

文章编号: 1008-9357(2020)04-0365-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20190809001

软段含侧链烷烃的聚氨酯/纳米 TiO₂ 杂化材料的制备

陈萍萍, 张南杰, 李忠军, 徐 军, 黄 胜, 芮 平, 张 杰
(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘 要: 通过单硬脂酸甘油酯(GMS)与丁二酸酐反应,合成了两种结构明确的带有C-18侧链的梳状聚酯二元醇(GS)。以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,4-丁二醇(BDO)和GS为原料,合成得到了软段带有C-18侧链的端NCO聚氨酯(PUGS);PUGS进一步与纳米TiO₂复合制得聚氨酯/纳米TiO₂杂化材料(PUGS-Ti)。用¹H-NMR、FT-IR、DSC、WAXD、SEM、AFM和接触角测量仪对PUGS及其杂化材料的表面形貌和性能进行了表征,考察了侧链烷烃含量和TiO₂的用量对PUGS及其杂化材料表面性能的影响。结果表明,PUGS结构中的侧链烷烃显著降低了表面能,提高了水在其表面的接触角。在PUGS-Ti中,通过调控侧链烷烃含量和TiO₂的用量,可以有效调节材料的表面能,实现表面的超疏水性。

关键词: 软链段; 侧链烷烃; 纳米 TiO₂; 超疏水; 梳状聚合物

中图分类号: O631

文献标志码: A

Preparation of Polyurethane/Nano-TiO₂ Hybrid Materials Containing Alkyl Side Chains in Soft Segments

CHEN Pingping, ZHANG Nanjie, LI Zhongjun, XU Jun, HUANG Sheng, RUI Ping, ZHANG Jie

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Two well-defined comb-like polyester diols (GS) with C-18 side chains were synthesized by reacting glyceryl monostearate (GMS) with succinic anhydride. NCO-terminated polyurethane prepolymers (PUGS) with C-18 side chains in soft segment structure were synthesized from diphenylmethane diisocyanate (MDI), 1,4-butanediol (BDO) and GS. Then polyurethane hybrid materials (PUGS-Ti) were further prepared by mixing with nano-TiO₂. The structures of GS and PUGS were characterized by ¹H-NMR and FT-IR. The crystallization behavior, surface morphology and surface contact angle of the prepared PUGS and its hybrid material were characterized by DSC, WAXD, SEM, AFM and water contact angle measurements. The effects of alkyl side chain content and the amount of TiO₂ on the surface properties of PUGS and its hybrid material were investigated. Results showed that the introduction of non-polar alkyl side chains into the polyurethane could significantly reduce the surface energy and improve the contact angles of water on the surface. In PUGS-Ti, the surface energy of the materials could be effectively adjusted to achieve superhydrophobicity of the surface by adjusting the content of soft segments (the number of alkyl side chains) and the amount of TiO₂ in the structure.

收稿日期: 2019-08-09

基金项目: 上海市学科带头人项目(B502)

作者简介: 陈萍萍(1993—),女,山东人,硕士,主要研究方向为聚氨酯材料。E-mail: 1914077554@qq.com

通信联系人: 张 杰, E-mail: zhangjie1@ecust.edu.cn

引用格式: 陈萍萍,张南杰,李忠军,等. 软段含侧链烷烃的聚氨酯/纳米 TiO₂ 杂化材料的制备 [J]. 功能高分子学报, 2020, 33(4): 365-372.

Citation: CHEN Pingping, ZHANG Nanjie, LI Zhongjun, *et al.* Preparation of Polyurethane/Nano-TiO₂ Hybrid Materials Containing Alkyl Side Chains in Soft Segments [J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(4): 365-372.

Key words: soft segment; alkyl side chain; nano-TiO₂; superhydrophobic; comb-like polymer

梳状聚合物是一类接有高密度侧链的特殊接枝共聚物^[1]。当侧链与主链在热力学上不相容时,侧链可以独立形成大尺寸微区^[2]。因此,很多学者研究梳状聚合物的侧链结晶行为和热行为,尤其是侧链为长链烷烃的梳状聚合物^[3]。但是对于梳状聚酯二元醇的合成,并将其引入到聚氨酯(PU)分子链中的研究较少。Deng等^[4]通过三步反应制备了梳状聚合物二元醇,并进一步制得了梳状聚氨酯,但结构中的侧链仍为PU链。Liu等^[5]将PU与不同的溴代烷烃进行季铵盐化,合成了一系列梳状阳离子PU。以上合成工艺较复杂,反应周期长,成本较高。

超疏水性质是指水滴在固体材料表面的接触角大于150°,滚动角小于10°^[6]。超疏水材料被大量应用于无损液体传输、防水、防腐蚀、防污、自清洁、抑菌等领域^[7-12]。PU材料因分子链结构可控性强、高抗撕裂强度、较强黏附力、耐磨等优点被广泛应用于弹性体、涂料、泡沫、黏合剂、皮革等领域^[13,14]。因此超疏水PU作为一种极具应用价值的材料正在成为研究的热点。实现材料的超疏水性需要满足低表面能和表面粗糙这两个必要条件。在降低物质表面能方面,目前常采用的方法是用含氟或含硅化合物对聚合物进行改性。Seyfi等^[15]以辛基硅烷(C₈H₁₇SiH₃)改性的纳米SiO₂和PU制备超疏水复合材料,该涂层不仅具有超疏水性,还具有较强的黏接强度。虽然含氟或含硅物质可以提供足够低的表面能,但该类化合物价格较为昂贵,且含氟化合物带来的环保问题,极大地限制了超疏水材料的实际应用。对于粗糙表面的构建,目前主要运用的方法有模板法^[16]、溶胶-凝胶法^[17]、蚀刻法^[18]、等离子技术^[19]、化学气相沉积法^[20]和静电纺丝法^[21]等。但是以上方法工艺复杂,设备昂贵,不能用于大面积生产。此外,前人虽然报道过多种制备超疏水材料的方法,但仅限于研究其超疏水性,并未对其强度、耐酸碱、耐剥离等性能进行评价。在有机-无机杂化的超疏水材料中,由于纳米颗粒团聚的结合力较弱,且没有被韧性聚合物有效包覆^[22],导致一些超疏水材料的表面微纳结构很容易在外力作用下遭到破坏。所以,提高超疏水材料表面的稳定性和力学性能是一个亟待解决的难题。

针对上述问题,本课题在前期研究^[23]的基础上,设计合成了两种带C-18烷基侧链的梳状聚酯二元醇(GS),并进一步合成了软段中带有侧链烷烃的聚氨酯(PUGS),PUGS与纳米TiO₂进行杂化制得PUGS-Ti,研究了侧链含量和纳米TiO₂的用量对所制备材料的表面形貌和性能的影响,为开发具有实际应用价值的超疏水材料提供了可借鉴的结构设计思路和经济实用的制备方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

单硬脂酸甘油酯(GMS):分析纯,玛雅试剂有限公司;丁二酸酐:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):工业级,万华化学集团股份有限公司;1,4-丁二醇(BDO):分析纯,用氢化钙回流除水,国药集团化学试剂有限公司;纳米TiO₂:粒径为50 nm,太仓欣鸿化工有限公司;二月桂酸二丁基锡(T12):分析纯,麦克林试剂;甲苯(TOL):分析纯,用氢化钙回流除水,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 测试与表征

酸值:按GB/T 12008.5—2010测定GS的酸值(A_v);羟值:按GB/T 12008.3—2009测定GS的羟值(OH_v),并根据 OH_v 计算GS的数均分子量 M_n ^[24];WXR:丹东浩元仪器有限公司RINT2000型X射线衍射仪,测试温度为25℃,扫描范围3°~50°,波长0.154 nm;¹H-NMR:德国Bruker公司AVANCE 400MHz型核磁共振仪,以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂;傅里叶红外光谱(FT-IR):美国热电公司Nicolet 5700型,扫描范围4 000~500 cm⁻¹;DSC:美国TA公司2010型分析仪,升温速率为10℃/min,温度范围-60~100℃;AFM:美国Digital Instruments公司Digital Instruments Nanoscope IIIa Multimode型,轻敲模式;扫描电子显微镜(SEM):日本日立公司S-3400型,样品表面喷金处理;接触角(CA)和滚动角(SA):上海中晨数字技术设备有限公司JC2000DC型接触角测试仪测试涂层表面的CA和SA,并采用Wu Harmonic Mean法计算样品的表面能^[23];涂层抗外力强度:美国3M公司3M610型测试胶带,对涂层进行黏接剥离实验;涂层耐酸碱性能:将涂层分别置于pH=1的HCl水溶液和pH=14的NaOH水溶液中,静置12 h。

1.3 GS 的合成

在装有机械搅拌器、温度计、氮气导管和分馏装置的 500 mL 四口圆底烧瓶中,加入 300 mmol 丁二酸酐与一定量的单甘酯(345, 322 mmol),温度升高至 120 ℃,待原料熔融成液态时,将氮气导管保持在液面以下,缓慢阶梯式升温,控制最终温度不超过 220 ℃。当酸值降低至 10 mgKOH/g 以下时,逐渐增大氮气的流速,使反应正向进行,直到酸值降低至 1 mgKOH/g,停止反应,降温出料,得到主链的理论数均分子量分别为 1 000 和 2 000 的 GS 样品,分别记为 GS-1000 和 GS-2000,反应方程式见图 1。

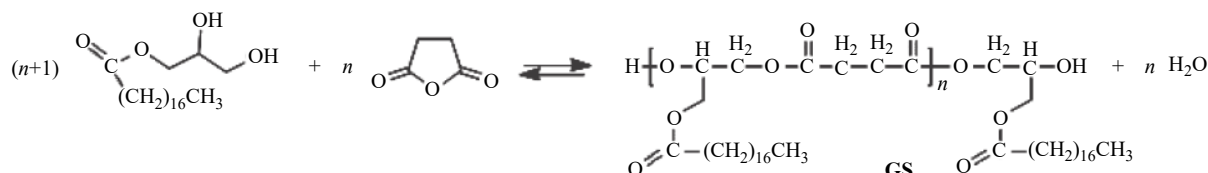


图 1 GS 的合成

Fig. 1 Synthesis of GS

1.4 不同硬段含量 PUGS 的合成

在装有机械搅拌器、真空口和温度计的 100 mL 三口烧瓶中加入一定量的 GS,升温到 110 ℃,真空除水 1 h。降温至 50 ℃ 以下,加入 40 mmol MDI,升温至 80 ℃ 反应 2.5 h。随后,加入 20 mL 无水甲苯,降温至 50 ℃ 以下,加入 BDO,升温至 85 ℃ 反应 3 h。当 NCO 含量接近理论值时停止反应,得到固含量为 40% 的淡黄色黏稠液体,即 PUGS 的甲苯溶液。将该溶液均匀涂敷于载玻片上,再将其置于 100 ℃ 的烘箱中 10 h,即得到软段含侧链烷烃的 PUGS 涂层。反应方程式如图 2 所示,原料配比列于表 1 中,其中侧链烷烃含量(w(Side chain))是指侧链烷烃质量占总聚合物质量的百分数。

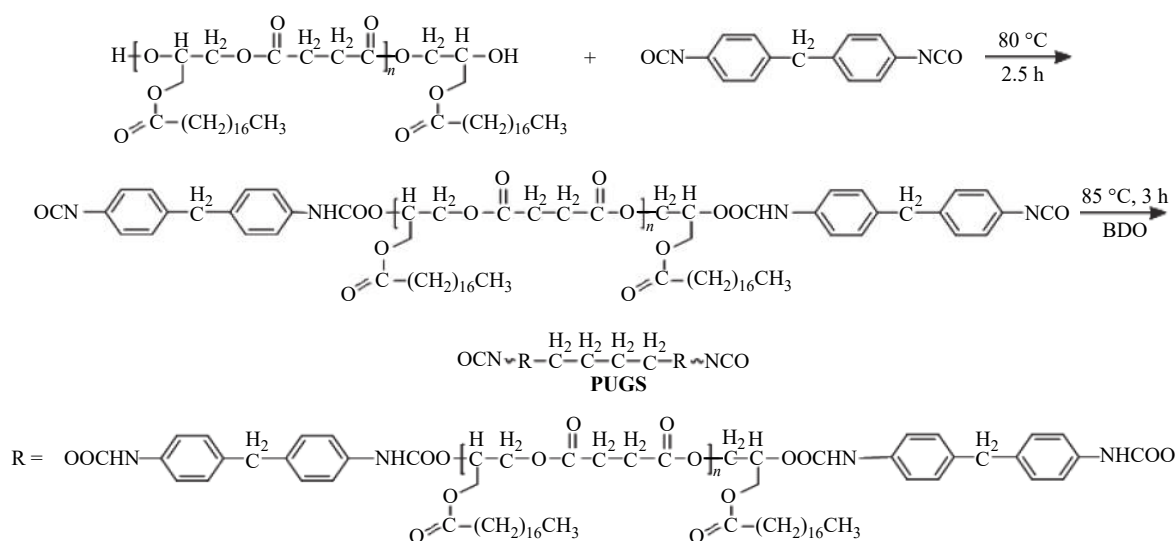


图 2 PUGS 的合成

Fig. 2 Synthesis of PUGS

1.5 PUGS-Ti 的制备

将纳米 TiO₂ 加入装有无水甲苯的烧杯中,机械搅拌 10 min 后,再超声分散 30 min。将分散好的纳米 TiO₂ 混合液加入 PUGS-1000 的甲苯溶液中,加入 1 滴 T12 并强烈搅拌 10 min,再超声分散 30 min,制备得到 PUGS-Ti 混合分散液。将其均匀涂敷于载玻片上,再置于 100 ℃ 的烘箱中 10 h,所得样品标记为 PUGS/Ti-X-Y,其中 X 代表聚氨酯中的硬段含量,Y 代表纳米 TiO₂ 的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 GS 的结构表征

图 3 为 GS-1000 的 ¹H-NMR 谱图,其中化学位移 0.88 处为侧链上甲基氢的出峰,而 1.25 处为侧链上亚甲

表 1 PUGS 的原料配比

Table 1 Raw materials ratio of PUGS

Sample	<i>n</i> (GS)/mmol	<i>n</i> (BDO)/mmol	<i>w</i> (NCO)/%		<i>w</i> (Hard segment)/%	<i>w</i> (Side chain)/%
			Theoretical	Measured		
PUGS-1000-25	9.70	20.8	1.67	1.71	25	52.6
PUGS-1000-50	3.50	32.0	1.47	1.50	50	35.0
PUGS-1000-75	1.20	35.8	1.43	1.51	75	17.6
PUGS-2000-25	6.70	25.0	1.43	1.45	25	52.2
PUGS-2000-50	2.25	33.0	1.51	1.54	50	33.9
PUGS-2000-75	0.80	36.0	1.53	1.60	75	17.3

n(MDI)= 40 mmol

基氢的出峰, 1.61 和 2.32 处分别是靠近酯羰基的亚甲基氢的出峰; 2.65 处为丁二酸酐上亚甲基氢的出峰, 2.65 与 2.32 处的峰面积比接近 2, 说明丁二酸酐与单甘酯成功反应; 4.29 和 4.17 处是单甘酯上亚甲基氢的出峰, 这是由于该处亚甲基上 2 个氢原子的空间位置不一样, 裂分成了 2 个峰面积接近的峰; 5.26 处为单甘酯上次甲基氢的出峰。

通过测试 GS 的酸值和羟值可以计算得到其 M_n , 平均聚合度 (X_n) 和主链上侧链烷烃的平均接枝数 (P), 结果如表 2 所示。图 4 是 GS 和对应 PUGS 的红外谱图。从 GS-1000 和 GS-2000 的 FT-IR 谱图可知, 3 473 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动峰, 说明 GS 中含有活泼氢, 1 740 cm^{-1} 处为 GS 中酯羰基的特征峰, 2 918 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 处是侧链烷烃上甲基和亚甲基的伸缩振动峰。表明合成得到了两种结构明确的 GS, 为后续的研究工作奠定了基础。

2.2 PUGS 的结构表征

在 PUGS-1000-50 和 PUGS-2000-50 的 FT-IR 谱图(图 4)中, 3 349 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯中—NH—的伸缩振动峰, 而羟基峰几乎消失, 说明羟基与 NCO 发生反应; 1 599 cm^{-1} 和 1 534 cm^{-1} 处是苯环的伸缩振动峰, 证明已成功合成了 PUGS。同时, 2 270 cm^{-1} 处 NCO 的特征峰完全消失, 表明体系中的 NCO 已完全反应。

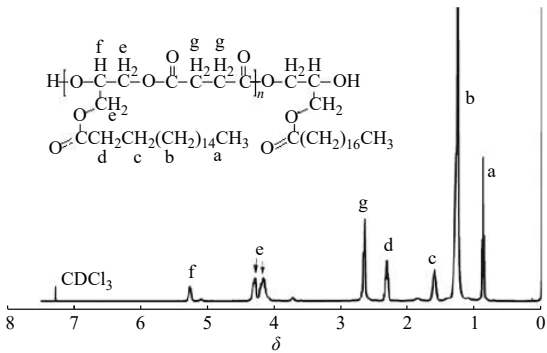


图 3 GS-1000 的¹H-NMR 谱图

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of GS-1000

表 2 GS 的分子结构参数

Table 2 Molecular structure parameter of GS

Sample	M_n	$A_v/$ (mg KOH·g ⁻¹)	$OH_v/$ (mg KOH·g ⁻¹)	X_n	P
GS-1000	3 690	0.65	30.4	7.6	8.70
GS-2000	5 470	0.76	20.5	11.6	12.83

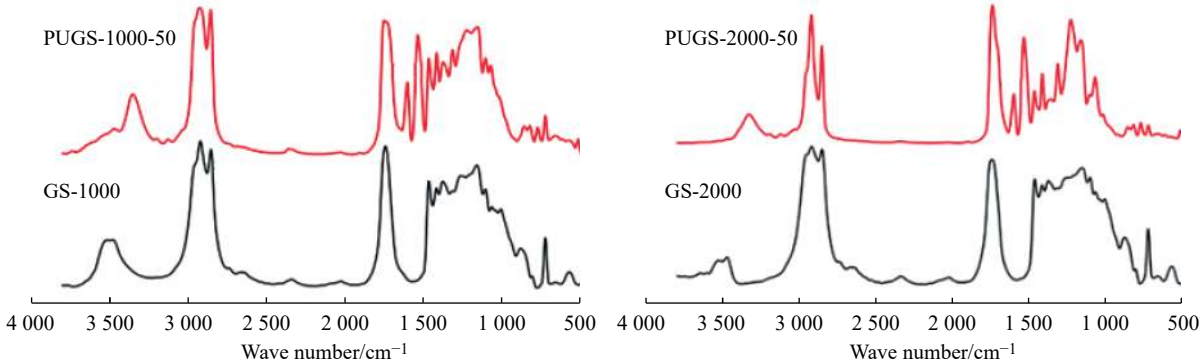


图 4 GS 及对应 PUGS 的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of GS and PUGS

2.3 PUGS 的结晶行为

表 3 是 GS 和 PUGS 的各项热力学性能参数。随着硬段含量的降低, 即侧链含量增加, 侧链的结晶性增强。对比 GS-1000 与 GS-2000 两组数据可得, GS 的分子量越高, 其侧链烷烃的结晶性越低。但是, 将 GS-1000 和 GS-2000 分别引入到聚氨酯中时, 在相同硬段含量下, PUGS-2000 体系的熔融温度(T_m)、熔融焓(ΔH_m)、临界可结晶碳原子数(N_C)和结晶度(X_C)都比 PUGS-1000 体系的相应值高。这可能是由于将 GS 引入到聚氨酯后, PUGS-2000 软段上的侧链烷烃的密集程度更高, 更有利于侧链烷烃的有效堆积, 从而易形成结晶相。

图 5 为 PUGS-1000 的 WAXD 谱图。由于 GS-1000 上的侧链烷烃含量较高, 接枝量较大, 所以在 XRD 中出现尖锐的衍射峰, 说明侧链的结晶结构属于六方晶系。而将 GS 引入到聚氨酯结构中, 可见随着侧链烷烃含量的减少, 其衍射峰的强度越来越低, 且趋向于宽峰化, 说明侧链的结晶能力减弱。

表 3 GS 和 PUGS 的热力学性能参数

Table 3 Thermodynamic performance parameters of GS and PUGS

Sample	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	N_C	$X_C/\%$
GS-1000	40.9	84.33	—	—
PUGS-1000-25	32.2	38.65	10.4	46.8
PUGS-1000-50	22.8	18.75	5.1	22.9
PUGS-1000-75	10.9	7.15	1.9	8.5
GS-2000	38.3	69.11	—	—
PUGS-2000-25	33.4	45.84	12.4	55.7
PUGS-2000-50	31.0	21.88	5.9	26.5
PUGS-2000-75	34.3	13.15	3.6	16.2

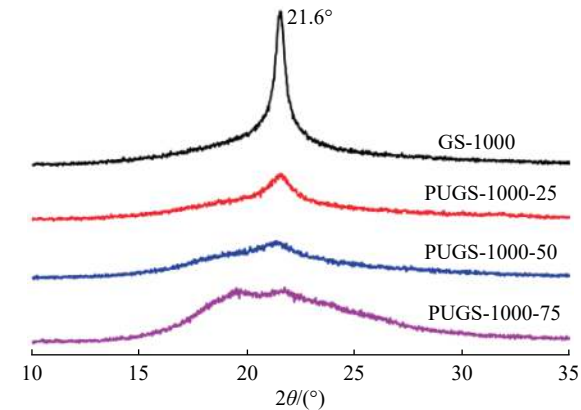


图 5 GS-1000 与 PUGS-1000 的 WAXD 谱图

Fig. 5 WAXD patterns of GS-1000 and PUGS-1000

2.4 PUGS 涂层的表面形貌

图 6 为 PUGS 涂层的 3D-AFM 谱图。不同硬段含量 PUGS 涂层的表面形貌有一定的差别, 随着硬段含量的增加, 涂层的表面平均粗糙度(R_a)与均方根粗糙度(R_q)呈现先增大后减小的趋势, 其中 PUGS-1000-50 的粗糙度最大。这可能是与 PUGS 本体的微相分离形态有关。当硬段含量为 25% 时, 软段为连续相, 而硬段为分散相, 含量较多的软段容易形成平整的表面; 当硬段含量为 50% 时, 软硬段之间形成双连续相, 彼此镶嵌, 使得表面形貌更加凹凸不平; 当硬段含量为 75% 时, 硬段为连续相, 软段为分散相, 分散在硬段中的软段形成小微区。

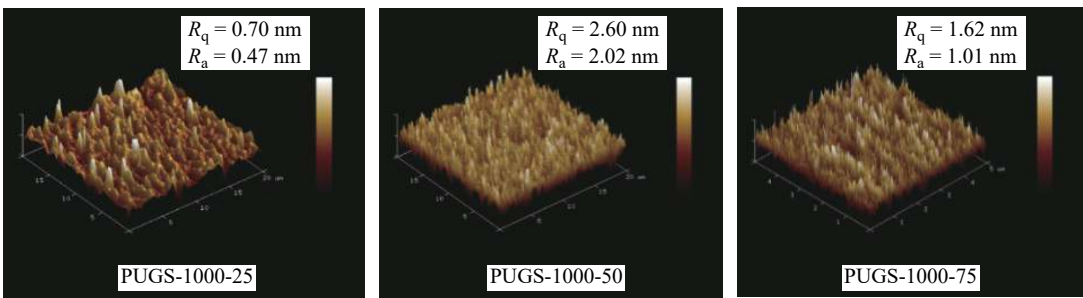


图 6 PUGS 涂层的 3D-AFM 谱图

Fig. 6 3D-AFM spectra of PUGS coatings

2.5 PUGS 涂层的表面接触角和表面能

文献 [25] 表明, 水和乙二醇在纯聚氨酯 (APU) 涂层表面的接触角分别为 83° 和 50° , 在含氟线性聚氨酯 (LEPU) 涂层表面的接触角分别为 106° 和 97° 。表 4 是 PUGS 涂层的接触角和表面能(γ)及其分量(表面能的色散分量(γ_s)与表面能的极性分量(γ_q))。从中可以看出, 对于两种梳状聚氨酯体系, 随着硬段含量的增加, 涂层的表面接触角逐渐降低。但与 APU 相比, 侧链的引入明显降低了表面能, 增大了接触角, 且水在 PUGS 表面的接触角与在 LEPU 涂层表面的接触角相当。表明仅通过分子结构设计, 将低极性的烷烃引入到聚合物中就可以实现与含氟聚合物相同的疏水效果。

表4 PUGS涂层的接触角和表面能及其分量

Table 4 Contact angle, surface energy and its components of PUGS coatings

Sample	CA/(°)		$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_s/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_p/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
	Water	Ethylene glycol			
APU ^[25]	83	50	33.01	11.52	21.49
LFPU ^[25]	106	97	16.34	13.20	3.14
PUGS-1000-25	110	84	21.92	21.81	0.11
PUGS-1000-50	106	83	18.58	17.71	0.87
PUGS-1000-75	102	77	22.30	21.21	1.09
PUGS-2000-25	110	85	21.28	21.15	0.13
PUGS-2000-50	108	84	18.12	17.44	0.68
PUGS-2000-75	103	79	21.16	20.14	1.02

2.6 PUGS/Ti 的表面性能

侧链烷烃虽能降低涂层表面能,但仍不能实现材料表面的超疏水性。对硬段含有侧链烷基的超疏水聚氨酯的研究显示^[23],将纳米 TiO₂ 与聚氨酯进行复合,可以较好地实现聚氨酯材料的超疏水性。为此,本文进一步研究了 PUGS-1000 与纳米 TiO₂ 杂化材料的表面性能和微观形貌。

表5所示为水和乙二醇在杂化材料表面的接触角和滚动角。对于 PUGS/Ti-25-Y,由于其侧链烷烃含量为 52.6%,能够提供足够低的表面能,同时纳米 TiO₂ 能够构筑表面微纳结构,使得杂化材料在纳米 TiO₂ 的质量分数为 50% 时,接触角达到最大值 154°,滚动角为 5°,达到了超疏水材料的要求;而对于 PUGS/Ti-50-Y 而言,尽管其侧链烷烃含量减少到 35.0%,其依旧可以提供低表面能,当纳米 TiO₂ 的质量分数为 45% 时,杂化材料的接触角达到 152°,滚动角为 6°,也能达到超疏水的效果;但是对于 PUGS/Ti-75-Y 而言,其侧链烷烃含量只有 17.6%,当增加纳米 TiO₂ 的质量分数时,不能够满足低表面能的要求, PUGS/Ti 不能达到超疏水效果。

表5 PUGS/Ti 表面的接触角和滚动角

Table 5 Contact angle and sliding angle on the PUGS/Ti surface

Sample	CA/(°)					SA/(°)				
	Y=30%	Y=40%	Y=45%	Y=50%	Y=55%	Y=30%	Y=40%	Y=45%	Y=50%	Y=55%
PUGS/Ti-25-Y	118	143	153	154	144	56	3	8	5	18
PUGS/Ti-50-Y	114	139	152	146	134	61	28	6	17	46
PUGS/Ti-75-Y	116	121	126	137	131	85	65	59	53	76

2.7 PUGS/Ti 表面的微观形貌

图7是 PUGS/Ti-25-Y 的 SEM 图。PUGS-1000-25 的表面光滑平整;而 PUGS/Ti-25-30 的表面由于引入纳米 TiO₂ 形成了一定的粗糙度,但大部分区域仍较为平整;随着纳米 TiO₂ 用量的增加,其聚集形成一种类似于荷叶表面的微纳结构,使得 PUGS/Ti-25-50 涂层表面能够达到超疏水效果;而 PUGS/Ti-25-70 的表面因过量的纳米 TiO₂ 聚集成较为平整的区域,使表面粗糙度下降,接触角降低。

2.8 PUGS/Ti 的抗环境能力

表6为两种聚氨酯杂化材料在酸性或碱性水溶液中浸泡 12 h 后其接触角和滚动角的测试结果。从中可以看出,接触角都保持在 150°以上,且滚动角都小 10°,依旧保持超疏水性能,表明杂化材料具有较强的耐酸碱性能。这主要是由于纳米 TiO₂ 以化学键的形式锚固在 PUGS 涂层中,使得杂化材料

表6 杂化材料浸泡 12 h 后的接触角和滚动角

Table 6 Contact angles and sliding angles on the hybrid material surface after immersed for 12 h

Sample	pH=1		pH=14	
	CA/(°)	SA/(°)	CA/(°)	SA/(°)
PUGS/ Ti-25- 50	153	6	153	6
PUGS/ Ti-50- 45	151	6	152	6

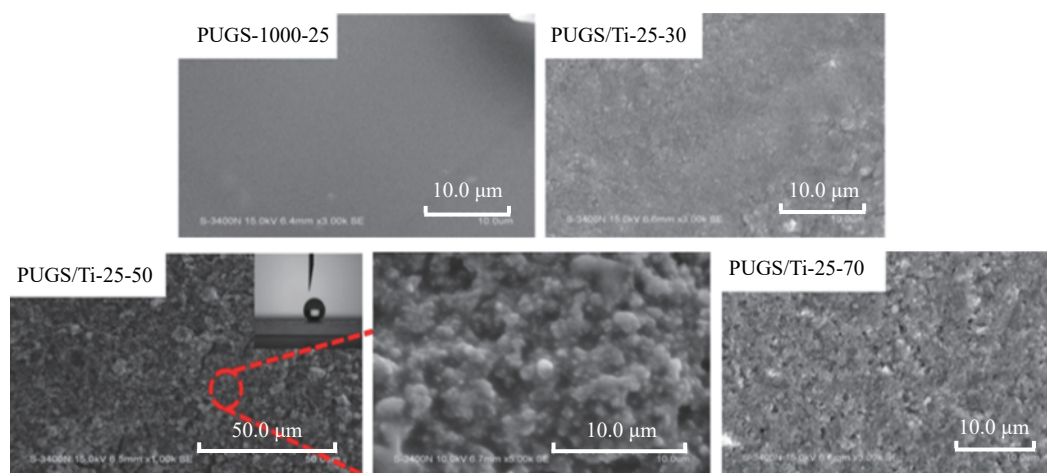


图7 PUGS/Ti-25-Y的SEM图

Fig. 7 SEM images of PUGS/Ti-25-Y

的稳定性提高。此外,杂化材料表面具有多级微纳结构,能滞留较多空气,使得酸碱溶液不易与表面接触^[26]。

两种杂化材料经黏接剥离测试后,表面接触角和滚动角的变化情况如图8所示。PUGS/Ti-25-50和PUGS/Ti-50-45经过5~8次黏接剥离后,接触角依旧保持在150°以上,滚动角小于10°,保持了超疏水性质。随着剥离次数继续增加,其接触角降至150°以下。本文所制备的杂化材料具有较强的抗外界黏接剥离性能,得益于纳米TiO₂通过化学键锚固在PUGS分子链上,从而克服了黏接剥离过程中TiO₂的脱落。PUGS/Ti-25-50和PUGS/Ti-50-45在室外放置6个月后,其接触角分别为153°和152°,滚动角分别为7°和9°,仍然能够保持超疏水性。

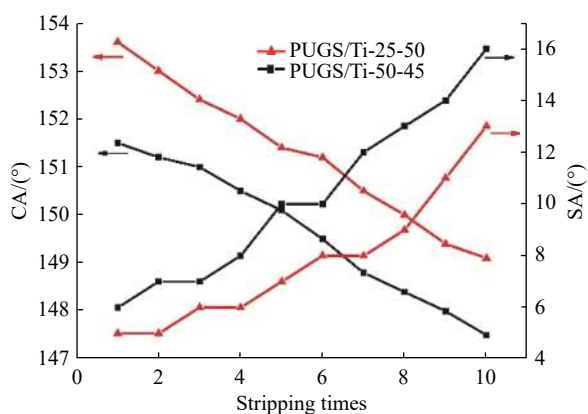


图8 杂化材料表面经3M610型测试胶带剥离后的接触角和滚动角

Fig. 8 Contact angles and sliding angles on the surface of the hybrid materials after stripping by 3M610 test tape

3 结 论

(1)通过合成的梳状聚酯二元醇,将C-18烷烃侧链引入聚氨酯软段结构中,可显著降低聚氨酯的表面能,水在聚氨酯表面的接触角由83°提高到约105°,与水在含氟聚氨酯表面的接触角相当。

(2)将合成的带侧链烷烃的聚氨酯与纳米TiO₂杂化,通过调控侧链烷烃的含量和TiO₂的用量,可以在很大范围内调控涂层表面的接触角,其中,PUGS/Ti-25-50和PUGS/Ti-50-45的水接触角分别达到154°和152°,滚动角分别为5°和6°,实现了超疏水效果。

(3)所制备材料在酸/碱性水溶液中浸泡或胶带黏接剥离后,仍具有较好的力学性能和较稳定的超疏水性能。

参考文献:

- [1] 朱绍林,邵建铭,何卫东. 双亲支链梳形共聚物的合成及其自乳化负载药物性能[J]. 功能高分子学报, 2017, 30(3): 265-273.
- [2] BOLTON J, RZAYEV J. Tandem RAFT-ATRP synthesis of polystyrene-poly(methyl methacrylate) bottlebrush block copolymers and their self-assembly into cylindrical nanostructures[J]. ACS Macro Letters, 2012, 1(17): 15-18.

- [3] CHEN X, ZHENG N, WANG Q, *et al.* Side-chain crystallization in alkyl-substituted cellulose esters and hydroxypropyl cellulose esters [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 162: 28-34.
- [4] DENG X, LIU F, LUO Y, *et al.* Preparation, characterization and application of polymeric diols with comb-branched structure and their nanocomposites containing montmorillonites [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(3): 704-714.
- [5] LIU L, WU X, LI T. Novel polymer electrolytes based on cationic polyurethane with different alkyl chain length [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 397-404.
- [6] 余晨晨, 朱佳雯, 李想. 相分离丙烯酸树脂/SiO₂ 复合超疏水薄膜的制备及其性能 [J]. *功能高分子学报*, 2019, 32(2): 199-205.
- [7] 高亚辉, 王海霞, 王慧, 等. 不同接枝度的十八硫醇化聚氯乙烯梳状聚合物的结构和性能 [J]. *高分子学报*, 2016(5): 614-620.
- [8] SHI H, ZHAO Y, DONG X, *et al.* Frustrated crystallisation and hierarchical self-assembly behaviour of comb-like polymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42: 2075-2099.
- [9] HEMPEL E, BUDDE H, HÖRING S, *et al.* On the crystallization behavior of frustrated alkyl groups in poly(*n*-octadecyl methacrylate) [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(42-49): 5013-5020.
- [10] JIN H K, JIHOON K, JONGIN H, *et al.* Micro/nanofabrication for a realistic beetle wing with a superhydrophobic surface [J]. *Bioinspiration and Biomimetics*, 2012, 7(1): 016011.
- [11] HSU S H, WOAN K, SIGMUND W. Biologically inspired hairy structures for superhydrophobicity [J]. *Materials Science and Engineering: R. Reports*, 2011, 72(10): 189-201.
- [12] MENG Z, WANG Q, QU X, *et al.* Papillae mimetic hairy composite spheres towards lotus leaf effect coatings [J]. *Polymer*, 2011, 52(3): 597-601.
- [13] 赵德仁, 张慰盛. 高聚物合成工艺学 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [14] SUBRAMANI S, PARK Y J, LEE Y S, *et al.* New development of polyurethane dispersion derived from blocked aromatic diisocyanate [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 48(1): 71-79.
- [15] SEYFI J, HEJAZI I, JAFARI S H, *et al.* Enhanced hydrophobicity of polyurethane via non-solvent induced surface aggregation of silica nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 478: 117-126.
- [16] LI F, LEI J. Preparation and investigation of super-hydrophobic nanoscale interfacial materials [J]. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 2005, 22(1): 106-109.
- [17] TAURINO R, FABBRI E, MESSORI M, *et al.* Facile preparation of superhydrophobic coatings by sol-gel processes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325(1): 149-156.
- [18] 郑傲然, 周明, 杨加宏. 仿生超疏水表面的制备及润湿性研究 [J]. *功能材料*, 2007, 38(11): 1874-1876.
- [19] ACCARDO A, GENTILE F, MECARINI F, *et al.* *In situ* X-ray scattering studies of protein solution droplets drying on micro-and nanopatterned superhydrophobic PMMA surfaces [J]. *Langmuir*, 2010, 26(18): 15057-15064.
- [20] LAU K K S, BICO J, TEO K B K, *et al.* Superhydrophobic carbon nanotube forests [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(12): 1701-1705.
- [21] 谢龙, 邵自强. 静电纺丝制备 CMCAB 超疏水纤维材料 [J]. *功能材料*, 2012, 43(6): 715-717.
- [22] MUNDO R D, PALUMBO F, d'AGOSTINO R. Nanotexturing of polystyrene surface in fluorocarbon plasmas: From sticky to slippery superhydrophobicity [J]. *Langmuir*, 2008, 24(9): 5044-5051.
- [23] ZHANG J, ZHANG N J, LIU Q, *et al.* Investigation of hybrid materials based on polyurethane modified with aliphatic side chains combined with nano-TiO₂ [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2018, 16: 47-57.
- [24] 俞晓薇, 胡巧玲. 不同分子量聚酯的羟值分析方法 [J]. *聚氨酯工业*, 1997, 12(1): 44-46.
- [25] ZHANG J, REN H J, CHEN P P, *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethane with star-shaped hyperbranched structure [J]. *Polymer*, 2019, 180: 1-12.
- [26] 钱鸿昌, 李海扬, 张达威. 超疏水表面技术在腐蚀防护领域中的研究进展 [J]. *表面技术*, 2015, 4(3): 15-24.