

综述

水性聚氨酯胶黏剂固含量提高策略的研究探索

夏至远, 叶代勇*

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510000)

摘要: 随着环保意识和法律法规的加强, 水性聚氨酯 (WPU) 作为一种环境友好型的水性树脂得到了广泛的应用和研究。目前, WPU 产品在胶黏剂领域的主要问题之一是固含量低, 产品中过多的水分会带来生产效率以及黏接性能方面的问题。该文综述了近年来制备高固含量、低黏度 WPU 的方法: 优化相反转过程、增大空间利用率、减少水合层、内外乳化法结合、超支化结构及复合改性以提高固含量。总结了不同因素对相反转过程的影响, 并阐述了如何通过改变工艺和设备来优化相反转过程。针对乳液粒子堆积密度极限、水合层厚度以及黏度等固含量受限制的因素, 阐述了相应的解决方案。提高固含量能解决 WPU 胶黏剂干燥慢、施胶量不够的问题, 对优化 WPU 胶黏剂的制备和使用有重要的意义。

关键词: 水性聚氨酯; 固含量; 乳液; 聚合物; 相反转; 粒度分布

中图分类号: TQ433.432 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 09-1887-11

Research and exploration on strategies for solid content increment of waterborne polyurethane adhesive

XIA Zhiyuan, YE Daiyong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510000, Guangdong, China)

Abstract: With the strengthening of environmental awareness and regulations, waterborne polyurethane (WPU), an environmentally friendly water-based resin, has been widely applied and studied. Currently, one of the main issues with WPU products in the adhesive field is the low solid content. Excessive water content in the product leads to problems in drying, production efficiency, and adhesive performance. Herein, the preparation methods for high solid content and low viscosity WPU, including optimizing the reverse transformation process, increasing the space utilization rate, reducing the hydration layer, internal and external emulsification, hyperbranched structure and composite modification, in recent years were reviewed. The effect of different factors on the phase inversion process was summarized, and the reverse rotation process optimization strategy by changing the technology and equipment was expounded. Solutions were presented for addressing factors that restrict solid content, such as limitations in emulsion particle packing density, hydration layer thickness, and viscosity. By increasing the solid content, the slow drying and insufficient bonding capacity issues in waterborne polyurethane adhesives could be resolved, which had practical significance for optimizing the preparation and application of WPU adhesives.

Key words: waterborne polyurethane; solid content; emulsions; polymers; phase inversion; particle size distribution

随着现代经济的发展, 胶黏剂在各行各业中得到了广泛的应用。传统的有机溶剂型胶黏剂通常具

有刺鼻的气味, 并含有害挥发物, 对环境造成污染和危害, 因此逐渐被新型的水性胶黏剂取代。水性

收稿日期: 2023-08-20; 定用日期: 2023-10-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230691

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC3701702)

作者简介: 夏至远 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: ce202220123571@mail.scut.edu.cn。联系人: 叶代勇 (1972—), 副教授, E-mail: cedyye@scut.edu.cn。

胶黏剂具有环保、低毒、可持续、使用安全等特点，已成为胶黏剂未来发展的主要方向。其中，水性聚氨酯（WPU）胶黏剂作为优良的胶黏剂体系，得到了广泛的研究和应用^[1]。WPU 以水为分散剂，不含或只含少量有机溶剂，具有不燃、无毒、无污染、低挥发性、易清洗等优点。WPU 可与多种水性树脂混合，以改进性能或降低成本。因此，WPU 胶黏剂正逐渐替代一部分溶剂型聚氨酯胶黏剂。

然而，目前 WPU 产品的固含量受到限制，市面上的 WPU 产品大多仅含 30%~50% 的固体成分。低固含量在产品运输、储存和包装过程中会增加成本。此外，低固含量意味着产品中水的比例相对较高，这可能导致以下问题：水的表面张力较大且流动性好，对基材特别是表面能低或疏水性的基材润湿较差；水的蒸发潜热较高，导致干燥成膜的时间较长；胶黏剂中的水分会导致被黏织物的收缩，如可使纸张卷曲和起皱、金属腐蚀和生锈。因此，提高 WPU 胶黏剂的固含量，不仅可提高使用效率和节约成本，还可提高产品的性能。实现高固含量，使固含量提升至 50% 以上，主要的难点在于：固含量上升导致连续相的水减少，使单位体积中分散的乳胶粒子数目增多，乳胶粒子间距减小，导致粒子的双电层结构更容易被破坏，乳液稳定性下降。同时，分子间的范德华力和氢键的相互作用随着粒子间距的减小也会增加，颗粒间的相互作用增强。在超过某个临界值时，乳液的黏度会迅速增大，严重时会产生凝胶现象。因此，在提高固含量的同时，如何保证乳液的稳定性和黏度是主要的难点。此外，减少水合层结合水以提高固含量被证明是有效的，最简单的寻找最低亲水基团用量以及多种方法如构造疏水内核、离子和非离子亲水单体结合、使用电离能力强的单体、改变亲水基团位置都可提高固含量。乳化方法方面，通过结合内、外乳化方法可同时提高固含量并保持分散体的稳定性和其他性能。另外，超支化结构的应用将影响乳液黏度、流动性和官能度，在提高固含量的同时具备更好的性能表现。通过复合改性与其他水性树脂的协同作用可进一步提高固含量并改善性能。

本文主要讨论提高固含量的方法。探讨优化相反转过程以克服相反转临界点的不可控和不稳定以及通过控制粒径及其分布实现乳胶颗粒更紧密堆积的方法。

1 优化相反转过程提高固含量

WPU 加水乳化的相反转过程是微离子点阵解离后，疏水链段聚集由亲水链段包裹，由油包水体系

转化为水包油体系（O/W），形成稳定的乳液过程^[2]（图 1）（W/O）。发生相反转后加入的水只起到了稀释作用，相反转点则是影响 WPU 乳液固含量的重要因素^[2]。相反转点发生得越早，越有利于提高乳液的固含量。

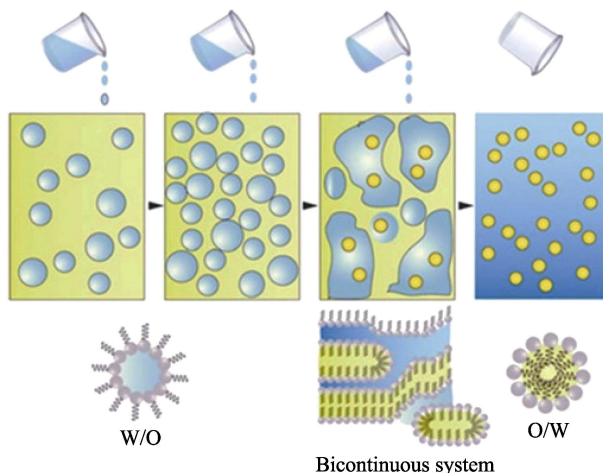


图 1 加水乳化的相反转过程示意图^[2]
Fig. 1 Schematic diagram of phase inversion process of emulsification with water^[2]

影响相反转的因素很多，如微相分离程度影响了微离子点阵的数量、分子链的运动能力会影响疏水链段的聚集和亲水链段的包裹。改变预聚体的不同因素可对相反转过程造成一定程度的影响。

1.1 影响相反转的因素

预聚体结构、黏度等因素对相反转有一定的影响，可通过改变这些因素，并在加水乳化的过程中根据加水量与扭矩、电导率、黏度的关系来控制相反转过程^[3]（图 2）。

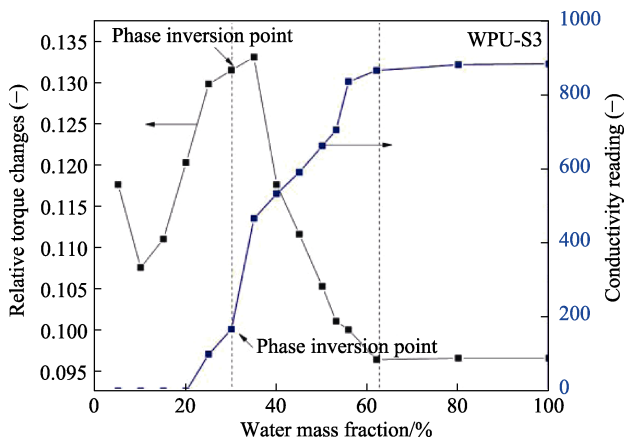


图 2 加水量与乳液扭矩（左）和电导率（右）的关系^[3]
Fig. 2 Relationship between addition amount of water and torque (left) and conductivity (right) of emulsion^[3]

图 2 表明，将电导率或扭矩突然变化的加水量定为相反转点，标志着相反转的开始。进一步增加

水量, 扭矩和电导率会稳定即变化不明显, 此时标记为相反转结束。表 1 列出不同因素对相反转点和相反转过程的影响, 这些研究给出了不同因素和乳化过程的关系, 然而很多具有定向应用的 WPU 产

品, 其特定的性能与结构有很大关系, 不能为了提高固含量而随意改变产品配方中诸如 $n(\text{NCO}) : n(\text{OH})$ (R 值)、多元醇种类等因素。因此, 可对工艺进行优化来实现更好的乳化分散。

表 1 影响相反转的因素
Table 1 Factors affecting phase inversion

影响因素	具体表现	固含量/%	参考文献
亲水基团含量	随着 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 含量的增加, 相反转点推后, 但反相过程更短, 并且乳液粒径减小, 黏度增加, 乳化更加困难	54.5	[3]
有机溶剂加入量	随着丙酮加入量的增加, 相反转点提前, 系统更容易发生相反转。丙酮和水互溶使预聚物的微离子区和有序区更容易获得水分。但丙酮加入量过多会使聚氨酯分子溶胀, 导致乳化后的乳液黏度和粒径增大, 固含量较低		
R 值	WPU 预聚物一般由 $-NCO$ 进行封端, 当 R 值偏小时, 预聚物相对分子质量 (简称分子量, 下同) 较大, 导致体系黏度增加和相反转延迟; 当 R 值偏大时, $-NCO$ 基团过多, 乳化时与水反应过于剧烈导致乳化困难, 并且 $-NCO$ 基团与水反应或后扩链生成疏水性的脲基, 导致分散体稳定性下降, 因此, 适当提高 R 值有利于减小黏度, 并且使相反转更容易发生		
软段结构	软段结构会影响微相分离程度, 微相分离程度越大, 分子结构越规则, 分子运动越会受到限制, 从而延迟相转化。聚醚型 WPU 的软硬链段极性相差较大, 微相分离程度较高, 微离子点阵较多, 不利于相反转, 而结晶度较高的聚醚多元醇有利于固含量提升。而聚酯型 WPU 软、硬段间可形成氢键, 促进了软硬段之间的相混, 微相分离程度降低, 有利于相反转, 而较低结晶度的聚酯多元醇更有利于固含量提升	54.3	[4]
DMPA 加入方式	DMPA 加入软段相反转略早, 且产品稳定性更好	—	[5]
中和度	中和度越大, 相反转发生得越晚, 但中和度过小, 体系稳定性差, 在中和度为 100% 时, 体系表现出最好的稳定性、相反转时间和黏度		
乳化温度	乳化温度升高, 电导率极大值增大, 有利于相反转, 但过高温度会导致水分子和亲水基团的氢键减弱, 且三乙胺 (TEA) 和乙二胺 (EDA) 挥发加快		
聚酯结晶性	强结晶的聚酯软段不利于软段和硬段形成氢键, 增大了微相分离程度, 导致相反转延迟。使用无定形聚酯和低结晶的软段可获得固含量高、稳定性好的乳液	60.0	[6]
剪切速度	多数 WPU 预聚物在低剪切速率和中等剪切速率下表现出剪切稀化, 高剪切速率下黏度恒定, 剪切速率增加时, 会分解物理交联	50.0	[7]
温度	在低剪切速率下, WPU 预聚物的黏度随着温度的升高而下降得更快, 但在高剪切速率下黏度下降缓慢, 高剪切速率范围内, 温度对分子纠缠力的影响几乎可以忽略不计, 这可能是由于微观结构的完全破坏		

注: “—” 代表没有给出, 下同。

1.2 分散工艺的影响

表 2 列出了优化相反转过程的研究方法和结

论, 并成功地制备了高固含量的 WPU 产品, 或者提供了提高固含量、优化乳化过程的思路。

表 2 分散工艺的研究
Table 2 Research of dispersion process

内容	结论	固含量/%	参考文献
使用雪进行分散	制备乳胶颗粒时, 水在决定这种纳米颗粒的形成和形态方面起着关键作用。固态水和高温水均可减少聚集在 WPU 薄膜表面的硬段, 从而减少亲水基团并产生柔软的表面。由雪进行分散的 WPU 中的氢键最强, 可产生完美和均匀球体形状	—	[8]
	WPU 的固含量随着多元醇分子量的增加而降低, 黏度随着多元醇分子量的增加而增加。可能的原因是分子量较高的软链段可能含有更小的粒径和更多的颗粒。而雪作为分散剂的优点是雪花的刚性六边形结构可减少制备的 WPU 中的硬段和极性基团	> 45.0	[9]
更好的分散工艺	在旋转填充床反应器中通过高重力辅助乳化, 强大的离心力使相间传质速度提高几个数量级, 克服传统分散时相反转不稳定的难题	55.0	[10]
	开发了制备 WPU 分散体的原位产水工艺, 无需专用泵和加水设备即可轻松实现加水速率和时间的控制。此外, 通过原位产水可同时与所有预聚物链反应, 避免了预聚物高黏度的影响, 有利于更均一的乳胶颗粒的形成	—	[11]

续表 2

内容	结论	固含量/%	参考文献
后扩链的影响	后扩链主要发生在颗粒表面, 表面的—NCO 基团与胺扩链剂之间的反应增加了聚氨酯链在 WPU 分散颗粒表面的缠结程度, 导致粒径增大	40.0	[12]
	预聚物的 <i>R</i> 值越大, 其黏度越低, 乳化越容易, 而具有高黏度的预聚物很难在水中乳化。但当预聚物本身的 <i>R</i> 值过高时, 预聚物的分子量和热力学性能会降低。因此, 必须采用后扩链的方法进行改善	≥52.0	[13]
	由于低温体系反应温和, 可有效减少乳液的副反应, 避免过度交联。较低的后扩链温度可用于制备高固含量、低黏度的 WPU 乳液	51.0	[14]

ZHOU 等^[8]研究了不同形式的水（液态、蒸汽、结晶和无定形相的冰、六角形的雪花）对 WPU 乳化过程产生的形貌和表面性能的影响（图 3），结果表明，固体水和高温水均可减少聚集在胶膜表面的硬段，从而减少亲水基团，并产生柔软的表面。FANG 等^[9]在该研究基础上利用雪花的刚性六边形结构减

少硬段，并降低制备的 WPU 中的极性基团，合成的 WPU 固含量约 47.0%^[11]。对比了不同温度的水、冰和雪对乳化过程的影响，结果表明，使用固体水（雪和冰）获得的分散体比液态水呈球形纳米颗粒的程度更高，由雪进行分散的 WPU 中的氢键最强，可产生完美和均匀球体形状。

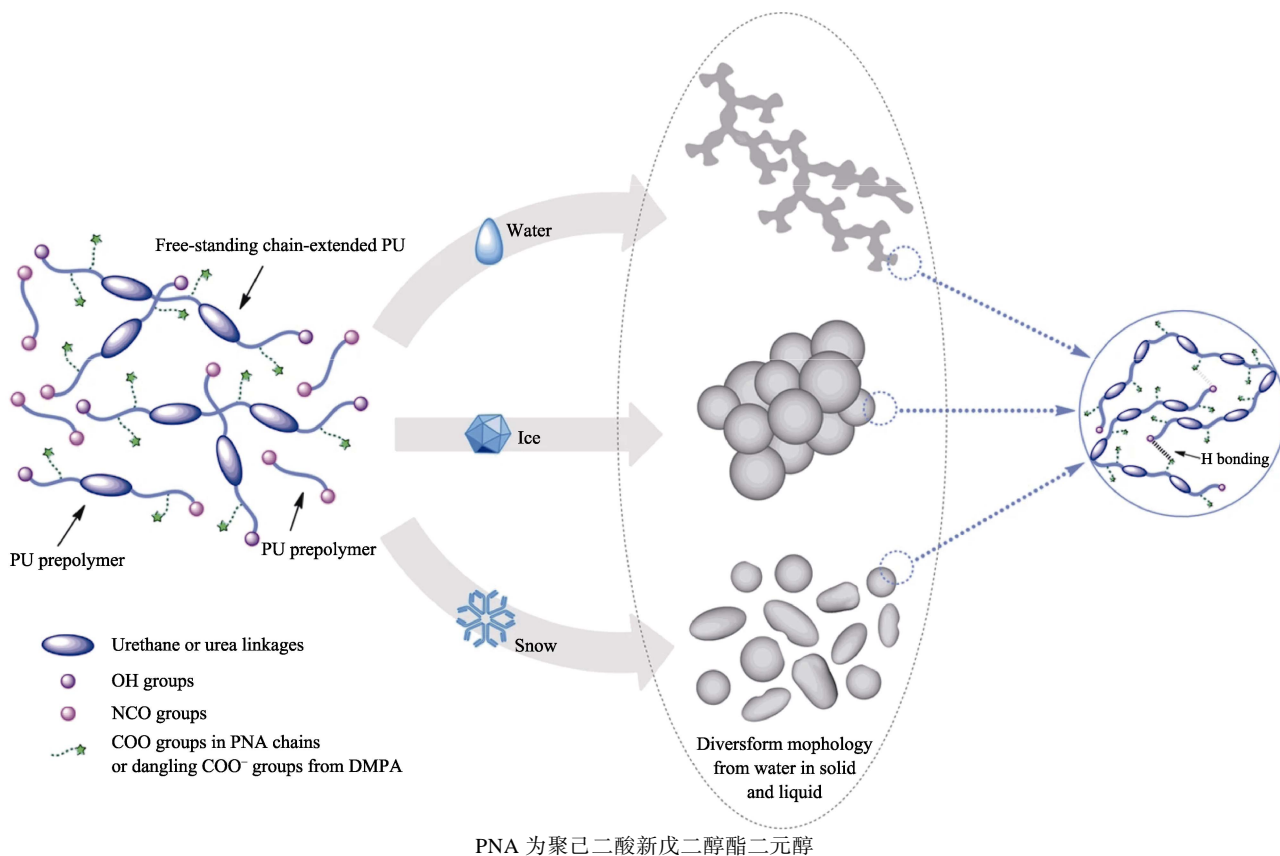
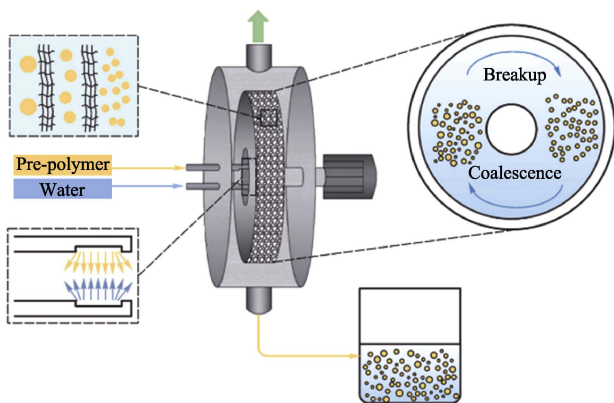


图 3 采用不同形式的水进行乳化过程的示意图^[8]

Fig. 3 Schematic diagram of emulsification process using different forms of water^[8]

ZHANG 等^[10]聚焦于乳化设备，在旋转填充床反应器中通过高重力辅助乳化（图 4），克服了传统乳化过程中相反转临界点不可控和不稳定的问题；由于乳化过程系统分散不均匀，因此很容易出现加水量超过固含量极限或加入少量水导致高黏度。利用强大的离心力使相间传质速度提高 1~3 个数量级，实现了可控的制备以及精细的分散，成功开发了连续制备固含量高达 55.0%且黏度低 WPU 产品。

分子量是 WPU 树脂重要的性质之一，树脂的力学性能与其分子量息息相关。扩链是合成 WPU 树脂必不可少的步骤，然而预聚阶段扩链使分子量过大，导致预聚物黏度过大，乳化也更困难。通过后扩链工艺，可适当降低预聚阶段的分子量，并且由此生成的脲键极性更强，相应的刚性硬段更容易聚集在一起，以获得更高的模量、机械强度、耐热性能和黏接性能。

图4 高重力辅助乳化反应器示意图^[10]Fig. 4 Schematic diagram of high gravity assisted emulsification reactor^[10]

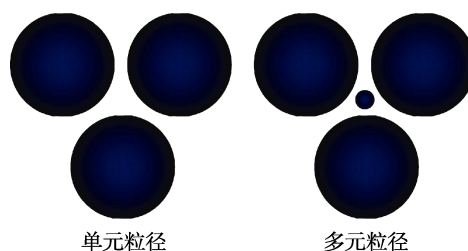
许多研究者对后扩链剂的用量及扩链温度进行了研究。LEI 等^[12]采用不同官能度和不同比例的胺类后扩链剂, 研究后扩链过程以及扩链剂对 WPU 性能的影响。结果表明, 当后扩链的链延伸度(消耗剩余—NCO 基团的比例) >60% 时, WPU 分子量几乎保持稳定, 链延伸主要发生在颗粒表面, 粒子内部的一NCO 基团几乎不发生反应, 实际最大延伸度约为 60%。XIAN 等^[14]在 40~60 °C 设置了一系列温度梯度, 研究了不同链延伸温度对其性能的影响。结果表明, 较低的后扩链温度可用于制备高固含量、低黏度的 WPU 乳液。主要原因是低温体系反应温和, 可有效减少乳液的副反应, 避免过度交联。该研究通过低温链延伸成功制备了 WPU, 并使固含量从 35.0% 提升至 51.0%。YAO 等^[13]研究了不同后扩链剂、扩链程度与 R 值对固含量的影响。发现 R 值增加, 分子量和黏度下降, 更容易分散, 但高 R 值会导致大量剩余的一NCO 基团与水反应, 使原子利用率较低; 此外, 高极性的小分子二胺有利于氢键的形成, 可形成更强的内聚力; 过低和过高的扩链程度均会导致分子量降低。最终, 采用 EDA 进行后扩链, 用量选取 70% 的链延伸度, R 值为 1.7, 无需任何溶剂即可合成固含量 >52.0% 的 WPU。

相反转是乳液形成至关重要的过程, 涉及到疏水链段和亲水链段的运动和聚集、黏度的剧烈变化以及多种化学反应。许多因素影响这一过程, 并进

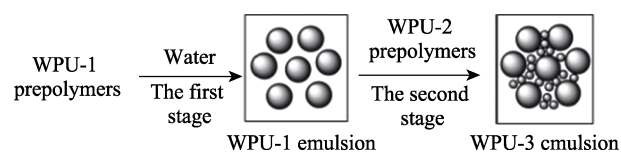
而对乳液的固含量产生影响。通过实验验证了不同因素的影响, 同时也优化了多种工艺以改善分散过程, 为聚氨酯乳液的制备和应用提供了有价值的参考, 推动了聚氨酯材料在不同领域的应用发展。然而, 对于不同方法在实际应用中的经济性和可行性还需要进一步的研究和探索。

2 增大空间利用率提高固含量

大多数乳液或分散体, 由于界面张力的作用, 乳胶粒子一般呈标准的球形粒子存在。王武生等^[15]构建球状物体的无规紧密堆积数学模型, 认为单元粒径存在无规堆积密度极限, 当密度分布增大接近极限值时, 黏度迅速上升。如图 5 所示, 通过乳胶粒子的粒径分布变宽或者多元分布使小粒子填充在大粒子的间隙中, 从而增大空间利用率, 实现固含量的提升。

图5 多元粒径提升空间利用率^[15]Fig. 5 Multiple particle sizes improving space utilization^[15]

还有其他方式构建多峰分布的粒径来提升固含量^[16-17], 如严格控制双峰粒径制备 WPU 的示意图如图 6 所示。

图6 严格控制双峰粒径制备 WPU 的示意图^[17]Fig. 6 Schematic diagram of preparation of WPU by strict control of bimodal particle size^[17]

目前, 在提高 WPU 固含量的研究中, 增大空间利用率的研究比较多(表 3)。

表3 增大空间利用率合成高固含量 WPU

Table 3 WPU with high solid content synthesized by increasing the space utilization rate

No.	制备思路与结果	固含量/%	参考文献
1	通过原位聚合, 将烷基接枝二氧化硅掺入到聚合物中, 扩大了粒径分布。二氧化硅的引入提高了 WPU 的耐溶剂性和热稳定性, 涂层表面二氧化硅的形成有利于表面粗糙度和疏水性。二氧化硅和 WPU 的相互作用使 WPU 具有优异的机械性能	45.0	[18]
2	通过改变离子型亲水基团和非离子亲水基团的含量, 制备了双峰粒径分布的 WPU。大、小粒径比值为 5.1 的黏度较高, 这是由于粒径比值过小, 小颗粒无法填充在大颗粒间隙; 而粒径比值为 12.6 的样品形成了双峰粒径分布, 其黏度比单峰粒径分布黏度低, 但高于粒径比值为 7.2 的产品, 这是由于粒径比值大于最佳值, 会降低填充密度	52.2	[19]

续表 3

No.	制备思路与结果	固含量/%	参考文献
3	使用 DMPA 和乙二氨基乙磺酸钠 (A95) 提供亲水性, 将 DMPA 和 1,4-丁二醇 (BDO) 同时加入, 利用二者反应性不同, 使亲水基团分布不同, 获得多峰粒径分布的 WPU。A95 和水合肼调节 WPU 的大、小粒径比例, 制得高固含量 WPU, 并可使 WPU 的光学性从哑光变为防眩光	>55.0	[20]
4	采用特殊物理共混法, 先乳化而后扩链, 得到小粒径的 WPU-S, 随后将大粒径的 WPU-L 预聚物滴加到去离子水和 WPU-S 乳液中, 进行乳化分散	66.1	[21]
5	采用乳液分散法制备了双峰粒径分布的高固含量 WPU, 并使小颗粒的粒径保持不变, 改变大颗粒粒径, 发现大小粒径比值分别为 >7、4~5、2~3 时, WPU 固含量可达到更高	>56.0	[22]
6	通过聚碳酸己二醇酯合成了具有双峰粒径分布的高固含量聚氨酯分散体 (PUD), 研究不同固体含量对聚氨酯胶黏剂黏合性能的影响, 固含量的增加导致相分离程度增加, 储存模量降低	44.0	[23]

而对比所有提高固含量的方法中, 构建多元粒径也是在不改变聚合物结构的前提下提高固含量最有效的方法。

目前, 多峰粒径分布提升固含量的方法已有重大进展, TEM 等表征证明了 WPU 乳液中乳胶粒子呈球形。通过研究 WPU 的粒径和粒径分布, 总结了一些控制粒径及其分布的方法。实验、理论和模拟都证明了在高黏度下实现低黏度的多峰粒径分布。然而, 多峰粒径分布方法仍然面临一些问题。

首先, 虽然调整配方可提高乳液的固含量, 但大部分改善效果不够显著^[18], 甚至有些情况下, 随着粒径从单峰变为双峰, 固含量反而下降, 如多峰分布的 WPU 固含量为 20.0%~30.0%, 而变为单峰分布后, 其固含量提升至 57.1%^[24]。

其次, 构建多峰分布的乳胶粒子需要更复杂的制备过程和技术。必须设计适当的方法和条件来控制乳胶粒子的粒径分布和稳定性, 这增加了工艺难度和设备要求。制备多峰粒径分布的乳胶粒子可能需要更多工艺和原材料, 导致产品成本上升, 从而影响市场竞争力。

第三, 多峰粒径分布的乳胶粒子对于某些特定应用可能需要特定的性能要求。不同粒径的乳胶粒子可能会影响产品的功能和应用性能, 因此需要进

行更详细的研究和评估。

最后, 如何构建多峰粒径分布仍是一个挑战。目前的研究大多只是简单地通过改变亲水基团的种类、含量等方法获得不同粒径的粒子, 但仅关注粒径可能会对其他性能产生负面影响, 如 WPU 的稳定性和流延膜的性能^[18]。也许可借助有机无机杂化、共聚复合改性等方法来改善, 如 ERDEM 等^[25]设计了一种双组分压敏胶组合物, 第一组分为聚氨酯、第二组分为丙烯酸酯。通过调节 2 种组分的粒径比 (1:5~1:2), 固含量可达到 60.0%, 甚至更高, 并且具有极低的黏度 (21 °C、5000 r/min 条件下黏度 <0.02 Pa·s)。根据美国压敏胶带协会 (PSTC) 制定的标准测试, 其具有 >8.918 N 的环形初黏力。

3 减少水合层提高固含量

研究表明, 自乳化工艺制得的 WPU 乳胶粒子周围存在一个水溶胀的边界层, 即水合层。光散射研究表明, 乳胶粒子内结合水含量高达 60%~80%, 这部分结合水不构成 WPU 的固含量。因此, 减少水合层的结合水可有效提高 WPU 的固含量, 减少亲水基团的用量是有效减少水合层的方法, 但亲水基团量过少会导致乳液稳定性下降。目前, 减少水合层厚度主要有 3 种思路, 如表 4 所示。

表 4 减少水合层的方法
Table 4 Methods for reducing the hydration layer

方法	原理	固含量/%	参考文献
构建疏水性核的核壳结构	混合亲水和非亲水的预聚物, 使非亲水预聚物成为核;	55.3	[26]
	使用聚丙烯酸酯 (PA) 改性, 制成疏水的 PA 作为核, 被 WPU 包裹	60.0	[27]
减少离子型亲水单体用量	离子型和非离子型亲水单体结合;	57.0	[28]
	减少电离能力强的离子型亲水单体乙二氨基乙磺酸钠 (AAS) 的用量, 提供足够的稳定性	≥60.0	[29]
使亲水基团更容易到粒子表面进行表达	将离子基团引入分散体链段末端, 链端具有高迁移率和低自由能	45.0	[30]
	将离子基团接至侧链	≥50.0	[31]

WPU 在水中分散时, 疏水的分子链会蜷缩形成乳胶粒的核, 而亲水性基团或链段会位于乳胶粒子表面, 最终形成具有“核壳结构”的粒子。而水合

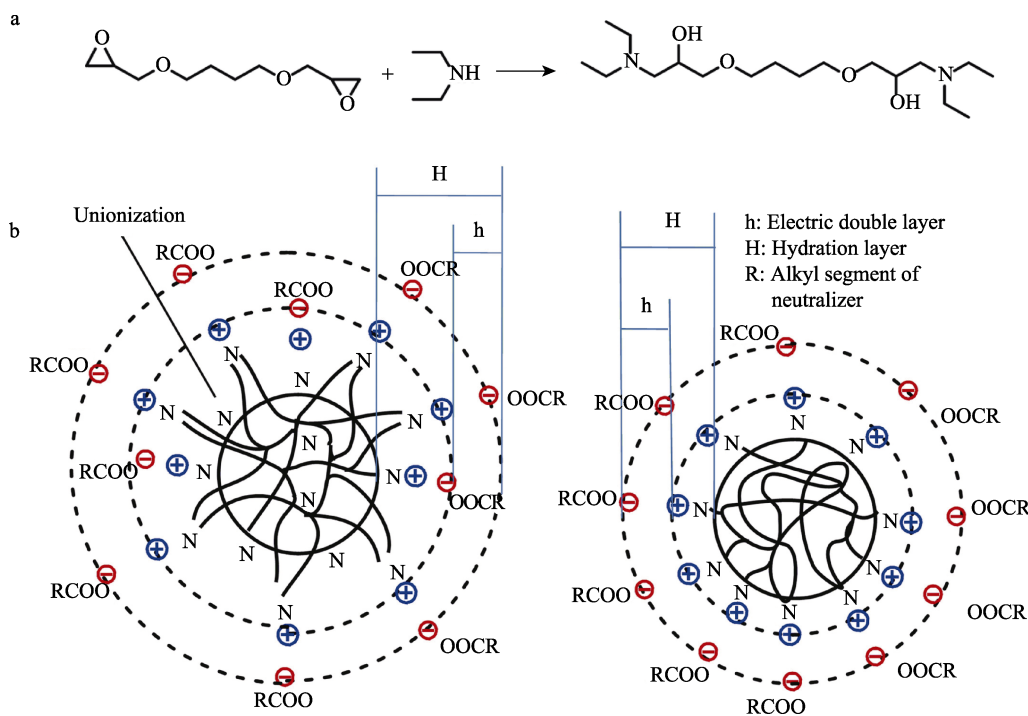
层与粒子表面的离子基团有关, 离子基团含量增大, 水合层结合水也会增加。DAI 等^[28]使用阴离子 (生物基酒石酸和木质素磺酸钠) 和非离子单体聚乙二

醇(PEG)进行合成。离子基团产生静电斥力,形成双电层,非离子单体亲水链段降低界面张力,改善乳液分散性,利用离子和非离子单体协同作用合成高固含量WPU,固含量高达57.0%,抗弯强度和剪切强度分别提高了39.8%和38.5%。PAMIR等^[32]设计了一种含不同多元醇的离子和非离子二元醇改性的WPU,可将固含量控制在40.0%。产物具有粒径分布窄、外观好、力学性能优异等优点,黏度均低至0.025 Pa·s左右,并分析了阴离子和非离子内乳化剂对WPU热性能和力学性能的协同作用。LI等^[19]进行动力学模拟发现,为获得高固含量,需要减少离子基团的用量。然而,离子基团的减少可能导致乳胶稳定性差,因此,单独使用离子单体开发高固含量WPU的能力有限。采用离子和非离子单体的组合来获得比单独使用离子单体更细的颗粒。通过掺入聚氧乙烯烷基胺作为非离子亲水单体,获得了52.2%的固含量。

水合层的结合水量与“核壳结构”中核的亲水性也有关。研究发现,可通过降低核的亲水性来减少水合层结合水量。LI等^[26]分别制备了加入亲水单体的聚氨酯预聚物A和不加或少加亲水单体的疏水性预聚物B,两者混合均匀后再中和、乳化、扩链,制得了产品。充分利用预聚物核的非亲水性来减少结合水,从而得到水合层薄、黏度低(187.4 mPa·s)、

固含量高(55.3%)、稳定性好的WPU乳液。CHEN等^[27]采用丙烯酸异冰片酯经硫基键合反应制备了油基水性聚氨酯-丙烯酸酯(WPUA)预聚物,以其为聚合物核、水基WPUA预聚物为聚合物壳,按一定比例混合乳化,制得的核-壳型WPUA具有低黏度(1330.0 mPa·s)和高固含量(60.0%)的特点。

然而,亲水基团不可避免地会包裹在乳液粒子的核内,降低亲水效果,而只有分布在乳胶粒子表面的亲水基团才能提供亲水性,使乳胶粒子在水中稳定分散,因而需要更多的亲水基团来保持乳液的稳定性。被包裹在“核壳结构”的核中的亲水基团无法提供亲水性,降低了亲水效率,因此,需要更多的亲水基团来提高核的亲水性,使水合层结合水增加。LEE等^[30]通过分子设计,将离子基团引入到柔性链的末端,使亲水性离子基团更容易进入乳胶颗粒表面。与上述研究类似,BAO等^[31]制备了一种阳离子亲水扩链剂1,4-丁二醇二(3-二乙氨基-2-羟丙醇)醚(BDE,合成过程见图7a)。与传统的阳离子扩链剂*N*-甲基二乙醇胺将亲水基团引入聚氨酯的主链上不同,BDE会在侧链引入亲水氨基,有效减少被包裹在核中的亲水基团(图7b)。同时,每个BDE含有2个亲水基团,使乳胶颗粒具有更大的亲水效率和表面电荷密度,最终产品固含量从39.4%提升至50.7%,而黏度仅为183.0 mPa·s。



a—BDE合成过程示意图;b—主链(左)和侧链(右)阳离子亲水基团乳化后结构示意图

图7 侧链接入阳离子亲水基团^[31]

Fig. 7 Side linked cationic hydrophilic groups^[31]

结果表明,WPU乳胶粒子的固含量受到了周围水合层的影响。为了提高固含量,减少水合层的结

合水是一种有效的方法。过去的研究主要通过减少亲水基团的使用量来减少水合层的结合水,如探索

最低 DMPA 用量以保证 WPU 的稳定性。然而,亲水基团过少会导致乳液稳定性降低。因此,在保持稳定性的前提下,需要尽可能地减少粒子的离子基团含量。目前的研究表明,离子和非离子单体的组合可合成具有高固含量的 WPU 乳胶粒子。

此外,降低核心的亲水性也可减少水合层的结合水量。然而,包裹在核心中的亲水基团会降低亲水效率。因此,需要更多的亲水基团来维持乳液的稳定性。通过选择合适的离子基团或分子设计,使离子基团更容易表达以增加乳胶粒子的亲水性和固含量。例如:简单地使用磺酸盐可实现高固含量,但需解决磺酸盐胺基的反应活性过大的问题^[33],其一般只能用于后扩链阶段与水进行竞争反应。此外,制备的胶膜耐水性差^[34]。

在开发高固含量的 WPU 乳胶时,需要综合考虑乳液的稳定性和亲水性,并根据特定的应用需求平衡这些因素。进一步的研究和优化将有助于开发出更高固含量的 WPU 乳胶,提高其应用性能和可行性。

4 内外乳化法结合提高固含量

WPU 的乳化法可分为外乳化法和内乳化法。外乳化工艺通过外加乳化剂降低分散相的表面张力,阻止乳胶粒相互聚集、凝结,从而形成稳定的乳液。该法合成的聚氨酯粒径大,储存稳定性差。通过在聚氨酯链中引入亲水基团制备 WPU 的内乳化工艺稳定性较强,但产品中的聚氨酯分散体内溶胀有大量的水,限制了固含量的提高。通过内、外乳化法结合可有效增加固含量,进而保证分散体的稳定性。

刘斌等^[35]分别采用外乳化剂为阴离子型的十二烷基硫酸钠(SDS)和非离子型的聚氧乙烯脂肪醇(ON-870),结合内乳化剂 DMPA 制备了 WPU,固含量达 55%,考察了外乳化剂添加种类和用量对产品的影响,陶氏(DOW)化学公司设计了一种制备聚氨酯乳胶的连续工艺^[36],将聚氨酯预聚物和核(聚烯烃分散体)组成的种子乳液在扩链剂和表面活性剂的存在下合并,制得了超高固含量的 WPU 分散体,固含量可达 70.0%。RIX 等^[37]以 SDS 为表面活性剂,通过细乳液加聚反应合成了聚氨酯-脲乳液,聚合过程中无需使用溶剂或者添加剂。该乳液无需任何额外的疏水剂即可获得粒径约为 270 nm 的稳定单分散乳胶颗粒,固含量可达 50.0%。内、外乳化法相结合可有效增大 WPU 的固含量,提升乳液的稳定性,但过多的表面活性剂会影响分散体的成膜和膜的附着力及耐水性^[38]。因此,使用自乳化法制备 WPU 产品,适当添加外乳化剂,可有效提高分散体的固含量。

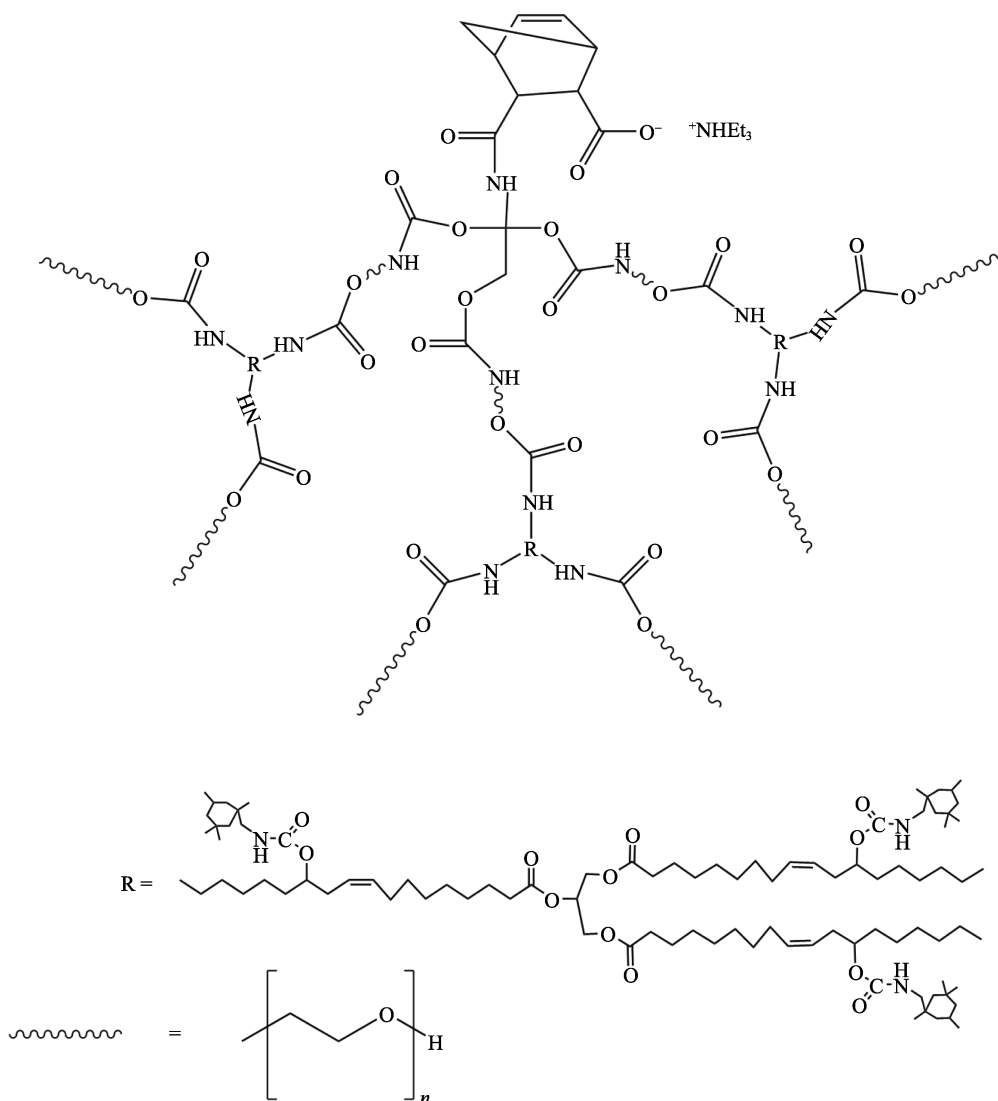
在实际生产中,内外乳化法结合使用是一种常

见的方法。尽管外加乳化剂可能会损失一部分性能,但通过使用外加乳化剂来确保分散的稳定性是必要的。然而,使用外乳化剂可能会导致乳液的耐水性较差、物理性能下降,并且小分子乳化剂迁移到胶膜表面时,在胶膜干燥过程中可能会导致收缩和光泽度下降。目前,也有一些研究使用反应型乳化剂^[39],这种乳化剂通过共价键与聚合物分子相连,不易从界面中移位,从而更好地提高乳液的稳定性和其他性能。因此,为了解决乳液稳定性和性能下降的问题,需要在乳化剂的选择和使用方面进行深入的研究和优化,如使用反应型乳化剂或其他改进方法,以提高乳液的稳定性和物理性能,满足特定产品的需求。根据具体要求和产品特性进行评估,并进行充分的实验和测试,以确保最终乳液的性能达到预期要求。

5 超支化结构提高固含量

超支化结构具有独特的空间构型,包括小回转半径和流体动力学体积,进而影响水溶液中胶束化的理化性质。在固含量提高到一定程度后,乳液黏度会迅速上升,因此,对于提高固含量这一目标来说,控制乳液的黏度十分关键。超支化结构的分子链段之间的缠结会减少,具有更好的流动性、更低的黏度、更大的官能度^[40],较低的黏度也可有效减少和避免有机溶剂的使用。GAO 等^[41]合成星形羟基聚酯并制备 WPU,固含量高达 65.0%,黏度仅为 20.0 mPa·s。HAN 等^[42]以季戊四醇为核心,采用臂优先法合成的星形预聚物制备了固含量高达 45.0%的 WPU,当季戊四醇质量分数为 0.3%时,黏度低至 6.0 mPa·s。交联度的增加使产品表现出良好的机械性能,断裂强度达到 15 MPa。GAO 等^[43]设计了高固含量(58.0%)的超支化 WPU 胶黏剂(图 8),其具有优异的储存稳定性,超支化结构则表现出低黏度,复合材料的层间抗剪强度和抗折强度分别提高了 50.3%和 27.7%。

综上,在 WPU 胶黏剂中,应用超支化结构是一个非常价值和前景的研究领域。首先,在使用胶黏剂时,超支化结构可增加聚氨酯胶黏剂的黏接强度和耐久性。超支化结构的分子链能形成更多的交联点和分枝结构,从而改善材料的黏接效果。这种改进可使聚氨酯胶黏剂在各种环境条件下都具有出色的抗剪切强度和耐久性,提高胶接件的使用寿命和稳定性;其次,超支化结构可提高 WPU 胶黏剂的可操作性和加工性能。由于聚氨酯胶黏剂的高分子量和黏度,其涂覆性和流动性通常不理想。但超支化结构的引入可有效改善材料的流变学性质、降低黏度、提高涂覆均匀性和加工性能,对于复杂工艺条件下的黏接和涂覆操作非常重要。

图8 高固含量的超支化结构 WPU 示意图^[43]Fig. 8 Schematic diagram of hyperbranched structure WPU with high solid content^[43]

此外, 超支化结构对聚氨酯胶黏剂的耐高温和耐化学腐蚀性能有积极的影响, 结构能增加材料的交联密度和分子排布的紧密度, 使其在高温条件下具备更好的稳定性和耐久性。

6 复合改性提高固含量

提高固含量的方法有很多, 但 WPU 结构的设计需要考虑实际应用的需求。例如: 减小分子量可降低黏度, 有利于相反转。然而, 作为胶黏剂使用的树脂需要一定的分子量, 以提供足够的内聚力。此外, 仅提高固含量也会对性能产生影响。MADBOULY 等^[44]研究发现, 不同固含量会影响 WPU 分散体薄膜的流变性能, 并且会影响其网络结构和形貌。而与溶剂型 PU 相比, WPU 树脂的优点是容易与其他水性树脂进行复合。复合改性不仅可提高固含量, 还可改善性能上的不足。

ABDEL-WAKIL 等^[45]合成了含有不同乙烯基单体的醋酸乙烯酯-聚氨酯三元共聚物乳液, 其平均粒径约为 70 nm, 粒径分布较窄, 固含量可达到 50.0%。通过三元共聚实现了高交联密度, 聚合物膜的光洁度、致密性、热稳定性和膜缺陷等方面都得到了增强。DANILOSKA 等^[46]在连续管式反应器中通过微型乳液光聚合, 合成了固含量为 46.0%的丙烯酸酯改性的 WPU 压敏胶。改变光引发剂种类和浓度以及不同入射光强度, 可调整聚合物的聚合速率和微观结构。由于剪切强度的增加, 经常伴随黏性、附着力的降低, 该研究可通过控制自由基引发条件来实现黏性能的变化。BAYSAL 等^[47]采用平网印刷法, 将紫外光固化 WPUA 黏结剂应用于合成革, 考察了不同固含量、引发剂及紫外灯的功率对最终胶膜的影响。该黏结剂固含量可达 57.0%, 并在该固含量下具有较好的硬度、瓦罐牢度和耐磨性。

在 WPU 结构的设计中, 提高固含量是一个重

要的理论目标,但需要考虑实际应用需求。如调整固含量为 57.0% 时可获得最好的性能^[47],但为便于应用、提高印刷效率、增强色彩强度,建议使用固含量为 46.0% 的配方。选取相容性较好的材料进行复合改性,结合不同材料的优点,是完善 WPU 的设计、综合考虑固含量和性能的关键。

7 结束语与展望

WPU 胶黏剂具有较大的实际应用价值,符合未来的环保和可持续发展需要。目前,还存在一些固含量方面的挑战和限制,如乳液粒子堆积密度极限、水合层厚度和黏度等。近年来,WPU 在胶黏剂领域中的固含量问题及其相关研究方法与解决方案已取得了一定的进展。为了进一步发展 WPU 的应用前景,有几个发展方向值得探索。首先,进一步改进配方,设计多种改性技术,使生产的产品固含量高、黏度低、稳定性好且满足多种黏合需求;其次,可完善制备工艺,以提高质量传递和热量传递效率,并优化乳化分散过程,随着产业链扩大,逐步将生产方式从间歇转变为连续或半连续,以进一步提升 WPU 的制备工艺;最后,将 WPU 制成可再分散乳胶粉是一个可能的发展方向。可再分散乳胶粉是将水性乳液通过特殊工艺转化为固体粉末,使用时在水中重新分散形成乳液。这种形式的 WPU 可以实现 100% 的固含量,并具有更好的储存稳定性和便利性,为 WPU 胶黏剂的广泛应用提供更大的空间。并且在制备可再分散乳胶粉的过程中,可以去除全部有机溶剂,对环境友好型材料和卫生健康产生积极的影响。

参考文献:

- [1] ZHANG D Y (张东阳), YING F (营飞), MA Z J (马智俊), *et al.* Domestic progress of waterborne polyurethane adhesives[J]. *Adhesion (粘接)*, 2019, 40(4): 53-57.
- [2] PERAZZO A, PREZIOSI V, GUIDO S. Phase inversion emulsification: Current understanding and applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 222: 581-599.
- [3] WANG X M, LI Q. A new method for preparing low viscosity and high solid content waterborne polyurethane-phase inversion research [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 285-290.
- [4] DIAO S, ZHANG Y Q, ZHAO C D, *et al.* Preparation of waterborne polyurethane based on different polyols: The effect of structure and crystallinity[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(3): 105.
- [5] LI W J (李文杰), ZHENG Y Y (郑燕玉), HAO L L (郝丽丽). The factors influencing on water-borne polyurethane phase inversion and properties[J]. *Journal of Molecular Science(分子科学学报)*, 2016, 32(4): 327-333.
- [6] DIAO S, ZHANG Y Q, ZHAO C D, *et al.* Preparation of waterborne polyurethane with high solid content: The crystallinity control of soft segment and the organosilicon modification[J/OL]. *Polymer Bulletin*, 2023. DOI: 10.1007/s00289-023-04718-4.
- [7] LIU Y G, MENG Z, WANG Y C, *et al.* Analysis and modeling of viscosity for aqueous polyurethane dispersion as a function of shear rate, temperature, and solid content[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(40): 26237-26244.
- [8] ZHOU X, FANG C Q, LEI W Q, *et al.* Various nanoparticle morphologies and surface properties of waterborne polyurethane controlled by water[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 34574.
- [9] FANG C Q, PAN S F, WANG Z, *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane using snow as dispersant: Structures and properties controlled by polyols utilization[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(7): 1491-1498.
- [10] ZHANG W H, WANG D, WANG J X, *et al.* High-gravity-assisted emulsification for continuous preparation of waterborne polyurethane nanodispersion with high solids content[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020, 14(6): 1087-1099.
- [11] ZHOU X. Preparation and characterization of waterborne polyurethane with unique nanoparticles by controlling water[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2022, 10(6): 1623-1639.
- [12] LEI L, ZHONG L, LIN X Q, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 518-525.
- [13] YAO A S, LI H, LUO H H, *et al.* A novel strategy for preparation of solvent-free high-solid content water-based polyurethane[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(7): 258.
- [14] XIAN W Q, YUAN J, XIE Z B, *et al.* Synthesis and properties of CO₂ copolymer-based waterborne polyurethane with high solid content[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(7): 254.
- [15] WANG W S (王武生), WANG Y (王宇), ZENG J (曾俊). Theory and practice of synthesis of super-high solid content aqueous polyurethane dispersions[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2005, 20(6): 1-5.
- [16] PENG S J, JIN Y, SUN T B, *et al.* Synthesis of high solid content waterborne polyurethanes with controllable bimodal particle size distribution[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(12): 40420.
- [17] PENG S J, JIN Y, CHENG X F, *et al.* A new method to synthesize high solid content waterborne polyurethanes by strict control of bimodal particle size distribution[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 86: 1-10.
- [18] HAN Y T, HU J L, XIN Z Y. *In-situ* incorporation of alkyl-grafted silica into waterborne polyurethane with high solid content for enhanced physical properties of coatings[J]. *Polymers*, 2018, 10(5): 514.
- [19] LI M, LIU F, LI Y, *et al.* Synthesis of stable cationic waterborne polyurethane with a high solid content: Insight from simulation to experiment[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(22): 13312-13324.
- [20] HUANG H H, ZHANG D Q, FANG S F, *et al.* Tuning the optical properties of high solid waterborne polyurethane from matt to anti-glare[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 126: 44-52.
- [21] CHAI C P, MA Y F, LI G P, *et al.* The preparation of high solid content waterborne polyurethane by special physical blending[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 115: 79-85.
- [22] HOU J H, MA Y F, ZHANG Z H, *et al.* The relationship between solid content and particle size ratio of waterborne polyurethane[J]. *Coatings*, 2019, 9(6): 401.
- [23] GARCÍA-PACIOS V, IWATA Y, COLERA M, *et al.* Influence of the solids content on the properties of waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2011, 31(8): 787-794.
- [24] ZHANG H M, HAN G P, CHENG W L, *et al.* Cationic CO₂-based waterborne polyurethane with high solid content and excellent ageing resistance[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40(10): 1183-1192.
- [25] ERDEM B, BHATTACHARJEE D, ANDES K J. Pressure sensitive adhesive compositions and method of making the same: US2015094415A1[P]. 2015-04-02.
- [26] LI Q, WANG X M. Synthesis of a water polyurethane emulsion with

- high solid content, low viscosity *via* core-shell method[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 435-440.
- [27] CHEN B, XIONG W T, ZHOU C L, *et al.* High solid and low viscosity waterborne polyurethane acrylate with excellent anti-corrosion and anti-bacterial performances[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183: 107767.
- [28] DAI S T, GAO L X, YAN F, *et al.* Synergistic of anionic and nonionic monomers for high solid content bio-based waterborne polyurethane sizing agents[J]. *Composites Communications*, 2023, 38: 101498.
- [29] HOU J H (侯婧辉), ZHANG Z H (张子涵), MA Y F (马一飞), *et al.* Preparation and performance of high solid content sulfonic waterborne polyurethane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2020, 36(1): 152-158.
- [30] LEE S K, KIM B K. High solid and high stability waterborne polyurethanes *via* ionic groups in soft segments and chain termini[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 336(1): 208-214.
- [31] BAO L, FAN H J, CHEN Y, *et al.* Synthesis of 1,4-butanediol di(3-diethylamino-2-hydroxypropyl alcohol)ether and cationic waterborne polyurethane with high solids content[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(3): 906-912.
- [32] PAMIR O, OCAL N, AYDOGAN F. Synthesis, characterization and dispersion stabilities of novel ionic and nonionic diol modified waterborne polyurethane dispersions with different polyols[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2023, 44(4): 585-593.
- [33] GUO X D (郭旭东). Preparation and performance of high solid content waterborne polyurethane based on hydroxysulfonic acid hydrophilic chain extender[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2021.
- [34] LEE H T, WU S Y, JENG R J. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 276(1): 176-185.
- [35] LIU B (刘斌), CAO W Z (曹文质), ZENG J (曾俊). High solid content WPU dispersion prepared by internal emulsification-external emulsification method[J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2016, 25(3): 18-20, 24.
- [36] ERDEM B, BHATTACHARJEE D. Ultra-high solid content polyurethane dispersion and a continuous process for producing ultra-high solid content polyurethane dispersions: US8821983B2[P]. 2014-09-02.
- [37] RIX E, CEGLIA G, BAJT J, *et al.* Hydrophobe-free miniemulsion polymerization: Towards high solid content of fatty acid-based poly(urethane-urea) latexes[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 6(2): 213-217.
- [38] LI B, XIN X L, LIU H Q, *et al.* Synthesis and properties of polyurethane-acrylate hybrid emulsion *via* monomer dilution method and emulsification method[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 112: 263-269.
- [39] ZHU Z W, LI R Q, ZHANG C Y, *et al.* Preparation and properties of high solid content and low viscosity waterborne polyurethane-Acrylate emulsion with a reactive emulsifier[J]. *Polymers*, 2018, 10(2): 154.
- [40] GUO Y (郭悦), QIANG T T (强涛涛). Synthesis and properties of branched waterborne polyurethane adhesives[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 1061-1067.
- [41] GAO Y Y, LIU W Q, TANG L Y, *et al.* Synthesis and properties of star-shaped polyesters for high-solid-content two-component polyurethane wood coatings[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2021, 58(8): 550-556.
- [42] HAN Y T, HU J L, XIN Z Y. Facile preparation of high solid content waterborne polyurethane and its application in leather surface finishing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 130: 8-16.
- [43] GAO L X, YAN F, DAI S T, *et al.* Synthesis of hyperbranched polyurethane sizing agent with high-solid content *via* self-catalytic method for improving interfacial adhesion of CF/PA6 composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 228: 109664.
- [44] MADBOULY S A, OTAIGBE J U, NANDA A K, *et al.* Thermal-induced simultaneous liquid-liquid phase separation and liquid-solid transition in aqueous polyurethane dispersions[J]. *Polymer*, 2005, 46(24): 10897-10907.
- [45] ABDEL-WAKIL W S, SALAMA T M, KAMOUN E A, *et al.* Waterborne nano-emulsions of polyvinyl acetate-polyurethane coatings containing different types of vinyl monomers: Synthesis and characterization[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2021, 52(1): 7-18.
- [46] DANILOSKA V, CARRETERO P, TOMOVSKA R, *et al.* High performance pressure sensitive adhesives by miniemulsion photopolymerization in a continuous tubular reactor[J]. *Polymer*, 2014, 55(20): 5050-5056.
- [47] BAYSAL G, KALAV B, KARAGÜZEL K B. The effect of ultraviolet-curable water-borne polyurethane acrylate binder concentration on the printing performance of synthetic leather[J]. *Coloration Technology*, 2019, 135(2): 111-120.

(上接第 1886 页)

- [81] LYU T, WANG Z Y, LIU R N, *et al.* Macroporous hydrogel for high-performance atmospheric water harvesting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(28): 32433-32443.
- [82] CHEN Z H, SHAO Z, TANG Y C, *et al.* Study of the scale-up effect on the water sorption performance of MOF materials[J]. *ACS Materials Au*, 2022, 3(1): 43-54.
- [83] FATHIEH F, KALMUTZKI M J, KAPUSTIN E A, *et al.* Practical water production from desert air[J]. *Science Advances*, 2018, 4(6): eaat3198.
- [84] DENG F F, CHEN Z H, WANG C X, *et al.* Hygroscopic porous polymer for sorption-based atmospheric water harvesting[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(33): 2204724.
- [85] WANG X K, ZENG J, YU X Q, *et al.* Water harvesting method *via* a hybrid superwettable coating with superhydrophobic and superhydrophilic nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 986-994.
- [86] BAKHTIARI N, AZIZIAN S, JALEH B. Hybrid superhydrophobic/hydrophilic patterns deposited on glass by laser-induced forward transfer method for efficient water harvesting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 625: 383-396.
- [87] LAPOTIN A, ZHONG Y, ZHANG L N, *et al.* Dual-stage atmospheric water harvesting device for scalable solar-driven water production[J]. *Joule*, 2021, 5(1): 166-182.
- [88] ENTEZARI A, EJEIAN M, WANG R Z. Super atmospheric water harvesting hydrogel with alginate chains modified with binary salts[J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2(5): 471-477.
- [89] KIM H, YANG S, RAO S R, *et al.* Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight[J]. *Science*, 2017, 356(6336): 430-434.
- [90] LAPOTIN A, KIM H, RAO S R, *et al.* Adsorption-based atmospheric water harvesting: Impact of material and component properties on system-level performance[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(6): 1588-1597.
- [91] WANG W W, PAN Q W, XING Z L, *et al.* Viability of a practical multicyclic sorption-based water harvester with improved water yield[J]. *Water Research*, 2022, 211: 118029.
- [92] HANIKEL N, PRÉVOT M S, FATHIEH F, *et al.* Rapid cycling and exceptional yield in a metal-organic framework water harvester[J]. *ACS Central Science*, 2019, 5(10): 1699-1706.