

黏合剂

长烷基链对水性聚氨酯在非极性 基材上附着力的影响

丁李钰^{1,2}, 黄毅萍^{1,2*}, 鲍俊杰^{1,2}, 刘皓^{1,2}

(1. 安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 水基高分子材料安徽省工程技术研究中心, 安徽 合肥 230601)

摘要: 以聚己二酸新戊二醇酯 (PNA)、二聚酸聚酯多元醇 (BY3026)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 为主要原料制备了一系列侧链含长链烷基的水性聚氨酯 (WPU) 乳液并制成胶膜。通过 FTIR、DSC 表征了胶膜的结构和热性能, 测试了乳液粒径及胶膜的力学性能、吸水率、接触角以及其在双向拉伸聚丙烯薄膜 (BOPP) 上的附着力。结果表明, 当 $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA})$ 从 0 : 1 增加到 3 : 5, WPU 乳液粒径增大, 胶膜的耐水性增强, 表面能先减小后增大, 拉伸强度和断裂伸长率从 52.6 MPa 和 2607.2% 分别降低至 38.7 MPa 和 1911.2%。当 $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA})=2 : 5$ 时, 制备的 WPU 胶膜表面能为 35.43 mJ/m², WPU 乳液在 BOPP 薄膜上的 T-剥离强度为 2.98 N/25 mm。

关键词: 水性聚氨酯; 二聚酸聚酯多元醇; 双向拉伸聚丙烯薄膜; 表面能; 黏合剂

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0424-06

Effect of long alkyl side chain on adhesion of waterborne polyurethane on non-polar substrate

DING Liyu^{1,2}, HUANG Yiping^{1,2*}, BAO Junjie^{1,2}, LIU Hao^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China; 2. Anhui Key Laboratory of Green Polymer Materials, Water-based Polymer Materials Anhui Engineering Technology Research Center, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: A series of waterborne polyurethane emulsions containing long alkyl side chains were prepared from polyneopentyl adipate (PNA), dimer acid polyester polyol (BY3026) and isophorone diisocyanate (IPDI). The structure and thermal property of the films were characterized by FTIR and DSC. The particle size of the emulsions, mechanical strength, water absorption rate, contact angle of the films and their adhesion on biaxially oriented polypropylene film (BOPP) were then tested and analyzed. The results showed that when $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA})$ increased from 0 : 1 to 3 : 5, both the particle size of the emulsion and the water resistance of the film increased, and the surface energy first decreased and then increased, while the tensile strength and elongation at break decreased from 52.6 MPa and 2607.2% to 38.7 MPa and 1911.2%, respectively. The polyurethane prepared with $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA})=2 : 5$ exhibited the best compatibility with BOPP film, with the surface energy of 35.43 mJ/m², and the T-peel strength on BOPP film of 2.98 N/25 mm.

Key words: waterborne polyurethane; dimer acid polyester polyols; biaxially oriented polypropylene films; surface energy; adhesiveness

收稿日期: 2022-07-19; 定用日期: 2022-09-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220678

基金项目: 安徽省高校科学研究项目 (KJ2018ZD004)

作者简介: 丁李钰 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 2398170078@qq.com. 联系人: 黄毅萍 (1966—), 男, 教授, E-mail: yphuang2001@sina.com.

聚氨酯是一种具有良好的力学、抗水解、耐低温等性能的高分子材料^[1]。但在合成溶剂型聚氨酯的过程中会使用许多有毒有害的有机溶剂, 破坏自然环境。因此, 环境友好型的水性聚氨酯 (WPU) 越来越受到人们的关注^[2]。目前, WPU 因其具有良好的柔韧性、耐磨性和黏合性而广泛用于皮革、黏合剂、塑料、纺织品^[3]、水性油墨^[4]、水性木器涂料等领域。

由于 WPU 分子链中含有大量的极性基团, 与低极性的基材相容性较差, 使其在双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 薄膜等非极性基材上的油墨印刷效果不佳。为了提高 WPU 在 BOPP 薄膜上的黏结性, 可通过电晕处理、表面接枝^[5]等方法来提高 BOPP 薄膜的表面极性, 也可通过减少聚氨酯分子链上的极性基团或引入一些低极性基团的方式来降低 WPU 的表面极性。王正祥等^[6]以聚酯二元醇和甲苯-2,4-二异氰酸酯为主要原料, 引入功能性单体制备了对 BOPP 薄膜具有优良附着力的 WPU; LEI 等^[7]用 3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷作扩链剂, 将烷氧基硅烷基团成功引入到 WPU, 结果显示, 添加该扩链剂后可提高 WPU 乳液与 BOPP 薄膜的相容性, T-剥离强度最高能达到 1.8 N/15 mm; ZHANG 等^[8]采用含长链烷基的液体聚酯多元醇作为软段制备了 WPU 乳液, 结果显示, 制备的 WPU 乳液表面张力 ≤ 43 mN/m, 在 BOPP 膜上的 T-剥离强度最高可达 2.05 N/15 mm。这些研究根据相似相溶原理, 通过降低 WPU 的表面极性, 能够一定程度地提高 WPU 与 BOPP 薄膜的附着力, 但是存在原料成本较高, 合成路线较为复杂等不足, 不利于实际应用。

二聚酸聚酯多元醇 (BY3026) 具有长烷基侧链, 将其引入聚氨酯中, 可以提高聚氨酯与非极性材料的相容性。本文以常规聚己二酸新戊二醇酯 (PNA)

为软段主要原料, 加入一定量的 BY3026, 采用丙酮法^[4]制备出侧链含长烷基链的阴离子型水性聚氨酯。并考察 BY3026 用量对 WPU 的结构、吸水率、力学性能以及在低表面能 BOPP 薄膜上的剥离强度等的影响, 为水性油墨在低表面能基材上进一步推广应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PNA ($M_n=2000$), 工业品, 青岛新宇田化工有限公司; BY3026 ($M_n=2500$, 工业品)、高活性有机铋 (工业品), 北京佰源化工有限公司; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 工业级, 德国拜尔公司; 1,4-丁二醇 (BDO), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA), 分析纯, 瑞士柏斯托公司; 丙酮 (Ac, 工业品)、三乙胺 (TEA)、乙二胺 (EDA), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

Nexus-870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; Q2000 型差示扫描热量仪, 美国 TA 公司; Zetasizer Nano ZS90 纳米粒径电位分析仪, 英国 Malven 公司; Kruss DSA30 研究型接触角测量仪, 德国 Kruss 公司; Instron 5967 电子万能材料试验机, 美国 Instron 公司。

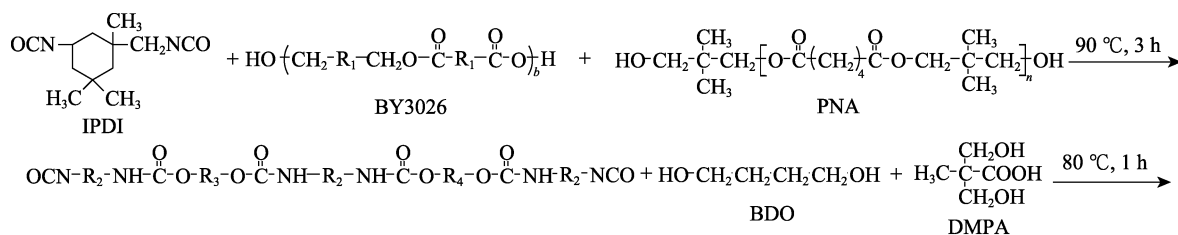
1.2 WPU 乳液的制备

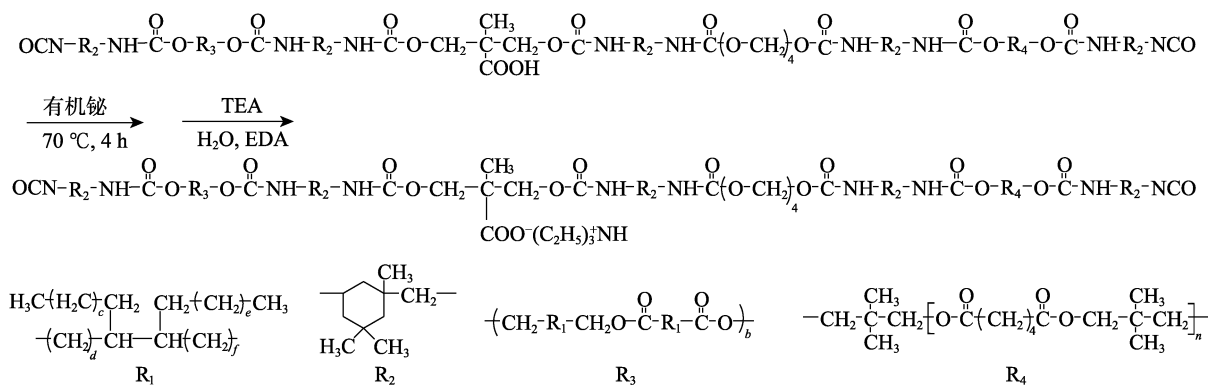
保持—NCO 和软段中—OH 物质的量之比 $[n(-NCO) : n(-OH)]$ 、总的—NCO 和所有多元醇中—OH 物质的量之比 (R 值) 以及亲水基团含量 $[w(-COOH)]$ 不变, 改变 BY3026 和 PNA 的质量比, 采用丙酮法制备系列 WPU 乳液, 记为 BWPU1~BWPU5, 具体配方见表 1, 合成路线如下所示。

表 1 WPU 乳液原料组成

Table 1 Raw material composition of WPU emulsion

样品	BY3026/g	PNA/g	IPDI/g	DMPA/g	BDO/g	TEA/mL	EDA/g	固含量/%
BWPU1	0	40.00	15.56	1.93	1.41	2.00	0.81	33.75
BWPU2	12.00	40.00	19.30	2.47	1.69	2.57	1.02	37.91
BWPU3	16.00	40.00	20.54	2.66	1.79	2.76	1.07	38.85
BWPU4	20.00	40.00	21.79	2.84	1.88	2.95	1.15	36.45
BWPU5	24.00	40.00	23.03	3.02	1.97	3.14	1.20	36.17





具体合成步骤以 BWPU3 为例。称取 40 g PNA 和 16 g BY3026 放入 250 mL 四颈圆底烧瓶中,在 100 °C、0.08 MPa 左右真空度下脱水 1 h 后降温至 40 °C 以下,加入 20.54 g IPDI 加热至 90 °C 预聚 3 h 后,降温至 40 °C 以下加入 2.66 g DMPA 和 1.79 g BDO 以及 10 mL 丙酮加热至 80 °C 反应 1 h,再降温至 40 °C 以下加入有机铋(用量为反应物总质量的 3%),在 70 °C 下催化反应 4 h,添加 20 mL 丙酮降低乳液黏度,然后冷却至室温后加入 2.76 g TEA 中和,加入适量去离子水乳化,随后滴加用 10 mL 去离子水稀释过的 1.07 g EDA 扩链 25 min,最后通过减压蒸馏法脱去溶剂得到约 200 mL 乳白色黏稠状 WPU 乳液。

1.3 WPU 胶膜的制备

将脱除丙酮的 WPU 乳液均匀地倒入聚四氟乙烯板上,室温下静置 5 d 后将膜取出,放入 50 °C 烘箱中烘 12 h,得到 WPU 胶膜(3 cm×15 cm,厚约为 1 mm)。

1.4 结构表征及性能测试

FTIR 测试:波数范围为 500~4000 cm⁻¹,对 WPU 胶膜进行全反射和透射测试,扫描 32 次。DSC 测试:取 10 mg 胶膜,在氮气保护下,先设置温度为 -80 °C,保温 3 min 后再升温至 120 °C,升温速率为 10 °C/min,进行一次升温测试。

固含量测定:准备一个直径约 1 cm 的锡纸盘,称其质量记为 m₁ (g),将少量 WPU 乳液倒入锡纸盘中,乳液质量记为 m₂ (g),然后将锡纸盘放入 100 °C 烘箱中烘 8 h,使乳液中的水分完全烘干后取出,称取锡纸盘和乳液的总质量记为 m₃ (g),通过公式 (1) 计算得到固含量。

$$\text{固含量} / \% = (m_3 - m_1) / m_2 \times 100 \quad (1)$$

乳液稳定性测试:参照国标 GB 6753.3—1986《涂料贮存稳定性试验方法》,设置离心机转速为 3000 r/min,离心时间为 15 min,在室温下将装有 WPU 乳液的离心管放入离心机中,若没有沉淀认为乳液样品能够稳定储存 6 个月。耐冻融性测试:参照国标 GB/T 11175—2002《合成树脂乳液试验方法》进行测试,取定量的 WPU 乳液倒入 100 mL 塑料杯

中,放入 -20 °C 的冰箱中冰冻 16 h 后取出,在室温下放置 8 h 至乳液完全溶解,重复冻融 5 次,每个样品分别测 3 次。粒径测试:在室温下用去离子水将乳液固含量稀释至 0.01% 后进行检测,测 3 次取平均值。

耐水性测试:将 BWPU1~BWPU5 的胶膜裁成 1 cm×1 cm 的小方块,称其质量记为 m₀ (g),室温下将胶膜放入装满水的一次性塑料杯中,使其完全浸入水中一定时间后取出,将胶膜表面的水分吸干再次称其质量,记为 m_t (g),根据公式 (2) 计算其吸水率:

$$W / \% = (m_t - m_0) / m_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: t 为胶膜浸没于水中的时间, h。

表面能测试:将胶膜裁成 3 cm×3 cm 的小块,室温下,分别将水、二碘甲烷、乙二醇 3 种检测液体滴到胶膜表面,每种检测液体滴 3 次,取平均值,通过公式 (3) 计算 WPU 胶膜的表面能。

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (3)$$

式中: γ_L 代表液体的表面能; γ_S 代表固体的表面能; γ⁺ 代表 Lewis 酸分量; γ⁻ 代表 Lewis 碱分量; γ^{LW} 代表 Lifshitz-vander Waals 分量,单位均为 mJ/m²。

拉伸强度测试:将胶膜裁成厚度约 1 mm 的哑铃状,在 25 °C 下,以 200 mm/min 对 WPU 胶膜进行拉伸测试,每个样品测 3 次,结果取平均值。

T-剥离强度测试:首先用去离子水将 WPU 乳液固含量分别稀释至 33.75%,再进行剥离强度测试,消除因固含量不同而造成的实验误差。准备两张 25 mm×200 mm 的 BOPP 薄膜,用 75 μm 厚的刮刀涂在薄膜上,放入 80 °C 真空烘箱中烘 30 min 后取出,将两张薄膜压在一起再放入 80 °C 真空烘箱中烘 4 h,参照国标 GB/T 2791—1995《胶黏剂 T-剥离强度试验方法》进行 T-剥离强度测试,每个样品测试 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 WPU 胶膜结构表征

图 1 为 WPU 胶膜的全反射 (ATR) FTIR 谱图;

图2为BWPU1和BWPU5在900~550 cm^{-1} 范围的全反射红外谱图;图3为BWPU5在3200~1300 cm^{-1} 范围的透射与全反射谱图。

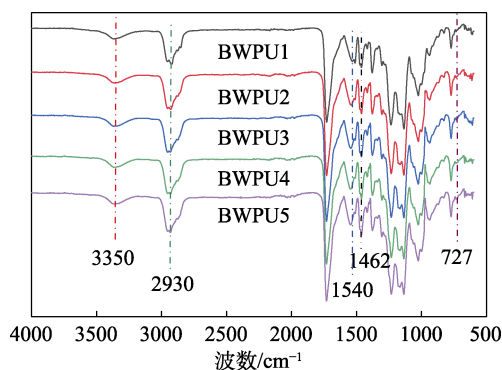


图1 WPU胶膜的全反射FTIR谱图
Fig. 1 ATR FTIR spectra of WPU films

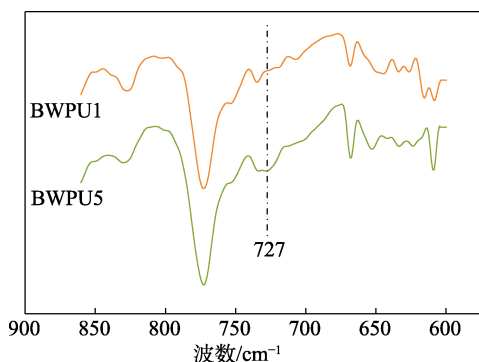


图2 BWPU1和BWPU5在900~550 cm^{-1} 范围的全反射红外谱图

Fig. 2 Total reflection infrared spectra of BWPU1 and BWPU5 in the range of 900~550 cm^{-1}

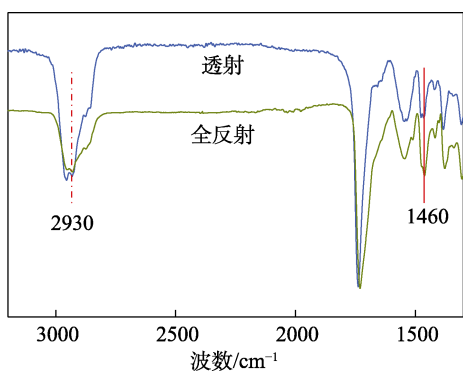


图3 BWPU5在3200~1300 cm^{-1} 范围的透射与ATR FTIR谱图

Fig. 3 Transmission and ATR FTIR spectra of BWPU5 in the range of 3200~1300 cm^{-1}

如图1所示, BWPU1~BWPU5样品结构基本一致, 2270 cm^{-1} 附近均没有出现—NCO吸收峰, 说明制备的WPU中已无—NCO残留。3350 cm^{-1} 处为N—H特征吸收峰, 随着BY3026含量的增多, N—H特征吸收峰发生轻微偏移, 其中3356 cm^{-1} 处为

BWPU1的N—H特征吸收峰, 3370 cm^{-1} 处为BWPU5的N—H特征吸收峰, 这可能是由于随着BY3026含量的增多, WPU中的侧链增多, 阻碍了氢键相互作用所致。1540 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯的弯曲振动峰。1462 cm^{-1} 附近为亚甲基的伸缩振动吸收峰, 且随着BY3026含量的增多, 峰强不断增大, 可能是因为聚氨酯的侧链加长, 亚甲基含量随之增多。为了更清楚地看出727 cm^{-1} 处吸收峰变化, 如图2所示, BWPU5在727 cm^{-1} 附近出现了BY3026中长烷基链的特征峰^[19], 说明BY3026已成功聚合到WPU中。如图3所示, 2930、1460 cm^{-1} 处为甲基、亚甲基的吸收峰, BWPU5在这个位置全反射谱图吸收峰比透射谱图吸收峰更强, 这可能是由于成膜过程中BY3026中的疏水基团向膜表面迁移^[10], 使表面疏水基团含量增高。

2.2 WPU胶膜DSC分析

图4为WPU胶膜的DSC曲线。

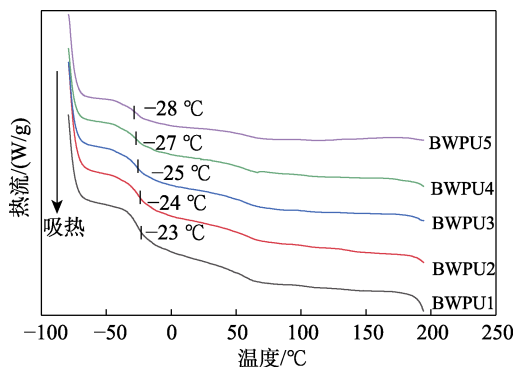


图4 WPU胶膜的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of WPU films

如图4所示, 随着BY3026添加量的增多, WPU胶膜的玻璃化转变温度(T_g)相差不大, 但总体呈下降趋势, 其中BWPU1、BWPU3和BWPU5的玻璃化转变温度分别为-23、-25和-28 $^{\circ}\text{C}$, 这可能是由于BY3026中的长烷基链具有较好的柔韧性, 随着BY3026添加量增多, 能够提高聚氨酯链的移动程度, 使玻璃化转变温度降低。

2.3 WPU乳液性能分析

表2为WPU乳液性能参数。由表2可知, 合成的WPU乳液性能比较稳定, 加入BY3026的乳液样品粒径明显增大, 其中BWPU3的乳液粒径为139.5 nm, 可能是由于WPU的粒径会受到离子基团的数量和位置以及大分子链的柔韧性等因素的影响, 而BY3026中含有的疏水性长烷基链可以包裹亲水性离子基团, 降低了WPU在水中的分散程度^[11], 使粒径增大。乳液耐冻融性良好, 当 $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA}) = 1 : 2$ 时, 乳液耐冻融性下降, 可能是随着粒径的增大, 乳液易发生凝聚而生成絮状物。

表 2 WPU 乳液性能参数

Table 2 Performance parameters of WPU emulsions

样品	乳液外观	稳定性/月	粒径/nm	耐冻融性
BWPU1	半透明泛蓝光	>6	65.5	无变化
BWPU2	乳白色不透明	>6	101.6	无变化
BWPU3	乳白色不透明	>6	139.5	无变化
BWPU4	乳白色不透明	>6	153.8	少量絮状物
BWPU5	乳白色不透明	>6	185.7	少量絮状物

2.4 WPU 胶膜耐水性分析

图 5 为 WPU 胶膜 24 和 48 h 的吸水率。

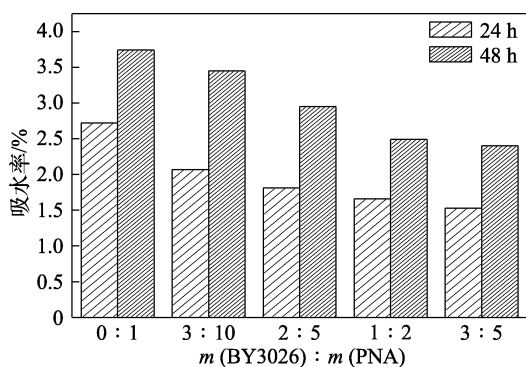


图 5 WPU 胶膜 24 和 48 h 的吸水率

Fig. 5 Water absorption rate of WPU films at 24 and 48 h

由图 5 可知, 随着 BY3026 添加量的增多, 胶膜的吸水率均逐渐下降, 24 h 的吸水率从 2.72% 下降至 1.53%, 48 h 的吸水率从 3.74% 下降至 2.4%, 其中, $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA})=2 : 5$ 时的 24 和 48 h 的吸水率分别为 1.81% 和 2.95%, 说明 BY3026 的加入使聚氨酯胶膜的耐水性明显提高, 这可能是由于 BY3026 中的疏水性长烷基链迁移到 WPU 胶膜的表面上, 降低了水分子的渗透和扩散^[12]。另一方面, 长烷基链的空间位阻较大^[13], 使水分子难以与亲水基团结合, 从而提高了胶膜的耐水性。

2.5 WPU 胶膜接触角和表面能分析

表 3 为检测液体的表面能; 表 4 为 WPU 胶膜的接触角及表面能参数。

表 3 检测液体的表面能

Table 3 Surface energy of testing liquid

检测液体	$\gamma_L / (\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^{LW} / (\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^+ / (\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^- / (\text{mJ}/\text{m}^2)$
水	72.80	21.80	25.50	25.50
乙二醇	48.00	29.00	1.90	47.00
二碘甲烷	50.80	50.80	0	0

如表 4 所示, 胶膜的表面能先减小后增大, 当 $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA})=2 : 5$ 时, 胶膜表面能达到最小值, 为 $35.43 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 。这可能是由于, 随着 BY3026 添加量的增多, 体系中的长烷基链迁移到聚氨酯表面, 使胶膜的疏水性增强, 表面能降低。但随着

BY3026 添加量的增多, 聚氨酯表面能有上升的趋势, 这可能是由于 BY3026 的含量过多导致出现与聚氨酯不相容的状况^[14], 使得胶膜表面能开始增加。

表 4 WPU 胶膜的接触角及表面能参数

Table 4 Contact angle and surface energy parameters of WPU films

样品	接触角/(°)			表面能参数/(mJ/m^2)			
	水	二碘甲烷	乙二醇	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s
BWPU1	81.80	39.50	60.60	39.87	0.08	7.21	41.38
BWPU2	85.70	46.70	70.50	36.11	0.38	7.93	39.59
BWPU3	89.40	51.10	71.00	33.67	0.15	5.32	35.43
BWPU4	90.40	50.70	72.20	33.90	0.20	4.98	35.91
BWPU5	95.40	49.60	75.10	34.51	0.30	2.72	36.31

2.6 WPU 胶膜力学性能分析

图 6 为 WPU 胶膜的应力-应变曲线; 表 5 为 WPU 胶膜的力学性能数据。

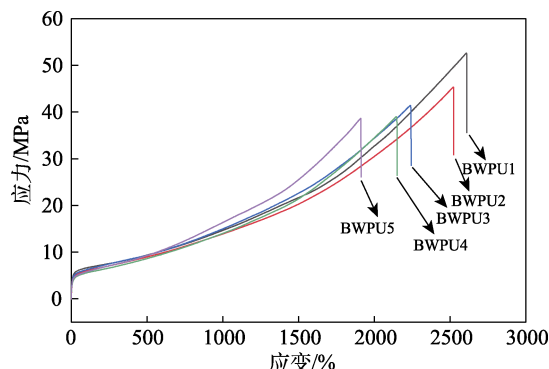


图 6 WPU 胶膜的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of WPU films

表 5 WPU 胶膜的力学性能数据

Table 5 Mechanical properties of WPU films

	BWPU1	BWPU2	BWPU3	BWPU4	BWPU5
拉伸强度/MPa	52.6	45.3	41.4	39.0	38.7
断裂伸长率/%	2607.2	2521.2	2239.1	2146.1	1911.2

如图 6 和表 5 所示, 随着 WPU 胶膜中 BY3026 添加量的增多, 胶膜的拉伸强度从 52.6 MPa 下降至 38.7 MPa , 断裂伸长率从 2607.2% 下降至 1911.2% ; 当 $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA})=2 : 5$ 时, 拉伸强度和断裂伸长率分别为 41.4 MPa 和 2239.1% , 符合国标 GB/T 19250—2013《聚氨酯防水涂料》中的规定。因为聚酯多元醇中的酯基内聚能较高^[15], 制备的 WPU 力学性能较好, 一方面可能随着 BY3026 含量的增多, 软段中 PNA 含量占比下降, 分子链的规整性变差, 使力学性能降低; 另一方面, 在成膜的过程中, BY3026 中的疏水基团会不断向膜表面迁移, 加剧相分离程度, 降低氢键作用力^[16], 导致拉伸强度下降。

2.7 WPU 乳液在 BOPP 膜上的 T-剥离强度分析

图 7 为 WPU 乳液在 BOPP 薄膜上的 T-剥离强度。

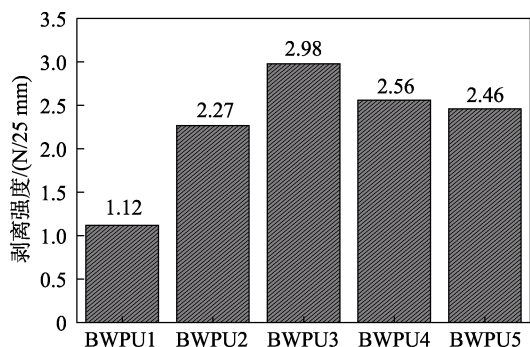


图 7 WPU 乳液在 BOPP 薄膜上的 T-剥离强度

Fig. 7 T-Peel strength of WPU emulsions on BOPP film

由图 7 所示, 聚氨酯乳液在 BOPP 薄膜上的剥离强度随着 BY3026 添加量的增加先增大后趋于稳定。加入 BY3026 后的 WPU 乳液在 BOPP 薄膜上的剥离强度大幅度提高, 其中 BWPU3 样品可达到 2.98 N/25 mm, 满足相关标准要求^[17]。由于 BY3026 中具有非极性长烷基链, 降低了聚氨酯乳液的表面能, 提高了乳液与 BOPP 薄膜的相容性, 而随着 BY3026 含量的不断增加, 长烷基侧链不断向表面迁移, 当 BY3026 的含量达到一定值时, 迁移量逐渐饱和, 导致附着力逐渐趋于稳定。

与类似研究^[8,18-20]对比, 本实验制备的 WPU 乳液在 BOPP 薄膜上的 T-剥离强度最高可达 2.98 N/25 mm, 稳定在 2.5 N/25 mm 左右, 在 BOPP 膜上具有优异的附着力, 有利于在水性油墨领域推广应用。

3 结论

向软段中添加不同量的 BY3026 成功制备出一系列 WPU 乳液。测试结果表明, BY3026 中的长烷基链会在成膜过程中向胶膜表面迁移。随着 $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA})$ 从 0 增加到 3 : 5, 聚氨酯链上的疏水性增加, WPU 乳液的平均粒径增大, 胶膜的吸水率降低, 力学性能下降, 提高了 WPU 与 BOPP 薄膜之间的附着力, 当 $m(\text{BY3026}) : m(\text{PNA}) = 2 : 5$ 时, 乳液在 BOPP 薄膜上的 T-剥离强度最高, 可达到 2.98 N/25 mm, 在水性油墨中具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] AKINDOYOA J O, BEG M D H, GHAZALI S, *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications-A review[J]. RSC Advances, 2016, 6(115): 114453-114482.
- [2] XIAO Y, ZHAO H, WU B, *et al.* Preparation and characterization of waterborne polyurethane based on diphenylmethane diisocyanate-50[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(2): 596-605.
- [3] YIN Y (尹媛), ZHANG B (张斌), HAN J (韩建), *et al.* Effect of modified carbon black on the conductivity of waterborne polyurethane coated films[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(6): 1049-1054.
- [4] ZHAO Q R (赵庆仁), DENG S Y (邓孙艳), HUANG Y P (黄毅萍), *et al.* Synthesis of amorphous waterborne polyurethane ink[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(12): 2586-2592.
- [5] HAN C, ZHANG X, CHEN D, *et al.* Enhanced dielectric properties of sandwich-structured biaxially oriented polypropylene by grafting hyper-branched aromatic polyamide as surface layers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(34): 48990.
- [6] WANG Z X (王正祥), LIU Q L (刘奇龙), YUAN J T (袁吉童), *et al.* Synthesis and property of waterborne polyurethane vehicle for BOPP film[J]. China Printing and Packaging Study(中国印刷与包装研究), 2013, (6): 13-19.
- [7] LEI L, ZHANG Y, OU C, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxy silane groups in the side chains for potential application in waterborne ink[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 92: 85-94.
- [8] ZHANG M, LIAN X, CUI J, *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane ink binder with high T-peel strength and its application in biaxially oriented polypropylene film printing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(17): 50273.
- [9] LI M (李滕), QIANG X H (强西怀), ZHANG H (张辉), *et al.* Synthesis and characterization of PAE-based cationic waterborne polyurethane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2015, 34(1): 193-197,218.
- [10] HAN X X (韩曦曦), TAO C (陶灿), HAN F L (韩飞龙), *et al.* Synthesis and properties of long comb waterborne polyurethane[J]. China Leather (中国皮革), 2016, (6): 70-74.
- [11] LIU X, XU K, LIU H, *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethanes with natural dimer fatty acids based polyester polyol as soft segment[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72(4): 612-620.
- [12] ZHANG Y, LIN R, SHI Y, *et al.* Synthesis and surface migration of polydimethylsiloxane and perfluorinated polyether in modified waterborne polyurethane[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76(11): 5517-5535.
- [13] TAO C (陶灿), WANG J Y (王继印), HUANG Y P (黄毅萍). Effect of side groups and ester groups contents of in polyester diols on adhesive properties of waterborne polyurethane[J]. Adhesion (粘接), 2015, 36(3): 34-38.
- [14] AYDEMIR C, ALTAY B N, AKYOL M. Surface analysis of polymer films for wettability and ink adhesion[J]. Color Research & Application, 2021, 46(2): 489-499.
- [15] SONG N, XIN X, LIU H, *et al.* Effects of different macrodiols as soft segments on properties of waterborne polyurethane[J]. Journal of Polymer Research, 2019, 26(6): 1-11.
- [16] ZHANG R Z (张瑞珠), TIAN W J (田伟杰), WANG C Y (王重洋), *et al.* Strong hydrophobic anticorrosive surface properties of polyurethane composites with two-component modified isocyanate[J]. Total Corrosion Control (全面腐蚀控制), 2020, 34(2): 9-15.
- [17] JIANG L, LIU Z, HU K, *et al.* Preparation and properties of environment-friendly acrylic latex laminating adhesives applied in plastic/plastic composite films[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2019, 33(1): 2-17.
- [18] ZHANG M G (张明光), ZHANG M L (张明亮), LI X Y (李效玉), *et al.* Effect of mass ratios of hydrophilic monomers on the properties of anionic/nonionic waterborne polyurethane and the corresponding ink[J]. Digital Printing (数字印刷), 2020, (4): 59-67.
- [19] LIU X (刘旭), XIE D S (谢顶杉), WU J (吴佳), *et al.* Synthesis of water-soluble epoxy resin modified acrylic resin for water-based ink[J]. Packaging Engineering(包装工程), 2008, (7): 31-33.
- [20] ZHONG S L (钟树良), CAI B Z (蔡炳照). Exploiting and application of environment-friendly waterborne polyurethane film laminated adhesives for soft packaging[J]. China Adhesives (中国胶粘剂), 2009, 18(5): 39-42.