

## 气体阻隔用聚氨酯材料研究进展

关振威<sup>1\*</sup>, 张立国<sup>2</sup>, 王智勇<sup>1</sup>, 贺 辉<sup>2</sup>

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 航空工业第一飞机设计研究院, 西安 710089)

**摘要:** 聚氨酯是一种具有优异的柔韧性、弹性、可控的硬度、较高的拉伸强度、耐磨性、耐化学品性、低温稳定性及热稳定性的聚合物, 适合作为气体阻隔功能的主体材料, 在燃油蒸汽隔离、食品包装、轮胎修补、热气球和防火隔离等方面都有广泛的应用。聚氨酯主要由柔性链段和刚性链段共聚而成, 两种结构之间由于热力学稳定性差异所引起的相分离会制约对气体的屏蔽能力, 调整分子结构和引入纳米材料强化是提高聚氨酯气体阻隔性的有效手段。蒙脱土和石墨烯是研究较为深入的纳米增强相, 通过片层堆叠和引入氢键等机理提高聚氨酯对水蒸气、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 等气体的阻隔能力。本文从气体扩散与阻隔机理、本征聚氨酯气阻材料、纳米增强聚氨酯气阻材料等几方面阐述了气体阻隔用聚氨酯材料近年来的研究进展, 并基于目前的实验进展及理论认知, 对材料未来的研究方向如优化本征聚氨酯材料分子结构、提高对纳米增强相分散程度的深入探索 and 关注小分子气体阻隔性能等方面进行了展望。

**关键词:** 气体阻隔; 聚氨酯; 薄膜; 涂层; 纳米复合材料; 阻隔机理

**doi:** 10.11868/j.issn.1005-5053.2022.000079

**中图分类号:** TB324

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2023)03-0012-10

## Recent research progress of polyurethane for gas barrier application

GUAN Zhenwei<sup>1\*</sup>, ZHANG Ligu<sup>2</sup>, WANG Zhiyong<sup>1</sup>, HE Hui<sup>2</sup>

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. AVIC The First Aircraft Institute, Xi'an 710089, China)

**Abstract:** Polyurethane is a unique polymer with excellent flexibility, elasticity, controllable hardness, fine tensile strength, abrasion and medium resistant, and stable in both low and high temperature. Since it is suitable for use as a gas barrier material, so it has a wide range of applications in fuel gas isolation, food packing, tire repairing, hot balloon, and flame retardance. The copolymerization of soft segments and hard segments formulated polyurethane, and its gas barrier properties depends on phase separation caused by two thermodynamically incompatible segments. Adjustment of molecular structure and fabrication of nano composites are effective approaches to enhance gas barrier properties. Nanoclay and graphene are widely studied as nano fillers for polyurethane, they improve the barrier ability of polyurethane to water vapor, oxygen, and carbon dioxide and other gases by blocking mechanism of which is reported to be layer stack and hydrogen bonding. In this article, mechanism of gas transport and barrier, intrinsic polyurethane, polyurethane nanocomposites is discussed. Finally, the development direction of polyurethane for gas barrier application is prospected.

**Key words:** gas barrier; polyurethane; membrane; coatings; nanocomposites; barrier mechanism

飞行器油箱由于频繁的震动和高低温冲击, 内部常常积聚大量燃油蒸汽, 因此油箱制造时需在紧固件连接部位进行密封处理以防止可燃气体泄漏, 但在起降时, 油箱仍会经受强烈冲击而变形, 使得原有密封体系产生细微缺陷, 燃油蒸汽具有很强的

渗透能力, 可透过这些缺陷扩散到临近结构中, 易引起火灾成为安全隐患, 也对乘员舒适性有不良影响。为了避免这种情况发生, 在油箱薄弱部位使用气体阻隔涂层是一种有效的防护方案, 这种涂层需具备气体阻断的特性, 同时弹性高、强度大且附着

力可靠,可以在油箱形变时将裂纹缺陷牢牢“包裹”,成为油箱的第二道屏障。

聚氨酯(PU)具有优异的柔韧性、弹性、可控的硬度、较高的拉伸强度、耐磨性、耐化学品性、低温稳定性及热稳定性<sup>[1]</sup>,是最适合作为气体阻隔涂层的高分子材料之一,在聚氨酯应用广泛的特殊领域,如食品包装、轮胎修补、热气球、防火隔离涂料等,气体阻隔性是其关键性能。聚氨酯的气阻性主要受其分子结构和形貌所决定<sup>[2-3]</sup>,作为一种由柔性链段和刚性链段共聚形成的高分子结构材料,两种结构之间由于热动力学稳定性差异所引起的相分离会制约对气体的屏蔽能力,针对这些局部薄弱结构引入活性填料强化(如表面修饰的石墨烯、碳纳米管、纳米纤维素等),或调整分子结构是提高气体阻隔性的有效手段。

本文从气体扩散与阻隔机理、本征聚氨酯气阻材料、纳米增强聚氨酯气阻材料等几方面阐述气体阻隔用聚氨酯材料近年来的研究进展,并基于目前的实验进展和理论认知,对材料未来的研究方向进行展望。

## 1 气体扩散与阻隔机理

气体穿透高分子薄膜/涂层是个较为复杂的过程,一般认为可分为3步:(1)气体分子吸附于薄膜/涂层表面;(2)气体分子在薄膜/涂层内扩散;(3)气体分子在薄膜/涂层另外一面脱附。如图1所示<sup>[4]</sup>,其中 $c_1$ 较 $c_2$ 高、 $p_1$ 较 $p_2$ 高,气体穿透过程才得以进行,根据Fick第一定律可知<sup>[5]</sup>:

$$J = -D \cdot \frac{c_1 - c_2}{l} \quad (1)$$

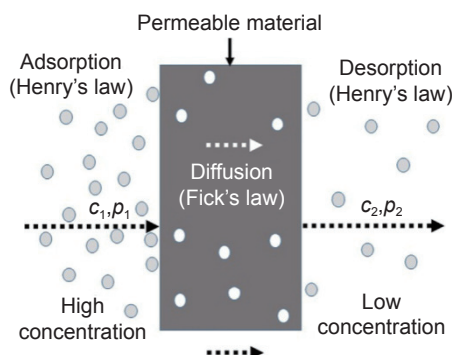


图1 气体穿透高分子薄膜或涂层的步骤示意图,  $c$  和  $p$  分别表示扩散气体的浓度和压力<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of gas permeation through polymeric film, where  $c$  and  $p$  represent concentration and pressure of the diffusing gas<sup>[4]</sup>

式中:  $J$  代表气体通量;  $D$  代表扩散常数;  $l$  代表薄膜/涂层厚度。稳态下, 气体的浓度与压力符合Henry定律, 由于气体压力比浓度更容易测定, 因此可将式(1)转换为:

$$J = -D \cdot \frac{S(p_1 - p_2)}{l} \quad (2)$$

式中:  $S$  代表溶解/吸附系数, 与薄膜/涂层聚合物本身对气体的渗透特性有关, 当  $S$  与薄膜内气体含量无关时称之为Fick扩散。反之, 也存在着非Fick扩散, 如亲水聚合物薄膜内的水蒸气扩散系数则由于介质与聚合物的强相互作用而受水含量的影响<sup>[6]</sup>。在气体阻隔材料的研制中, 一般只考虑前者, 所需测定的关键参数即为  $S$ 。

薄膜/涂层的气体阻隔性可直接通过一种封闭的测量装置进行测定, 如图2所示<sup>[4]</sup>。装置由位于中间厚度为  $d$ 、面积为  $A$  的薄膜分隔为两部分, 左侧通入体积为  $V_0$ 、压力为  $P_0$  的气体, 通过测试右侧气体的流速即可得知薄膜内的气体浓度分布并计算阻隔系数。

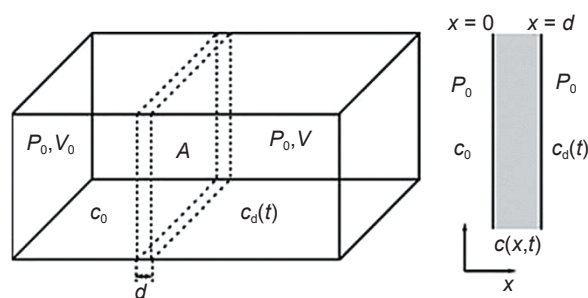


图2 薄膜/涂层的气体阻隔性测定装置示意图<sup>[4]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of experimental cell for measurement of gas permeability<sup>[4]</sup>

另一种间接的测试方法则关注于薄膜/涂层对气体的吸附量, 首先将薄膜/涂层置于真空下, 然后通入某一压力的测试气体, 监测涂层质量随着时间的变化, 气体逐渐吸附并渗入聚合物, 最终达到平衡, 当使用同样厚度和面积的薄膜时, 其气体阻隔效果的评价则建立于增重及其速度的横向比较<sup>[4]</sup>。两种方法各有侧重, 对于材料性能的评价和强化效果具有十分重要的作用。

## 2 本征聚氨酯气阻材料

气阻用PU通常为聚合型弹性体, 原料主要由三部分组成: 提供柔性的二元或多元醇、提供刚性的聚多异氰酸酯和扩链剂, 有时还会添加催化剂<sup>[7]</sup>, 这几种原料物化特性、化学计量比和反应条件是影

响 PU 表达气体阻隔特性的关键因素<sup>[8]</sup>, 柔性链段在聚合反应中以化学键的形式交叉和连接, 形成一种柔性链段和刚性链段相互“溶解”的超分子结构, 溶解的程度取决于两种结构的反应特性<sup>[9]</sup>。柔性链段由多元醇和异氰酸酯缩聚形成, 因此选用的原料通常为长链段的脂肪族单体, 如聚己二酸乙二醇酯二醇 (PEA)、聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG)、聚己内酯二醇 (PCL) 和聚碳酸己二醇酯二醇 (PCDL) 等<sup>[10]</sup>, 聚合后呈现类似橡胶的弹性状态, 分子间作用力较弱。刚性链段由扩链剂和异氰酸酯聚合而成, 其状态为晶体或玻璃态非晶结构, 可以在分子间形成较强的氢键, 为聚合物提供硬度和结合强度<sup>[11]</sup>, 常用的异氰酸酯原料有甲苯二异氰酸 (TDI)<sup>[12]</sup>、二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)<sup>[13]</sup>、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)<sup>[14]</sup> 和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)<sup>[15]</sup> 等。

聚合后的 PU 薄膜/涂层对气体的阻隔性不仅与聚合物的化学成分有关, 柔性和刚性链段的物理结构与形貌同样会影响气体分子的吸附和扩散。化学成分可以决定聚合后软硬相的分离程度和链段的堆叠方式, 通过调整柔性和刚性链段的比例确实对气体阻隔性有显著影响<sup>[16]</sup>。一般来说, 增加刚性链段的比例可以提高 PU 的气阻性, 研究者认为其原因在于分子中自由空间的体积和比例的降低, 致使气体通过聚合物的“空穴”数量减少<sup>[17]</sup>, 同时, 由于刚性链段的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 高于柔性链段, 聚合后 PU 的  $T_g$  也随之提高, 当提高刚性部分占比时, 氢键和分子间作用力随之引入, 此时刚性链段不仅参与聚合, 同时也体现出类似填料的功能, 使得 PU 的致密性提升, 气体分子在其中的扩散率则因此下降<sup>[18]</sup>。Ulubayram 等<sup>[19]</sup> 曾针对性地

探讨了聚丙二醇-TDI 聚合物的  $O_2$  阻隔性与刚/柔链段比例的关系, 研究表明随着柔性链段的增加,  $O_2$  通量不断增大, 而当增加扩链剂的使用时, 气体的通量骤降。Fakhar 等<sup>[20]</sup> 也从扩链剂对气阻性的影响开展了相关研究, 当使用侧链更长的扩链剂时, 由于侧链可移动至刚性链段表面, 进而包裹刚性链段, 填充了柔-刚之间的界面, 将  $CO_2$  的阻隔率由 85.3 单位提高至 287 单位。

弹性 PU 的刚性主要取决于所用异氰酸酯的种类, 一般而言, 芳香族相比脂肪族异氰酸酯能提供更高的硬度和致密度。Madhavan 等<sup>[21]</sup> 研究了 MDI、TDI 和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 三种异氰酸酯对聚二甲基硅烷-聚氨酯 (PDMS-PU) 薄膜气阻性的影响, 交联合成过程如图 3 所示, MDI 结构中含有对称的 2 个苯环, TDI 中含有 1 个带甲基的苯环, 因而由 MDI 交联的 PDMS-PU 呈现更加规则的结构, 具有更高的硬度和致密性, 表现出对  $O_2$ 、 $N_2$  和  $CO_2$  更强的阻隔能力, 但与之相比, 脂肪族异氰酸酯 HMDI 交联的 PDMS-PU 却表现出更好的气体阻隔性, 分析其可能的原因主要有二: 一是合成过程中 HMDI 形成的聚氨酯链更容易在溶剂挥发时互相接触, 降低了分子中自由空间的形成; 二是 HMDI 与 PMDS 同为非极性分子, 具有较好的相容性, 交联后反而可呈现更致密的气阻结构。

气阻性不止取决于刚性链段的分子结构和占比, 也受分相程度、堆叠取向、扩链剂比例等众多因素的制约。柔性与刚性链段的分相程度一般与长链多元醇的分子量呈正相关, 如聚醚基 PU 的分相程度一般高于聚酯, 正是由于聚酯基 PU 中硬段与软段的酯基存在更强的氢键作用, 因此气体阻隔

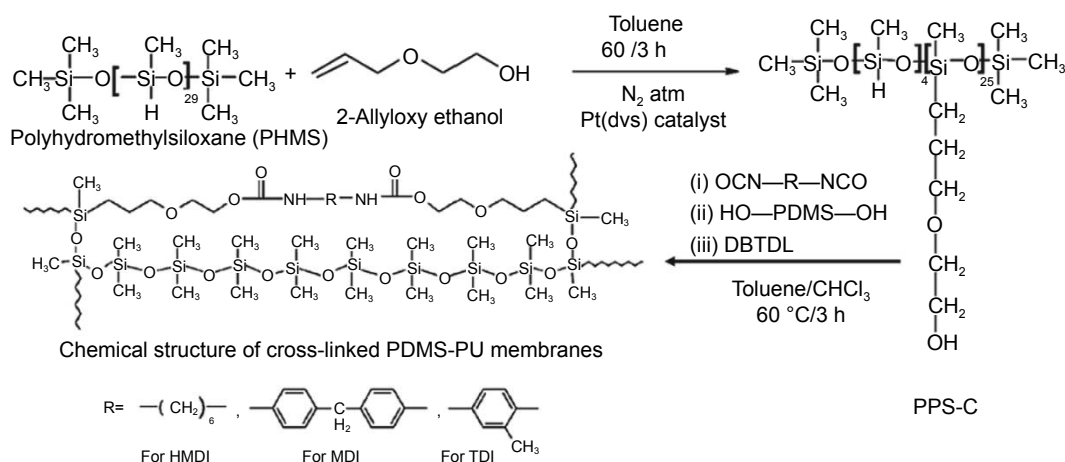


图3 PDMS-PU 薄膜交联合成过程示意图<sup>[21]</sup>

Fig. 3 Synthesis of cross-linked PDMS-PU membrane<sup>[21]</sup>

能力更优。Ho 等<sup>[11]</sup>研究了用于气体分离的 PU 薄膜对 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的阻隔效果,当向聚醚基 PU 原料中加入少量 PDMS 时,由于 PDMS 与主体链段相容性的差异而引起了相分离,导致薄膜气阻性大大降低,而当加入少量聚醚时,气阻性能则相应提高,表明柔性和刚性链段之间形成了更好的互溶状态,整体提高了对气体的阻挡能力。Huang 等<sup>[16]</sup>的研究将多层 PU 薄膜进行拉伸同时测定其气体通量,在低伸长率拉伸的情况下,由于拉伸引起的链段取向增强,气体阻隔性因“刚性链段主导”随之增强,但伸长至 300% 左右时,气阻性反而下降,此时的原因就在于产生了“刚性链段破损”。Molavi 等<sup>[22]</sup>探讨了活性稀释剂在丙烯酸-聚氨酯 (APUA) 体系聚合中对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 通过性的影响,其中使用的稀释剂包括甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙

烯酸 (AAC)、甲基丙烯酸 (MAA), 丙烯腈 (AN), 甲基丙烯酸环氧丙酯 (GMA)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 和二甲基丙烯酸乙酯 (EGDMA), 由于参与交联, 活性稀释剂不仅可降低体系黏度, 也是聚合后的 PU 成分之一, 表 1<sup>[22]</sup> 列出了采用不同活性稀释剂所制备的 APUA 的物化性质, 随着活性稀释剂的使用, 刚性链段被引入, 使得体系出现出了 2 个玻璃化转变温度  $T_{g,S}$  和  $T_{g,H}$ , 分别由柔性 (低于室温) 和刚性 (高于室温) 两相所提供, 随着 HEMA 含量的提高,  $T_{g,S}$  升高而  $T_{g,H}$  下降, 两相的互混程度逐渐增强, 柔性链段的自由空间减少, 对气体的阻隔性有积极的影响, 这一结果与相对应的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气阻性实验结果趋势相吻合。几种活性稀释剂横向比较, AAC 和 AN 对  $T_{g,S}$  和  $T_{g,H}$  的影响较为显著, 也同样表现出较低的气体透过率。

表 1 使用不同活性稀释剂制备的丙烯酸聚氨酯薄膜的化学组成和物理性能<sup>[22]</sup>

Table 1 Chemical composition and physical properties of APUA membranes synthesized through various reactive diluents<sup>[22]</sup>

| Sample     | Reactive diluent | Soft content/% | Hard content/% | $T_{g,S}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{g,H}/^{\circ}\text{C}$ | Density/(g·cm <sup>-3</sup> ) | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> selectivity |
|------------|------------------|----------------|----------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|
| APUA-0     | HEMA(0%)         | 62.18          | 37.82          | -42.2                      | NA                         | 1.137±0.031                   | 21.9                                        |
| APUA-10    | HEMA(10%)        | 55.96          | 44.04          | —                          | —                          | 1.154±0.051                   | 24.0                                        |
| APUA-20    | HEMA(20%)        | 49.75          | 50.25          | —                          | —                          | 1.212±0.052                   | 26.9                                        |
| APUA-30    | HEMA(30%)        | 43.54          | 56.46          | -31.2                      | 52.4                       | 1.231±0.012                   | 30.0                                        |
| APUA-40    | HEMA(40%)        | 37.31          | 62.69          | —                          | —                          | 1.258±0.084                   | 30.8                                        |
| APUA-50    | HEMA(50%)        | 31.09          | 68.91          | —                          | —                          | 1.274±0.057                   | 32.4                                        |
| APUA-60    | HEMA(60%)        | 24.88          | 75.12          | -27.5                      | 49.3                       | 1.296±0.144                   | 33.9                                        |
| APUA-MMA   | MMA(30%)         | 43.54          | 56.46          | —                          | —                          | 1.245±0.011                   | 29.0                                        |
| APUA-AAC   | AAC(30%)         | 43.54          | 56.46          | -29.7                      | 50.3                       | 1.248±0.014                   | 28.2                                        |
| APUA-AN    | AN(30%)          | 43.54          | 56.46          | -32.4                      | 53.6                       | 1.254±0.006                   | 33.8                                        |
| APUA-GMA   | GMA(30%)         | 43.54          | 56.46          | -34.7                      | 54.3                       | 1.239±0.015                   | 30.1                                        |
| APUA-MAA   | MAA(30%)         | 43.54          | 56.47          | —                          | —                          | 1.256±0.005                   | 27.5                                        |
| APUA-EGDMA | EGDMA(30%)       | 43.54          | 56.47          | -33.8                      | 56.1                       | 1.252±0.004                   | 30.0                                        |

### 3 纳米增强聚氨酯气阻材料

大量研究表明, 通过向弹性 PU 主相中添加片状纳米增强相, 气体阻隔性将出现不同程度的提升, 适合作为增强相的材料包括蒙脱土、石墨烯、氧化石墨烯、六方氮化硼等, 这些纳米片状填料作用的基本原理在于所形成的“迷宫效应”, 从而为气体在薄膜/涂层中的扩散提供更多的障碍。同时, 也有研究发现其他纳米非片状填料如 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、碳纳米管、纳米纤维素以及笼状聚倍

半硅氧烷 (POSS) 等也能提高 PU 的气阻性, 这类填料一般可以参与主体材料的交联从而改变聚合物的形貌特性, 影响对气体的阻隔能力。

#### 3.1 蒙脱土增强

蒙脱土是一种硅酸盐矿物, 其结构由纳米尺度的片层堆叠而成, 利用其高比表面积和吸附特性, 在提高聚合物基体的力学性能、气阻性能、热稳定性、耐燃烧性和防腐性等方面都有广泛的应用<sup>[23]</sup>。天然蒙脱土具有亲水的表面特性, 与大多数聚合物相容性较差, 因此需要对其进行疏水改性, 常用的

改性剂为含氨基或磷酸基的长链离子表面活性剂<sup>[24]</sup>, 经过改性后的片状硅酸盐能够较为稳定地分散在聚合物中。蒙脱土之所以能够提高 PU 薄膜/涂层的气体阻隔性, 除了在体系中形成阻隔通路、延长气体分子的扩散路径之外<sup>[25]</sup>, 还在于蒙脱土衔接了一部分分子链, 限制了其活动范围, 气体更不易穿透。

Chatterjee 等<sup>[25]</sup>研究了球磨 Cloisite 30B 蒙脱土对 PU 等弹性基体气阻性的影响, 对氦气的阻隔性最佳效果可提高约 58.5%, 而在其最近的一个相关研究中<sup>[26]</sup>, 为了保持涂层在气候老化条件下的气阻性, 将紫外线吸收剂 (Tinuvin B75)、蒙脱土和石墨烯同时加入 PU 体系, 并涂覆到聚酯织物表面,

质量分数仅 1.36% 的蒙脱土当充分分散为纳米片时即可极大影响涂层的气阻效率, 对氦气的通过率可下降 10.97%。

Möller 等<sup>[27]</sup>将两种不同的蒙脱土加入 UV 光固化 PU 体系, 一种是天然蒙脱土 (MMT), 一种是人工合成的锂蒙脱土 (HEC), 按图 4 所示的合成工艺, 包括絮凝、清洗、分散和紫外固化等步骤, 制备了 O-MMT 和 O-HEC 复合气阻涂层, 涂层透明且柔软具有韧性, 两种涂层相比, 带电荷更多的 HEC 所制备的涂层其气体通过率为  $8.5 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ , 明显优于同等添加量 MMT 的  $168 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ , 同时 HEC 颜色更浅, 比天然矿物更加适合作为透明 PU 的填料。

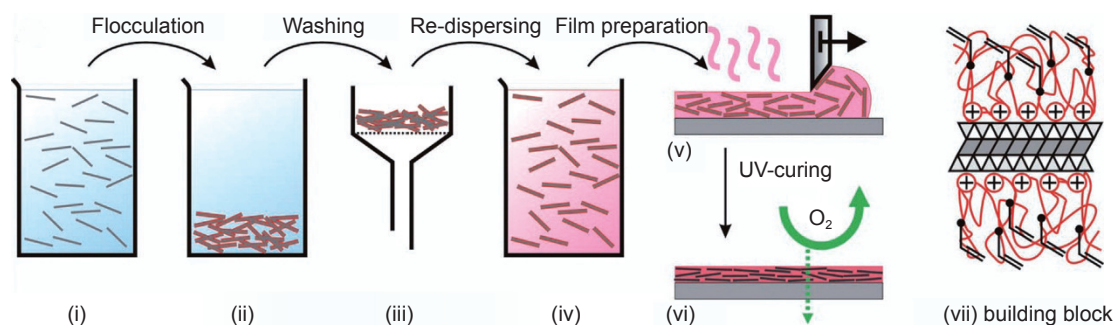


图 4 UV 光固化气阻涂层合成步骤: 向蒙脱土的水分散液(i)中加入 PU 分散体进行絮凝(ii), 提取蒙脱土絮凝物进行清洗(iii)并在四氢呋喃中重新分散(iv), 使用刮刀进行涂膜的刮涂(v), 光固化后即可得到具有氧气阻隔特性的 PU 涂层(vi)<sup>[27]</sup>

Fig. 4 Stepwise fabrication of UV-curable barrier coatings. Aqueous dispersions of clays (i) were flocculated by the addition of PU-dispersion (ii) Aggregates of obtained clay hybrids were washed (iii) and redispersed in THF (iv) Facile preparation of homogeneous composite films from clay hybrid dispersions by doctor-blading (v) UV-curing to cross-link PU to render the composite coating insoluble while improving its oxygen-barrier property (vi)<sup>[27]</sup>

Stratigaki 等<sup>[28]</sup>选用了有机挥发含量更低的水性 PU 作为基体材料, 通过多种改性剂和分散介质对 MMT 进行表面处理, 由于 MMT 本身的亲水性, 因此天然和改性的 MMT 均可在水性体系中得到较好的分散, 而制备的涂层对  $\text{CO}_2$  的阻隔性则与多个因素有关, 不仅包括蒙脱土的分散程度和添加量, 也很大程度受蒙脱土纳米片层间的本征解理尺寸以及气体与 PU 的相互作用所制约。

### 3.2 石墨烯增强

石墨烯作为新一代的二维材料, 当解理为纳米片时, 其单层厚度仅为  $1.153 \text{ nm}$ <sup>[29]</sup>, 独特的物理结构和化学惰性使得其在聚合物的力学、电学、阻燃、耐温和防腐等方面获得了广泛的研究, 而其气体阻隔性也同样受到了较多关注。石墨烯本身作为薄膜即可阻隔氦气原子的扩散<sup>[30]</sup>, 但更多的研究依旧将石墨烯 (GNP)、氧化石墨烯 (GO)、还原氧

化石墨烯 (rGO) 或表面修饰的石墨烯 (mGO) 作为填料加入 PU 中, 利用其片层阻隔效应制备气阻薄膜/涂层。表 2<sup>[31-49]</sup>列出了近年来由石墨烯增强的气体阻隔 PU 薄膜/涂层的文献情况。

Kim 等<sup>[33]</sup>的一项研究详细对比了三种混合制备方式对 rGO 气阻性能的影响, 分别为熔融混合、原位聚合以及溶液混合, 结果在溶液介质 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中 rGO 得以最大程度层间剥离, 质量分数 3% 的 rGO 可降低 81% 的  $\text{N}_2$  通过, 熔融混合方式所得薄膜的气阻性最差, 而同样使用了 DMF 溶液为媒介的原位聚合方式则由于阻碍了 PU 聚合过程中氢键的形成而未明显的气阻性提高, 最终石墨烯增强气阻 PU 核心性能主要与石墨烯的层间剥离程度关系最为密切。Bapan 等<sup>[46]</sup>也采用对石墨烯层间剥离最有效的 DMF 为介质, 通过溶液混合、烘干以及再熔融混合的工艺进行了

表2 石墨烯增强的气体阻隔 PU 薄膜/涂层的研究统计<sup>[31-49]</sup>Table 2 Overview of gas barrier property of PU/graphene nanocomposite based films and membranes<sup>[31-49]</sup>

| Type of PU                        | Filler  | Fraction of filler /% | Permeant gas   | Ref  |
|-----------------------------------|---------|-----------------------|----------------|------|
| Polyester based                   | GO      | 1.0 <sup>a</sup>      | He             | [31] |
| Polyester based                   | rGO     | 1.6 <sup>b</sup>      | N <sub>2</sub> | [32] |
| Polyester polyol and MDI based    | rGO     | 1.5 <sup>b</sup>      | N <sub>2</sub> | [33] |
| Intumescent flame retardant       | rGO     | 2.0 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [34] |
| Aliphatic polyether-based         | mGO     | 0.5 <sup>a</sup>      | N <sub>2</sub> | [35] |
| Waterborne aliphatic              | rGO     | 3.0 <sup>a</sup>      | Water vapor    | [36] |
| Polyether based                   | rGO     | 0.5 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [37] |
| Polyester based                   | mGO     | 1.0 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [38] |
| 88T90 TPU                         | mGO+CNT | 0.5 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [39] |
| 88T90 TPU                         | mGO     | 1.0 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [40] |
| 88T90 TPU                         | rGO+CNT | 2.0 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [41] |
| 88T90 TPU                         | mGO+CNT | 1.0 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [42] |
| 88T90 TPU                         | mGO     | 2.0 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [43] |
| 88T90 TPU                         | mGO     | 3.0 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [44] |
| 88T90 TPU                         | mGO     | 3.0 <sup>a</sup>      | O <sub>2</sub> | [45] |
| Polyether based                   | mGO     | 3.0 <sup>a</sup>      | He             | [46] |
| CardioTech TPU                    | mGO     | 22.0 <sup>a</sup>     | H <sub>2</sub> | [47] |
| Polyol and aliphatic diisocyanate | GNP     | 2.0 <sup>a</sup>      | Water vapor    | [48] |
| TPU                               | GNP     | —                     | He             | [49] |

Note: <sup>a</sup> is mass fraction; <sup>b</sup> is volume fraction

复合薄膜的制备,结果表明,二次分散不会降低已经达到较好分散状态的石墨烯的作用,PU中的硬段与石墨烯之间所形成的氢键作用对气阻性有显著的提升作用,质量分数为3%的改性石墨烯加入可降低约30%的氦气通过率。由此可见,石墨烯的分散工艺对其在PU中气阻性能的影响较为关键。

大部分相关研究中,石墨烯的添加量普遍在3%以下,这不仅由于二维材料的高比表面积对PU基体的黏度和工艺有较大影响,过高的添加量也难以有效地将石墨烯层间剥离,致使其对气体的阻隔能力不足。然而,Bandyopadhyay等<sup>[47]</sup>却制备了一种质量分数高达22%的石墨烯增强PU,通过乙二胺和三乙烯四胺(TET)修饰GO后,将与PU基体超声混合,并喷涂在尼龙底材上,由于TET将GO的层距改性至0.99 nm,这种石墨烯夹层结构具备较高的储氢能力,在最优TET改性GO填充量下,相比空白尼龙底材,PU涂层的H<sub>2</sub>通过率可降低93%,效果非常显著。

### 3.3 其他纳米材料增强

近年来,除了以上二维纳米材料增强为研究热点的气阻聚氨酯,也有研究采用类似片状结构如二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)<sup>[50]</sup>、六方氮化硼(BN)<sup>[51-52]</sup>等作为增强相,其机理与蒙脱土、石墨烯相近。Wang等<sup>[50]</sup>

通过化学法得到多层解理的纳米尺度MoSi<sub>2</sub>,将其与水性聚氨酯乳液进行简单的机械混合,相比MoSi<sub>2</sub>天然块体,PU的强度和耐热性能提升明显,添加4%的增强PU可降低37%的水蒸气透过率,这一结果不仅来源纳米MoSi<sub>2</sub>和主体PU的界面亲和性,同时也因为这种化学法合成的纳米片具有很高的易分散性。Nacas等<sup>[51]</sup>对比研究了微米尺度和纳米尺度BN对PU水蒸气阻隔性的提升作用,结果表明,当添加1%的微米氮化硼(BNm)和2%的纳米氮化硼(BNn)时,PU的水蒸气透过率都可降低约50%,但进一步增加BN的添加量却不会再提高PU的气阻能力,即这种通过片状材料的引入提高有机物的阻隔性有临界值效应,依据平均场理论<sup>[53]</sup>,将BN近似为平面分布的片状材料,其长径比 $L/W \gg 1$ ,BN在均匀介质中添加量的一阶近似临界值 $\phi_C$ 可通过式(3)计算得到:

$$\phi_C = 1.18 \times \left( \frac{L}{W} \right)^{-1} \quad (3)$$

BNm的长径比是69.52, BNn的长径比是10.95,可计算得到前者 $\phi_C$ 为1.69%,而后者则高达10.77%,显然可填充更多的BNn方可达到临界状态的阻隔效应,但实际数据与理论测算的出入恰恰表明PU中的BNn远没有达到理想的纳米级二维

片分散状态,致使PU的气阻性很难进一步提升。

碳纳米管(CNT)<sup>[39,41-42]</sup>和纳米纤维素<sup>[54-56]</sup>是研究较多的气体阻隔用增强一维纳米材料。其中纳米纤维素又可分为纤维素纳米纤维(CNF)和纤维素纳米晶体(CNC)两种结构,CNF具有较高长径比,一般长度500~2000 nm、宽度4~20 nm,由非晶和晶体部分组合而成,CNC则呈现棒状结构,长度为100~200 nm、宽度5~10 nm,结晶度高于CNF。将CNF/CNC加入聚合物中可以显著提高弹性体的结晶部分占比,降低分子链结构中的自由空间,从而提高对涂层/薄膜对气体的阻隔能力。Yuwarech等<sup>[54]</sup>通过溶液混合法将表面醚键改性的CNC加入PU基体,相比表面惰性的CNC,PU的强度和热稳定性均有明显提高,将其涂覆在染料敏化太阳能电池(DSSC)表面作为水蒸气阻隔材料,CNC添加量为0.5%时的PU水蒸气透过率可降低56%,同时可保持80%以上的光学透过率,可见CNC在对透明度要求较高的气阻材料应用中具有独特的优势。

纳米粉体材料中,用于提高PU气阻性的主要有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[57-58]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[59-60]</sup>和 $\text{TiO}_2$ <sup>[61-62]</sup>等,通过表面具有一定活性的纳米颗粒的引入,影响PU基体的分子链结构或柔性-刚性比例,对不同的气体分子产生特异性阻隔的作用。Karimi等<sup>[60]</sup>对比研究了不同压力下 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 和He在纳米 $\text{SiO}_2$ 增强PU薄膜中的透过性,当 $\text{SiO}_2$ 添加至15%时,对 $\text{CO}_2$ 的阻隔性有明显提升,透过率可降低约10个单位,而对其他气体的影响则相对较小,同时,随着压力增大, $\text{CO}_2$ 的透过率也呈现更显著的降低现象,这就为该PU作为气体选择性透过涂层的应用提供了基础,其中纳米 $\text{SiO}_2$ 通过与分子链的弱作用影响了分相,进而改变了PU对特定气体的透过率。Guo等<sup>[62]</sup>通过水热法制备了一种 $\text{TiO}_2$ 空心微球(HNTSSs),将其与无溶剂PU(SFPU)前驱体共混并交联固化,PU对水蒸气的阻隔性由于纳米微球的引入而提高了111.98%,与此同时,涂层还由于较高的疏油特性而具备了自清洁功能,使得其作为合成皮革PU的应用潜力大大提高。

## 4 结束语

聚氨酯相比其他高分子聚合物如双向拉伸聚酯(BoPET)、乙烯-乙醇醇(EVOH)和聚偏二氯乙烯(PVDC)等,具有独特低温柔性、超长耐候、强附着力和抗疲劳等优势,但作为气体阻隔材料的核心

功能仍有较大的提升空间。

大量研究从调节聚氨酯柔性链段与刚性链段的成分和比例入手提高PU的气体阻隔性,大体上刚性部分的增加可以降低分子链的活动范围和气体通过的空间,从而起积极作用,但不可忽视的是这种此消彼长的调节方法会急剧地降低弹性PU的伸长率,从而影响薄膜的可用性,从弹性PU的力学机理出发,柔性链段本身所需的拉伸空间是应该予以保留的,如何更加有效地选定和分配柔-刚链段的比例以及更合理的分子链堆叠方案需要进一步开展探索研究,令本征型气阻PU更好地发挥其高透明性的优势。

纳米材料的引入会进一步提升PU的气阻性,虽然溶液辅助法已被较多研究证实可以达到最佳的气阻效果,但就工业应用而言,熔融加工工艺相比之下显然更加高效且低毒,探索一种适合工程化应用纳米材料作为PU增强相的研究目前还较为欠缺。此外,纳米尺度下的蒙脱土、石墨烯或其他二维材料的解理分散程度是其发挥效能的关键,目前该类研究所得到的气体阻隔效果与理论测算之间仍有不小的差距,且添加量一般为3%以下,尚有深入研究的空间。对形成PU后的纳米材料分散状态目前缺乏详尽的表征验证手段,更多的研究仅仅针对纳米材料的长径比的影响效果进行了对比研究,而纳米材料在PU中的堆叠取向也同样可以影响气体阻隔性,但几乎未发现在该方面的系统研究。目前,研究的目标气体集中于水蒸气、 $\text{O}_2$ 或 $\text{CO}_2$ 等大分子气体的渗透阻隔,对 $\text{H}_2$ 、He等小分子气体的研究较少,这是气阻PU本身的性能短板,需要纳米增强相的引入进行提升,有必要开展针对性研究,扩展PU的应用场合和适用范围。

## 参考文献:

- [1] 傅明源,孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.  
FU M Y, SUN H J. Polyurethane elastomer and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [2] SHAMINI G, YUSOH K. Gas permeability properties of thermoplastic polyurethane modified clay nanocomposites[J]. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2014(5): 64-68.
- [3] MCKEEN L W. Permeability properties of plastics and elastomers[M]. Oxford, UK: William Andrew, 2016.
- [4] CHOUDALAKIS G, GOTSIS A D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review[J]. European Polymer Journal, 2009, 45: 967-984.

- [5] GEORGE S C, THOMAS S. Transport phenomena through polymeric systems[J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26: 985-1017.
- [6] SIRACUSA V. Food packaging permeability behavior: a report[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2012: 2012.
- [7] CHOI Y S, KIM S E, HA M R, et al. Metal acetylacetonate as a radical initiator and catalyst for polyurethane in dual-curing reaction at low temperature[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 105926.
- [8] BAGDI K, MOLNÁR K, SAJÓ I, et al. Specific interactions, structure and properties in segmented PU elastomers[J]. *Express Polymer Letters*, 2011(5): 417-427.
- [9] FURUKAWA M, MITSUI Y, FUKUMARU T, et al. Microphase-separated structure and mechanical properties of novel PU elastomers prepared with ether based diisocyanate[J]. *Polymer*, 2005, 46: 10817-10822.
- [10] 李宗景, 易玉华. 软段结构对 MDI 型 TPU 力学性能和动态黏弹性能的影响 [J]. *聚氨酯工业*, 2016, 31(4): 6-8.
- LI Z J, YI Y H. Effect of soft segment structure on mechanical properties and dynamic viscoelastic properties of MDI based TPU[J]. *Polyurethane Industry*, 2016, 31(4): 6-8.
- [11] HO B P, CHOON K K, YOUNG M L. Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 204: 257-269.
- [12] 赵洪祥, 蒋玉湘, 赵天宝, 等. 硬段微区结构与聚氨酯脲弹性体力学性能及耐热性的相关性 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(6): 100-104.
- ZHAO H X, JIANG Y X, ZHAO T B, et al. Correlation among the structure of hard segment micro-phase mechanical properties and heat resistance for PUU elastomers[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(6): 100-104.
- [13] 陆刚, 帅长庚, 杨雪, 等. 紫外老化对聚醚-MDI 型聚氨酯弹性体性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(11): 117-126.
- LU G, SHUAI C G, YANG X, et al. Effect of ultraviolet aging on properties of polyether elastomer[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(11): 117-126.
- [14] 杨一林, 卢珣, 王巍巍, 等. 热可逆自修复聚氨酯弹性体的制备及表征 [J]. *材料工程*, 2017, 45(8): 1-8.
- YANG Y L, LU X, WANG W W, et al. Preparation and characterization of thermally reversible self-healing polyurethane elastomer[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(8): 1-8.
- [15] 李佳, 许志美, 奚桢浩, 等. 棉籽油基聚氨酯弹性体的合成及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2020, 33(6): 563-569.
- LI J, XU Z M, XI Z H, et al. Synthesis and properties of cottonseed oil-based polyurethane elastomer[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2020, 33(6): 563-569.
- [16] HUANG R, CHARI P, TSENG J K, et al. Microconfinement effect on gas barrier and mechanical properties of multilayer rigid/soft thermoplastic PU films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132: 1-11.
- [17] ISFAHANI A P, GHALEI B, BAGHERI R, et al. Polyurethane gas separation membranes with ethereal bonds in the hard segments[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 513: 58-66.
- [18] MISHRA A, MAITI P. Morphology of PUs at various length scale: the influence of chain structure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120: 3546-55.
- [19] ULUBAYRAM K, HASIRCI N. Polyurethanes effect of chemical-composition on mechanical-properties and oxygen permeability[J]. *Polymer*, 1992, 33: 2084-2088.
- [20] FAKHAR A, SADEGHI M, DINARI M, et al. Elucidating the effect of chain extenders substituted by aliphatic side chains on morphology and gas separation of polyurethanes[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 122: 109346.
- [21] MADHAVAN K, REDDY B S R. Poly(dimethylsiloxane-urethane) membranes: effect of hard segment in urethane on gas transport properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 283: 357-365.
- [22] MOLAVI H, SHOJAEI A, MOUSAVI S A, et al. Effect of reactive diluent on gas separation behavior of photocurable acrylated polyurethane composite membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 1002: 48293.
- [23] JOSHI M, BHATTACHARYYA A. Nanotechnology—a new route to high-performance functional textiles[J]. *Textile Progress*, 2011, 43: 155-233.
- [24] BENALI S, GORRASI G, BONNAUD L, et al. Structure/transport property relationships within nanoclay-filled polyurethane materials using polycaprolactone based masterbatches[J]. *Composite Science and Technology*, 2014, 90: 74-81.
- [25] CHATTERJEE U, BUTOLA B S, JOSHI M. Optimal designing of PU-based nanocomposite system for aerostat envelope[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133: 1-9.
- [26] CHATTERJEE U, BUTOLA B S, JOSHI M. High energy ball milling for the processing of organo-montmorillonite in bulk[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 140: 10-16.
- [27] MÖLLER M W, KUNZ D A, LUNKENBEIN T, et al. UV-cured, flexible and transparent nanocomposite coating with remarkable oxygen barrier[J]. *Advanced Materi-*

- als, 2012, 24: 2142-2147.
- [28] STRATIGAKI M, CHOUDALAKIS G, GOTSIS A D. Gas transport properties in waterborne polymer nanocomposite coatings containing organo-modified clays[J]. *Journal of Coating Technology Research*, 2014, 11: 899-911.
- [29] BERRY V. Impermeability of graphene and its applications[J]. *Carbon*, 2013, 62: 1-10.
- [30] GUO F, SILVERBERG G, BOWERS S, et al. Graphene-based environmental barriers[J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46: 7717-7724.
- [31] KAVEH P, MORTEZAEI M, BARIKANI M, et al. Low-temperature flexible polyurethane/graphene oxide nanocomposites: effect of polyols and graphene oxide on physicomechanical properties and gas permeability[J]. *Polymer-Plastic Technology Engineering*, 2014, 53: 278-289.
- [32] KIM H, MIURA Y, MACOSKO C W. Graphene/PU nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. *Chemistry Materials*, 2010, 22: 3441-3450.
- [33] KIM H, ABDALA A A, MACOSKO C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 6515-6530.
- [34] GAVGANI J N, ADELNIA H, GUDARZI M M. Intumescent flame retardant PU/reduced graphene oxide composites with improved mechanical, thermal, and barrier properties[J]. *Journal of Material Science*, 2014, 49: 243-254.
- [35] XIANG C, COX P J, KUKOVECZ A, et al. Functionalized low defect graphene nanoribbons and PU composite film for improved gas barrier and mechanical performances[J]. *American Chemical Society: Nanotechnology*, 2013, 7: 10380-10386.
- [36] YOUSEFI N, GUDARZI M M, ZHENG Q, et al. Highly aligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/PU nanocomposites: mechanical properties and moisture permeability[J]. *Composites Part A*, 2013, 49: 42-50.
- [37] 李晓萱, 刘汗清, 黄波, 等. 一种水溶性石墨烯及其聚氨酯复合材料的指标与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(2): 40-46.
- LI X X, LIU H Q, HUANG B, et al. Synthesis and properties of water soluble graphene and its application in polyurethane membranes[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(2): 40-46.
- [38] 张钊艳, 马帅, 卢鑫, 等. 壳聚糖-氧化石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料原位溶液聚合及性能 [J]. *复合材料学报*, 2020, 37(11): 2726-2734.
- ZHANG Z Y, MA S, LU X, et al. In-situ solution polymerization and properties of chitosan-graphene oxide/thermoplastic polyurethane composites[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2020, 37(11): 2726-2734.
- [39] 郑辉东. 3D 氧化石墨烯纳米带-碳纳米管/TPU 复合材料薄膜的制备与性能 [J]. *材料工程*, 2016, 44(6): 1-8.
- ZHENG H D, Fabrication and properties of 3D graphene oxide nanoribbons-carbon nanotubes/TPU composite films[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(6): 1-8.
- [40] 曹宁宁, 郑玉婴, 刘阳龙, 等. 层叠状功能化石墨烯纳米带/TPU 复合材料薄膜的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2016, 33(7): 1371-1381.
- CAO N N, ZHENG Y Y, LIU Y L, et al. Fabrication and properties of stack-like functionalized graphene nanoribbons/TPU composite films[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2016, 33(7): 1371-1381.
- [41] 欧忠星, 郑玉婴, 肖东升, 等. 功能化改性还原氧化石墨烯-碳纳米管/热塑性聚氨酯复合材料膜的制备及性能 [J]. *复合材料学报*, 2016, 33(3): 486-494.
- OU Z X, ZHENG Y Y, XIAO D S, et al. Preparation and properties of functional modification reduced graphene oxide-carbon nanotubes/thermoplastic polyurethane composite films[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2016, 33(3): 486-494.
- [42] 陈宇, 郑玉婴, 曹宁宁, 等. 功能化石墨烯纳米带-纳米碳纤维/热塑性聚氨酯薄膜的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(10): 125-131.
- CHEN Y, ZHENG Y Y, CAO N N, et al. Fabrication and properties of functionalized graphene nanoribbons-carbon nanofibers/thermoplastic polyurethane composite films[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(10): 125-131.
- [43] 郑辉东, 欧忠星, 郑玉婴, 等. 功能石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料膜的制备及性能 [J]. *材料工程*, 2016, 44(11): 114-119.
- ZHENG H D, OU Z X, ZHENG Y Y, et al. Preparation and properties of functional graphene/thermoplastic polyurethane composite film[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(11): 114-119.
- [44] 樊志敏, 郑玉婴, 刘先斌, 等. 功能氧化石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料薄膜的制备及阻隔性能 [J]. *复合材料学报*, 2015, 32(3): 705-711.
- FAN Z M, ZHENG Y Y, LIU X B, et al. Preparation and barrier properties of functional graphene oxide/thermoplastic polyurethane composite films[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2015, 32(3): 705-711.
- [45] 张思维, 赵文誉, 李激长, 等. 功能氧化石墨烯纳米带/热塑性聚氨酯复合材料薄膜的制备及阻隔性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(1): 151-157.
- ZHANG S W, ZHAO W Y, LI J C, et al. Preparation and barrier properties of functionalized graphene oxide nanor-

- ibbons/thermoplastic polyurethane composite film[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(1): 151-157.
- [46] BAPAN A, MANGALA J, BUTOLA B S. Polyurethane/functionalized-graphene nanocomposite films with enhanced weather resistance and gas barrier properties [J]. *Composites Part B*, 2019, 176: 107303.
- [47] BANDYOPADHYAY P, NGUYEN T T, LI X, et al. Enhanced hydrogen gas barrier performance of diaminoalkane functionalized stitched graphene oxide/polyurethane composites[J]. *Composites Part B*, 2017, 117: 101-110.
- [48] DAMARI S P, CULLARI L, NADIV R, et al. Graphene-induced enhancement of water vapor barrier in polymer nanocomposites[J]. *Composites Part B*, 2018, 134: 218-224.
- [49] CHAITOGLU S, SPACHIS L, ZISIS G, et al. Layer-by-layer assembled graphene coatings on polyurethane films as He permeation barrier[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 150: 105984.
- [50] WANG X, XING W Y, FENG X M, et al. Enhanced mechanical and barrier properties of polyurethane nanocomposite films with randomly distributed molybdenum disulfide nanosheets[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 127: 142-148.
- [51] NACAS A M, ANTONINO A L D, CHINELLATO A C, et al. Nano boron nitride/polyurethane adhesives in flexible laminated food packaging: peeling resistance and permeability properties[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2019, 93: 52-58.
- [52] KIM T Y, SONG E H, KANG B H, et al. Hydrolyzed hexagonal boron nitride/polymer nanocomposites for transparent gas barrier film[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28: 1-7.
- [53] HELSING J, HELTE A. Effective conductivity of aggregates of anisotropic grains[J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 69: 3583-3588.
- [54] YUWAWECH K, WOOTHIKANOKKHAN J, WANWONG S, et al. Polyurethane/esterified cellulose nanocrystal composites as a transparent moisture barrier coating for encapsulation of dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017: 45010.
- [55] DICKMANN M, TARTER S, EGGER W, et al. Interface nanocavities in poly (lactic acid) membranes with dispersed cellulose nanofibrils: their role in the gas barrier performances[J]. *Polymer*, 2020, 202: 122729.
- [56] CHOWDHURY R A, NURUDDIN M, CLARKSON C, et al. Cellulose nanocrystal (CNC) coatings with controlled anisotropy as high-performance gas barrier films[J]. *American Chemical Society*, 2019, 11: 1376-1383.
- [57] DAMERON A, DAVIDSON S, BURTON B, et al. Gas diffusion barriers on polymers using multilayers fabricated by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and rapid  $\text{SiO}_2$  atomic layer deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 4573-4580.
- [58] CHOI J H, KIM Y M, PARK Y W, et al. Highly conformal  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanolaminate gas-diffusion barriers for large-area flexible electronics applications[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21: 1-8.
- [59] VLADIMIROV V, BETCHEV C, VASSILIOU A, et al. Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66: 2935-2944.
- [60] KARIMI M B, KHANBABAEI G, SADEGHI G M M, et al. Effect of nano-silica on gas permeation properties of polyether-based polyurethane membrane in the presence of esterified canola oil diol as a nucleation agent for hard segments[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(11/12): 45979.
- [61] ZOPPI R, NEVES S, NUNES S P. Hybrid films of poly(ethylene oxide-b-amide-6) containing sol-gel silicon or titanium oxide as inorganic fillers: effect of morphology and mechanical properties on gas permeability[J]. *Polymer*, 2000, 41: 5461-5470.
- [62] GUO X, LYU B, GAO D, et al. Water vapor permeability and self-cleaning properties of solvent-free polyurethane improved by hollow nano- $\text{TiO}_2$  spheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138: e49638.

收稿日期: 2022-05-19; 修订日期: 2022-06-20

通讯作者: 关振威(1987—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事的航空特种涂料研究, 联系地址: 北京市海淀区温泉镇航材院(100095), E-mail: biamgz@outlook.com

(责任编辑: 徐永祥)