

喷墨油墨连接料水性聚氨酯的改性研究进展

黄文均^{1,2}, 陈炫宇^{1,2}, 蔡晓兰¹, 吕钱江³, 方岩雄^{1,2*}

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心, 广东 揭阳 522000; 3. 广州博瀚科技有限公司, 广东 广州 510006)

摘要: 水性油墨是目前最具发展潜力的环保型油墨, 其中最重要的成分是水性树脂连接料, 其在很大程度上决定了水性油墨的优劣。水性聚氨酯 (WPU) 作为一种水分散型环保材料, 具有低挥发性有机物 (VOCs) 含量、安全不易燃、结构可设计性强等优点, 但在耐水性、耐溶剂性、黏附力、稳定性、力学性能和机械性能上欠佳, 需要对其进行改性以满足作为喷墨油墨连接料的应用需求。该文首先简述了喷墨打印方式和 WPU 性能的影响因素; 然后, 重点综述了 WPU 改性方法的研究进展, 主要对二醇/二胺扩链改性、有机氟/有机硅改性、丙烯酸酯改性、环氧树脂改性、纳米材料改性、生物质材料改性、超支化改性、点击化学改性和封端改性等的技术特点、优势和不足、WPU 性能提升和适用范围进行了论述; 最后, 从复合改性、生物基原料、功能化和高固低黏 4 个方面对 WPU 喷墨油墨连接料未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 水性聚氨酯; 改性; 喷墨; 油墨; 物理性能

中图分类号: TQ628.5; TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 04-0705-15

Research progress on modification of waterborne polyurethane for inkjet ink binders

HUANG Wenjun^{1,2}, CHEN Xuanyu^{1,2}, CAI Xiaolan¹, LYU Qianjiang³, FANG Yanxiong^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2. Jieyang Branch of Chemistry and Chemical Engineering Laboratory, Jieyang 522000, Guangdong, China; 3. Guangzhou Boshang Technology Co., Ltd., Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: Water-based ink is currently the most development potential of environmentally friendly ink, with water-based resin linker being the most important component, which to a large extent determines the advantages and disadvantages of water-based ink. Waterborne polyurethane (WPU), a water-dispersed environmentally friendly material, has the advantages of low volatile organic compounds (VOCs) content, safety and non-flammability, as well as strong structural designability, etc, and disadvantages of poor water resistance, solvent resistance, adhesion, stability, and mechanical properties. Therefore, modification is needed in order to meet the application requirements of inkjet ink bonders. In this review, the inkjet printing mode and the influencing factors on WPU performance were briefly described. The research progress on WPU modification methods was specifically discussed, with the technical characteristics, advantages and disadvantages, as well as WPU performance improvements and scope of application of diol/diamine chain expansion modification, organofluorine/silicone modification, acrylate modification, epoxy modification, nano-materials modification, biomass material modification, hyperbranched modification, click chemistry modification and end-capping modification introduced. Finally, the future development trend of WPU inkjet ink binders were prospected from the four aspects of composite modification, biomass raw materials, functionalization and low solid as well as high viscosity.

Key words: waterborne polyurethane; modification; inkjet; ink; physical properties

随着科技的发展,油墨的品质不断提高,应用场景也越来越广泛。从环保与可持续发展的角度看,传统的溶剂型油墨、油性油墨已经缓慢退出历史舞台,取而代之的是无挥发性有机物(VOCs)排放、安全环保的UV油墨和水性油墨^[1-2]。

UV油墨具有墨水储存稳定性高的优势,即使暴露在空气中也不容易变干,因此,采用间歇打印也不容易因油墨干燥而堵塞或损坏昂贵的打印机喷头。另外,UV油墨还具有干燥速度快、印刷适应性强等优点,能在一些复杂的纹理表面进行快速打印。但是,UV油墨也具有一个致命的缺点,那就是油墨配制时需要加入小分子助剂(如光引发剂、活性稀释剂等)具有一定毒性,因此,极大地限制了UV油墨在食品包装等安全性要求较高的领域的应用。

相比UV油墨,水性油墨几乎无毒性,还具有不错的性能,但不足之处在于其干燥速度较慢、耗能大,热稳定性、耐水性以及黏附力等相对较差^[3]。水性油墨一般是由水性树脂连接料、颜料(或染料)、助剂以及溶剂等通过混合的方式制成,其中最重要的成分是水性树脂连接料,其很大程度上决定了水性油墨性能的优劣。目前,主要的水性树脂连接料为水性丙烯酸树脂和水性聚氨酯(WPU)。水性丙烯酸树脂的优点是成本低、耐水性优异,但所制油墨光泽度较低,而且制备过程中气味较大、工艺较复杂^[4-5]。WPU的力学性能和机械性能较佳,其结构的可设计性大大拓宽了水性油墨的应用范围,制备工艺也相对简单,因此,在水性油墨领域备受关注。但WPU存在对非极性基材黏附性低、耐水和耐溶剂性差等缺点,因此,需要进行改性来优化其性能。

本文首先简述喷墨打印方式以及WPU性能的影响因素,然后重点综述WPU改性方法的研究进展,最后对WPU喷墨油墨连接料未来的发展趋势进行展望。

1 喷墨打印方式

数码喷墨打印机已成为目前市场的主流产品。按打印方式的不同可分为按需式打印(DOD)和连续式打印(CIJ)^[6]。其中,按需式打印又分为热气泡式和微压电式(图1)。热气泡式是在喷头处安装一个灵敏的加热电阻,需要喷墨时电阻会加热,此时腔室内部会受热形成一个气泡,气泡会挤压墨水,迫使墨水滴落,电阻停止加热后会迅速冷却,小气泡收缩而形成的背压能阻止墨水滴落,以此控制墨水释放的进行和停止;微压电式的工作原理与热气泡式类似,不同的是加热电阻换成了更加灵敏的压电陶瓷,在需要喷墨时,对压电陶瓷进行通电,压

电陶瓷会产生形变,腔室内的墨水会受到挤压而滴落。相较于热气泡式,微压电式的响应速率更快,能更好地控制墨水的滴落量,而且不会产生使墨水的性能发生改变的高温。按需式技术的特点是可以透过灰度控制墨滴大小,适用于多彩以及复杂图案的印刷。连续式打印是将墨滴连续从喷嘴喷出,被选定的墨滴会被充上电荷,通过偏转板时会因电荷作用转向,使墨滴落到介质上完成喷印,而不带电的墨滴则会回到墨盒中^[7]。连续式技术的特点是喷墨速率高,但其墨滴相较按需式打印会大很多,一般不能胜任复杂的图案,多用于单色印刷。因此,按需式打印的应用范围较连续式打印更广泛,而微压电式的按需喷墨打印机是未来喷墨打印机的主流。

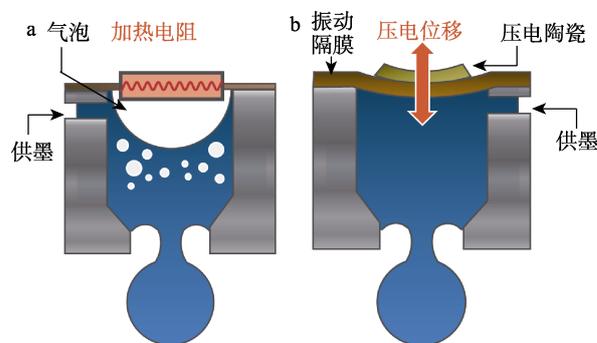


图1 热气泡式(a)和微压电式(b)示意图
Fig. 1 Schematic diagram of hot air bubble type (a) and micro piezoelectric type (b)

2 WPU性能的影响因素

WPU的制备首先是通过多异氰酸酯与低聚物多元醇相互之间进行逐步缩聚反应,然后加入亲水扩链剂使其具备一定的亲水能力,接着加入小分子扩链剂进行扩链,最后将其分散到水中^[8-10]。多异氰酸酯与扩链剂作为聚氨酯分子的硬段,低聚物多元醇作为聚氨酯分子的软段,链段的结构可以根据原料和含量的不同进行调整,不同的结构又会体现出不同的性能。

2.1 耐热性

WPU的耐热性是指在受热膨胀时,其软化温度的高低和抵抗热分解的能力。影响WPU耐热性的因素有:硬段的种类、结构、组成、含量、长度及对称性;软段的种类、结构与相对分子质量;—NCO和—OH物质的量之比(R值);分子链交联程度^[2]。

2.2 耐水性

WPU的耐水性是指在潮湿环境中,其抵抗因水分而溶胀的能力和抵抗主链水解的能力。影响WPU耐水性的因素有:亲水基团的种类、含量以及位置分布;疏水性基团的结构、含量以及位置分布;分

子链交联程度;软段的种类、组成、长度、空间位阻^[11]。

2.3 附着性能

WPU的附着性能是指其对基材的黏附能力。影响WPU附着性能的因素有:硬段的含量、结构、对称性;软段的种类、结构、柔顺性;分子链的极性^[12-13]。

2.4 力学性能

WPU的力学性能是指在外力作用下WPU的响应和行为,包括材料的弹性模量、屈服强度、断裂韧性、抗拉强度等。影响WPU力学性能的因素有:硬段的种类、含量、组成;软段的种类、含量;分子链间氢键的强弱^[14]。

2.5 机械性能

WPU的机械性能是指在机械力作用下WPU的物理性能表现,包括强度、硬度、韧性、疲劳性能、抗冲击性能等。影响WPU机械性能的因素有:硬段的种类、含量、组成;软段的种类、含量;分子链交联程度^[15]。

2.6 光泽度

WPU的光泽度是指WPU薄膜表面的光滑程度和反光能力。影响WPU光泽度的因素有:亲水基团含量;分子链交联程度;分子链的结构与组成^[8,16]。

2.7 黏度

WPU的黏度是指在受到外力作用时WPU的抗流动能力。影响WPU黏度的因素有:亲水基团的含量、乳液固含量和聚氨酯相对分子质量。

2.8 分散稳定性

WPU的分散稳定性是指WPU在水中的分散状态以及能够长时间保持分散稳定的能力。影响WPU分散稳定性的因素有:亲水基团的种类、含量;乳液固含量;中和程度;*R*值。

3 WPU改性方法

3.1 二醇/二胺扩链改性

小分子二醇在WPU中充当硬段结构,是调整聚氨酯性能和赋予其功能化基团的关键组分。常见的小分子二醇有乙二醇、1,4-丁二醇(BDO)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)等。还有一些可以增强WPU性能的特殊结构二醇,如双酚苄,但普通的含Cardo骨架的苄基结构因苄基的强刚性导致WPU柔韧性较差。HIROSHI等^[17]针对油墨稳定性和分散性差的问题,通过引入9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]苄作为小分子二醇(除了具有Cardo骨架,还含有醚链段)在提升分子链刚性的同时,也提高了其规整度和柔韧性,为乳液提供了优异的稳定性、分散性、

力学性能与光学性能。

一般情况下,WPU在制备过程中黏度会随着反应程度的增大而增大,而降黏的方法是添加有机溶剂,但添加过多的有机溶剂会增加后期除溶剂的能耗,还会对环境造成危害。胺基在与异氰酸酯基团反应时具有较高的反应活性,而且能生成硬度更高的脲基,使用小分子二胺类物质作为后扩链剂,在乳化的同时进行后扩链,既可以解决前扩链预聚体黏度大的问题,还能适当地增加WPU的相对分子质量,提升WPU的力学性能。YANG等^[18]通过考察2-[(2-氨基乙基)氨基]乙磺酸钠(AAS)、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)三类胺类后扩链剂对WPU的影响,发现DETA对WPU的扩链程度更高,更能提升其相对分子质量,更高的交联程度能有效限制链段的运动,破坏了链段的有序排列,从而减少了软段的结晶度。同时,DETA扩链的WPU微相分离程度最大,力学性能较好。不足之处在于,WPU交联聚集程度较大会导致乳液粒径偏大,但通过AAS与DETA复配使用能很好地解决这一问题:当AAS与DETA物质的量比为2:3、后扩链程度为60%(即后扩链剂与剩余-NCO物质的量的60%反应)时,乳液平均粒径为207.4 nm,且具有优异的耐水性、耐蒸煮性、剥离强度等,适用于食品包装的印刷油墨。KWON等^[19]为研究不同种类的后扩链剂对WPU性能的影响,首先采用聚己二酸乙二醇酯(PEA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和DMPA合成了聚氨酯预聚体,然后通过加入三乙胺(TEA)中和并在水中分散,分散的同时分别加入DETA、TETA和乙二胺(EDA)制得不同的WPU(图2),最后在研究DETA、TETA、EDA、水对WPU扩链的影响时发现,DETA作为后扩链剂具有最强的扩链和交联作用,拥有最好的微相分离、热稳定性和拉伸强度,同时发现DETA能降低涂层表面光泽度,这对哑光油墨的研发具有一定的参考价值。

后扩链过程(分散过程)的关键因素之一是扩链温度。由于水分子含有活泼氢,能与异氰酸酯基团发生反应生成脲键,1 mol水分子需要消耗2 mol异氰酸酯基团,且反应过程中还会放出CO₂,产生的气泡会对分散效果造成一定的影响,因此,需要在低温下进行分散。不同类型的WPU具有不同的最佳分散温度^[20],扩链温度过高,会增大水和异氰酸酯基团的反应活性,所生成的胺基会对分子链封端,降低分散体的扩链程度和相对分子质量。另外,温度的提高会加剧布朗运动,削弱静电排斥力的作用,使粒子聚集增大WPU粒径,这不利于水性油墨连接料的制备,会导致喷头的堵塞^[21]。

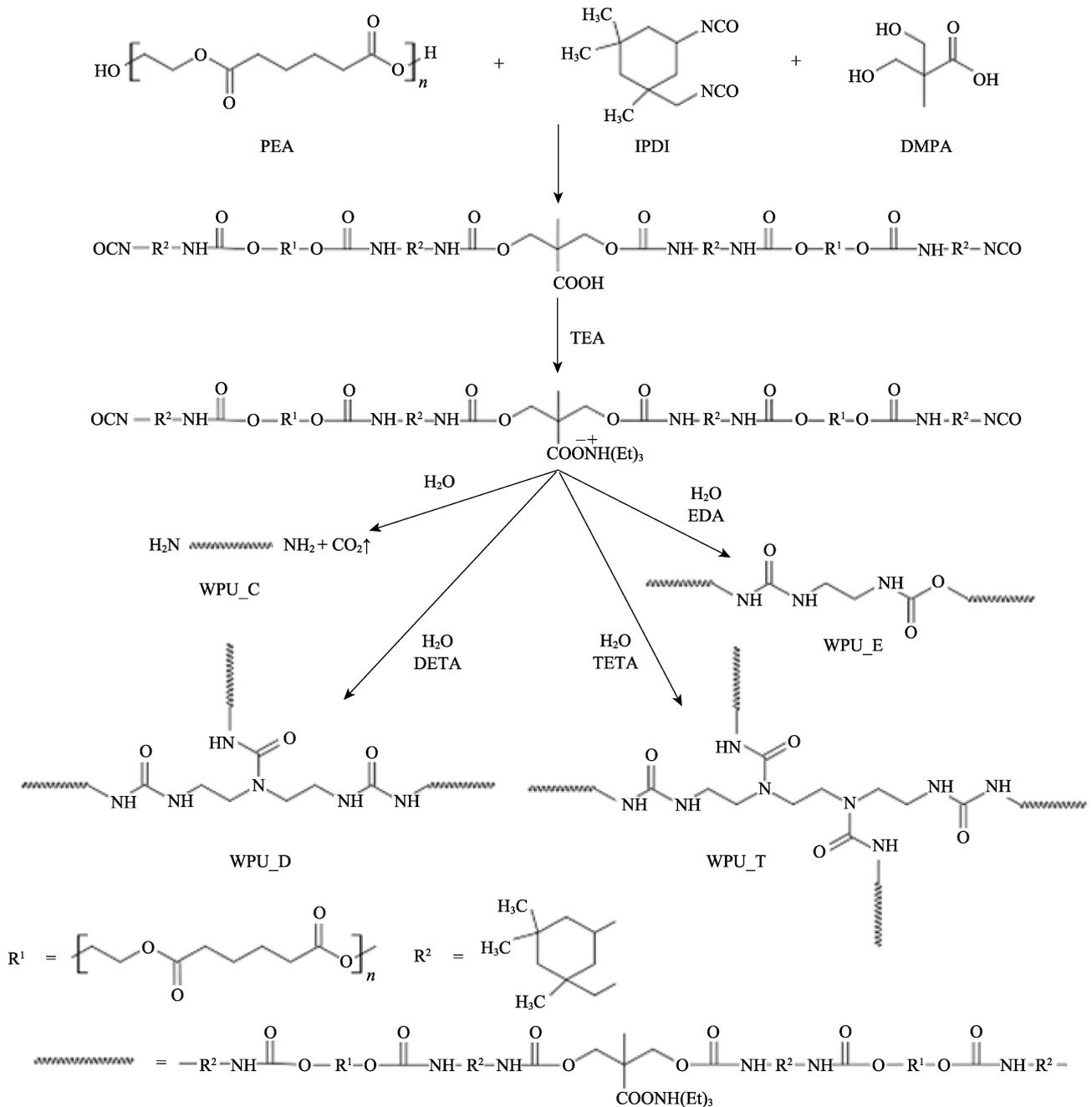


图 2 基于不同后扩链剂的 WPU 分散体的制备过程示意图^[19]

Fig. 2 Schematic diagram of preparation of WPU dispersions based on different post chain extenders^[19]

二醇/二胺扩链改性是提高 WPU 性能的重要方式之一，可以有效改善其力学性能、耐磨性和耐化学性等。然而，在应用过程中需要综合考虑性能改善和成本控制之间的平衡，避免过度改性导致其他问题。此外，随着环保理念的深入人心，可以减少对环境影响的绿色环保型扩链剂的研发和应用将成为未来的发展趋势。

3.2 有机硅/有机氟改性

有机硅链和有机氟链具有可向表面迁移的特性，还能降低涂层的表面能，提升其对非极性基材的附着力。聚硅氧烷和氨基甲酸酯之间有一定程度

的热力学不相容，这能引起相分离从而赋予 WPU 良好的性能，有机氟链也是如此，它们都能赋予 WPU 膜优良的耐水性、耐溶剂性、热稳定性及低温柔韧性等^[22-24]。

梁旭阳等^[24]通过使用聚丙二醇 1000 (PPG1000)、IPDI、DMPA、BDO 为主要原料，二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 为催化剂，同时分别通过使用二苯基硅二醇 (DPSD)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和改性硅油 (KF-2201) 进行化学改性制得硅氧烷改性 WPU (图 3)，结果表明，硅氧烷的引入提升了胶膜的耐水性和耐热性。

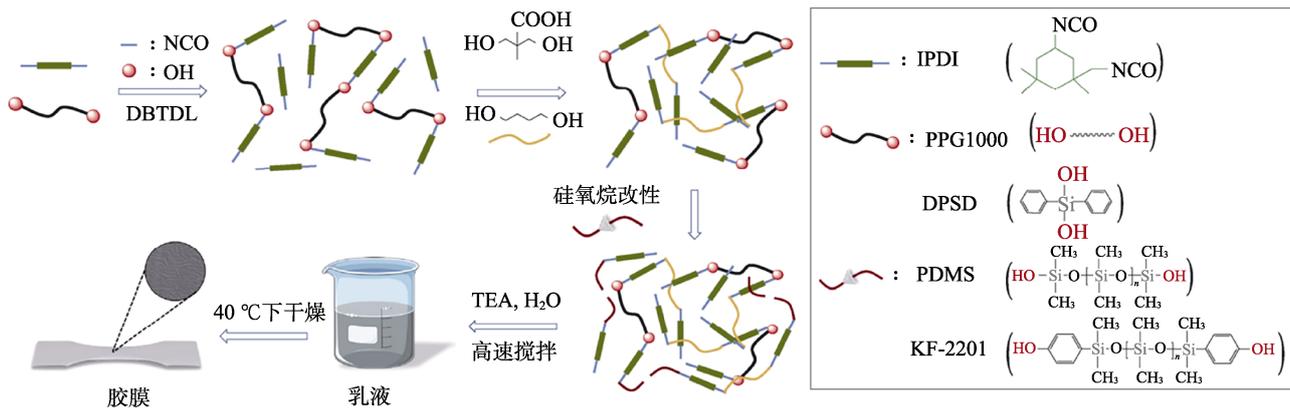


图 3 硅氧烷改性 WPU 的制备流程示意图^[24]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation process of siloxane modified WPU^[24]

在早期研究中, 氟链被引入 WPU 的主链上, 这样将氟链段固定在大分子链上, 会导致氟表面的富集和迁移自由度变差, 因此, 对有机氟改性来说, 更好的方法是将有机氟引入到 WPU 的侧链^[22,25]。ZHANG 等^[26]设计并合成了含氟聚醚, 用于制备具有氟基侧链的 WPU (F-WPU), 并以此制备了氟碳

量子点 (F-CDs), 然后将 F-WPU、F-CDs 与明胶 (GA) 混合, 得到环保油墨 (其中, GP3-X 为 GA、F-WPU 与 F-CDs 的混合样, 其中 X% 表示该样中 F-CDs 质量占混合样总质量的百分比, 图 4)。此油墨的疏水性和稳定性得到很大提升, 并能用在低表面能基材上印刷, 还可以用作防伪油墨。

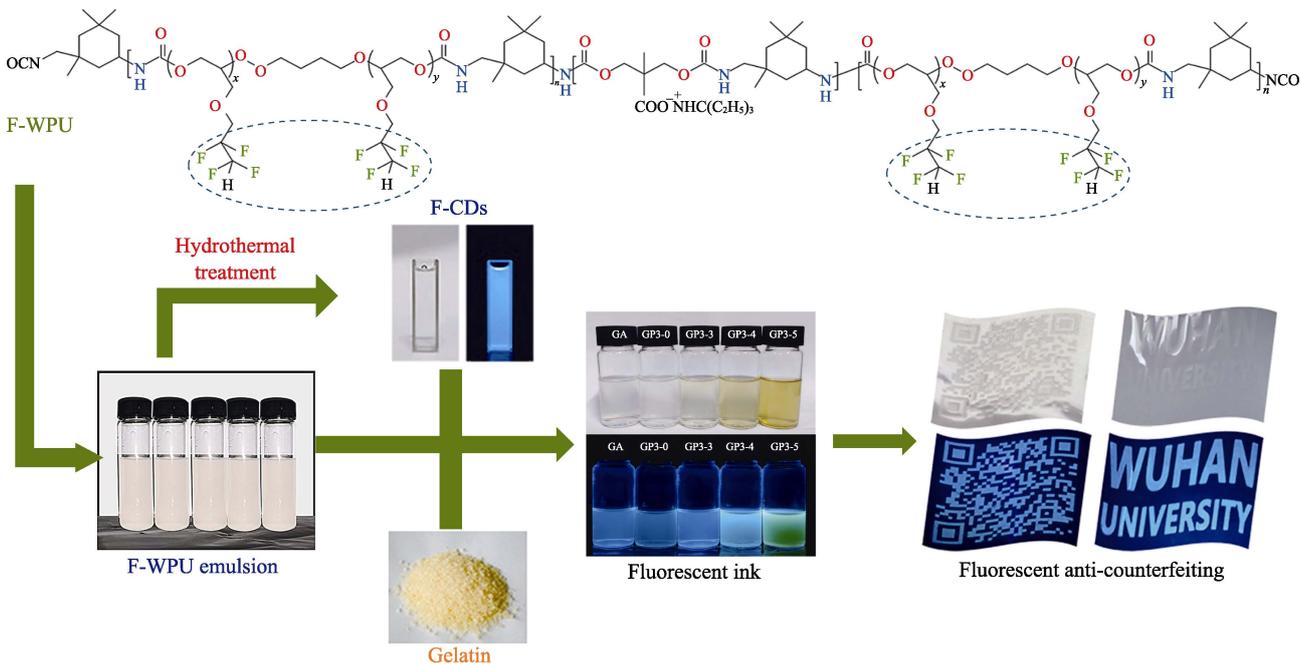


图 4 F-WPU、F-CDs 及荧光防伪油墨的制备过程示意图^[26]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation of F-WPU, F-CDs and fluorescent anti-counterfeiting inks^[26]

相较于短链有机氟, 长链有机氟的链段内摩擦阻力更低, 更容易向表面迁移^[22]。硅的电负性没有氟强, 因此, 主链和侧链有硅链段存在的 WPU 都能展现出良好的性能, 但氟对环境 and 人体有一定危害。WEN 等^[27]为制备无氟的 WPU 涂层, 先将有机硅链段通过共价键链接到 WPU 主链的一端, 接着将六亚甲基二异氰酸酯三聚体 (HDIT) 超声分散到

端羟基有机硅接枝水性聚氨酯 (OH-SWPU) 中, 随后进行滴铸并热固化, 制得无氟抗污 WPU 涂层 (ASWPU), 通过研究对比发现, 有机硅链段位于主链的一端比同时链接到两端或者引入到侧链更有利 (图 5)。这是因为, 未结合的侧链促进了有机硅链段的表面富集, 形成了一个有机硅刷层, 从而提供了优良的液体滑动能力。有机硅先与一段亲水的

烯丙基聚氧乙烯环氧醚 (APEE500) 相连, 再利用 APEE500 上的羟基与 WPU 链接, 这样能有效解决有机硅和 WPU 相容性差的问题。结果表明, 改性的 WPU 表面能显著降低, 并获得了非凡的抗水和抗污性能。

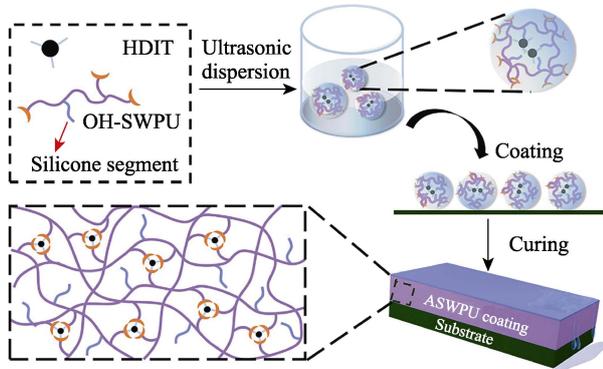


图 5 防污涂料制备示意图^[27]

Fig. 5 Schematic diagram of preparation of anti-smudge coating^[27]

LI 等^[28]先使用全氟辛酸与氨甲基丙二醇反应合成了新的长氟链二醇 (FMPG), 然后将端羟丙基聚硅氧烷与 IPDI 反应, 同时以 FMPG 充当小分子扩链剂, 制备了 WPU, 其具有化学稳定性, 可降低表面能, 从而提高其耐水性、抗污性和表面自洁能力, 分子链两端通过双键封端, 经过交联固化后有利于形成高稳定性的固化膜。

适量引入有机硅和有机氟对 WPU 改性是目前降低 WPU 表面能最有效的方法之一, 且此法能增大微相分离程度, 对 WPU 的结构性能有很大影响。但此法仍存在一些缺点: 首先是强疏水性基团引入到乳液, 会导致粒径有所增大, 粒径分布变宽; 其次是由于有机硅、氟的链段偏软, 它们的引入会削弱 WPU 的机械性能, 因此, 在使用有机硅、氟改性的过程中, 需要控制用量, 在保证改性效果的同时尽可能降低使用量^[29-30]。国内有机硅、氟单体的制备工艺还不成熟, 大多数原料依赖进口, 因此, 需要加强对此类新型单体的研发设计, 同时减少对传统石化行业的依赖, 将研究重心移至生物基类的有机硅、氟单体的研发上。

3.3 丙烯酸酯改性

丙烯酸酯树脂 (PA) 本身具有优异的耐候性、耐水性、耐化学性等。WPU 能与 PA 实现性能互补, 因此, PA 改性可极大地改善 WPU 的性能。PA 改性 WPU 的方法分为物理共混法、乳液聚合法以及互穿网络聚合法 3 种^[31]。

DENG 等^[31]分别使用以上 3 种方法合成了 WPU

丙烯酸酯乳液 (WPUA), 物理共混法是将聚四氢呋喃二醇 (PTMG)、IPDI、DMPA、BDO 混合, 使用溶剂 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAC) 和催化剂 DBTDL, 在 80 °C 下反应制得聚氨酯预聚体, 然后经 TEA 中和后在水中高速分散得到 WPU, 接着将十二烷基硫酸钠 (SDS)、过硫酸钾 (KPS)、二乙烯基苯 (DVB)、丙烯酸丁酯 (BA) 与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 在 75 °C 下反应得到 PA, 最后将 WPU 与 PA 在 25 °C 下搅拌得到 WPUA1; 乳液聚合法是在 WPUA1 中所制得的聚氨酯预聚体的基础上, 加入甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 在 80 °C 下反应完成预聚体封端, 接着降温至 40 °C 加入 MMA 和 BA 降低体系黏度, 然后加入 TEA 中和后在水中高速分散, 最后加入 SDS、KPS、DVB、MMA 和 BA 在 75 °C 下聚合得到 WPUA2; 互穿网络聚合法是在 WPUA1 中所制得的聚氨酯预聚体的基础上, 加入三羟甲基丙烷 (TMP) 在 80 °C 下反应得到具有交联网络的预聚体, 接着降温至 40 °C 加入 MMA 和 BA 降低体系黏度, 然后加入 TEA 中和后在水中高速分散, 随后加入 SDS、DVB、MMA 和 BA 常温搅拌反应, 最后加入 KPS 在 75 °C 下反应得到 WPUA3 (图 6)。随后, 对 3 种乳液所制薄膜的各项性能进行测试, 结果表明, 物理共混法所制得的乳液平均粒径最小, 分布最为集中, 但不能改善 PA 与 WPU 的相容性, 导致改性后 WPU 性能远不及另外两种方法; 互穿网络聚合法和乳液聚合法都涉及到共价键的结合, 因此, PA 与 WPU 之间的相容性较好, 耐水性、力学性能以及热稳定性都得到提高, 其中乳液聚合法对改性后 WPU 的性能提升最为明显。

WANG 等^[32]通过将双键封端的 WPU 与 MMA 乳液聚合的方式制备了 WPUA 乳液, 并以乳液为连接料来制备喷墨油墨, 结果表明, MMA 与 WPU 的聚合反应提升了交联度, 有效增强了分子链之间的作用力, 提高了 WPUA 涂层的耐热性和耐水性。在合成过程中使用少量的十二烷基磺酸钠即可改善乳液对基材的润湿性, 降低水接触角。所制喷墨油墨具有优异的适印性和显色能力。这可能是因为, 水接触角小的喷墨油墨更容易渗透到承印物上, 从而提高印刷质量。

PA 改性 WPU 在提高其耐候性、硬度、涂膜光泽度等方面具有一定优势, 适用于需要高耐久性和装饰性 WPU 的领域。然而, 此法需要平衡各项性能指标, 避免过度改性导致其他性能问题, 如: 因 WPUA 颗粒表面膨胀过大而导致自乳化能力变差。对 PA 改性 WPU 的研究, 特别是在材料结构与性能之间的关系方面还需深入。

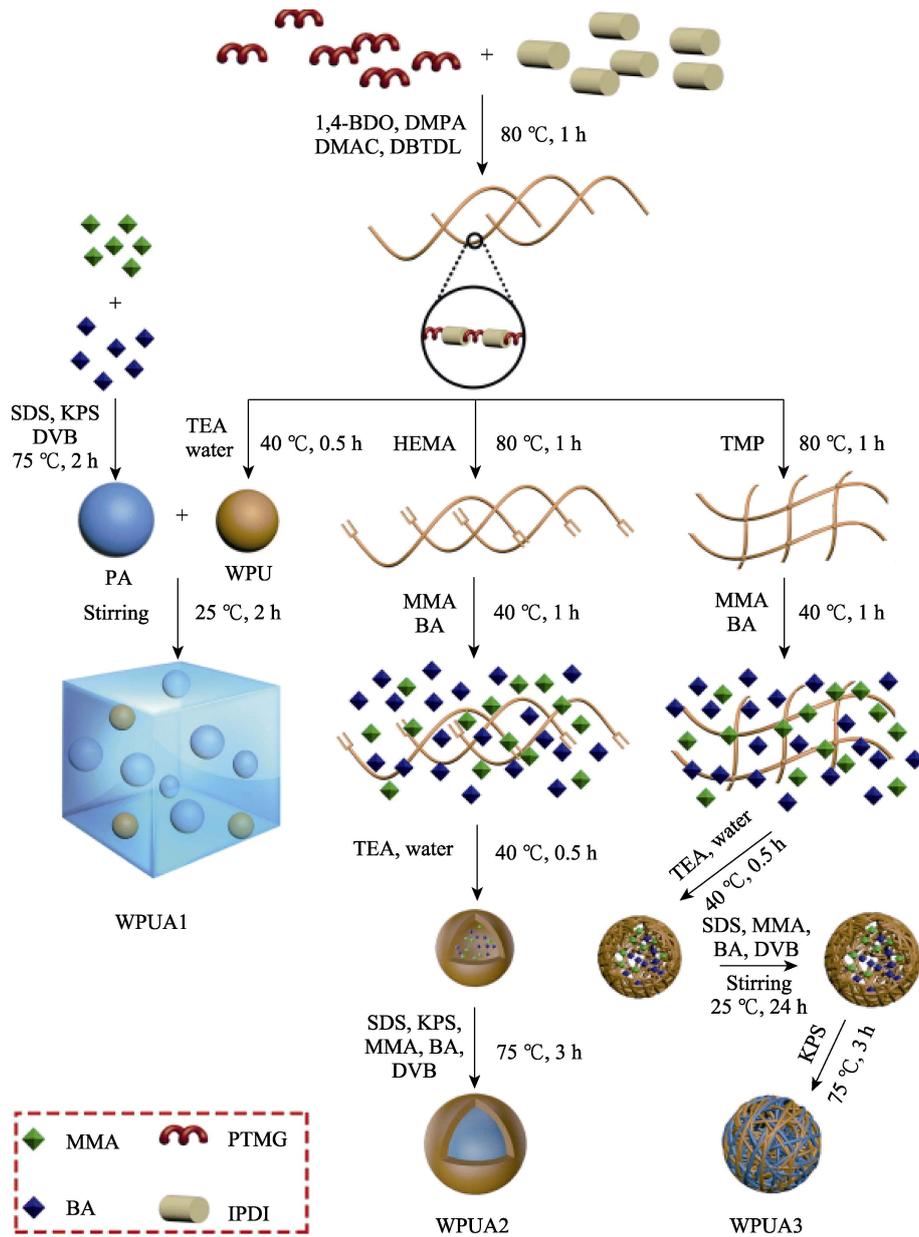


图 6 WPUA 的合成方案^[31]
Fig. 6 Synthesis scheme of WPUA composite lotion^[31]

3.4 环氧树脂改性

环氧树脂 (EP) 是一种耐热、电绝缘、稳定的高分子聚合物, 具有优异的机械强度。EP 通常是由双酚 A 和环氧氯丙烷缩聚而成。大量研究表明, EP 性能可与 WPU 形成互补, 经 EP 改性后的 WPU, 附着力、机械强度、耐水耐溶剂性能都能得到大幅提升^[33-35]。

EP 改性以单组分改性为主, 早期多使用物理共混法, 以 WPU 为壳、EP 为核形成核-壳结构。此法操作简便, 改性效果明显, 但由于 EP 和 WPU 没有共价键结合, 体系不太稳定。后来, EP 改性多以接枝共聚法和环氧开环法为主, 前者通过仲羟基与异氰酸根反应, 后者通过开环形成端羟基与异氰酸根反应, 这两种方法的相似之处是 EP 和 WPU 两者之

间通过共价键结合, 都能形成较为稳定的网状结构, WPU 的力学性能和耐水性能均得到改善^[36]。

CHENG 等^[37]通过采用 EP 与胺类固化剂反应诱导相分离的方式, 制备了尺寸仅有几微米且多分散性系数 (PDI) 相对较低的球形 EP 微球 (EMs), 随后通过将 IPDI、PPG2000、DMPA 与 BDO 反应, 冷却后加入 TEA 中和, 然后在水中高速分散得到 WPU, 再通过加入 EMs 到 WPU 中反应得到 WPU/EMs 分散体 (图 7)。由于微球上富含羟基, 可作为扩链剂接入到 WPU 大分子链段中, 热固性的 EP 与热塑性的 WPU 相结合, 弥补了彼此的不足, WPU 保持原有刚度的同时提升了韧性, 热稳定性也得到了大幅提升。

EP 改性 WPU 在油墨领域的应用报道较少, 主

要原因在于，一方面，EP 改性 WPU 平均粒径相对较大，限制了其在高精度喷墨油墨中的应用；另一

方面，相较于 WPU，EP 改性 WPU 干燥时间更长，这会降低印刷生产效率。

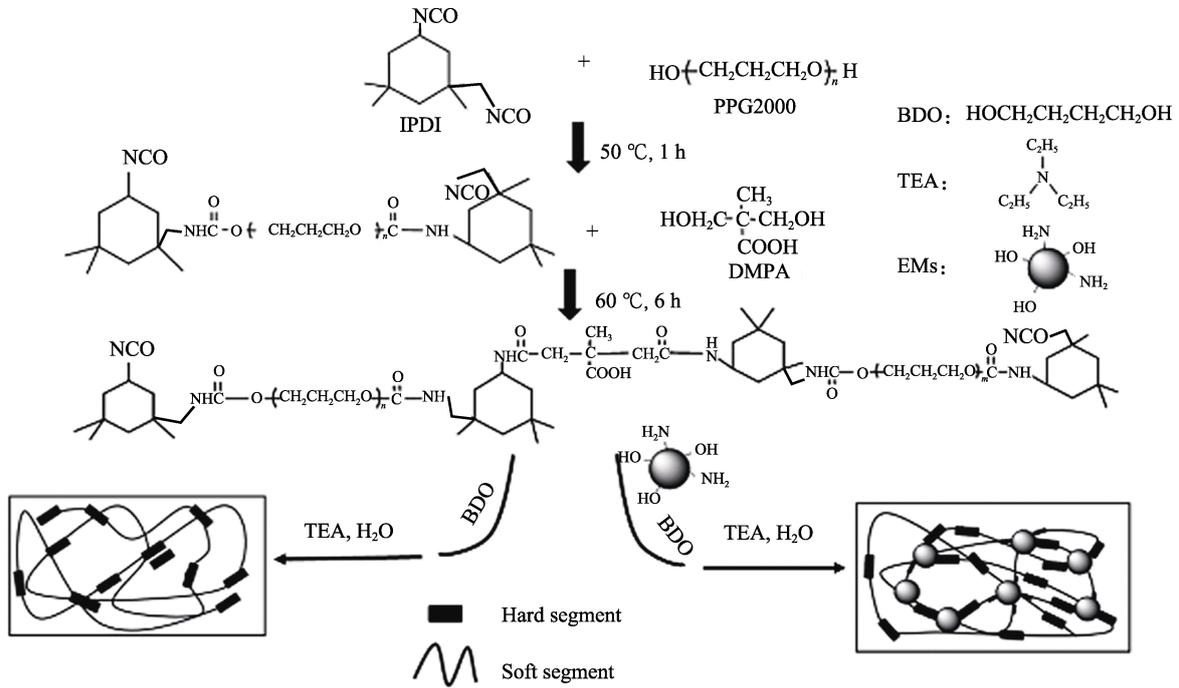


图 7 WPU 和 WPU/EMs 复合材料的合成过程示意图^[37]
 Fig. 7 Schematic diagram of synthetic process of WPU and WPU/EMs composites^[37]

3.5 纳米材料改性

纳米材料是指其结构单元尺寸在 1~100 nm 的纳米级结构材料，纳米材料改性 WPU，可以较大幅度地提升其耐水性、硬度、黏附性等，同时能根据实际需求，赋予 WPU 阻燃性、自修复性、抗菌防腐性、抗辐射性等。纳米改性 WPU 常用方法有原位聚合法、共混法、插层复合法、溶胶-凝胶

法^[38]。

为解决二氧化钛混合能力差而引发团聚的问题，WANG 等^[39]通过使用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷（APS）接枝到二氧化钛表面进行表面改性制备了氨基改性二氧化钛（图 8），从而赋予二氧化钛表面大量的氨基，再将改性的二氧化钛作为扩链剂原位聚合制备了 WPUA。

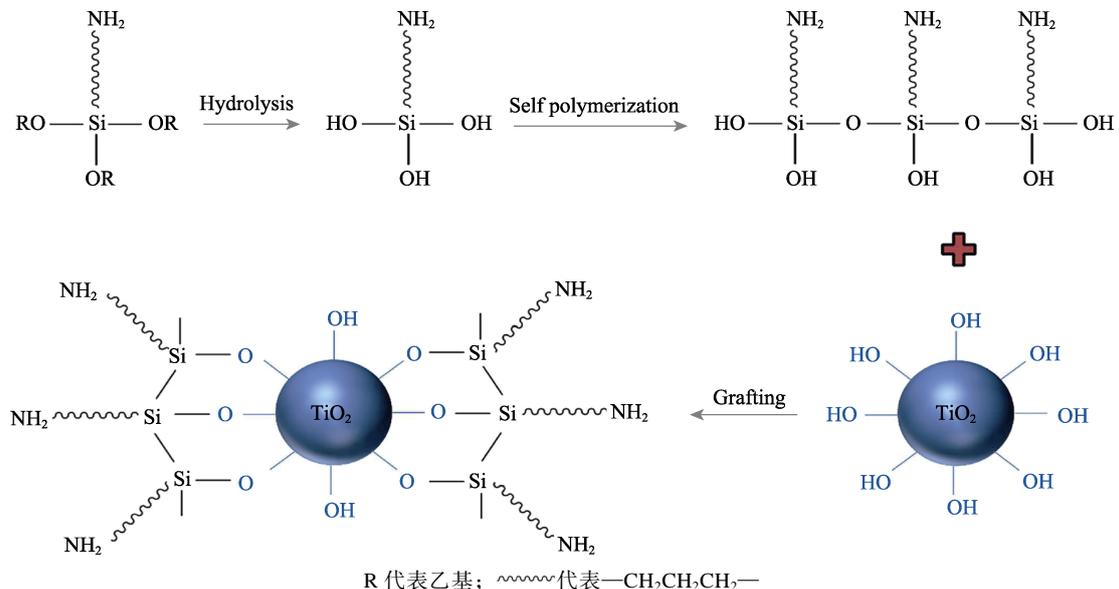


图 8 氨基改性二氧化钛的制备过程示意图^[39]
 Fig. 8 Schematic diagram of preparation process of amino-modified titanium dioxide^[39]

结果表明, 二氧化钛颗粒的分散稳定性和在膜中的锚固牢度得到了明显提高, WPUA 还能在蓝光下实现固化, 可应用于基于蓝光固化的数字喷墨印刷。喷墨印刷要求油墨需要拥有优良的触变性, 当油墨涂覆到基材上时黏度会下降, 到达基材上一定时间后黏度恢复到初始值, 此时间被称为重建时间, 重建时间的长短能反映出触变性的强弱, 重建时间越短, 触变性越弱, 油墨的印刷质量越好^[40]。

ZHANG 等^[40]先通过三步法合成了超支化 WPUA (HBWPUA), 再通过溶胶-凝胶法制备了 HBWPUA/SiO₂ 纳米复合材料。结果表明, 纳米 SiO₂ 的引入提高了固化膜的硬度、耐磨性、耐热性以及黏附性。当 SiO₂ 质量分数为 4% 时, HBWPUA/SiO₂ 膜的表面张力最小, 水接触角最大, 此时膜的润湿性和疏水性最佳。将 HBWPUA/SiO₂ 作为黏结剂配制油墨, 当黏结剂和染料质量分数分别为 70% 和 14% 时, 油墨的零剪切黏度最低、无穷大剪切黏度最高, 说明此时重建时间最短, 油墨触变性最弱。

XIANG 等^[41]将疏水的油酸 (OA) 覆盖在镧系掺杂的上转换纳米颗粒 (OA-UCNPs) 上, 室温下通过配体交换转化为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 覆盖的 UCNPs (PVP-UCNPs), 然后将其与 WPU 进行共混, 最后将制成的油墨涂在皮革基底上以获得隐形防伪标签油墨涂层 (ACLs, 图 9)。结果表明, PVP-UCNPs 与 WPU 具有很好的相容性, 同时在 500 次的磨损循环中, 未观察到纳米颗粒的脱落, 表明所制备的油墨黏附力很强, 在 808 nm 不可见的低能量近红外 (NIR) 照明下, 标签发出绿光, 能够用肉眼捕捉, 实现皮革产品的防伪功能, 并且与紫外线相比, NIR 作为光源, 能降低能耗。

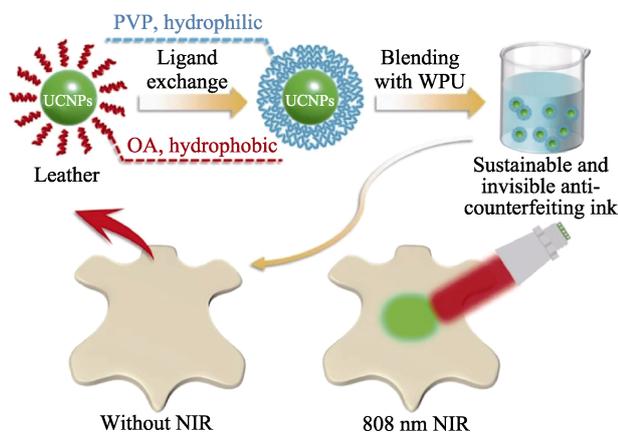


图 9 ACLs 的制备过程示意图及其在皮革防伪涂层中的应用^[41]

Fig. 9 Schematic diagram of preparation process of ACLs and their application in leather anti-counterfeiting coatings^[41]

纳米材料制备工艺较为简单, 成本低、原料来

源广泛, 尤其重要的是其性能优异。纳米材料改性作为一种高效的 WPU 改性方法, 具有广阔的应用前景和巨大的市场潜力。通过不断的技术创新和材料优化, 改善纳米材料的分散性与界面相容性, 纳米材料未来定会在油墨印刷领域发挥重要作用, 同时需要关注其环境和健康安全, 确保其可持续发展。

3.6 生物质材料改性

生物质材料可再生、价格低廉、资源丰富, 能赋予 WPU 优异的性能。常用的生物质材料有: 含有大量不饱和键、羟基的植物油 (如蓖麻油、亚麻油、桐油等) 和糖类天然化合物 (如淀粉、纤维素、木质素、葡萄糖等)。随着近年来对生物质改性的不断探索, 越来越多的生物质 (如酵素、胶原蛋白等) 得以利用。

通过混合具有不同性能的聚合物来构建半互穿聚合物网络 (Semi-IPN) 的生物基复合分散体、薄膜。ZHANG 等^[42]将羧甲基壳聚糖粉末 (CA) 溶于水中得到 CA 溶液, 然后将 CA 溶液通过高速搅拌分散到 WPU 中制得 WPU/CA 分散体, 最后将 WPU/CA 分散体倒入玻璃模具中, 在 60 °C 下干燥 24 h, 得到 WPU/CA 复合膜, 并根据最终 WPU/CA 复合膜中 CA 的质量分数 (0、2.5%、5.0%、7.5%、10.0、100.0%) 分别标记为 WCA-0、WCA-2.5、WCA-5、WCA-7.5、WCA-10、WCA-100 (图 10)。结果发现, 所制备的 WPU 复合分散体稳定性增加, 由于引入 CA 而建立的半互穿网络结构与新氢键的形成增加了硬段含量, 交联密度从 WCA-0 的 11.97 mol/m³ 增到 WCA-10 的 178.67 mol/m³, 同时其拉伸强度、硬度也得到提升。

目前, 木质纤维素生物质在生物质材料研究领域非常活跃, 其包括纤维素、半纤维素以及木质素。其中木质素单体改性 WPU 体系主要通过 3 种形式 (图 11) 实现: 一是木质素直接作为聚合物多元醇与多异氰酸酯反应; 二是通过溶剂分馏后获得所需相对分子质量的木质素小分子; 三是对木质素进行化学改性赋予其特殊的官能团, 克服羟基的空间约束, 提高反应活性^[43-44]。

LAI 等^[45]将工业木质素作为多元醇结构, 通过反应将木质素引入到 WPU 分子链中, 解决了只通过简单的物理共混改性存在明显的相界面而导致力学性能削弱的问题, 木质素的引入提高了 WPU 薄膜的热稳定性和力学性能。同时, 由于木质素中含有大量的芳环, 具有一定的紫外吸收特性, 木质素改性的 WPU 具有一定的抗紫外老化性能, 刚性结构的苯丙烷芳香环还能显著提高 WPU 膜的拉伸强度和耐水性。

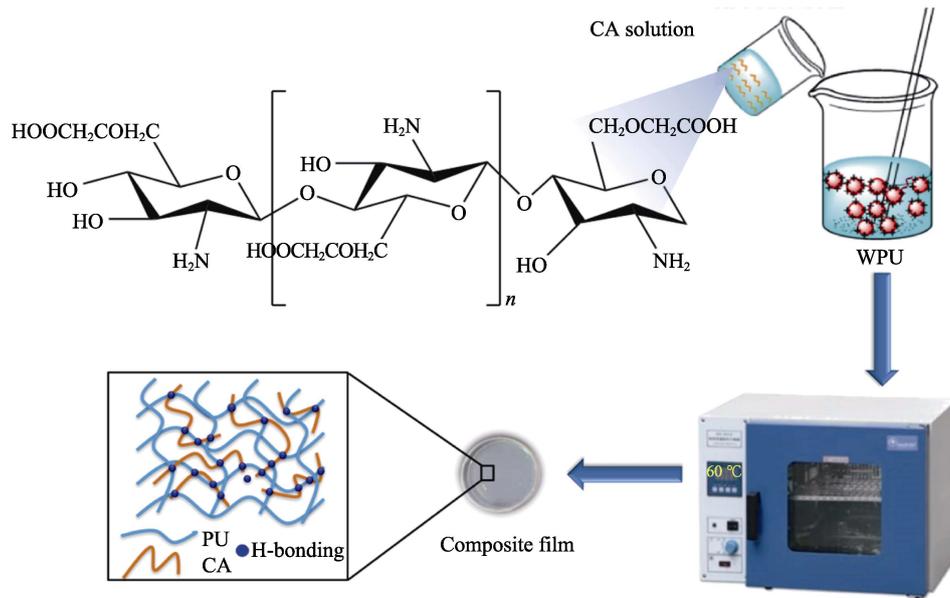


图 10 WPU/CA 复合薄膜的合成路线示意图^[42]

Fig. 10 Schematic diagram of synthesis route of WPU/CA composite films^[42]

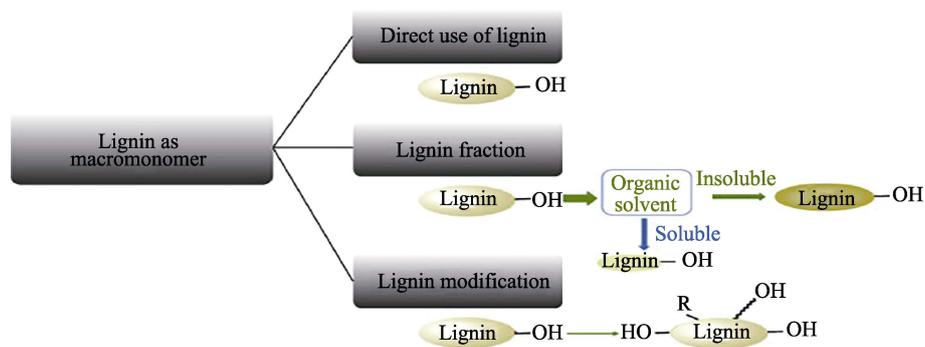


图 11 木质素单体改性 WPU 体系的方案^[43]

Fig. 11 Scheme of lignin monomer modified polyurethane system^[43]

在 WPU 合成中,使用生物质单体代替传统单体,在一定程度上能降低生产成本,提高 WPU 材料的生物降解性,但需要考虑过量生物单体会对力学性能造成削弱,而且过高的生物降解性也不利于油墨的实际应用。另外,生物质材料一般是相对分子质量较高的材料,需要考虑生物质材料的引入对油墨粒径、黏度等的影响。生物质改性 WPU 具有较好的可持续性和环保性,代表了绿色环保材料研究的发展趋势。在当前全球关注环保和可持续发展的大背景下,生物基改性 WPU 具有广阔的市场前景和应用潜力。但目前生物质改性的 WPU 用于油墨连接料的研究还较少,技术难度较高。

3.7 超支化改性

超支化 WPU (HWPU) 是一种具有高度支化立体结构的 WPU,其末端带有许多官能团,容易进行功能化改性,同时具备超支化聚合物低黏度、高溶解、耐水以及良好相容性等优良特性。采用超支化改性能有效弥补 WPU 在耐热性能、力学性能等方面的不足^[46-47]。目前,合成 HWPU 的方法有双单体

合成法、偶合单体合成法、加核合成法、超支化聚合物 (HP) 接枝合成法以及准一步合成法^[48]。

ZHANG 等^[49]以第二代端羟基超支化聚酯 (HB-20) 为核心,将全氟辛烷乙醇 (PFOE)、单羟基聚氧乙烯醚 (MPEG)、正十八醇 (C18) 接枝到外围,与 IPDI 偶联制备四星超支化聚合物 (SHPs),分别为 HB-g-PFOE、HB-g-MPEG/PFOE 与 HB-g-C18,然后将其与 PTMG、DMPA、EDA 引入到 WPU 链段中,经 TEA 中和、在水中分散后制备了 SHPs 改性的 WPU (FWPU, 图 12)。结果表明,星型超支化结构的引入容易实现薄膜材料的功能化,与单纯线型含氟链段相比,星型超支化结构单元更容易向表面迁移富集,硬段有序排列,同时增加了氟元素的利用率,提高了 WPU 的力学性能、耐水性及耐油性。目前,HWPU 油墨主要用于 3D 打印领域,固化后的 3D 油墨中含有密集支化交联结构,能很好地支撑多层打印。直接墨水书写打印 (DIW) 作为一种新型 3D 打印制造技术,可以突破其他 3D 打印技术的局限性。因为 DIW 所用油墨必须能够在

挤出过程中降低其黏度(剪切变稀), 随后又能快速恢复以维持 3D 复杂结构, 支持多层而不塌陷, 简

言之, 3D 打印对油墨黏度和力学性能有着较高的要求, HWPU 的特点恰好与之匹配^[50]。

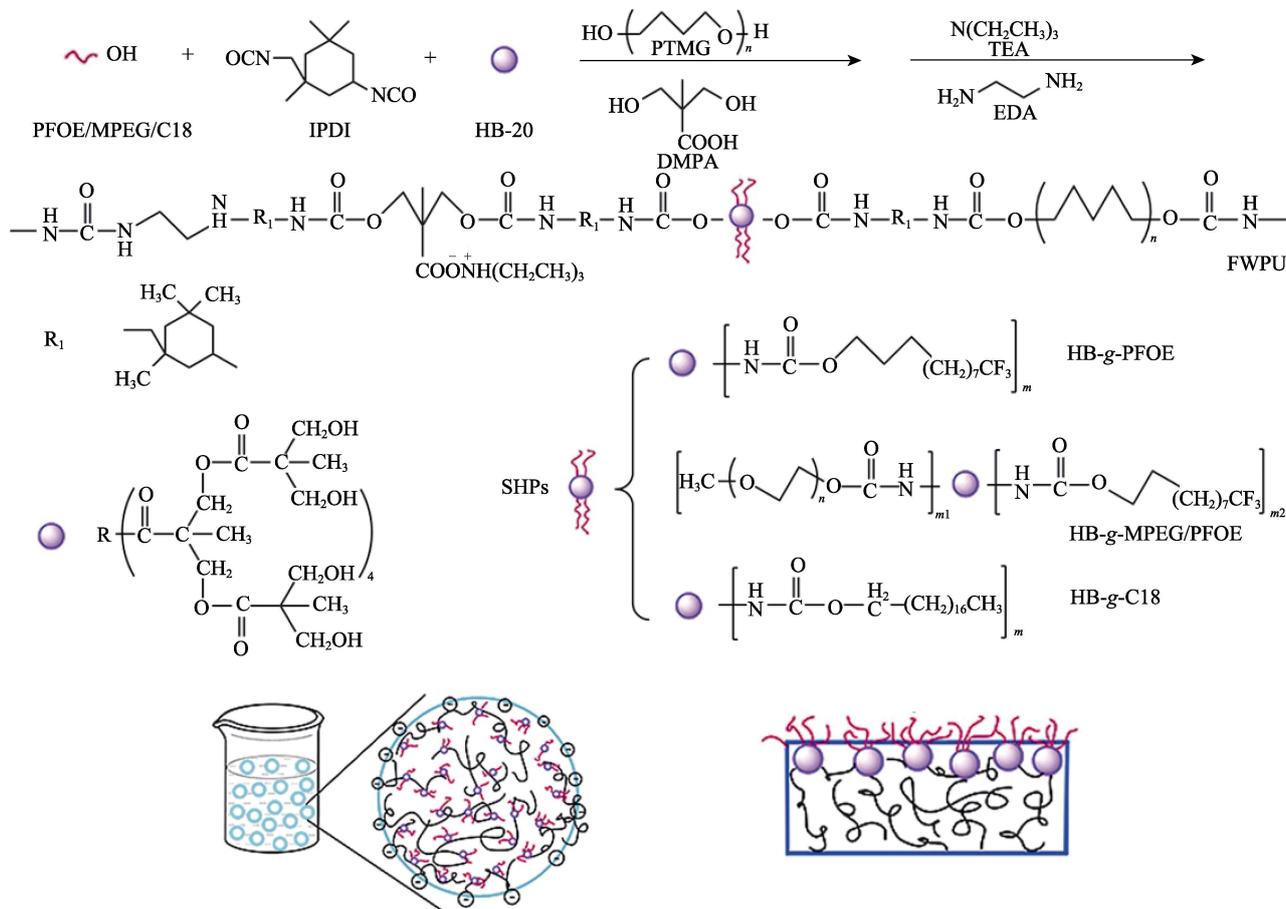


图 12 FWPU 制备流程示意图^[49]

Fig. 12 Schematic diagram of preparation process of FWPU^[49]

超支化改性 WPU 通过引入独特的超支化结构, 显著提升了传统 WPU 的性能, 改性后的 WPU 具有的低黏度和高溶解性特点有助于提高油墨的流畅性和均匀性, 从而获得更清晰、更亮丽的印刷效果; 同时, 其增强的机械性能和热稳定性为印刷品提供了更好的耐用性和抗环境影响能力。但超支化改性由于技术上的限制, 目前在喷墨数码印花领域还处在起始阶段, 同时也面临精确合成控制、分散性优化和环境健康安全评估等挑战, 需要通过跨学科研究和技术创新来迎接上述挑战, 以实现其实际应用。

3.8 点击化学改性

点击化学是由 2001 年和 2022 年的两次诺贝尔化学奖得主 SHARPLESS 提出的一种高效率和选择性的新型化学反应, 它的发现是有机合成领域的一次重大革新^[51]。通过合理的原料选择与反应设计, 能快速建立稳固的碳-杂原子键, 使通过传统有机合成技术无法合成的有机物被合成出来。点击化学反应类型主要有双键加成反应、环加成反应(1,3-偶极环加成和 Diels-Alder 环加成)、亲核开环反应、非羧醛基的缩合反应(图 13)^[52]。

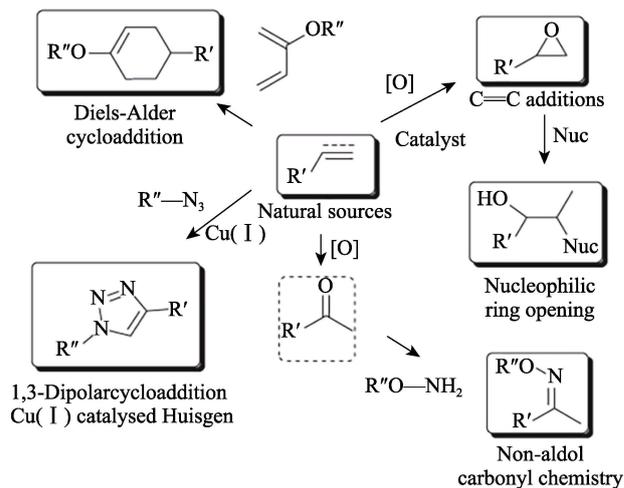


图 13 点击化学的反应类型^[52]

Fig. 13 Reaction types of click chemistry^[52]

由炔烃和叠氮化物在铜基催化剂催化作用下发生的环加成反应是最经典的点击反应, 也被称为点击化学的鼻祖。WPU 的结构与性能极具设计性, 点击化学的出现让其结构设计更加丰富和高效。

邹涛等^[53]先通过实验设计将 2,2-双(溴甲基)-

1,3-丙二醇与叠氮化钠(NaN_3)反应合成了 2,2-双(叠氮甲基)丙烷-1,3-二醇 (DAzA), 接着 1,1,3,3-四甲基胍 (TMG) 与 3-溴丙炔反应合成 2-炔丙基-1,1,3,3-四甲基胍 (TMG-AI)。然后通过 IPDI、BDO、二羟甲基丁酸 (DMBA) 与聚酯多元醇 (N210) 反应合成 WPU, 同时将 DAzA 作为小分子二醇扩链剂先引入到 WPU 的分子链中, 得到含叠氮官能团的 WPU (WPU- N_3), 接着加入 TMG-AI 在 CuBr 的催化作用下, 引发炔烃与叠氮基团的反应, 将胍基成功链接到 WPU 分子链的侧链上, 获得具有抗菌功能的 WPU (WPU-TMG, 图 14)。WPU 涂层因为胍基的引入具备了一定的抗菌性能, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的灭菌效果显著, 并且由于分子链中形成

了刚性的三唑环, 因此其热稳定性也得到了提高。

DING 等^[54]发现, 将纳米材料引入 WPU 中, 不仅能改善 WPU 的耐水性、热稳定性等, 还能赋予 WPU 屏蔽紫外线 (UV)、隔热、导电等特殊性能。通过向 WPU 分子链中添加甲基丙烯酸羟乙酯和季戊四醇三丙烯酸酯引入双键, 双键再与 3-巯基丙基三乙氧基硅烷中的一 SH 发生点击化学反应, 接入到 WPU 分子链中, 最后将其与纳米 SiO_2 的羟基相互作用制备了 WPU 纳米 SiO_2 复合材料 (WPUS)。其链段中形成了疏水性的 Si—O—Si 交联网络结构, 避免了复杂的纳米 SiO_2 改性流程, 由于硅交联网络的形成, WPU 的力学性能、耐水性、热稳定性得到了显著提升。

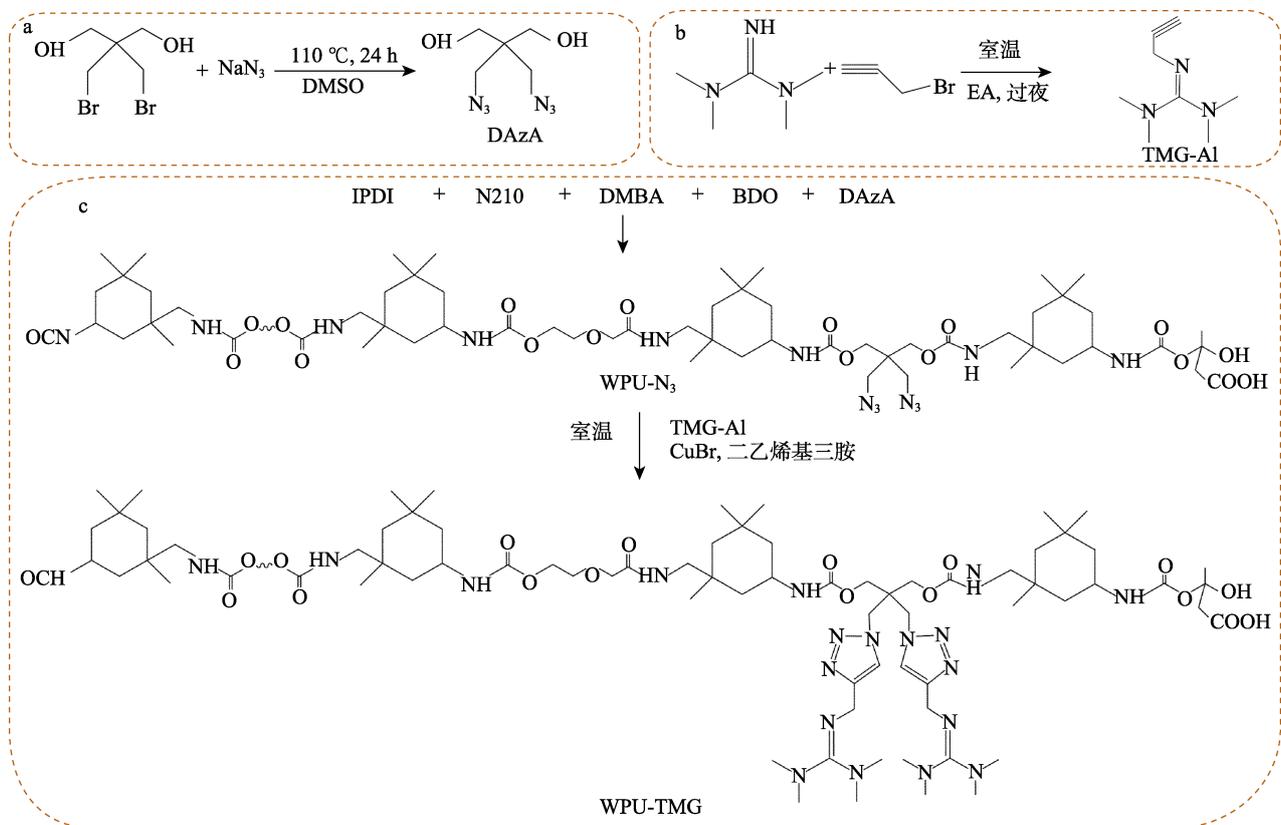


图 14 DAzA (a)、TMG-AI (b) 及预聚体 (c) 的合成路线示意图^[53]

Fig. 14 Schematic diagram of synthesis routes of DAzA (a), TMG-AI (b) and prepolymers (c)^[53]

点击化学作为一种新兴的合成方法, 在 WPU 改性中展现出巨大的潜力。通过点击化学反应引入功能基团可以赋予 WPU 新的性能和应用特性, 如抗菌性等。然而, 点击化学改性 WPU 仍存在一些挑战, 如反应条件的优化、副产物的控制、可持续性等, 这些都需进一步研究和改进。

3.9 封端改性

数码喷墨打印在平面印刷和纺织印花领域得到广泛应用。由于数码打印机的喷头孔径非常小且造价高昂, 因此, 所用打印油墨必须具有很好的稳定性, 以防堵塞喷头^[55]。WPU 作为油墨连接料, 其分

子链上的异氰酸酯基团能很好地与纸张或织物纤维上的羟基反应, 提升油墨与基底的黏附强度, 但异氰酸酯基团本身非常活泼, 能与水发生副反应, 因此容易在储存或运输过程中消耗。通过将异氰酸酯基团先封闭起来, 提升其在运输与储存过程中的稳定性, 然后在合适的条件下解封, 并与纤维羟基反应。常用的封端剂有亚硫酸氢钠、酮肟类化合物、内酰胺类化合物、苯酚、胺类化合物等^[56-57]。

YIN 等^[58]通过采用封端剂 3,5-二甲基吡唑 (DMP) 与 IPDI、聚己二酸乙二醇酯 2000 (PEA2000)、DMPA 等原料反应, 成功制备了封端

的 WPU (BWPU_s, 图 15)。结果表明, BWPU_s 的异氰酸酯基团的封端率 >35% 时, 所制得的 BWPU_s 油墨性能稳定, 同时油墨的黏度降低, 不易堵塞喷

头。130~140 °C 的解封温度既不会使纤维基材炭化, 还能提高与基材、颜料的色牢度, 能提供喷墨的流畅性。

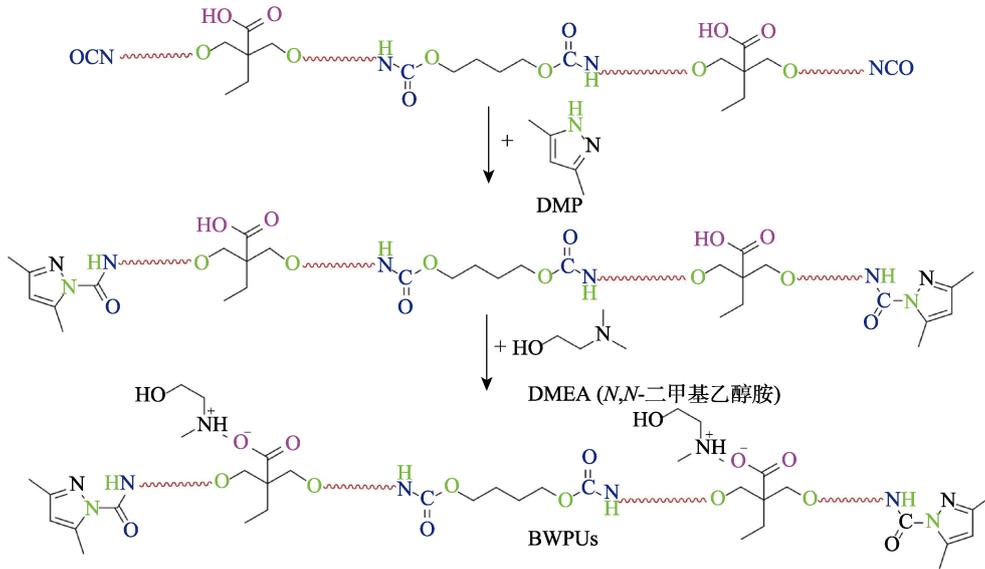


图 15 BWPU_s 的反应过程示意图^[58]

Fig. 15 Schematic diagram of reaction process of BWPU_s^[58]

MAO 等^[59]通过将 IPDI、聚乙二醇 (PEG)、DMPA 和二乙醇胺反应合成支化型的 WPU, 接着采用亚硫酸氢钠和 TEA 进行封端, 成功制备了封端支化的 WPU 油墨 (BBPU_s, 图 16)。结果表明, 封闭

的异氰酸酯基团在 85 °C 就能解封, 此解封温度不会对织物本身造成破坏, 解封后的异氰酸酯基团与纤维上的羟基反应形成网状结构膜, 防止颜料从织物上脱落, 显著提高了印花在织物上的牢度。

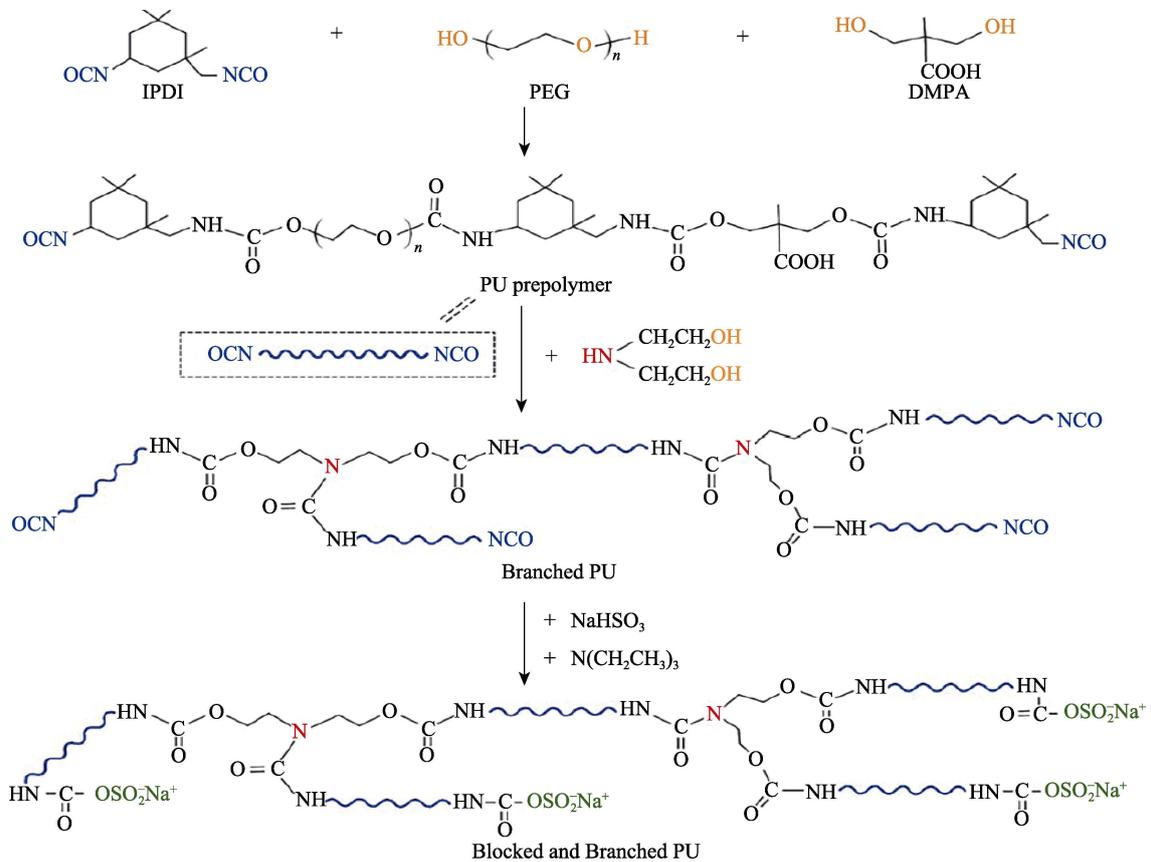


图 16 BBPU_s 的合成工艺过程示意图^[59]

Fig. 16 Schematic diagram of synthesis process of BBPU_s^[59]

虽然封端的 WPU 油墨连接料能有效降低油墨黏度、减少异氰酸酯基团的消耗以及提高油墨的储存稳定性,但此法仍具有一定的局限性:首先是封闭剂的选取,需要保证其无毒或低毒,又或者其能在油墨印刷时反应消耗掉,以防解封出来的封闭剂对人体造成危害;其次要根据基材的特性选取合适的封闭剂,以免解封温度过高而对基材造成损坏。

4 结束语与展望

WPU 作为一种水分散型环保材料,具有低 VOCs 含量、安全不易燃、结构可设计性强等优点,相较于传统的溶剂型聚氨酯,WPU 在耐水性、力学性能以及机械性能等方面尚有欠缺,因此,需要通过不同的改性方法来优化 WPU 的性能,使其可以媲美溶剂型聚氨酯的性能。不同的改性方式具有不同的优缺点,需要根据实际的应用场景来进行选择。WPU 喷墨油墨连接料的未来发展趋势如下:

(1) 复合改性。单一的改性方式一般很难兼顾 WPU 的各方面性能需求,往往需要通过使用多种改性方式,即复合改性,才能达到理想的效果。

(2) 生物基原料。生物基 WPU 成为国内外的研究热点之一,通过研发新型的生物基原料来替代化石原料,可以降低碳排放。

(3) 功能化。现代有机合成足以支撑更多新型功能化的 WPU 单体的合成,可以赋予 WPU 越来越多的新功能。

(4) 高固低黏。高固低黏的 WPU 能有效提高反应设备的空间利用率,降低产品的运输成本及应用能耗。

中国一直致力于环境保护和可持续发展,通过发布《关于推进印刷业绿色化发展的意见》和印刷业“十三五”、“十四五”发展规划,积极推广水性油墨和水性涂料的使用,为 WPU 喷墨油墨连接料的发展创造了机遇。同时,随着人们环保意识的提升和印刷技术的不断提高,对环保型油墨的需求逐渐增长,这也进一步加剧了水性油墨市场的竞争,吸引了国内外企业的参与。因此,除了确保产品质量外,还需关注价格的竞争力。尽管水性油墨具有环保和可持续发展的优势,但在市场推广方面仍面临挑战。因此,加强用户技术培训和市场教育、提升用户对水性油墨的认知和接受度也至关重要。

参考文献:

[1] KOU R J (寇柔娟). Development of ultraviolet light curing water-based ink[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology (西安理工大学), 2019.

[2] LEI L (雷亮). Research on the preparation and properties of waterborne polyurethane ink binder used for the plastic film printing[D].

Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2015.

[3] YANG Z H (杨智慧), YAN X W (严曦雯), CUI X (崔香). Preparation and properties of waterborne polyurethane ink linker with low viscosity[J]. Plastic Technology (塑料科技), 2022, 50(12): 6-10.

[4] ZHANG M G (张明光). Synthesis, modification and properties of waterborne polyurethane ink binder[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2020.

[5] YU X H (俞宪和), HU Y Q (胡亚琴), HU X P (胡小萍). Waterborne polyurethane ink leads the new trend of environmental protection in food packaging printing[J]. Chemical Management (化工管理), 2016(32): 296-297, 299.

[6] ABDELAZIZ M, IBRAHIM M, ABDEL-MESSIH M, *et al.* Vivid application of polyurethane as dispersants for solvent based inkjet ink[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 148: 105875.

[7] HOU Q (侯倩), CHEN J (陈君). Research on inkjet printing technology and its application in electronic device products[J]. Technology Innovation and Application (科技创新与应用), 2016(4): 80.

[8] ZHOU X (周兴). Preparation, properties and modification of UV-curable waterborne polyurethane acrylate[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.

[9] ZHANG X J (张晓静). Preparation and properties of silicone modified waterborne polyurethane[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2021.

[10] LYU C Z (吕春作). Performance of the water-based inkjet ink[D]. Jinan: Qilu University of Technology (齐鲁工业大学), 2015.

[11] ZENG L H (曾龙华), ZENG Z Y (曾昭昀), LIU Z W (刘正伟), *et al.* Research on environmentally friendly waterborne polyurethane inks[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2022, 49(6): 102-103, 198.

[12] TIAN Z (田振). Preparation of modified water-based polyurethane and its application in water-based ink[D]. Hefei: Anhui University (安徽大学), 2021.

[13] DING L Y (丁李钰), HUANG Y P (黄毅萍), BAO J J (鲍俊杰), *et al.* Effect of long alkyl side chain on adhesion of waterborne polyurethane on non-polar substrate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(2): 424-429.

[14] LI X (李鑫). Preparation and properties of waterborne polyurethane ink binder[D]. Changchun: Changchun University of Technology (长春工业大学), 2023.

[15] HU T (胡涛). Preparation and printability of waterborne polyurethane plastic printing ink[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology (湖南工业大学), 2022.

[16] SUN G Q (孙国强), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation and properties of internal crosslinking self-matting waterborne polyurethane resin[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2023, 44(7): 151-158.

[17] HIROSHI K, TSUTOMU T, SUMIYO S, *et al.* Aqueous polyurethane resin, water-based ink and pigment dispersion: JP4449043B2[P]. 2008-05-01.

[18] YANG Z H, CUI X. Effect of chain extenders with different functionalities on the properties of single-component waterborne polyurethane ink binders[J]. RSC Advances, 2022, 12(26): 16696-16705.

[19] KWON Y R, KIM H C, MOON S K, *et al.* Facile preparation and characterization of low-gloss waterborne polyurethane coatings using amine-based chain extenders[J]. Polymer International, 2022, 72(1): 54-60.

[20] XU Y (徐杨), WANG H F (王海峰), YANG W W (杨维维), *et al.* Synthesis and application of polyamine internal crosslinking waterborne polyurethane[J]. Printing and Dyeing (印染), 2023, 49(1): 7-11.

[21] FAN R X (范仁祥), CHEN D D (陈丁丁), LI J J (李嘉晋), *et al.* Macromolecular post-chain extension study of TDI-based waterborne polyurethane dispersions with ethylene diamine[J]. CIESC Journal

- (化工学报), 2017, 68(3): 1247-1252.
- [22] WEN J T, SUN Z, FAN H J, *et al.* Synthesis and characterization of a novel fluorinated waterborne polyurethane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 291-300.
- [23] ZHENG G K, LU M, RUI X P. The effect of polyether functional polydimethylsiloxane on surface and thermal properties of waterborne polyurethane[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 399: 272-281.
- [24] LIANG X Y (梁旭阳), ZHAO Y (赵宇), HE X F (何雪飞), *et al.* Properties of different siloxane modified waterborne polyurethane latex films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2268-2276.
- [25] ZHU J X (朱建新), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation and properties of silicone-containing waterborne polyurethane grafted with organic fluorine[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 512-517.
- [26] ZHANG W S, ZHANG T, DENG Y J, *et al.* Environmentally friendly gelatin-based ink with durability on low surface energy substrates for anti-counterfeiting printing[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 362: 132518.
- [27] WEN J T, SUN Z, ZHU F L, *et al.* Construction of a fluorine-free anti-smudge waterborne polyurethane coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 174: 107254.
- [28] LI H F, ZHOU Y M, HE M, *et al.* Preparation and characterization of UV-curable fluorine-silicon block urethane acrylates for application in release films[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129: 171-177.
- [29] ZHENG G K (郑桂凯), LU M (陆明), RUI X P (芮小平). Progress in fluorinated and siliconated waterborne polyurethane[J]. *Coating Industry (涂料工业)*, 2018, 48(7): 79-87.
- [30] ZHANG X J, CAI Y Q, ZHANG X W, *et al.* Synthesis and characterization of eugenol-based silicone modified waterborne polyurethane with excellent properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(22): e50515.
- [31] DENG Y J, ZHOU C, ZHANG Q X, *et al.* Structure and performance of waterborne polyurethane-acrylate composite emulsions for industrial coatings: Effect of preparation methods[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2020, 298(2): 139-149.
- [32] WANG X, WU J M, CHU F Q, *et al.* Preparation of polyurethane/acrylate composite emulsion for inkjet printing[J]. *Coatings*, 2022, 12(8): 1081.
- [33] HAO J (郝静). Research on the synthesis and properties of epoxy resin modified waterborne polyurethane[J]. *Chemistry and Adhesion (化学与粘合)*, 2023, 45(3): 202-204.
- [34] DENG J R (邓剑如), JIANG W S (江维胜), LIU F B (刘芳波), *et al.* Study on synthesis of block copolymerized polyurethane/epoxy resin waterborne resins[J]. *Journal of Hunan University (湖南大学学报)*, 2019, 46(6): 56-61.
- [35] ZHENG Y (郑禹), HU P (胡萍), ZHANG X (张信), *et al.* Study on synthesis and influence factors of waterborne polyurethane modified by epoxy resin[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 2018, 49(10): 10211-10215.
- [36] ZHANG X (张翔), SHANG Y D (尚玉栋), HE J P (贺江平), *et al.* Research progress of waterborne polyurethane modified by epoxy resin[J]. *Knitting Industry (针织工业)*, 2022(10): 23-27.
- [37] CHENG L M, ZHU N Q, NI Z B, *et al.* Enhancing the mechanical and thermal properties of waterborne polyurethane composites with thermoset epoxy resin microspheres[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(23): 9896-9902.
- [38] HAO J (郝静). Study on the applications of silane coupling agent in nano-material modified waterborne polyurethane[J]. *Shanxi Chemical Industry (山西化工)*, 2023, 43(1): 29-31.
- [39] WANG C L, YAN K, LUO X, *et al.* Preparation of polyurethane acrylate-based titanium dioxide pigment and its use in blue light-curable ink[J]. *Coloration Technology*, 2021, 137(4): 348-360.
- [40] ZHANG J Y, XU H P, HU L, *et al.* Novel waterborne UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/silica with good printability and rheological properties applicable to flexographic ink[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(11): 7546-7558.
- [41] XIANG J, LIN J X, WANG Z H, *et al.* Sustainable and invisible anti-counterfeiting inks based on waterborne polyurethane and upconversion nanoparticles for leather products[J]. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2021, 3(1): 33.
- [42] ZHANG W B, DENG H H, XIA L J, *et al.* Semi-interpenetrating polymer networks prepared from castor oil-based waterborne polyurethanes and carboxymethyl chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 117507.
- [43] LI H, LIANG Y, LI P C, *et al.* Conversion of biomass lignin to high-value polyurethane: A review[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2020, 5(3): 163-179.
- [44] ZHUANG Y (庄雨), PENG G Y (彭刚阳), DUAN X J (段晓俊), *et al.* Research progress on bio-based polyurethane emulsions[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(12): 2565-2576.
- [45] LAI Y B, QIAN Y, YANG D J, *et al.* Preparation and performance of lignin-based waterborne polyurethane emulsion[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 170: 113739.
- [46] YUAN N (袁楠), SHEN J H (沈佳豪), MA Y L (马彦龙), *et al.* Research on preparation and performance of hyperbranched light-curing waterborne polyurethane film[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(2): 85-90.
- [47] WU L L (武亮亮), LIU D Z (刘冬志), JIA L X (贾丽霞), *et al.* Research progress of hyperbranched waterborne polyurethane[J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2022, 31(5): 63-67.
- [48] XIE Z B (谢正斌). Synthesis and application of hyperbranched waterborne polyurethane based on poly(propylene carbonate)[D]. *Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学)*, 2022.
- [49] 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: 121690.
- [50] VADILLO J, LARRAZA I, CALVO-CORREAS T, *et al.* Design of a waterborne polyurethane-urea ink for direct ink writing 3D printing[J]. *Materials*, 2021, 14(12): 3287.
- [51] KOLB H, FINN M, SHARPLESS K. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(11): 2004-2021.
- [52] MOSES J, MOORHOUSE A D. The growing applications of click chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(8): 1249-1262.
- [53] ZOU T (邹滔), WANG R N (王若男), PENG K M (彭开美), *et al.* Synthesis and characterization of a high-performance hydrophilic antibacterial polyurethane based on click chemistry[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(7): 2704-2711.
- [54] DING X D, WANG X, ZHANG H, *et al.* Preparation of waterborne polyurethane silica nanocomposites by a click method[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 23: 100911.
- [55] ZHAO P F (赵鹏飞), ZHANG P P (张平平), LIU X L (刘晓丽), *et al.* Water-based ink for the curved-surface ink-jet printing[J]. *Packaging (包装工程)*, 2019, 40(1): 228-232.
- [56] LUBIS M, PARK B, LEE S. Modification of urea-formaldehyde resin adhesives with blocked isocyanates using sodium bisulfite[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017, 73: 118-124.
- [57] ANTUNES A, GOMES A, PAIVA N, *et al.* Blocked melamine-urea-formaldehyde resins and their usage in agglomerated cork panels[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(35): 46663.
- [58] YIN Q, WANG X M, CHEN J H, *et al.* Synthesis of blocked waterborne polyurethane with 3,5-dimethylpyrazole for industrial application in digital inkjet printing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(29): 47765.
- [59] MAO H Y, QIANG S Y, YANG F, *et al.* Synthesis of blocked and branched waterborne polyurethanes for pigment printing applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(46): 42780.