

• 研究论文 •

纤维素纳米晶剥离二硫化钨纳米片协同海藻酸钠 构筑高固含水性聚氨酯及其3D打印应用

李浩然¹ 许鸿泽¹ 王耀东¹ 黄文旭² 周立娟^{1*}

(¹青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266045)

(²山东星宇手套有限公司 潍坊 261500)

摘要: 针对传统水性聚氨酯(WPU)乳液固含量低、干燥收缩大及3D打印层间结合弱等瓶颈问题,提出了一种基于纤维素纳米晶体辅助剥离二硫化钨纳米片与海藻酸钠(SA)协同稳定的Pickering乳液策略,成功制备了固含量高达70 wt%的高性能WPU乳液,并赋予WPU乳液卓越流变特性:剪切变稀行为、高黏度(1972.8 Pa·s)以及快速的触变恢复性。高固含量设计不仅显著抑制了干燥过程中的水分迁移与体积收缩,使打印构件的尺寸误差控制在12%以内,更促进了打印细丝间的分子链扩散与界面融合,实现了优异的层间黏合。力学性能测试表明,纳米粒子的均匀分散与多重氢键作用赋予WPU弹性体优异的力学性能,其拉伸强度达45.1 MPa,断裂伸长率高达617.8%。本研究通过微观界面工程与宏观流变调控的协同,为高性能WPU复杂结构的精密制造及功能化应用提供了新范式。

关键词: Pickering乳液; 水性聚氨酯; 高固含量; 高保真度; 3D打印

Construction of High-solid Water-based Polyurethanes Using Cellulose Nanocrystals and Tungsten Disulfide Nanosheets in Synergy with Sodium Alginate, and 3D Printing Applications

LI Hao-ran¹, XU Hong-ze¹, WANG Yao-dong¹, HUANG Wen-xu², ZHOU Li-juan^{1*}

(¹School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266045)

(²Shandong Xingyu Gloves Co.,Ltd, Weifang 261500)

Abstract: To address the bottlenecks of traditional waterborne polyurethane (WPU) emulsions, including low solid content, significant drying shrinkage, and poor interlayer adhesion in 3D printing, this study proposes a Pickering emulsion strategy. This approach utilizes cellulose nanocrystals to assist in the exfoliation of disulfide-bonded nanosheets, which are synergistically stabilized with sodium alginate (SA). This strategy successfully yielded a high-performance WPU emulsion with a solid content of 70 wt%, endowing it with exceptional rheological properties, shear thinning behavior, high viscosity (1972.8 Pa·s), and rapid thixotropic recovery. The high solid content design not only significantly suppresses moisture migration and volume shrinkage during drying, maintaining dimensional errors of printed components within 12%, but also promotes molecular chain diffusion and interfacial fusion between printed filaments, achieving outstanding interlayer adhesion. Mechanical testing revealed that uniform nanoparticle dispersion and multiple hydrogen bonding interactions endowed the WPU elastomer with remarkable mechanical properties: tensile strength reached 45.1 MPa, while elongation at break soared to 617.8%.

青岛科技大学高分子研究专辑;2026-02-27 收稿,2026-03-30 录用

基金项目:国家自然科学基金(基金号 52001081)

* 通信联系人:周立娟,E-mail: 03280@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.089

By synergizing micro-interface engineering with macroscale rheological control, this study establishes a novel paradigm for the precision manufacturing and functional applications of high-performance WPU in complex structures.

Keywords: Pickering emulsion; Waterborne polyurethane; High solids content; High fidelity; 3D printing

引用: 李浩然, 许鸿泽, 王耀东, 黄文旭, 周立娟. 纤维素纳米晶剥离二硫化钨纳米片协同海藻酸钠构筑高固含水性聚氨酯及其3D打印应用. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.089

Citation: Li, H. R.; Xu, H. Z.; Wang, Y. D.; Huang, W. X.; Zhou, L. J. Construction of high-solid water-based polyurethanes using cellulose nanocrystals and tungsten disulfide nanosheets in synergy with sodium alginate, and 3D printing applications. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.089

聚氨酯因其独特的软硬段微相分离结构而展现出优异的力学性能、良好生物相容性与高度可设计的分子结构^[1~3], 被广泛应用于医疗、智能纺织、建筑及软体机器人等领域^[4,5]。水性聚氨酯以水为分散介质, 在加工和使用过程中无有机溶剂或游离异氰酸酯释放, 具有显著的安全环保优势^[6]。在全球减碳与挥发性有机化合物(VOC)限值持续收紧的背景下, 以水性聚氨酯替代溶剂型聚氨酯已成为发展趋势^[7]。传统聚氨酯弹性体主要通过浇注、注塑与热压等方式成形, 这些工艺适合大面积、单一几何构件, 但在复杂空间结构与多功能集成方面受限, 制约了其在软体机器人、血管支架等定制化场景中的应用^[8,9]。

增材制造采用逐层累积技术制造精确结构, 可实现免模具复杂成型、降低材料浪费, 并为结构与功能一体化设计提供更高自由度的加工途径^[10]。在多种3D打印模式中, 直写式打印以温和的挤出成型为特点, 避免高温熔融与强光固化等苛刻条件, 更适合生物相容性材料的集成打印^[11,12]。同时, 油墨体系易于多材料协同, 便于引入功能填料构建各向异性结构。然而, 直写打印对油墨要求严格, 需兼具剪切变稀、高屈服应力与触变可恢复性^[13]。传统水性聚氨酯乳液流变性能不足, 难以直接用于直写打印, 现有研究多依赖流变改性剂提升可打印性, 但受限于乳液固含量较低, 干燥过程易产生显著体积收缩, 难以兼顾可打印性与结构保真^[14]。因此, 在保持水性聚氨酯力学优势的同时兼顾流变性能与体积收缩控制, 是实现高强度、高保真直写打印的关键挑战。

Pickering乳液是由胶体粒子定向吸附于油水界面形成的稳定分散体系^[15]。固体颗粒较高的界面解吸能使其在乳液滴表面构筑稳固屏障, 显著抑制并聚与破裂^[16]。采用功能化纳米材料作为界

面粒子, 界面层除稳定作用外还可赋予体系光热、电学等功能集成能力^[17~19]。通过可变形微凝胶颗粒、长链聚合物耗尽吸引力等机制可实现高内相体积分数乳液的稳定乳化^[20,21]。高内相结构可显著增强乳液的流变特征: 静置时具有高黏度与屈服应力, 剪切状态下呈现强剪切变稀, 整体改善流变性能并满足直写打印的苛刻要求。因此, 基于Pickering乳液策略, 通过功能化纳米粒子界面组装与高内相结构设计, 为构建可打印流变性能的水性聚氨酯油墨提供了新思路。

本研究采用纤维素纳米晶体(CNC)、二硫化钨(WS_2)纳米片与海藻酸钠(SA)协同的Pickering乳化策略, 构建高固含水性聚氨酯(WPU)油墨并实现直写打印。纳米粒子稳定乳液的同时, 通过极性基团促进聚氨酯基体中的氢键网络形成, 使材料兼具高强度与高延展性。乳液滴界面纳米粒子骨架、连续水相的桥连网络与高密度乳液滴共同赋予油墨强剪切变稀与快速结构恢复。高固含降低挥发比例, 抑制干燥期水迁移与体积收缩, 从而在室温空气干燥下仍保持高形状保真。这一策略为开发高性能、低收缩的水性聚氨酯直写式油墨提供了新的设计思路。

1 实验部分

1.1 实验原料

二硫化钨(WS_2)、海藻酸钠(SA, AR)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2-二羟甲基丁酸(DMBA)和二月桂酸二丁基锡(DBTDL), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。CNC悬浮液(3.5 wt%, pH=7)采用过硫酸铵氧化法制备^[22]。聚己内酯二醇(PCL-OH, $M_n = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)由美瑞新材料有限公司提供。1,6-己二醇, 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。三乙胺(TEA), 购自国药集团化学试剂有

限公司。

1.2 实验方法

水性聚氨酯分散体的制备: WPU分散体的合成路线如图1所示。将聚己内酯(PCL, 32.31 g, 16.15 mmol)装入三口烧瓶, 在100 °C真空下脱水处理2 h以去除水分。随后将反应体系降温至75 °C, 加入IPDI (9.8 g, 44.1 mmol) 及适量DBTDL, 在80~85 °C氮气氛围反应至预聚体达到理论异氰酸基(—NCO)值。随后向烧瓶中以此加入DMBA (1.15 g, 7.65 mmol) 和1,6-己二醇(1.18 g, 9.9 mmol), 于70 °C反应。反应过程中适量添加丙酮以降低体系黏度。经三乙胺(0.775 g, 7.65 mmol)中和后, 用水相乳化。通过调控水相的量制备不同固含量的水性聚氨酯Pickering乳液(乳液命名为PWPU_x, 其中_x为乳液的固含量)。随后使用高速均质机以12000 r/min的速度乳化混合物10 min, 得到固含量不同的PWPU乳液。

水相的制备: 将CNC悬浮液(200 mL, 3.5 wt%)与WS₂按干重质量比2:1混合后进行超声剥离(超声时间: 48 h)。随后将所得分散液以3000 r/min离心30 min获得上清液, 得到的CNC与WS₂纳米片悬浮液(命名为CNC@WS₂)。将SA溶解于CNC@WS₂悬浮液中制备水相, 调节SA质量浓度分别为 2×10^{-3} 、 3.5×10^{-3} 、 5×10^{-3} g/mL。为了考察该乳化体系对水性聚氨酯性能的影响, 用纯去离子水作为水相进行乳化, 制备水性聚氨酯乳液(WPU)做对比。

PWPU油墨的3D打印: 3D模型被导入REGENOVO DIW打印机软件以生成打印路径。采用直径为0.5 mm的喷嘴, 打印速度设定为7 mm/s, 层高为0.45 mm。将制备好的PWPU墨水直接装入10 mL鲁尔注射器, 以3000 r/min离心5 min去除夹带气泡。随后将鲁尔注射器连接至打印机注射泵, 挤出压力设定为0.3 MPa。打印完成后, 构件在室温下自然风干。

1.3 测试与表征

原子力显微镜(AFM)测量在Dimension Icon系统(布鲁克公司)上进行, 采用峰值力成像模式。透射电子显微镜(TEM)图像使用JEOL JEM-2200FS仪器获取。

采用紫外-可见分光光度计(岛津UV-2550)上记录了500~800 nm波长范围内的紫外-可见光谱, 以评估其分散性能。

采用布鲁克Tensor 27光谱仪, 在衰减全反射(ATR)模式下采集了PWPU薄膜的傅里叶变换红外(FTIR)光谱, 波数范围为650~4000 cm⁻¹。

采用离心方法考察不同固含量乳液的久置稳定性。使用HC-3018高速离心机以3000 r/min的速度进行15 min, 而后观察乳液分层状态。

流变测量在ARES G2流变仪(美国TA公司)上进行。所有测试均在25 °C条件下完成, 采用25 mm不锈钢平行板几何结构, 间隙为1 mm。

样品的力学性能测试采用Instron 5566测试系统(Instron Ltd., Norwood, MA)完成。样品通过

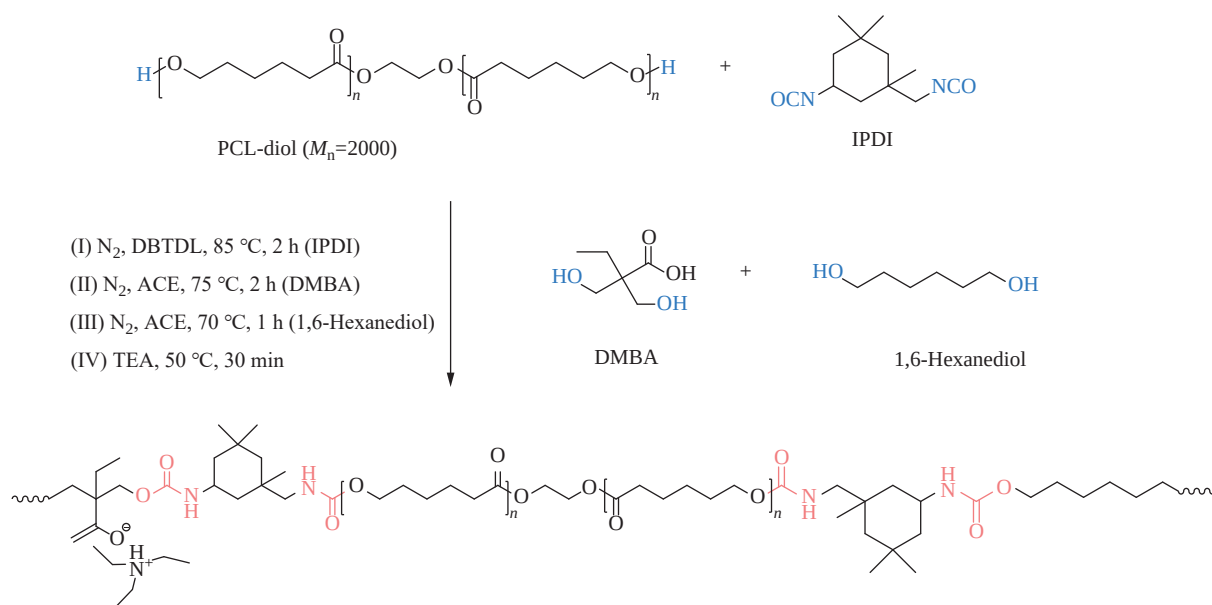


图1 水性聚氨酯的合成路线

Figure 1 Synthesis route for water-based polyurethane

标准哑铃形切割工具从硅胶模具剥离的薄膜上切割获得。每块样品中央部分尺寸为长20 mm、宽2 mm、厚度0.3~0.6 mm。机械拉伸应力性能测试在室温下进行,应变速率为50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 CNC@WS₂二元杂化纳米粒子的结构表征

CNC复合WS₂纳米片悬浮液(CNC@WS₂)通过带有强极性基团的纤维素纳米晶(CNC)辅助超声水性剥离WS₂制备。如图2(a)~2(c)所示,利用AFM、TEM观察CNC和CNC@WS₂的形态。APS氧化的CNC具有高纵横比,呈现长棒状,平均直径为15~23 nm,长度为150~300 nm。CNC表面

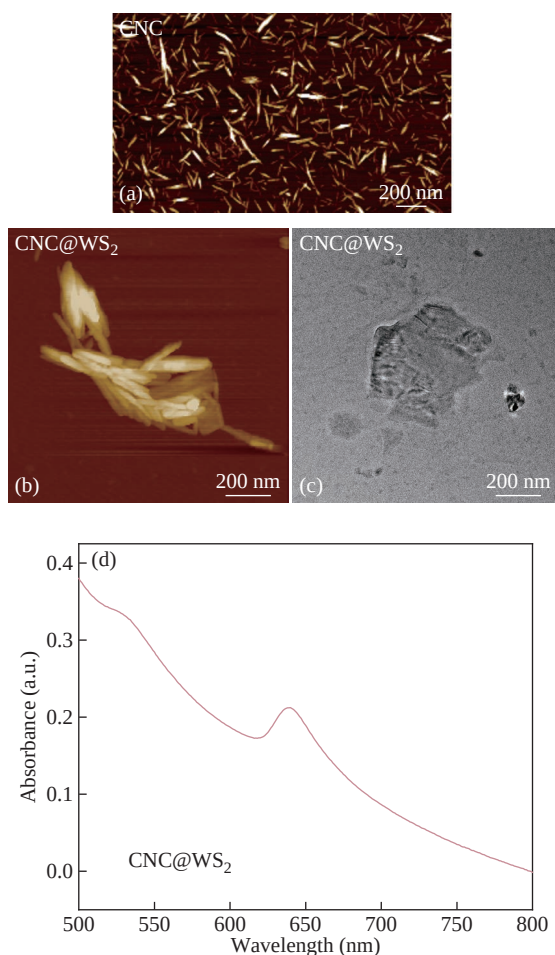


图2 CNC@WS₂分散液的结构表征:(a) CNC的AFM图,(b) CNC@WS₂的AFM图,(c) CNC@WS₂的TEM图,(d) CNC@WS₂的UV-Vis光谱

Figure 2 Structural characterisation of CNC@WS₂ dispersions: (a) AFM image of CNC, (b) AFM image of CNC@WS₂, (c) TEM image of CNC@WS₂, (d) UV-Vis spectrum of CNC@WS₂

丰富的极性基团赋予其高亲水性与胶体稳定性,同时通过强界面相互作用,实现WS₂纳米片的剥离与稳定^[23]。AFM与TEM显示,CNC与WS₂纳米片紧密结合,并且WS₂被剥离为200~400 nm尺寸少层薄纳米片。如图2(d)所示,UV-vis光谱在638 nm处出现显著吸收峰,对应少层WS₂纳米片的A激子峰,进一步证实剥离后产生了具有明显激子共振的少层(乃至单层)WS₂纳米片。

2.2 水性聚氨酯化学结构及形貌表征

为了验证聚氨酯的成功合成,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对聚氨酯基体化学结构进行表征(图3)。WPU和PWPU在2260~2280 cm⁻¹范围内异氰酸酯特征吸收峰完全消失,1700~1730 cm⁻¹范围内出现了归属于氨基甲酸酯羰基的强伸缩振动峰,约3340 cm⁻¹处出现宽的N—H伸缩振动带^[24~26]。这些特征共同表明异氰酸酯基团已经完全反应,成功生成聚氨酯链段中的氨基甲酸酯键。

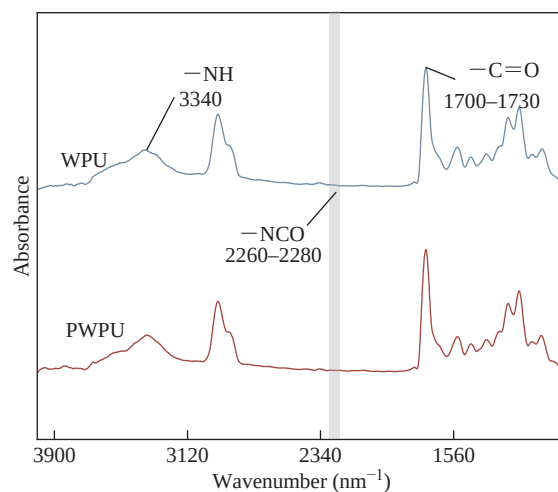


图3 水性聚氨酯结构表征

Figure 3 Structural characterisation of waterborne polyurethane

2.3 PWPU弹性体的机械性能表征

材料机械性能显著提升归因于纳米粒子与聚氨酯基体构建的多级氢键网络。引入纳米团簇后,CNC表面的极性官能团与聚氨酯链段上的氨基甲酸酯基团形成大量的额外氢键^[27]。为了验证氢键网络的致密化程度,采用FTIR对羰基氢键缔合水平进行系统表征。通过FTIR对1600~1770 cm⁻¹吸收带进行详细分析,以确定C=O氢键水平。如图4(a)和图4(b)所示,将WPU与PWPU的1600~

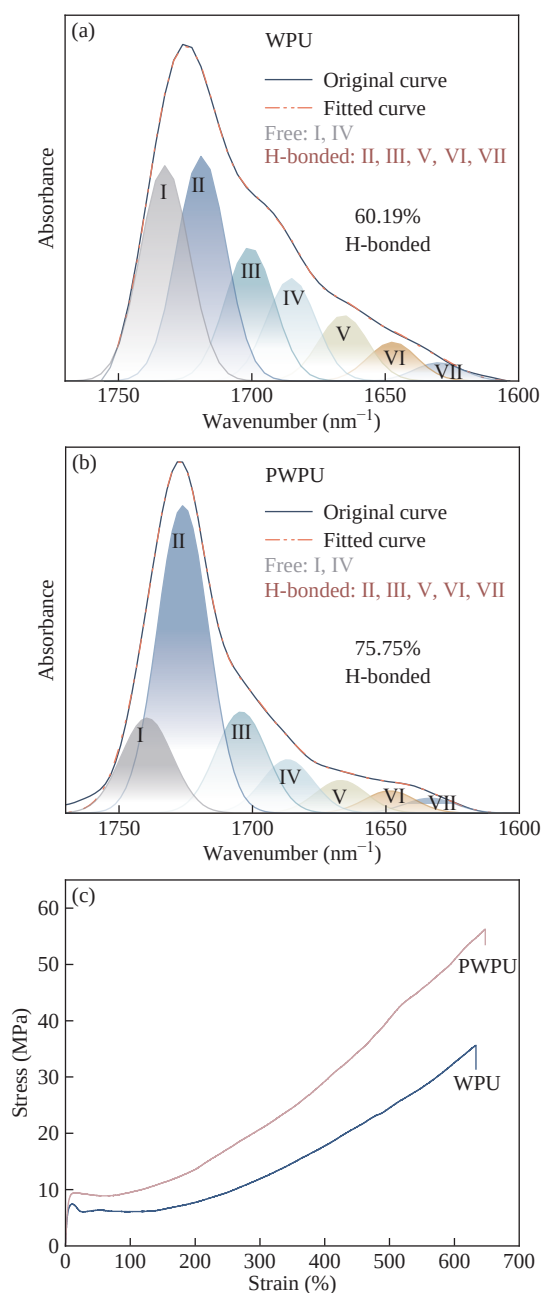


图4 (a) WPU和(b) PWPU的C=O伸缩振动区FTIR光谱分峰拟合;(c) WPU和PWPU应力应变曲线

Figure 4 FTIR spectra peak fitting of the C=O stretching vibration region for (a) WPU and (b) PWPU; (c) Stress-strain curves for WPU and PWPU

1770 cm^{-1} 羰基相关区域去卷积为七个亚峰, 分别对应自由羰基与氢键缔合羰基。与WPU相比, PWPU的氢键缔合羰基占比由60.19%提升至75.75%。这表明引入纳米粒子后, 体系中羰基参与氢键的概率显著提高, 形成更致密、更稳定的氢键网络与物理交联点。

PWPU力学性能由于纳米粒子和分子间氢键

相互作用得到显著增强。如图4(c)所示, 与原始WPU相比, PWPU的拉伸强度与断裂伸长率分别从35.6 MPa和559%提升至58.7 MPa和647.8%, 韧性达167.9 MJ/m^3 , 提升了86.3%。两者对比表明, 纳米粒子的引入显著增强了材料的力学强度与韧性, 验证了其在提升分子间作用和能量耗散方面的关键作用。

2.4 PWPU乳液稳定性与流变性能表征

基于Pickering乳液高稳定性, 设计乳化了不同固含量的PWPU乳液。通过控制乳液固含量调节流变性能。控制乳液固含量(PU占乳液质量百分数)从40%到70%, 制备不同固含量乳液(PWPU_x)。如图5所示, 在不同固含量下, 乳液经过离心稳定性测试均未出现明显分层或破乳现象, 表明其物理结构稳固。基于此结果, 可推断该乳液具备半年以上的长效稳定性, 具有长期应用的潜力。

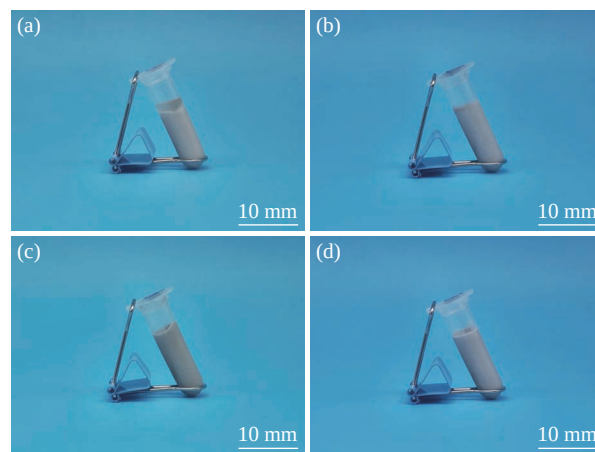


图5 不同固含量PWPU乳液的离心稳定性评价:(a) PWPU40, (b) PWPU50, (c) PWPU60, (d) PWPU70

Figure 5 Centrifugation stability evaluation of PWPU emulsions with different solid contents: (a) PWPU40, (b) PWPU50, (c) PWPU60, (d) PWPU70

DIW墨水模量与黏度是保持印刷结构稳定的关键性因素, 流变性质常用于评估油墨DIW打印适用性。如图6(a)~6(d)所示, 宏观形貌观察直观展示了固含量对PWPU黏度及形状保持能力的显著影响。在倾斜瓶测试中, PWPU40和PWPU50能快速流动并铺展, 呈现典型液体特征; PWPU60和PWPU70在瓶子倾斜后仍能保持整体形状, 几乎不发生流动, 表现出一定屈服性, 显示出类凝胶状软固体行为。

通过对不同固含量的PWPU进行流变测试,

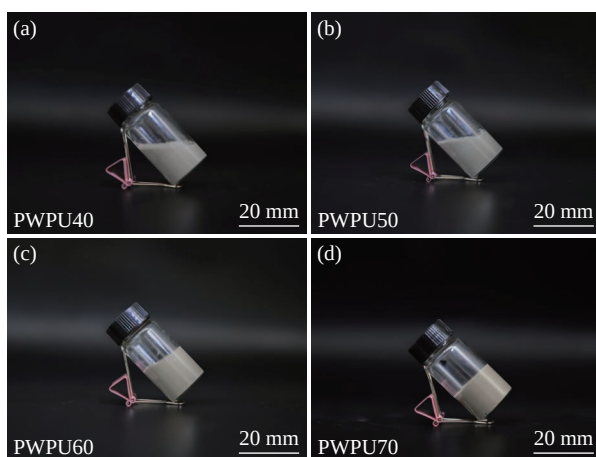


图6 不同固含量乳液实物图:(a) 40 wt%, (b) 50 wt%, (c) 60 wt%, (d) 70 wt%

Figure 6 Photographs of emulsions with different solid contents: (a) 40 wt%, (b) 50 wt%, (c) 60 wt%, (d) 70 wt%

定量表征不同固含量PWPU流变行为。如图7(a)所示,振荡应变扫描结果表明, PWPU40在低应变与高应变下储能模量(G')都小于损耗模量(G''),表现出可流动的液体状态,因其低水平的 G' 无法实现挤出前后的形状固定,故不再进行进一步研究。当固含量提升至70 wt%时,所有样品在小应变范围内均可表现出明显的类固体特征: G' 显著高于 G'' ,且在线性区域内 G' 与 G'' 随应变变化幅度小,说明内部由WPU液滴和纳米粒子构筑的三维网络在小扰动下能够保持结构的完整。随着固含量提升,线性黏弹区内的 G' 与 G'' 水平持续升高,储能模量(G')由PWPU40的48.69 Pa提升到PWPU70的6479.55 Pa,反映出液滴填充程度增加、颗粒界面之间的接触和桥联作用增强,从而形成更为刚硬的空间骨架^[28]。当应变持续增加至屈服点后, G' 低于 G'' ,油墨表现为典型的液体状态,这是DIW打印的一个关键需求。

为了更直观比较不同固含量下剪切变稀程度,如图7(b)所示,通过稳态流动曲线进一步揭示乳液黏度与剪切速率关系。所有油墨在低剪切速率下均具有很高的表观黏度,且黏度随固含量升高而急剧增加,在 0.1 s^{-1} 剪切速率下,黏度从PWPU50的 $58.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增加到PWPU70油墨的 $1972.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,这与宏观形貌中观察到的现象相对应。所有油墨在连续提升剪切速率下均表现出剪切稀化行为,在剪切速率增大时,黏度快速下降^[29]。这说明外加剪切可以有效破坏局部液滴支撑网络,从而降低黏度,便于流动和加工。值得注

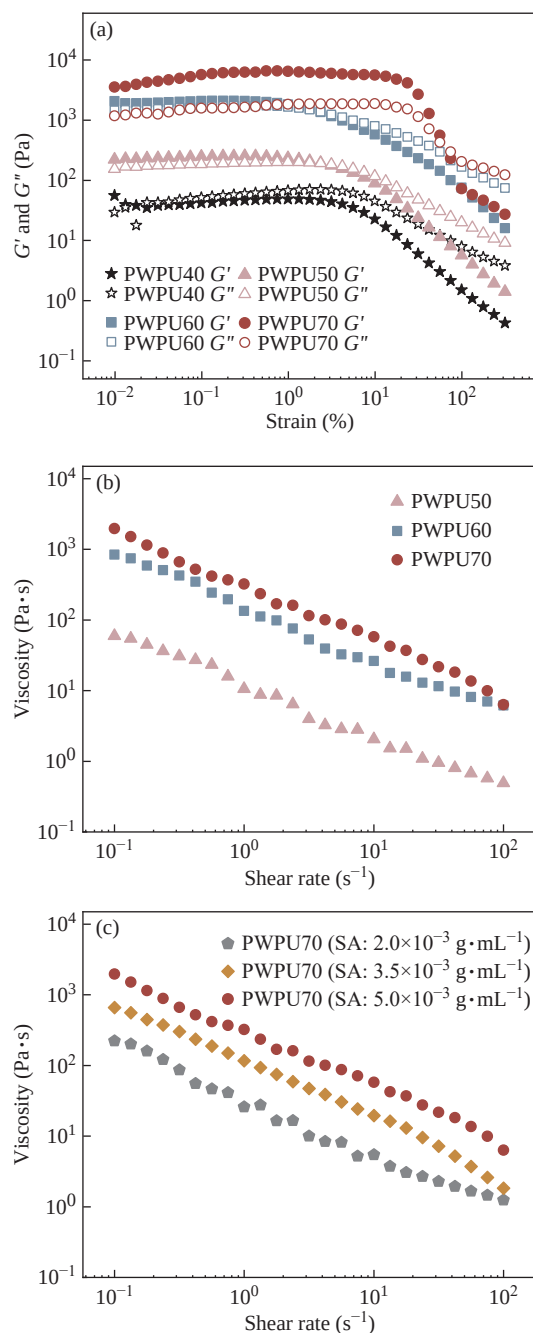


图7 (a)不同固含量乳液振荡应变扫描曲线;(b)不同固含量乳液稳态流动曲线;(c)不同海藻酸钠含量稳态流动曲线
Figure 7 (a) Oscillatory strain-strain curves for emulsions with varying solid content; (b) Steady-state flow curves for emulsions with varying solid content; (c) Steady-state flow curves for different sodium alginate concentrations

意的是,水相中海藻酸钠对于体系黏度的贡献同样不可忽视。如图7(c)所示,体系黏度随着海藻酸钠浓度的增加显著提升。这源自于海藻酸钠长链间链缠结以及链间氢键相互作用,说明SA含量对于体系流变性能也起到了至关重要的作用。结

合宏观形貌和流变结果可以认为,当固含量达到70 wt% 并且SA含量达到 5×10^{-3} g/mL时,PWPU既具备高 G' 可以在挤出过程中承受自身重力牵引而不断联,又兼具剪切变稀的特征,从而实现高分辨DIW打印。

2.5 PWPU乳液3D打印应用研究

PWPU油墨卓越的流变特性使其适用于DIW 3D打印制造复杂结构。流变筛选实验表明,PWPU40和PWPU50因固含量过低无法形成连续细丝,PWPU60挤出后出现结构塌陷,而PWPU70凭借最优流变性能($G'=6479.55$ Pa,黏度为972.8 Pa·s)被用于后续打印研究。通过对比打印干燥前后的打印矩阵模型(长×宽×高=30 mm × 30 mm × 5 mm)的尺寸变化评估室温干燥后尺寸保真度。PWPU70高固含量显著降低了干燥过程中的水迁移与体积损失,纳米粒子构建的框架网络提供结构支撑,从根本上抑制收缩与结构塌陷。如图8和表1所示,矩阵模型室温干燥后,高度方向保持了88.2%的尺寸保真率,长度与宽度尺寸保真率>96%。长宽高均具有较高的形状保真度。

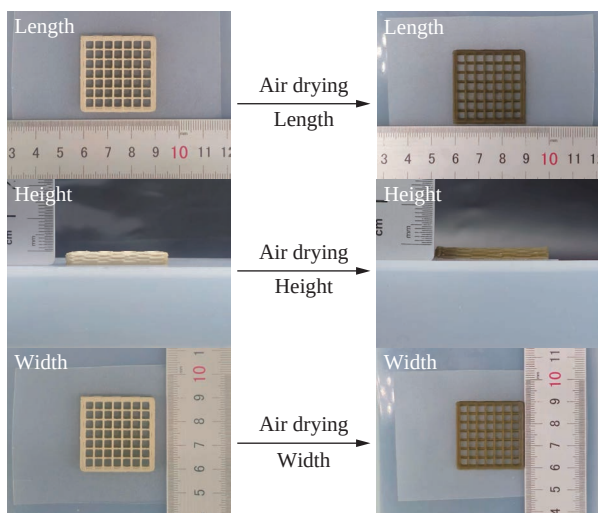


图8 打印矩阵模型在空气干燥前后的长度、宽度和高度的实物图对比

Figure 8 Comparison of actual dimensions (length, width and height) of the printed matrix model before and after air drying

表1 打印模型线性尺寸变化

Table 1 Variation in linear dimensions of printed models

	Printed sample (mm)	Dried sample (mm)	Dimensional fidelity (%)
Height	5.1	4.5	88.2
Length	31.5	30.7	97.5
Width	31.8	30.9	97.2

干燥后模型层间堆叠完整,界面清晰,没有发生大幅度收缩变形与塌陷。PWPU展现出优异的干燥保真性能。综上所述,高固含量降低干燥收缩与纳米粒子网络骨架约束协同作用,使PWPU油墨满足室温干燥下高保真率的模型制造需求。

优异的宏观尺寸保真度同样源于微观尺度上的充分层间融合,SEM图像揭示打印模型逐层堆叠结构。细丝交界处显示相邻细丝间形成约5 μ m的交叠区(图9a),过渡界面连续无分离或孔洞,表明细丝充分融合形成连续体。这种层融合有利于力学性能和结构稳定性,是打印模型维持机械性能优异的关键^[30]。如图9(b)所示,细丝沿打印方向规则堆叠,层间边界清晰,底层稳固支撑上层无塌陷,融合紧密,体现出优异的层间结合与形状保持能力。证明打印路径充分的堆积与融合,最终形成致密的聚合物基体。

为进一步验证打印构件的实际承载能力,我

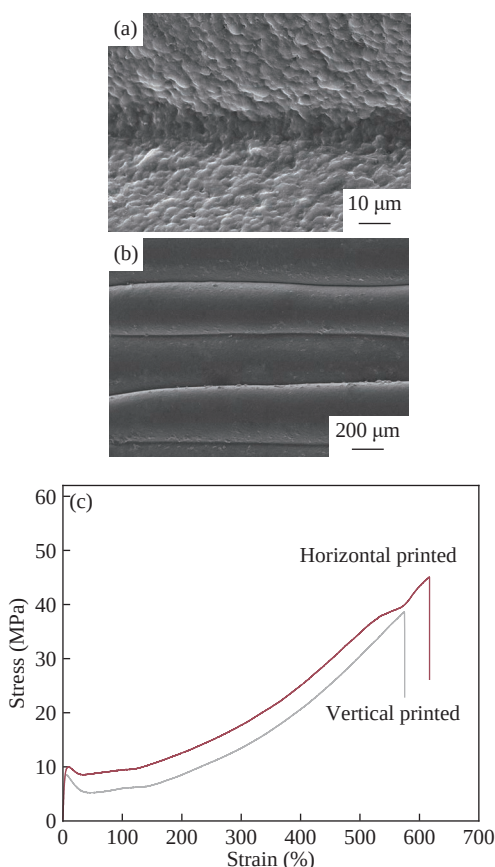


图9 打印结构SEM图像:(a)细丝结合处,(b)打印堆积路径;(c)水平打印与垂直打印方向应力应变曲线

Figure 9 Printed structure SEM images: (a) filament junction, (b) printed deposition path; (c) Stress-strain curves for horizontal and vertical printing orientations

们系统评估了不同打印方向的拉伸性能与宏观负载能力。通过对直接打印并干燥的薄膜试样进行拉伸测试,评估打印方向对力学性能的影响(图9c)。沿水平(horizontal)和垂直(vertical)打印方向切割哑铃状试样,拉伸测试结果显示两种打印方向样品均保持高延展与高承载能力:断裂伸长率约600%,断裂强度分别为45.1 MPa(水平方向)和40.2 MPa(垂直方向)。这表明打印细丝间具有较

强的界面结合能力。

如图10(a)~10(c)所示,PWPU70实现稳定连续挤出与沉积打印,可控打印花朵、飞机、蝴蝶等多种复杂几何结构。打印结构边界轮廓清晰,线条连续,孔隙无塌陷,表明材料在挤出过程具有良好流动性,沉积后具备足够的弹性支撑与结构恢复能力。该结果表明,PWPU可实现可控加工,支持复杂精细结构的高自由度打印成形。

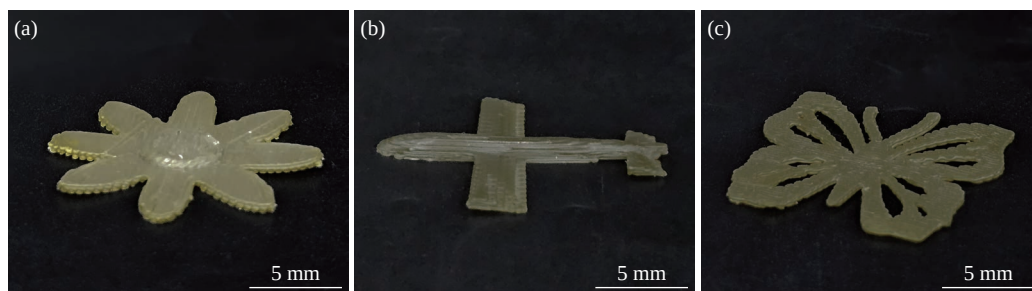


图10 3D打印的复杂几何结构:(a)花朵,(b)飞机,(c)蝴蝶

Figure 10 Complex geometries produced by 3D printing: (a) flower, (b) plane, (c) butterfly

3 结论

开发了一种通过CNC@WS₂与SA的三元协同Pickering乳化策略,成功制备了固含量高达70 wt%的水性聚氨酯,实现了水性聚氨酯的DIW 3D打印。该体系利用纳米粒子在乳液滴界面吸附的稳定乳液,同时高固含量赋予油墨优异的流变性能。纳米粒子框架与聚氨酯基体形成多级动态氢键网络使弹性体拉伸强度达45.1 MPa、断裂伸长率617.8%。高固含量设计显著降低干燥收缩,实现了高形状保真度的DIW打印。本研究为水性聚氨酯3D打印提供了新途径,不仅简化了制造流程,更有望拓展复杂几何结构的制造应用。

参考文献

- 1 Cheng, B. X.; Gao, W. C.; Ren, X. M.; Ouyang, X. Y.; Zhao, Y.; Zhao, H.; Wu, W.; Huang, C. X.; Liu, Y.; Liu, X. Y.; Li, H. N.; Li, R. K. Y. A review of microphase separation of polyurethane: characterization and applications. *Polym. Test.*, **2022**, 107, 107489.
- 2 Santamaria-Echart, A.; Fernandes, I.; Barreiro, F.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Advances in waterborne polyurethane and polyurethane-urea dispersions and their eco-friendly derivatives: a review. *Polymers*, **2021**, 13(3), 409.
- 3 Salzano de Luna, M. Recent trends in waterborne

- and bio-based polyurethane coatings for corrosion protection. *Adv. Mater. Interfaces*, **2022**, 9(11), 2101775.
- 4 Frka-Petecic, B.; Parton, T. G.; Honorato-Rios, C.; Narkevicius, A.; Ballu, K.; Shen, Q. C.; Lu, Z. H.; Ogawa, Y.; Haataja, J. S.; Droguet, B. E.; Parker, R. M.; Vignolini, S. Structural color from cellulose nanocrystals or chitin nanocrystals: self-assembly, optics, and applications. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(23), 12595–12756.
- 5 Mantala, K.; Crespy, D. Waterborne polyurethane transparent coatings for self-healing at room temperature. *Macromolecules*, **2025**, 58(7), 3450–3459.
- 6 Aramayo, M. A. F.; Fernandes, R. F.; Dias, M. S.; Bozzo, S.; Steinberg, D.; da Silva, M. R. D.; Maroneze, C. M.; Silva, C. C. C. Eco-friendly waterborne polyurethane coating modified with ethylenediamine-functionalized graphene oxide for enhanced anticorrosion performance. *Molecules*, **2024**, 29, 4163.
- 7 Pichon, E.; De Smet, D.; Rouster, P.; Freulings, K.; Pich, A.; Bernaerts, K. V. Bio-based non-isocyanate polyurethane(urea) waterborne dispersions for water resistant textile coatings. *Mater. Today Chem.*, **2023**, 34, 101822.
- 8 Wei, P. R.; Cipriani, C.; Hsieh, C. M.; Kamani, K.; Rogers, S.; Pentzer, E. Go with the flow: rheological requirements for direct ink write printability. *J. Appl. Phys.*, **2023**, 134(10), 100701.
- 9 Zheng, R. J.; Binks, B. P.; Cui, Z. G. Pickering emulsions of hydrophilic silica particles and symmetrical organic electrolytes. *Langmuir*, **2020**, 36(17),

- 4619–4629.
- 10 Wan, X.; Xiao, Z. M.; Tian, Y. J.; Chen, M.; Liu, F.; Wang, D.; Liu, Y.; Da Silva Bartolo, P. J.; Yan, C. Z.; Shi, Y. S.; Zhao, R. R.; Qi, H. J.; Zhou, K. Recent advances in 4D printing of advanced materials and structures for functional applications. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(34), 2312263.
- 11 Yu, Z. Y.; Sun, X.; Zhu, Y. L.; Zhou, E.; Cheng, C. F.; Zhu, J. Y.; Yang, P.; Zheng, D. Y.; Zhang, Y. F.; Panahi-Sarmad, M.; Jiang, F. Direct ink writing 3D printing elastomeric polyurethane aided by cellulose nanofibrils. *ACS Nano*, **2024**, 18(41), 28142–28153.
- 12 Vadillo, J.; Larraza, I.; Calvo-Correas, T.; Gabilondo, N.; Derail, C.; Eceiza, A. Design of a waterborne polyurethane—Urea ink for direct ink writing 3D printing. *Materials*, **2021**, 14(12), 3287.
- 13 Lin, Z. W.; Qiu, X. W.; Cai, Z.; Li, J. L.; Zhao, Y. N.; Lin, X. P.; Zhang, J. M.; Hu, X. L.; Bai, H. High internal phase emulsions gel ink for direct-ink-writing 3D printing of liquid metal. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 4806.
- 14 Vadillo, J.; Larraza, I.; Calvo-Correas, T.; Gabilondo, N.; Derail, C.; Eceiza, A. Bioactive inks suitable for 3D printing based on waterborne polyurethane urea, cellulose nanocrystals and Salvia extract. *React. Funct. Polym.*, **2022**, 175, 105286.
- 15 Narukulla, R.; Ojha, U.; Sharma, T. Effect of NaCl concentration on stability of a polymer—Ag nanocomposite based Pickering emulsion: validation via rheological analysis with varying temperature. *RSC Adv.*, **2020**, 10(36), 21545–21560.
- 16 Abrahamsen, G. M.; Lequeux, Z. A. B.; Kemp, L. K.; Wedgeworth, D. N.; Rawlins, J. W.; Newman, J. K.; Morgan, S. E. Morphology control in waterborne polyurethane dispersion nanocomposites through tailored structure, formulation, and processing. *Langmuir*, **2025**, 41(16), 10383–10393.
- 17 Jiang, H.; Sheng, Y. F.; Ngai, T. Pickering emulsions: Versatility of colloidal particles and recent applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 49, 1–15.
- 18 He, X.; Lu, Q. Y. A review of high internal phase Pickering emulsions: stabilization, rheology, and 3D printing application. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2024**, 324, 103086.
- 19 Qiu, C.; Wang, C. X.; Li, X. J.; Sang, S. Y.; McClements, D. J.; Chen, L.; Long, J.; Jiao, A. Q.; Wang, J. P.; Jin, Z. Y. Preparation of high internal phase Pickering emulsion gels stabilized by glycyrrhizic acid-zein composite nanoparticles: gelation mechanism and 3D printing performance. *Food Hydrocoll.*, **2023**, 135, 108128.
- 20 Minas, C.; Carnelli, D.; Tervoort, E.; Studart, A. R. 3D printing of emulsions and foams into hierarchical porous ceramics. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(45), 9993–9999.
- 21 Bruel, C.; Tavares, J. R.; Carreau, P. J.; Heuzey, M. C. The structural amphiphilicity of cellulose nanocrystals characterized from their cohesion parameters. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 205, 184–191.
- 22 Liu, Y. X.; Wei, H. X.; Liu, Z. W.; Liu, X. R.; Fang, Y. J.; Jiang, M.; Li, M. J.; Zhou, L. J.; Zhang, J. M. Ultrafast and energy-saving extraction of cellulose nanocrystals. *Green Chem.*, **2022**, 24(18), 6823–6829.
- 23 Liu, Q. L.; Peng, Q. Q.; Ma, C.; Jiang, M.; Zong, L.; Zhang, J. M. Efficient transition metal dichalcogenides exfoliation by cellulose nanocrystals for ultrabroad-pH/temp stable aqueous dispersions and multi-responsive photonic films. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 428, 132594.
- 24 Saalah, S.; Abdullah, L. C.; Aung, M. M.; Salleh, M. Z.; Awang Biak, D. R.; Basri, M.; Jusoh, E. R.; Mamat, S.; Osman Al Edrus, S. S. Chemical and thermo-mechanical properties of waterborne polyurethane dispersion derived from jatropha oil. *Polymers*, **2021**, 13(5), 795.
- 25 Zhou, X.; Fang, C. Q.; Chen, J.; Li, S. J.; Li, Y.; Lei, W. Q. Correlation of raw materials and waterborne polyurethane properties by sequence similarity analysis. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2016**, 32(7), 687–694.
- 26 Chang, C. W.; Chang, J. P.; Lu, K. T. Synthesis of linseed oil-based waterborne urethane oil wood coatings. *Polymers*, **2018**, 10(11), 1235.
- 27 Lei, W. Q.; Zhou, X.; Fang, C. Q.; Song, Y. H.; Li, Y. G. Eco-friendly waterborne polyurethane reinforced with cellulose nanocrystal from office waste paper by two different methods. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 209, 299–309.
- 28 Lin, X.; Hao, M. Y.; Ying, J. Y.; Wang, R. G.; Lu, Y. L.; Gong, M.; Zhang, L. Q.; Wang, D. R.; Zhang, L. An insight into the tensile anisotropy of 3D-printed thermoplastic polyurethane. *Addit. Manuf.*, **2022**, 60, 103260.
- 29 Huang, X. M.; Peng, S. Q.; Zheng, L. H.; Zhuo, D. X.; Wu, L. X.; Weng, Z. X. 3D printing of high viscosity UV-curable resin for highly stretchable and resilient elastomer. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(49), 2304430.
- 30 Peng, S. Q.; Thirunavukkarasu, N.; Chen, J.; Zheng, X. X.; Long, C. Z.; Huang, X. M.; Weng, Z. X.; Zheng, L. H.; Wang, H. P.; Peng, X. F.; Wu, L. X. Vat photopolymerization 3D printing of transparent, mechanically robust, and self-healing polyurethane elastomers for tailored wearable sensors. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 463, 142312.