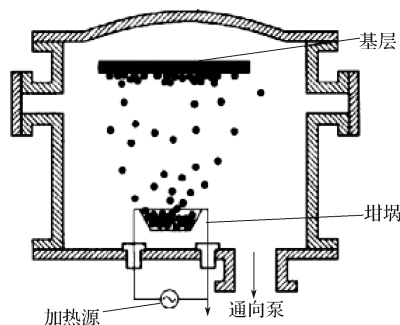


图1 真空蒸镀法原理图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum evaporation method

3.1.2 磁控溅射法

磁控溅射法,其原理如图2所示。电子在电场的作用下加速飞向基片,在此过程中与Ar原子发生碰撞电离出大量的Ar离子和电子。Ar离子在电场的作用下加速轰击 SiO_x 靶材,使 SiO_x 获得足够的能量,离开靶被溅射出来,并且沉积在基底膜上。与蒸镀法相比,溅射沉积温度低,制备的涂层与基材的附着力强,涂层表面均匀、致密,且溅射设备简单,操作方便。董峰等^[17]研究者,采用磁控溅射技术制备了 SiO_x 涂层,研究了放电功率、氩气流量、涂覆时间等工艺参数在沉积过程中对 SiO_x 涂层阻隔性能的影响,得出在1500 W放电功率条件下,当氩气流量达到100 cm³/min时,镀膜10 min得到的涂层质地均匀,表面缺陷较少,可以使透氧率和透湿率分别降低至1 mL·m⁻²·d⁻¹和0.4 g·m⁻²·d⁻¹左右。刘壮^[18]认为PVD法制备的 SiO_x 涂层存在着大量的裂纹和针孔等缺陷,于是提出一种改进方法,以有机高分子环氧树脂和 SiO_2 作为靶材,通过磁控溅射制备了一种含有有机高分子的复合薄膜,并提出在涂层中引入有机高分

子柔性链碎片,可增加涂层的柔韧性,这解决了一直困扰着大家的 SiO_x 涂层的脆性问题。该方法获得的沉积复合 PET 薄膜,对氧气的渗透性有明显的改善,对水蒸气也有一定的化学阻隔作用。

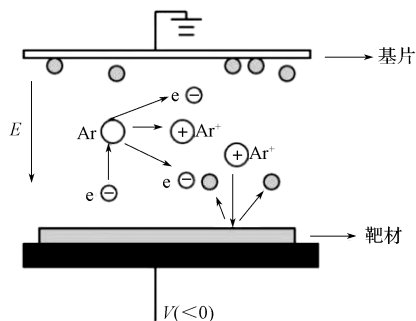


图2 磁控溅射法原理图

Fig.2 Schematic diagram of magnetron sputtering

3.1.3 等离子体化学气相沉积法

等离子体化学气相沉积法,其原理如图3所示。利用等离子体装置,将化学键解离成为电子、离子和反应性基团,然后通过化学反应,沉积在基材表面。与传统的合成方法相比较,PCVD是一种干式处理手段,省去了干燥和废水处理等步骤,操作方便,无污染;制备出的 SiO_x 涂层致密、均匀,是一种制备高质量阻隔性涂层的方法。美国的 Coca Cola 和德国的 Krones、Leybold 等公司共同研发出一种外涂覆 SiO_x 的 PET 瓶——BestPET。BestPET 利用等离子体化学气相沉积技术进行制备,其阻隔性能是普通 PET 瓶的 2~4 倍,主要用于不含酒精的饮料包装。陈强等^[19] 研究者发现不同工艺所制备的涂层性能相差较大,电子束蒸镀法沉积速度快,但是涂层具有较大的脆性;通过磁控溅射制备的涂层具有更好的性能,但是它的沉积速度缓慢,耗时费力;相对而言,PCVD 是一种经济有效的方法,且制备的涂层具有良好的结构和黏结性。以四甲基硅氧烷为单体,在 13.56 MHz 的射频等离子体聚合装置中制备的 SiO_x 涂层,可使 PET 透气率和透湿率分别降低 93% 和 94%。Yun Jungheum 等^[20] 采用反应磁控溅射和等离子体增强化学气相沉积相结合的方法以达到提高 PET 阻隔性能的目的。研究者将实验分为两步,首先在 PET 表面反应溅射一层 10 nm 厚的 Al_2O_3 作为间隔层,然后再利用等离子体技术沉积一层 SiO_x 阻隔层。由于 Al_2O_3 结构致密,作为间隔层可以减少阻隔层内的微观针孔密度,使 SiO_x 涂层的阻隔性能得到很大的提高。

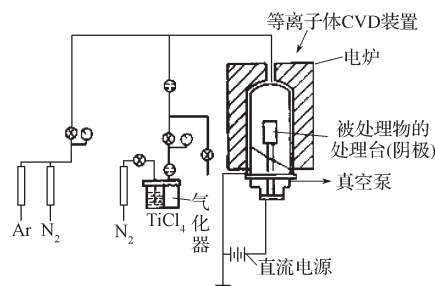


图3 等离子体化学气相沉积法原理图

Fig.3 Schematic diagram of plasma chemical vapor deposition

3.2 DLC 涂层

DLC 涂层被用于 PET 材料的阻隔层比 SiO_x 涂层要晚。由于 SiO_x 涂层具有一定的脆性,易与基体剥离,若要获得持久的机械强度和阻隔性能,则需要进行比较复杂的处理。在不断地探索之后,有关研究者发现相对于 SiO_x , DLC 在提高 PET 瓶阻隔性方面具有更突出的作用。

DLC 是一种非晶态薄膜,由于其特殊的轨道杂化方式,使其兼具了金刚石和石墨的一些优良特性,如优异的光学特性、较高的硬度、极强的阻隔性能以及低摩擦因数、耐磨损性能等^[21],在包装材料和生物医用材料等领域得到了广泛的应用。同时,由于 DLC 涂层中含有大量的氢,因此可以与基材形成非常好的黏结性,这充分弥补了 SiO_x 涂层的不足。DLC 主要涂覆在 PET 瓶的内表面,常用的制备方法有等离子体化学气相沉积技术和离子注入技术^[22]。

3.2.1 等离子体化学气相沉积技术

等离子体化学气相沉积技术是制备 DLC 涂层的常用方法,其试验工艺为:首先对 PET 塑料瓶进行抽真空处理,然后将乙炔 (C_2H_2) 和一种惰性气体(为保护气体,一般是氮气和氩气)注入真空瓶内,在变频高压的作用下使 C_2H_2 分解成离子和自由基,沉积在 PET 瓶内表面^[23]。日本的麒麟(Kirin)公司^[24]在 1994 年就提出了利用高频等离子体辉光放电的方法在 PET 瓶内部涂覆 DLC 涂层。该方法主要是将外部电极与功率输出端相连,将内部电极接地,然后使内、外电极之间产生容性耦合的放电等离子体,最后离子与基团发生反应,并沉积到瓶体内表面。该技术制备的涂层可使 PET 瓶的阻氧性能提高 20 倍,抗二氧化碳的流失率提高 7 倍。法国的西得乐(Sidel)公司开发了一种名为 ACTIS 的等离子技术,该技术是在真空的条件下,将乙炔气体导入 PET 瓶

内,然后通过微波处理器将乙炔激化为离子状态,等离子态颗粒撞击到瓶壁并沉积下来,在壁上形成一层极薄而又致密的 DLC 涂层。ACTIS 技术制备的涂层厚度不到 200 Å,却能将 PET 瓶的阻气性能提高 10~15 倍。H. Tanaka 等^[25]研究者设计了大型的 AP-PECVD 反应器,将电容耦合等离子体化学气相沉积法与介质阻挡放电系统相结合,该反应器具有较高的反应速率和沉积速率。与未沉积涂层的 PET 瓶相比,0.5 μm 厚的 PET 瓶,在沉积了 DLC 涂层后,其阻气性能提高了 3~5 倍。Zhang Zhiguo 等^[26]利用等离子体增强化学气相沉积法,在 PET 瓶表面沉积 DLC 涂层,并测试了沉积过程中的参数对涂层结构和性能的影响。结果发现,当拉曼光谱中 DLC 涂层 I_D/I_G 的值为 0.76, sp^3 含量约 40% 时, PET 瓶阻隔性能最好。

3.2.2 离子注入技术

离子注入技术是一种把掺杂剂原子引入到固体材料中的改性方法,其原理如图 4 所示。在真空的条件下,将需要注入的元素原子离子化变成带电的离子,然后经过强电场加速,使离子束动能变大,由于受到基体材料的阻碍,动能逐渐减小,最终停留在固体材料中,形成一个具有特殊性质的表面层,即表面涂层。与 PCVD 不同的是,离子注入技术可以产生很大的能量,加速离子轰击基片,所制备的膜层和基片之间结合力非常好,且不会生产明显的界面分层。N. Sakudo 等^[27]研究者利用等离子基离子注入技术,在 0.1 mm 厚的 PET 片材上沉积了 DLC 涂层。研究表明,当能量为 10 keV,氮离子注入剂量为 6×10^{16} ions/cm² 时,可使 PET 对二氧化碳的阻隔性能提高 10 倍,对氧气的阻隔性能提高 6 倍。之后, N. Sakudo^[28] 又对离子注入技术进行了一定的改进,将正电极高压脉冲插入 PET 瓶内,使其在同样的高压脉冲下能够同步实现等离子体的形成和离子注入。拉曼光谱表明, PET 瓶内被沉积了 DLC 涂层,气体渗透测试发现,与未处理过的 PET 瓶相比,其 CO₂ 渗透率降低了 1/3。M. Ikeyama 等^[29]研究者提出了一种更为简单的正脉冲偏压离子注入技术,将离子注入配置的外壁与接地真空室和一个内电极相连接,然后内电极再连接到 PET 瓶内一个正的高电压脉冲电源。设置沉积时间分别为 20 s、1 min 和 5 min,然后测试其对应 PET 瓶的氧气透过率和氮气透过率,结果显示 DLC 涂层使 PET 瓶内气体的渗透率大幅

度地下降,并且 1 min 的涂层时间就足以形成良好的气体阻隔屏障。

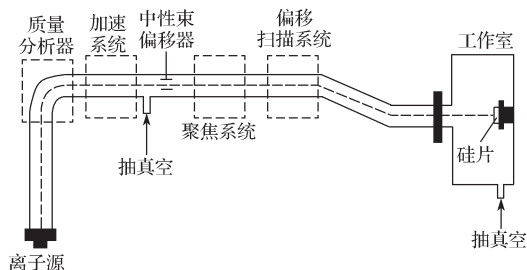


图 4 离子注入技术原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of ion implantation technology

4 国内外研发及市场状况

目前,国外对高阻性 PET 瓶的研究工作比较多,越来越多的企业计划启用或扩大其使用范围。位于美国密苏里州圣路易斯的全球最大的啤酒制造商安海斯-希布 (Anheuser-Busch) 公司目前只有 5% 左右的啤酒包装使用的是 PET 瓶。美国米勒、日本麒麟、法国西得乐、德国意昂等公司仍保持着小批量 PET 啤酒瓶的应用。而中国作为世界第二大啤酒生产大国,对高阻隔性 PET 瓶的应用还处于初始阶段,大部分地区及其市场处于空白,因此市场潜力巨大,商机无限。在巨大的市场压力下,国内众多公司也纷纷投入项目研发工作,珠海中富实业股份有限公司、石家庄三九啤酒有限责任公司、燕京啤酒股份有限公司等也正在对塑料 PET 瓶进行改良。

5 结语

目前,国内外所开发的各种涂层材料和涂覆技术基本可以满足经销商和消费者的使用要求。但是,无论是哪种技术手段在百花竞艳的 PET 市场中都没有绝对的优势,至今还没有一种技术可以完全满足行业的使用要求。不同的产品和市场,对 PET 瓶的要求也不尽相同。虽然国内外的研究者都开始重视 PET 瓶的市场潜力,并相继开展了大量的研究,但在高阻隔性 PET 瓶方面,尤其是啤酒包装方面, PET 瓶尚不能实现产业化生产,目前仅仅处于小规模试用阶段。高阻隔 PET 瓶开发的成功与否,不仅取决于其阻隔性能的优劣,还与其透明性、可回收性、成本和技术易操作性等因素密切相关。相信随着 PET 瓶生产设备的不断改进,高阻隔 PET 瓶会逐渐实现工业

化生产,不仅能满足消费者的多样性需求,还能不断增长的市場提供有力的保障。

参考文献:

- [1] KAGE T. Developments of Diamond-Like Carbon Film for PET Bottles[J]. Journal of the Vacuum Society of Japan, 2015, 58(9): 330-333.
- [2] DOMBRE C, RIGOU P, WIRTH J, et al. Aromatic Evolution of Wine Packed in Virgin and Recycled PET Bottles[J]. Food Chemistry, 2015, 176: 376-387.
- [3] 虞建中, 印雄飞, 徐雯, 等. PET 瓶装碳酸饮料货架期影响因素研究[J]. 包装工程, 2016, 37(11): 78-82.
- YU Jianzhong, YIN Xiongfei, XU Wen, et al. Influencing Factors for the Shelf-life of Carbonated Soft Drink Packaged with PET Bottles[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(11): 78-82.
- [4] ZHANG S, GU W C, CHENG Z Y, et al. Permeability of Packaging Materials[J]. Advanced Materials Research, 2014, 904: 192-194.
- [5] 思雨. PET, 啤酒包装的新发展[J]. 中国食品, 2015(15): 86-87.
- SI Yu. PET, the New Development of Beer Packaging[J]. Chinese Food, 2015(15): 86-87.
- [6] 刘杰, 邓玉明, 陈月平. PET 啤酒瓶阻隔技术的研究进展[J]. 塑料制造, 2013(9): 61-66.
- LIU Jie, DENG Yuming, CHEN Yueping. The Research Development of PET Beer Bottles Barrier Technology[J]. Plastic Manufacturing, 2013(9): 61-66.
- [7] 徐彩菊. PVDC 涂覆膜加工工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2005.
- XU Caiju. Study on Processing of PVDC Smear Film[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2005.
- [8] 方郁欢. 国内外 PVDC 技术现状及市场分析[J]. 聚氯乙烯, 2006(9): 1-3.
- FANG Yuhuan. Analysis on the Worldwide Technological Situation and Market of PVDC[J]. Polyvinyl Chloride, 2006(9): 1-3.
- [9] 胡焱清, 李子繁, 孙红旗. 改性聚乙烯醇涂布工艺的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(2): 29-32.
- HU Yanqing, LI Zifan, SUN Hongqi. Research on Modified PVA Coating Process[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(2): 29-32.
- [10] 黄宏存. 改性 PVOH: 高阻隔环保型涂布膜[J]. 食品安全导刊, 2010(7): 66-67.
- HUANG Hongcun. Modified PVOH: High Barrier and Environmentally Friendly Coating Film[J]. Food Safety Review, 2010(7): 66-67.
- [11] HSU Y, LIN K, LIN T, et al. Properties of Epoxy-Amine Networks Containing Nanostructured Ether-Crosslinked Domains[J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 132(2/3): 688-702.
- [12] 叶守富. 水性双组份环氧/胺涂料体系[J]. 上海涂料, 1997(4): 25-36.
- YE Shoufu. The System of Aqueous Two Component Epoxy/Amine Coating[J]. Shanghai Coatings, 1997(4): 25-36.
- [13] 王鸣义, 朱刚, 林雪梅, 等. 聚酯新发展: 新原料、新技术、新产品和新应用(二)[J]. 纺织导报, 2015(3): 43-49.
- WANG Mingyi, ZHU Gang, LIN Xuemei, et al. New Development of Polyester: New Raw Material, New Technology, New Product and New Market (II)[J]. Textile Review, 2015(3): 43-49.
- [14] TOSHIRO K, SUSUMU K, YOSHIFUMI I, et al. Effect of Deposition and Storage Conditions on the Gas Permeability of SiO_x thin Films[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 378: 248-252.
- [15] 邱英浩, 曹晓明. 真空镀膜技术的现状及进展[J]. 天津冶金, 2004(5): 45-48.
- DI Yinghao, CAO Xiaoming. Present Situation and Development of Vacuum Coating Technology[J]. Tianjin Metallurgy, 2004(5): 45-48.
- [16] 李向明. 电子束蒸发沉积重掺硅薄膜及其应用[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2012.
- LI Xiangming. Heavily Doped Si Film Prepared by Electron Beam Evaporation and Its Application[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2012.
- [17] 董峰, 高德, 林晶, 等. 射频磁控溅射 SiO_x 薄膜的制备与阻隔性能研究[J]. 包装工程, 2009, 30(6): 21-23.
- DONG Feng, GAO De, LIN Jing, et al. Preparation of Silicon Dioxide Film by RF Magnetron Sputtering and Study of Its Barrier Performance[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(6): 21-23.
- [18] 刘壮. PET 基底磁控共溅射 $\text{SiO}_x-(\text{DCPD/MA})_t$ 阻隔薄膜的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- LIU Zhuang. Investigation of $\text{SiO}_x-(\text{DCPD/MA})_t$ Barrier Films Prepared by Magnetron Co-Sputtering on PET Substrate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [19] 陈强, 孙运金, 周美丽, 等. 等离子体技术制备氧化硅阻隔层薄膜的研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10):

- 8-11, 14.
CHEN Qiang, SUN Yunjin, ZHOU Meili, et al. Preparation of SiO_x Barrier Coatings by Plasma Deposition[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 8-11, 14.
- [20] YUN J, LEE S, JEONG Y, et al. Reduction of Defects in SiO_x Vapor Permeation Barriers on Polymer Substrates by Introducing a Sputtered Interlayer[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(5): 555031-555035.
- [21] NAKAYA M, SHIMIZU M, UEDONO A. Impact of the Difference in Power Frequency on Diamond-Like Carbon Thin Film Coating Over 3-Dimensional Objects[J]. Thin Solid Films, 2014, 564: 45-50.
- [22] 李 景. 聚酯圆筒内表面阻隔 DLC 薄膜制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
LI Jing. Preparation and Properties of Gas Barrier DLC Film on the Inner Wall of Cylindrical PET Foils[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [23] 杨 莉, 张受业, 陈 强. PET 瓶内镀 DLC 薄膜的结构、成分及其阻隔性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(增刊 1): 59-63.
YANG Li, ZHANG Shouye, CHEN Qiang. Microstructures and Barrier Properties of Diamond-Like Carbon Films on Inner Walls of Polyethylene Terephthalate Bottles[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(S1): 59-63.
- [24] SHIRAKURA A, NAKAYA M, KOGA Y, et al. Diamond-Like Carbon Films for PET Bottles and Medical Applications[J]. Thin Solid Films, 2006, 494(1/2): 84-91.
- [25] TANAKA H, LIU H, FUKUMORI M, et al. Synthesis of Diamond-Like Carbon Films on Planar and Non-Planar Geometries by the Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition Method[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51(9): 117-1-117-7.
- [26] ZHANG Zhiguo, SONG Riheng, LI Guoneng, et al. Improving Barrier Properties of PET by Depositing a Layer of DLC Films on Surface[J/OL]. Advances in Materials Science & Engineering, 2013 (13): 1321-1326[2016-10-10]. <https://www.researchgate.net/publication/258399769>. DOI: 10.1155/2013/861804.
- [27] SAKUDO N, ENDO H, YONEDA R, et al. Gas-Barrier Enhancement of Polymer Sheet by Plasma-Based Ion Implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 196(1/2/3): 394-397.
- [28] SAKUDO N, SHINOHARA T, AMAYA S, et al. Ion Implantation into Concave Polymer Surface[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2006, 242(1/2): 349-352.
- [29] IKEYAMA M, MIYAGAWA S, MIYAGAWA Y, et al. DLC Coatings on Inner Walls of PET Bottles by a Simplified PBII Technique[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2007, 201(19): 8112-8115.

Application of Coating Technology in Preparation of High - Barrier PET Bottles

LI Na

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: The application process and barrier properties of organic coating materials such as PVDC, modified PVA and epoxy-amine and inorganic coating materials such as silicon oxide and diamond-like carbon in PET bottles were reviewed with the research progress of high-barrier PET bottles introduced in domestic and overseas market. It was pointed out that currently the high-barrier PET bottles were still in the trial stage based on small scale. The high transparency, recyclability, simple operation in technology and practicality should be ensured in addition to improving the barrier properties of PET materials in order to successfully achieve the transformation from glass bottles to PET plastic bottles.

Keywords: PET; high barrier property; PVDC; SiO_x ; diamond-like carbon