

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2023.0237

聚乙烯醇/MXene 复合材料发泡行为及压缩性能研究

牛耀彬¹, 赵宝艳², 张利^{1*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 浙江纺织服装职业技术学院 纺织学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 通过超临界二氧化碳(scCO₂)发泡技术制备聚乙烯醇(PVA)/MXene 复合发泡材料, 对 MXene 在复合材料中的均匀性进行表征, 探究 MXene 含量与饱和温度对泡孔形貌的影响以及 MXene 含量对发泡材料压缩性能的影响. 扫描电子显微镜与 X 射线能谱结果表明, MXene 在聚合物中分布均匀, 且没有团聚现象发生. MXene 在发泡过程中可作为异相成核点, 提高成核效率, 显著减小了孔径, 增加了孔密度. 添加 1% 的 MXene 发泡材料与纯 PVA 发泡材料相比, 其泡孔密度提高了 3 个数量级, 压缩强度提高了 10 倍.

关键词: 聚乙烯醇; MXene; 超临界二氧化碳; 泡孔形貌

中图分类号: TQ328.9

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2023) 04-0025-08

聚乙烯醇(PVA)因其优异的生物可降解性以及力学、热学等综合性能, 在发泡领域具有广阔的应用前景^[1-4]. 常见的聚乙烯醇发泡材料是在 PVA 基体中添加碳酸盐类或偶氮类有机发泡剂, 再通过发泡工艺制备得到, 然而这些工艺存在发泡剂混合不均匀、副产物残存等不利因素^[5-6]. 近年来, 以超临界二氧化碳(scCO₂)为主的物理发泡法备受青睐, 原因是其加工制备过程中无三废, 且条件较易控制^[7-10]. Li 等^[11]通过 scCO₂ 发泡法制备了 PVA-木质素磺酸(LA)复合材料, 并在发泡条件(110 °C、12 MPa)LA 添加量为 5% 的情况下制备高孔密度、低平均孔径的微孔发泡材料.

MXene 是一种新型二维纳米材料, 与石墨烯等二维纳米材料相比, 具有高导电率和亲水性表面^[12-17]. MXene 极易分散在极性溶剂中, 且理论上与 PVA 有较强的界面相互作用. 目前, 已有少量文献报道了 PVA/MXene 复合材料, 如 Pan 等^[18]通过浇铸/蒸发法制备 PVA/MXene 纳米复合材料, 发现其热稳定性较纯 PVA 明显提升, 当 MXene 添加量在 1% 时, 峰值热释放速率下降 25.7%, 总放热

量降低 25.5%. Xu 等^[19]通过冷冻干燥法制备轻质 PVA/MXene 发泡材料, 并探讨了该材料的电磁屏蔽性能, 当 MXene 与 PVA 质量比为 1:2, 发泡材料厚度为 3.4~3.9 mm 时, 其有效吸收带宽可以覆盖整个 X 波段. 通常纳米材料可以在泡孔成核阶段促进异相成核, 以此提升熔体强度, 进而改善复合材料的发泡性能^[20-23]. 然而有关 MXene 对 PVA 材料发泡及力学性能的影响, 目前尚无相关研究报道.

本文通过冻融剥离法制备单/少层 Ti₃C₂T_x, 得到 PVA-Ti₃C₂T_x 复合材料, 然后通过 scCO₂ 发泡工艺制得系列 PVA-Ti₃C₂T_x 发泡材料, 并研究了 Ti₃C₂T_x 含量及饱和温度对复合材料发泡性能的影响, 以及 Ti₃C₂T_x 纳米片对该材料压缩力学性能的影响, 拓宽了 MXene 在微孔材料领域的应用.

1 实验部分

1.1 原料

聚乙烯醇 1799 购于阿拉丁试剂(上海)有限公司; Ti₃AlC₂ 粉料(200 目)购于宁波贝伽尔新材料有限公司; 高纯二氧化碳(99.95%)、氮气(99%)购于

收稿日期: 2023-02-23.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51875318).

第一作者: 牛耀彬(1998-), 男, 山西忻州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 高分子轻量化. E-mail: newyxz@126.com

*通信作者: 张利(1979-), 男, 浙江温州人, 博士/副教授, 主要研究方向: 高分子轻量化. E-mail: zhangli2@nbu.edu.cn

宁波市方辛气体有限公司; 盐酸(质量分数 36.5%) 购于国药集团化学试剂有限公司; 氟化锂(AR, 99 %)购于上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备

Ti_3AlC_2 的刻蚀: 冰水浴条件下, 将 120 mL 浓盐酸和 40 mL 去离子水倒入聚四氟乙烯烧杯中, 加入 8 g 氟化锂, 磁力搅拌 15 min, 得到氢氟酸(HF)稀溶液。将 8 g Ti_3AlC_2 粉末加入上述溶液中, 水浴 35 °C 反应 24 h 后, 加去离子水稀释, 3 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min 后将上清液倒掉。重复上述离心步骤, 直至离心后上层悬浮液为墨绿色, 且 pH 值在 6 左右, 最终得到灰黑色沉淀即为多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。

多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的剥离: 采用超声辅助冻融剥离工艺, 即将刻蚀得到的多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 加去离子水稀释, 4 °C 冷藏 2 h, 然后转移至 -18 °C 冷冻处理 2 h, 之后在室温环境下完全解冻, 重复上述步骤 5 次, 可完成冻融剥离。然后连续通入氮气 15 min, 在冰水中超声 1 h, 将剥离完成的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散液于 3 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min, 收集上层悬浮液。重复 5 次, 最终收集的悬浮液即为单/少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 悬浮液。

1.3 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的制备

PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的制备如图 1 所示。将质量比为 1:9 的 PVA 和去离子水加入烧杯中, 升温至 90 °C, 并搅拌到 PVA 完全溶解。冷却至室温后, 将一定量的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 悬浮液加入 PVA 水溶液中, 搅拌至分散均匀。将 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 混合溶液倒入盘状容器中, 在 80 °C 烘箱中烘干, 即可得到 PVA-

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品。根据 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 不同质量分数(0%、0.1%、0.5%、1.0%、3.0%、5.0%), 将 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品分别记为 PVA、PVA-0.1M、PVA-0.5M、PVA-1M、PVA-3M、PVA-5M。

采用德国 IKA 高速研磨机, 将 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品研磨成粉末, 然后加去离子水, 并搅拌均匀, 其中粉末样品与水的质量比为 10:7, 室温下放置数小时至增塑完全。随后采用 XLB-D350×350 平板硫化机(东方机械)在 100 °C、15 MPa 条件下热压 15 min, 得到板材。将板材裁成 20 mm×20 mm×5 mm 的样品, 放入自设计高压釜中, 用自主设计的 CO_2 增压系统将 CO_2 注入釜中, 在预设温度下饱和 2 h。开启阀门, 将釜中气体快速排出, 即可得到 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 发泡材料样品。为测试结果的准确性, 将发泡完成的发泡材料样品放入 80 °C DZF6020 烘箱(上海精宏)中, 除去残留水分。所用的发泡条件为: 饱和温度 120~140 °C、饱和压力 10 MPa。

1.4 测试与表征方法

单/少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的表征使用美国 Agilent 5500 型原子力显微镜(AFM), 采用接触模式。使用布鲁克公司生产的 D8 FOCUS 型 X 射线粉末衍射仪(XRD), 扫描范围 5°~45°。发泡材料的压缩力学性能测试使用 DMA+1000 型动态力学测试分析仪(法国 Metravib 公司), 测试模式为压缩模式, 压缩和回复速率为 0.166 7 min^{-1} , 每个样品循环测试 10 次。 Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的微观形貌由场发射扫描电子显微镜(FEI)观测得到。采用 TM3000

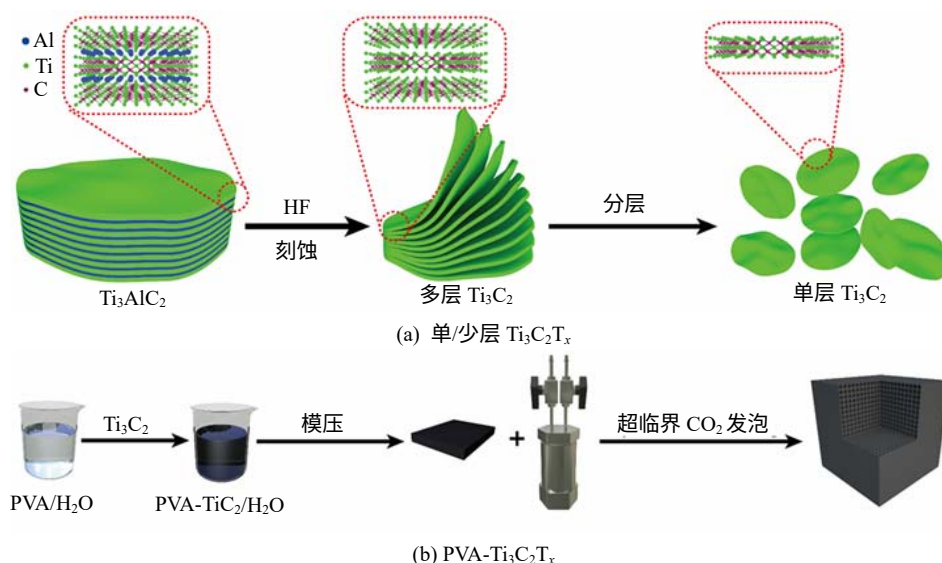


图 1 单/少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的制备过程

型台式扫描电子显微镜(SEM)观察发泡材料样品的泡孔形貌, 泡孔结构参数统计使用 Image-Pro Plus 软件, 孔密度(N)的计算公式为:

$$N = (n / A)^{3/2} (\rho_p / \rho_f), \quad (1)$$

式中: n 为泡孔数目; A 为图片的实际面积; ρ_p 和 ρ_f 分别是发泡前和发泡后样品的表观密度。

实验中密度值均使用 MH-300A 电子密度天平(秒准科技)利用排水法得到^[24]。

2 结果与讨论

2.1 Ti_3AlC_2 材料的刻蚀和剥离

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的尺寸、厚度直接影响 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料发泡性能, 因此 Ti_3AlC_2 粉末的刻蚀和剥离效果至关重要。 Ti_3AlC_2 粉末刻蚀 24 h 后其 SEM 图像如图 2(a)和(b)所示。 Ti_3AlC_2 粉末呈层状结构, 层与层之间连接十分紧密, 刻蚀 24 h 后, 片层间缝隙明显增大, 且伴随着层与层剥离的情况, 说明铝元素已从 Ti_3AlC_2 中成功除去。为进一步验证刻蚀效果, 对刻蚀前后 Ti_3AlC_2 进行 XRD 分析, 结果如图 2(c)所示。 Ti_3AlC_2 粉末具有(002)、(004)、(101)、(103)、(104)、(105)等多处特征峰, 其中(104)是 Al 元素最具代表的特征峰。 HF 刻蚀 24 h 后, (004)、(101)、(103)、(104)、(105)特征峰几乎完全消失, 且(002)特征峰由 9.5° 偏移到 7.1° , 这充分表明 Al 元素已被成功去除, 且层间距变大。为

验证超声辅助冻融剥离效果, 对剥离后的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行 AFM 测试, 结果如图 2(d)~(f)所示。剥离后的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 呈现类似石墨烯的二维结构, 经测算, 图中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层厚度为 1~2 nm, 而单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的理论厚度约为 0.98 nm, 所以剥离得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层数约为 1~2 层。

2.2 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的制备

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在复合材料基体中的分散状况对其发泡性能有重要影响, 因此用 SEM 观察复合材料的截面(图 3)。从图 3 可见, 纯 PVA 表面区域较光滑, PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料表面呈三维粗糙断面, 且表面粗糙程度随填料含量增加而增加, 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量较高时甚至出现波纹状突起。但在填料含量较高时并没有观察到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片有明显的团聚现象。为进一步验证 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在 PVA 基体内的均匀性, 使用 X 射线能谱(EDS)对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片含量最高的 PVA-5M 样品进行元素面扫描(图 4)。从图 4 可见, 元素 C、O、Ti 在聚合物中分布均匀, 没有出现纳米片团聚现象, 与 SEM 观察结果相符, 这主要归因于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片具有丰富的羟基等极性官能团, 可以与 PVA 的羟基形成较强的相互作用, 因此在高填料含量情况下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片依然可在 PVA 基体内均匀分布。

2.3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量对泡孔形貌的影响

在饱和温度 120°C 、饱和压力 10 MPa、饱和

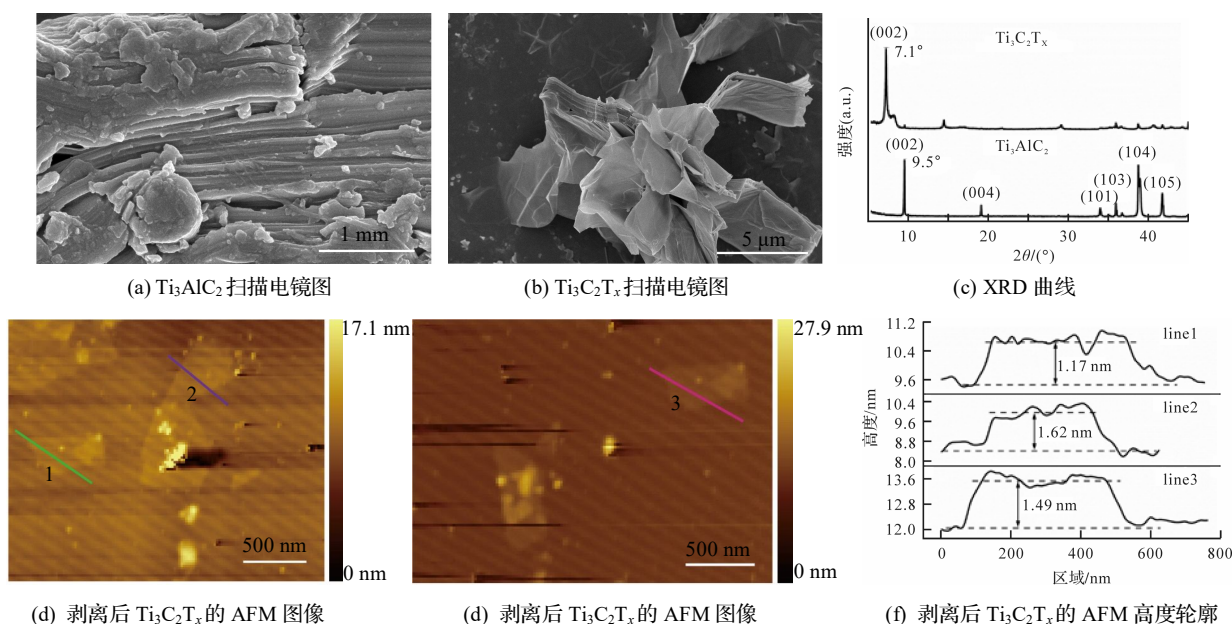


图2 单/少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备与验证

时间 2 h 的发泡条件下, 探究 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量对 PVA 发泡性能的影响. PVA/PVA-0.1M、PVA/PVA-0.5M、PVA/PVA-1M、PVA/PVA-3M 和 PVA/PVA-5M 发泡材料的泡孔微观形貌如图 5 所示. 从图 5 可见, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量对 PVA 泡孔形貌的影响十分显

著, 与纯 PVA 发泡材料相比, PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合发泡材料的孔径明显变小, 且孔壁增厚.

为了更准确地分析 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量与泡孔结构的关系, 对泡孔的结构参数进行数学统计, 结果如图 6 所示. 从图 6 可明显看出, 相对于 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

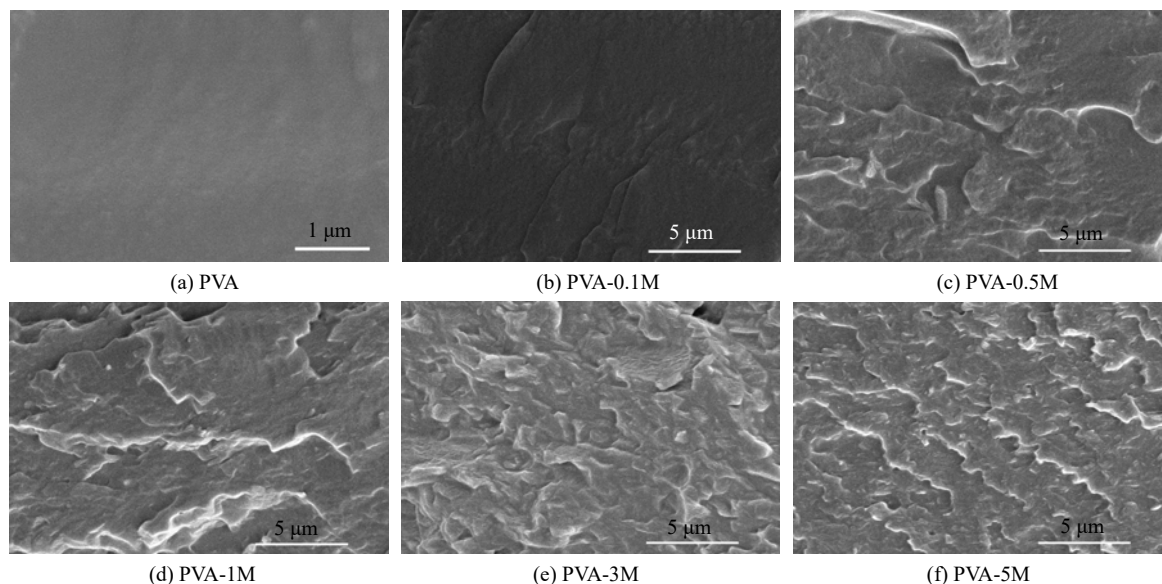
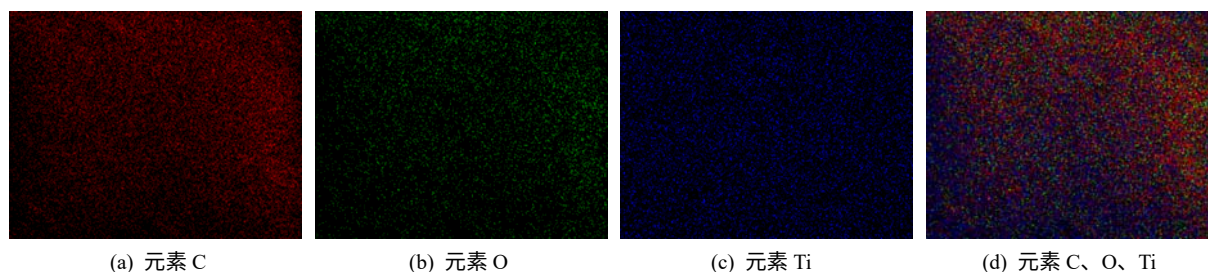


图 3 PVA/MXene 复合材料断面的扫描电镜图



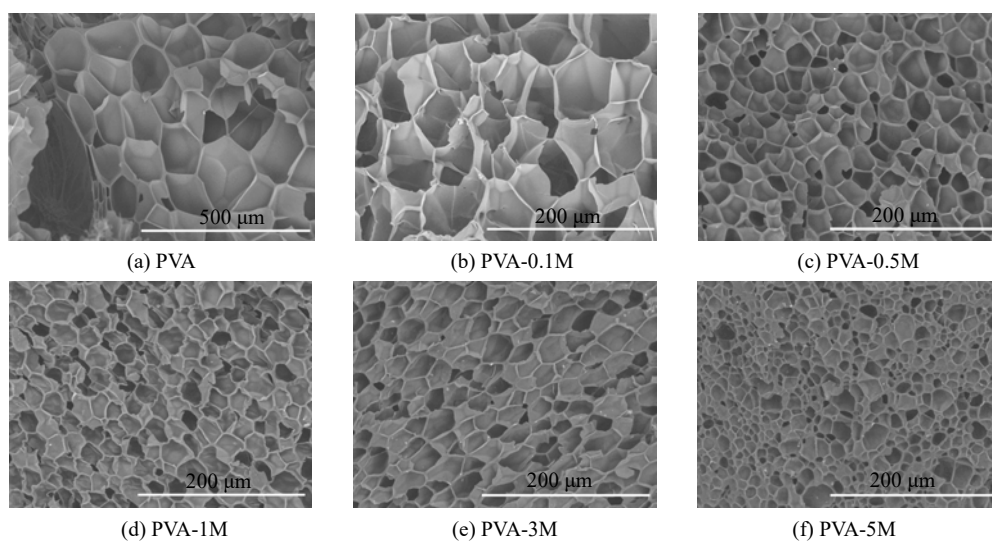
(a) 元素 C

(b) 元素 O

(c) 元素 Ti

(d) 元素 C、O、Ti

图 4 不同元素面扫描图



(a) PVA

(b) PVA-0.1M

(c) PVA-0.5M

(d) PVA-1M

(e) PVA-3M

(f) PVA-5M

图 5 不同复合发泡材料扫描电镜图

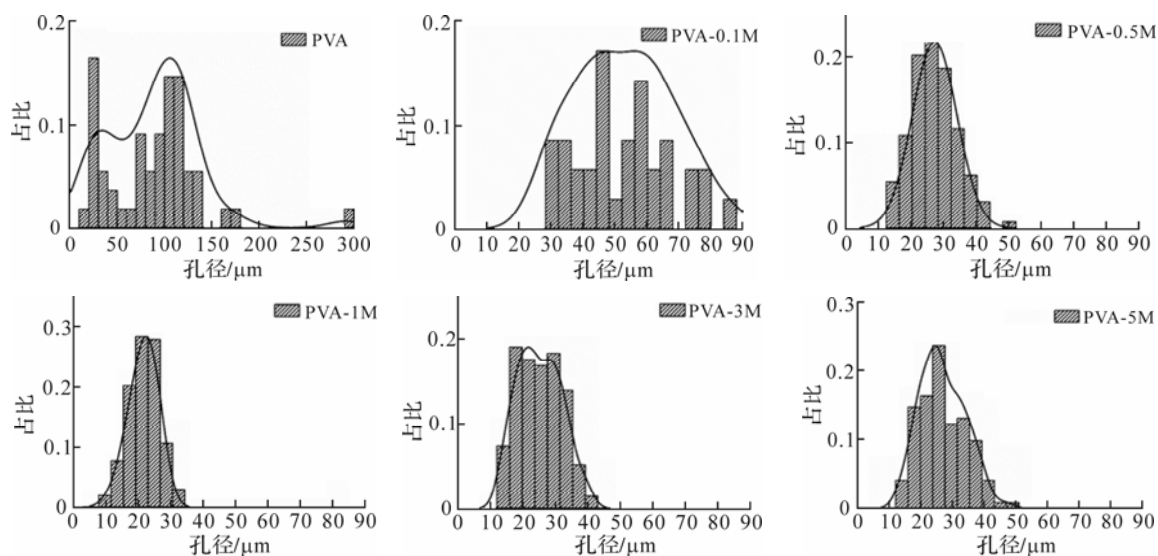
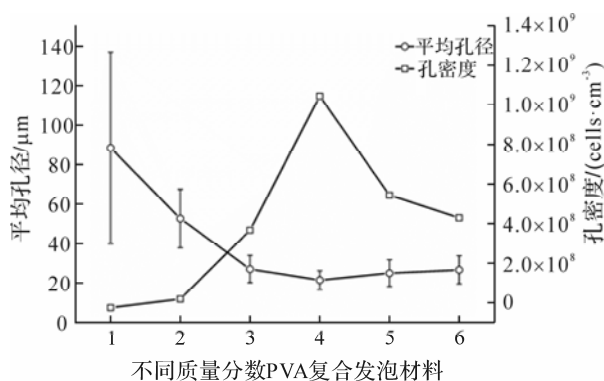


图6 不同复合发泡材料的孔径分布

复合发泡材料, PVA 发泡材料的孔径分布较宽, 主要分布在 10~175 μm , 且孔径分布不均, 呈现出双峰分布. 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量增加, 孔径分布先变窄再变宽, 其中 PVA-1M 发泡材料的孔径分布最窄, 主要分布在 5~35 μm .

图7为 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合发泡材料的平均孔径和孔密度, 纯 PVA 发泡材料的平均孔径为 88.38 μm , 而 PVA-0.1M 的平均孔径降为 52.56 μm , 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数增加到 0.5% 和 1.0%, 平均孔径分别下降到 26.95 μm 和 21.33 μm . 然而, 继续增加 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数至 3.0% 和 5.0% 后, 平均孔径变化不大, 分别为 24.89 μm 和 13.69 μm .



1 为 PVA, 2 为 PVA-0.1M, 3 为 PVA-0.5M, 4 为 PVA-1M, 5 为 PVA-3M, 6 为 PVA-5M.

图7 不同质量分数 PVA/PVA 复合发泡材料的平均孔径和孔密度

2.4 饱和温度对泡孔形貌的影响

饱和温度是发泡工艺的重要参数, 在此选用

PVA-1M 复合材料作为研究对象(设定发泡压力 10 MPa、饱和时间 2 h), 探讨饱和温度对孔密度、平均孔径及孔径分布等泡孔结构参数的影响. 饱和温度对泡孔形貌的影响十分复杂, 一方面饱和温度直接影响体系的熔体强度, 改变泡孔生长所受的阻力; 另一方面 CO_2 的溶解度和扩散速率会随着温度变化而变化, 且对泡孔成核和生长阶段均有直接影响. 图8为不同温度下 PVA-1M 复合发泡材料泡孔的微观形貌. 当饱和温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 泡孔结构接近于圆形, 且大小较均匀. 当温度升高到 125 $^{\circ}\text{C}$, 泡孔变大, 泡孔生长不断相互挤压呈现六边形结构, 这是因为温度升高后, 聚合物基体的熔体强度降低, 更有利于泡孔充分长大.

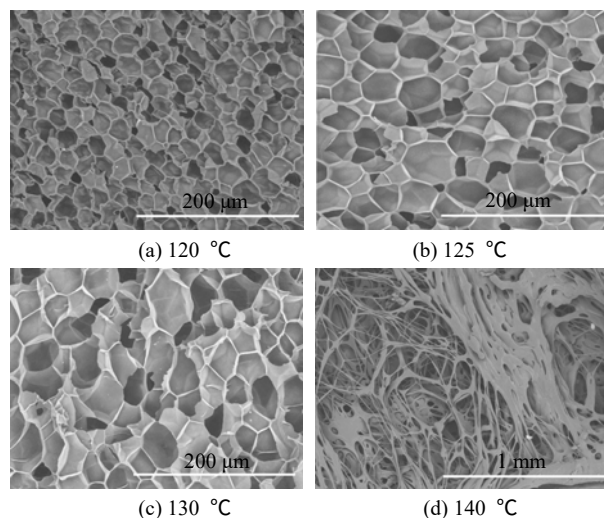


图8 不同温度下 PVA-1M 复合发泡材料扫描电镜图

另外, 温度升高也会导致 CO_2 的溶解度降低,

降低成核效率,使得成孔数目变少.当温度继续升高到 140 °C后,泡孔结构消失,仅展现纤维状拉伸形态,这主要是由于熔体强度过低,致使泡孔结构无法维持,CO₂从基体中逃逸.

图 9 为不同温度下的孔径分布.由于饱和温度为 140 °C时,几乎看不到泡孔结构,所以不进行统计.平均孔径和孔密度的统计结果如图 10 所示.饱和温度为 120 °C时,平均孔径为 21.33 μm ,标准差仅为 4.82,孔密度高达 $1.05 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{cm}^{-3}$;饱和

温度为 125 °C时,平均孔径升至 31.24 μm ,标准差为 7.52,孔密度下降到 $3.32 \times 10^8 \text{ cells} \cdot \text{cm}^{-3}$;饱和温度增至 130 °C时,平均孔径升至 35.05 μm ,标准差为 8.43,孔密度进一步下降到 $2.16 \times 10^8 \text{ cells} \cdot \text{cm}^{-3}$,说明合适的饱和温度对泡孔成核和生长至关重要.

2.5 PVA-Ti₃C₂T_x 复合发泡材料压缩力学性能

为探究 Ti₃C₂T_x 纳米片对复合发泡材料压缩力学性能的影响,对 120 °C、12 MPa 发泡条件下得到的发泡材料进行循环压缩力学性能测试(图 11).

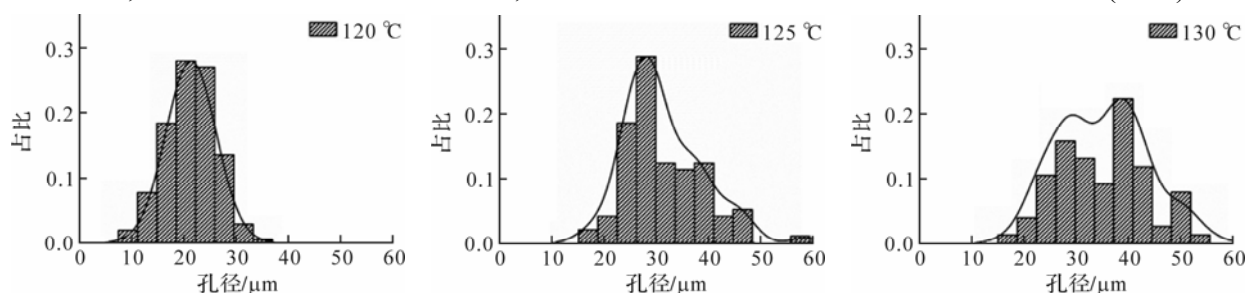


图 9 不同温度下 PVA-1M 复合发泡材料的孔径分布

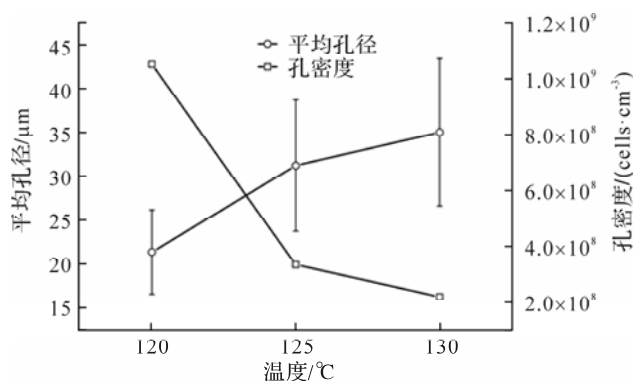


图 10 不同温度下 PVA-1M 复合发泡材料的平均孔径和孔密度

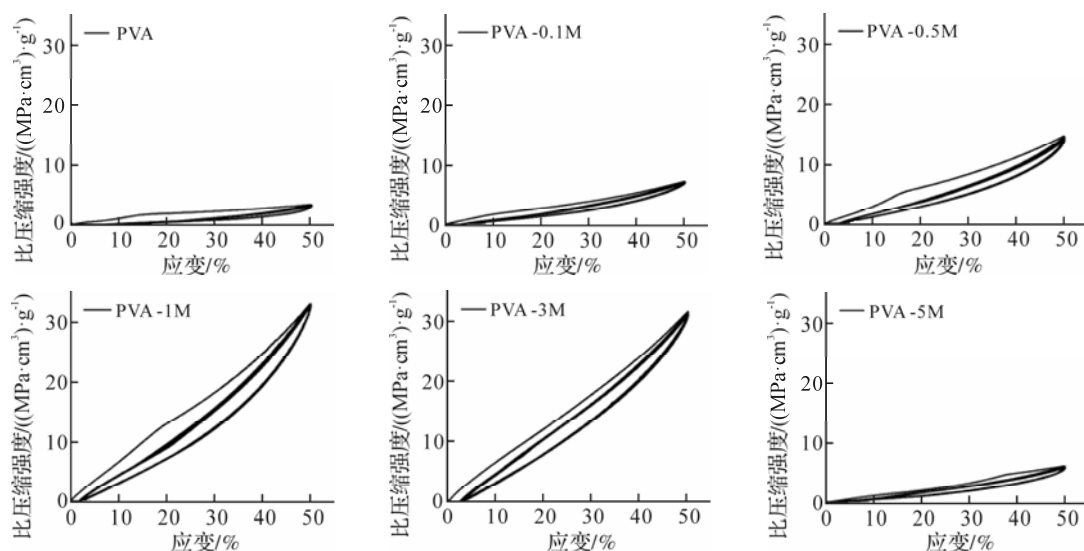


图 11 120 °C、10 MPa 发泡条件下不同发泡材料的比压缩强度—应变曲线

从图 11 可见, 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量增加, PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 发泡材料的比压缩强度呈现先加后减趋势, 这是因为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面丰富的极性官能团与 PVA 羟基之间的强相互作用, 使 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在 PVA 分子链之间起到“桥梁”作用, 大幅提高体系的弹性. 当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量达到阈值后, PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 发泡材料的比压缩强度开始减小, 这可能是由于过多的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片不能继续和 PVA 分子链形成有效非共价连接, 且增加了发泡材料的密度, 使得比压缩强度降低.

3 结语

采用原位刻蚀法与冻融剥离法相结合的方法成功制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片, 并以水为绿色增塑剂, 使用超临界二氧化碳间歇发泡技术制备 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合发泡材料, 探究 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片对 PVA 发泡性能以及压缩力学性能的影响. 通过对 PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料截面进行 SEM 和 EDS 元素面扫描分析发现, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在聚合物基体中的分散较为均匀, 且在质量分数达到 5.0% 时也未发现明显团聚现象. 在发泡过程中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片可以作为异相成核点, 大大提高成核效率. 其中, PVA-1M 发泡材料的泡孔密度比 PVA 发泡材料高近 3 个数量级. 当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数达到 5.0% 时, 孔径虽然较小, 然而过高的基体强度限制了泡孔生长, 致使孔壁较厚、孔密度较低. PVA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 发泡材料的比压缩强度较纯 PVA 发泡材料有一定程度的提高, 但是当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数达到 5.0% 时, 过多的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片无法与 PVA 分子链形成连接, 同时密度增加, 比压缩强度下降. 综上, 探究了 MXene 对 PVA 材料的发泡及力学性能的影响, 为 MXene/PVA 发泡材料的广泛应用奠定了基础.

参考文献:

- [1] Ning H Z, Ma Z Y, Zhang Z H, et al. A novel multifunctional flame retardant MXene/nanosilica hybrid for poly(vinyl alcohol) with simultaneously improved mechanical properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(9):4292-4302.
- [2] Oh S H, Kang S G, Kim E S, et al. Fabrication and characterization of hydrophilic poly(lactic-co-glycolic acid)/poly(vinyl alcohol) blend cell scaffolds by melt-molding particulate-leaching method[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(22):4011-4021.
- [3] Wu C T, Luo Y X, Cuniberti G, et al. Three-dimensional printing of hierarchical and tough mesoporous bioactive glass scaffolds with a controllable pore architecture, excellent mechanical strength and mineralization ability [J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(6):2644-2650.
- [4] 吴志昂, 郑晓平, 龚莉雯, 等. 发泡工艺及超临界二氧化碳诱导结晶作用对聚碳酸酯发泡行为的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(8):8200-8204.
- [5] Chi Y, Zhang G L, Xiang Y B, et al. Fabrication of a temperature-controlled-release herbicide using a nanocomposite[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6):4969-4975.
- [6] Faraji M, Mohammadzadeh-Aydisheh H. Facile and scalable preparation of highly porous polyvinyl chloride-multi walled carbon nanotubes-polyaniline composite film for solid-state flexible supercapacitor[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 168:432-441.
- [7] Fang Y W, Bao J B, Yan H K, et al. Preparation of open-cell foams from polymer blends by supercritical CO_2 and their efficient oil-absorbing performance[J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(12):4182-4185.
- [8] Jia Y B, Bai S B, Park C B, et al. Effect of boric acid on the foaming properties and cell structure of poly(vinyl alcohol) foam prepared by supercritical- CO_2 thermoplastic extrusion foaming[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(23):6655-6663.
- [9] 孙佳成. 聚乙烯醇发泡材料的制备及性能研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2019.
- [10] Xiang A M, Yin D Y, He Y, et al. Multifunctional nucleating agents with simultaneous plasticizing, solubilizing, nucleating and their effect on polyvinyl alcohol foams[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2021, 170:105156.
- [11] Li D L, Zhang L, Xu J K, et al. Eco-friendly strategy to improve the processibility and properties of poly(vinyl alcohol) foams based on a 3D hydrogen-bond network[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(45):20011-20021.
- [12] Ghidui M, Lukatskaya M R, Zhao M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529):78-81.
- [13] Liang X, Garsuch A, Nazar L F. Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International*

- Edition, 2015, 54(13):3907-3911.
- [14] Naguib M, Gogotsi Y. Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(1):128-135.
- [15] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37):4248-4253.
- [16] Seh Z W, Fredrickson K D, Anasori B, et al. Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(3):589-594.
- [17] Wang X F, Kajiya S, Iinuma H, et al. Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:6544.
- [18] Pan Y, Fu L, Zhou Q W, et al. Flammability, thermal stability and mechanical properties of polyvinyl alcohol nanocomposites reinforced with delaminated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(1):210-218.
- [19] Xu H L, Yin X W, Li X L, et al. Lightweight Ti_2CT_x MXene/Poly(vinyl alcohol) composite foams for electromagnetic wave shielding with absorption-dominated feature[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10):10198-10207.
- [20] Li Y, Yao Z, Chen Z H, et al. Numerical simulation of polypropylene foaming process assisted by carbon dioxide: Bubble growth dynamics and stability[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(16):3656-3665.
- [21] Moniruzzaman M, Winey K I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(16):5194-5205.
- [22] Otsuki Y, Kanai T. Numerical simulation of bubble growth in viscoelastic fluid with diffusion of dissolved foaming agent[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45(9):1277-1287.
- [23] Paul D R, Robeson L M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites[J]. *Polymer*, 2008, 49(15):3187-3204.
- [24] ASTM D792-20. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement[S].

On foaming behavior and compressibility of polyvinyl alcohol/MXene composites

NIU Yaobin¹, ZHAO Baoyan², ZHANG Li^{1*}

(1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.School of Textiles, Zhejiang Fashion Institute of Technology, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this paper, polyvinyl alcohol (PVA)/MXene composite foams are prepared using supercritical carbon dioxide (scCO₂) foaming technology. The uniformity of MXene in the composites is characterized. Also investigated are the influence of MXene content and saturation temperature on the morphology of the foams and the effect of MXene content on the foam compress properties. SEM and EDS results show that Mxene disperses uniformly in the polymer matrix and no obvious agglomeration occurs. Mxene can be used as heterogeneous nucleation agent in the foaming process to improve the nucleation efficiency, significantly reducing the pore size and increase the pore density. The cell density of the foamed material with 1% MXene is three orders higher in magnitude than that of pure PVA foamed material, and the specific compressive strength is found to be 10 times higher.

Key words: polyvinyl alcohol; MXene; supercritical carbon dioxide; cell morphology

(责任编辑 史小丽)