复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

石墨烯增强聚合物气密性的研究进展

郭奇 高源 荔栓红 卢晓英 刘莲英 潘凯

Research progress in the enhanced polymer airtightness of graphene

GUO Qi, GAO Yuan, LI Shuanhong, LU Xiaoying, LIU Lianying, PAN Kai

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210820.005

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯基聚合物复合电解质的设计、性能及其应用研究进展

Research progress on design, performance and application of graphene based polymer composite electrolytes

复合材料学报. 2021, 38(3): 680–697 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.002

石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展

Research progress of cement–based materials blended with graphene and its derivatives

复合材料学报. 2021, 38(2): 339–360 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.001

石墨烯/功能聚合物复合材料

Graphene/functional polymer composites

复合材料学报. 2020, 37(5): 997–1014 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190919.001

碳纳米管/聚合物复合材料界面结合性能的研究进展

Advances in the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube/polymer composites

复合材料学报. 2017, 34(1): 12–22 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.017

微胶囊型自愈合聚合物基复合材料研究进展

Research progress in microencapsulated self–healing polymer matrix composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2303–2320 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180111.002

聚合物基绝缘导热复合材料中碳系填料的研究进展

Research progress of carbon–based fillers in polymer matrix insulating and thermally conductive composites

复合材料学报. 2021, 38(4): 1054–1065 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201224.001

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 39 卷 第 3 期 3 月 2022 年
Vol. 39 No. 3 Mar 2022

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210820.005

石墨烯增强聚合物气密性的研究进展

郭奇[1,2]，高源[2]，荔栓红[2]，卢晓英*[2]，刘莲英[1]，潘凯*[1]

（1.北京化工大学 材料科学与工程学院，北京 100029；2.中国石油天然气股份有限公司 石油化工研究院，北京 102206）

摘 要：石墨烯被认为是一种极具前景的气体阻隔填料，完整的单层石墨烯可以阻挡绝大多数气体小分子通过其表面，因此石墨烯被广泛用作提高聚合物气密性的填料。本论文综述了近几年石墨烯及其衍生物增强聚合物气密性的研究进展，介绍了石墨烯的特征以及其在聚合物基体中起到的阻隔机制，根据小分子渗透理论模型来讨论影响层状石墨烯/聚合物纳米复合材料阻隔性的主要因素；重点分类介绍了石墨烯及其衍生物增强不同聚合物气密性的方法，并分析了这些方法对聚合物气密性的提高效果。最后，对石墨烯及其衍生物增强聚合物气密性的研究进行了总结并展望了未来的发展方向。

关键词：石墨烯；聚合物；气密性；纳米复合材料；研究进展

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2022)03-0896-11

Research progress in the enhanced polymer airtightness of graphene

GUO Qi[1,2], GAO Yuan[2], LI Shuanhong[2], LU Xiaoying*[2], LIU Lianying[1], PAN Kai*[1]

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Research Institute of Pertochemical Industry, Petro China Company Limited, Beijing 102206, China)

Abstract: Graphene is considered to be a promising gas barrier filler, complete monolayer graphene blocks the vast majority of small gaseous molecules through its surface, so graphene is widely used as a filler to improve the gas density of the polymer. The research progress of graphene and its derivatives enhancing polymer airtightness in recent years is reviewed. The characteristics of graphene and its barrier mechanism in polymer matrix are introduced, the main factors affecting the barrier of layered graphene/polymer nanocomposite are discussed. The methods of enhancement of graphene and the derivatives of different polymer gas density are analyzed. Finally, the research of graphene and its derivatives enhancing polymer airtightness is summarized and the future development direction is prospected.

Keywords: graphene; polymer; airtightness; nanocomposites; research progress

聚合物材料的气体阻隔性能在许多应用领域已经成为重要的指标，如包装、医药、管道和电子等领域。由于其易于加工、质量轻、成本低以及多功能特性，气体阻隔性聚合物材料逐渐取代传统材料，如包装行业最常用的聚合物材料有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乳酸和聚乙烯醇等。然而，大多数聚合物材料的气体渗透率相对较高，导致其在应用中往往受到限制。因此，需要在保持良好的力学性能和加工特性以及满足现代工业应用需要的同时，对如何提高聚合物材料的阻隔性进行研究和开发[1]。

聚合物材料的气体渗透机制由三个不同的步骤组成：气体在聚合物材料表面的物理黏附、黏附气体分子的吸收和气体在聚合物材料中的扩散[2]。因此，在聚合物基体中加入不渗透的层状填料是提高聚合物材料气体阻隔性能的有效手段，如加入有机蒙脱土、云母片和石墨烯纳米片等，这些填料在聚合物基体中可以形成“纳米阻隔墙”，

收稿日期：2021-05-31；修回日期：2021-07-26；录用日期：2021-07-31；网络首发时间：2021-08-23 14:26:12
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210820.005
通信作者：卢晓英，博士，高级工程师，研究方向为高性能复合材料 E-mail:luxiaoying@petrochina.com.cn；
潘凯，博士，研究员，博士生导师，研究方向为新型尼龙树脂及其复合材料 E-mail:pankai@mail.buct.edu.cn

引用格式：郭奇，高源，荔栓红，等. 石墨烯增强聚合物气密性的研究进展 [J]. 复合材料学报，2022，39(3)：896-906.
GUO Qi, GAO Yuan, LI Shuanhong, et al. Research progress in the enhanced polymer airtightness of graphene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(3): 896-906(in Chinese).

从而改变气体渗透分子在聚合物中的扩散路径，使扩散分子沿着更长更曲折的路径穿过纳米复合膜。在此过程中影响扩散分子穿透路径弯曲度的主要因素有三个：纳米片的质量分数，纳米片的形态(即剥落、分散和相对于扩散方向的定向)，以及纳米片的比表面积[3]。因此，均匀分散的大比表面积纳米片是制备高气体阻隔纳米复合薄膜的理想结构[4]。

蒙脱土和云母片是聚合物复合材料阻隔应用中广泛使用的纳米填料，这是由于它们具有高比表面积和与各种聚合物的相容性好等特点[5-9]。与蒙脱土、云母片相比，石墨烯与聚合物共混不仅显示出更好的气体阻隔性能，而且当适当分散在聚合物基质中时，还显示出更好的机械强度、导电性和热性能等[10]。Kalaitzidou 等[11]研究发现，石墨烯和氧化石墨烯在提高聚合物材料的气体阻隔性方面明显高于如碳纳米管、炭黑和蒙脱土等的纳米复合材料。

过去几年，石墨烯因其拥有高强度[12]、大比表面积[13]、高透光率[14]、高导电[15]和高导热[16]等性能引起了广大研究者的关注。石墨烯也被认为是一种非常好的阻隔材料，主要由于完整的石墨烯层可以阻挡气体小分子通过其平面，从而提高材料的气体阻隔性能。越来越多的研究者将石墨烯纳米片作为提高聚合物材料气体阻隔性能的最优选择，并开展了大量的研究。本文综述了近几年石墨烯及其衍生物改性聚合物气密性材料的研究进展，首先介绍了石墨烯的特征及阻隔机制，然后详细介绍了近年来研究者对各种聚合物材料的气体阻隔性能的研究成果；最后，总结并展望了石墨烯及其衍生物增强聚合物气密性的研究方向及应用前景。

1　石墨烯的特征及阻隔机制

1.1　石墨烯的特征

石墨烯是由一个碳原子以 sp^2 杂化与三个相邻碳原子键合形成的蜂窝状结构的碳原子单层。单层石墨烯不仅具有高强度、高透光率、高导电和高导热的性能，而且还具有大的比表面积，使得其具有优异的气体阻隔性能。

由于结构完整的石墨烯是由稳定的苯六元环组合而成的二维晶体，具有较高的化学稳定性，是一种表面惰性物质，与聚合物之间的界面作用较弱，并且石墨烯片与片之间存在较强的范德华力，使其在聚合物基体中容易产生不可逆的聚集，这给制备各种石墨烯复合材料的研究和应用造成了极大的困难[17]。另外，石墨烯既不亲水也不亲油，使得其在聚合物基体中较难均匀分散，无法溶解到其他溶剂中，导致成型加工困难。因此，通常需要对石墨烯进行改性，在石墨烯的环状结构上引入某些特定的官能团，可以赋予石墨烯特定的性质，提高石墨烯在聚合物基体中的分散性和相容性。

目前对石墨烯进行改性最常用的途径就是利用氧化石墨烯(GO)来功能化改性，由于 GO 与石墨烯有类似的结构，只是氧化反应使 GO 片层表面带有很多羟基、羧基、环氧基等含氧官能团[18]，非常适合对其进行功能化改性，从而改善其在有机溶剂和聚合物基体中的分散性，提高与聚合物基体的相容性，使其更好地应用在复合材料领域，从而提高复合材料的各方面性能。本文介绍的最近几年石墨烯增强聚合物气体阻隔性能，大多都是采用的 GO 以及对 GO 功能化改性。

1.2　石墨烯的阻隔机制

石墨烯/聚合物纳米复合材料的阻隔机制可以根据小分子渗透理论模型来解释，该模型研究始于上世纪六十年代，较实验研究早了约 20 年[19]。小分子渗透理论模型设定层状纳米复合材料由小分子可渗透相(聚合物基体)和小分子不可渗透相(层状纳米填料)构成，纳米片层一般具有统一的形状，规则排列的分散在基体中并且与小分子渗透方向呈一定角度。该模型认为影响层状纳米复合材料阻隔性的主要因素有：片层填料的质量分数、片层填料的比表面积和片层填料与小分子渗透方向所成的夹角[20]。

气体分子在聚合物基体中的渗透符合“溶解-扩散”理论，气体分子的稳态扩散过程符合 Fick 第一扩散定律[21]：

$$q = -D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \tag{1}$$

式中：$\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$ 表示气体浓度 (kg/m^4)；D 表示扩散系数 (m^2/s)；q 表示单位时间、单位面积的气体透过量 ($kg/(m^2 \cdot s)$)。

气体分子溶解过程符合 Henry 定律[22]：

$$C = S \cdot p \tag{2}$$

式中：C 表示单位体积聚合物基体所溶解的气体物质的量 (mol/m^3)；p 表示外界压力 (Pa)；S 表示

溶解系数 (mol/(m^3·Pa))。

用渗透系数P_g定量表征气体分子穿过聚合物薄膜的难易程度：

$$P_g = D \cdot S \tag{3}$$

式中：P_g表示渗透系数 (mol/(m·s·Pa))。

根据式 (3) 溶解系数 S 或扩散系数 D 的减小都可使得纳米复合材料渗透系数P_g的减小。添加纳米片层后，聚合物基体质量减少，小分子在纳米复合材料中的溶解系数 S 下降，可以用下面的公式表示：

$$S = S_0(1-\omega) \tag{4}$$

式中：S_0表示小分子在基体中的溶解系数 (mol/(m^3·Pa))；ω表示纳米片层的质量分数。

同时，纳米片层为不渗透填料，纳米片层的添加迫使小分子的渗透路径变得更长、更曲折；这又会导致扩散系数 D 的下降，可以用下面的公式来表示：

$$D = D_0/\tau \tag{5}$$

式中：D_0 表示小分子在基体中的扩散系数 (m^2/s)；τ 表示曲折程度 (≥1)，曲折程度取决于纳米片层的比表面积、形状和定向等，其可用公式表示为：

$$\tau = l'/l_0 \tag{6}$$

式中：l'表示小分子穿过薄膜所走的路径长度 (mm)；l_0表示薄膜厚度 (mm)。

由式 (3)、(4)、(5) 和 (6) 可得：

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\omega}{\tau} \tag{7}$$

式中：P 表示纳米复合材料的渗透系数 (mol/(m·s·Pa))；P_0 表示聚合物基体的渗透系数 (mol/(m·s·Pa))。

由于纳米片层的添加量往往很低，质量分数 ω 很小，聚合物基体质量的减小可忽略不计，故扩散系数 D 的下降成为控制渗透系数 P 下降的关键步骤。所以渗透路径的“曲折性”τ 就成了影响阻隔性能的主要因素。

气体分子在纳米复合材料的渗透路径如图 1 所示，当聚合物基体中未加入石墨烯纳米片层时，气体分子可以直接从膜的一侧渗透到另一侧；然而当加入石墨烯纳米片后，由于石墨烯的阻隔效果，气体分子只能从缺陷中渗透过去，延长了气体分子的渗透路径，提高了曲折程度 τ，使得纳米复合材料的气体渗透系数降低，从而达到石墨烯增强聚合物气体阻隔性能的效果。

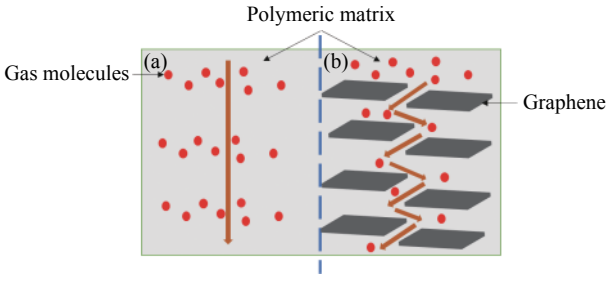


图 1　石墨烯在聚合物基体中的气体阻隔原理图：(a) 气体分子通过聚合物的渗透路径；(b) 气体分子通过石墨烯/聚合物复合材料的渗透路径

Fig. 1　Gas barrier schematic diagram of graphene in a polymer matrix: (a) Penetration path of gas molecules through the polymer; (b) Penetration path of gas molecules through graphene/polymer composites

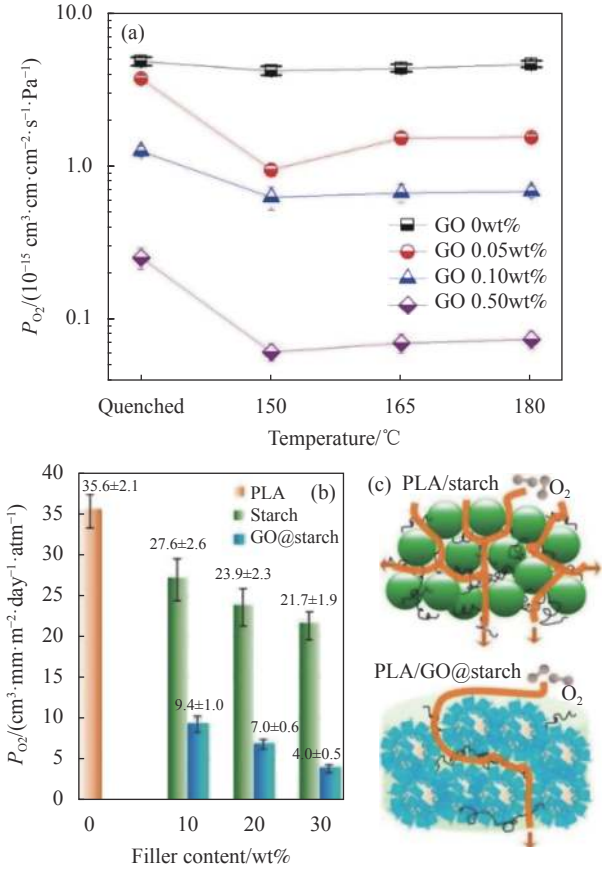
2　石墨烯增强聚合物材料的气体阻隔性能

相对而言，聚合物材料的气体阻隔性能一般，限制了其在很多领域的应用。据报道，无缺陷的石墨烯几乎可以阻挡所有的气体，对氦气也是不可渗透的[23]。因此，将石墨烯与聚合物进行混合，可以提高聚合物的气体阻隔性能。近几年，越来越多的研究者对石墨烯增强聚合物材料的气体阻隔性能进行研究，并取得了一些成果。本文主要介绍了近五年来研究最多的石墨烯增强聚合物气体阻隔性能的材料，将这些聚合物材料分类阐述，以便能更直观看出石墨烯对不同聚合物材料的气体阻隔性能的提高效果。

2.1　石墨烯增强聚乳酸的气体阻隔性能

聚乳酸 (PLA) 是一种新型的生物降解材料，具有良好的物理性能、良好的相容性及降解性，可用于包装行业、纺织行业、医药领域等。不过 PLA 应用在包装领域有一些缺陷，比如较差的力学性能、低耐热变形性、高气体和水渗透性以及不可控的晶体形态，这些缺点大大限制了基于 PLA 的包装材料的广泛应用，因此需要用一些方法来提高 PLA 的气体阻隔性能。Xu 等[24] 构思出一种用 GO 纳米片渗透的多功能立体复合系统的设计，通过创建强大的“纳米屏障墙”，使 PLA 材料具备良好的热屏蔽和气体阻隔性能。当 GO 纳米片的含量低于 1wt% 时，可在基质中均匀分散和完全延伸，显示出极大的比表面积和大量褶皱，这些结构特征有利于建造致密、不透水的“纳米屏障墙”，使得 PLA 膜的 O_2 渗透率明显降低，纯 PLA 膜的 O_2 渗透率为 4.869×10^{-15} cm^3·cm/(cm^2·s·Pa)，0.5wt%GO/PLA 膜的 O_2 渗透率为 2.553×10^{-16}cm^3·cm/(cm^2·s·Pa)，可以看出明显降低了 95%。

另外，从图 2(a) 可以看出，通过控制结晶度可以进一步降低 GO/PLA 膜的 O_2 渗透率[25]，例如在 150℃ 进行退火结晶，0.5wt%GO/PLA 膜的 O_2 渗透率为 6.264×10^{-17} $cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$，与淬冷相比显著降低了 75.7%。紧接着，他们[26]又提出了一种溶液处理的、无添加剂的方法，通过氢键将几层 GO 纳米片固定在淀粉颗粒表面，再掺入 PLA 中，使 PLA-淀粉界面上牢固地固定了几层 GO 纳米片。从图 2(c) 可以看出，O_2 分子通过 PLA/GO@淀粉复合材料的路径比通过 PLA/淀粉复合材料的路径更加曲折，这说明前者对 O_2 有更好的阻隔性能。而且这种方法可以消除 GO 在聚合物基质中的再聚集和不良分散的片间范德华力，使得 PLA 纳米复合材料的 O_2 渗透率下降了 81.6%，从图 2(b) 中可以看出 PLA/GO@淀粉复合材料的 O_2 渗透系数明显降低。



P_{O_2}—O_2 permeability coefficient of the material

图 2　GO/聚乳酸 (GO/PLA) 复合材料的 O_2 渗透性的变化图以及渗透路径图：(a) 淬火和退火处理不同 GO/PLA 复合膜的 O_2 渗透系数曲线[24]；(b) 在 PLA 中分别加入淀粉和淀粉包裹 GO 的 O_2 渗透性随着其添加量的变化图[26]；(c) O_2 通过 PLA/淀粉的相对简单路径和通过 PLA/GO@淀粉的曲折路径的示意图[26]

Fig. 2　Change diagram of O_2 permeability and penetration path diagram of GO/polylactic acid (GO/PLA) composite: (a) O_2 permeability coefficient curve of different GO/PLA composite films treated by quenching and annealing[24]; (b) O_2 permeability of starch and starch wrapped GO in PLA with its amount[26]; (c) Schematic diagram of O_2 relative simple path through PLA/starch and a tortuous path through PLA/GO@starch[26]

Xu 等[27]采用溶液涂覆法制备了具有 3D-GONSs 网络的 PLA 纳米复合膜，并进行了压缩成型。GONSs 与聚环氧乙烷 (PEO) 构成复合壳包覆 PLA 微球，在 PLA 基体中成功构建了 3D-GONSs 网络。该方法为控制纳米片的分散形态提供了一个新的途径，提供了相对粗糙的平台，具有更大的比表面积供 GONSs 附着，促进了 PLA 微球表面的稳定自组装。而且得到的 PLA 复合膜在极低的 GONSs 含量下 (0.0344vol%)，O_2 渗透率比纯 PLA 膜降低了约 78.6%，阻隔性能显著提高。Li 等[28]利用 KH560 硅烷偶联剂对 GO 进行改性，通过熔融共混制备 GO/PLA 纳米复合材料。

研究发现 KH560 改性的 GO 在 PLA 中可以更好地分散，还可以提高 PLA 的结晶度，得到的复合材料比纯 PLA 的 O_2 渗透系数最高降低 33%，比未改性的相同 GO 含量的复合材料下降 13%。这一结果说明 KH560 改性的 GO 对 PLA 的气体阻隔性能提高不是很好。

如上所述，可以看出 GO 的加入可以显著提高 PLA 的 O_2 阻隔性能以及力学强度，而且仅加入极低的 GO 就可以显著提高其 O_2 阻隔性能，但是要想达到较好的阻隔效果，工艺过程往往比较复杂，不同的 GO 功能化改性对提高 PLA 的阻隔效果差距也很大，另外还需要严格控制共混的温度以及复合材料的结晶度，因此很难实现大规模工业化生产。

2.2　石墨烯增强聚烯烃的气体阻隔性能

聚烯烃材料主要有聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯和聚丁烯等，由于这些聚合物具有易加工、综合性能优良、成本低等特点，广泛应用于各个领域[29]。然而，聚烯烃基纳米复合材料的高透气性极大地阻碍了其在包装、管道、电子等领域的应用。因此，需要提高聚烯烃的气体阻隔性能，以满足对高气体阻隔材料的需求。

聚乙烯 (PE) 是乙烯经聚合制得的一种热塑性树脂，具有优良的耐低温性能、耐酸碱性能、化学稳定性等。但是 PE 的气体阻隔性能不是特别好，导致了其无法应用在需要高气密性材料的领域，因此需要提高 PE 的气体阻隔性能。Hui 等[30]

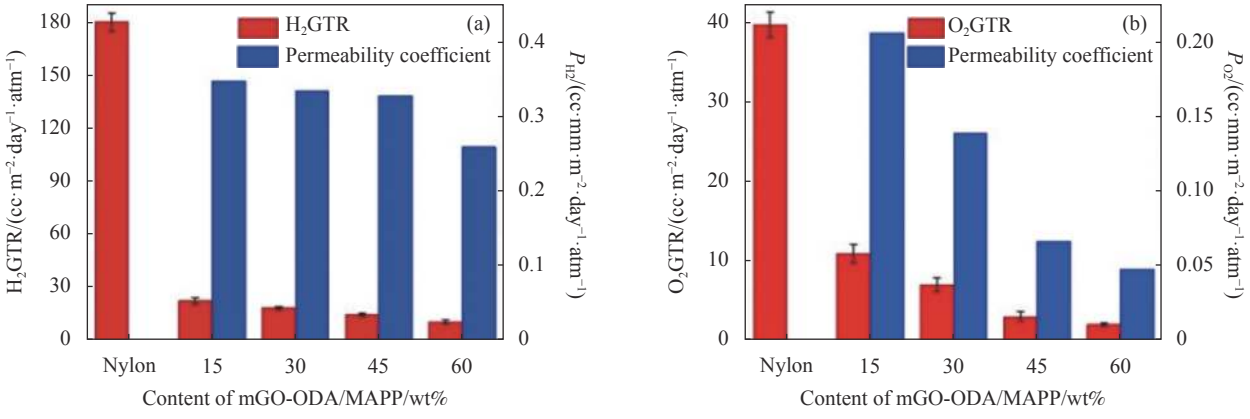
采用机械共混法和热压法制备了具有不同界面黏附性能的 GO/超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 复合膜，其中在 UHMWPE 颗粒间隙中引入十八胺改性 GO/高密度聚乙烯 (ODA-GO/HDPE) 复合材料进一步提高了复合膜的气阻性和热稳定性，这是由于 ODA-GO 在高密度聚乙烯中能够均匀分散并且拥有优异的界面结合能力。当 ODA-GO/HDPE 含量为 0.5wt% 时，复合膜的 O_2 渗透率由 15.4×10^{-14} 下降到 5.9×10^{-14} $cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$，降幅达 61.7%。Karolina 等[31] 利用熔融挤压工艺和预涂覆复合方法获得各向异性低密度聚乙烯 (LDPE) 纳米复合材料，通过填充剥离和均匀分散的石墨烯纳米片 (GnP) 来降低 LDPE 纳米复合材料气体渗透能力。GnP/LDPE复合材料的 CO_2 渗透率随着填料含量的增加而逐渐降低，当 GnP 浓度为 7.5wt% 时，复合材料的 CO_2 渗透率降低了 65.5%。在六氟化硫 (SF_6) 的情况下，7.5wt%GnP/LDPE 纳米复合材料的渗透性显著降低了 80.5%。

除此之外，不同的加工方法对 GnP/HDPE 纳米复合材料的力学性能和气体阻隔性能都有影响，为了提高熔融混合法制备的 GnP/HDPE 复合材料的阻隔性能，Honaker 等[32] 在熔融混合前对原料进行处理，方法有溶液分散预处理、低温研磨 HDPE 使其转化为粉末形式、用低分子量蜡或热塑性弹性体涂层 GnP 和微层共挤压。最终结果表明，每种方法都会导致 GnP 的分散状态和排列方式不同，从而导致气体屏障和力学性能不同。与纯 HDPE 相比，这些方法对 HDPE 的气体阻隔性能都有一些积极的影响，但是微层共挤使阻隔性能得到了更好的改善。

聚丙烯 (PP) 是一种十分重要的聚烯烃材料，其价格低廉、加工性能优异，具有良好的力学性能，如抗拉强度、刚度和良好的耐化学腐蚀性能。然而 PP 的气体阻隔性能不是特别好，这大大限制了其在包装和管道等方面的应用。因此，许多研究者利用石墨烯与 PP 共混来提高 PP 的气体阻隔性能。Kim 等[33] 以 PP 接枝热还原氧化石墨烯 (PP-g-TRGO) 为相容剂，制备了 PP-g-TRGO/GnP 纳米复合材料。仅加入 0.1wt%PP-g-TRGO 可提高 PP/GnP 纳米复合材料的力学性能和 O_2 阻隔性能，并且随着 PP-g-TRGO 中的 TRGO 的含量减小，PP-g-TRGO/GnP 纳米复合材料的力学性能、电学性能和 O_2 阻隔性能的改善效果更好。

Li 等[34] 制备了 ODA 改性 GO/马来酸酐接枝聚丙烯复合材料 (mGO-ODA/MAPP)，并将复合材料喷涂在尼龙薄膜上，测定了薄膜的氢、氧透过率 (GTR)。从图 3 可以看出，mGO-ODA/MAPP 涂层尼龙薄膜的 GTR 和渗透系数值随 mGO-ODA 含量的增加而下降，60%mGO-ODA/MAPP 涂层尼龙膜的 H_2GTR 和 O_2GTR 值最低。

综上所述，不同改性的石墨烯对 PE 和 PP 的气体阻隔性能的增强是不同的，改性 GO 加入到 PE 中还可以显著降低其对 O_2、CO_2 和 SF_6 气体的渗透性，改性 GO 加入到 PP 中显著提高了其对



P_{H2}—H_2 permeability coefficient of the material; GTR—Gas transmission rates

图 3　十八胺改性氧化石墨烯/马来酸酐接枝聚丙烯 (mGO-ODA/MAPP) 复合材料的气体渗透性随着 mGO-ODA 含量变化图: (a) mGO-ODA/MAPP 的 H_2GTR 和渗透系数随着 mGO-ODA 含量变化图；(b) mGO-ODA/MAPP 的 O_2GTR 和渗透系数随着 mGO-ODA 含量变化图[34]

Fig. 3　Gas permeability of octadectamine-modified GO/maleic anhydride-grafted polypropylene (mGO-ODA/MAPP) composite changes with mGO-ODA content: (a) H_2GTR and permeability coefficient of mGO-ODA/MAPP change with mGO-ODA content; (b) O_2GTR and permeability coefficient of mGO-ODA/MAPP change with mGO-ODA content[34]

H_2 和 O_2 的阻隔性能，同时也提高了 PE、PP 的力学性能。此外，不同的工艺方法对复合材料的气体阻隔性能的改善也是有所不同，所以需要对石墨烯进行改性以及运用最合适的工艺方法，才能制备出气体阻隔性能优异的 PE 和 PP 复合材料，可以更好地应用到包装和管道等领域。

2.3 石墨烯增强聚乙烯醇的气体阻隔性能

聚乙烯醇 (PVA) 是一种水溶性、半晶体、多羟基、可生物降解、生物相容性好的聚合物，已被广泛应用于包装工业和药物输送等领域。然而，纯 PVA 具有较弱的物理化学稳定性、较差的气体阻隔性能，所以需要对 PVA 进行改性。Choi 等[35]以硼酸 (BA) 为阻隔膜的交联剂，制备了 GO/PVA 复合膜。纯 PVA 的 O_2 渗透率非常高，其值为 0.081 $cm^3/(m^2·day)$，但是添加 GO 后，O_2 渗透率大大降低，而且 GO 含量越高，GO/PVA 复合膜的 O_2 渗透率越低，当 GO 含量为 5wt% 时，GO/PVA 复合膜的 O_2 渗透率小于 0.005 $cm^3/(m^2·day)$。Ding 等[36]合成了两种类型的 2D 纳米填料 α-磷酸锆 (α-ZrP) 和 GO，并将它们以不同的质量比例 (Z∶G = 5∶1、2∶1、1∶1、1∶2 和 1∶5) 掺入 PVA 中，研究发现这两种填料可以完全剥落并均匀分散在 PVA 基质中。由于两种纳米填料二维尺度的不同以及协同效应，使得 PVA/Z∶G 纳米复合膜的透氧性显著降低，与整齐的 PVA 膜相比，杂化纳米填料含量为 1wt%的 PVA/Z∶G-5∶1 纳米复合膜的 O_2 渗透系数降低最多，从 1.835×10^{-16} 下降到 0.587×10^{-16} $cm^3·cm/(cm^2·s·Pa)$。Ren 等[37]同样也研究了如何提高 PVA 的气体阻隔性能，利用原位合成了磁性四氧化三铁纳米粒子包覆的 GO(Fe_3O_4@GO)，并在磁场下制备了具有超高气体阻隔性能的纳米 PVA 复合薄膜。在低填充量时，Fe_3O_4@GO 可在 PVA 基体中均匀分散，但是在相对较高的填充时，Fe_3O_4@GO 会沿膜的方向出现聚集。不过可以通过外部磁场的作用，确保 Fe_3O_4@GO 阻挡层在薄膜的垂直和平行方向上都具有致密的结构。在只有 0.072vol%Fe_3O_4@GO 的条件下，PVA 薄膜的 O_2 渗透系数从 21.17×10^{-15} 下降到 0.2126×10^{-15} $cm^3·cm/(cm^2·s·Pa)$，气体阻隔性能提高约 99.0%。另外，Tsou 等[38]和 Schueren 等[39]都研究了少层石墨烯对提高 PVA 的气体阻隔性能影响，当少层石墨烯含量增加到 2wt%时，纳米复合膜的氧渗透性最小，比纯 PVA 薄膜提高 7 倍。

综上所述，石墨烯与 PVA 之间共混需要加入其他的填料，这样可以使 PVA 薄膜的透氧性大大降低，对 O_2 的阻隔性能最高能提高 99%，拓宽了石墨烯改性 PVA 材料在高气体阻隔包装工业中的应用范围。

2.4 石墨烯增强聚酰胺的气体阻隔性能

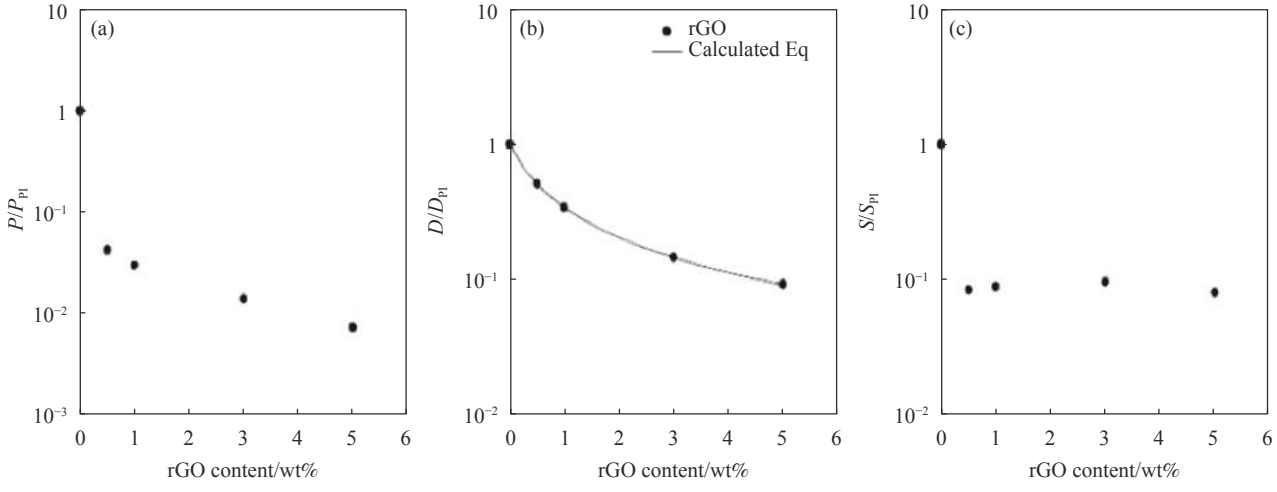
聚酰胺 (PA) 是一种具有重复酰胺—CO—NH—键的热塑性塑料，具有较好的加工性能、耐化学性、高强度和高刚度，广泛应用于工程塑料中。然而 PA 也存在热稳定性低、尺寸稳定性差、电导率低、气体阻隔性能差等缺点，因此需要对 PA 进行改性[40]。Yousef 等[41]研究了石墨烯/聚醚嵌段酰胺 (GA/PEBA) 纳米复合膜对 CO_2/CH_4 的选择性，当 GA 添加量为 0.05wt%~0.3wt% 时，其在基体中分散性差，膜的表面变得粗糙；当添加量为 0.4wt% 时，GA 在基体中开始均匀分布，膜的表面变得绝对粗糙；当 GA 浓度达到峰值时，GA 开始以块状颗粒的形式聚集。当 GA 添加量从 0.05wt% 增加到 0.4wt% 时，相比 PEBA 膜，纳米复合膜的 CO_2 渗透率提高了 56%，CH_4 渗透率提高了 39%，并且 CO_2 的渗透率要远远大于 CH_4 的渗透率，这说明该复合膜对 CH_4 有较好的阻隔性能，对 CO_2 有较好的渗透性能。Raine 等[42]制备了 GnP/PA11 层压板，与纯 PA11相比，GnP/PA11 层压材料将 CO_2 渗透性降低超过一个数量级，并将 H_2S 渗透性降低到不可检测的水平。Li 等[43]以硼酸 (BA) 诱导的交联聚乙烯醇-共聚乙烯 (EVOH)/GO 纳米复合材料涂覆在 PA 薄膜上，发现添加 15wt%BA 和 5wt%GO 的 EVOH/BA/GO 涂层的 PA 的 H_2、O_2 和水蒸气渗透率显著降低，分别降低了 96.1%、96.3% 和 80.2%。

由上可知，石墨烯与 PA 进行混合得到的复合材料对 CH_4、H_2S、H_2、O_2、CO_2 和水蒸气等都有较好的阻隔性能，这说明石墨烯/PA 复合材料是一种优异的气体阻隔性能材料，几乎对所有气体都有较好的阻隔效果，因此该复合材料可以应用到包装以及管道等领域。

2.5 石墨烯增强聚酰亚胺的气体阻隔性能

芳香族聚酰亚胺 (PI) 是一种优异的聚合物，具有优异的耐热性、耐化学性以及优异的力学性能，但是其气体阻隔性能较差，需要对其进行改性。为了提高 PI 基体的阻气性能，Yang 等[44]通过原位聚合成功制备了一系列含 GO 和有机改性的层状双氢氧化物 (OLDH) 纳米片的 PI 纳米复合

材料。对比两种二维纳米片发现，GO 纳米片比 OLDH 纳米片具有更大的比表面积，因此 GO 纳米片对提高 PI 气体阻隔性能的效果更好。Nam 等[45] 开发了一种绿色、简便、可持续的硫掺杂还原氧化石墨烯 (S-rGO) 生产方法，在 PI 膜中装入 S-rGO 作为填料可以获得优异的 O_2 气体阻隔性能，并且随着 S-rGO 的含量增加，S-rGO/PI 膜的 O_2 渗透率降低，与原始 PI 膜相比，5wt%S-rGO/PI 膜的 O_2 渗透率可以降低约 96.3%。另外，在填料含量为 5wt% 时，S-rGO 也能在复合材料中均匀分散，这可归因于 S-rGO 和 PI 之间有利的界面相互作用和 S-rGO 片材的有效剥离的综合效果。Lim 等[46] 采用原位聚合法制备了吡啶功能化还原氧化石墨烯 (Py-rGO)/PI 纳米复合材料，随着 Py-rGO 量的增加，Py-rGO 片聚集的数量似乎增加，这导致纳米复合材料中的缺陷，力学性能有所降低，但仍高于纯 PI。从图 4 可以看出，随着 Py-rGO 量的增加，Py-rGO/PI 复合材料的 O_2 渗透性降低 (图 4(a))，其中 5wt% Py-rGO 复合材料的渗透率比纯 PI 降低了 99.3%。Py-rGO/PI 复合材料的扩散率随着 Py-rGO 加载量的增加而减小 (图 4(b))，溶解度最初是降低的，但随着 Py-rGO 的加入量增加，复合材料的溶解度基本不变化 (图 4(c))。复合材料 O_2 渗透性的降低主要是由于在低浓度 (Py-rGO 为 0.5wt%) 下溶解度的降低，以及在较高浓度下扩散路径的阻断作用和溶解度的降低造成的。



P/P_{PI}—Permeability coefficient of the Py-rGO/PI composite; D/D_{PI}—Diffusivity coefficient of the Py-rGO/PI composite; S/S_{PI}—Solubility coefficient of the Py-rGO/PI composite

图 4　吡啶功能化还原氧化石墨烯/聚酰亚胺 (Py-rGO/PI) 纳米复合材料的 O_2 渗透性随着 rGO 含量的变化图: (a) Py-rGO/PI 纳米复合材料的 O_2 渗透系数随着 rGO 含量的变化图；(b) Py-rGO/PI 纳米复合材料的 O_2 扩散系数随着 rGO 含量的变化图；(c) Py-rGO/PI 纳米复合材料的 O_2 溶解度系数随着 rGO 含量的变化图[46]

Fig. 4　O_2 permeability of pyridine-functionalized reduced graphene oxide/polyimide (Py-rGO/PI) nanocomposites changes with rGO content: (a) Changes of O_2 perfiltration coefficient of Py-rGO/PI nanocomposites; (b) Changes of O_2 diffusion coefficient of Py-rGO/PI nanocomposites; (c) Change of O_2 solubility of Py-rGO/PI nanocomposites[46]

综上所述，rGO 能够更好地提高 PI 的 O_2 阻隔性能，而且利用不同方法得到的 rGO 改性 PI 的气体阻隔性能也是不一样，在相同含量下 Py-rGO 比 S-rGO 更能降低 PI 的 O_2 渗透性，因此选择 Py-rGO 改性 PI 的气体阻隔性能更加好，这为开发应用高气体阻隔的 PI 复合材料提供了一条简便有效的途径。但是 rGO 的用量不能太高，否则会出现团聚现象，这会降低复合材料的力学性能和气体阻隔性能。

2.6　石墨烯增强丁苯橡胶的气体阻隔性能

丁苯橡胶 (SBR) 广泛应用于轮胎行业，但是作为内胎其气体屏障性能还是一个值得关注的问题。为了提高 SBR 的气体屏障性能，近年来许多研究者通过添加石墨烯来达到此目的。Lin 等[47] 采用预构造法在 SBR 基体中制备了三维分离石墨烯网络 (IL-3DGE)，这种分离的 3D-GE 网络显著提高了 SBR 复合材料的电导率、力学性能和气体阻隔性能。与纯 SBR 相比，掺入 IL-3DGE 的 SBR 复合材料的相对渗透率均随着石墨烯含量的增加而降低，其中加入 1.66vol% IL-3DGE 可使复合材料的气体渗透率有效降低 75.5%。Luo 等[48] 采用点击化学法合成了含不同链长的烷基硫醇修饰的

氧化石墨烯 (C_xGO)，再利用溶液混合法制备了 C_xGO/溶液-聚合丁二烯苯乙烯橡胶 (C_xGO/SSBR) 复合材料。研究发现，长链烷基硫醇有利于改善界面相互作用和填料分散，随着烷基硫醇链长的增加，C_xGO/SSBR 复合材料的透气性逐渐降低，其中 C_{18}GO/SSBR 复合材料具有最佳的整体性能，包括热稳定性、气体阻隔性、动态力学性能和抗拉强度。Raef 等[49] 采用胶乳混合法得到 rGO/SBR 复合材料，其 N_2 渗透性随着 rGO 填充量增加而下降，相对于纯 SBR 能降低到 92% 左右，显著提高了复合材料的气体阻隔性能。另外，相对于 GO，rGO 与丁苯橡胶的相容性和分散性更好。

相对于纯 SBR 来说，石墨烯/SBR 复合材料的力学性能和气体阻隔性能都有明显地提高，然而为了使石墨烯更好地混入到 SBR 中，通常需要对石墨烯进行功能化改性处理，从而得到改性石墨烯/SBR 复合材料，该复合材料可以较好地应用于汽车轮胎行业。

2.7　石墨烯增强聚对苯二甲酸乙二醇酯的气体阻隔性能

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄膜具有良好的力学性能，还具有优良的阻气、水、油及异味性能。近年来，为了使 PET 薄膜的阻气性能更好，研究者们在其上面涂覆了石墨烯或者改性石墨烯。Zhao 等[50] 采用逐层自组装技术在 PET 基体上涂覆了聚乙烯亚胺 (PEI)/GO 复合膜，提高了 PET 膜的 H_2 阻隔性能。研究发现每个 GO 都有一个大的表面积，其边缘与其他 GO 片重叠形成了致密的涂层，有效地延迟了气体扩散并提高了薄膜的气体阻隔性能。超薄的 10 个 PEI/GO 双层膜吸附在 PET 表面，使 PET 薄膜的 H_2 阻隔性能提高了一个数量级以上。同样，Park 等[51] 在 PET 基体上涂覆 rGO/PEI 复合材料，分别研究了高分子量聚乙烯亚胺 (HPEI) 和低分子量聚乙烯亚胺 (LPEI) 对复合材料气体阻隔性能的影响。rGO/HPEI 涂层 PET 复合膜与 rGO/LPEI 涂层 PET 复合膜相比，rGO/HPEI 复合膜的 H_2 阻隔性能显著提高。

综上可以看出，GO/PET 复合材料有较好地气体阻隔性能，石墨烯的加入使 PET 的 H_2 阻隔性能提高一个数量级以上，但是 PET 薄膜的平面性和覆盖性的好坏会导致阻隔性能的提高程度，因此要想获得气体阻隔性能优异的 PET 复合薄膜，还需要进一步开发新的方法来保证薄膜具有较好的平面性和覆盖性。

2.8　石墨烯增强其他聚合物的气体阻隔性能

除了以上比较常见的石墨烯改性聚合物材料，还有许多其他的聚合物由于石墨烯的加入使其气体阻隔性能提高。例如，氟弹性体 (FKM) 中通过氟-氢 (F—H) 极性相互作用加入 GO，不仅大大减少了 GO 的团聚，而且有效地改善了界面相互作用，使得其 O_2 渗透性大大降低[52-53]；表面改性的 rGO 填料能够均匀分散在聚氨酯 (PU) 基体中，得到的 rGO/PU 复合膜的 O_2 和 H_2 渗透率相比 PU 膜最高能降低 90% 左右[54-55]；聚偏氟乙烯 (PVDF) 加入 1wt% 的 GO 后，与纯 PVDF 相比，PVDF/GO 复合材料对 He、CO_2、N_2 和 CH_4 的渗透率分别降低了近 14%、4%、56% 和 45%[56]；聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 加入 GnP，可以显著提高 PBAT 纳米复合膜的气体阻隔性能和老化性能，由于 GnP 具有平行于膜表面的良好排列，仅加入 0.48vol%GnP 可使复合膜的水蒸气渗透性降低 80% 和 O_2 渗透性降低 99% 以上[3, 57]；聚偏二氯乙烯 (PVDC) 中均匀分散少量的 rGO，可以大大提高 PVDC 纳米复合材料的 O_2、水蒸气阻隔性能，O_2 和水蒸气的渗透性最大可分别降低 17 倍和 8 倍[2]；聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 加入 rGO，提高了 PEN 的气体屏障性能，并且 rGO/PEN 的渗透速率随 rGO 层厚度的增加而降低[58]；聚己内酯 (PCL) 加入 rGO 得到 PCL/rGO 复合膜，观察发现 rGO 在复合膜中可以较好分散，该复合膜对 He、CO_2 和水蒸气的渗透系数相比于纯 PCL 都大大降低[59]。GO 还可以提高纤维素纳米纤维 (CNF) 的气体阻隔性能，完全剥离的 GO 在 CNF 基体中分散良好，并沿薄膜方向高度取向，GO/CNF 纳米复合膜的 O_2 渗透率随着 GO 加入量的增加而显著降低，仅添加 0.72vol%GO 可使其 O_2 渗透率从 5.517×10^{-13} 降低到 1.684×10^{-15} $cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$，降幅达 99.69%[4, 60-61]。另外，Ramezani 等[62] 将 GO/CNF 纳米复合材料与热塑性淀粉混合制得纳米复合薄膜，与热塑性淀粉薄膜相比，GO 纳米片含量为 3% 的样品的 O_2 渗透系数和水蒸气透过率分别降低了 78% 和 30%，同时对淀粉膜的拉伸强度和弯曲模量有很大的提高，能够满足取代石油合成聚合物薄膜的需要。

石墨烯是一种极其优异的气体阻隔材料，完整的石墨烯薄膜几乎可以阻隔所有的气体，因此石墨烯被认为是一种非常好地提高聚合物气密性

的填料。到目前为止，石墨烯改性聚合物材料气密性的研究已经取得了不少的成果，这为广大研究者们进一步提高聚合物气密性提供了更多的思路。

3 总结与未来展望

石墨烯已被认定为强大的气体屏障材料，与聚合物进行混合，不仅可以提高聚合物的气体阻隔性能，还可以提高其机械强度，改善导电性和热性能。然而，石墨烯与聚合物混合会遇到一些难题，那就是普通的石墨烯与聚合物的相容性不是特别好，很难在聚合物基体中分散，而且随着石墨烯添加量的增加，会导致石墨烯团聚，反而降低了聚合物的气体阻隔性能和力学性能。

(1) 石墨烯在聚合物中分散性差的原因是其在基体中的不容性、界面结合力弱、范德华力以及石墨烯片层之间的 π-π 堆积。

(2) 为了解决这些难题，研究者们使用最多的方法就是对石墨烯进行功能化改性，使其与聚合物有更好的相容性；对混合方法进行改进，使石墨烯更好分散在聚合物基体中。虽然这些方法可以有效解决石墨烯与聚合物之间的相容性和分散性的问题，但是往往比较复杂，难以实现大规模工业化生产，这大大限制了石墨烯/聚合物纳米复合材料的应用。

(3) 后续还需要继续探索共混方法以及石墨烯改性的方法，以寻找最合适的生产石墨烯/聚合物纳米复合材料的方法，早日实现工业化的应用。

参考文献：

[1] CUI Y, KUNDALWAL S I, KUMAR S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites[J]. Carbon, 2016, 98: 313-333.

[2] YOU J, WON S, JIN H J, et al. Nano-patching defects of reduced graphene oxide by cellulose nanocrystals in scalable polymer nanocomposites[J]. Carbon, 2020, 165: 18-25.

[3] REN P G, LIU X H, REN F,et al. Biodegradable graphene oxide nanosheets/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite film with enhanced gas and water vapor barrier properties[J]. Polymer Testing, 2017, 58: 173-180.

[4] REN F, TAN W, DUAN Q, et al. Ultra-low gas permeable cellulose nanofiber nanocomposite films filled with highly oriented grapheneoxide nanosheets induced by shear field[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 209: 310-319.

[5] YU Q, ZHU L, LIU T, et al. Preparation of nacre-like polyimide/montmorillonite composite films with excellent water vapor barrier properties by gravity-induced deposition[J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 8: 2001786.

[6] KONG J, LI Z, CAO Z, et al. The excellent gas barrier properties and unique mechanical properties of poly(propylene carbonate)/organo-montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(12): 5065-5082.

[7] 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(S3): 1725-1732.

[8] XIA M, SHI K, ZHOU M, et al. Effects of chain extender and uniaxial stretching on the properties of PLA/PPC/mica composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(9): 2436-2446.

[9] SANCHEZ-GARCIA M D, LAGARON J M. Novel clay-based nanobiocomposites of biopolyesters with synergistic barrier to UV light, gas, and vapour[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1): 188-199.

[10] YOO B M, SHIN H J, YOON H W, et al. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(1): 39628.

[11] KALAITZIDOU K, FUKUSHIMA H, DRZAL L T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets[J]. Carbon, 2007, 45(7): 1446-1452.

[12] LEE C, WEI X, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.

[13] STOLLER M, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.

[14] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. Science, 2008, 320(5881): 1308.

[15] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Communications, 2008, 146(9): 351-355.

[16] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-Layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.

[17] DAS T K, PRUSTY S. Graphene-based polymer composites and their applications[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(4): 319-331.

[18] GAO W, ALEMANY L B, CI L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide[J]. Nature Chemistry, 2009, 1(5): 403-408.

[19] HILTNER A, LIU R Y F, HU Y S, et al. Oxygen transport as a

solid-state structure probe for polymeric materials: A review[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43(9): 1047-1063.

[20] TAN B, THOMAS N L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymerigraphene nanocomposites[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 595-612.

[21] ANDREUCCI D, CIRILLO E N M, COLANGELI M, et al. Fick and fokker–planck diffusion law in inhomogeneous media[J]. Journal of Statistical Physics, 2019, 174(2): 469-493.

[22] ROSENBERG R M, PETICOLAS W L. Henry's law: A retrospective[J]. Journal of Chemical Education, 2004, 81(11): 1647-1652.

[23] TERRONES M, MARTIN O, GONZÁLEZ M, et al. Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: Achievements and challenges[J]. Advanced Materials, 2011, 23(44): 5302-5310.

[24] XU H, XIE L, FENG Z X. Graphene oxide-driven design of strong and flexible biopolymer barrier films: From smart crystallization control to affordable engineering[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(1): 334-349.

[25] HUANG H D, ZHOU S Y, ZHOU D, et al. Highly efficient "composite barrier wall" consisting of concentrated graphene oxide nanosheets and impermeable crystalline structure for poly(lactic acid) nanocomposite films[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(35): 9544-9554.

[26] XU H, XIE L, WU D, et al. Immobilized graphene oxide nanosheets as thin but strong nanointerfaces in biocomposites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(4): 2211-2222.

[27] XU P P, ZHANG S M, HUANG H D, et al. Highly efficient three-dimensional gas barrier network for biodegradable nanocomposite films at extremely low loading levels of graphene oxide nanosheets[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(13): 5818-5827.

[28] LI F F, ZHANG C L, WENG Y N, et al. Enhancement of gas barrier properties of graphene oxide/poly (lactic acid) films using a solvent-free method[J]. Materials, 2020, 13: 3024.

[29] BELOSHENKO V A, VOZNYAK A V, VOZNYAK Y, et al. Effect of simple shear induced orientation process on the morphology and properties of polyolefin/graphite nanoplates composites[J]. Composites Science and Technology, 2017, 139: 47-56.

[30] HUI J, REN P G, SUN Z F, et al. Influences of interfacial adhesion on gas barrier property of functionalized graphene oxide/ultra-high-molecular-weight polyethylene composites with segregated structure[J]. Composite Interfaces, 2017, 24(8): 729-741.

[31] KAROLINA G, ROLAND K, ANDRZEJ R, et al. Gas barrier, thermal, mechanical and rheological properties of highly aligned graphene-LDPE nanocomposites[J]. Polymers, 2017, 9(7): 294.

[32] HONAKER K, VAUTARD F, DRZAL L T. Influence of processing methods on the mechanical and barrier properties of HDPE-GNP nanocomposites[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4: 492-504.

[33] KIM S H, KIM K H, PARK O O. Poly(propylene)-grafted thermally reduced graphene oxide and its compatibilization effect on poly(propylene)-graphene nanocomposites[J]. RSC Advances, 2016, 6(91): 87828-87835.

[34] LI X Y, BANDYOPADHYAY P, NGUYEN T T, et al. Fabrication of functionalized graphene oxide/maleic anhydride grafted polypropylene composite film with excellent gas barrier and anticorrosion properties[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 547: 80-92.

[35] CHOI B K, PARK S J, SEO M K. Effect of graphene oxide on thermal, optical, and gas permeability of graphene oxide/poly(vinyl alcohol) hybrid films using the boric acid[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2017, 17(10): 7368-7372.

[36] DING J, ZHAO C, ZHAO L, et al. Synergistic effect of α-ZrP and graphene oxide nanofillers on the gas barrier properties of PVA films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(27): 46455.

[37] REN P G, WANG H, YAN D X, et al. Ultrahigh gas barrier poly (vinyl alcohol) nanocomposite film filled with congregated and oriented Fe_3O_4@GO sheets induced by magneticfield[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 97: 1-9.

[38] TSOU C H, ZHAO L, GAO C, et al. Characterization of network bonding created by intercalated functionalized graphene and polyvinyl alcohol in nanocomposite films for reinforced mechanical properties and barrier performance[J]. Nanotechnology, 2020, 31(38): 385703.

[39] SCHUEREN B, MAROUAZI H, MOHANTY A, et al. Polyvinyl alcohol-few layer graphene composite films prepared from aqueous colloids. Investigations of mechanical, conductive and gas barrier properties[J]. Nanomaterials, 2020, 10(5): 858.

[40] MADHAD H V, VASAVA D V. Review on recent progress in synthesis of graphene-polyamide nanocomposites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2019,(3): 1-29.

[41] YOUSEF S, SARWAR Z, EREIKA J, et al. A new industrial technology for mass production of graphene/PEBA mem-

branes for CO_2/CH_4 selectivity with high dispersion, thermal and mechanical performance[J]. Polymers, 2020, 12: 831.

[42] RAINE T P, ISTRATE O M, KING B E, et al. Graphene/polyamide laminates for supercritical CO_2 and H_2S barrier applications: An approach toward permeation shutdown[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(15): 1800304.

[43] LI X, BANDYOPADHYAY P, GUO M, et al. Enhanced gas barrier and anticorrosion performance of boric acid induced cross-linked poly(vinyl alcohol-co-ethylene)/graphene oxide film[J]. Carbon, 2018, 133: 150-161.

[44] YANG Z, GUO H, KANG C, et al. Enhanced gas barrier properties of polymer substrates for flexible OLEDs by adjusting the backbone rigidity and incorporating 2D nanosheets[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(27): 12945-12956.

[45] NAM K H, KIM K, KIM S G, et al. Sustainable production of reduced graphene oxide using elemental sulfur for multifunctional composites[J]. Composites Part B Engineering, 2019, 176: 107236.

[46] LIM J, YEO H, KIM S G, et al. Pyridine-functionalized graphene/polyimide nanocomposites: Mechanical, gas barrier, and catalytic effects[J]. Composites Part B Engineering, 2017, 114: 280-288.

[47] LIN Y, LIU S, PENG J, et al. Constructing a segregated graphene network in rubber composites towards improved electrically conductive and barrier properties[J]. Composites Science & Technology, 2016, 131: 40-47.

[48] LUO Y, WU Y, LUO K, et al. Structures and properties of alkanethiol-modified graphene oxide/solution-polymerized styrene butadiene rubber composites: Click chemistry and molecular dynamics simulation[J]. Composites Science and Technology, 2018, 161: 32-38.

[49] RAEF M, RAZZAGHI-KASHANI M. The role of interface in gas barrier properties of styrene butadiene rubber-reduced graphene oxide composites[J]. Polymer, 2019, 182: 121816.

[50] ZHAO L, SUN H, KIM N, et al. Hydrogen gas barrier property of polyelectrolyte/GO layer-by-layer films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(20): 41973.

[51] PARK W B, BANDYOPADHYAY P, NGUYEN T T, et al. Effect of high molecular weight polyethyleneimine functionalized graphene oxide coated polyethylene terephthalate film on the hydrogen gas barrier properties[J]. Composites Part B Engineering, 2016, 106: 316-323.

[52] WU Y H, LIN Y, WEI Y, et al. Constructing interconnected graphene network in fluoroelastomer composites by F-H polar interaction for enhanced mechanical and barrier properties[J]. Composites Science and Technology, 2017, 148: 35-42.

[53] LIU M F, CATAIDI P, YOUNG R J, et al. High-performance fluoroelastomer-graphene nanocomposites for advanced sealing applications[J]. Composites Science and Technology, 2021, 202: 108592.

[54] 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 Engineering, 2017, 117: 101-110.

[55] LI X, BANDYOPADHYAY P, KSHETRI T, et al. Novel hydroxylated boron nitride functionalized p-phenylenediamine-grafted graphene: An excellent filler for enhancing the barrier properties of polyurethane[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(43): 21501-21515.

[56] FEIJANI E, TAVASSOLI A, MAHDAVI H, et al. Effective gas separation through graphene oxide containing mixed matrix membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 46271.

[57] LI J, WANG S, LAI L, et al. Synergistic enhancement of gas barrier and aging resistance for biodegradable films with aligned graphene nanosheets[J]. Carbon, 2021, 172(9): 31-40.

[58] SUNG S J, PARK J, CHO Y S, et al. Enhanced gas barrier property of stacking-controlled reduced graphene oxide films for encapsulation of polymer solar cells[J]. Carbon, 2019, 150: 275-283.

[59] GHANEM A F, YASSIN M A, RABIE A M, et al. Investigation of water sorption, gas barrier and antimicrobial properties of polycaprolactone films contain modified graphene[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(1): 497-512.

[60] WANG C, GE X, JIANG Y. Synergistic effect of graphene oxide/montmorillonite-sodium carboxymethycellulose ternary mimic-nacre nanocomposites prepared via a facile evaporation and hot-pressing technique[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222: 115026.

[61] MIANEHROW H, LO RE G, CAROSIO F, et al. Strong reinforcement effects in 2D cellulose nanofibril–graphene oxide (CNF–GO) nanocomposites due to GO-induced CNF ordering[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(34): 17608-17620.

[62] RAMEZANI H, BEHZAD T, BAGHERI R. Synergistic effect of graphene oxide nanoplatelets and cellulose nanofibers on mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(3): 553-565.