

二维纳米片/聚合物高阻隔复合材料研究进展

葛畅¹, 田潇², 程有亮^{2*}, 方长青², 巩佳豪^{1*}, 杨芳¹, 王海英¹, 曹稳¹, 赵晓梅¹
(1.陕西中烟工业有限责任公司, 西安 710065; 2.西安理工大学, 西安 710048)

摘要: **目的** 通过综述二维纳米片/聚合物高阻隔复合材料的制备方法和性能, 为高阻隔二维纳米片/聚合物复合材料的制备提供可靠依据和文献支撑。**方法** 基于不同二维纳米材料的改性方法及应用场景, 总结二维纳米材料与聚合物的复合方法, 比较分析其阻隔效果, 进而寻找符合应用要求的高阻隔二维纳米片/聚合物复合材料。**结果** 二维纳米材料的种类不同, 其物理特性和改性方法也不同; 二维纳米片和聚合物的复合方法有很多种, 形成的复合材料在阻隔性能和阻隔机制方面也存在较大差异。**结论** 二维纳米材料/聚合物复合材料的阻隔性能由多个方面决定, 包括二维纳米材料的形态和结构、分散特性及与聚合物基体的相容性等, 这为高阻隔二维纳米片/聚合物复合材料的设计提供了思路和指导方法。

关键词: 蒙脱土; 氮化硼; 氧化石墨烯纳米片; 插层复合法; 共混法; 溶胶凝胶法

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2025)07-0034-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.07.005

Research Progress on Two-dimensional Nanosheets/Polymer High Barrier Composites

GE Chang¹, TIAN Xiao², CHENG Youliang^{2*}, FANG Changqing², GONG Jiahao^{1*},
YANG Fang¹, WANG Haiying¹, CAO Wen¹, ZHAO Xiaomei¹

(1.China Tobacco Shaanxi Industrial Co., Ltd., Xi'an 710065, China;

2. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: The work aims to review the preparation methods and properties of two-dimensional nanosheet/polymer composites with high barrier properties to provide a reliable basis and literature support for the preparation of such composites. Based on the modification methods and application scenarios of different two-dimensional nanomaterials, the composite methods of two-dimensional nanomaterials and polymers were summarized, and their barrier effects were compared and analyzed to find high-barrier two-dimensional nanosheet/polymer composites that met application requirements. Different types of two-dimensional nanomaterials had different physical properties and modification methods. There were also various composite methods for two-dimensional nanosheets and polymers. The formed composites had significant differences in barrier properties and barrier mechanisms. In conclusion, the barrier properties of two-dimensional nanomaterial/polymer composites are determined by multiple aspects, including the morphology and structure of two-dimensional nanomaterials, dispersion characteristics, and compatibility with the polymer matrix. This provides ideas and guiding methods for the design of polymer composites with high barrier properties.

KEY WORDS: montmorillonite; boron nitride; graphene oxide nanosheets; intercalation method; blending method; sol-gel method

收稿日期: 2024-11-20

基金项目: 陕西中烟工业有限责任公司委托项目 (2023610000340444)

*通信作者

在包装领域中, 食品、药品、电子产品包装需阻隔氧气、水汽、灰尘等, 以避免因外界条件影响而导致内容物变质或受损^[1]。面对这些日益增长的包装需求, 传统的阻隔材料逐渐暴露出诸多局限之处。单一的高聚物材料对气体、液体等小分子的阻隔性能相对较差, 二维材料具有极大的比表面积和高长径比, 当它们在高聚物基体中实现良好分散时, 能在基体内部形成连续且分布均匀的二维网络结构。这种结构就像一道道紧密排列的屏障, 气体或液体分子在渗透过程中, 需不断改变路径绕过这些二维材料, 从而大大增加了分子扩散的难度, 有效提高了阻隔性; 同时, 传统高聚物功能性较为单一, 难以满足现代科技对材料多功能化的需求, 二维纳米片与高聚物复合后, 两者性能互补, 不仅可以提升复合材料的阻隔性, 还能改善其力学性能、热稳定性、导电性等, 为阻隔材料发展开辟新路径^[1-2]。

二维材料与高聚物复合存在诸多问题, 由于二维材料具有极大的比表面积和高表面能, 它们在高聚物基体中极易通过范德华力等相互作用发生团聚, 团聚体周围存在较大的空隙或缺陷, 这些区域成为气体或液体分子渗透的快速通道, 能使分子轻易绕过团聚的二维材料直接穿过基体, 从而大大降低了复合材料的阻隔性能。因此二维材料在高聚物中的高分散性是实现复合材料高阻隔性的重要前提, 能为提升复合材料的阻隔性提供坚实的微观结构基础^[3]。

1 二维纳米材料

1.1 蒙脱土

蒙脱土 (Montmorillonite, MMT) 是由厚度为纳米级别、表面显负电的硅酸盐片层构成的层状材料, 其层间通过静电相互作用和范德华力相结合。主体结构表现为典型的 2:1 型层状硅酸盐特征, 即 2 层硅氧四面体层通过共享氧原子夹持 1 层铝氧八面体层。由于存在同晶置换现象 (八面体中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代), 硅酸盐片层表面显负电, 同时, 层间存在 Na^+ 、 Ca^{2+} 等交换阳离子维持电荷平衡。这些交换阳离子与片层之间产生的静电引力与片层间的范德华力共同作用, 使蒙脱土片层易发生紧密堆叠, 降低了其在介质中的分散性^[4]。蒙脱土经离子交换反应后的层间距变化如图 1 所示。

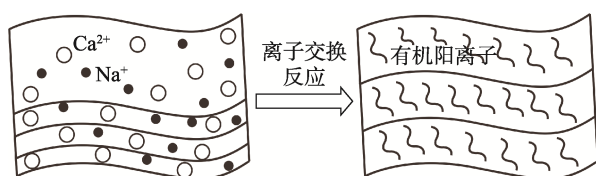


图 1 蒙脱土经离子交换反应后的层间距变化
Fig.1 Variation of layer spacing of montmorillonite after ion exchange reaction

1.1.1 阳离子改性

阳离子表面活性剂是常使用的蒙脱土改性剂, 其中的有机阳离子可与蒙脱土层间的无机阳离子发生交换, 渗透到蒙脱土片层中, 进而增加片层间距, 有利于后续插层。另外, 有机阳离子取代无机阳离子后, 蒙脱土表面由亲水性转变为疏水性, 增加了与聚合物之间的相容性。王鑫等^[5]采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 改性 MMT, 其长碳链与 MMT 的阳离子发生离子交换得到有机化蒙脱土 (OMMT), MMT 的片层间距由初始的 1.45 nm 扩大至 2.05 nm, 增大了 41.4%; 与纯 PVA 膜相比, 添加质量分数为 4% 的 OMMT 的 PVA/OMMT/BA 复合膜氧气透过率降低了 80.2%, 阻隔性大幅提升。这是因为更大的片层间距为改性 MMT 在聚合物基体中更好地分散和插层形成提供了条件, 能使其更均匀地分布在聚合物中, 提高复合材料的阻隔性。

1.1.2 阴离子改性

阴离子改性剂不仅含有阴离子官能团, 而且其含有的长链烷基能与 MMT 层间阳离子发生离子偶极作用, 从而形成插层扩大 MMT 层间距。孟晓婷等^[6]以十二烷基硫酸钠 (SDS) 为改性剂成功改性 MMT, 扩大其层间距, 与聚酰胺膜复合后, 使聚酰胺膜表面亲水性提高, 交联密度增大, 相应的 $-COOH$ 含量减少, 抑制 Ca^{2+} 的富集和结垢。与阳离子改性蒙脱土相比, 阴离子改性蒙脱土具有较高的亲水性^[7], 在潮湿环境中易吸收水分, 增加水分子的透过率, 对其阻隔效果产生负面影响。

1.2 六方氮化硼

六方氮化硼 (Hexagonal Boron Nitride, h-BN) 是由硼、氮原子通过 sp^2 杂化形成的蜂窝层状结构材料, 其层内原子以共价键结合的方式构成六方晶格^[8], 层间通过范德华力堆叠 (图 2)。通过剥离得到的六方氮化硼纳米片 (BNNS) 具备优异的气体阻隔性、力学性能及面内高导热率, 备受研究人员关注。然而,

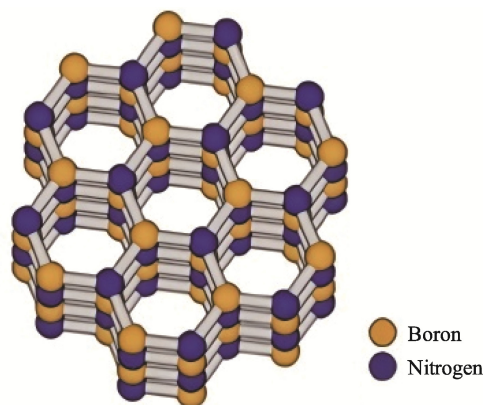


图 2 具有 AAA 堆叠的 h-BN 纳米片结构^[9]
Fig.2 Structure of h-BN nanosheets with AAA stacking^[9]

在 BNNS 的疏水表面和层间范德华力的协同作用下,其在液相体系中易发生聚集。采用物理剥离(球磨、超声、剪切剥离等)与化学改性相结合的策略可改善 BNNS 在聚合物基体中的分散性,物理法可初步减弱层间作用力,后续的表面羟基化、硅烷偶联剂修饰等化学改性手段可实现稳定分散。

1.2.1 共价功能化

共价功能化氮化硼是指通过共价键将特定官能团或分子连接到氮化硼表面以改变其性能^[10-11]。引入的官能团或聚合物链段,能增强氮化硼与周围介质的相互作用,减少团聚,使其在有机溶剂、聚合物基体中更易分散^[12-13]。Liu 等^[14]使用氢氧化钠对六方氮化硼(h-BN)进行羟基化改性,随后采用溶胶-凝胶法制备了 h-BN/异丁基三乙氧基硅烷(IBTS)杂化乳胶,改性 h-BN 在 IBTS 中表现出良好的分散性。与普通硅烷乳胶相比,复合乳胶表现出良好的防水能力,质量分数为 0.5% 的 h-BN/IBTS 杂化乳胶的 24 h 吸水率从 64.05% 下降到 40.9%。

1.2.2 非共价功能化

氮化硼纳米片具有类石墨的六方结构,存在离域 π 电子,与芳香族分子之间存在 π 电子相互作用,基于此,可利用芳香族分子对氮化硼纳米片进行非共价功能化^[15-16]。Wang 等^[17]利用苯乙烯在乳液体系中的

原位聚合来制备含有聚苯乙烯非共价改性 BNNS 的稳定乳胶,将该乳胶与水性聚氨酯(WPU)共混得到复合涂层。与纯 WPU 涂层相比,复合涂层表面的水接触角增大,疏水性增强,复合涂层中均匀分散的 BNNS 能有效堵塞 WPU 涂层原有的微孔,形成阻挡,显著提高其阻隔性。

氮化硼共价与非共价改性工艺及效果都存在差异。共价改性通过化学反应在氮化硼表面引入官能团,形成共价键,能显著改变其化学性质,有效提升其分散性与相容性,但反应条件相对苛刻。非共价改性依靠 π 电子相互作用、范德华力、氢键等非共价力,将改性剂吸附在氮化硼表面,反应条件温和,工艺简单,但对分散性和相容性的改善程度有限^[18]。

1.3 石墨烯及其衍生物

石墨烯(Graphene, GR)是由碳原子通过 sp^2 杂化键形成的六边形蜂窝层状结构材料,其层内碳原子通过共价键连接形成稳定的六元环结构,层间通过范德华力堆叠。在范德华力作用下,石墨烯在聚合物基体中易团聚。氧化石墨烯纳米片(Graphene Oxide Nanosheets, GONS)作为常见的石墨烯衍生物,因表面富含官能团而有利于与聚合物形成复合材料。氧化石墨烯官能化的合成工艺如图 3 所示。

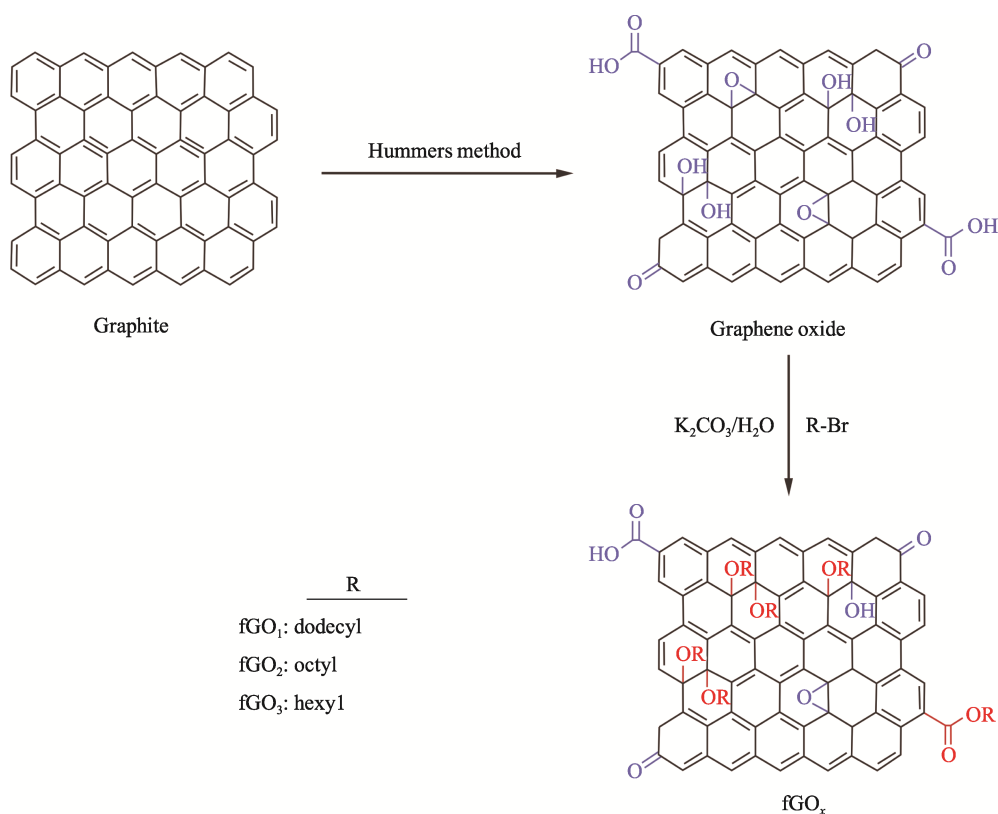


图 3 氧化石墨烯官能化的合成工艺^[19]

Fig.3 Synthesis process of functionalized grapheneoxide^[19]

石墨烯或氧化石墨烯层间均存在范德华力,在基体中易团聚,降低了复合材料的阻隔性能。为提高石墨烯类材料在基体中的分散性,常用硅烷偶联剂对其改性。硅烷偶联剂经水解生成含 Si—OH 基团的物质,能与石墨烯或氧化石墨烯边缘的活性基团发生化学键合^[20-22],进而提高其在聚合物基体中的分散性。李贵勋等^[23]利用烷基胺功能化氧化石墨烯(GO-ODA),再采用原位聚合法制备氧化石墨烯/聚氨酯复合材料。研究发现,GO-ODA 能均匀分散在聚氨酯基体中,同时增强复合材料的疏水性。当 GO-ODA 质量分数为 0.08% 时,得到的氧化石墨烯/聚氨酯复合材料的静态表面接触角与纯聚氨酯相比增加了 9.5°。

1.4 MXene

MXene 是一类新型二维材料,属于二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物,通过蚀刻前体材料 MAX 相形成^[24](图 4)。MAX 相是六方晶格结构特征的三元层状化合物,“M”是过渡金属元素(Ti、V、Nb、Mo 等),“A”主要表示 IIIA 族、IVA 族元素(Al、Si、Ga、In 等),“X”则代表碳(C)或氮(N)元素^[25-26]。M 层和 A 层之间只有金属键,M 层和 X 层之间有共价键、金属键和离子键,M 或 X 层与 A 层结合力较弱。因此,MXene 一般通过选择性蚀刻 MAX 相中的 A 层来实现,在蚀刻过程中,得到的 MXene 片层表面会引入各种官能团,从而改善 MXene 在聚合物基体中的分散性^[27-29]。

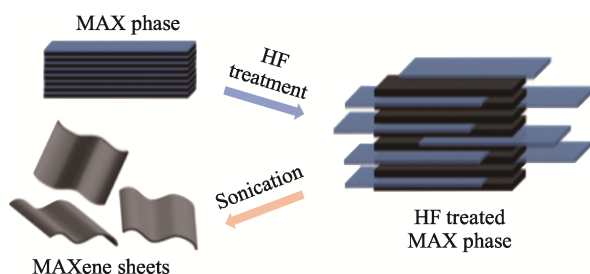


图 4 MAX 相蚀刻过程和 MXenes 形成示意图^[30]

Fig.4 Schematic diagram for etching process of MAX phases and formation of MXenes^[30]

Dong 等^[31]使用原位氢氟酸(HF)蚀刻法得到 MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$),通过 Nielsen 模型拟合实验数据,得出该 MXene 具有较高长径比($S=1\ 050$),将 MXene 与 PVA/淀粉共混,当添加质量分数为 1% 的 MXene 时,得到的 MXene/PVA/淀粉复合薄膜的水蒸气透过率与 PVA/淀粉复合薄膜相比降低了 35.3%。

2 二维纳米填料/聚合物复合方法

2.1 插层复合法

插层法制备聚合物基二维纳米复合材料时,需对纳米片进行表面功能化,同时扩大其片层间距,从而

为聚合物成功插层创造有利条件。插层法主要分为单体插层法和聚合物插层法,采用聚合物插层法时,要求聚合物处于熔融态或溶液态,因此又可细分为熔融插层法和溶液插层法。

2.1.1 单体插层法

单体插层法又称原位聚合法,先将单体与纳米片进行共混,随后使单体在纳米片层间发生聚合反应,聚合过程中释放的能量用于克服纳米片之间的相互作用力,使纳米片发生剥离,最终形成聚合物基二维纳米复合材料。Zeng 等^[32]对 MMT 进行有机改性得到 OMMT,在 OMMT 片层间将对苯二甲酸二甲酯和乙二醇缩聚,得到 OMMT/聚对苯二甲酸乙二醇(PET)复合树脂,经熔融挤出得到厚度约为 25 μm 的复合薄膜,与纯 PET 薄膜相比,添加质量分数为 3% 的 OMMT 的复合薄膜的 O_2 渗透率下降了 69%。

2.1.2 聚合物插层法

聚合物插层法是指借助特定的化学或物理手段,将聚合物分子链直接插入层状纳米材料的片层间,形成复合材料。Rhim 等^[33]使用聚合物插层法,通过掺入有机改性后的蒙脱土制备 OMMT/壳聚糖复合薄膜。有机改性后的蒙脱土均匀分散在聚合物基质中,与纯壳聚糖薄膜相比,复合薄膜的拉伸强度提高了 7%~16%,水蒸气渗透率降低了 25%~30%。

单体插层法需控制单体的聚合反应,工艺较复杂;聚合物插层法只需将聚合物与层状材料进行混合处理,工艺相对简单。从效果来看,单体插层法制得的复合材料中二维纳米材料片层分散均匀,与聚合物基体结合性强,能更好地提升材料性能;直接采用聚合物插层法时,大分子链进入二维纳米材料片层难度较大,片层分散性不如单体插层法,材料性能提升效果相对较差。

2.2 共混法

共混法是将一种或多种聚合物与二维纳米材料通过一定的方法和工艺直接混合在一起形成多相共混物的方法,工艺简单,主要包括溶液共混和熔融共混 2 种形式。

2.2.1 溶液共混法

溶液共混法要求以非极性或低极性聚合物为基体制备纳米复合材料,适用于水溶性聚合物体系,工艺简单,且能实现纳米填料在基体中的有效分散。首先将聚合物基体材料溶解于溶剂中,与纳米填料均匀混合,再通过涂覆或流延成膜等工艺制备复合材料。该方法可提升二维纳米材料在聚合物基体中的分散性,但需使用大量有机溶剂,且复合材料制备完成后需额外去除溶剂,提高了工艺复杂性和环境风险。Zahid 等^[34]将石墨烯分散在 CHCl_3 中,再与聚氨酯溶液混合,随后利用真空干燥箱蒸发去除多余溶剂得到

石墨烯/聚氨酯复合材料,与纯聚氨酯材料相比,1%石墨烯/聚氨酯复合材料的24 h O₂透过量降低50%以上,表现出更好的气体阻隔性能。

2.2.2 熔融共混法

在熔体混合过程中,聚合物与纳米片的温度需加热至聚合物的熔点以上,随后借助机械力进行混合,由于纳米片与聚合物之间具有较强的界面黏附力,可借助剪切流变使纳米片从聚合物熔体中剥离。但由于聚合物熔体的黏度高,对比溶液共混或原位聚合法,传统熔融共混法对纳米片的剥离效率较低。

Li 等^[35]在水溶液中制备了结晶度相对较好、纵横比较大的层状双氢氧化物(LDH),并用表面活性剂将其改性成有机层状双氢氧化物(OLDH),随后采用熔融共混法制备了不同 OLDH 含量的聚碳酸丙烯酯(PPC)/OLDH 复合薄膜。OLDH 纳米片在 PPC 中分散良好,并平行于复合薄膜平面取向,复合薄膜的气体阻隔性能和拉伸强度明显增强,质量分数为2%的 OLDH 的复合薄膜表现出最好的阻隔性,相较于纯 PPC 薄膜,其透氧系数下降了54%,水蒸气渗透系数降低了17%。

与溶液共混法相比,熔融共混法工艺更简单,可在聚合物熔点以上直接混合加工,生产效率高,适合大规模工业生产。同时,熔融共混法不使用溶剂或使用较少溶剂,避免了溶剂挥发造成的环境污

染和安全问题,也降低了生产成本^[36]。溶液共混法通过聚合物在溶剂中溶解进行分散,分子链活动空间大,能实现微观层面的均匀混合,适用于制备对混合均匀度要求极高的材料。此外,溶液共混法加工温度低,能避免聚合物在高温下的降解、交联等不良反应,有利于保持聚合物的固有性能,适用于一些对温度敏感的聚合物。

2.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法工艺条件相对温和,是较早用于制备聚合物基纳米复合材料的方法之一。在早期研究中,该工艺先以金属烷氧化物为前驱体水解醇化成溶胶,随后缩聚形成凝胶产物。溶胶凝胶法因在制备高分散多组分材料(有机-无机杂化材料、多组分陶瓷等)方面的独特优势而引起科研人员的关注^[37-38]。基于溶胶凝胶法的优点,何怡等^[39]将 OMMT 加入纤维素溶液中,使用溶胶凝胶法制备再生纤维素/有机蒙脱土(RC/OMMT)复合膜,OMMT 以插层状态均匀分散在 RC 基体间。当 OMMT 质量分数达到4%时,复合膜具有优异的氧气和水蒸气阻隔性能,其最低透氧系数可达 $1.391 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,最低透湿系数可达 $4.107 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,与纯纤维素薄膜相比,分别降低了47%和57%。纳米改性聚合物基复合物材料的阻隔性如表1所示。

表 1 纳米改性聚合物基复合物材料的阻隔性
Tab.1 Barrier properties of nano-modification polymer based composites

聚合物基质	负载填料	填料负载量/%	复合方法	测试气体	相对减少量/%	文献
PCL	OMMT	4.8	原位聚合	水蒸气	79.5	[40]
PET	OMMT	1.0	原位聚合	O ₂	51.5	[41]
PVP	MMT	4.0	溶胶凝胶	H ₂	76.0	[42]
PBAT	LDH	5.0	溶液共混	水蒸气	72.0	[43]
PI	OMMT	5.0	原位聚合	水蒸气	79.0	[44]
PETN	TGO	0.1	溶液共混	水蒸气	80.0	[45]
PS	OMMT	30.0	原位聚合	O ₂	64.2	[46]
PVA	OMMT	6.0	溶液共混	水蒸气	60.0	[47]
PVA	GO	0.3	溶液共混	O ₂	82.9	[48]
PVA	GO	0.72	溶液共混	O ₂	98.9	[49]
CS/FFG	GO	1.0	熔液共混	水蒸气	87.0	[50]
PI	GO	0.1	溶液共混	水蒸气	82.9	[51]
PLA	GO	0.6	溶液共混	水蒸气	99.0	[52]
PVC	HGO	1.0	溶液聚合	O ₂	63.3	[53]
LDPE	GNP	7.5	熔融共混	CO ₂	65.5	[54]
PS	GO	2.0	原位聚合	O ₂	96.0	[55]
CS	BN	2.0	溶液共混	O ₂	93.5	[56]
CNF	BN	5.0	溶液共混	O ₂	75.4	[57]
EAA	MXene	10.0	溶液共混	H ₂	89.0	[58]
CMC	RGO	1.0	溶液共混	水蒸气	41.0	[59]
PBAT/PLA	BN	5.0	溶液共混	水蒸气	67.0	[60]

由对比可知, 单体插层法可使纳米填料在聚合物中均匀分散, 适用于层状填料, 可显著改善材料性能, 但工艺较复杂, 需对填料预处理并精准控制反应条件, 成本较高。共混法工艺简单、适用范围广、成本相对较低, 但二维纳米填料易团聚, 复合材料性能改善程度取决于二维纳米填料分散状况。溶胶凝胶法可实现分子级均匀混合, 但工艺较复杂。整体而言, 单体插层法侧重精细分散与性能提升, 共混法优势在于简单通用, 溶胶凝胶法具有分子级混合和赋予特殊性能的特点, 可在不同应用场景中发挥作用。

3 二维纳米片/聚合物复合材料阻隔机理

3.1 气体渗透机制

气体在二维纳米片/聚合物复合材料中的渗透机制通常可简化为吸收-扩散-解吸 3 个连续的阶段。气体渗透系数 (P) 由扩散系数 (D) 与溶解系数 (S) 共同决定, 即满足关系式: $P=D \times S$ 。在二维纳米片/聚合物复合材料中, 气体扩散路径的曲折化与界面结构的致密化是阻隔性能提升的核心因素, 当气体分子进入复合材料中时, 纳米片作为物理屏障迫使分子绕行, 形成更长的扩散路径, 导致扩散系数显著降低, 该机制被应用于阻隔材料设计。同时, 纳米片与聚合物基体的强界面黏附作用会限制聚合物链运动, 使界面区域自由体积分数降低, 从而减少气体分子的溶解空间, 使溶解系数下降, 因界面结构具有复杂性和表征难度, 这方面的相关研究较少。此外, 对于半结晶聚合物基体材料, 其结晶区本身可作为不可渗透相, 与纳米片协同作用, 进一步延长气体扩散路径, 增强阻隔效果。传统复合物与层状纳米填料/聚合物复合材料气体阻隔路径对比示意图如图 5 所示。

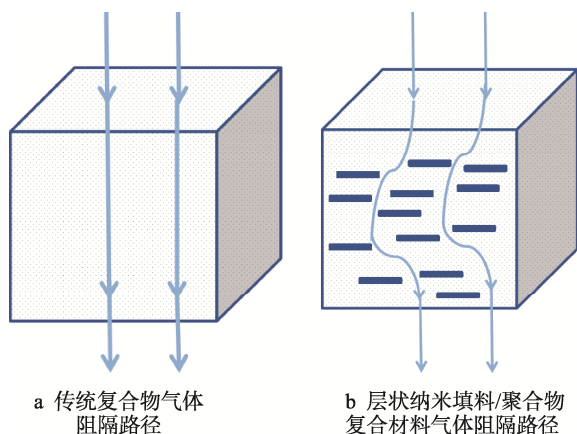


图 5 气体阻隔路径对比示意图

Fig.5 Schematic diagram for comparison of gas barrier path

3.2 纳米阻隔效应

在曲折路径理论的基础上, Nielson 模型^[61]中相对渗透系数 (R_p) 一般可用以下等式表示, 具体见式 (1):

$$R_p = \frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi}{1+\frac{\alpha}{2}\phi} \quad (1)$$

式中: ϕ 为纳米填料的体积分数; α 为纳米片的纵横比; P 、 P_0 分别为二维纳米片/聚合物复合材料和单一聚合物基体的渗透系数。

Nielson 模型可用来预测二维纳米片/聚合物复合材料的阻隔性能, α 和 ϕ 较大意味着二维纳米片/聚合物复合材料中的分子扩散路径更曲折, 渗透率更低。Yano 等^[62]用 4 种纵横比分别为 46、165、218 和 1 230 的黏土材料 (锂铁矿、皂石、MMT 和云母) 合成了聚酰亚胺复合材料, 发现所使用的黏土纵横比越高, 聚酰亚胺复合材料的阻隔性能越好, 加入了质量分数为 2.0% 的云母的复合材料水蒸气渗透系数比纯聚酰亚胺降低了 90%。

除了纳米片层的纵横比和分散性, 二维纳米片/聚合物复合材料的阻隔性能在很大程度上取决于纳米材料在聚合物基质中的排列状态。纳米填料在聚合物基体中的形态学排列主要包括插层、分散、类晶, 这与复合方法的选择密切相关, 不同的制备工艺会直接影响填料的排列状态。插层结构通常利用熔融共混、溶液插层或原位聚合实现, 聚合物分子部分插入层状填料 (OMMT、LDH 等), 扩大层间距但保留填料排列的部分有序性, 适用于改善材料的阻隔性和力学性能, 工艺简单, 但易因界面相容性较差导致局部堆叠。分散结构依赖共价键、氢键、表面功能化等, 通过溶液混合、超声辅助分散或原位生长实现二维纳米填料的单层均匀分散, 但工艺复杂且成本较高。类晶结构通过外场诱导 (剪切流场、电场/磁场) 或自组装使二维纳米材料在聚合物基体中高度有序排列, 赋予材料显著的各向异性, 但工艺条件苛刻、规模化难度大。

二维纳米片在聚合物中的排列状态与聚合物在纳米片层中的渗透程度也有关联。当聚合物不能有效插入纳米材料层间时, 会使纳米片聚集, 易形成界面空隙作为分子扩散的额外路径, 对材料阻隔性能产生负面影响。随着聚合物分子链逐渐渗透到纳米片层之间, 纳米片层间的范德华力减弱^[63-65], 形成聚合物和纳米片层交替的插层形貌, 层间间距扩大。随着聚合物分子链的广泛渗透, 纳米片可能被完全剥离并单独分散在聚合物基体中, 形成分散结构。大多数情况下, 二维纳米片形成分散结构是开发高阻隔二维纳米片/聚合物复合材料的理想目标。

基于 Nielson 模型, Bharadwaj 讨论了二维纳米片/聚合物复合材料的阻隔性能与纳米片的排列取向

程度 (f) 之间的关系, 具体见式 (2)。

$$f = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1) \quad (2)$$

式中: θ 是纳米片的法向与优选取向方向之间的角度, 通常认为纳米片的法向是气体渗透的方向或聚合物薄膜的法向。

根据式 (2), 气体渗透系数的计算见式 (3)。

$$R_p = \frac{P}{P_0} = \frac{1-\varphi}{1+\frac{\alpha}{2} \cdot \varphi \cdot \frac{2}{3} \cdot (f+\frac{1}{2})} \quad (3)$$

式中: φ 为纳米填料的体积分数; α 为纳米片的纵横比; f 为纳米片的取向程度。

当 $f=-1/2$ 时, 二维纳米片沿气体渗透方向高度排列, 这意味着纳米片对气体分子的屏障作用可忽略不计; 当 $f=0$ 时, 纳米片均匀分散在聚合物基质中; 当 $f=1$ 时, 纳米片优选垂直于气体渗透的方向, 则气体曲折路径最大化。在实际加工过程中, 常利用磁场/电场、剪切流场或光响应技术来调控纳米片的排列方向, 形成有序结构; 或利用仿生自组装取向机制, 通过界面分子识别或熵驱动效应, 实现纳米片在聚合物基体中的定向堆叠, 使分子曲折扩散路径最大化。

4 结 语

利用二维纳米材料构建聚合物基体中氧气和水蒸气的“曲折阻隔墙”, 开发符合多种应用场景的高阻隔二维纳米片/聚合物复合材料具有重大意义。本文对比分析了多种二维纳米材料的分散性改善方法及其与聚合物的复合方法, 从分子扩散路径上分析了二维纳米片/聚合物复合材料的阻隔机理。在设计不同领域的高阻隔复合材料时, 可从分散性出发, 改善二维纳米材料在聚合物基体中的分散性及其与聚合物的界面相容性, 依据材料适用场景, 选用合理的复合方法, 获得具有高阻隔性的二维纳米片/聚合物复合材料。

未来, 高阻隔二维纳米片/聚合物复合材料的研究将围绕纳米片的排列状态优化与取向精准调控展开, 进而提升复合材料阻隔性能。排列状态的优化可通过开发新型表面修饰剂与高效分散工艺实现; 高度取向调控可利用外场 (磁场、剪切流场等) 或仿生自组装技术, 引导纳米片在聚合物基体中定向排列, 形成有序的复合结构, 最大化延长气体渗透路径。此外, 二维纳米片/聚合物复合材料在可回收性和可降解性方面的研究也在逐渐增加。在材料方面, 随着更多可降解聚合物的出现, 二维纳米片/聚合物复合材料对环境造成的压力将大幅减轻, 展现出良好的可持续性, 具有巨大的发展潜力; 其制备工艺也将朝着更绿色、更高效的方向演进, 在进一步优化二维纳米材料与聚合物的复合方式以提升复合材料性能的同时, 研究者们应着眼于采用降低能源消耗与废弃物排放的

复合方法, 从而达到更好的社会和经济效益。

参考文献:

- [1] MISHRA B, PANDA J, MISHRA A K, et al. Recent Advances in Sustainable Biopolymer-Based Nanocomposites for Smart Food Packaging: A Review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 279: 135583.
- [2] MANDAL S, ROY D, MUKHOPADHYAY K, et al. Mechanistic Insight into the Role of the Aspect Ratio of Nanofillers in the Gas Barrier Properties of Polymer Nanocomposite Thin Films[J]. RSC Applied Interfaces, 2024, 1(5): 977-991.
- [3] SU B Y, YANG J, XIONG C X, et al. Enhancing Moisture-resistance in Polyimide Aerogels: A Novel Hydrophobic Modification Approach with Ortho-positioned Long-chain Barriers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 678(C): 977-986.
- [4] ALATEYAH A I, DHAKAL H N, ZHANG Z Y. Processing, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites Based on Layer Silicates: A Review[J]. Advances in Polymer Technology, 2013, 32(4): 21368.
- [5] 王鑫, 逢增媛, 徐阳. 聚乙烯醇/有机蒙脱土/硼酸气体阻隔复合膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(12): 64-70.
WANG X, PANG Z Y, XU Y. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Organic Montmorillonite/Boric Acid Modified Gas Barrier Composite Films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(12): 64-70.
- [6] 孟晓婷, 刘青松, 惠海青, 等. 复合剥离改性型纳米蒙脱土反渗透膜的抗结垢性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 304-311.
MENG X T, LIU Q S, HUI H Q, et al. Study on Anti-Scaling Performance of Reverse Osmosis Membrane of Composite Exfoliated and Modified Nano-Montmorillonite[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(4): 304-311.
- [7] 安昕煜, 李旭, 巩玲, 等. MMT/IFR 膨胀阻燃液化木质素磺酸钠基聚氨酯泡沫的制备及性能[J]. 林产化学与工业, 2024, 44(1): 24-32.
AN X Y, LI X, GONG L, et al. Preparation and Properties of MMT/IFR Intumescent Flame Retardant Liquefied Sodium Lignosulfonate Based Polyurethane Foam[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2024, 44(1): 24-32.
- [8] BHIMANAPATI G R, GLAVIN N R, ROBINSON J A.

- Chapter Three - 2D Boron Nitride: Synthesis and Applications[M]. Semiconductors and Semimetals, 2016, 95: 101-147.
- [9] ALEM N, ERNI R, KISIELOWSKI C, et al. Atomically Thin Hexagonal Boron Nitride Probed by Ultra-high-Resolution Transmission Electron Microscopy[J]. Physical Review B, 2009, 80(15): 155425.
- [10] INOUE K, ITO T, SHIMIZU Y, et al. Cross-Linking-Filler Composite Materials of Functionalized Hexagonal Boron Nitride and Polyrotaxane Elastomer[J]. ACS Macro Letters, 2023, 12(1): 48-53.
- [11] XU Y, CHEN X R, ZHANG C X, et al. Enhancing Thermal Conductivity and Toughness of Cellulose Nanofibril/Boron Nitride Nanosheet Composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 296: 119938.
- [12] YUAN F, GUAN Q H, DOU X H, et al. High-Yield Synthesis of Hydroxylated Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Thermally Conductive Polymeric Nanocomposites[J]. RSC Advances, 2024, 14(30): 21230-21240.
- [13] FAN Y Z, YANG H Z, FAN H S, et al. Corrosion Resistance of Modified Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Nanosheets Doped Acrylic Acid Coating on Hot-Dip Galvanized Steel[J]. Materials, 2020, 13(10): 2340.
- [14] LIU Z J, LI S C, SUI S Y, et al. Preparation of Hydroxylated Hexagonal Boron Nitride/Isobutyltriethoxysilane Hybrid Lattices for Improved Waterproofing Performance of Cement Coating[J]. Construction and Building Materials, 2023, 404: 133232.
- [15] 陈昊, 黄紫微, 赵伟, 等. 改性 BN-Si-B/环氧树脂复合材料的制备及绝缘性能[J]. 复合材料学报, 2024, 41(5): 2477-2486.
- CHEN H, HUANG Z W, ZHAO W, et al. Preparation and Insulating Properties of Modified BN-Si-B/Epoxy Resin Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(5): 2477-2486.
- [16] CUI M J, REN S M, QIN S L, et al. Non-Covalent Functionalized Hexagonal Boron Nitride Nanoplatelets to Improve Corrosion and Wear Resistance of Epoxy Coatings[J]. RSC Advances, 2017, 7(70): 44043-44053.
- [17] WANG S F, ZHANG Q G, TANG J P, et al. Highly Effective Anti-Corrosion Composite Coatings hanced by Non-Covalent Functionalized Boron Nitride Nanosheets via a Facile Latex Approach[J]. Composites Communications, 2022, 32: 101153.
- [18] LU F S, LIU C Q, CHEN Z H, et al. Polypyrrole-Functionalized Boron Nitride Nanosheets for High-Performance Anti-Corrosion Composite Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 420: 127273.
- [19] SHIM S H, KIM K T, LEE J U, et al. Facile Method to Functionalize Graphene Oxide and Its Application to Poly(Ethylene Terephthalate)/Graphene Composite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 4184-4191.
- [20] 楠顶, 李鑫, 徐宇, 等. 硅烷偶联剂改性氧化石墨烯增强环氧树脂复合涂料的防腐性能[J]. 化学工业与工程, 2023, 40(6): 130-135.
- NAN D, LI X, XU Y, et al. Epoxy Resin Composite Coating with Silane Coupling Agent Modified Graphene Oxide Generating Effective Corrosion Protection[J]. Chemical Industry and Engineering, 2023, 40(6): 130-135.
- [21] WEI J Q, WANG X, LIU Z, et al. Preparation of a Graphene/Silicone Modified Polyester Composite Coating and Its Corrosion Resistance[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2023, 18(11): 100322.
- [22] HOSSEINI S, ESLAHI N, JAHANMARDI R. Self-Healing Nanocomposite Hydrogels Based on Chitosan/ Modified Polyethylene Glycol/Graphene[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107417.
- [23] 李贵勋, 王亚东, 李硕硕, 等. 烷基胺功能化石墨烯/聚氨酯复合材料的制备与性能[J]. 塑料工业, 2023, 51(12): 110-117.
- LI G X, WANG Y D, LI S S, et al. Preparation and Properties of Alkylamine Functionalized Graphene/Polyurethane Composite Materials[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(12): 110-117.
- [24] LI N, HUO J L, ZHANG Y, et al. Transition Metal Carbides/Nitrides (MXenes): Properties, Synthesis, Functional Modification and Photocatalytic Application[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125325.
- [25] LAMIEL C, HUSSAIN I, WARNER J H, et al. Beyond Ti-Based MXenes: A Review of Emerging Non-Ti Based Metal-MXene Structure, Properties, and Applications[J]. Materials Today, 2023, 63: 313-338.
- [26] 侯淑萍, 韩艺婷, 莫美新, 等. 二维材料MXene的制备方法、性能与应用探究[J]. 纳米技术, 2024, 14(2): 23-36.
- HOU S P, HAN Y T, MOU M X, et al. Preparation Method, Properties and Application of MXene for 2D Materials[J]. Hans Journal of Nanotechnology, 2024, 14(2): 23-36.
- [27] 刘康兵, 王圣元, 李蒙倩, 等. 二维层状材料MXene的制备及其在表面涂层的研究进展[J]. 现代化工,

- 2024, 44(3): 53-57.
- LIU K B, WANG S Y, LI M Q, et al. Research Progress on Preparation of Two-Dimensional Layered Material MXene and Its Application in Surface Coating[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(3): 53-57.
- [28] LIU D A, LI L, GONG Q X, et al. Ultrathin $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/Cellulose Nanofiber Composite Film for Enhanced Mechanics & EMI Shielding via Freeze-Thaw Intercalation[J]. Applied Surface Science, 2025, 684: 161877.
- [29] LIU Y, TAN X. MXene-Biomass Based Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage: Preparation, Application and Prospect[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 112: 115577.
- [30] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-Dimensional Transition Metal Carbides[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [31] DONG M, BILOTTI E, ZHANG H, et al. Recyclable PVA/Starch/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Nanocomposite Films with Superior Mechanical and Barrier Properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 295: 139545.
- [32] ZENG K, BAI Y P. Improve the Gas Barrier Property of PET Film with Montmorillonite by in Situ Interlayer Polymerization[J]. Materials Letters, 2005, 59(27): 3348-3351.
- [33] RHIM J W, HONG S I, PARK H M, et al. Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(16): 5814-5822.
- [34] ZAHID M, DEL RÍO CASTILLO A E, THORAT S B, et al. Graphene Morphology Effect on the Gas Barrier, Mechanical and Thermal Properties of Thermoplastic Polyurethane[J]. Composites Science and Technology, 2020, 200: 108461.
- [35] LI G F, LUO W H, XIAO M, et al. Biodegradable Poly(Propylene Carbonate)/Layered Double Hydroxide Composite Films with Enhanced Gas Barrier and Mechanical Properties[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(1): 13-22.
- [36] XIE S B, ISTRATE O M, MAY P, et al. Boron Nitride Nanosheets as Barrier Enhancing Fillers in Melt Processed Composites[J]. Nanoscale, 2015, 7(10): 4443-4450.
- [37] 徐建林, 赵金强, 牛磊, 等. 纳米 Sb_2O_3 增强聚丙烯基复合材料力学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2465-2472.
- XU J L, ZHAO J Q, NIU L, et al. Mechanical Properties of Polypropylene Matrix Composites Strengthened by Nano Sb_2O_3 [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2465-2472.
- [38] 周萍, 李明, 武元鹏. 聚合物/膨润土纳米复合材料的研究进展[J]. 功能材料, 2022, 53(7): 7058-7068.
- ZHOU P, LI M, WU Y P. Research Progress of Polymer/Bentonite Nanocomposites[J]. Journal of Functional Materials, 2022, 53(7): 7058-7068.
- [39] 何怡, 唐亚丽, 卢立新, 等. 再生纤维素/有机蒙脱土复合膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(3): 280-284.
- HE Y, TANG Y L, LU L X, et al. Preparation and Properties of Regenerated Cellulose/Organic Montmorillonite Composite Films[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(3): 280-284.
- [40] COSTACHE M C, VAUGHAN A D, QU H, et al. Tyrosine-Derived Polycarbonate-Silica Xerogel Nanocomposites for Controlled Drug Delivery[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(5): 6544-6552.
- [41] KIM S H, KIM S C. Synthesis and Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites by In Situ Polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 103(2): 1262-1271.
- [42] KIM H, CHOI W, CHOI S E, et al. Tailored Self-Assembly of Semi-Transparent Polymer/Clay Nanocomposites for Gas-Barrier Applications Assisted by Aqueous Liquid Crystalline Scaffolds[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 186: 108003.
- [43] YANG Z Y, LI B, LI S D, et al. Layered Double Hydroxide/PBAT Hybrid Films with Simultaneously High-Barrier and Degradable Properties[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 280: 119016.
- [44] LIU Y W, LIU J J, DING Q, et al. Enhanced Gas Barrier and Thermal Properties of Polyimide/Montmorillonite Nanocomposites as a Result of "Dual-Plane" Structure Effect[J]. Polymer Composites, 2018, 39(Sup.3): E1725-E1732.
- [45] QUAN L J, LIANG H Y. Achieving Ultrahigh Gas Barrier by Constructing 3D Oxygen Scavenging and Hydrophobic Isolation Network Structure in Polyethylene Terephthalate-Polyethylene Naphthalate[J]. Materials Today Chemistry, 2025, 43: 102501.
- [46] NAZARENKO S, MENEGHETTI P, JULMON P, et al. Gas Barrier of Polystyrene Montmorillonite Clay Nanocomposites: Effect of Mineral Layer Aggregation[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007, 45(13): 1733-1753.
- [47] STRAWHECKER K E, MANIAS E. Structure and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/ Na^+ Montmorillonite

- Nanocomposites[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(10): 2943-2949.
- [48] KIM H M, LEE J K, LEE H S. Transparent and High Gas Barrier Films Based on Poly(Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide Composites[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(22): 7766-7771.
- [49] HUANG H D, REN P G, CHEN J, et al. High Barrier Graphene Oxide Nanosheet/Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposite Films[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 409: 156-163.
- [50] BU Y J, KIM H K, LEE J S, et al. Improvement of Biodegradable Polymer Film Properties by Incorporating Functionalized Few-Layer Graphene[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 40: 101205.
- [51] TSENG I H, LIAO Y F, CHIANG J C, et al. Transparent Polyimide/Graphene Oxide Nanocomposite with Improved Moisture Barrier Property[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 136(1): 247-253.
- [52] 徐岩岩, 张永红, 尹宗杰, 等. 氧化石墨烯/聚乳酸自组装薄膜的制备及阻隔性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(4): 96-101.
- XU Y Y, ZHANG Y H, YIN Z J, et al. Preparation and Barrier Performance Research of Self-Assembled Graphene Oxide/PLA Film[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(4): 96-101.
- [53] LEE K W, CHUNG J W, KWAK S Y. Flexible Poly(Vinyl Chloride) Nanocomposites Reinforced with Hyperbranched Polyglycerol-Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Gas Barrier Performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 33149-33158.
- [54] GASKA K, KÁDÁR R, RYBAK A, et al. Gas Barrier, Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Highly Aligned Graphene-LDPE Nanocomposites[J]. *Polymers*, 2017, 9(7): 294.
- [55] MERRITT S M J, WEMYSS A M, FARRIS S, et al. Gas Barrier Polymer Nanocomposite Films Prepared by Graphene Oxide Encapsulated Polystyrene Microparticles[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(2): 725-731.
- [56] WANG K, LI F Y, SUN X Y, et al. Transparent Chitosan/Hexagonal Boron Nitride Nanosheets Composite Films with Enhanced UV Shielding and Gas Barrier Properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 251: 126308.
- [57] NGUYEN H L, HANIF Z, PARK S A, et al. Sustainable Boron Nitride Nanosheet-Reinforced Cellulose Nanofiber Composite Film with Oxygen Barrier without the Cost of Color and Cytotoxicity[J]. *Polymers*, 2018, 10(5): 501.
- [58] SEO O B, SAHA S, KIM N H, et al. Preparation of Functionalized MXene-Stitched-Graphene Oxide/Poly(Ethylene-co-acrylic Acid) Nanocomposite with Enhanced Hydrogen Gas Barrier Properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119839.
- [59] 丁艳红, 张婉莹, 何雪, 等. 茶多酚/还原石墨烯纳米复合物增强羧甲基壳聚糖薄膜性能的研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(2): 108-113.
- DING Y H, ZHANG W Y, HE X, et al. Research on the Enhancement of Carboxymethyl Chitosan Film with Tea Polyphenol/Reduced Graphene Nanocomposites[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(2): 108-113.
- [60] WANG K, SUN X Y, LI F Y, et al. Enhanced Water Vapor Barrier and Gas Barrier Properties of Transparent Poly(Butylene Adipate-co-terephthalate)/Poly(Lactic Acid)/Hexagonal Boron Nitride Nanosheets Composite Films[J]. *Materials Letters*, 2023, 352: 135171.
- [61] NIELSEN L E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry*, 1967, 1(5): 929-942.
- [62] YANO K, USUKI A, OKADA A. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997, 35(11): 2289-2294.
- [63] BUDANIA R, DANGAYACH S. A Comprehensive Review on Permeable Reactive Barrier for the Remediation of Groundwater Contamination[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 332: 117343.
- [64] GHOSH S K, DAS N C. Recent Advances in Nanoclay- and Graphene-Based Thermoplastic Nanocomposites for Packaging Applications[J]. *Packaging Technology and Science*, 2024, 37(6): 503-531.
- [65] SAHA S, SON W, KIM N H, et al. Fabrication of Impermeable Dense Architecture Containing Covalently Stitched Graphene Oxide/Boron Nitride Hybrid Nanofiller Reinforced Semi-Interpenetrating Network for Hydrogen Gas Barrier Applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(8): 4376-4391.