

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20150803.003

共混型石墨烯-nano SiO₂/TPU 复合材料的制备与性能

蒲海兰^{1,*}, 朱庆兰¹, 卞军¹, 周醒¹, 王正君¹, 鲁云²

(1. 西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 千叶大学 工学研究科, 千叶 263-8522)

摘 要: 采用熔融共混技术制备了氧化石墨烯(GO)-nano SiO₂ 杂化材料填充改性的形状记忆热塑性聚氨酯(GO-nano SiO₂/TPU)复合材料, 探讨了 GO-nano SiO₂ 杂化材料对复合材料力学性能、熔融指数及形状记忆性能的影响。结果表明:GO-nano SiO₂ 含量对 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的力学性能有明显的影响, 其含量为 0.5wt%~1wt%时, GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的综合力学性能较好。熔融指数分析表明, 填料的加入会降低材料的加工流动性能。形状记忆性能研究表明, 加入 GO-nano SiO₂ 杂化材料使得 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的形状固定率先降低后上升, 在含量为 1wt%后上升趋势更加明显;而形状回复率随填料含量的增加而呈降低趋势, 并且在 100 °C 高温这种变化趋势更加明显和稳定, 回复温度越高, 形状回复率越好。

关键词: 热塑性聚氨酯; 氧化石墨烯; 纳米 SiO₂; 复合材料; 形状记忆性能; 力学性能

中图分类号: TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)07-1382-08

纳米技术在近 20 年内迅猛发展, 纳米材料也因其独特的小尺寸效应、量子效应、表面效应和界面效应而使其具有优异的性能^[1], 并在制备高性能聚合物基复合材料方面具有较高的应用价值。石墨烯是一种仅有 1 个原子厚的新型准二维碳纳米材料^[2], 目前石墨烯作为功能性填料与聚合物基体复合制备高性能纳米复合材料已经引起了广泛的关注^[3]。

智能材料是一种新兴的功能材料, 因其具有广阔的应用前景, 而获得越来越多的重视和研究。形状记忆材料作为智能材料的典型代表, 主要包括形状记忆合金(SMAs)、形状记忆陶瓷(SMCs)和形状记忆聚合物(SMPs)。其中, SMPs 因具有形变量大、原料来源广泛且质轻价廉等优点而成为当前形状记忆材料中的研究热点, 并有望取代 SMAs 和 SMCs。作为一种用途广泛的新型智能材料, 形状记忆聚氨酯(SMPU)具有结构、回复温度(T_{trans})可控等优点而拥有较高的研究价值, 并在纺织、生物医学、航空航天和敏感器械等领域有很大的应用潜

力。但纯形状记忆热塑性聚氨酯(SMTPU)的力学强度不高, 热稳定性能较低。为改善 SMTPU 性能的不足, 拓宽其应用领域, 目前, 对 SMTPU 进行物理(如共混或填充改性)或化学改性(接枝或嵌段)是主要手段^[4]。相比之下, 采用共混或填充改性可以显著改善 SMTPU 的力学和热性能^[5-6]。采用填料对聚氨酯基体进行改性涉及 2 个关键问题: 填料与基体的界面相互作用^[7-8]及填料在基体中的分散状况^[9-11]。这 2 个问题与填料对基体的改性效果息息相关。本课题组的前期研究表明, 在热塑性聚氨酯(TPU)中添加功能化改性石墨烯后可以显著提高 TPU 的力学性能和热性能, 但在熔融共混过程中, 填料难以避免地发生局部团聚^[12]。作为石墨烯的衍生物, 氧化石墨烯(GO)既保留了石墨烯的各项优点, 又在石墨烯片层上引入了活性基团, 使其更易与其他材料复合。GO 的活性基团在水溶液中电离使其表面带负电荷, 极易与带正电荷的粒子复合在一起。nano SiO₂ 作为无机/聚合物复合材料的常用填料, 性能优异, 但易团聚, 在聚

收稿日期: 2015-06-19; 录用日期: 2015-07-27; 网络出版时间: 2015-08-03 13:21
网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150803.1321.006.html
基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(201510623033); 特种材料及制备技术四川省高校重点实验室开放研究基金(szjj2015-084, szjj2015-086); 西华大学“青年学者培养计划”基金(01201404); 西华大学“西华杯”大学生创新基金(2015-XX)
通讯作者: 蒲海兰, 硕士, 工程师, 研究方向为高分子复合材料。 E-mail: linhailan2003@163.com

引用格式: 蒲海兰, 朱庆兰, 卞军, 等. 共混型石墨烯-nano SiO₂/TPU 复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1382-1389.
LIN H L, ZHU Q L, BIAN J, et al. Preparation and properties of blended graphene oxide-nano SiO₂/TPU composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1382-1389 (in Chinese).

合物基体中分散不均匀, 进而影响复合材料的性能。采用硅烷偶联剂(KH-550)对 nano SiO₂ 进行表面改性, 引入的氨基电离后使硅球表面带正电荷。带负电荷的 GO 与带正电荷的硅球通过静电作用复合在一起可以形成具有核-壳结构的杂化材料, 并在分析领域^[13]、生物医药领域^[14] 以及复合材料领域^[15-19] 具有潜在的应用。

本文采用改进的 Hummers 法制备 GO, 采用硅烷偶联剂对 nano SiO₂ 进行表面处理, 得到氨基化 nano SiO₂; 然后将 GO 与氨基化的 nano SiO₂ 进行溶液混合, 得到 GO-氨基化 nano SiO₂ 杂化材料, 采用熔融共混制备不同配比的 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料, 以期利用 GO 和 nano SiO₂ 之间的相互阻隔作用, 抑制彼此的团聚, 进而充分发挥二者对 TPU 的协同改性作用, 制备共混型高性能 TPU 复合材料, 并对 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的结构与性能进行测试与表征。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

TPU 由德国 Bayer 公司提供; 天然石墨粉 (NGP, 纯度>99%, 粒径为 5 μm) 由青岛天和石墨有限公司生产; nano SiO₂ 由舟山益和材料有限公司提供; 硅烷偶联剂 (KH-550) 由绿循化工提供; 浓硫酸 (H₂SO₄, 98%)、硝酸钠 (NaNO₃)、高锰酸钾 (KMnO₄)、过氧化氢 (H₂O₂, 30%) 和无水乙醇 (95%) 由成都科龙化工试剂厂提供。

1.2 GO、GO-nano SiO₂ 杂化材料及 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的制备

1.2.1 GO 的制备

先采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨, 再经 SB-5200DTN 型超声波 (宁波新芝生物科技股份有限公司) 超声分散得到 GO, 反应原理如图 1(a) 所示; 具体参数条件见文献[20]。

1.2.2 GO-nano SiO₂ 杂化材料的制备

将 nano SiO₂ 与 KH-550 在乙醇溶液中、60 °C 下搅拌反应 6 h, 得到氨基化 SiO₂-NH₂。然后将 GO 与 SiO₂-NH₂ 进行液相混合 (GO 与 SiO₂-NH₂ 的质量比为 1 : 1), 在 30 °C 下搅拌反应 3 h, 得到 GO/氨基化 nano-SiO₂ 杂化材料 (GO-nano SiO₂), 反应原理如图 1(b) 所示。

1.2.3 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的制备

将所得 GO-nano SiO₂ 杂化材料与 TPU 在

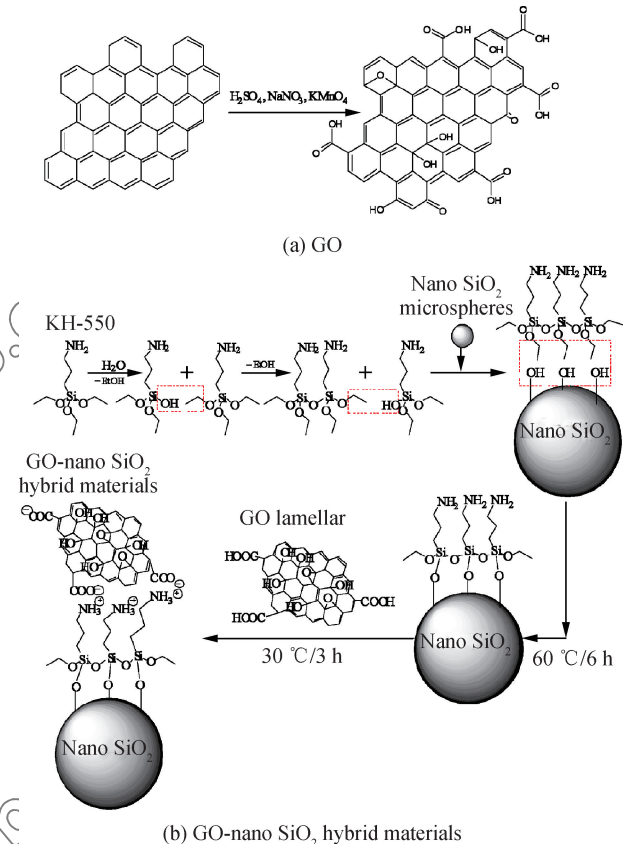


图 1 GO 及 GO-nano SiO₂ 杂化材料的反应原理
Fig. 1 Reaction principles of GO and GO-nano SiO₂ hybrid materials

HL-200 型混炼机 (吉林大学科教仪器厂) 进行熔融共混。熔融共混条件为 180 °C, 10 min。GO-nano SiO₂/TPU 复合材料中 GO-nano SiO₂ 杂化材料的含量分别为 0、0.25 wt%、0.5 wt%、1 wt%、2 wt% 和 4 wt%。所得复合材料再经 XLB 型平板硫化机 (中国青岛亚东橡机有限公司) 压板, 采用 XCS-101-200 型冲片机 (承德精密试验机有限公司) 裁样后得到试样。模压条件: 温度 190 °C, 压力 10 MPa, 保压 15 min, 排气 5~6 次。

1.3 测试及表征

红外表征在傅里叶红外光谱仪 (TFS-135, 美国) 上进行。其中, NGP、GO、nano SiO₂ 和 GO-nano SiO₂ 粉末采用 KBr 压片制样。

XRD 测试在 X 射线衍射分析仪 (DX2500, 丹东方圆仪器有限公司) 上进行。测试条件: 40 kV, 200 mA, Cu Ka, $\lambda = 0.154$ nm, 扫描角度为 0°~60°, 扫描速度为 1.2 (°)/min。NGP、GO、nano SiO₂ 和 GO-nano SiO₂ 样品为粉末形式。

微观形貌测试在扫描电子显微镜 (JSM-

6510LV, 日本电子美国公司)上进行, 测试样品为拉伸断面, 样品测试前表面经喷金处理, 喷金时间为 30 s。

GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的拉伸性能在电子万能(拉力)试验机(CMT6104, 深圳三思纵横科技股份有限公司)上进行。测试在室温下进行, 拉伸速度为 50 mm/min。每个配比测试 5~6 个试样并取平均值。

GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的流动性能在熔融指数仪(GT-7100-MI, 高铁检测仪器有限公司)上进行。试验温度设置为 170 ℃, 负荷为 2.16 kg。

GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的形状记忆性能测试按下述流程进行: 先制备与拉伸测试相同的哑铃型试样, 记标距 $L_0 = 25$ mm, 将试样分批浸泡于 50 ℃ 热水中 1 h, 取出试样迅速夹持在拉力试验机上, 保持环境温度为 50 ℃, 采用橡胶拉伸, 定变形 $L_1 = 150$ mm, 拉伸速度为 50 mm · min⁻¹。拉伸停止后不取下试样而立刻用冰袋前后夹住, 保持 3 min 后取下试样迅速放入冰水浴中。1 个批次做完后依次测量其标距间长度 L_2 。然后将试样放置于 50 ℃ 烘箱中 30 min, 测量其标距间长度 L_3 。之后将试样在室温放置 3 d 后放置于 80 ℃ 烘箱中 12 h, 测其长度 L_4 。再次室温放置 24 h 后将试样放置于 100 ℃ 烘箱中 12 h, 测其长度 L_5 。形状回复率(R_r)和形状固定率(R_f)分别为

$$R_r = \frac{L_2 - L_3}{L_2 - L_0}$$

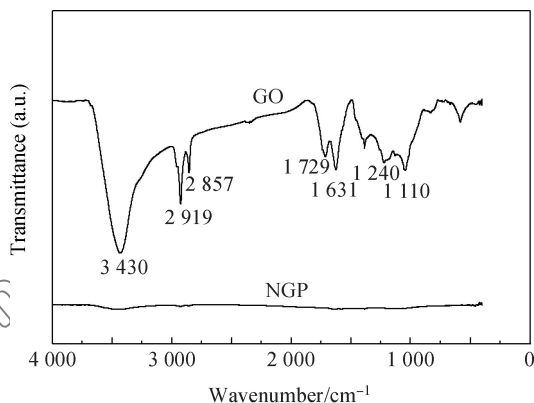
$$R_f = \frac{L_2 - L_0}{L_1 - L_0}$$

将 L_4 与 L_5 分别替代 L_3 , 可以计算出 80 ℃ 与 100 ℃ 下试样的形状回复率。

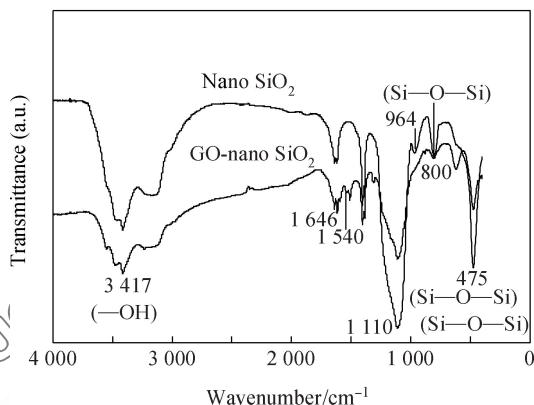
2 结果与讨论

2.1 GO-nano SiO₂ 杂化材料的结构

图 2 为 NGP、GO、nano SiO₂ 和 GO-nano SiO₂ 杂化材料的 FTIR 谱图。由图 2(a)可以看出, NGP 的 FTIR 谱图没有出现特征吸收峰, 表明 NGP 上无任何官能团。GO 的 FTIR 谱图出现的特征吸收峰分别为: 1 729 cm⁻¹ 处为羧基(或羰基)中 C=O 的伸缩振动峰、1 240 cm⁻¹ 处为 C—O—H 中 C—O 键伸缩振动峰、1 110 cm⁻¹ 处为环氧基团 C—O—C 的伸缩振动峰, 表明 GO 上存在含氧官能团, 这些含氧官能团的存在为 GO 的进一步功能化提供了前



(a) NGP and GO



(b) Nano SiO₂ and GO-nano SiO₂ hybrid materials

图 2 NGP、GO、nano SiO₂ 和 GO-nano SiO₂ 杂化材料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of NGP, GO, nano SiO₂ and GO-nano SiO₂ hybrid materials

提条件。由图 2(b)可见, nano SiO₂ 在 1 110、800 和 475 cm⁻¹ 附近有明显的 Si—O—Si 键的特征峰, 3 417 cm⁻¹ 附近具有明显的羟基吸收峰(Si—OH), 将 nano SiO₂ 利用 KH-550 处理后, GO-nano SiO₂ 的 FTIR 谱图在 1 540 cm⁻¹ 附近出现了亚氨基(—NH—)的弯曲振动和 C—N 伸缩振动峰, 结合 1 646 cm⁻¹ 附近的酰胺基中羰基的伸缩振动峰, 可以说明 GO-nano SiO₂ 中有二级酰胺键(—CO—NH—)的存在, 这可能是由于 GO 表面的羧基与 nano SiO₂-KH550 表面的一NH₂ 发生了酰胺化反应。nano SiO₂ 中在 964 cm⁻¹ 处的 N—H 的振动峰在 GO-nano SiO₂ 中消失, 这可能是因为 GO 与 nano SiO₂-KH550 表面发生作用引起的, 如图 1(b)所示。

图 3 为 NGP、GO 和 GO-nano SiO₂ 杂化材料的 XRD 谱图。其中 NGP 在 $2\theta = 26.5^\circ$ 显示出了其特

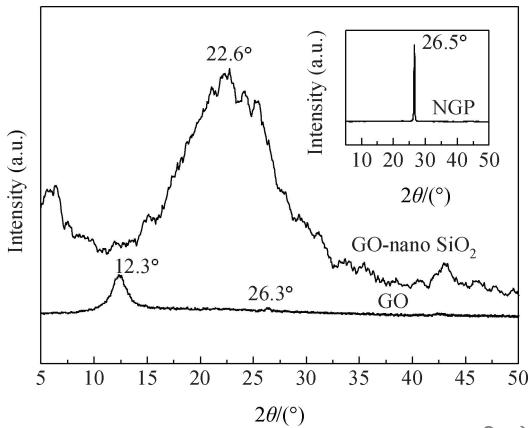


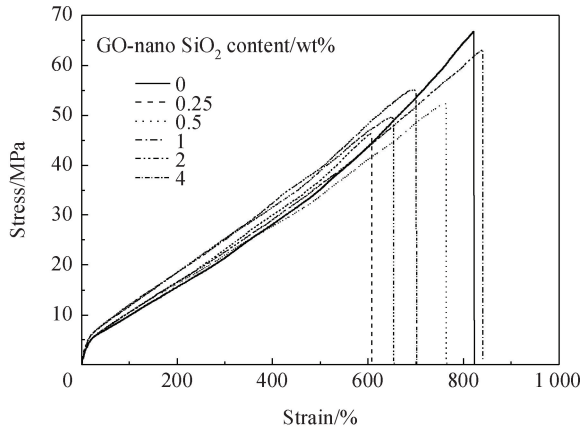
图3 NGP、GO 和 GO-nano SiO₂ 杂化材料的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of NGP, GO and GO-nano SiO₂ hybrid materials

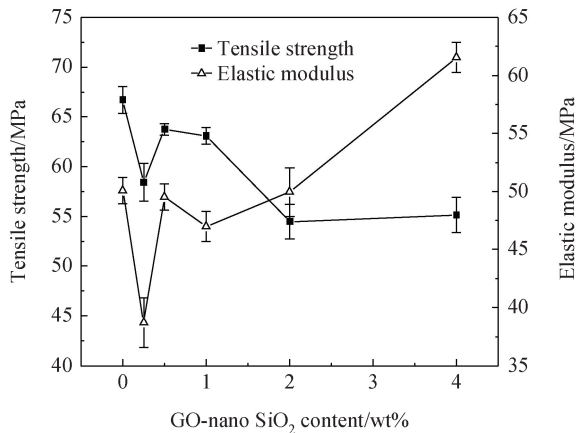
征的(002)衍射峰,对应的石墨片层间距为0.335 nm。而GO在 $2\theta=12.3^\circ$ 显示出了其特征的(001)衍射峰,此时的石墨烯片的层间距为0.714 nm。石墨层间距增大是由于NGP在氧化过程中在石墨烯片层表面和内部引入了大量的含氧官能团(见FTIR分析)。NGP的(002)衍射峰在GO中几乎消失,只在 $2\theta=26.3^\circ$ 处出现微弱的衍射峰,表明NGP获得了彻底的氧化。与GO相比,GO-nano SiO₂在 $2\theta=15^\circ\sim 35^\circ$ 范围内出现了很宽的衍射峰,而GO和NGP的特征峰基本消失,这是由于nano SiO₂本身是无定型结构,没有特征衍射峰,而在GO-nano SiO₂的制备过程中,超声分散导致GO彻底剥离,因此在XRD谱图中衍射峰消失。

2.2 拉伸性能

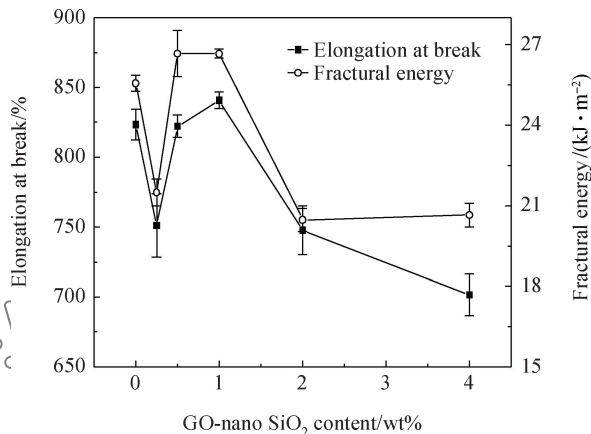
图4为纯TPU及GO-nano SiO₂/TPU复合材料的应力-应变曲线和力学性能。由图4(a)可以看出,纯TPU及GO-nano SiO₂/TPU复合材料在拉伸过程中没有明显的屈服现象,断裂应变均超过600%,表现出良好的韧性。由图4(b)可以看出,在纯TPU基体中加入少量的GO-nano SiO₂杂化材料后,GO-nano SiO₂/TPU复合材料的力学性能有降低趋势,特别是在填料含量为0.25wt%时降低较明显,但在高含量时,拉伸强度的进一步降低的趋势不明显,而弹性模量则随填料含量增加而提高。这是由于GO对nano SiO₂的包覆可以是1片GO包覆1个硅球,也可以是1片GO同时作用于2个或多个硅球,这样在同一GO片层的作用下,nano SiO₂粒子呈现相对有序的排列,表现出协同作用。在填料过少(0.25wt%)时,复合材料内部填



(a) Stress-strain curves



(b) Tensile strength and elastic modulus



(c) Elongation at break and fracture energy

图4 纯TPU及GO-nano SiO₂/TPU复合材料的应力-应变曲线和力学性能

Fig. 4 Stress-strain curves and mechanical properties of pure TPU and GO-nano SiO₂/TPU composites

料粒子间隔较远,相互之间难以发挥协同作用,外力作用下表现出单个粒子对TPU分子运动的阻碍作用,而不是协同作用,导致其力学性能降低;随着填料含量增加,nano SiO₂对TPU分子运动阻碍

作用的协同效应逐渐体现,使 TPU 分子在填料粒子间有序地运动,分子链更易于在拉伸方向进行取向而使拉伸强度和断裂能提高;但是当填料过多时,GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的断裂伸长率和拉伸强度逐渐降低,这归于填料粒子自身的刚性及在含量过多时填料极易发生团聚而分散不均匀。总之,力学性能测试表明,填料的含量为 0.5wt% 和 1wt% 时,GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的综合力学性能较好,填料过多或过少都会降低其力学性能。

2.3 微观形貌

图 5 为不同 GO-nano SiO₂ 含量的 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的 SEM 照片。由图 5(a)可以看出,纯 TPU 的拉伸断面较为粗糙,基体在拉伸过程中发生明显的塑性变形,为典型的韧性断裂。在图 5(b)及图 5(c)中,没有明显看到 GO-nano SiO₂ 杂化材料团聚体的存在,表明当 GO/nano-SiO₂ 杂化材料的含量较低时,其能均匀地分散在基体中。随着 GO-nano SiO₂ 杂化材料含量逐渐增大,杂化材料相互接触的机会增大,分散变得困

难,将产生局部团聚,如图 5(d)所示。在拉伸应力作用下,团聚的 GO-nano SiO₂ 杂化材料将成为材料内部的薄弱点,诱发应力集中,从而导致 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的拉伸强度降低,这与力学性能测试的结果是一致的。

2.4 熔融指数

图 6 为不同 GO-nano SiO₂ 含量的 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的熔融指数。可以看出,随着 GO-nano SiO₂ 含量的增加,GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的熔融指数呈现先下降后上升,在 1wt% 时降到最低,但均低于纯 TPU。这是由于 GO-nano SiO₂ 在 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料中充当物理交联点作用,其对 TPU 分子的缠结作用使 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料中 TPU 大分子的运动性降低,流动性变差,熔融指数下降。

但当 GO-nano SiO₂ 含量过多时,出现团聚现象,团聚体对分子链的相互作用及相互缠结具有阻隔作用,TPU 分子链的运动性反而提高,熔融指数逐渐增加。

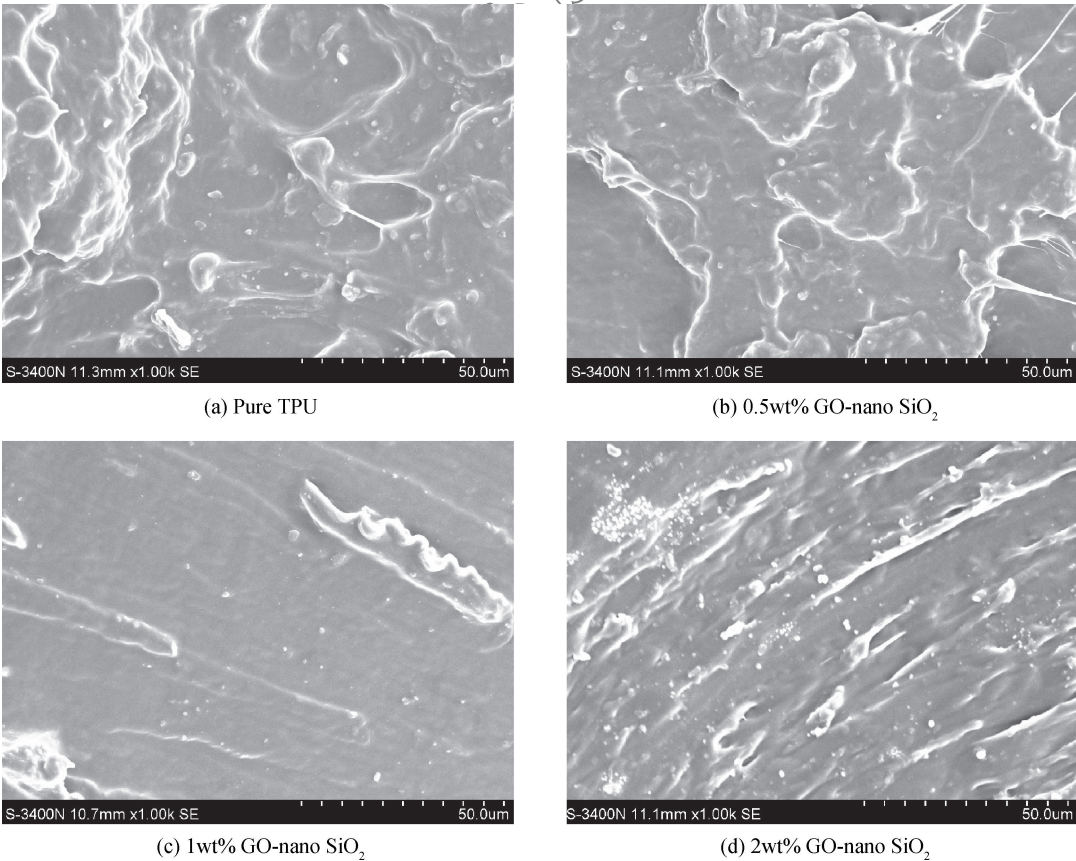


图 5 不同 GO-nano SiO₂ 含量的 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of GO-nano SiO₂/TPU composites with different GO-nano SiO₂ contents

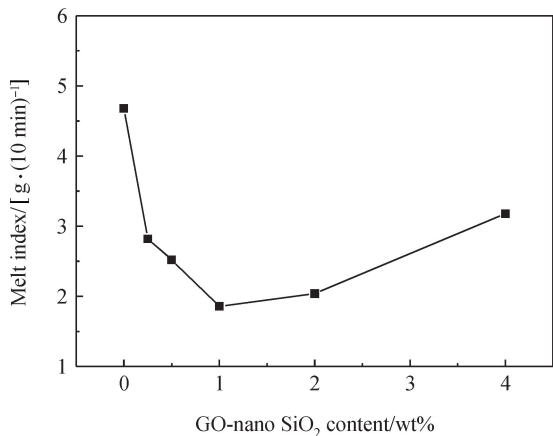


图6 不同 GO-nano SiO₂ 含量的 GO-nano SiO₂/TPU 复合材料的熔融指数

Fig.6 Melt index of GO-nano SiO₂/TPU composites with different GO-nano SiO₂ contents

2.5 形状记忆性能

图7为纯TPU及GO-nano SiO₂/TPU复合材料的形状记忆性能。由图7(a)可以看出,随着GO-nano SiO₂杂化材料含量的增加,复合材料的形状固定率先降低后上升,在含量为1wt%后上升趋势更加明显。除GO-nano SiO₂杂化材料为0.3wt%时降低较明显外,其余复合材料在GO-nano SiO₂杂化材料含量较低时,其形状固定率的总体变化幅度不大,介于66.3%~69.6%之间。之后随着GO-nano SiO₂杂化材料含量的增加,形状固定率呈现较大幅度的上升,在杂化材料的含量为4wt%时达到最大值76%。按照橡胶的弹性理论,聚合物的弹性模量(E)可看作是材料的弹性系数,而形状记忆材料记忆特性正比于 E 值,所以形状记忆材料的热收缩性的大小可以用材料的弹性模量来特性化^[21]:

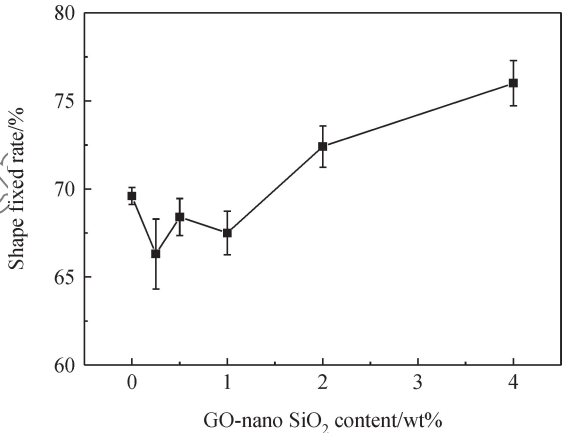
$$E = 3Vk\alpha^2gT$$

式中: T 为绝对温度,K; k 为玻尔兹曼常数, $J\cdot K^{-1}$; g 为纠缠因子; α 为线性扭曲因子; V 为单位体积的链数目。

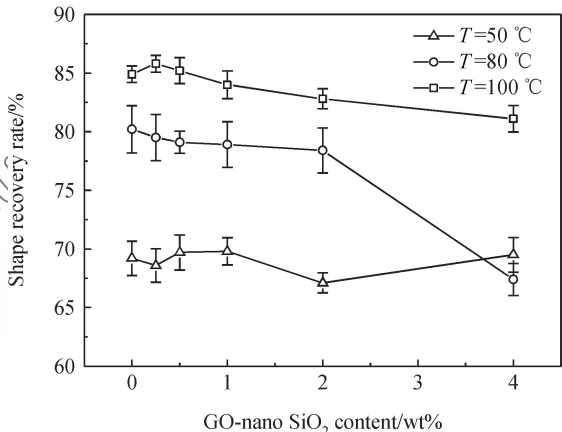
由此推断,GO-nano SiO₂杂化材料的加入使复合材料的缠结点增多,并且刚性粒子的加入增加了复合材料刚性,进而使弹性模量增加,形状固定率上升。

由图7(b)可以看出,同一温度下形状回复率随GO-nano SiO₂杂化材料含量的增加而降低;随回复温度的上升,形状回复率增加。可能的GO-

nano SiO₂杂化材料对TPU分子链的作用模型如图8所示:第1次低温(50℃)回复时,由于回复温度较低,分子链活性较低,主要是链段的运动,填



(a) Shape fixed rate



(b) Shape recovery rate

图7 纯TPU及GO-nano SiO₂/TPU复合材料的形状记忆性能
Fig.7 Shape memory properties of pure TPU and GO-nano SiO₂/TPU composites

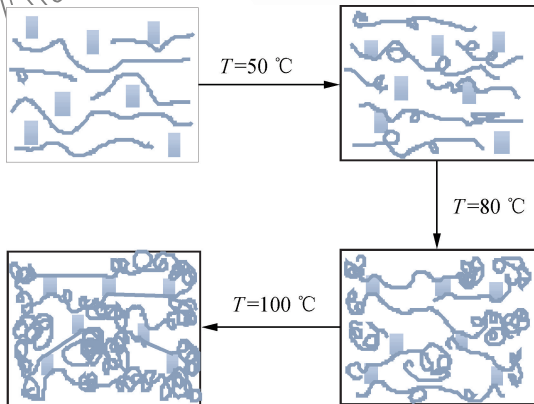


图8 GO-nano SiO₂杂化材料对TPU分子链的作用模型
Fig.8 Effect model of GO-nano SiO₂ hybrid materials on TPU chains

料对于分子链运动的阻碍作用并不明显,形状回复率较低且变化幅度也不大;第2次将温度提高到80℃,分子链活性增加,运动能力加强,第1次低温下未回复的部分开始回复,镶嵌于这部分分子链中的填料粒子会阻碍其运动,填料含量越多,这种阻碍作用越明显;第3次温度升高到100℃,此时,TPU分子链的活性达到最大,形状回复率达到最高,且当温度100℃时,随填料含量的增加,从总体变化趋势看,形状回复率变化不大。

3 结 论

(1) 力学性能分析表明:在氧化石墨烯(GO)-nano SiO₂ 杂化材料的含量为0.5wt%及1wt%时,GO-nano SiO₂/热塑性聚氨酯(TPU)复合材料的综合力学性能较好,具有较高的拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量及断裂能,而含量过高或过低都会降低其力学性能。

(2) 熔融指数分析表明,随GO-nano SiO₂ 杂化材料含量的增加,GO-nano SiO₂/TPU复合材料的熔融指数呈现先降后增的变化趋势,在1wt%时降到最低,并且其值均低于纯TPU,表明填料的加入会降低材料的加工流动性能。

(3) 形状记忆性能分析表明,GO-nano SiO₂ 杂化材料的加入,使GO-nano SiO₂/TPU复合材料的形状固定率先下降后上升,在含量为1wt%后上升趋势更加明显;而形状回复率则随着杂化材料含量的增加逐渐降低。回复温度对复合材料的回复率影响较大,100℃下形状回复率最高,且随填料含量的增加,形状回复率的变化不明显。

参考文献:

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Natural Material*, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286.
- [3] HUANG X, QI X Y, BOEY F, et al. Graphene-based composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 666-686.
- [4] 麦荣顺, 陈爽, 孙宁. 聚氨酯/纳米二氧化硅复合材料的研究进展[J]. *皮革与化工*, 2008, 25(5): 10-13.
MAI R S, CHEN S, SUN N. Research progress of polyurethane/SiO₂ nanocomposites [J]. *Leather and Chemicals*, 2008, 25(5): 10-13 (in Chinese).
- [5] 陈少军, 赵文彬, 刘朋生. 纳米 SiO₂/形状记忆聚氨酯复合

材料的研究[J]. *弹性体*, 2005, 14(5): 24-28.

CHEN S J, ZHAO W B, LIU P S. Studies on nano-silica/shape memory polyurethane composites[J]. *China Elastomerics*, 2005, 14(5): 24-28 (in Chinese).

- [6] 陈少军, 赵文彬, 刘朋生. 硅烷偶联剂纳米 SiO₂ 改性形状记忆聚氨酯[J]. *聚氨酯工业*, 2005, 20(1): 26-29.

CHEN S J, ZHAO W B, LIU P S. Nano-silica coupled by silicane coupling agent modified shape memory polyurethane [J]. *Polyurethane Industry*, 2005, 20(1): 26-29 (in Chinese).

- [7] 何志平, 李敏, 顾铁卓, 等. 石墨烯/热塑性聚氨酯薄膜的制备及性能[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013(9): 26-29.

HE Z P, LI M, GU Y Z, et al. The preparation and performance of graphene/thermoplastic polyurethane nanocomposites[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2013(9): 26-29 (in Chinese).

- [8] 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 film[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(3): 705-711 (in Chinese)

- [9] 樊志敏, 郑玉婴, 曹宁宁, 等. 氧化石墨烯纳米带/TPU 复合材料薄膜制备及性能表征[J]. *功能材料*, 2015(3): 3105-3109.

FAN Z M, ZHENG Y Y, CAO N N, et al. Cellulose nanofibers reinforced electrospun nano-fiber mats containing poly(vinyl alcohol) and waterborne polyurethane[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015(8): 3105-3109 (in Chinese).

- [10] 郑玉婴. 氧化石墨烯纳米带与氧化石墨烯增强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*, 2015, 31(4): 180-185.

ZHENG Y Y. Preparation and properties of graphene oxide nanoribbons and graphene oxide reinforced thermoplastic polyurethane films[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(4): 180-185 (in Chinese).

- [11] 朱荟, 董擎之. TiO₂-SiO₂ 纳米复合颗粒改性形状记忆聚氨酯[J]. *华东理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 34(2): 229-234.

ZHU H, DONG Q Z. Shape memory polyurethane modified by nano TiO₂-SiO₂ composite particles[J]. *Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2008, 34(2): 229-234 (in Chinese).

- [12] BIAN J, LIN H L, WEI X W, et al. Fabrication of microwave exfoliated graphite oxide reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effects of filler on morphology, mechanical, thermal, rheological, and conductive properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 47: 72-82.

- [13] SITKO R, ZAWISZA B, TALIK E, et al. Spherical silica particles decorated with graphene oxide nanosheets as a new sorbent in inorganic trace analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 834: 22-29.
- [14] LIU J W, ZHANG Q, CHEN X W, et al. Surface assembly of graphene oxide nanosheets on SiO₂ particles for the selective isolation of hemoglobin[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(17): 4864-4870.
- [15] 相昊天, 李延报, 姚兴星, 等. 用作药物载体的氧化石墨烯包裹 SiO₂微球的制备[J]. *功能材料*, 2013, 44(24): 3642-3646.
- XIANG H T, LI Y B, YAO X X, et al. Synthesis of the silica@graphene oxide micropheres with core-shell structure as drug carriers[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(24): 3642-3646 (in Chinese).
- [16] LUO F, CHEN L, NING N, et al. Interfacial enhancement of maleated polypropylene/silica composites using graphene oxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125 (Suppl. 1): E348-E357.
- [17] LIU K, LUO S, CHEN L, et al. Interfacial enhancement of poly (ethylene terephthalate)/silica composites using graphene oxide[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(18): 2360-2367.
- [18] CHEN L, CHAI S, LIU K, et al. Enhanced epoxy/silica composites mechanical properties by introducing graphene oxide to the interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(8): 4398-4404.
- [19] JIANG T, KUILA T, KIM N H, et al. Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 79: 115-125.
- [20] 何飞雄, 卞军, 蒯海兰, 等. 功能化纳米石墨烯片/PP-PP-g-MAH 复合材料的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(1): 47-53.
- HE F X, BIAN J, LIN H L, et al. Preparation and characterization of functionalized nano-graphene sheet/PP-PP-g-MAH composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(1): 47-53 (in Chinese).
- [21] 隋微微. 环氧树脂基形状记忆复合材料的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- SUI W W. Study on composites of shape memory epoxy resin [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008 (in Chinese).

Preparation and properties of blended graphene oxide-nano SiO₂/TPU composites

LIN Hailan¹*, ZHU Qinglan¹, BIAN Jun¹, ZHOU Xing¹,
WANG Zhengjun¹, LU Yun²

- (1. College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;
2. Graduate School and Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan)

Abstract: Graphene oxide(GO)- nano SiO₂ hybrid materials filled modified shape memory thermoplastic polyurethane (GO-nano SiO₂/TPU) composites were prepared through melt blending technology. The effects of GO-nano SiO₂ hybrid materials on the mechanical properties, melt index and shape memory properties of composites were investigated. The results show that the content of GO-nano SiO₂ has an obvious influence on the mechanical properties of GO-nano SiO₂/TPU composites. When the content of GO-nano SiO₂ is in the range of 0.5wt%-1wt%, the GO-nano SiO₂/TPU composites show the best comprehensive mechanical properties. Melting index analysis indicates that the incorporation of filler decreases the flowability of materials. Shape memory property tests indicate that the shape fixed rate of GO-nano SiO₂/TPU composites decreases firstly, and then increases with addition of GO-nano SiO₂ hybrid material. Especially the rising trend is more obvious when the filler content is higher than 1wt%. The shape recovery rate decreases with the increasing of filler content. And this trend is more obvious and stable at 100 °C high temperature, the higher the recovery temperature, the better the shape recovery ratio.

Keywords: thermoplastic polyurethane; graphene oxide; nano SiO₂; composites; shape memory property; mechanical property