

基于水性聚氨酯和糠醛基 DASA 的 可持续高物性双重隐形防伪涂层

周圣林¹, 王振亚¹, 陶一玮¹, 刘以东², 范浩军^{1,3*}, 向均^{1*}

(1. 四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065; 2. 东台市富安合成材料有限公司, 江苏 东台 200433; 3. 四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘 要:将疏水的生物质基糠醛变色分子 Donor-acceptor Stenhouse adducts (DASA) 用十二烷基磺酸钠包裹后, 将其加入到环境友好的阴离子型水性聚氨酯 (Waterborne polyurethane, WPU) 中, 制备了一种革制品用高物性双重隐形防伪涂饰剂 DASA-WPU。涂覆了该材料的合成革, 经加热或紫外光照射, 能通过肉眼可辨的显色或荧光实现合成革的双重隐形防伪功能; 此外, 通过热重分析仪、耐磨仪等表征显示, DASA-WPU 防伪涂层颜色可逆性、耐热性、耐磨性及耐水性较好。研究结果表明, DASA-WPU 涂饰剂是一种性能良好的革制品用隐形防伪材料。

关键词: 生物质基糠醛; 水性聚氨酯; 环境友好; 隐形防伪; 高物性; 可持续

中图分类号 TS 56 文献标志码 A DOI: 10. 13536/j. cnki. issn1001-6813. 2022-001-023

Sustainable, High Performance, Invisible Anti-Counterfeiting Coatings Based on Waterborne Polyurethane and Furfural- Derived Donor-Acceptor Stenhouse Adducts

ZHOU Sheng-lin¹, WANG Zhen-ya¹, TAO Yi-wei¹, LIU Yi-dong²,
FAN Hao-jun^{1,3}, XIANG Jun¹

(1. The Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Dongtai City Fu'an Synthetize Material Co. Ltd., Dongtai 200433, China; 3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The preparation of dual-mode invisible anti-counterfeiting coatings featuring sustainability and high performance for leather products was demonstrated. To give anti-counterfeiting nature, hydrophobic furfural-derived

收稿日期: 2021-10-28; 修订日期: 2021-12-01

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFC2101900); 山东省重点研发 (重大科技创新工程) 资助项目 (2019JZZY010355); 国家自然科学基金 (21905182); 四川大学合成革及高性能纤维团队项目 (2020SCUNG122); 中央高校基本科研业务费 (YJ201940); 江苏省东台市 615 创新领军人才项目

第一作者简介: 周圣林 (1997), 女, 在读研究生, 2019223085097@stu.scu.edu.cn。

* 通讯作者: 范浩军 (1965), 男, 教授, fanhaojun@scu.edu.cn, 主要从事合成革清洁生产关键材料及清洁生产技术研究; 向均 (1987), 男, 副研究员, junxiang@scu.edu.cn, 主要从事高物性生物基高分子及其绿色制造技术研究。

donor-acceptor Stenhouse adducts (DASA) are first rendered with water-dispersibility by encapsulating into micelles formed by sodium dodecyl sulfate. Then, environmentally friendly waterborne polyurethane integrated with them can act as a sustainable, high-performance, anti-counterfeiting coating for leather products. After decorating on the surface of synthetic leathers, their anti-counterfeiting function can be realized by color change upon heating or visible emissions upon UV irradiation. Moreover, this elaborately designed anti-counterfeiting coating possesses excellent color reversibility, heat resistance, wearability, and water resistance. Our results indicate that the DASA-WPU emulsion can serve as an excellent invisible anti-counterfeiting coating for leather products.

Key words: biomass-derived furfural; waterborne polyurethane; environmentally friendly; invisible anti-counterfeiting; high performance; sustainable

引 言

在过去的几十年中,革制品的防伪一直被企业所关注。截至目前,科研工作者已开发了各种各样的防伪技术来打击假冒产品,如防伪油墨^[1-2]、防伪纸^[3]、全息防伪^[4]、数字防伪^[5-6]、二维码^[7]及射频识别^[8-9]等先进技术。然而,其中一些防伪手段已被伪造者成功破译,流传出的假冒伪劣产品不仅严重侵犯了商家的利益,也给消费者带来了相关安全问题^[10]。因此,研发可用于革制品防伪的新材料和新技术仍是行业当前面临的严重挑战。

Donor-acceptor Stenhouse adducts(DASA)是一类新型的光致变色小分子,在 2014 年由加州大学 Javier Read de Alaniz 教授和他的同事们首次描述^[11]。从化学结构来说,它由给体、受体和三烯-烯醇结构所构成。正是其独特的三烯-烯醇结构,导致 DASA 分子可吸收可见光,进而呈现红、蓝、绿等颜色^[12-13]。有趣的是,在可见光照射下,它还能进一步异构为无色的环状结构^[14]。基于 DASA 的可逆变色性质,将其作为防伪构筑基元引入到革制品防伪领域,有望解决革制品用防伪新材料和新技术匮乏的难题。另外,DASA 的受体部分主要由可再生化学品糠醛组成^[12]。众所周知,糠醛可由玉米芯制得,是一种来源丰富、成本低廉的农产品副产物,而我国也是全世界最大的糠醛生产和出口国^[15]。因此,研发基于 DASA 的革制品用防伪新材料还有望实现糠醛的高值化利用。

若将 DASA 直接涂覆于革制品表面,由于两者间的弱相互作用,势必造成 DASA 防伪基元从革制品表面脱落。如何使 DASA 与革制品更好地结合成为实现 DASA 基防伪新材料构筑的关键。我们注意到,水性聚氨酯(WPU)是一类广泛应用于革制品生产制造的环境友好型涂饰剂^[16-20]。正是其与基底的强相互

作用,赋予了革制品涂层优异的耐磨性能及粘接性能^[21-22]。我们猜想,结合 DASA 与 WPU 两种材料,将有望制备出新型革制品用高物性防伪涂饰剂。

为了验证猜想,本文提出了一种基于 DASA 与 WPU 来制备革制品用防伪涂饰剂的方法。首先,将疏水的 DASA 分子经十二烷基磺酸钠(Sodium dodecyl sulfate, SDS)包裹,使其分散在水中,得到 DASA-SDS 乳液。然后,再将该乳液与设计并制备的 WPU 进行混合,获得革制品用 DASA-WPU 防伪涂饰剂。接着,选取合成革为代表,将 DASA-WPU 涂于其表面得到了防伪涂层,并验证其防伪效果。最后,对防伪涂层的耐热、耐磨、耐水等性能进行测试。研究结果显示,成功获得了一款基于 DASA-WPU 的革制品用高物性防伪涂饰剂,应用于合成革上得到的涂层不仅实现了变色及荧光双重防伪功能,还具有热稳定性、耐磨性及耐水性好等优点。

1 试验部分

1.1 主要试验材料及仪器设备

1.1.1 试验材料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)及聚丙烯乙二醇(PPG, $M_n = 1000$ g/mol),工业级,浙江德美博士达高分子材料公司;

1,4-丁二醇(BDO),分析纯,阿拉丁中国化学试剂有限公司;

二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯,西格玛奥德里奇(上海)有限公司;

糠醛、1,3-二甲基巴比妥酸、甲基吡啶及有机铋催化剂,分析纯,中国上海探索科技有限公司;

二氯甲烷、三乙胺及丙酮,分析纯,成都科龙化工试剂厂。

1.1.2 试验仪器

核磁测试:¹H NMR 用 AV-400 NMR (400 MHz) 光谱仪 (Bruker, 瑞士) 测试, CDCl₃ 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

荧光光谱测试: 用荧光分光光度计 F-7100 测量了 1 mg/mL DASA 在二氯甲烷中的荧光发射光谱。

吸收光谱测试: DASA 溶液及 DASA-WPU 薄膜采用紫外可见近红外分光光度计 (PE1050, 美国) 测试。

红外光谱测试: 采用中近红外光谱仪 (ATR 金刚石) 测试了 WPU 薄膜的 FTIR 图谱。

粒径测试: 采用 Malvern Nano-ZS 激光粒度仪 (英国) 测定了 DASA-SDS 乳液和 WPU 乳液的平均粒径 (0.1% 固含量)。

热重分析仪测试: 在德国 Netzsch 的 TG-209F1 热分析仪上对 WPU 薄膜进行热重分析, 扫描速率为 10 °C/min, 氮气流速为 60 mL/min。将质量为 3~5 mg 的样品从室温加热至 700 °C, 升温速率为 10 °C/min。

耐磨性测试: 根据标准 GB/T 21196.3-2007 对 WPU 合成革涂层及 DASA-WPU 合成革用防伪涂层进行耐磨性测试。选取直径为 11 cm 的试样, 安装在 TABER 耐磨仪 (中国) 夹具内, 在 1 000 g 压力下, 以 60 r/min 的速度作平面运动与标准磨料进行 500 r 摩擦。

耐水性测试: 将涂覆了 DASA-WPU 合成革用防伪涂层的样品放置到生理盐水中浸泡 1 h (pH 7.4), 擦干后进行后续操作。

1.2 试验过程

1.2.1 呋喃加合物的合成

如文献^[23]所示, 圆底烧瓶中加入 2.0 g 1,3-二甲基巴比妥酸、1.3 g 糠醛和 40 mL H₂O, 在室温下反应过夜, 过滤, 固体用二氯甲烷溶解, 然后依次用饱和 NaHSO₃ 溶液、水、饱和碳酸氢钠溶液和饱和氯化钠溶液洗涤, 将有机溶剂旋干, 得到呋喃加合物。

1.2.2 生物质基糠醛变色分子 DASA 的合成

如文献^[24]所示, 将 1.5 g 呋喃加合物、1.0 g 甲基吡啶啉溶解在二氯甲烷中, 再加入少量六氟异丙醇, 在室温下搅拌 2 h 后减压除去溶剂, 用乙醚研磨并过滤, 收集沉淀, 得到 1.0 g DASA。

1.2.3 水性聚氨酯乳液的合成

在三口瓶中按照配方加入 40 g PPG ($M_n =$

1 000 g/mol), 置于 120 °C、0.8 kPa 的真空烘箱中除水 2 h, 在烘箱中冷却至 80 °C 后取出, 并加入 31 g IPDI 和 0.04 mL 有机铋催化剂, 反应 1 h 后再加入 2.6 g BDO, 当—NCO 达到理论值时, 降温至 55 °C, 然后加入丙酮溶解的 3.9 g DMPA 及 3.8 g 三乙胺继续反应 3 h, 最后加入去离子水剧烈搅拌进行乳化, 得到 WPU 乳液 (固含量 30%)。

1.2.4 DASA-WPU 防伪涂饰剂及薄膜的制备

将 0.075 g DASA 溶解于 15 mL 二氯甲烷, 然后逐滴加入 15 mL 溶有 0.080 g SDS 的水中, 混合均匀后, 得到 DASA-SDS 乳液; 10 mL DASA-SDS 乳液加于 5.56 g WPU 乳液中, 混合均匀后得到 DASA-WPU 防伪涂饰剂。取一定量 DASA-WPU 防伪涂饰剂放置于四氟乙烯成膜板中, 在阴凉处干燥 24 h, 然后放入 60 °C 烘箱中干燥 2~3 h, 得到 DASA-WPU 薄膜, 取出薄膜置于干燥器中备用, 薄膜厚约 0.5 mm。

1.2.5 DASA-WPU 革制品用防伪涂层的制备

取 100 phr DASA-WPU 合成革用防伪涂层、0.5~1 phr 水性增稠剂羟乙基纤维素配成黏度 1 000~1 500 mPa·s 的水性聚氨酯涂饰剂。采用广州铸恒仪器设备有限公司 JFA-II 自动涂膜机将其均匀涂敷在合成革表面, 涂层厚度控制为 0.05 mm, 50 °C 干燥 10 min。

2 结果与讨论

2.1 DASA 的性质

图 1(a) 为 DASA 的¹H NMR 图谱, 峰值与文献所述相同^[24], 其中 12.46 为 DASA 的特征峰—OH, 表明 DASA 成功合成。由图 1(b) 可知线性 DASA 溶解在二氯甲烷中为蓝色, 吸收峰在 615 nm, 而光照后 DASA 由蓝色变为无色, 615 nm 处的吸收峰消失。图 1(c) 表示在黑暗条件下, DASA 的吸收及颜色逐渐恢复, 图 1(d) 为 DASA 恢复为线性的时间动力学图。DASA 颜色可逆是因为线性 DASA 为三烯结构, 在溶剂中会发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 有着强烈的吸收带, 因此显示颜色; 而 DASA 的三烯共轭结构在光照下会发生 Z → E 异构化, 变为无色的环戊酮结构, 但这种环状 DASA 在黑暗条件下不稳定, 通过热弛豫恢复到热力学稳定的三烯状态, 而又呈现蓝色^[25]。本文中的 DASA 能够多次实现蓝色到无色, 无色到蓝色的转变, 是一种良好的可逆变色材料。利用 DASA 这种独

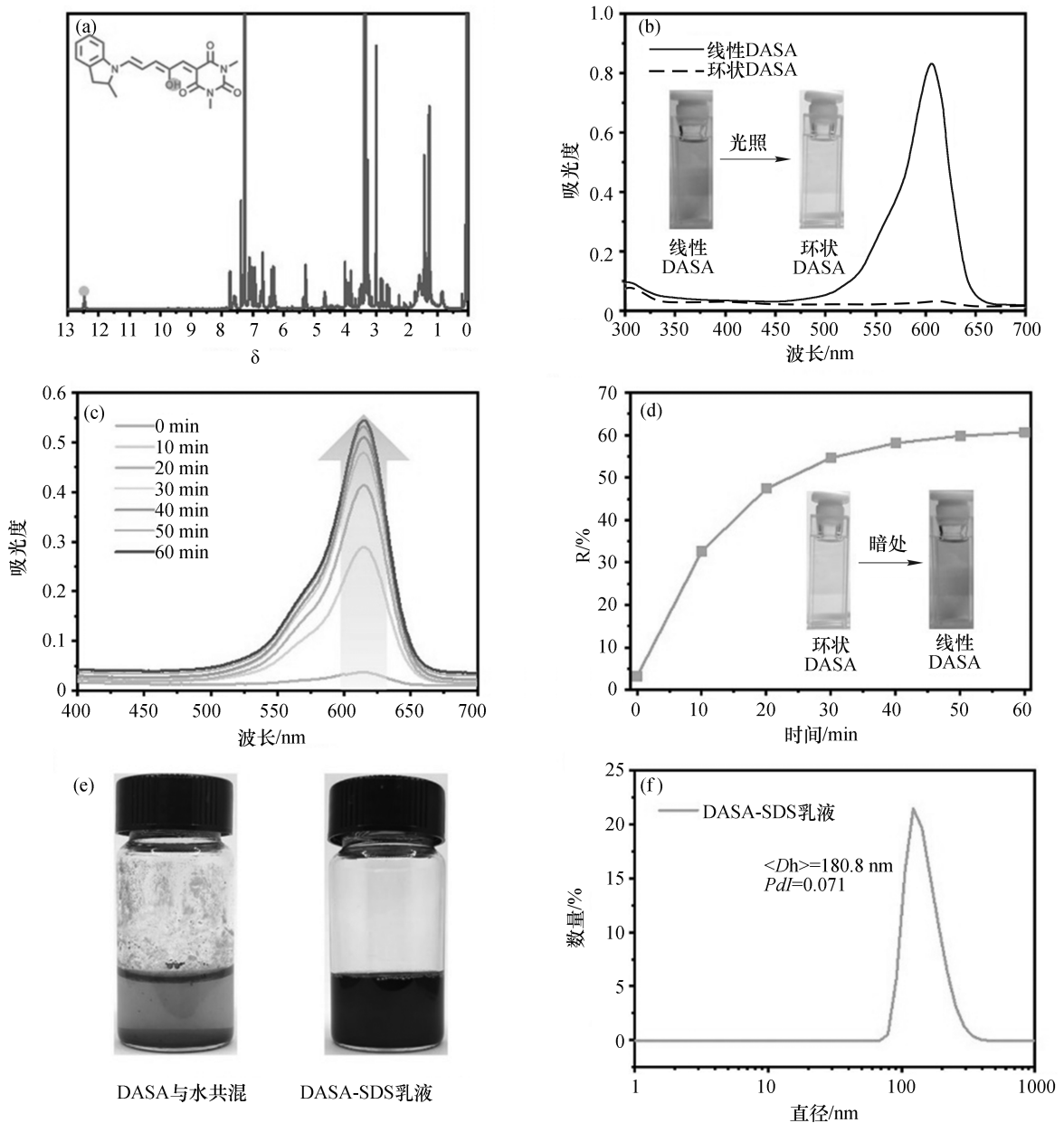


图 1 (a)DASA 的¹H NMR 图谱;(b)线性 DASA 及环状 DASA 在二氯甲烷中吸收光谱及其照片;(c)在黑暗条件下,环状 DASA 随时间推移,逐渐转变为线性 DASA;(d)溶解在二氯甲烷中的 DASA 在 615 nm 由环状到线性异构化的时间动力学图;(e)DASA 与水共混(左)及 DASA 经 SDS 包裹后得到的 DASA-SDS 乳液(右)的照片;(f)DASA-SDS 乳液的数量-平均流体力学直径

特的可逆变色特性,将其引入到革制品防伪涂层中,有望能够通过肉眼就可观察到颜色变化来实现隐形防伪功能。

如图 1(e)左图所示,由于 DASA 在线性有色状态下是疏水的,导致线性 DASA 在水中为沉淀,不利于制作防伪材料。因此,为了使线性 DASA 能分散在水中,我们将 DASA 与 SDS 共混得到了 DASA-SDS 乳液。如图 1(e)右图所示,得到的 DASA-SDS 乳液在水中分散得很好,其强度-平均流体力学直径如图

1(f)所示,平均粒径约 180.8 nm,多分散系数为 0.079,表明得到的 DASA-SDS 乳液粒径较均一,说明 DASA 被 SDS 包裹得较好。

2.2 WPU 的性质

WPU 乳液的制作步骤如图 2(a)所示。图 2(b)为 WPU 的 FTIR 图谱,可以看到在 2 270 cm⁻¹和 3 500 cm⁻¹的—N=C=O 和—OH 基团消失,而在 3 336 cm⁻¹处的峰值为—NCO 与—OH 反应引起的

N—H 伸缩振动, $1\ 703\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰与—NHCOO—中 C=O 的伸缩振动有关, 以上均表明 WPU 成功制备。而如图 2(c) 所示, WPU 乳液的直径约为 $77.2\ \text{nm}$, 多分散系数为 0.089 , 得到的 WPU 乳液粒径较均一。

2.3 DASA-WPU 革制品用涂饰剂的防伪功能

为了验证 DASA-WPU 涂饰剂的隐形防伪功能, 选取合成革为代表, 将其涂于材料表面, 结果如图 3(c) 所示。DASA-WPU 合成革涂层与未涂覆及涂饰有 WPU 的合成革对比(图 3(b) 及图 3(a)), 无明显差别, 不影响合成革原有形貌。如图 3(g) 所示, DASA-WPU 合成革涂层能在加热下变为蓝色, 确认产品为正品后, 可通过光照抹去颜色, 实现隐形防伪功能。其中, DASA-WPU 薄膜的吸收光谱如图 4(a) 所示, 最开始的无色薄膜在 $615\ \text{nm}$ 处没有吸收, 而加热后出现吸收峰, 同时薄膜变为蓝色, 经光照后, 薄膜又能变为无色, 同 DASA 溶液的变色行为一致, 说明 DASA-WPU 涂层的变色行为是由 DASA 引起。

除通过变色行为验证产品外, 还可通过荧光来验证。在紫外灯照射下, DASA-WPU 合成革涂层能发

射蓝色荧光(图 3(f)), 而其余样品均无荧光显色(图 3(d) 及图 3(e))。这是因为 DASA 具有荧光性质, 如图 4(b) 为 DASA 的荧光发射光谱, 在 $365\ \text{nm}$ 的激发光下, DASA 能发射 $458\ \text{nm}$ 的蓝色荧光。以上结论表明该 DASA-WPU 涂饰剂能通过荧光及变色来实现双重隐形防伪功能。

2.4 DASA-WPU 涂饰剂的耐用性

将 DASA-WPU 涂饰剂应用于防伪时, 除防伪功能外, 还应考虑其耐用性。基于此, 我们对其可逆变色性能、耐热性、耐磨性和耐水性进行了研究。

图 5(a) 表示 DASA-WPU 薄膜的可逆变色性能, 经过加热-光照循环后, 可多次对产品进行防伪验证, 而不影响产品的使用。通过 TG 对耐热性进行了测试, 得到的结果如图 5(b) 所示。可以看出, WPU 薄膜与 DASA-WPU 薄膜的热分解温度很高, 在日常使用过程中, 不会出现因温度过高而导致 DASA-WPU 革制品防伪涂层的分解。

耐磨性测试结果如图 6(a) 所示, 在 $1\ 000\ \text{g}$ 压力下进行 $500\ \text{r}$ 耐磨测试后, 可以看出 DASA-WPU 涂层的耐磨性能与 WPU 涂层同样优异, 两者均无明显

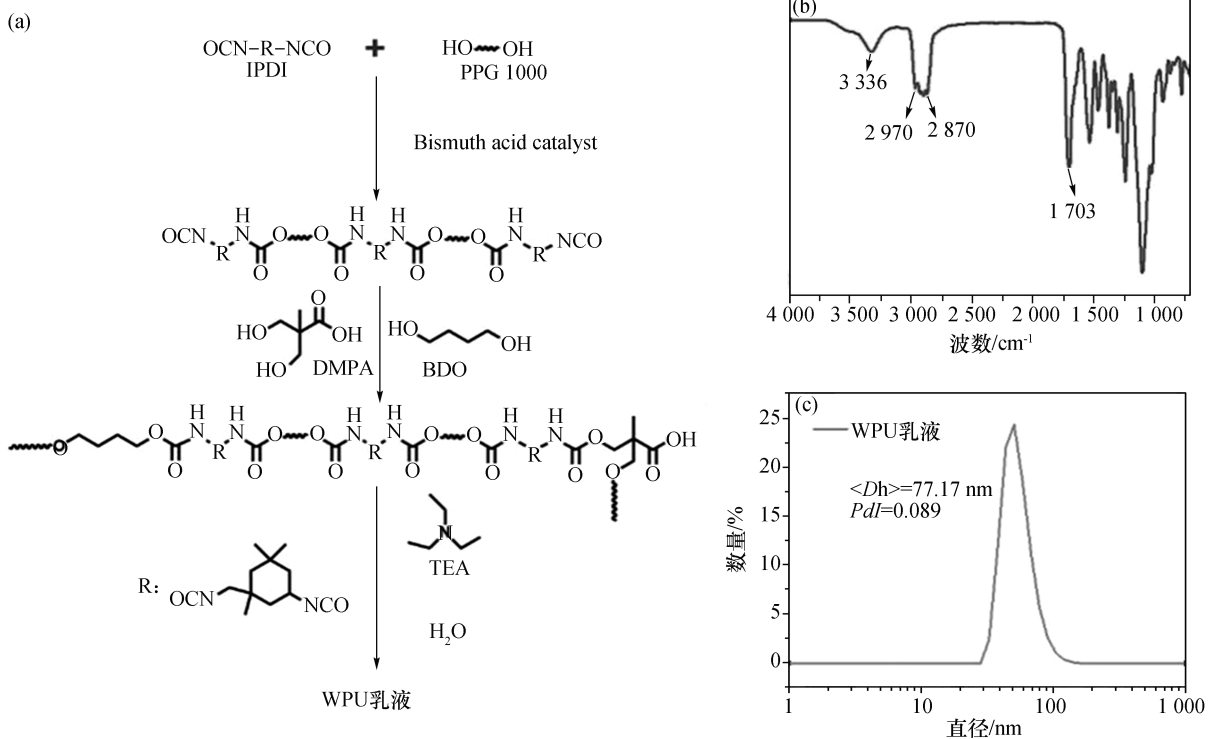


图 2 (a) WPU 乳液的合成步骤; (b) WPU 的 FTIR 图谱; (c) WPU 乳液的强度-平均流体力学直径

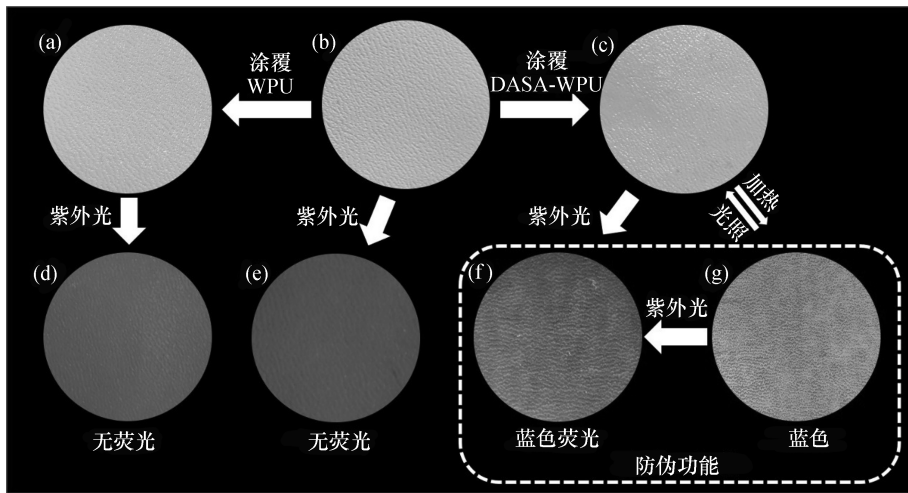


图 3 DASA-WPU 合成革涂层的防伪功能及与合成革、WPU 涂层的对比

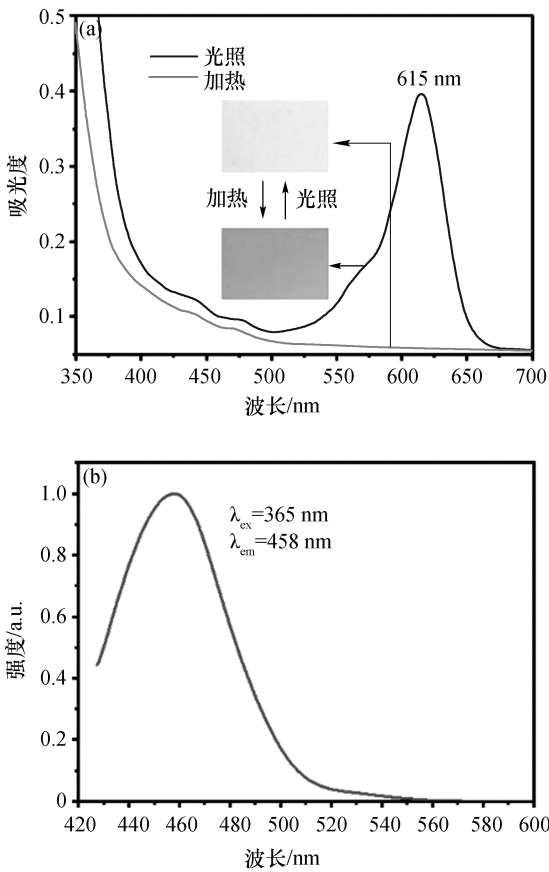


图 4 (a)DASA-WPU 薄膜的吸收光谱;(b)DASA 的归一化荧光发射光谱

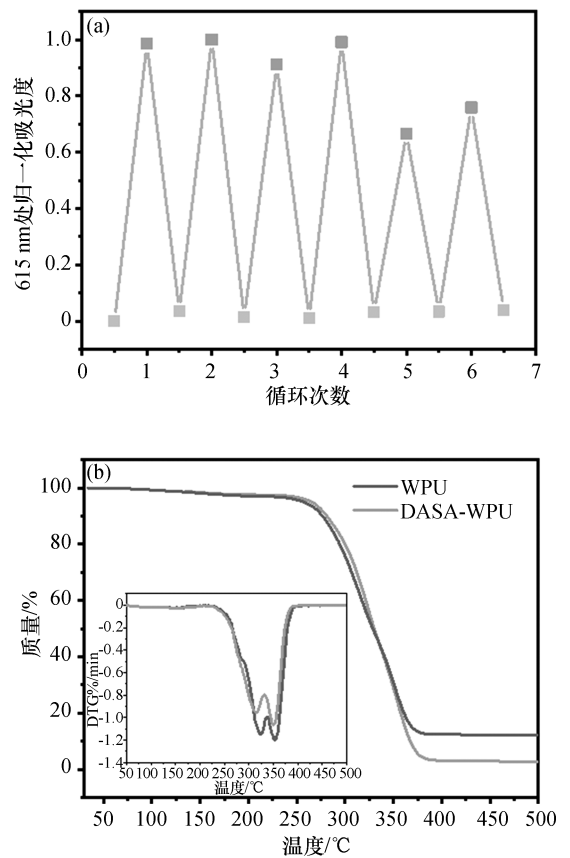


图 5 (a)DASA-WPU 薄膜经光照和加热重复处理后,薄膜在 615 nm 处吸光度值的变化;(b)DASA-WPU 薄膜的 TG 曲线,内插图 DTG 曲线

损伤、剥落,且 DASA-WPU 涂层的双重隐形防伪功能没有受到影响。防伪涂层的耐水性在图 6(b)中得到了验证,1 h 生理盐水浸泡模拟人体汗液浸渍后,DASA-WPU 涂层没有剥落,防伪性能也没有受到影响。以上结果均表明,DASA-WPU 防伪涂层有着良好的耐

用性。

3 结论

本文成功制备了一种基于 DASA-WPU 的革制品

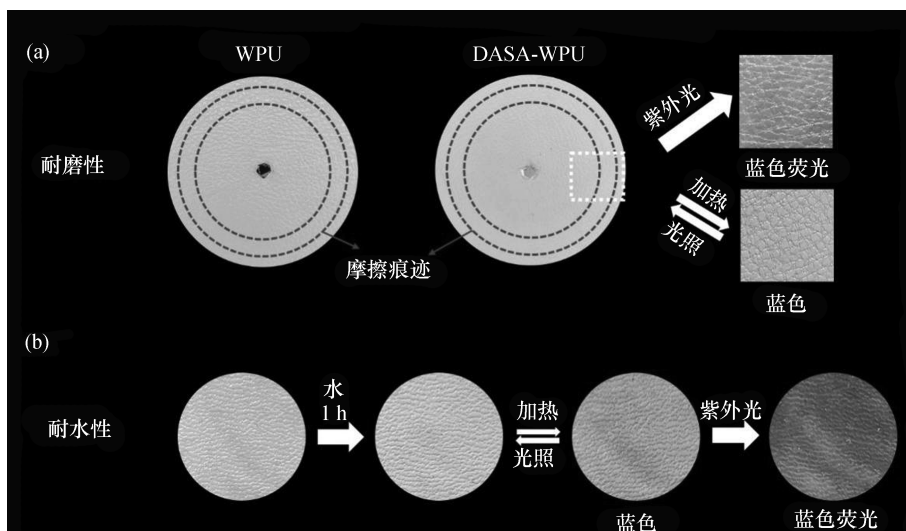


图 6 (a)WPU 及 DASA-WPU 合成革涂层在耐磨测试后的表面形貌变化;(b)DASA-WPU 涂层的耐水性

用高物性隐形防伪涂饰剂,实现了生物质基糠醛的高值化利用。首先,将疏水光致变色分子 DASA 包裹于 SDS 中,得到了水分散的 DASA-SDS 乳液。然后,将其与 WPU 进行共混,获得了一款基于 DASA-WPU 的新型革制品用高物性防伪涂饰剂。最后,再将涂饰剂涂覆于合成革表面得到了 DASA-WPU 防伪涂层。该涂层具有双重隐形防伪功能,能通过加热后的颜色变化及紫外光照下的荧光发射实现防伪。耐用性测试结果表明,该新型合成革防伪涂层不仅有着较好的颜色可逆性,还具有耐热性、耐磨性及耐水性好的优点。

参考文献:

- [1] Pan A, Li Y, Wu Y, et al. Stable Luminous Nanocomposites of CsPbX₃ Perovskite Nanocrystals Anchored on Silica for Multicolor Anti-Counterfeit Ink and White-LEDs[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3:414-419.
- [2] Meruga J M, Baride A, Cross W. Red-Green-Blue Printing Using Luminescence - Upconversion Inks [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2 (12): 2 221-2 227.
- [3] Li X, Chen H, Kirillov A M, et al. A Paper - Based Lanthanide Smart Device for Acid - Base Vapour Detection, Anti-Counterfeiting and Logic Operations[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 3 (8): 1 014-1 020.
- [4] Lee I H, Li G, Lee B Y, et al. Selective Photonic Printing Based on Anisotropic Fabry-Perot Resonators for Dual-Image Holography and Anti - Counterfeiting [J]. *Optics Express*, 2019, 27 (17): 24 512-24 523.
- [5] Zhang J, Hu Q, Wang S, et al. Digital Light Processing Based Three-Dimensional Printing for Medical Applications[J]. *International Journal of Bioprinting*, 2021, 6 (1): 1-16.
- [6] Kuang X, Wu J, Chen K, et al. Grayscale Digital Light Processing 3D Printing for Highly Functionally Graded Materials [J]. *Science Advances*, 2019, 5 (5): 5 790.
- [7] Xu Y, Liu Z, Liu R, et al. Inkjet-Printed pH-Sensitive QR Code Labels for Real-Time Food Freshness Monitoring [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56 (33): 18 453-18 462.
- [8] Zhu F, Li P, Xu H, et al. A Lightweight RFID Mutual Authentication Protocol with PUF[J]. *Sensors*, 2019, 19 (13): 2 957.
- [9] Agrahari A K, Varma S. A Provably Secure RFID Authentication Protocol Based on ECQV for the Medical Internet of Things [J]. *Peer-to-Peer Networking and Applications*, 2021, 14 (6): 1 277-1 289.
- [10] Rullani F, Beukel K, De Angelis M. Anti - Counterfeiting Strategy Unfolded: A Closer Look to the Case of a Large Multinational Manufacturer [J]. *Strategic Management Journal*, 2021, 42 (11): 2 084-2 103.
- [11] Helmy S, Leibfarth F A, Oh S, et al. Photoswitching Using Visible Light: A New Class of Organic Photochromic Molecules [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (23): 8 169-8 172.
- [12] Lerch M M, Szymański W, Feringa B L. The (Photo) Chemistry of Stenhouse Photoswitches: Guiding Principles and System Design[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47 (6): 1 910-1 937.
- [13] Hemmer J R, Page Z A, Clark K D, et al. Controlling Dark Equilibria and Enhancing Donor - Acceptor Stenhouse Adduct Photoswitching Properties through Carbon Acid Design [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140 (33):

10 425-10 429.

- [14] Di Donato M, Lerch M M, Lapini A, et al. Shedding Light on the Photoisomerization Pathway of Donor - Acceptor Stenhouse Adducts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139 (44): 15 596.
- [15] Mariscal R, Maireles-Torres P, Ojeda M, et al. Furfural: A Renewable and Versatile Platform Molecule for the Synthesis of Chemicals and Fuels [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9 (4): 1 144-1 189.
- [16] Wen J, Sun Z, Fan H, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Fluorinated Waterborne Polyurethane[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131: 291-300.
- [17] Jouyandeh M, Hadavand B S, Tikhani F, et al. Thermal-Resistant Polyurethane/Nanoclay Powder Coatings: Degradation Kinetics Study[J]. Coatings, 2020, 10 (9): 871.
- [18] Lee Y Y, Lee Y S, Lee W J. Effect of Storage Time on the Characteristics of a Waterborne Polyurethane/Tetraethoxysilane Mixture and the Properties of Prepared Films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138 (24): 50 560.
- [19] Li Q, Ye J, Qiu T, et al. Synthesis of Waterborne Polyurethane Containing Alkoxysilane Side Groups: Study on Spacer Linkages [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135 (36): 46 628.
- [20] Fang Y, Du X, Jiang Y, et al. Thermal-Driven Self-Healing and Recyclable Waterborne Polyurethane Films Based on Reversible Covalent Interaction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (11): 14 490-14 500.
- [21] Cheng D, Liu Y, Yan C, et al. WPU/Cu²⁺-XSe Coated Cotton Fabrics for Photothermal Conversion and Photochromic Applications[J]. Cellulose, 2021, 28 (10): 6 727-6 738.
- [22] 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.
- [23] Nau M, Seelinger D, Biesalski M. Independent Two Way Switching of the Wetting Behavior of Cellulose-Derived Nanoparticle Surface Coatings by Light and by Temperature[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6 (17): 1 900 378.
- [24] Clerc M, Stricker F, Ulrich S, et al. Promoting the Furan Ring-Opening Reaction to Access New Donor - Acceptor Stenhouse Adducts with Hexafluoroisopropanol [J]. Angewandte Chemie International Edition 2021, 60 (18): 10 219-10 227.
- [25] Lerch M M, Wezenberg S J, Szymanski W, et al. Unraveling the Photoswitching Mechanism in Donor - Acceptor Stenhouse Adducts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138 (20): 6 344-6 347.

诚聘:

沙发革, 鞋面革工程师数名

泰茂科技
TAIMORE TECHNOLOGY

【职位要求】



良好的人品



专业的
技术能力



较强的
团队合作意识

诚招:

**除山东, 河北, 河南, 福建外,
诚招各区域代理商**

地址:山东省莱阳市经济开发区莱山路21号
电话:0535-7980668 传真:0535-7980778