

氮化硼复合材料在包装领域应用的研究进展

张皓然, 徐淑艳, 卢晓玉, 陈墨
(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 综述国内外氮化硼复合材料在包装领域的应用与进展, 对未来氮化硼材料在包装领域的应用进行展望。**方法** 整理归纳国内外文献, 简单介绍氮化硼纳米片(BNNSs)的性质和制备方法, 以及氮化硼复合材料的制备方法, 重点整理分析氮化硼复合材料在包装领域的应用与进展。**结果** 氮化硼具有独特的二维纳米片层结构和相互重叠的层层结构。添加BNNSs不仅可以明显提高复合材料的导热率、机械强度、绝缘性等, 还可以改善复合材料的阻隔性能、力学性能、化学稳定性能、抗菌性能等。**结论** 氮化硼复合材料具有热导率高、绝缘性好等优点, 可应用于电子封装领域, 并在阻燃、抗菌、防腐等包装材料领域具有不错的发展前景。

关键词: 氮化硼纳米片; 复合材料; 包装材料

中图分类号: TB484; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)03-0054-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.03.008

Application Progress of Boron Nitride Composites in Packaging Field

ZHANG Hao-ran, XU Shu-yan, LU Xiao-yu, CHEN Mo

(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the application and progress of boron nitride composites in the packaging field at home and abroad, and forecast the future application of boron nitride materials in packaging. The literature at home and abroad was summarized to briefly introduce basic properties and preparation methods of boron nitride nanosheets (BNNSs) as well as the preparation methods of boron nitride composites. Then, the application and progress of boron nitride composites in the packaging field were sorted out and analyzed emphatically. Boron nitride possessed unique two-dimensional nano-sheet structure and overlapping layer-to-layer structures. BNNSs could not only improve the thermal conductivity, mechanical strength and electrical insulation of composites, but also enhance the barrier properties, mechanical properties, chemical stability and antibacterial properties. Boron nitride composites featured by high thermal conductivity and good electrical insulation can be used in the field of electronic packaging, and have good prospects in the field of flame retardant, antibacterial and anti-corrosive packaging materials.

KEY WORDS: boron nitride nanosheets; composites; packaging materials

氮化硼是一种人工合成的化合物, 由等量的硼(B)原子和氮(N)原子构成, 具有带隙宽、导热性好、热稳定性高、膨胀系数低、介电性能优异、化

学性质稳定等特点。氮化硼主要有六方氮化硼(h-BN)、菱方氮化硼(r-BN)、立方氮化硼(c-BN)和纤锌矿氮化硼(w-BN)等4种晶型, 其中, h-BN

收稿日期: 2020-07-27

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2572017DB03); 东北林业大学2020年基本科研业务项目(2572020DF01)

作者简介: 张皓然(1997—), 男, 东北林业大学硕士生, 主攻包装材料。

通信作者: 徐淑艳(1976—), 女, 博士, 东北林业大学副教授、硕导, 主要研究方向为包装材料。

和 c-BN 是比较常见的晶型。c-BN 的晶体结构为闪锌矿结构, 杂化方式为 sp^3 杂化, 其硬度仅次于金刚石, 且具有耐磨损和抗腐蚀的特点, 因此通常被用作硬质耐磨材料。h-BN 是以 sp^2 杂化方式连接的二维原子晶体, 与石墨结构相似, 是由 B 原子和 N 原子交替排列组成的无限延伸的六边形蜂窝结构^[1]。B 和 N 的电负性相差较大, 在层内存在较强的共价键, 每层的原子被上层和下层的原子所重叠, 各层之间存在较弱的范德华力, 具有良好的导热性、绝缘性、化学稳定性^[2-3]。h-BN 可以剥离为层数较少的 BNNSs。将 BNNSs 作为填料加入聚合物中, 可以改善聚合物的导热、力学、阻隔、阻燃、抗菌等性能^[4-6], 因此, BNNSs 复合材料在电子产品热管理、电子封装、生物医药等领域有着不错的应用前景^[7-8]。文中将重点整理分析 BNNSs 复合材料基于导热、阻隔、阻燃、防腐、抗菌等方面的应用, 为 BNNSs 复合材料在包装领域的应用提供思路。

1 氮化硼复合材料制备方法

1.1 BNNSs 的制备

BNNSs 的制备方法主要有“自上而下”和“自下而上”2 类方法。“自上而下”法采用物理方式剥离 h-BN 获得 BNNSs, “自下而上”法是通过化学合成的方法制备 BNNSs。具体主要包括机械剥离法^[9]、液相辅助剥离法^[10]、湿化学反应法^[4]、化学气相沉积法^[11]、电子辐照法^[4]等。

1) 机械剥离法。采用胶带对 h-BN 进行粘贴、剥离、分层, 或采用球磨工艺, 利用球磨过程中产生的剪切力对 h-BN 进行剥离, 制备 BNNSs^[12]。该方法无需复杂的技术和设备, 操作简单, 是较为常用的方法。

2) 液相辅助剥离法。在溶剂中, 使用超声波对 h-BN 表面进行处理, 以达到分层的目的。加入 NaOH 等氢氧化物有助于分离各层, 其中阳离子吸附在 h-BN 外表面, 使其表面卷曲; 阴离子渗透到各层, 增加各层的卷曲程度, 同时起到吸附的作用。h-BN 与阴离子之间的反应使各层剥落并分离^[13]。

3) 湿化学反应法。湿化学反应法通常有 2 种, 第 1 种方法是在 900 °C 的条件下, 将硼酸 (H_3BO_3) 和尿素 ($CO(NH_2)_2$) 置于氮气中, 通过反应合成 BNNSs; 第 2 种方法是在室温条件下将粉末状的四氟硼酸钠 ($NaBF_4$)、氯化铵 (NH_4Cl)、叠氮化钠 (NaN_3) 制成小球, 将其放入高压釜中, 在 300 °C 的条件下反应 12 h, 合成氮化硼, 再对其溶液进行超声处理制备 BNNSs^[4]。

4) 化学气相沉积法 (CVD)。将 B 源和 N 源在高温气态条件下进行化学反应, 产物沉积在固态衬底表面。该方法制备的 BNNSs 具有纯度高和尺寸分

布均匀的优点, 也存在沉积机理较为复杂和生产成本高等不足^[14]。

5) 电子辐照法。用机械剥落方法处理 h-BN, 通过强电子束的辐照使其变薄, 制备 BNNSs^[4]。

对比分析 BNNSs 的制备方法发现, “自上而下”法注重“剥离”, 虽然具有易操作、无需复杂设备的优点, 但剥离的 BNNSs 存在形状缺陷以及分离不彻底等不足; “自下而上”法注重“合成”, 虽然制备的 BNNSs 具有结晶度高和结构完整等优点, 但存在制备工艺复杂、设备依赖度高、成本高、实验过程中的不可控因素较多等缺点。球磨法、化学剥离法、CVD 法是较为常用的方法。球磨法和化学剥离法较为简单, 球磨法可以通过控制球的尺寸和球磨时间调节球磨过程中剪切力的大小; CVD 法在实验过程中需要严格控制实验温度、气体流速、环境因素等, 限制了其在大规模工业化生产中的应用。

1.2 BNNSs 复合材料的制备

BNNSs 复合材料的制备方法主要有 3 种, 即溶液共混法、原位聚合法和熔融共混法。

1) 溶液共混法。把 BNNSs 和聚合物分别均匀分散在有机溶剂中, 采用机械搅拌和超声处理相结合的方法将 2 种溶液混合均匀; 随后采用蒸发干燥等方法除去水分和溶剂, 经固化和热压处理得到复合材料。这种方法具有操作简单、不依赖复杂设备等特点, 是常用的制备方法^[15]。

2) 原位聚合法。将 BNNSs 和聚合物前驱体均匀混合, 再添加相应的催化剂, 在一定条件下 (光、热、辐照等) 进行聚合反应, 通过浇注、干燥制备复合材料^[16-17]。

3) 熔融共混法。对 BNNSs 和聚合物进行干燥处理, 将其混合并加热到聚合物熔点以上, 在熔融状态下均匀混合, 随后采用注射和挤出等方法制备 BNNSs 复合材料^[18]。

溶液共混法是较为常用的方法。虽然该方法可以调控 BNNSs 在聚合物中的含量, 但需要借助溶剂, 溶剂残留将影响复合材料的性能。可以通过机械搅拌和超声处理提高 BNNSs 在聚合物中的分散性。通过对 BNNSs 进行功能化修饰, 进一步使 BNNSs 与聚合物基体的混合均匀化。虽然熔融共混法无需使用溶剂、操作简单, 但 BNNSs 在聚合物中的分散效果不如溶液共混法, 且随着聚合物中填料含量的增加, 复合材料的粘度增加, 填料难以混合均匀, 故不适用于填料含量较高的情况。采用原位聚合法制备复合材料时, BNNSs 和高分子材料之间通过共价键的作用结合在一起, 增强了 BNNSs 和基体的界面相容性, 虽然可以使 BNNSs 很好地分散在聚合物基体中, 可以有效提高复合材料的导热性能, 但存在反应难以控制、成本高、工艺相对复杂等缺点。

2 BNNSs 复合材料在包装领域的应用前景

将 BNNSs 作为填料加入聚合物基体可以有效提高复合材料的导热系数。利用 BNNSs 导热系数高、绝缘性好和热稳定性好等特点,可以有效解决一些电子产品的散热问题,在电子封装领域具有很好的应用前景。同时, BNNSs 作为新型阻燃剂,可以提高复合材料的阻燃性。将 BNNSs 填料加入到聚合物中可以提高复合材料的力学性能和阻隔性能,也可以提高复合材料的耐腐蚀和抗菌性能。根据不同包装材料的性能需求, BNNSs 复合材料还停留在制备和性能研究的阶段,并没有广泛应用于包装领域。文中主要介绍不同 BNNSs 复合材料的制备方法和性能,以及其在包装领域可能的应用前景,希望 BNNSs 复合材料可以更好地应用于包装领域。

2.1 高导热包装材料

随着电子元件的飞速发展,对电子封装材料的热管理要求越来越高。高导热的复合材料可以提高导热效率,保证电子器件的性能,提高安全性。BNNSs 填料的几何形状、取向排列、在聚合物中的分散性以及聚合物的相容性等因素影响了复合材料的导热性。可以通过对 BNNSs 进行表面修饰提高 BNNSs 与聚合物的相容性,通过构建定向排列的 BNNSs 导热路径有效减少声子散射,降低界面热阻,从而提高复合材料的导热效率。综上所述, BNNSs 复合材料在高导热包装材料方面具有很好的应用前景^[4,19]。

1) BNNSs/环氧树脂复合材料。环氧树脂具有优良的电气绝缘性能、力学性能、加工性能等,被广泛应用于电子封装领域^[20-21]。Han 等^[22]对 BNNSs 进行表面修饰,制备了新型异构的碳化硅(SiC)-BNNSs,随后采用溶液共混法制备了 SiC-BNNSs/环氧树脂复合材料。实验表明,当添加质量分数为 20%的 SiC-BNNSs 时,复合材料的导热系数为 0.89 W/(m·K),是纯环氧树脂的 4.1 倍;在添加含量相同时,其导热率高于单独加入 SiC 或 BNNSs 填料的环氧树脂。Li 等^[23]通过化学气相沉积法,使用碳纳米管(CNTs)对 BNNSs 进行表面功能化处理,制备了 BNNSs/CNT/环氧树脂复合材料。结果表明,制备的复合材料面内导热系数比纯环氧树脂高 615%,具有良好的绝缘性和拉伸性能。Liu 等^[15]将 h-BN 粉末溶解在异丙醇溶液中,通过超声处理制备了羟基化的 BNNSs。使用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对制备的 BNNSs 进行功能化处理,并采用溶液共混法制备了 APTES-BNNSs/环氧树脂复合材料。结果表明,制备的复合材料导热性能具有明显的各向异性,当填料质量分数为 40%时,复合材料的导热系数可以达到 5.86 W/(m·K),具有良好的热稳定性和力学性能,可

用于大功率电子器件的包装。

2) BNNSs/CNF 复合材料。纳米纤维素(CNF)资源丰富、绿色可降解^[24],具有良好的结晶度,有利于提高复合材料的导热系数,还可以有效分散氮化硼、碳纳米管、石墨烯等填料^[25]。Chen 等^[26]利用机械剪切力实现 BNNSs 的定向排列,制备了高导热的 BNNSs/CNF 定向薄膜。实验结果表明,复合膜内的 BNNSs 具有良好的层状结构和高度定向的排列网络, BNNSs 相互紧密接触,在 CNF 基体内形成了良好的导热路径,有效降低了填料和基体的界面热阻,提高了复合膜的导热系数和力学性能。当 BNNSs 填料的质量分数为 50%时,复合膜切向热导系数为 24.66 W/(m·K),比纯 CNF 高 1106%。Wang 等^[27]采用共混法和气凝胶浇注法制备了 BNNSs/CNF 纳米纸。结果表明,当 BNNSs 质量分数为 50%时,由 2 种方法制备的纳米纸热导系数分别为 1.2, 2.4 W/(m·K),且均具有较高的电绝缘性。Wu 等^[28]使用球磨法配合尿素对 BNNSs 进行了改性处理,得到了功能化的氮化硼纳米片(f-BNNSs)。与原始的 BNNSs 相比, f-BNNSs 在水中的稳定性以及与聚合物基体之间的界面相容性得到了提高。随后,利用真空过滤法制备了 f-BNNSs/CNF 复合膜。结果表明,经过功能化处理的 f-BNNSs 填料之间充分接触,具有良好的取向性;与 BNNSs 质量分数为 70%的 BNNSs/CNF 复合膜相比, f-BNNSs/CNF 复合膜的面内热导系数提高了 70%,拉伸强度和伸长率均有所提高。

3) BNNSs/PVA 复合材料。聚乙烯醇(PVA)具有成膜性能好、机械强度较高、生物相容性好等特点,可用作防护包装材料^[29-30]。Yang 等^[31]采用球磨法、定向冷冻干燥法、静电纺丝法分别制备了 3 种 BNNSs 导热网络,随后利用热压法制备了 3 种不同的 BNNSs/PVA 复合膜。结果表明,当填料质量分数为 30%时,通过静电纺丝法制备的复合膜在垂直方向的热导系数为 1.031 W/(m·K),高于由球磨法和定向冷冻干燥法制备的复合膜;水平方向的热导系数为 18.630 W/(m·K),也远远超过其余 2 种方法制备的复合膜。与纯 PVA 薄膜相比,复合膜的玻璃化转变温度和耐热指数都有较大提高。Yin 等^[32]通过球磨法制备了 BNNSs,并对其进行功能化处理得到了 f-BNNSs,随后采用静电纺丝法制备了不同 f-BNNSs 含量的 f-BNNSs/PVA 复合膜。结果表明,加入质量分数为 10%的 f-BNNSs 时,复合膜的导热系数为 0.7328 W/(m·K),约为纯 PVA 膜的 6.47 倍;当 f-BNNSs 质量分数为 5%时,复合膜具有良好的拉伸强度。

2.2 阻燃包装材料

作为二维层状材料, BNNSs 具有比表面积大和机械强度高的特点,层层叠加的结构可以在聚合物材料燃烧时形成物理隔绝层,可以有效阻挡热量和氧气

进入^[33-34], 起到阻燃的效果, 可用作一些易燃产品的阻燃包装材料。

1) BNNSs/环氧树脂复合材料。环氧树脂材料易燃, 且燃烧时会产生有害气体。可以通过添加 BNNSs 填料提高复合材料的阻燃性。Zhang 等^[35]采用水热法, 并使用铁酸铋纳米粒子 (BF) 对 BNNSs 进行功能化处理, 得到了 BF-BNNSs; 随后, 将其作为填料加入环氧树脂基材中, 制得了 BF-BNNSs/环氧树脂复合膜; 最后, 采用锥形量热法研究 BNNSs 对环氧树脂阻燃性能的影响。结果表明, 加入质量分数为 3% 的 BF-BNNSs 填料时, 环氧树脂的最大放热率降低了 34.7%, 最大排烟率降低了 35.6%, CO 排放量降低了 50%。Zhang 等^[36]采用相同的方法, 用钴铁氧体纳米粒子 (CFN) 修饰处理 BNNSs 得到了 CFN-BNNSs, 将其加入环氧树脂基材中制备了复合膜。结果表明, 有序排列的 BNNSs 作为物理屏障可以有效阻止氧气和热量的扩散, CFN 可以加速环氧树脂的降解, 两者的协同作用提高了复合材料的阻燃性。

2) APP/BNNSs/ZF 复合凝胶。Zhang 等^[37]使用 BNNSs、聚磷酸铵 (APP)、铁酸锌 (ZF) 纳米颗粒, 通过冷冻干燥法制备了 APP/BNNSs/ZF 复合气凝胶; 随后, 将环氧树脂注入气凝胶的孔隙中, 采用锥形量热法测试复合材料的阻燃性能, 根据热重分析和红外分析的结果, 分析了气凝胶的阻燃机理。结果表明, 当填料质量分数为 24% 时, 复合材料具有优异的阻燃性能, 与纯环氧树脂膜相比, 最大放热率降低了 86.2%, 总放热率降低了 86.5%。

3) BNNSs/PVA 复合材料。PVA 凝胶具有环保、低密度、低成本等优点, 也存在易燃等不足。Zhang 等^[38]将 BNNSs 和聚磷酸铵 (APP) 作为阻燃剂加入 PVA 凝胶中, 制备了复合材料; 随后, 采用锥形量热法对复合材料的阻燃性进行了研究, 通过热红外光谱仪分析了其分解产物。结果表明, 加入 BNNSs 和 APP 可以显著抑制碳氢化合物和芳香族化合物等可燃气体的释放, 可以有效提高复合材料的阻燃性。

2.3 防腐包装材料

BNNSs 纳米片的比表面积大, 具有良好的热稳定性、化学稳定性和耐蚀性, 可以有效地阻隔水和气体分子透过^[39]。BNNSs 复合材料可以较好地应用于防腐包装领域^[40-41]。

1) BNNSs/丙烯酸防腐涂料。Fan 等^[42]用硅烷偶联剂 (KH560) 对 BNNSs 进行了改性处理, 并将其加入丙烯酸中, 制备了镀锌钢的防腐涂层; 随后, 通过电化学实验研究了复合涂层的耐腐蚀性。结果表明, 与普通的丙烯酸涂料相比, 复合涂层的腐蚀电流密度从 $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

2) BNNSs/环氧树脂防腐涂料。Wu 等^[43]采用机械剥离法制备了 BNNSs, 用聚乙烯亚胺 (PEI) 对

BNNSs 进行了改性, 并将其加入环氧树脂中, 制备了 PEI-BNNSs/环氧树脂复合涂料; 随后, 通过电化学实验和盐雾实验分析了复合涂层的耐蚀性能。实验表明, 复合涂料可以使 P110 低碳钢长期保持良好的耐腐蚀性能。

3) BNNSs/磷酸锌防腐涂料。Huang 等^[44]将 BNNSs 加入磷酸锌溶液中, 通过搅拌和超声处理使 BNNSs 混合均匀; 随后, 将其加入低碳钢中, 在其表面形成 BNNSs/磷酸锌涂层; 最后研究了复合膜的耐腐蚀性。结果表明, 复合涂层的腐蚀电流密度为 $3.21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 远低于纯磷酸锌涂层, 其抗硫酸铜腐蚀的时间延长到了 328 s, 比纯磷酸锌涂层高 182.75%。

2.4 抗菌包装材料

抗菌包装材料可抑制微生物和病菌生长繁殖, 延长食品货架期, 保证食品和药品包装安全性等^[45]。BNNSs 具有抑菌性, 一方面, BNNSs 对细菌的细胞膜有毒性, 可以破坏细菌的细胞膜; 另一方面, BNNSs 自身良好的阻隔性可以使细菌与外界隔离, 切断水和营养物质的供给, 进而导致细菌失活死亡^[46-47]。BNNSs 在抗菌材料领域具有潜在的应用价值^[48-49]。

BNNSs 抗菌材料通常分为 2 种, 第 1 种是 BNNSs 填料直接作为抗菌剂, 第 2 种是 BNNSs 与其他填料协同起到抗菌的作用。第 1 种 BNNSs 抗菌材料主要利用 BNNSs 自身的抗菌性, Pandit 等^[50]采用熔融共混法制备了 BNNSs/低密度聚乙烯 (LDPE) 抗菌膜, 通过大肠杆菌和金黄色葡萄球菌等细菌的菌落数量评价复合膜的抗菌性能。结果表明: BNNSs 对细菌细胞外膜造成了不可修复的损伤; BNNSs/LDPE 复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等细菌有良好的抑制效果。Xiong 等^[51]通过羟基化处理将季铵盐化合物 (QACs) 接枝到 BNNSs 颗粒表面, 并将其加入线型低密度聚乙烯 (LLDPE) 基体中, 制备了复合材料, 随后使用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌对其抗菌性能进行了测试。结果表明, 复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长抑制率约为 100%; 经功能化处理的 BNNSs 的抑菌方式为接触式抑菌, 不会对环境造成污染。第 2 种 BNNSs 抗菌材料主要利用 BNNSs 与其他抗菌剂的协同作用提高复合材料的抑菌性能。Firestein 等^[52]使用 2 种方法制备了 BNNSs 与银离子的复合膜, 一种采用 CVD 法将 BNNSs 与银蒸汽制备了复合膜, 另一种使用紫外光照射 BNNSs 与硝酸银的混合溶液制备了复合膜。结果表明, 由 2 种方法制备的复合膜均对大肠杆菌和 K-261 细菌有很好的抑制作用。Ikram 等^[53]使用化学剥离法制备了 BNNSs, 并将其与不同浓度的锆 (Zr) 混合, 随后作为填料制备了抗菌复合膜; 最后对不同浓度填料的复合膜进行了大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌测试。结果表明, 加入 Zr 和 BNNSs 可以提高复合膜对大肠杆菌的

抗菌性。

2.5 高阻隔包装材料

氧气和水蒸气的含量对食品和药品的品质有重要影响,提高产品包装的阻隔性有利于产品的保护^[54]。BNNSs 作为二维纳米层状材料,具有纵横比高和不易溶于水的特点,将其作为填料加入复合材料中时,可以改变渗透分子的溶解度、渗透路径和扩散速率。BNNSs 复合材料具有良好的阻隔效果^[55-56],可以用作高阻隔包装。Nguyen 等^[57]制备了 BNNSs/CNF 阻氧复合膜,测得纯 CNF 膜的氧气透过率为 19.08 mL/(m²·d),加入质量分数为 0~5%的 BNNSs 时,复合膜的氧气透过率降低至 4.7 mL/(m²·d)。Kim 等^[58]通过超声波处理将 BNNSs 均匀分散在水中,使用聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)对 BNNSs 进行羟基化处理,制备了 BNNSs/PDDA 复合材料。实验测得复合材料的水蒸气透过率降低至 13 mg/(m²·d)。Azeem 等^[59]采用液相辅助剥离方法制备了 BNNSs,并将其加入聚氨酯(TPU)中,制备了 BNNSs/TPU 复合材料。对复合材料的 CO₂ 阻隔效果进行了测试和评价,发现 BNNSs 的纵横比、体积分数、分散程度、排列取向等因素影响了复合材料对 CO₂ 的阻隔。加入体积分数为 0.011%的 BNNSs 时,CO₂ 的渗透率下降了 55%;加入体积分数为 0.054%的 BNNSs 时,CO₂ 的渗透率下降了 82%。

2.6 高强包装材料

BNNSs 具有力学性能良好、弹性模量大、机械强度高特点。将 BNNSs 填料加入聚合物中,可以提高复合材料的力学性能,因此,BNNSs 复合材料可以应用于高强包装材料领域^[60-61]。Min 等^[62]使用液相剥离法制备了 BNNSs,通过机械搅拌和涂覆的方法分别将 BNNSs 和 BN 粉末加入聚酰亚胺(PI)中,制备了 PI/BNNSs 复合膜和 PI/BN 复合膜。对比实验结果发现,PI/BNNSs 复合膜的耐磨性和抗弯曲能力较强;当 BNNSs 的质量分数为 2%时,复合膜的磨损率最低;当 BNNSs 的质量分数为 10%时,复合材料的抗弯曲能力强。Zhang 等^[63]将 BNNSs 和纳米纤维素晶体(CNCs)作为填料加入 PVA 基体中,制备了复合材料。实验结果表明,单独加入 BNNSs 和 CNCs 填料可以改善复合材料的力学性能,添加质量分数为 1.6%的 BNNSs 和 CNCs 制备的复合膜拉伸强度为 109 MPa,比纯 PVA 膜高 42%;弹性模量为 3.42 GPa,比纯 PVA 膜高 50%。

3 结语

BNNSs 复合材料具有优异的性能,可以满足未来产品对包装材料的更高要求,在电子封装、阻燃包

装、阻隔包装等领域具有良好的应用前景。由于目前对该体系复合材料的制备方法和性能方面的研究还存在不足,限制了其在包装领域的大范围应用,因此总结了该体系复合材料的相关研究,并进行了展望,为扩大其在包装领域的应用奠定基础。

1) 在 BNNSs 的制备方面应提高制备工艺水平,不断向简单化和工业化的方向发展。要不断完善现有方法并探索新方法,制得形状规则、结构完整、结晶度高的 BNNSs。为了有效发挥 BNNSs 复合材料的性能,需要通过 BNNSs 的功能化修饰提高 BNNSs 填料在聚合物中的分散性,增强 BNNSs 填料与聚合物基体的界面相容性。也要不断探索绿色环保的改性方法,降低实验操作难度,提高改性 BNNSs 的稳定性。

2) BNNSs 复合材料在电子封装领域的应用非常具有潜力,如何提高复合材料的定向导热能力是未来发展需要解决的问题。主要研究方向体现在建立长程连续、垂直排列的 BNNSs 导热路径方面。

3) 需要加强 BNNSs 复合材料在包装领域的应用研究,虽然不同功能的 BNNSs 复合材料在理论上可以很好地满足一些领域的包装需求,但很少实际应用于包装领域。希望随着 BNNSs 研究的不断深入,可以引起更多学者的关注,推动其在包装领域的发展。

参考文献:

- [1] WENG Q H, WANG X B, WANG X, et al. Functionalized Hexagonal Boron Nitride Nanomaterials: Emerging Properties and Applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(14): 3989—4012.
- [2] FU L, WANG T, YU J H, et al. An Ultrathin High-performance Heat Spreader Fabricated with Hydroxylated Boron Nitride Nanosheets[J]. *2D Materials*, 2017, 4(2): 1—7.
- [3] WANG X B, PAKDEL A, ZHANG J, et al. Large-surface-area BN Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Dielectric Properties[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 1—7.
- [4] GUERRA V, WAN C Y, MCNALLY T. Thermal Conductivity of 2D Nano-structured Boron Nitride (BN) and Its Composites with Polymers[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 100: 170—186.
- [5] LI L H, CHEN Y. Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(16): 2594—2608.
- [6] PAKDEL A, BANDO Y, GOLBERG D. Nano Boron Nitride Flatland[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(3): 934—959.
- [7] FANG H M, BAI S L, WONG C P. Thermal, Mechanical and Dielectric Properties of Flexible BN Foam and

- BN Nanosheets Reinforced Polymer Composites for Electronic Packaging Application[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 100: 71—80.
- [8] HU Z R, WANG S, LIU Y C, et al. Constructing a Layer-by-layer Architecture to Prepare a Transparent, Strong, and Thermally Conductive Boron Nitride Nanosheet/Cellulose Nanofiber Multilayer Film[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(10): 4437—4446.
- [9] CHEN S H, XU R Z, LIU J M, et al. Simultaneous Production and Functionalization of Boron Nitride Nanosheets by Sugar-assisted Mechanochemical Exfoliation[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(10): 1804810.
- [10] KUO C F J, CHEN P Y, CHEN J B. Preparation of Boron Nitride Nanosheets Using a Chemical Exfoliation Method as a Thermal Conductive Filler for the Development of Silicone Thermal Pads: Part II: Optimization of Process Parameter Design on the Development of a Silicone Thermal Pad[J]. *Textile Research Journal*, 2020, 90: 1891—1905.
- [11] HAN R, KHAN M H, ANGELOSKI A, et al. Hexagonal Boron Nitride Nanosheets Grown via Chemical Vapor Deposition for Silver Protection[J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2019, 2(5): 2830—2835.
- [12] LIU H Z, WANG X L, LAN Z G. Cryogenic Ball Milling Synthesis of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{h-BN}$ Nanoparticles with Increased Performance for Photocatalytic Oxygen Evolution Reaction[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(13): 16682—16687.
- [13] WANG Z, MEZIANI M J, PATEL A K, et al. Boron Nitride Nanosheets from Different Preparations and Correlations with Their Material Properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(40): 18644—18653.
- [14] 高世涛, 李斌, 李端, 等. 化学气相沉积六方氮化硼涂层的制备及应用[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(6): 1929—1935.
- GAO Shi-tao, LI Bin, LI Duan, et al. Preparation and Application of Hexaprotic Boron Nitride Coatings by Chemical Vapor Deposition[J]. *China Silicate Bulletin*, 2018, 37(6): 1929—1935.
- [15] LIU Z, LI J H, LIU X H. Novel Functionalized BN Nanosheets/Epoxy Composites with Advanced Thermal Conductivity and Mechanical Properties[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 6503—6515.
- [16] 余翠平. 有序排列氮化硼/聚合物复合材料的可控制备与导热性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2018: 20.
- YU Cui-ping. Study on Controlled Preparation and Thermal Conductivity of Boron Nitride/Polymer Composites with Ordered Arrangement[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2018: 20.
- [17] OU X H, LU X M, CHEN S S, et al. Thermal Conductive Hybrid Polyimide with Ultrahigh Heat Resistance, Excellent Mechanical Properties and Low Coefficient of Thermal Expansion[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 122: 1—8.
- [18] LI S Z, YANG T T, ZOU H W, et al. Enhancement in Thermal Conductivity and Mechanical Properties via Large-scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 29(3): 315—327.
- [19] ZHU Z Z, LI C W, SONGFENG E, et al. Enhanced Thermal Conductivity of Polyurethane Composites via Engineering Small/Large Sizes Interconnected Boron Nitride Nanosheets[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 170: 93—100.
- [20] ABIDIN M S Z, HERCEG T, GREENHALGH E S, et al. Enhanced Fracture Toughness of Hierarchical Carbon Nanotube Reinforced Carbon Fibre Epoxy Composites with Engineered Matrix Microstructure[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 170: 85—92.
- [21] YANG X T, FAN S G, LI Y, et al. Synchronously Improved Electromagnetic Interference Shielding and Thermal Conductivity for Epoxy Nanocomposites by Constructing 3D Copper Nanowires/Thermally Annealed Graphene Aerogel Framework[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 128: 1—9.
- [22] HAN Y X, SHI X T, YANG X T, et al. Enhanced Thermal Conductivities of Epoxy Nanocomposites via Incorporating In-situ Fabricated Hetero-structured SiC-BNNS Fillers[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 187: 1—7.
- [23] LI Y, TIAN X J, YANG W, et al. Dielectric Composite Reinforced by In-situ Growth of Carbon Nanotubes on Boron Nitride Nanosheets with High Thermal Conductivity and Mechanical Strength[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 718—724.
- [24] 孟令馨, 徐淑艳, 谢元仲. 纳米纤维素及纤维素衍生物在包装材料领域的应用[J]. *森林工程*, 2015, 31(5): 134—138.
- MENG Ling-xin, XU Shu-yan, XIE Yuan-zhong. Application of Nano-cellulose and Cellulose Derivatives in Packaging Materials[J]. *Forest Engineering*, 2015, 31(5): 134—138.
- [25] LI Y Y, ZHU H L, SHEN F, et al. Nanocellulose as Green Dispersant for Two-dimensional Energy Materials[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 346—354.
- [26] CHEN L, XIAO C, TANG Y L, et al. Preparation and Properties of Boron Nitride Nanosheets/Cellulose Nanofiber Shear-oriented Films with High Thermal Conductivity[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(10): 12965—12974.

- [27] WANG X, YU Z H, BIAN H Y, et al. Thermally Conductive and Electrical Insulation BNNS/CNF Aerogel Nano-paper[J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 1—10.
- [28] WU K, FANG J C, MA J R, et al. Achieving a Collapsible, Strong, and Highly Thermally Conductive Film Based on Oriented Functionalized Boron Nitride Nanosheets and Cellulose Nanofiber[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(35): 30035.
- [29] LIU Y C, WU K, LUO F B, et al. Significantly Enhanced Thermal Conductivity in Polyvinyl Alcohol Composites Enabled by Dopamine Modified Graphene Nanoplatelets[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 117: 134—143.
- [30] 刘兵, 孙玮婧, 朱品磊, 等. 氧化石墨烯含量对复合水凝胶性能的影响[J]. *包装工程*, 2017, 38(13): 41—45.
LIU Bing, SUN Wei-jing, ZHU Pin-lei, et al. Effects of the Content of Graphene Oxide on the Properties of Composite Hydrogels[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(13): 41—45.
- [31] YANG X T, GUO Y Q, HAN Y X, et al. Significant Improvement of Thermal Conductivities for BNNS/PVA Composite Films via Electrospinning Followed by Hot-pressing Technology[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175: 1—8.
- [32] YIN C G, MA Y, LIU Z J, et al. Multifunctional Boron Nitride Nanosheet/Polymer Composite Nanofiber Membranes[J]. *Polymer*, 2019, 162: 100—107.
- [33] LI P P, ZHENG Y P, SHI T, et al. A Solvent-free Graphene Oxide Nanoribbon Colloid as Filler Phase for Epoxy-matrix Composites with Enhanced Mechanical, Thermal and Tribological Performance[J]. *Carbon*, 2016, 96: 40—48.
- [34] 张巧然. 氮化硼基复合阻燃剂的制备及其对环氧树脂阻燃性能影响的研究[D]. 开封: 河南大学, 2019: 9—11.
ZHANG Qiao-ran. Preparation of Boron Nitride Composite Flame Retardants and Its Effect on Flame Retardancy of Epoxy Resin[D]. Kaifeng: Henan University, 2019: 9—11.
- [35] ZHANG Q R, LI Z W, LI X H, et al. Boron Nitride Nanosheets Decorated by Bismuth Ferrite Particles: Preparation, Characterization, and Effect on Flame-retardant Performance of Epoxy Resin[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(9): 1—7.
- [36] ZHANG Q R, LI Z W, LI X H, et al. Preparation of Cobalt Ferrite Nanoparticle-decorated Boron Nitride Nanosheet Flame Retardant and Its Flame Retardancy in Epoxy Resin[J]. *Nano*, 2019, 14(5): 117—132.
- [37] ZHANG Q R, ZHANG M M, SHI H L, et al. Enhancing Flame Retardance of Epoxy Resin by Incorporation into Ammonium Polyphosphate/Boron Nitride Nanosheets/Zinc Ferrite Three-dimensional Porous Aerogel via Vacuum-assisted Infiltration[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(17): 1—10.
- [38] ZHANG Q R, WANG X Y, TAO X J, et al. Polyvinyl Alcohol Composite Aerogel with Remarkable Flame Retardancy, Chemical Durability and Self-cleaning Property[J]. *Composites Communications*, 2019, 15: 96—102.
- [39] YU Z X, DI H H, MA Y, et al. Fabrication of Graphene Oxide-alumina Hybrids to Reinforce the Anti-corrosion Performance of Composite Epoxy Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 986—996.
- [40] DING J H, RAHMAN O U, PENG W J, et al. A Novel Hydroxyl Epoxy Phosphate Monomer Enhancing the Anticorrosive Performance of Waterborne Graphene/Epoxy Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 981—991.
- [41] SU C M. Environmental Implications and Applications of Engineered Nanoscale Magnetite and Its Hybrid Nanocomposites: a Review of Recent Literature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 48—84.
- [42] FAN Y, YANG H, FAN H, et al. Corrosion Resistance of Modified Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Nanosheets Doped Acrylic Acid Coating on Hot-dip Galvanized Steel[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(10): 1—14.
- [43] WU Y Q, HE Y, ZHOU T G, et al. Synergistic Functionalization of h-BN by Mechanical Exfoliation and PEI Chemical Modification for Enhancing the Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 1—11.
- [44] HUANG H W, WANG H H, XIE Y H, et al. Incorporation of Boron Nitride Nanosheets in Zinc Phosphate Coatings on Mild Steel to Enhance Corrosion Resistance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 374: 935—943.
- [45] 郭鸣鸣. 壳聚糖在几种食品抗菌包装中的应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 1—14.
GUO Ming-ming. Application of Chitosan in Antibacterial Packaging of Several Kinds of Food[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015: 1—14.
- [46] LI Z, ZHANG Y H, CHAN C, et al. Temperature-dependent Lipid Extraction from Membranes by Boron Nitride Nanosheets[J]. *Acs Nano*, 2018, 12(3): 2764—2772.
- [47] ZHAN Y H, CHAN C, LI Z, et al. Nanotoxicity of Boron Nitride Nanosheet to Bacterial Membranes[J]. *Langmuir*, 2019, 35(18): 6179—6187.
- [48] DU C B, HU X L, ZHANG G, et al. 2D Materials Meet Biomacromolecules: Opportunities and Challenges[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2019, 35(10): 1078—1089.
- [49] EMANET M, SEN O, TASKIN I C, et al. Synthesis, Functionalization, and Bioapplications of Two-dimensional Boron Nitride Nanomaterials[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*,

- 2019, 7: 1—14.
- [50] PANDIT S, GASKA K, MOKKAPATI V R S S, et al. Antibacterial Effect of Boron Nitride Flakes with Controlled Orientation in Polymer Composites[J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(57): 33454—33459.
- [51] XIONG S W, ZHANG P, XIA Y, et al. Antimicrobial Hexagonal Boron Nitride Nanoplatelet Composites for the Thermal Management of Medical Electronic Devices[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3(11): 2455—2462.
- [52] FIRESTEIN K L, LEVBO D V, STEINMAN A E, et al. BN/Ag Hybrid Nanomaterials with Petal-like Surfaces as Catalysts and Antibacterial Agents[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018, 9: 250—261.
- [53] IKRAM M, JAHAN I, HAIDER A, et al. Bactericidal Behavior of Chemically Exfoliated Boron Nitride Nanosheets Doped with Zirconium[J]. *Applied Nanoscience*, 2020, 10(7): 2339—2349.
- [54] 董志远, 王克俭. 高阻隔性包装材料发展综述[J]. *塑料包装*, 2018, 28(2): 1—4.
DONG Zhi-yuan, WANG Ke-jian. Development of High Barrier Packaging Materials[J]. *Plastic Packaging*, 2018, 28(2): 1—4.
- [55] AZAMAT J, KHATAEE A, SADIKOGLU F. Separation of Carbon Dioxide and Nitrogen Gases through Modified Boron Nitride Nanosheets as a Membrane: Insights from Molecular Dynamics Simulations[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6: 94911—94920.
- [56] 胡敏, 向贤伟, 谭井华, 等. 高阻隔高分子包装材料的发展现状[J]. *广州化工*, 2015, 43(9): 10—12.
HU Min, XIANG Xian-wei, TAN Jing-hua, et al. Development Status of High Barrier Polymer Packaging Materials[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015, 43(9): 10—12.
- [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): 1—11.
- [58] 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(12): 1—7.
- [59] AZEEM M, JAN R, FARRUKH S, et al. Improving Gas Barrier Properties with Boron Nitride Nanosheets in Polymer-composites[J]. *Results in Physics*, 2019, 12: 1535—1541.
- [60] LIANG Y J, QIN H F, HUANG J Z, et al. Mechanical Properties of Boron Nitride Sheet with Randomly Distributed Vacancy Defects[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2019, 8(1): 210—217.
- [61] 李星悦, 赵博. 氮化硼纳米管有望替代碳纳米管制造高强度材料[J]. *电子与封装*, 2016, 16(2): 32.
LI Xing-yue, ZHAO Bo. Boron Nitride Nanotubes Are Expected to Replace Carbon Nanotubes in the Manufacture of High-strength Materials[J]. *Electronics & Packaging*, 2016, 16(2): 32.
- [62] MIN Y J, KANG K H, KIM D E. Development of Polyimide Films Reinforced with Boron Nitride and Boron Nitride Nanosheets for Transparent Flexible Device Applications[J]. *Nano Research*, 2018, 11(5): 2366—2378.
- [63] ZHANG J, LEI W W, CHEN J Y, et al. Enhancing the Thermal and Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol (PVA) with Boron Nitride Nanosheets and Cellulose Nanocrystals[J]. *Polymer*, 2018, 148: 101—108.