

膜纵向和横向的力学性能差异,所有试样均沿 2 个方向截取。试样拉伸试验在 $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的室温下进行。薄膜测试试样裁切长 200 mm,宽 25 mm 的薄膜样品用于拉伸实验,中间标距为 100 mm,两边分别为 50 mm 用于机器的夹持。测得 PET 基材、不同电流强度及氩氧体积比下  $\text{Al}_x\text{O}_y$ /PET 膜的弹性模量及屈服强度如表 2 所示。

表 2 薄膜力学性能

Tab.2 Mechanical properties of thin films

| 材料                           | 实验条件      |            | 纵向弹         | 横向弹         | 纵向屈         | 横向屈         |
|------------------------------|-----------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                              | 氩氧<br>体积比 | 电流<br>强度/A | 性模量<br>/GPa | 性模量<br>/GPa | 服强度<br>/MPa | 服强度/<br>MPa |
| PET 基材                       |           |            | 0.74        | 0.85        | 30.01       | 35.84       |
|                              | 5         | 1          | 1.46        | 1.84        | 44.97       | 46.46       |
|                              | 5         | 2          | 2.06        | 2.75        | 53.07       | 64.85       |
|                              | 5         | 3          | 1.18        | 1.95        | 48.05       | 44.20       |
| $\text{Al}_x\text{O}_y$ /PET | 20        | 2          | 1.64        | 2.47        | 32.64       | 47.47       |
|                              | 10        | 2          | 1.67        | 1.90        | 43.08       | 52.72       |
|                              | 5         | 2          | 2.06        | 2.75        | 53.07       | 64.85       |
|                              | 2.5       | 2          | 1.75        | 2.40        | 40.07       | 47.02       |

图 5、6 分别为电流强度、氩氧体积比对薄膜弹性模量、屈服强度的影响,图中横坐标 0 点对应基材 PET 的屈服强度与弹性模量值。由图可知,PET 表面磁控溅射  $\text{Al}_x\text{O}_y$  薄膜,横向、纵向弹性模量及屈服强度均有明显非线性增大,当电流强度为 2 A、氩氧体积比为 5 时横向、纵向弹性模量及屈服强度达到最大值。这与前述该条件下 AFM 形貌图所体现结果一致, $\text{Al}_x\text{O}_y$  薄膜致密晶粒细小而与基材结合较好,因此抗拉性能增强。为了更好描述镀膜后材料的力学特性,利用拉伸测试仪测得其应力-应变曲线如图 7 所示。由于拉伸过程中很难测得试样宽度及厚度的变化,因此本文不考虑拉伸过程中因截面收缩导致的面积变小,仍按拉伸前试样的截面面积来计算试样的应力。

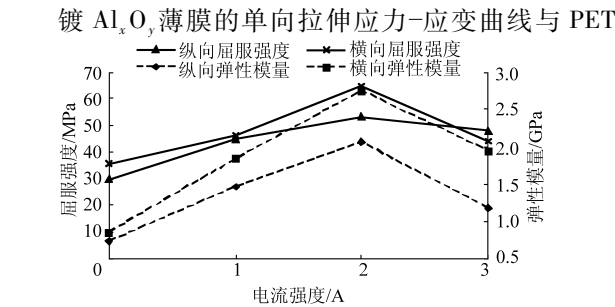


图 5 电流强度对薄膜弹性模量、屈服强度的影响

Fig.5 Impact of film elastic modulus, yield strength from current intensity

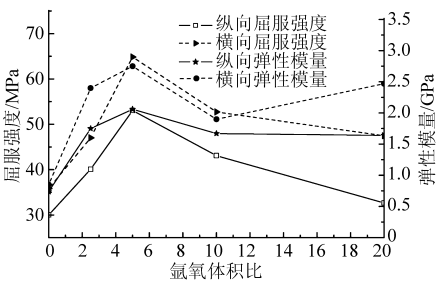


图 6 氩氧体积比对薄膜弹性模量、屈服强度的影响

Fig.6 Impact of film elastic modulus, yield strength from argon and oxygen flow

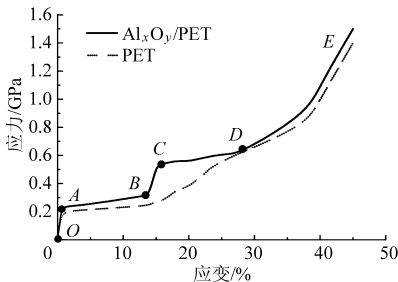


图 7 PET 及其表面磁控溅射  $\text{Al}_x\text{O}_y$  应力-应变曲线

Fig.7 Stress-strain curves of PET and PET's surface sputtering  $\text{Al}_x\text{O}_y$

原膜相比发生了明显变化,经历了 2 个拐点(图 7)。由于 PET 是一种韧性聚合物,具有很高的断裂应变,而  $\text{Al}_x\text{O}_y$  具有很低的断裂应变。因此,在  $\text{Al}_x\text{O}_y$ /PET 膜拉伸变形初期(OA 段), $\text{Al}_x\text{O}_y$  薄膜在拉应力作用下应变小于 1% 时薄膜呈现线弹性。继续施加拉伸负荷(AB 段), $\text{Al}_x\text{O}_y$  薄膜开始屈服并断裂成片状,且随着拉伸过程的进行, $\text{Al}_x\text{O}_y$  膜断片中不断出现新的断裂点进而发生断裂,这样的断裂过程将持续下去,直到  $\text{Al}_x\text{O}_y$  膜完全断裂(即断片宽度不足以产生新的断裂点)。BD 段所体现的是基材 PET 的拉伸特征,当  $\text{Al}_x\text{O}_y$  膜断裂结束,施加拉伸负荷直接作用于基材 PET 使其大分子主链伸直张紧,共价键键长、键角发生变化,初期体现一定的线弹性特征(BC 段),由于  $\text{Al}_x\text{O}_y$  并未脱附仍然对材料的抗拉性能有所贡献,因此 BC 段  $\text{Al}_x\text{O}_y$ /PET 膜与 PET 基材弹性特征有所不同。随着主链化学键开始伸长,大分子间结合力如氢键等断裂,直至某个大分子主链发生断裂并形成微孔洞,产生应力集中,此后大量分子断裂使微孔洞增长并通过聚集变成裂纹(CD 段),当应力超过 D 点以后  $\text{Al}_x\text{O}_y$ /PET 膜发生近似流动的大变形,直至宏观断裂。在整个拉伸载荷作用过程中,尽管  $\text{Al}_x\text{O}_y$  薄膜先断裂但始终并未脱离 PET 基材表面,因此即使 DE 段薄膜大变形时其应力应变曲线也未与 PET 基材曲线重合。由于  $\text{Al}_x\text{O}_y$ /PET 膜力学特征具备 2 个拐点,拉伸之初其弹性特征明显(OA 段),而应力超过 C 点复合薄膜

才完全屈服,因此在表 2、图 5、图 6 中弹性模量为  $OA$  段模量,屈服值为  $CD$  段的值。

3 结论

- (1) 红外光谱分析表明,氧化铝 IR 谱的峰值、强度和带宽等的变化规律与通入的氧气量有关。
- (2) XPS 研究发现,Al—O 键伸缩振动峰的波

- 数越高, $\text{Al}_x\text{O}_y$ 中氧原子的含量越高。
- (3) 阻隔性研究表明, $\text{Al}_x\text{O}_y$ 膜的化学组成越接近于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 时阻隔性能越好。
- (4) 镀  $\text{Al}_x\text{O}_y$ 薄膜单向拉伸力学特征有明显变化,其应力-应变曲线经历了 2 个明显的拐点,且薄膜横向、纵向弹性模量及屈服强度因镀膜明显增大,在电流强度为 2 A、氩氧体积比为 5 时达到最大。

参 考 文 献

1 蔡亮珍,赵建青. 高阻隔性 PET 瓶的研究进展[J]. 现代塑料加工应用,2001,13(1):60.  
Cai Liangzhen, Zhao Jianqing. Research and developing on high barrier pet bottles[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2001,13(1):60. (in Chinese)

2 董志武. 包装材料与技术的现状及发展趋势[J]. 中国包装工业,2002,11(1):6~9.  
Dong Zhiwu. Status & developing trends of packaging materials and technologies[J]. China Packaging Industry, 2002,11(1):6~9. (in Chinese)

3 Matsutani T, Asanuma T, Liu Chang, et al. Deposition of  $\text{SiO}_x$  films by low-energy ion-beam induced chemical vapor deposition using hexamethyldisiloxane[J]. Surface and Coatings Technology, 2004;177~178, 365~368.

4 Dilsiz N, Akovai G. Plasma polymerization of selected organic compounds[J]. Polymer, 1996,37(2):342~343.

5 Lin M C, Tseng C H, Chang L S, et al. Characterization of the silicon oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency reactive magnetron sputtering[J]. Thin solid films,2007,515(11):4 596~4 602.

6 霍纯青,陈强,孙运金,等. 磁控溅射制备硅铝阻隔膜的研究[J]. 包装工程,2007,28(8):40~42.  
Huo Chunqing, Chen Qiang, Sun Yunjin, et al. Study of DC magnetron sputtering Si—Al alloy for high barrier films[J]. Packaging Engineering, 2007,28(8):40~42. (in Chinese)

7 张庆瑜,赵文军,王平生. 离子束辅助沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的微观状态及其物理特性研究[J]. 真空科学与技术,2003,23(2):123~128.  
Zhang Qingyu, Zhao Wenjun, Wang Pingsheng. Microstructures and physical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films synthesized by ion beam assisted deposition[J]. Vacuum Science and Technology, 2003,23(2):123~128. (in Chinese)

8 Van Willige R W G, Linssen J P H, Meingders M B J, et al. Influence of flavor absorption on permeation through LDPE, PP, PC, and PET plastics food packaging[J]. Food Additives and Contaminants, 2002,19(3):303~313.

9 Schiller S, Heisig U, Korndörfer C, et al. Reactive D C. high-rate sputtering as production technology[J]. Surface and Coatings Technology, 1987,33(12):405~423.

10 廖国进,巴德纯,闻立时,等. 中频反应磁控溅射沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜中迟滞回线的研究[J]. 真空,2007,44(3):32~35.  
Liao Guojin, Ba Dechun, Wen Lishi, et al. On the hysteresis loop in deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films prepared by medium-frequency reactive magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2007,44(3):32~35. (in Chinese)

(上接第 151 页)

6 冯宝萍. 介电常数与食用油质量[J]. 新乡教育学院学报,2003,16(1):52,63.  
Feng Baoping. Dielectric constant and edible oil quality[J]. Journal of Xinxiang Education College, 2003,16(1):52,63. (in Chinese)

7 Hu Lizhi, Toyoda K, Ihara I. Dielectric properties of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition[J]. Journal of Food Engineering, 2008,88(2):151~158.

8 郭文川,吕俊峰,谷洪超. 微波频率和温度对食用植物油介电特性的影响[J]. 农业机械学报,2009,40(8):124~129.  
Guo Wenchuan, Lü Junfeng, Gu Hongchao. Effect of frequency and temperature on microwave dielectric properties of edible vegetable[J]. Transaction of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(8):124~129. (in Chinese)

9 Clark W L, Serbia G W. Safety aspects of frying fats and oils[J]. Food Technology, 1991,45(2):84~89.