

表面功能化

纳米氧化锌掺杂对多孔聚氨酯 薄膜表面结构和性能的影响

计俞伟^a, 薛名山^a, 李娜^b, 李坚^a, 殷祚炷^b, 罗一丹^a

(南昌航空大学 a.材料科学与工程学院, b.航空制造与工程学院, 南昌 330063)

摘要: **目的** 通过纳米氧化锌 (nano-ZnO) 掺杂制备规整有序、分布均匀的蜂窝状多孔聚氨酯薄膜, 并改善多孔薄膜表面的润湿性和热稳定性。**方法** 利用 nano-ZnO 的极性分子特性, 以溶液共混的方式将 TPU 用四氢呋喃 (THF) 溶解, 添加 nano-ZnO 颗粒进行混合, 采用微液滴模板法固化成膜, 制备不同掺杂比例的 nano-ZnO/TPU 多孔复合薄膜。**结果** nano-ZnO 的质量分数为 0%~50% 时, 薄膜表面微孔结构呈现先有序、后无序。nano-ZnO 的质量分数为 10% (TPU-10) 时, 表面微孔排列最为致密有序, 表面静态接触角 (CA) 达到最大, 为 134.5°, 相比于未掺杂的多孔 TPU 薄膜, 软段熔融温度 (t_m)、硬段软化温度 (t_g) 分别升高了 51、8.1 °C, 起始热分解温度 (t_d) 降低了 61.1 °C。nano-ZnO 质量分数为 40%~50% (TPU-40、TPU-50) 时, 经高锰酸钾 (KMnO₄) 粗化及低表面能物质全氟辛基三甲氧基硅氧烷 (POTS) 修饰, CA 达到 156° 以上。**结论** 掺杂的 nano-ZnO 抑制了多孔薄膜制备过程中 TPU 体系的微相分离, 使多孔复合薄膜 t_m 、 t_g 相对于 TPU-0 有所升高, 同时由于部分软段内部的氢键被取代, 导致 t_d 降低。nano-ZnO 质量分数为 10% 时, 多孔复合薄膜表面微孔排列最规则, CA 达到最大值; nano-ZnO 质量分数 ≥ 40% 时, 薄膜通过 KMnO₄ 粗化及低表面能修饰, 可获得超疏水性。

关键词: 聚氨酯; 纳米氧化锌; 多孔薄膜; 润湿性; 热稳定性; 超疏水

中图分类号: TQ317.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)07-0149-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.07.014

Effect of Nano-ZnO Doping on Surface Microstructures and Properties of Cellular Porous Polyurethane Films

Ji Yu-wei^a, Xue Ming-shan^a, Li Na^b, Li Jian^a, Yin Zuo-zhu^b, Luo Yi-dan^a

(a. School of Materials Science and Engineering, b. School of Aeronautical Manufacturing and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: This paper aims to obtain a porous polyurethane (TPU) film with regular and orderly distribution of micropores, improve the micro-nano structure of the porous film surface, and improve the wettability of the film surface. The polar

收稿日期: 2020-09-15; 修订日期: 2021-01-11

Received: 2020-09-15; Revised: 2021-01-11

基金项目: 国家自然科学基金 (11864024, 51662032)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11864024, 51662032)

作者简介: 计俞伟 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料物理及化学。

Biography: Ji Yu-wei (1996—), Male, Postgraduate student, Research focus: material physics and chemistry.

通讯作者: 薛名山 (1982—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料物理及化学。

Corresponding author: Xue Ming-shan (1982—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material physics and chemistry.

引文格式: 计俞伟, 薛名山, 李娜, 等. 纳米氧化锌掺杂对多孔聚氨酯薄膜表面结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 149-157.

Ji Yu-wei, Xue Ming-shan, Li Na, et al. Effect of nano-ZnO doping on surface microstructures and properties of cellular porous polyurethane films[J]. Surface technology, 2021, 50(7): 149-157.

molecular characteristics of nano-ZnO are taken advantaged of, TPU is dissolved with tetrahydrofuran (THF) in a solution blending manner, nano-ZnO particles are added for mixing, and micro-droplet template method is used to solidify it into a film to prepare different doping ratios of Nano-ZnO/TPU porous composite film. When the content of nano-ZnO is between 0 wt% to 50 wt%, the microporous structure of the film surface is first ordered and then disordered; when the content of nano-ZnO is 10 wt% (TPU-10), the surface micropores are arranged most densely and orderly, and the static contact angle (CA) of the surface reaches the maximum of 134.5°. Compared with the undoped porous TPU film, the soft segment melting temperature (t_m) and hard segment softening temperature (t_g) are increased by 51 °C and 8.1 °C, respectively. The decomposition temperature (t_d) is reduced by 61.1 °C. When nano-ZnO content is 40 wt% to 50 wt% (TPU-40, TPU-50), after being coarsened by potassium permanganate (KMnO_4) and modified by POTS, the CA reaches above 156°. Doped nano-ZnO inhibited the microphase separation of TPU system during the preparation of porous thin films, and made t_m and t_g of soft segments of porous composite thin films higher than those of TPU-0, while t_d decreased due to the substitution of hydrogen bonds in some soft segments. When nano-ZnO content is 10 wt%, the micropores on the surface of porous composite film are arranged regularly, and CA reaches the maximum. When nano-ZnO ≥ 40 wt%, the film can be super hydrophobic by KMnO_4 roughening and low surface energy modification.

KEY WORDS: polyurethane; nano zinc oxide; porous film; wettability; thermal stability; super hydrophobic

聚氨酯弹性体 (TPU) 具有优异的力学强度、耐磨性、耐疲劳性、生物相容性等特性,被广泛用作生物材料。如疏水性的 TPU 材料,具有很好的抗凝血作用,在人体内使用时,不会导致人为性的血栓形成,具备很好的生物相容性,有着非常广阔的生物植入体应用前景。在组织工程中,常用的支架材料为金属合金材质。这类材料具有较好的力学性能,且不容易在体内发生变化,但是金属与细胞的结合能力较弱,也不利于细胞的生长和组织的恢复。通过涂覆聚氨酯材料,在支架材料表面生成多孔结构,可以促进细胞在多孔结构中的生长,有效帮助组织结构进行恢复。在医用敷料领域,聚氨酯体系可容纳多种药物,控制药物的缓慢释放,达到良好的治疗效果,是一种非常理想的高分子载体^[1-5]。这些医用材料都有一共同特征:具有三维多孔结构。这类薄膜的多孔结构有利于提升材料表面的润湿性、细胞结合和组织再生、水气渗透、药物负载等。

随着应用需求的不断提高,对聚氨酯多孔薄膜结构和性能提出了更高的要求,其中最重要的就是多孔薄膜结构的一致性、孔结构大小的调控以及材料表面的润湿性调控等。以医用敷料为例,在日常使用中,需要保持伤口较为干燥,又希望敷料与伤口贴合紧密且透气。在组织工程的应用中,需要适当的微孔结构才利于细胞的结合^[6-12]。常用的聚氨酯多孔膜制备方法有:溶致相分离法^[13],制备的多孔膜孔径较大,孔结构分布均一性较差;模板浸取法,可以很好地控制薄膜孔径的大小,但成孔剂分散不好,不易浸去;热致相分离^[14-18],制备的多孔薄膜以通道状孔结构为主,影响因素过多,多孔膜的一致性较难保证。因此,如何解决上述问题,成为高性能聚氨酯能否进一步推广应用的关键^[19-20]。

本研究采用微液滴模板法进行多孔 TPU 薄膜的

制备,使良溶剂混合溶液与不良溶剂的交换过程“降速”^[21-25]。同时在 TPU 体系中添加纳米氧化锌颗粒,利用其极性分子特性,限制聚氨酯微相分离,降低微孔的扩大速度^[26-32],以期望对多孔薄膜表面多孔结构尺寸进行更好的调控。由于表面微结构的改变会引起表面润湿性的变化,TPU 自身的微相分离程度对其热性能有较大影响,因此本研究除探索不同掺杂比例下薄膜表面微纳结构的变化外,还研究了复合薄膜表面的润湿性变化及热性能变化。

1 实验

1.1 原料

实验所用原料有:聚氨酯弹性体颗粒 (TPU),美国路博润石油集团有限公司;四氢呋喃 (THF)、丙酮 (CP)、无水乙醇 (EA)、高锰酸钾 (KMnO_4)、浓硫酸 (H_2SO_4),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;纳米氧化锌颗粒 (nano-ZnO, 90 nm)、全氟辛基三甲氧基硅烷 (POTS),上海阿拉丁化学试剂有限公司;316L 不锈钢片 (20 mm×50 mm),上海华鹏金属制品有限公司。试验所购材料在试验制备流程前未经任何其他处理。

1.2 多孔薄膜制备

不锈钢基底处理:购买的 316L 不锈钢片先用去离子水、EA、CP 分别超声清洗 5 min,清洗结束后,烘干备用。

多孔复合薄膜制备:称取一定量 TPU 颗粒,在室温下置于 THF 溶液中静置一段时间,直至 TPU 颗粒完全溶解。通过机械搅拌-超声振荡的方式向 TPU-THF 溶液中添加一定量的 nano-ZnO 颗粒,取混

合液均匀涂敷于洁净的 316L 不锈钢基板上, 在相对湿度大于 90% 的环境中, 经固化后形成多孔结构, 具体流程如图 1 所示。固化完成后, 对薄膜进行清洗干燥, 除去残余的溶剂。根据掺杂比例对试样编号, 如 TPU-1、TPU-5、TPU-10 等。

多孔薄膜制备: 与多孔复合薄膜的制备流程基本相同, 无添加 nano-ZnO 这一步骤。试样编号记为 TPU-0。

原始 TPU 颗粒用于对比分析多孔薄膜、多孔复合薄膜的性能变化, 试样编号记为 TPU-G。

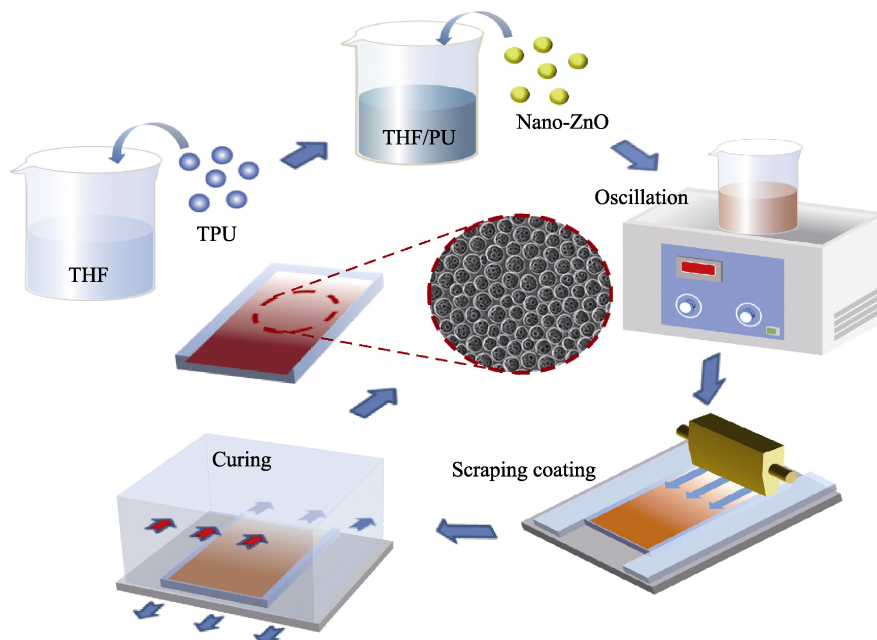


图 1 薄膜制备流程

Fig.1 Flow chart of film preparation

1.3 KMnO_4 粗化及低表面能物质 POTS 修饰

在 25 °C 下, 将多孔薄膜完全浸泡于酸性 KMnO_4 溶液 (KMnO_4 的质量浓度为 10 g/L, 98% 浓 H_2SO_4 的体积浓度为 40 mL/L) 中, 静置 2 min, 取出后, 用去离子水冲洗, 反复 3 次后真空干燥。将 KMnO_4 粗化处理后的多孔薄膜置于 POTS-EA 溶液中进行修饰, 1 h 后取出, 同样用去离子水冲洗, 反复 3 次后真空干燥。

1.4 测试表征

使用场发射扫描电镜 (FEI Nova Nano SEM 450) 对 TPU 多孔复合薄膜的表面微观形貌进行观察。对 nano-ZnO、TPU-0、TPU10 进行 XRD 测试, 扫描角度为 10°~80°, 扫描速率为 0.02 (°)/min。使用溴化钾压片法, 将混合溶液滴加在溴化钾压片表面, 进行红外光谱测试。采用差示热扫描仪对 TPU-G、TPU-0、TPU10 进行 DSC 测试, 测试温度范围为 0~250 °C, 升温速率为 10 °C/min。使用热重/差热综合热分析仪进行 TG/DTA 测试, 在空气氛围下, 设定测试温度从室温至 600 °C, 升温速率为 10 °C/min。使用接触角测量仪进行表面接触角 (CA) 测量, 采用五点法对薄膜表面进行采点测量, 测量用水滴体积为 8 μL 。

2 结果与分析

2.1 聚氨酯多孔薄膜表面结构

不同 nano-ZnO 掺杂比例下制备的 TPU 薄膜表面 SEM 形貌如图 2 所示。从图 2a 中可以看出, 没有掺杂 nano-ZnO 的薄膜, 表面孔结构排列有序, 直径为 20~30 μm , 但相邻圆孔之间的间距较大, 圆孔分布较为疏松, 此外, 内壁上还分布有直径更小的孔结构。掺入 1% 的 nano-ZnO 后的 TPU-1 薄膜 (见图 2b), 表面圆孔结构排列趋于紧密, 呈现类蜂窝状结构, 圆孔直径有所减小。当 nano-ZnO 含量增加到 5%、10% 后 (见图 2c、d), 表面多孔结构排列更为紧密有序, 孔径减小至 6~12 μm 。随着 nano-ZnO 含量进一步增加, 如图 2e 中的 TPU-20 薄膜, 表面孔结构趋于无序化, 出现了直径为 5 μm 的小圆孔结构。当 nano-ZnO 含量继续增加时, 如 TPU-30 (见图 2f)、TPU-40 (见图 2g)、TPU-50 (见图 2h) 薄膜, 表面孔结构有序度进一步降低, 孔结构直径也变得大小不一, 甚至在薄膜表面出现较大的 nano-ZnO 颗粒附着物。

TPU 薄膜表面微纳结构细节放大的 SEM 形貌如图 3 所示。观察图 3a、b 可发现, TPU-0、TPU-10 薄膜表面孔结构边缘光滑, 少量 nano-ZnO 的掺杂

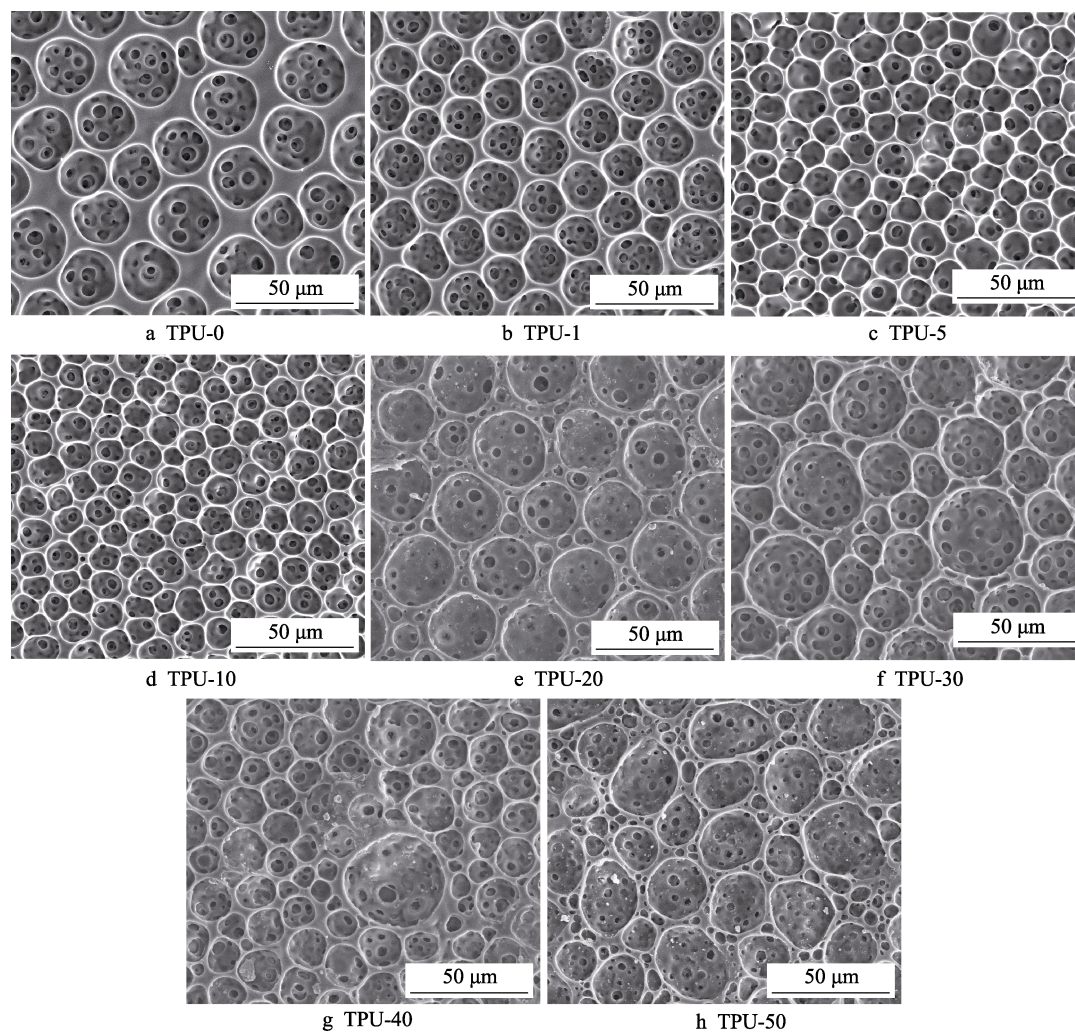


图 2 不同 nano-ZnO 掺杂比例下制备的 TPU 薄膜表面 SEM 形貌
Fig.2 SEM images of TPU films prepared with different nano-ZnO doping ratios

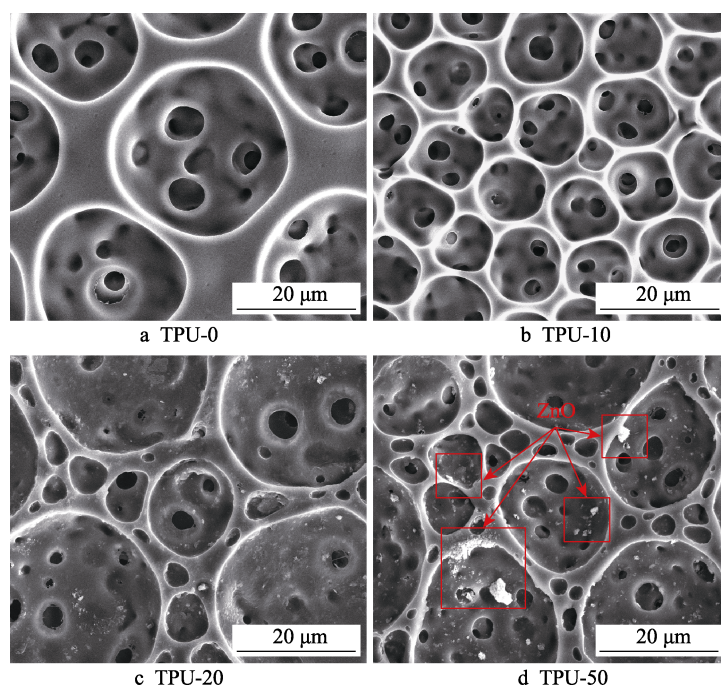


图 3 TPU 薄膜表面微纳结构细节放大的 SEM 形貌
Fig.3 Enlarged SEM images of the surface micro-nano structure of TPU films

($\leq 10\%$) 只改变了表面孔结构的直径和密集程度。随着 nano-ZnO 掺杂比例的增加 ($\geq 20\%$), 多孔薄膜表面出现不规则小圆孔结构, 表面变得粗糙, 且大小圆孔结构表面均有添加的 nano-ZnO 小颗粒出现。综上所述, 添加 nano-ZnO 可以调控多孔薄膜表面的微纳结构, 少量掺杂 ($\leq 10\%$) 有助于多孔薄膜表面孔结构有序化, 过量的 nano-ZnO 掺杂 ($\geq 20\%$) 一方面不易与 TPU 体系均匀混合, 导致多孔薄膜表面出现 nano-ZnO 颗粒, 另一方面则会降低多孔结构的有序性。

2.2 聚氨酯多孔薄膜的合成与表征

TPU-0、TPU-10 和 nano-ZnO 三个样品的 XRD 对比如图 4 所示。TPU-0、TPU-10 在 23° 左右的位置均有一个宽的弥散峰, TPU-10 的弥散峰峰宽与 TPU-0 基本相同, 只是峰的强度有所降低。这是由于 TPU 本身为嵌段高聚物, 室温下, 硬段呈现结晶态, 软段为非晶态, 表现在 XRD 曲线上即为不明显的弥散峰。而 TPU-10 由于添加了 nano-ZnO, 弥散峰的强度有所降低, 反映出掺杂 nano-ZnO 的 TPU 体系内的硬段结晶化程度相比于未掺杂体系低。此外, 如图 4 中箭头所示, 在 TPU-10 的 XRD 曲线上出现了几个弱的结晶峰。对比 nano-ZnO 颗粒的 XRD 图谱可知, 这些峰为掺杂 nano-ZnO 的特征峰, 分别对应 ZnO(100)、(002)、(101)、(102)、(110) 晶面。由于 nano-ZnO 掺杂量较少, 这些峰强度较弱。XRD 测试结果表明, 在 TPU-10 多孔薄膜的 XRD 曲线上出现了 nano-ZnO 的特征峰, 并且 nano-ZnO 的掺杂使得 TPU 体系内的硬段结晶化程度受到抑制, 具有抑制微相分离的作用, 证明通过溶液共混法, 能够将 nano-ZnO 有效掺杂到 TPU 体系中。

TPU 多孔薄膜的红外光谱如图 5 所示。其中 1732 cm^{-1} 位置的振动峰对应 —C=O— 键, 1223 cm^{-1}

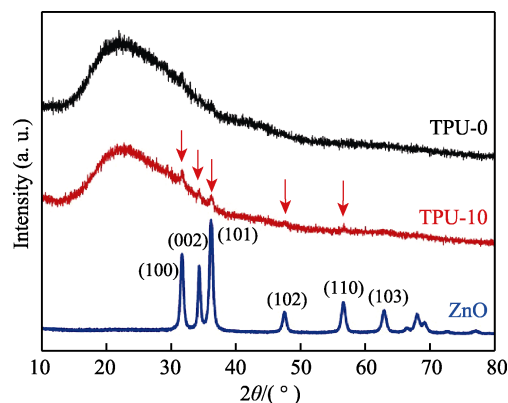


图 4 TPU 薄膜的 XRD 图
Fig.4 XRD pattern of three TPU samples

位置处的振动峰是酯基中的 —C—O— 伸缩振动, 属于 TPU 的特征官能团, 峰位没有随着 nano-ZnO 的加入而发生明显的变化。 3335 cm^{-1} 位置处的振动峰对应为成氢键的 —N—H— 伸缩振动, 1531 cm^{-1} 位置处的振动峰表现为变形的 —N—H— 键, 其振动峰强度均有所减弱。这是由于 ZnO 为极性分子, 与 TPU 软段中的 —N—H— 键发生相互作用: 一方面导致 —N—H— 键的振动偶极矩变小, 即限制了 —N—H— 键的伸缩振动; 另一方面导致成氢键的 —N—H— 数量减少。另外, 随着 nano-ZnO 添加量的增加, Zn—O 键的特征振动峰开始出现在 565 cm^{-1} 。红外光谱结果表明, 有效掺杂的 nano-ZnO 与 TPU 体系软段中 —N—H— 键产生分子间作用力, 取代了 TPU 内的一部分氢键位置。结合 XRD 测试结果分析可知, 硬段结晶化程度的降低, 是因为掺杂的 nano-ZnO 与软段之间的相互作用力限制了微相分离过程中软段的流动性。在多孔薄膜的成膜过程中, 软段不能与硬段较快地分离, 导致硬段区仍然保留有较多的软段, 最终影响了硬段的结晶化。

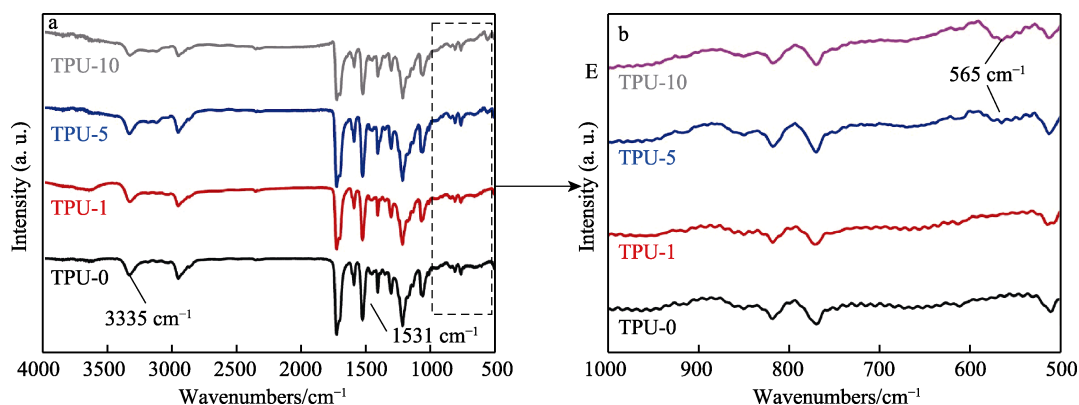


图 5 TPU 多孔薄膜红外光谱图及其局部放大
Fig.5 Infrared spectra of TPU porous films (a) and corresponding partially enlarged infrared spectra (b)

2.3 聚氨酯多孔薄膜的热性能

聚氨酯多孔薄膜的 DSC 测试曲线如图 6a 所示。TPU-G 的 DSC 曲线中, 在 162.2°C 处出现的转折曲

线对应于硬段微区软化, 即硬段 t_g ; 在 120.3°C 的峰对应于软段熔融吸热峰, 即软段 t_m 。从图可见, TPU-0 的硬段 t_g 为 152.1°C , 软段 t_m 为 44.0°C , 相比于 TPU-G 分别降低了 10.1 、 80.3°C 。硬段 t_g 的降低反映出微液

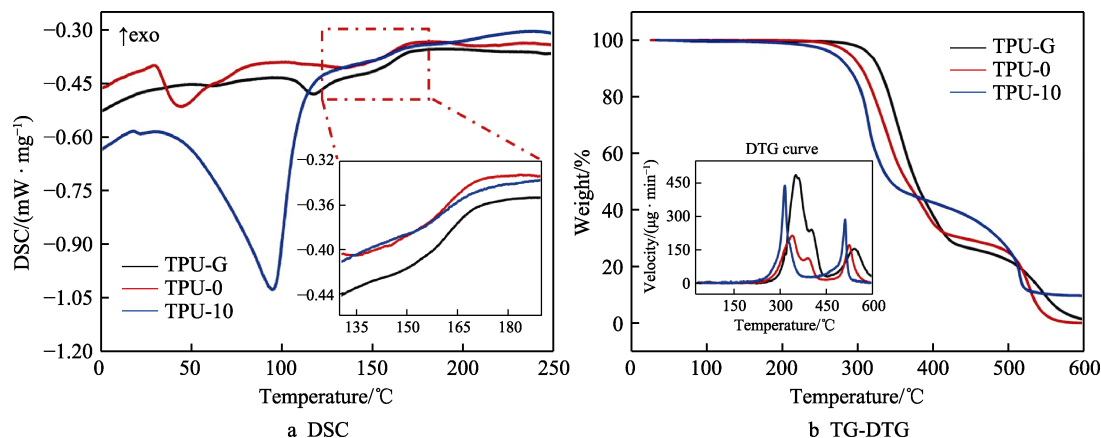


图6 聚氨酯多孔薄膜的 DSC 测试曲线和 TG-DTG 测试曲线
Fig. 6 DSC curves and TG-DTG curves of TPU porous films

滴法制备的多孔薄膜 TPU 体系内硬段的晶体规整度差,而软段 t_m 的降低说明 TPU 体系内软硬段之间的氢键数量减少。TPU-0 热性能的变化主要来源于制备过程中 TPU 体系的微相分离,软段与硬段分离,硬段在较低温度下就会发生结晶,导致结晶的规整度差。TPU-10 硬段 t_g 为 160.2 °C,软段 t_m 为 95.0 °C,相比于 TPU-G,分别降低 2.0、25.3 °C,而相比于 TPU-0,分别升高了 8.1、51.0 °C。相对于 TPU-0 来说,这两个特征温度均有所回升。通过 DSC 测试结果,验证了 XRD 及红外光谱的结论:微液滴模板法制备多孔薄膜时,TPU 体系会发生微相分离,导致多孔 TPU 薄膜热性能下降,nano-ZnO 的掺杂可以抑制微液滴模板法中 TPU 体系的微相分离。

热重/差热综合热分析仪测试的 TG 曲线如图 6b 所示。由图 6b 可知,TPU-G、TPU-0、TPU-10 的热分解均分为两个阶段进行,起始分解温度(t_d)分别为 264.4、236.6、203.3 °C,当失重率为 50%时,TPU-G、TPU-0、TPU-10 的失重温度分别为 377.2、365.3、343.9 °C。从 DTG 曲线可以看到,TPU-0 的第一阶段热分解速度仅为 TPU-G 的 1/2,有所降低。最终,当完全失重时,TPU-G 和 TPU-0 均完全分解,而 TPU-10 最终剩余 9.8% 的质量,为掺杂的 nano-ZnO 质量。由此可见,TPU 在制备成多孔薄膜后, t_d 会降低。这是由于 TPU 材料在制备多孔薄膜过程中,微相分离程

度增大,软段微区内的氢键数量增加。虽然 TPU-10 薄膜形成过程中,TPU 体系的微相分离程度受到抑制,但是掺杂 nano-ZnO 与 TPU 体系之间的分子间作用力,占据了部分氢键位置,使得 TPU 多孔薄膜的热稳定性进一步降低。

2.4 聚氨酯多孔薄膜表面润湿性

2.4.1 多孔薄膜表面润湿性变化

材料表面接触角的大小与材料本身的表面能和表面粗糙度密切相关。TPU 多孔薄膜表面静态接触角与表面微纳结构随 nano-ZnO 掺杂比例的变化趋势如图 7 和 8 所示。TPU-0 表面静态接触角为 94.8°。随着 nano-ZnO 掺杂比例从 0% 增至 10%,表面静态接触角有较为明显的提升,从 94.8° 增加至 134.5° (TPU-10),提升了 40.1%。

当掺杂比例为 20%~50% 时,随着 nano-ZnO 掺杂比例的增加,表面接触角略有下降,薄膜各测试点测得接触角差值(同一样品的 5 个测试数据中最大值与最小值之间的差值)增大(见图 8a)。这是因为掺杂比例为 20%~50% 时,多孔薄膜表面出现 ZnO 颗粒,并随着掺杂量的增加,使薄膜表面颗粒数量相应有所增加,表面粗糙度增加,形成的微纳结构有利于表面接触角的增大。

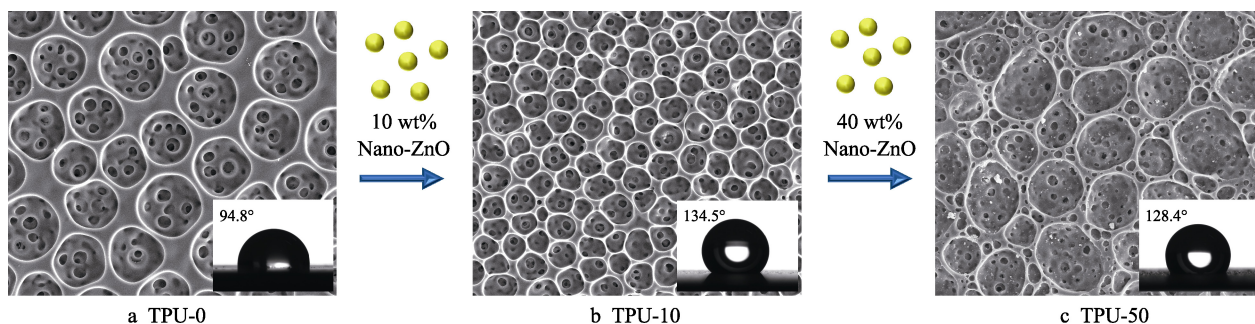


图7 TPU 多孔薄膜表面微纳结构与接触角变化趋势

Fig.7 Change trend of the micro-nano structure and contact angle of the porous film surface

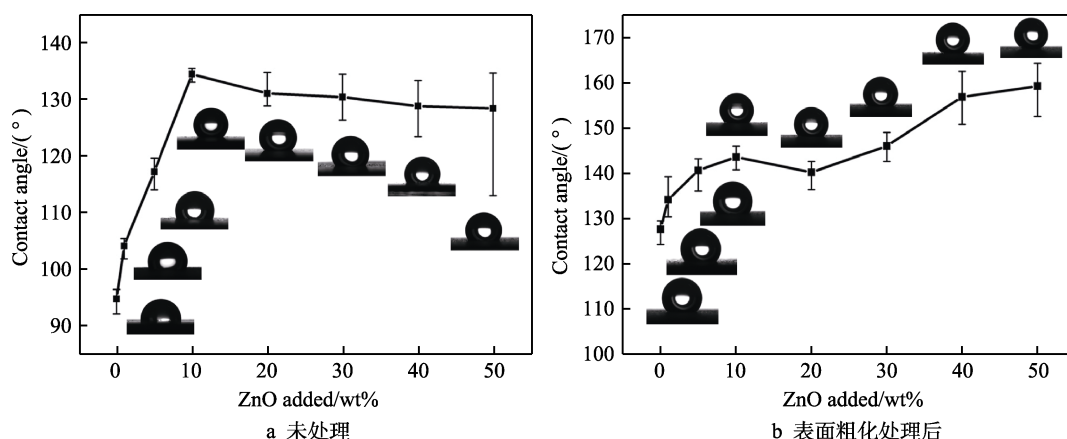


图 8 TPU 多孔复合薄膜表面接触角随 nano-ZnO 掺杂含量的变化

Fig.8 Change of surface contact angle of TPU porous composite films with the increase of nano-ZnO content: a) before treatment; b) after treatment

2.4.2 KMnO_4 粗化及低表面能物质 POTS 修饰

通过上述 SEM 图分析可知, 掺杂 nano-ZnO 使多孔薄膜表面孔结构粗糙度有所增加。通常超疏水表面的构造方式主要有两种: 构造粗糙表面, 修饰低表面能物质; 在低表面能物质表面构造粗糙结构。这里使用 KMnO_4 粗化 (利用酸性 KMnO_4 的强氧化性, 使 TPU 多孔薄膜表面进一步粗糙化) 及低表面能物质 POTS 对制备的 TPU 多孔薄膜进行修饰处理。POTS 在 EA 所含微量水的作用下发生水解作用, 与材料表面羟基及 POTS 水解后所带的羟基发生缩水反应, 最终在材料表面自组装成一层低表面能膜层, 其修饰机理如图 9 所示。

经过处理后, 薄膜表面接触角均有不同程度的提

升, 其中表面光滑的多孔复合薄膜 (掺杂比例为 0%~10%) 处理后, CA 未达超疏水。结合静态接触角的变化分析, 其原因在于多孔薄膜被酸性高锰酸钾处理的时间短, TPU 薄膜表面只有少量羟基, 且没有活性位点, 不利于低表面能物质的自组装修饰, 其接触角的提升主要来源于表面粗糙度的增加。表面微孔稀疏的 TPU-0 样品, 经过处理后, CA 增幅为 34.5%。随着掺杂比例的增加, CA 增幅逐渐减小, 即高锰酸钾粗化处理对已经较为粗糙的表面影响较小。

表面覆有 nano-ZnO 颗粒的多孔复合薄膜 (掺杂比例为 20%~50%), 随着掺杂比例的增加, 接触角增幅加大。其原因在于, 经过高锰酸钾粗化后, 有更多的 nano-ZnO 颗粒裸露, 成为活性位点, 低表面能物

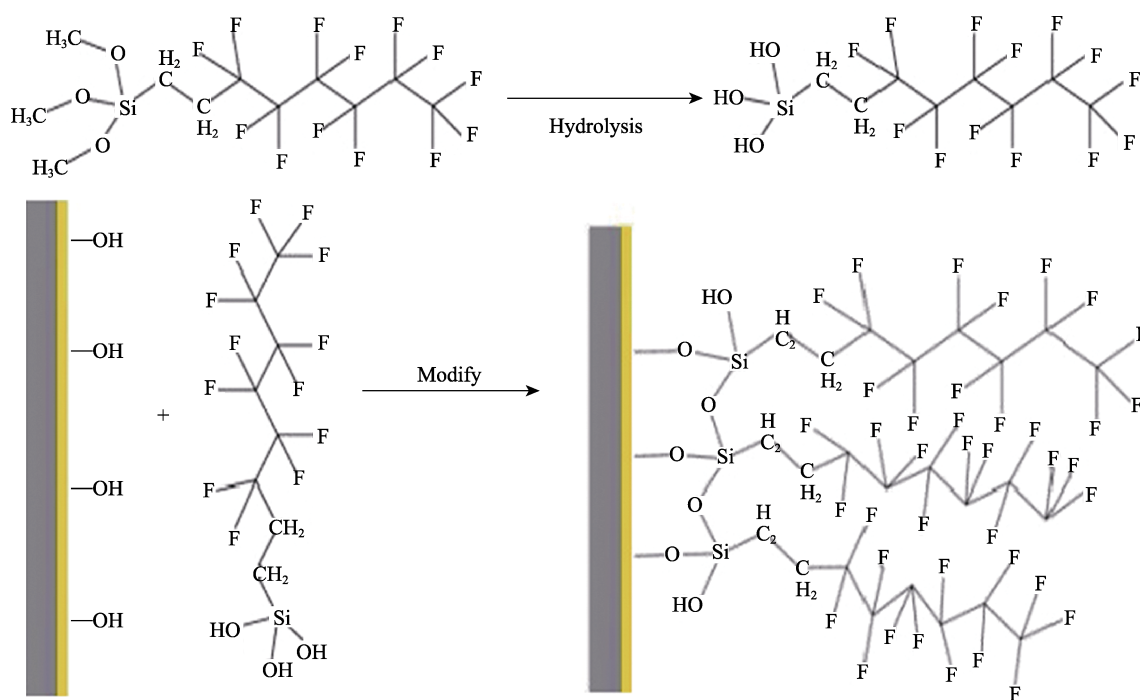


图 9 TPU 多孔薄膜表面低表面能物质 POTS 修饰机理

Fig. 9 Diagram of POTS modification mechanism with low surface energy on the surface of TPU films

质易于自组装成膜,接触角的增加主要来源于低表面能物质的自组装程度。其中 TPU-40、TPU-50 样品经过处理后,CA 达到 156° ,获得超疏水性,即 nano-ZnO 掺杂比例 $\geq 40\%$ 时,通过 KMnO_4 粗化及低表面能物质 POTS 修饰,可获得具有超疏水性的多孔 TPU 薄膜。

3 结论

本文以 TPU、THF、nano-ZnO 等为主要原料,采用微液滴模板法成功制备了具有蜂窝状排布规则的 nano-ZnO/TPU 多孔复合薄膜,并通过处理,获得了具备超疏水性的多孔复合薄膜。主要得出以下结论:

1) nano-ZnO 掺杂可调控多孔薄膜表面的微纳结构,少量掺杂 ($\leq 10\text{wt}\%$) 有助于多孔薄膜表面孔结构有序化,过量掺杂 ($\geq 20\%$) 会导致多孔薄膜表面出现 nano-ZnO 颗粒,也会降低孔结构有序性。

2) 微液滴模板法制备过程中,TPU 体系会发生微相分离。掺杂 nano-ZnO 会与 TPU 软段分子之间产生相互作用力,阻碍软段的流动,抑制微相分离。掺杂 nano-ZnO 可以使得硬段 t_g 、软段 t_m 的变化减弱,但 t_d 会进一步降低。

3) 掺杂 nano-ZnO 有助于提高多孔薄膜表面微孔的有序度,也有助于提高其表面润湿性。在经过粗化及低表面能物质修饰处理后,多孔薄膜表面静态接触角会进一步增加,并具有超疏水性。

参考文献:

- [1] BANORIYA D, PUROHIT R, DWIVEDI R K, et al. Development and testing of polyurethane based composites using rapid prototyping techniques for biomedical applications: A review[J]. Materials today: Proceedings, 2019, 18: 5410-5415.
- [2] RUSU L C, ARDELEAN L C, JITARIU A A, et al. An insight into the structural diversity and clinical applicability of polyurethanes in biomedicine[J]. Polymers, 2020, 12(5): 1197.
- [3] 白静静. 纳米碳/热塑性聚氨酯弹性体复合材料的制备及性能[D]. 太原: 中北大学, 2020.
BAI Jing-jing. Preparation and properties of nano-carbon/thermoplastic polyurethane elastomer composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [4] RAUT H K, DAS R, LIU Zi-qian, et al. Biocompatibility of biomaterials for tissue regeneration or replacement[J]. Biotechnology journal, 2020, 15(12): 2000160.
- [5] 王东青, 李伟, 刘学栋, 等. 医用聚氨酯弹性体的应用研究进展[J]. 现代化工, 2006, 26(S1): 100-102.
WANG Dong-qing, LI Wei, LIU Xue-dong, et al. Application and research advances in medical polyurethane[J]. Modern chemical industry, 2006, 26(S1): 100-102.
- [6] 黄元昌. 具有优异性能的新型热塑性聚氨酯弹性体[J]. 橡塑智造与节能环保, 2019(7):14-21.
HUANG Yuan-chang. New thermoplastic polyurethane elastomer with excellent properties[J]. Rubber plastics machinery times, 2019(7):14-21.
- [7] 郭博洋. 聚氨酯弹性体在医学领域应用研究[J]. 石化技术, 2019, 26(2): 187-188.
GUO Bo-yang. Research on the application of polyurethane elastomers in the medical field[J]. Petrochemical industry technology, 2019, 26(2): 187-188.
- [8] 胡小红. 聚氨酯多孔膜的制备及其细胞相容性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2001.
HU Xiao-hong. Preparation of polyurethane porous membrane and its cell compatibility[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2001.
- [9] GUAN Jian-jun, FUJIMOTO K L, SACKS M S, et al. Preparation and characterization of highly porous, biodegradable polyurethane scaffolds for soft tissue applications[J]. Biomaterials, 2005, 26(18): 3961-3971.
- [10] JANIK H, MARZEC M. A review: Fabrication of porous polyurethane scaffolds[J]. Materials science and engineering: C, 2015, 48: 586-591.
- [11] DONG Zhi-hong, LI Yu-bao, ZOU Qin. Degradation and biocompatibility of porous nano-hydroxyapatite/polyurethane composite scaffold for bone tissue engineering[J]. Applied surface science, 2009, 255(12): 6087-6091.
- [12] LASCHKE M W, STROHE A, SCHEUER C, et al. In vivo biocompatibility and vascularization of biodegradable porous polyurethane scaffolds for tissue engineering [J]. Acta biomaterialia, 2009, 5(6): 1991-2001.
- [13] 姚响, 庾新林. 相转换法制备聚氨酯微孔膜过程中的非溶剂效应[J]. 功能高分子学报, 2009, 22(2): 114-118.
YAO Xiang, TUO Xin-lin. Nonsolvent effect on the fabrication of microporous polyurethane membranes by solvent induced phase inversion[J]. Journal of functional polymers, 2009, 22(2): 114-118.
- [14] 高长有, 胡小红, 管建均, 等. 热致相分离技术制备聚氨酯多孔膜的条件控制[J]. 高分子学报, 2001(3): 351-356.
GAO Chang-you, HU Xiao-hong, GUAN Jian-jun, et al. Factors controlling the preparation of porous polyurethane membranes via thermally induced phase separation[J]. Acta polymerica sinica, 2001(3): 351-356.
- [15] 曾一鸣, 丁怀宇, 施艳芳, 等. 热致相分离法微孔膜(I)相分离和孔结构[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(5): 93-98.
ZENG Yi-ming, DING Huai-yu, SHI Yan-qiao, et al. Thermally induced phase separation membranes (I) Phase separation and pore structure[J]. Membrane science and technology, 2006, 26(5): 93-98.
- [16] ZHU Ning, CHE Xiong-biao. Biofabrication of tissue

- scaffolds[J]. *Advances in biomaterials science and biomedical applications*, 2013, 12: 315-328.
- [17] SIN D, MIAO Xi-geng, LIU Gang, et al. Polyurethane (PU) scaffolds prepared by solvent casting/particulate leaching (SCPL) combined with centrifugation[J]. *Materials science and engineering: C*, 2010, 30(1): 78-85.
- [18] 安孟学, 刘厚均, 郁为民, 等. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 材料科学与工程出版社, 2001: 7-105.
- AN Meng-xue, LIU Hou-jun, YU Wei-min, et al. *Handbook of polyurethane elastomers*[M]. Beijing: Materials Science and Engineering Press, 2001: 7-105.
- [19] 马英一. 微乳液滴模板法构筑有序多孔膜及其在生物体系中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- MA Ying-yi. *Ordered porous film prepared via microemulsion method and its application in biological systems*[D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [20] KUNDING A H, BUSK L L, WEBB H, et al. Microdroplet arrays for micro-compartmentalization using an air/water interface[J]. *Lab on a chip*, 2018, 18(18): 2797-2805.
- [21] 白静静, 李振中. 硬段对热塑性聚氨酯弹性体结构及性能的影响[J]. *山西化工*, 2013, 33(5): 6-8.
- BAI Jing-jing, LI Zhen-zhong. Effect of hard segment on structure and properties of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Shanxi chemical industry*, 2013, 33(5): 6-8.
- [22] CHU B, GAO Tong, LI Ying-jie, et al. Microphase separation kinetics in segmented polyurethanes: Effects of soft segment length and structure[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(21): 5724-5729.
- [23] NAKAMAE K, NISHINO T, ASAOKA S, et al. Microphase separation and surface properties of segmented polyurethane—Effect of hard segment content[J]. *International journal of adhesion and adhesives*, 1996, 16(4): 233-239.
- [24] 李强. 浅析聚氨酯的结构及微相分离[J]. *科技展望*, 2016, 26(22): 81.
- LI Qiang. Analysis on the structure and microphase separation of polyurethane[J]. *Science and technology*, 2016, 26(22): 81.
- [25] 宋常春. 热塑性聚氨酯弹性体的微相分离[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2001, 24(2): 234-239.
- SONG Chang-chun. Microphase separation of thermoplastic polyurethane elastomers[J]. *Journal of Hefei University of Technology (natural science)*, 2001, 24(2): 234-239.
- [26] 赵孝彬, 杜磊, 张小平, 等. 聚氨酯弹性体及其微相分离[J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(2): 16-20.
- ZHAO Xiao-bin, DU Lei, ZHANG Xiao-ping, et al. Polyurethane elastomers and microphase separation[J]. *Polymeric materials science & engineering*, 2002, 18(2): 16-20.
- [27] 周成飞. 聚氨酯微相分离研究及其主要进展[J]. *化工时刊*, 2012, 26(12): 20-26, 35.
- ZHOU Cheng-fei. Review of microphase separation of polyurethane[J]. *Chemical industry times*, 2012, 26(12): 20-26, 35.
- [28] ZHAO Bao-hui, ZHANG Jian, WANG Xu-dong, et al. Water-assisted fabrication of honeycomb structure porous film from poly(l-lactide)[J]. *J mater chem*, 2006, 16(5): 509-513.
- [29] YANG Hong-jun, YE Qing, ZHOU Ying-shan, et al. Formation, morphology and control of high-performance biomedical polyurethane porous membranes by water micro-droplet induced phase inversion[J]. *Polymer*, 2014, 55(21): 5500-5508.
- [30] 陈晓东, 周南桥, 张海, 等. 聚氨酯弹性体微相分离及其结构的研究方法 (I) 热分析技术的应用[J]. *弹性体*, 2008, 18(5): 58-65.
- CHEN Xiao-dong, ZHOU Nan-qiao, ZHANG Hai, et al. Characterization methods for polyurethane elastomer micro-phase separated structure (I) Application of thermal analysis technique[J]. *China elastomerics*, 2008, 18(5): 58-65.
- [31] 袁开军, 江治, 李疏芬, 等. 聚氨酯弹性体的热分解动力学研究[J]. *应用化学*, 2005, 22(8): 861-864.
- YUAN Kai-jun, JIANG Zhi, LI Shu-fen, et al. Kinetics of thermal degradation of polyurethane elastomers[J]. *Chinese journal of applied chemistry*, 2005, 22(8): 861-864.
- [32] XUE Ming-shan, JI Yu-wei, OU Jun-fei, et al. Surface wettability and strong adhesion of medical polyurethane elastomer porous films by microphase separation[J]. *AIP advances*, 2019, 9(7): 075309.