

## 金属包装覆膜技术的研究与应用进展

李乐<sup>1</sup>, 侯存霞<sup>1</sup>, 付亚波<sup>1</sup>, 石佳子<sup>1</sup>, 张新房<sup>2</sup>, 许文才<sup>1</sup>

(1.北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600;

2.北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

**摘要:** **目的** 综述金属包装覆膜技术的研究现状与应用进展, 阐述金属覆膜工艺的原理及特点。**方法** 金属包装因其优异的加工性能和力学性能, 在食品饮料包装中占据着重要地位, 但金属包装存在的腐蚀现象会影响包装内装物的质量。金属的覆膜技术相较于涂层技术, 具有抗腐蚀性能良好、成本低和绿色环保等特点, 应用在食品饮料包装中具有较大的优势。从金属覆膜的工艺技术出发, 介绍金属覆膜技术的研究现状, 分析影响其结合强度的因素, 通过聚合物改性和金属基材的表面处理来减少缺陷的产生, 从而提高覆膜金属包装的质量。**结论** 金属覆膜工艺在食品包装方面有着广泛的应用, 通过借鉴以往实验研究成果, 分析金属覆膜工艺中存在的问题与缺陷, 探讨覆膜过程中膜铁结合机理, 从而为金属覆膜技术的创新研究和应用提供支持。

**关键词:** 金属包装; 涂层技术; 覆膜铁; 表面处理

**中图分类号:** TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)07-0099-09

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.07.013

## Research and Application Progress of Polymer-Coated Metal Packaging

LI Le<sup>1</sup>, HOU Cun-xia<sup>1</sup>, FU Ya-bo<sup>1</sup>, SHI Jia-zi<sup>1</sup>, ZHANG Xin-fang<sup>2</sup>, XU Wen-cai<sup>1</sup>

(1.Beijing Key Lab of Printing & Packaging Materials and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China; 2.School of Metallurgy and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** The work aims to review the research status and application progress of polymer-coated metal packaging, and explain the principles and characteristics of polymer-coated metal packaging technology. Metal packaging plays a dominated role in food packaging because of its excellent processing and mechanical properties, but the corrosion phenomenon of metal substrates undermines the quality of packaged contents. Polymer-coated metal has the characteristics of good corrosion resistance, low cost and environmental protection, so it has huge advantages in food and beverage packaging. From the process technology of polymer-coated metal, the work introduced the current research status of metal coating technology and analyzed the factors that affect its bonding strength to reduce defects through polymer modification and surface treatment of metal substrates, and thereby improve the quality of polymer-coated metal. The polymer-coated metal process is widely used in food packaging. By referring to previous experimental research results, analyzing the problems in the process and synthesizing the polymer-metal bonding mechanism during the coating process can provide support for further innovative research and application of metal coating technology.

**KEY WORDS:** metal packaging; coating technology; polymer-laminated steel; surface treatment

收稿日期: 2020-10-17

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0204200); 北京市教委面上研究项目(KM202010015005); 北京市高创人才计划(CIT&TCD201904050); 大学生实培计划项目

作者简介: 李乐(1996—), 女, 北京印刷学院硕士生, 主攻活性与智能包装技术。

通信作者: 付亚波(1981—), 男, 博士, 北京印刷学院副教授, 主要研究方向为活性智能包装材料与防护技术。

金属作为常见的包装材料之一,因其可循环利用、绿色环保、良好的延展性、易成型性、阻隔性、装潢性以及优良的综合防护性等优势,在食品、饮料、药品、油脂、化工及化妆品等行业中占据着重要地位<sup>[1]</sup>。与塑料和玻璃相比,金属的耐蚀性较差,化学性质不稳定,易发生腐蚀现象。此外,金属材料中可能含有的 Pb, Be, Sn 等重金属离子会污染食品,对人体造成一定的危害<sup>[2]</sup>。在传统的金属包装制罐工艺中,会在内部进行涂层处理来防止金属的腐蚀。不过涂层中可能含有的双酚 A 环境激素等物质,在特定条件下将会溶出,若溶出剂量超出标准,会对人体造成伤害<sup>[3]</sup>。涂层在高温烘干处理的过程中,将消耗大量的热能,带来 VOCs 尾气排放与回收处理的问题<sup>[4]</sup>,因此,相较于传统喷涂技术,金属覆膜技术更加符合绿色包装的发展理念。它是一种将聚合物通过热熔或粘合的方法附着在金属基板表面的技术,同时具有金属和薄膜的双重特性。更重要的是,因其生产过程中不采用粘合剂和溶剂,所以减少了废气的排出<sup>[5]</sup>。金属覆膜技术主要包含 2 类基材,分别是金属基板与聚合物薄膜。镀铬板、马口铁和冷轧薄钢板,以及铜板、铝板等都可以用作金属覆膜工艺中的覆膜板。镀铬铁因其成本低、涂覆性能优异,并且加工和耐腐蚀性能不逊于马口铁,现今已经被作为覆膜铁的主要材料<sup>[6]</sup>。用作覆合薄膜的材料也非常广泛,根据不同的使用要求,可以选择尼龙和 PP, PE, PET, PVC, VCM 等作为薄膜材料。

文中综述金属包装覆膜技术的研究现状与应用进展,并探讨金属的腐蚀防护。从金属包装覆膜的工艺技术出发,分析影响覆膜强度的因素,为金属覆膜技术的创新研究和应用提供支持。

## 1 金属包装的腐蚀行为

随着人们对食品饮料的需求不断增加,包装的市场也在不断扩大,其中金属包装材料占全球使用总包装材料的 15% 左右<sup>[7]</sup>。根据市场情报报告,全球金属罐市场在 2019 年的营业收入累计达到 533.7 亿美元<sup>[8]</sup>。我国作为包装生产和使用的大国,2019 年金属包装的营业收入累计达到 1167.30 亿元<sup>[9]</sup>。其中食品饮料金属罐生产规模也在稳步提升,我国食品饮料罐的产量和增长率见图 1。

金属包装可能存在的腐蚀行为会严重影响食物的口感,导致食品的质量下降。在常见的马口铁罐中,金属腐蚀是氧化还原的电化学过程。当金属的电极电位较负时,会发生氧化反应,导致金属被溶解腐蚀,当金属的电极电位较正时,则会保护金属避免被腐蚀。生活中的食品饮料有着复杂的成分, pH 值的变化也比较大,使得电化学过程与标准状态下的电极反应有很大的差别。蔬菜类食物中的硝酸盐浓度很

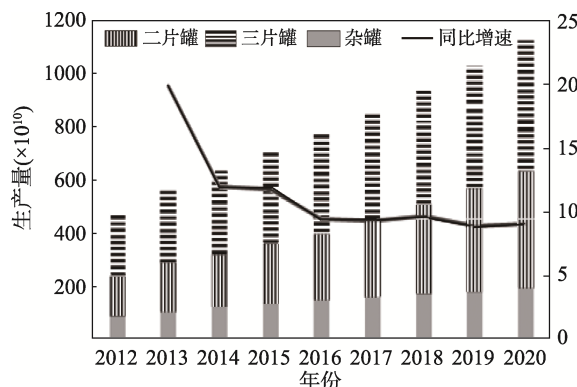


图1 我国食品饮料金属罐产量和增长率  
Fig.1 Production and growth rate of food and beverage metal cans in China

高,饮料中一般会含有经过处理的糖分和其他成分(碳酸饮料中含有的  $\text{CO}_2$ <sup>[10]</sup>,功能饮料可能含有的有机酸),这些成分会存在较强的腐蚀性<sup>[11]</sup>。当食品饮料表现为酸性时,马口铁罐的阳极表现为金属的溶解反应,阴极则主要是  $\text{H}_2$  的还原反应。当食品饮料的环境为中性时,则主要发生氧化还原反应<sup>[12]</sup>。

实际生产应用中的金属包装,通常在镀锡薄钢板表面进行有机涂覆,其有机涂层起到了主要的锈蚀防护作用,防止金属与食品之间直接接触。在涂料铁的生产过程中,有机涂层可能会存在孔隙,使得涂层失效<sup>[13]</sup>。夏大海等<sup>[14]</sup>研究了涂覆有环氧酚醛的镀锡薄钢板在功能饮料中的腐蚀行为。实验中某品牌功能饮料的 pH 值为 3.0~3.2,另外还含有多种食品添加剂。在浸泡试验的第 5 天,金属开始发生腐蚀现象,首先是有机涂层出现微孔,使得腐蚀集中在小范围内的电偶形成部位;紧接着是涂层下的镀锡层在功能饮料的作用下中发生腐蚀;当镀锡层遭到腐蚀破坏后,由于基体金属碳钢具有更高的电化学活性,腐蚀过程转化为碳钢基体的溶解。可见,防护涂层的质量是金属抗腐蚀的关键。

金属覆膜是一种能够有效防止金属腐蚀的方法,附着在金属基板上的塑料薄膜可以将金属罐身与食品饮料隔离开来,防止其发生离子反应。金属覆膜包装的化学性质较稳定,表面针孔少,绿色环保、成本低,能对薄膜进行多种处理<sup>[15]</sup>。宋伟伟等<sup>[16]</sup>通过电化学阻抗法以及其他方法测试了相同条件下覆膜铁罐和涂料铁罐的各项性能,发现相比涂料铁罐,覆膜铁罐的电化学阻抗要大很多,抗硫性更优,耐腐蚀性能在室温下比涂料铁罐更优异。可见,对食品饮料来说,金属覆膜包装是一种理想的绿色包装技术。

## 2 金属覆膜工艺

在各种覆膜金属中,覆膜铁在包装行业备受瞩目。在饮料、食品及其他的一些包装中都可以见到覆

膜铁的身影<sup>[17]</sup>。覆膜铁具有很高的耐磨性和耐腐蚀性,并具有出色的外观和防潮性能,解决了双酚 A、三聚氰胺等物质进入食品的隐患<sup>[18]</sup>,在金属包装行业有着非常广泛的应用前景。

覆膜铁通常是将厚度约为 15~40  $\mu\text{m}$  的聚酯薄膜与镀铬铁或是冷轧钢板进行层压复合。其中薄膜的选择研制是非常重要的,薄膜既要具备良好的阻隔能力,避免对金属板的腐蚀,又要与基板有很强的附着力,防止在蒸煮等过程中脱落,此外还需要很好的湿润密闭性。PET 就是一种性能良好的聚合物薄膜,实际生产过程中,通常将 PET 进行改性,降低熔点,然后与镀铬钢板进行层压复合。

目前覆膜铁的工艺主要分为 2 种:是低温胶粘覆膜法,一般采用聚氨酯型胶粘剂将金属基板与聚脂薄膜黏合起来,然后在室温下进行覆膜,该法诞生于国内覆膜铁行业的起步阶段,相较于熔融覆膜,其聚脂薄膜与基板的结合强度较差<sup>[19]</sup>,目前只有冰箱表面贴膜等仍然采用胶粘法制备;是高温熔融覆膜法,根据工艺的不同可以分为辊压覆膜和淋覆膜等 2 种<sup>[20]</sup>。

辊压覆膜是将金属钢板通过预热带加热到聚脂薄膜的熔点以上,当与钢基材接触的聚脂薄膜表层部分熔化时,通过覆膜辊使膜与基材之间的熔融态聚合物在界面上充分流动、铺展、接触以及冷却凝固,直至膜与基材实现辊压复合,进一步冷却固化<sup>[21]</sup>。辊压热熔覆膜示意图如图 2。在辊压覆膜过程中,基材与薄膜的接触界面处形成一种带钢基材-熔融态聚合物-固态聚合物膜的 3 层结构<sup>[22]</sup>。

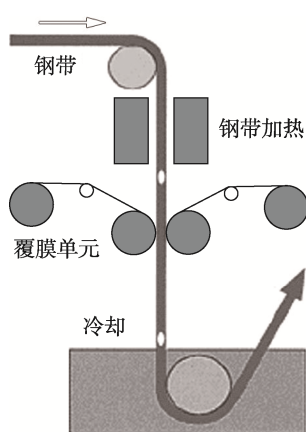


图 2 辊压热熔覆膜示意

Fig.2 Schematic diagram of roll hot fusion film

淋膜覆膜是将熔融树脂通过共挤出的方式,直接与钢板进行粘合,进而冷却。这种覆膜方式最大的特点是将制膜过程与覆膜过程结合在一起,省却了运输与分切的环节,但是仅适用于微小张力的覆膜方式。

目前覆膜铁工艺最成熟的是日本东洋制罐研制的 TULC(Toyo Ultimate Can)。TULC 在镀铬铁的内外表面均层压有 PET 膜,并且像 DI 罐一样加工成

杯形,工艺简单且安全环保,已经完成新一代产品的研制<sup>[23]</sup>。覆膜铁罐的整个生产过程不使用冷却剂,无需在成型后进行废水处理,同时不需要对内表面进行涂漆烘烤,使得  $\text{CO}_2$  排放大大减少,因此, TULC 是一种名副其实的绿色环保产品。

### 3 影响金属覆膜质量的因素

覆膜金属的耐冲击性、耐腐蚀性、粘合强度、剥离强度以及成型性是评价覆膜整体质量的重要因素。在金属包装的覆膜过程中,罐口处可能会发生剥落现象,罐内的薄膜可能出现裂纹或是微小的气泡,进一步影响到膜的耐腐蚀性能以及抗冲击性能等,而这些都受到膜和金属之间的结合强度的影响<sup>[15]</sup>,因此,膜与金属之间的结合强度是评价金属覆膜包装质量的重要指标之一。

Tanaka 等<sup>[24]</sup>提出, PET 中无定形层的厚度影响着覆膜铁的剥离强度。无定形层厚度的增加可能会导致晶体 PET 的含量下降,导致薄膜耐腐蚀性能下降。实验发现当无定形层含量与聚合物总质量的 30%~70%时,覆膜铁整体性能是最好。Yamanaka 等<sup>[25]</sup>通过研究发现,具有高结晶度的 BO-PET 膜的覆膜铁的粘附性能和耐腐蚀性较差,原因是热处理增加了膜的结晶度,使得 PET (100) 晶体面沿着罐高度方向取向,薄膜在与罐高度平行的方向上出现膜破裂。

金属覆膜包装的结合强度同时也受到诸多方面的影响,主要包括金属基材与覆膜材料本身的特性、生产过程中的环境因素以及生产工艺设计因素等<sup>[26]</sup>。这些因素之间又相互联系、相互影响。文中从金属板、塑料薄膜以及生产工艺 3 个方面探讨它们对覆膜产品质量的影响。

#### 3.1 金属基板对覆膜质量的影响

作为金属覆膜产品的主要基材,金属基板的质量会直接影响包装产品的质量。金属基材的变形会对覆膜铁的粘合性能造成影响。Fedorov 等<sup>[27]</sup>对复合有 PET 的钢基材进行单轴拉伸变形,然后进行退火处理。结果表明,随着变形所引起的应变的增加,金属与聚合物界面的粘附力会降低,进行热处理后,粘合力得以恢复。

金属基板的表面形貌也会影响薄膜的附着力。通过对金属表面进行微观粗糙化处理,使得聚合物在粘合固化期间形成机械互锁,增强了金属与膜的粘合力,提高了覆膜质量。

Ochoa-Putman 等<sup>[28]</sup>通过对金属钢基材表面进行等离子处理,来提高聚合物 PP 与金属基板的粘合性能。实验发现随着钢表面粗糙度的增加,膜与聚合物的摩擦因数也在增加,起到了很好的机械互锁的效果,从而产生了相对较强的机械结合力。Lambiasc

等<sup>[29]</sup>通过使用激光雕刻的方法在铝表面上形成微齿特征,生产了铝合金和聚氯乙烯(PVC)组成的坚固接头。陈俊祥等<sup>[30]</sup>通过使用盐酸腐蚀处理金属铝表面,然后与聚合物PPS结合。结果表面处理后的金属表面得到了微米级的孔洞,随着腐蚀时间的增加,界面结合强度在孔径和孔密度的共同影响下呈现先增大后减小的趋势。Beeck等<sup>[31]</sup>发现辊压预处理可以减少生产过程中膜铁界面的损坏,通过模拟变形引起的钢表面粗糙度的变化,对辊压预处理后界面损伤与未进行预处理的模拟进行了比较,发现界面损伤显著降低。

陈静等<sup>[32]</sup>采用机械抛光、化学刻蚀以及退火3种不同的方式对304不锈钢表面进行预处理,然后与聚酰胺6(PA6)热压成型。力学性能测试结果表明,经过退火处理后的样品的粘合强度最优,粘附界面不仅有机械互锁,聚合物PA6还可能与不锈钢表面形成了氢键,增加了粘附强度。李慧等<sup>[33]</sup>发现应用硅烷偶联剂处理过后的金属可以提升与聚合物界面的粘结强度,原因是金属表面经硅烷偶联剂处理后,表面形成“分子键桥”,使金属与聚合物界面主要以化学键形式连接,提高了金属与聚合物界面的粘结性。

### 3.2 聚合物薄膜对覆膜质量的影响

在覆膜过程中,通常需要确保聚合物薄膜在加工过程中有着优异的成型性<sup>[34]</sup>。聚合物既要有良好的热塑性贴合能力,防止在高温杀菌、熟化等过程中开裂,又要保证良好的阻隔能力,以避免对金属板的腐蚀,所以薄膜的选择研制是非常重要的。通常可以通过表面改性的方法,增加薄膜表面极性基团的含量,提高与金属基板的粘合强度。

电晕处理是比较常用的表面改性方法。该方法易于操作控制,并且耗时短、速度快;但是,电晕处理过一段时间后,薄膜的表面基团会重新排列移动,使得电晕效果持续的时间很短,表面能大大降低,所以电晕处理后的薄膜必须尽快进行复合粘接等操作<sup>[35]</sup>。

Liu等<sup>[36]</sup>对聚乙烯表面进行电晕放电处理,对镁合金表面进行等离子电解氧化改性,通过高速摩擦搭接焊(FLW)生成了PE和镁的牢固混合接头。Singh等<sup>[37]</sup>认为,电晕处理过后的PET聚酯薄膜发生的交联作用,提高了薄膜之间的粘结强度。Carrad<sup>[38]</sup>和Barbaro<sup>[39]</sup>等认为,薄膜经过电晕处理后,表面的极性官能团增加,从而改善了材料之间的附着力。Carrad对金属钢板和聚酯薄膜经过120 s电晕处理后,覆膜铁的T型剥离强度提高了43%,抗剪强度提高了22%。

等离子体处理可以引起薄膜表面的物理化学变化,进而提高聚合物的粘附性和润湿性。Pelagade等<sup>[40]</sup>指出PET膜在等离子处理后表面会发生交联反应,并且随着处理时间的增加,膜表面亲水基团的含

量增加,表面自由能也会增加。Borcia等<sup>[41]</sup>认为等离子处理后薄膜上的弱化学键可能断裂,薄膜表面上的低聚物和油层将被去除,同时可以产生自由基发生交联反应,形成活性表面。Han等<sup>[42]</sup>等通过试验指出,等离子体处理后的TFS板的水接触角变小,基板表面会发生氧化反应,增加了亲水性基团,使得表面能增加,剥离强度增加。Geyter等<sup>[43]</sup>提出等离子体处理效果具有退化效应,温度和相对湿度会影响聚酯薄膜的等离子体处理效果。

火焰处理也可以改善薄膜的润湿性和粘接性。火焰作用下,聚合物膜的表面上产生许多不同的自由基和活性中心,通过自由基机理发生表面氧化,使膜表面产生羟基、羰基、羧基以及不饱和双键等基团,发生断链反应并消除了弱边界层。Pascoed等<sup>[44]</sup>对PET膜进行了火焰处理,在低于PET膜的热变形的温度下,一段时间内,PET膜的表面与水的接触角显著降低,亲水性增加,膜的粘附力增加。

表面接枝是通过紫外光、高能辐射电子束、等离子体等技术,在分子表面引入不同的基团来改善薄膜的性能,如亲水、吸附性等。Goh等<sup>[45]</sup>通过在PET表面接枝硅树脂,降低层压温度实现与TFS粘接。Zhang等<sup>[46]</sup>的研究表明,经紫外线修饰后,C=O的活性官能团可以接枝到CFRP表面上,经过优化的紫外线接枝后,A6061/CFRP接头的承载兼容性提高了5倍以上。

离子注入改性可以通过注入离子来改变材料性质,从而使大分子链断裂产生活性自由基。自由基之间产生的化学反应,改变了薄膜的表面性能和结构。由于这种改性方法的设备比较昂贵,并且注入时间较长,因此并不适合对复杂的形态成分进行改性。

共聚改性可以在高分子结构上引入新的基团,带来材料性能的变化。丁丽萍<sup>[47]</sup>将间苯二甲酸(IPA)和新戊二醇(NPG)用直接酯化的方法合成出用于与覆膜铁粘结的高分子聚合物材料PENIT,研究表明在IPA和NPG共同作用下,PET的结晶率减小,通过电晕处理可提高薄膜和TFS之间的结合强度。Cho等<sup>[48]</sup>利用间苯二甲酸对PET进行改性,然后直接与TFS热熔覆合,研究表明随着层压温度升高聚酯的结晶性能下降,无定型层含量增加,但是薄膜阻隔性能和力学强度都在下降。谢龙等<sup>[49]</sup>通过间苯二甲酸、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇进行共聚反应,并采用原位聚合的方式加入了SiO<sub>2</sub>,制作的单层聚酯薄膜,具有与金属板热粘合性优、耐深冲加工和复杂变形加工性优、耐腐蚀性优等诸多优点。

### 3.3 生产工艺对覆膜质量的影响

在覆膜产品的生产加工过程中,加热温度与速率、冷却温度、层合压力、烘干温度以及材料预处理

和印后处理等参数,对覆膜的质量有着重要的影响。选择有效的生产工艺技术,能够减少金属包装覆膜产品的白痕、裂纹现象,从而生产出高质量的金属包装覆膜产品。

Tanaka 等<sup>[24]</sup>研究发现 TFS 的温度、层压辊的温度和直径以及辊压后的淬火条件,均影响着无定形层的厚度。当覆膜后的 TFS 缓慢冷却时,由于无定形 PET 的再结晶,膜对 TFS 的粘附性会变差。侯立刚等<sup>[50]</sup>指出,在金属钢板覆膜过程中,带钢温度的控制对产品的质量有着非常重大的影响,通过三维有限元法对覆膜过程中的温度场进行计算后发现,钢板与膜的接触过程中,膜的内表面迅速达到最高温度,到 0.03 s 左右膜的最外层被加热到最高温度,膜的内外表面温度随时间增加而下降。丁丽萍<sup>[47]</sup>研究了层压温度对聚酯 PENIT 薄膜水透过率和覆膜铁剥离强度的影响,结果见图 3,随着层压温度升高,聚酯薄膜的剥离强度提高,但水渗透率也会增加。原因是层压温度的升高会导致聚酯薄膜的结晶度下降,影响了薄膜的性能。当层压温度为 236 °C 时,覆膜铁会保持相对好的阻隔性能和剥离强度。

倪俊义等<sup>[51]</sup>研究了烘烤工艺对彩印覆膜铁质量的影响,发现在制罐后增加一项时间为 1 min,温度为 230 °C 的烘烤工序,可以减少蒸煮过程 PET 薄膜与带钢基材出现的剥离现象,并且可以消除金属罐内壁出现的白痕。王章薇<sup>[52]</sup>研究了高温蒸煮工艺对覆膜铁阻隔性能的影响,发现蒸煮过程会改变薄膜的结晶情况,当蒸煮 90 min 之后,薄膜结晶程度提高,结晶分布变得越加均匀和致密,提升了薄膜的阻隔性能。江轲等<sup>[53]</sup>研究发现冲压成形前热处理对冲压覆膜铁制罐的白痕有着重大的影响,当加热温度较低的(如 100 °C)时,罐内无白痕现象;当加热温度较高的和保温时间较长时,透明膜将开始结晶,形成球晶组织,温度越高,结晶的速率越快,形成球晶组织的数量越多,最终在复杂的应力作用下形成了纤维结构,从而呈现出白痕现象。

覆膜过程中工艺参数对产品的结构及性能有着很大的影响,实际生产加工过程中,可以通过聚合物薄膜的改性以及金属基材的表面处理来改变基材表面的状态,并通过控制生产工艺条件来保证金属覆膜产品的质量,提高薄膜与金属板的粘附强度,从而减少金属包装覆膜的缺陷。

## 4 覆膜机理分析

聚合物薄膜与金属之间的粘接现象一直被广大学者重点研究<sup>[50]</sup>。迄今为止,机械啮合理论、扩散理论、静电理论和吸附理论是被大众所接受的 4 种金属覆膜的粘附机理。

机械啮合理论是由 McBain 和 Hopkins<sup>[54]</sup>在 20 世纪 20 年代提出的,他们认为 2 个粗糙不平整的材料表面可以通过相互摩擦粘合在一起,所以对多孔或是粗糙的基材有效。金属基板与薄膜的表面处理大都基于这个理论,通过将表面粗糙化使得薄膜与金属的结合更加紧密。扩散理论是 Voyutskii 等<sup>[55-56]</sup>在 20 世纪 60 年代提出的,他们认为高聚物能够紧密粘附是由于 2 种材料粘合界面处,聚合物中的大分子或表层链段之间相互融入渗透。当 2 种材料的聚合物大分子或链段具有相似的溶解度和足够的流动性时该理论才能成立,扩散理论的适用范围仅限于相容聚合物的粘合和热塑性塑料的粘附。20 世纪 50 年代,Derjaguin 等<sup>[57]</sup>提出静电理论,他们认为 2 种粘合剂和被粘物具有不同电子能带结构的情况下,粘合材料在接触的界面可能会发生电子转移以平衡费米能级,这将导致在粘合的界面会有 2 层的电子带电界面层,从而产生了静电引力<sup>[58]</sup>。在该理论中,粘附力可以分配给部分带电的粘合剂与被粘物之间的静电相互作用。该理论在当时引起了一些争议,一些学者认为应该同时存在其他形式的作用力<sup>[59]</sup>。

吸附理论是解释粘附现象中最被大众广泛认可的理论<sup>[60-61]</sup>。吸附理论表示,2 种能够紧密结合的

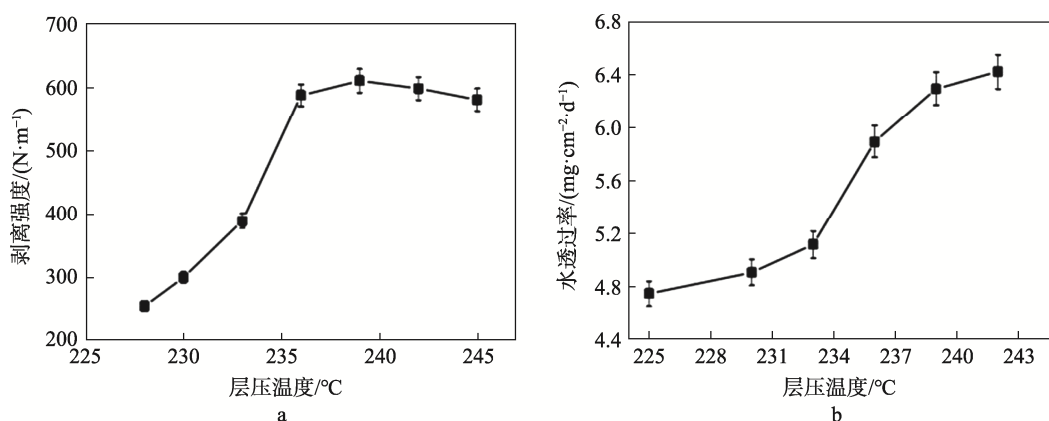


图 3 层压温度对覆膜铁剥离强度和水透过率的影响

Fig.3 Influence of lamination temperature on peel strength and water permeability of coated iron

材料的粘结力主要来自于材料之间的相互作用力。当在界面处实现足够紧密的分子间接触时,粘合剂和被粘物可以通过作用于界面区域相互作用力进行粘附。分子之间的相互作用力包含氢键和范德华力。氢键的键能在  $10 \sim 40 \text{ kJ/mol}$  之间,范德华力的键能低于  $10 \text{ kJ/mol}$ 。但是远小于离子键 ( $590 \sim 1050 \text{ kJ/mol}$ )、共价键 ( $63 \sim 710 \text{ kJ/mol}$ )、金属键 ( $113 \sim 347 \text{ kJ/mol}$ ) 的强度<sup>[62]</sup>。离子键和金属键是相对无方向性的,因为参与离子键和金属键的离子近似为球形,而共价键则是强方向性的,因为轨道涉及的通常是非球形。这种杂化键情况会产生定向共价键以及非定向金属或离子键的某些特征,因此,被化学键吸附的吸附物会粘在特定位置,并且它们表现出的结合相互作用在很大程度上取决于它们相对于底物的确切位置和方向。另一方面,范德华力和氢键没有这种强烈的方向性的约束,形成的粘附吸附理论具有广泛的用途,更不依赖于表面形态,因此它们更牢固地粘合到特定部位,并与表面形成有吸引力的相互作用,使整个表面更加均匀<sup>[63]</sup>。

氢键复合理论属于吸附理论的一种,覆膜铁之间的有机结合可以用其来解释。TFS 基板与 PET 薄膜有机结合的示意图如图 4。在覆膜过程中,金属钢板表面会形成一层水合氧化物,当它与聚酯薄膜进行层合时,会与膜以氢键的形式结合在一起,有着比较高的结合强度<sup>[64]</sup>,但这个理论仍需要大量的实验数据去支撑。

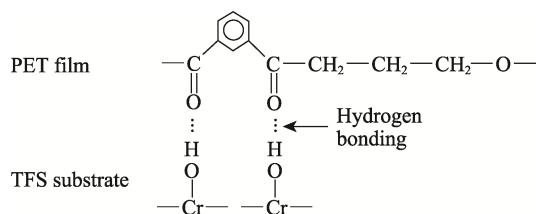


图 4 覆膜铁中 PET 膜与 TFS 基板氢键结合示意  
Fig.4 Schematic diagram of hydrogen bonding between PET film and TFS substrate

## 5 结语

随着环境保护政策的日益严格以及人们对食品安全的愈加重视,金属覆膜包装产品因绿色环保、安全健康等技术特点而逐渐受到市场的推崇。在食品饮料的金属包装中,覆膜铁罐越来越受到人们的关注,文中从金属基材、聚合物薄膜和生产工艺等 3 个方面探讨了其对覆膜产品质量的影响。在实际生产加工过程中,可以通过优化生产工艺条件、聚合物薄膜的改性以及金属基材的表面处理,来提高薄膜与金属板之间的粘合强度,减少金属包装覆膜产品的缺陷。随着国内废弃物回收制度的完善以及金属覆膜技术

的进步,预期金属包装覆膜产品将会迎来更加广阔的市场。

## 参考文献:

- [1] 李进卫. 覆膜铁金属容器包装材料及其应用技术[J]. 湖南包装, 2014(4): 29—34.  
LI Jin-wei. Polymer-Coated Iron Container Packaging Material and Its Application Technology[J]. Hunan Packaging, 2014(4): 29—34.
- [2] 王海杰. 金属包装饮料罐的腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014: 1—16.  
WANG Hai-jie. Research on Corrosion Behaviors of Metal Cans for Beverage Packaging[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014: 1—16.
- [3] 夏利勇, 邓潮玉, 齐永杰. 覆膜铁技术在我国的发展前景预测[J]. 中国包装工业, 2013(4): 12—14.  
XIA Li-yong, DENG Chao-yu, QI Yong-jie. Prediction of the Development Prospect of Polymer-Coated Iron Technology in China[J]. China Packaging Industry, 2013(4): 12—14.
- [4] 刘涛, 刘颖昊. 包装用覆膜铁产品的全生命周期评价研究[J]. 宝钢技术, 2019(3): 27—32.  
LIU Tao, LIU Ying-hao. Research on Life Cycle Assessment for Polymer-Coated Iron Packaging[J]. Baosteel Technology, 2019(3): 27—32.
- [5] 袁少锋. 覆膜铁对食品特征风味化合物的吸附规律研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018: 1—16.  
YUAN Shao-feng. Study on the Adsorption of Flavor Compounds from Food into Polymer-Coated Iron[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018: 1—16.
- [6] 张清, 郭文渊, 丁树民, 等. 我国覆膜铁新材料的研究与应用[J]. 上海包装, 2017(4): 58—61.  
ZHANG Qing, GUO Wen-yuan, DING Shu-min, et al. Research and Application of New Polymer-Coated Iron Materials in China[J]. Shanghai Packaging, 2017(4): 58—61.
- [7] 刘连喜, 刘建兵. 中国金属包装产业及包装材料的发展现状及趋势[J]. 河北冶金, 2015(7): 76—79.  
LIU Lian-xi, LIU Jian-bing. Development Situation and Trend of Metal Package Industry and Package Materials at Home[J]. Hebei Metallurgy, 2015(7): 76—79.
- [8] 枫林. 2020 年中国包装市场规模将突破 1900 亿美元[J]. 广东印刷, 2020(1): 1.  
FENG Lin. China Packaging Market to Exceed 190 Billion Dollars in 2020[J]. Guangdong Printing, 2020(1): 1.
- [9] 王迪, 聂磊, 赵文娟, 等. 基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1099—1106.  
WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, et al. Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on

- Analysis of Process[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1099—1106.
- [10] 郭鹏飞, 何昊葳, 付亚波, 等. 气敏类智能包装标签技术的研究进展[J]. 包装工程, 2018, 39(11): 13—18.  
GUO Peng-fei, HE Hao-wei, FU Ya-bo, et al. Research Progress of Gas Sensitive Smart Packaging Labels[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(11): 13—18.
- [11] DESHWAL G K, PANJAGARI N R. Review on Metal Packaging: Materials, Forms, Food Applications, Safety and Recyclability[J]. J Food Sci Technol, 2020, 57(7): 2377—2392.
- [12] 夏大海, 宋诗哲, 王吉会, 等. 食品包装用镀锡薄钢板的腐蚀机理研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(6): 513—518.  
XIA Da-hai, SONG Shi-zhe, WANG Ji-hui, et al. Research Progress on Corrosion Mechanism of Tinned Steel Sheet Used for Food Packaging[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(6): 513—518.
- [13] ZHOU Chao, WANG Ji-hui, SONG Shi-zhe, et al. Degradation Mechanism of Lacquered Tinplate in Energy Drink by In-situ EIS and EN[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2013, 28(2): 367—372.
- [14] 夏大海, 王吉会, 蒋雨轩, 等. 环氧酚醛/镀锡薄钢板体系在功能饮料中的腐蚀行为[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2013, 46(6): 503—509.  
XIA Da-hai, WANG Ji-hui, JIANG Yu-xuan, et al. Corrosion Behavior of Novolac Epoxy Coated Tinplate System in Energy Drink[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2013, 46(6): 503—509.
- [15] 张清东, 刘吉阳, 张勃洋, 等. 覆膜铁覆膜理论与技术研究进展[J]. 机械工程学报, 2019, 55(8): 30—45.  
ZHANG Qing-dong, LIU Ji-yang, ZHANG Bo-yang, et al. Advances in Theory and Technology for Laminating of Polymer-Coated Steel[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2019, 55(8): 30—45.
- [16] 宋伟伟, 王洁琼, 柏建国, 等. 覆膜铁与涂料铁在金属包装应用中的性能研究[J]. 中国包装工业, 2015, 36(21): 46—48.  
SONG Wei-wei, WANG Jie-qiong, BO Jian-guo, et al. Research on the Performance of Polymer-Coated Iron and Coating Iron in Metal Packaging Applications[J]. China Packaging Industry, 2015, 36(21): 46—48.
- [17] 柏建国, 刘石刚, 李波. ICP-AES法同时测定覆膜铁食品罐中钡, 钴, 铜, 铁, 锂, 锰, 锌和锑的迁移量[J]. 饮料工业, 2013, 16(8): 32—35.  
BO Jian-guo, LIU Shi-gang, LI Bo. Simultaneous Determination of Ba, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Zn and Sb Migration Quantities in Polymer-Coated Iron Cans by Inductively Coupled Plasma. Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)[J]. Beverage Industry, 2013, 16(8): 32—35.
- [18] 刘志浩, 曾科, 赵宇晖. 覆膜铁: 金属食品包装的“绿色革命”[J]. 包装学报, 2012, 4(4): 9—15.  
LIU Zhi-hao, ZENG Ke, ZHAO Yu-hui. Polymer-Coated Steel: Green Revolution in Metal Packaging for Food and Beverage[J]. Packaging Journal, 2012, 4(4): 9—15.
- [19] 赫长生, 沈峰, 邓煜东. 复膜铁用粘合剂及其制备方法: 中国, 201010266575.X[P]. 2013-02-06.  
HE Chang-sheng, SHEN Feng, DENG Yu-dong. Adhesive for Polymer-Coated Iron and Its Preparation Methods: China, 201010266575.X[P]. 2013-02-06.
- [20] 陈云鹏, 黄久贵, 李建中, 等. 覆膜铁的产品特性及其国内外发展状况[J]. 轧钢, 2010, 27(1): 45—47.  
CHEN Yun-peng, HUANG Jiu-gui, LI Jian-zhong, et al. Properties of Polymer-coated Iron Product and Its Development Situation[J]. Steel Rolling, 2010, 27(1): 45—47.
- [21] 傅晓华. 覆膜铁产品及其制罐技术的研究[J]. 上海包装, 2013(4): 40—43.  
FU Xiao-hua. Research on Polymer-coated Iron Products and Their Can Making Technology[J]. Shanghai Packaging, 2013(4): 40—43.
- [22] ZUMELZU E, ANGULO C, CABEZAS C, et al. Characterisation of Nanometric Chromium Coatings in Metal-Polymer Composites[J]. Surface Engineering, 2013, 29(8): 620—626.
- [23] 勝宏今津. 使用聚酯薄膜层压钢板开发薄壁深冲罐 TULC(R)[J]. 日本彩色材料学会, 1995, 68(10): 622—630.  
IMAZU K. Development of Thin-Walled Deep-Drawn Can "TULC (R)" Using Polyester Film Laminated Steel Plate[J]. Japan Society of Color Material Magazine, 1995, 68(10): 622—630.
- [24] ATSUO, TANAKA, TETSUHIRO, et al. Adhesion of Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate Film to Tin Free Steel[J]. Tetsu-to-Hagane, 1986, 72(8): 1189—1196.
- [25] YAMANAKA Y, KITAGAWA J, KOJIMA K, et al. Effect of Crystal Structural Changes of PET in Can-Making Process on Properties of Film Laminated Steel for Containers[J]. ISIJ International, 2018, 58(12): 2330—2337.
- [26] 朱慧. 影响包装产品覆膜强度的工艺因素研究[J]. 包装工程, 2016, 37(1): 47—51.  
ZHU Hui. Process Factors Influencing Membrane Intensity of Packaging Products[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(1): 47—51.
- [27] FEDOROV A V, Van TIJUM R, VELLINGA W P, et al. Degradation and Recovery of Adhesion Properties of Deformed Metal-Polymer Interfaces Studied by Laser Induced Delamination[J]. Progress in Organic Coat-

- ings, 2007, 58(2/3): 180—186.
- [28] OCHOA-PUTMAN C, VAIDYA U K. Mechanisms of Interfacial Adhesion in Metal-Polymer Composites—Effect of Chemical Treatment[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(8): 906—915.
- [29] LAMBIASE F, PAOLETTI A, DI I A. Forces and Temperature Variation during Friction Stir Welding of Aluminum Alloy AA6082-T6[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 99: 337—346.
- [30] 陈俊祥, 傅南红, 王瑞雪, 等. 表面结构对金属/塑料复合注射成型界面结合强度的影响[J]. *中国塑料*, 2020, 34(4): 49—53.
- CHEN Jun-xiang, FU Nan-hong, WANG Rui-xue, et al. The Effect of Surface Structure on the Bonding Strength of Metal/Plastic Composite Injection Molding Interface[J]. *China Plastics*, 2020, 34(4): 49—53.
- [31] Van BEECK J, Van BREEMEN L C A, SCHREURS P J G, et al. Preventing Interface Damage by Pre-Conditioning Polymer-Coated Steels Via Rolling[J]. *International Journal of Solids & Structures*, 2015, 58: 1—11.
- [32] 陈静, 杜坤鹏, 张攀, 等. PA6/不锈钢热压复合界面性能研究[J]. *中国塑料*, 2018, 32(10): 39—44.
- CHEN Jing, DU Kun-Peng, ZHANG Pan, et al. Study on Interfacial Properties of Hot-Pressed PA6/Stainless Steel Samples[J]. *China Plastics*, 2018, 32(10): 39—44.
- [33] 李慧, 张鹏, 程永奇, 等. 金属表面预处理对金属/聚合物界面粘结强度的影响[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013(4): 51—54.
- LI Hui, ZHANG Peng, CHENG Yong-qi, et al. Research Effects of Metal Pretreatment on the Bonding Strength of Metal/Polymer Interface[J]. *FRP/Composite Materials*, 2013(4): 51—54.
- [34] KITAGAWA J, YAMANAKA Y, YOSHIDA Y, et al. Analysis of Heat Crystallization Behavior of Polyester Film on Laminated Steel Sheet[J]. *ISI International*, 2019, 59(5): 895—899.
- [35] KALAPAT N, AMORNSAKCHAI T. Surface Modification of Biaxially Oriented Polypropylene (BOPP) Film Using Acrylic Acid-Corona Treatment: Part I. Properties And Characterization of Treated Films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 207(9): 594—601.
- [36] LIU Feng-chao, LIAO Jin-sun, NAKATA K. Joining of Metal to Plastic Using Friction Lap Welding[J]. *Materials & Design*, 2014, 54: 236—244.
- [37] SINGH G, RAZA W, KUMAR S B, et al. Effect of Corona Treatment on Adhesion Strength of Polyester and Polyvinyl Fluoride Film[J]. *Man-Made Textiles in India*, 2013, 41(4): 124—127.
- [38] CARRADÒ A, SOKOLOVA O, DONNIO B, et al. Influence of Corona Treatment on Adhesion and Mechanical Properties in Metal/Polymer/Metal Systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 120(6): 3709—3715.
- [39] BARBARO G, GALDI M R, Di MAIO L, et al. Effect of BOPET Film Surface Treatments on Adhesion Performance of Biodegradable Coatings for Packaging Applications[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 68: 80—89.
- [40] PELAGADE S M, SINGH N L, QURESHI A, et al. Investigation of Surface Properties of Ar-Plasma Treated Polyethylene Terephthalate (PET) Films[J]. *Nuclear Inst & Methods in Physics Research B*, 2012, 289: 34—38.
- [41] BORCIA C, PUNGA I L, BORCIA G. Surface Properties and Hydrophobic Recovery of Polymers Treated by Atmospheric-Pressure Plasma[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 103—110.
- [42] MAN H H, JEGAL J P, PARK K W, et al. Surface Modification for Adhesion Enhancement of PET-Laminated Steel Using Atmospheric Pressure Plasma[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(9/10/11): 4948—4952.
- [43] GEYTER N D, MORENT R, LEYS C. Influence of Ambient Conditions on the Ageing Behaviour of Plasma-Treated PET Surfaces[J]. *Nuclear Inst & Methods in Physics Research B*, 2008, 266(12/13): 3086—3090.
- [44] PASCOED R D, O'CONNELL B. Flame Treatment for the Selective Wetting and Separation of PVC and PET[J]. *Waste Management*, 2003, 23(9): 845—850.
- [45] GOH C S, TAN S C, NGOH S L, et al. Surface Treatment of Polyethylene Terephthalate (PET) Film for Lamination of Flexible Photovoltaic Devices[J]. *Energy Procedia*, 2012, 15(1): 428—435.
- [46] ZHANG Zhou, SHAN Ji-guo, TAN Xiang-hu, et al. Evaluation of the CFRP grafting and Its Influence on the Laser Joining CFRP to Aluminum Alloy[J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2017, 32(4): 1—17.
- [47] 丁丽萍. 覆膜铁用功能聚酯的合成及其应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015: 15—58.
- DING Li-ping. Synthesis and Application of Functional Polyester for Polymer-Coated Iron[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015: 15—58.
- [48] CHO C K, KIM J D, CHO K, et al. Effects of the Lamination Temperature on the Properties of Poly(Ethylene Terephthalate-Co-Isophthalate) in Polyester-Laminated Tin-Free Steel Can—I. Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate-Co-Isophthalate)

- [J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2000, 14(9): 1131—1143.
- [49] 谢龙, 陈红星. 一种单层共聚聚酯覆铁膜的制备方法及其覆膜金属板, 中国: 110920169A[P]. 2020-03-27.
- XIE Long, CHEN Hong-xing. Preparation Methods for Single-layer Copolymerized Polyester Coated Iron Film and Its Coated Metal Plate, China: 110920169A[P]. 2020-03-27.
- [50] 侯立刚, 时家兴, 汤庆华. 钢板覆膜过程的温度场计算[J]. *宝钢技术*, 2015(5): 29—34.
- HOU Li-gang, SHI Jia-xing, TANG Qing-hua. Temperature Field Calculation for Plate Laminating Process[J]. *Baosteel Technology*, 2015(5): 29—34.
- [51] 倪俊义, 江轲, 张作全. 烘烤工艺对彩印覆膜铁DRD罐性能的影响[J]. *包装工程*, 2014, 35(17): 69—71.
- NI Jun-yi, JIANG Ke, ZHANG Zuo-quan. Effects of Baking Process on Performance of Printed Laminated Steel DRD Cans[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(17): 69—71.
- [52] 王章薇. 蒸煮处理对覆膜铁用BOPET薄膜阻隔性能的影响[J]. *宝钢技术*, 2017(3): 49—52.
- WANG Zhang-wei. Effect of the Sterilization on the Barrier Property of BOPET Used for Film Laminated Steel[J]. *Baosteel Technology*, 2017(3): 49—52.
- [53] 江轲, 程柏松, 屈战龙, 等. 冲压成形前热处理对覆膜铁制罐白痕的影响[J]. *中国包装工业*, 2014(8): 4—5.
- JIANG Ke, CHENG Bo-song, QU Zhan-long, et al. Effect of Heat Treatment before Stamping on White Marks of Coated Iron Cans[J]. *China Packaging Industry*, 2014(8): 4—5.
- [54] MCBAIN J W, HOPKINS D G. On Adhesives and Adhesive Action[J]. *J Phys Chem*, 2002, 29(2): 188—204.
- [55] VOYUTSKII S S, USTINOVA Z M. Role of Autohesion during Film Formation from the Latex[J]. *Journal of Adhesion*, 1977, 9(1): 39—50.
- [56] VOYUTSKII S S. Some Comments on the Series of Papers "Interfacial Contact and Bonding in Autohesion"[J]. *Journal of Adhesion*, 1971, 3(1): 69—76.
- [57] DERJAGUIN B V, KROTOVA N A, KARASSEV V V, et al. Electrical Phenomena Accompanying the Formation of New Surfaces, and Their Role in Adhesion and Cohesion[J]. *Progress in Surface Science*, 1994, 45(1/2/3/4): 95—104.
- [58] HARRACH H G V, CHAPMAN B N. Charge Effects in Thin Film Adhesion[J]. *Thin Solid Films*, 1972, 13(1): 157—161.
- [59] SEMOTO T, TSUJI Y, YOSHIKAWA K. Molecular Understanding of the Adhesive Force between a Metal Oxide Surface and an Epoxy Resin[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2011, 85(23): 11701—11708.
- [60] FOURCHE G. An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 35(12): 957—967.
- [61] FOURCHE G. An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part II: Application to Surface Treatments[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1995, 35(12): 968—975.
- [62] 张广宏. 氢键的形成条件及对物质性质的影响[J]. *宁夏师范学院学报*, 2007, 28(3): 84—88.
- ZHANG Guang-hong. Hydrogen Bond Formation Conditions and Effects on Material Properties[J]. *Journal of Ningxia Normal University*, 2007, 28(3): 84—88.
- [63] KOLASINSKI K W. Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience[J]. *Sci Tech Book News*, 2008, 32(3): 9—49.
- [64] KOMAI M, TANIGUCHI A, SHIMIZU N, et al. Effects of Composition and Microstructure of Hydrated Chromium Oxide on Adhesive Property of PET/I Film Laminated TFS[J]. *Tetsu-to-Hagane*, 2009, 83(6): 377—382.