

粘合剂

烯基聚醚含能黏合剂的合成与固化

王晓川, 卢先明, 舒远杰*, 莫洪昌, 徐明辉, 刘宁

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以三羟甲基丙烷为引发剂、三氟化硼·乙醚络合物为催化剂、3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷 (NIMMO) 为单体, 制备了三官能度的聚 NIMMO (T-PNIMMO), 随后在其端基共聚烯丙基缩水甘油醚 (AGE), 合成了烯基聚醚含能黏合剂 (AGE-T-PNIMMO)。采用 FTIR 和 NMR 对产物进行了表征, 并以四甲基对苯二腈氧化物 (TTNO) 为固化剂固化合成的烯基聚醚含能黏合剂制备出弹性体, 考察了弹性体的力学和热性能。结果表明: 该黏合剂具有低黏度 (20 °C黏度为 8.93 Pa·s)、较低的玻璃化转变温度 (-57.4 °C) 及可室温固化的特点; R (固化剂 TTNO 的腈氧基团与 AGE-T-PNIMMO 双键的物质的量之比, 下同)=1.0 时, 得到的弹性体拉伸强度最高可达 0.80 MPa, 分解峰峰温为 202 °C。

关键词: 含能黏合剂; 腈氧化物; 合成; 固化; 弹性体

中图分类号: TQ433.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2019) 02-0348-06

Synthesis and Curing of Alkenyl Polyether Energetic Binder

WANG Xiao-chuan, LU Xian-ming, SHU Yuan-jie*, MO Hong-chang, XU Ming-hui, LIU Ning

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: The tri-functional poly(3-nitratomethyl-3-methyloxetane) (T-PNIMMO) was synthesized using trimethylolpropane as initiator, boron trifluoride ether complex as catalyst, and 3-nitric ester methyl-3-methoxycyclobutane (NIMMO) as monomer. Then, the copolymerization of T-PNIMMO and allyl glycidyl ether (AGE) led to alkenyl polyether energetic binder (AGE-T-PNIMMO). The product was characterized by FTIR and NMR. Subsequently, the mechanical properties and thermal properties of elastomer prepared after curing with tetramethyl-terephthalobisnitrile oxide (TTNO) were investigated. The results show that the energetic binder has low viscosity (20 °C, 8.93 Pa·s), low glass transition temperature (T_g) (-57.4 °C), and can be cured at room temperature. When R value (molar ratio of nitrile oxygen group of TTNO to double bond of AGE-T-PNIMMO) was 1.0, the tensile strength and thermal decomposition peak temperature of the elastomer were 0.80 MPa and 202 °C.

Key words: energetic binder; nitrile oxide; synthesis; curing; elastome

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51373159)

复合固体推进剂是一类以固体填料 (氧化剂、金属燃料等) 为分散相、以高分子黏合剂为连续相组成的复合材料, 所使用的黏合剂一般是由预聚物与固化剂形成的热固性高分子。含能黏合剂相较于传统的端羟基聚丁二烯 (HTPB) 惰性黏合剂, 燃烧时能够释放出大量的热量, 并生成很多低分子量气体, 从而提高火炸药的燃烧热和做功能力^[1-2]。目前,

研究较多的含能黏合剂有两大类, 一种是叠氮类含能黏合剂, 另一种是硝酸酯类含能黏合剂^[3-5]。叠氮类含能黏合剂常见的有聚叠氮缩水甘油醚 (GAP)^[6]、3-叠氮甲基氧杂丁环均聚物 (PAMMO)^[7] 和 3, 3-二叠氮甲基氧杂丁环均聚物 (PBAMO)^[8] 等。硝酸酯类含能黏合剂常见的有聚缩水甘油醚硝酸酯 (PGN)^[9] 和聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂丁环 (PNIMMO)^[10]。

收稿日期: 2018-06-12; 定用日期: 2018-11-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180433

基金项目: 国家自然科学基金 (51373159)

作者简介: 王晓川 (1985—), 男, 博士生, 助理研究员。联系人: 舒远杰 (1969—), 男, 研究员, E-mail: Syj1204172675@163.com。

这些含能黏合剂端基都是羟基, 一般只能采用异氰酸酯进行固化^[11]。

异氰酸酯固化剂体系固化温度偏高且对水分敏感, 而脲氧固化剂与双键固化的新型固化体系可室温下固化, 且对水分不敏感。两官能度的脲氧化物, 可作为交联剂或固化剂固化含双键的黏合剂。脲氧化物可实现对液体聚丁二烯橡胶、端羟基聚丁二烯橡胶 (HTPB) 等双键丰富的黏合剂的固化, 但固化后形成的弹性体中双键未充分反应, 不含能且力学性能不佳^[12-13]。

液体聚丁二烯橡胶双键过多且存在于分子链中, 使固化后形成的三维网络不完善, 造成脲氧固化后拉伸强度偏低^[14]。为了提高弹性体的能量和拉伸强度, 本文采用以三羟甲基丙烷为引发剂、3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷 (NIMMO) 为单体制备出三官能度的聚 NIMMO (T-PNIMMO), 随后在其端基共聚烯丙基缩水甘油醚 (AGE), 合成烯基聚醚含能黏合剂, 以完善固化后形成的三维网络。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三羟甲基丙烷, 化学纯, 上海化学试剂有限公司试剂一厂; 硫酸镁, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 二氯甲烷, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; 碳酸钠, 分析纯, 天津市百世化工有限公司; AGE, 三氟化硼·乙醚络合物, 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; NIMMO, 自制^[15]; 四甲基对苯二脲氧化物 (TTNO), 自制^[16]。

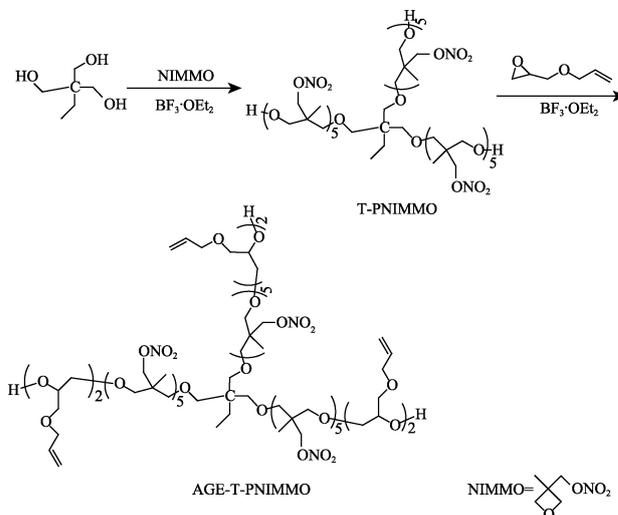
Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; AVANCE AV500 型核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; GPC-50 型凝胶渗透色谱仪, 英国 PL 公司; CAP 2000+型锥板黏度计, 美国 Brookfield 公司; TGA/DSC 2 热重及同步热分析仪, 瑞士梅特勒-托利多国际有限公司; Instron 4505 型万能材料试验机, 美国 Instron 公司。

1.2 黏合剂的合成

在配有机械搅拌、温度计、滴液漏斗的 100 mL 三口圆底烧瓶中, 依次加入三羟甲基丙烷 (1.3 g, 10 mmol), 40 mL 二氯甲烷、1.4 g 三氟化硼·乙醚络合物, 搅拌 30 min, 室温下滴加 NIMMO (22 g, 150 mmol), 滴加时间为 2 h, 反应 24 h, 得到 T-PNIMMO。在反应体系中滴加 AGE (6.84 g, 60 mmol), 滴加时间为 3 h, 控制反应温度 25~30 °C, 滴完在室温下搅拌 24 h, 用饱和碳酸钠水溶液终止反应, 将反应液注入到处于搅拌状态的 50 mL 水中, 分出下层有机相, 用 50 mL 水洗涤。分离出油相,

加入无水硫酸镁干燥, 静置过滤, 减压除去二氯甲烷, 得到 30.83 g 淡黄色黏稠液体。经 GPC 法测得其数均相对分子质量为 2177。

合成路线如下所示:



1.3 弹性体的制备

R 为固化剂 TTNO 的脲氧基团与烯基聚醚含能黏合剂 (AGE-T-PNIMMO) 双键的物质的量之比, 即 $R=n(\text{CNO})/n(\text{C}=\text{C})$ 。以 $R=1.0$ 为例, 具体制备过程为: 在配有磁力搅拌的 200 mL 烧杯中, 加入 AGE-T-PNIMMO 15 g, 以 80 g CH_2Cl_2 溶解, 再加入 1.95 g TTNO 固化剂, 搅拌均匀, 呈淡黄色透明溶液, 5 h 后, 浇注于培养皿中, 在室温下固化一周, 将得到的弹性体冲压成哑铃状试样, 室温下测试其力学性能。

1.4 表征及性能测定

聚合物结构: 傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 测试, 分辨率 0.5 cm^{-1} , 扫描范围 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。¹HNMR 测试, 工作频率 500 MHz, 氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标。¹³CNMR 测试, 工作频率 125 MHz, 氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标。

GPC 测试: 色谱柱为 PLgelMIXED-E 串联, 流动相为 THF, 柱温为 40 °C, 检测器为示差折光检测器。

黏度测试: 低温型锥板黏度计, 6 号转子, 转速为 100 r/min。

DSC 和 TG 测试: 在氮气流速 50 mL/min, 高纯氮, 加盖铝坩埚中, 进行 DSC 和 TG 测试, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 范围为 $30\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

拉伸性能: 根据 GB/T 528—2009^[17]制样, 室温测定, 拉伸速度 100 mm/min。

凝胶率测试: 将样条切成 5 mm 长、1 mm 宽的小细条, 称取 1 g 左右试样, 将试样用滤纸包裹好, 置于索氏抽提器中, 分别以丙酮和氯仿为溶剂, 回

流 24 h, 冷却后取出固体, 干燥、称重, 计算凝胶率 (凝胶率/%=剩余交联部分的质量/总质量×100)。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

2.1.1 红外光谱

T-PNIMMO 及 AGE-T-PNIMMO 在 4000~400 cm^{-1} 的红外吸收谱图见图 1。由图 1 可见, 两条曲线都在 2971 和 2886 cm^{-1} 有伸缩振动。在 2971 cm^{-1} 为甲基上 C—H 键的伸缩振动、2886 cm^{-1} 为亚甲基上 C—H 键的伸缩振动, 说明两种黏合剂都含有甲基及亚甲基。在 1111 cm^{-1} 为 C—O 键的伸缩振动, 说明两种黏合剂都含有 C—O 键。在 1633 和 1281 cm^{-1} 为硝基的不对称伸缩振动, 说明两种黏合剂都含有硝基。C=C 伸缩振动出现在 1640 cm^{-1} 左右, 与硝基的 N=O 伸缩振动重合, 所以在 AGE-T-PNIMMO 的红外光谱上, 未能观察到单独的 C=C 吸收峰。但是, 3082 cm^{-1} 为末端烯烃=C—H 的伸缩振动, 出现在 AGE-T-PNIMMO 的红外光谱上, 可知 AGE-T-PNIMMO 含有末端烯烃, 说明 AGE 聚合到了 T-PNIMMO 上。

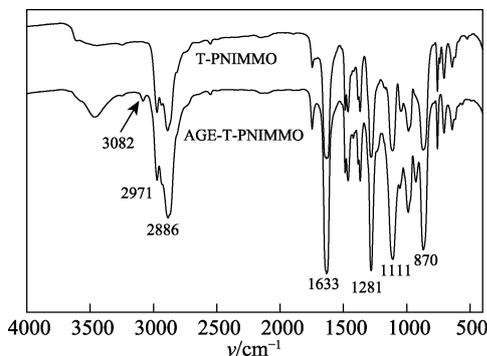


图 1 含能黏合剂的的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of energetic binder

2.1.2 核磁共振氢谱

AGE-T-PNIMMO 的核磁共振氢谱见图 2。由图 2 可见, δ 1.00 处的单峰为侧链甲基氢的特征吸收峰; δ 3.24~3.30 为主链重复单元 (—CH₂CCH₂O—) 氢的特征吸收峰; δ 4.40 为侧链次甲基 (—CH₂ONO₂) 氢的特征吸收峰; δ 5.18~5.31 为侧链上双键末端两个氢 (—CH₂) 的特征吸收峰; δ 5.88 的多峰为侧链上双键上次甲基一个氢 (—CH=) 的特征吸收峰。

2.1.3 核磁共振碳谱

AGE-T-PNIMMO 的核磁共振碳谱见图 3。由图 3 可见, δ 17.31 处为侧链甲基碳的特征吸收峰; δ 40.56 为主链重复单元 (—CH₂CCH₂O—) 季碳的

特征吸收峰; δ 73.67 为主链与季碳相连的仲碳的特征吸收峰; δ 75.08 为侧链与硝酸酯基相连的仲碳 (—CH₂ONO₂) 的特征吸收峰; δ 117.06 和 133.76 为侧链端基双键上两个碳原子的特征吸收峰。

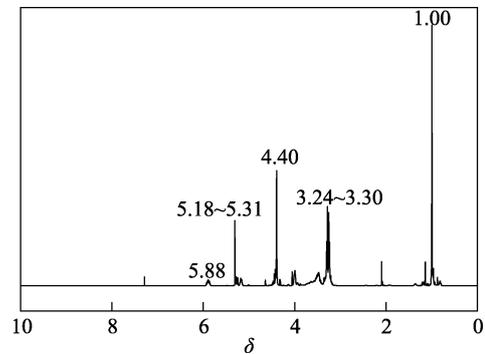


图 2 AGE-T-PNIMMO 的核磁共振氢谱
Fig. 2 ¹H NMR of AGE-T-PNIMMO

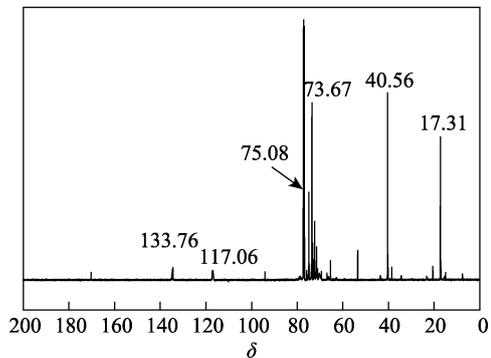


图 3 AGE-T-PNIMMO 的核磁共振碳谱
Fig. 3 ¹³C NMR of AGE-T-PNIMMO

综合红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱信息, 各吸收峰数据与 AGE-T-PNIMMO 的分子结构高度吻合, 可确认所得为 AGE-T-PNIMMO。

2.2 黏合剂性能测定

2.2.1 黏度

黏度是含能黏合剂的重要性能指标, 黏度低, 浇注时容易与其他组分混合均匀, 有利于固含量的提高。测试了不同温度下 T-PNIMMO 和 AGE-T-PNIMMO 的黏度, 数据如表 1 所示。

表 1 温度对含能黏合剂黏度的影响
Table 1 Effects of temperature on the viscosity of energetic binders

温度/°C	黏度/(Pa·s)	
	T-PNIMMO	AGE-T-PNIMMO
20	18.83	8.93
30	7.33	3.60
40	3.27	1.65
50	1.66	1.13

从表 1 可见, 随着温度的升高, 黏合剂的黏度

均明显变小。AGE-T-PNIMMO 的黏度较 T-PNIMMO 的黏度明显减小,原因是 AGE 本身黏度低,极性小,聚合到 T-PNIMMO 上以后,使 AGE-T-PNIMMO 的部分链段极性变小,黏度变低,这也从侧面说明 AGE 成功聚合到 T-PNIMMO 上。

2.2.2 玻璃化转变温度

玻璃化转变时,无定形材料的比热容下降约 0.1~0.5 J/(g·K),DSC 曲线呈现向吸热方向的特征偏移。从图 4 中可以观察到 AGE-T-PNIMMO 的玻璃化转变温度为-57.4 °C,较 T-PNIMMO 的玻璃化转变温度(-42.4 °C)明显降低。较低玻璃化转变温度是使推进剂具有良好力学性能的前提条件。玻璃化转变温度过高,-40 °C时火炸药处于玻璃态,其低温延伸率将大幅降低,难以满足武器对火炸药低温力学性能的要求。

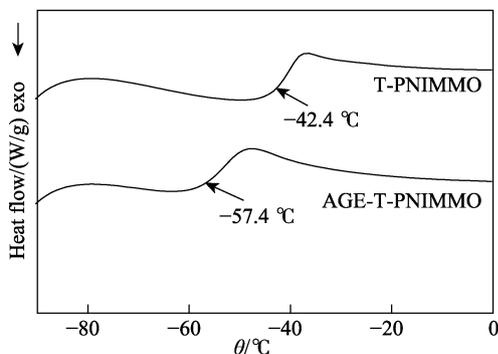


图 4 含能黏合剂的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of energetic binder

2.3 黏合剂的交联固化反应

交联固化的原理如图 5 所示。

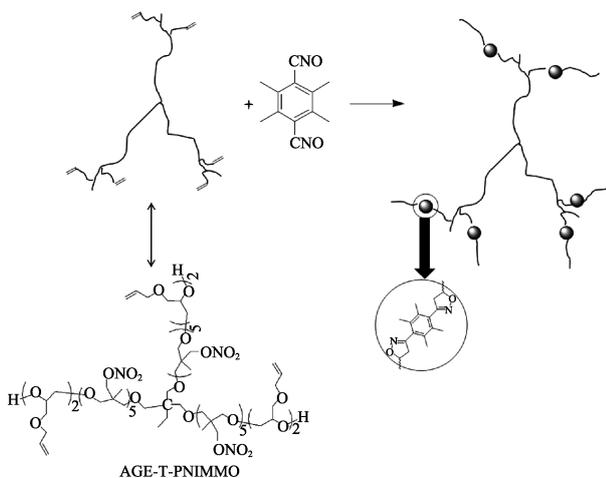


图 5 弹性体交联网络的形成
Fig. 5 Formation of cross-linked network

脲基基团由于具有较高的反应活性,在室温下与双键即可发生 1,3-偶极环加成反应,生成稳定的异噁唑啉五元环。黏合剂的交联固化反应发生时,

RRNO 的脲基基团与 AGE-T-PNIMMO 的双键反应,生成异噁唑啉五元环作为交联点,使体系成为三维立体网络结构。当取 R=1.0 时,由于交联点较为规整,因此可使固化后的弹性体得到较好的力学性能。

2.3.1 固化反应的红外光谱

AGE-T-PNIMMO、R=1.0 的固化剂 TTNO 与 AGE-T-PNIMMO 黏合剂的混合物和固化后的弹性体的红外谱图见图 6。其中,聚合物弹性体的红外吸收光谱为反射(OMNI/HATR)红外。

在 AGE-T-PNIMMO 的红外吸收谱上,在 3082 cm⁻¹可以明显观察到末端烯烃=C—H 的伸缩振动吸收峰。在 R 为 1.0 的固化剂与黏合剂的混合物的红外吸收谱上,在 2291 cm⁻¹可以观察到脲基基团—CNO 的特征吸收峰。而在弹性体的反射红外吸收谱上,3082 cm⁻¹处末端烯烃=C—H 的伸缩振动吸收峰和 2291 cm⁻¹处脲基基团的特征吸收峰都完全消失,说明它们都参加了固化反应,且反应完全。

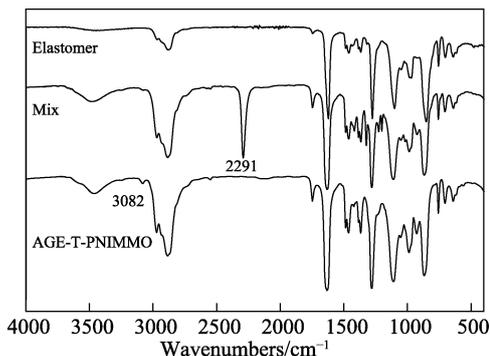


图 6 弹性体的红外光谱
Fig. 6 FTIR spectra of elastomer

2.3.2 固化反应形成弹性体的力学性能

R 对弹性体力学性能的影响见表 2。

结合实验现象与表 2 可知,当 R=0.8 时,胶片无法固化,不能形成固体,但是可拉丝很长。当 R=0.9 时,胶片的固化效果不好,表面发黏,应是还有未参与反应的黏合剂残留。R=1.0 时,胶片的固化效果最好,拉伸强度达到最大,为 0.80 MPa,相比于樊亚勤^[12]等用对苯二脲氧化物固化液体聚丁二烯的胶片(最大拉伸强度为 0.45 MPa)有大幅提高。当 R 再增大,则固化剂过量,交联体系会形成较多缺陷。

表 2 R 对弹性体力学性能的影响

Table 2 Effects of R value on the mechanical properties of elastomer

	R			
	0.8	0.9	1.0	1.1
拉伸强度/MPa	—	0.65	0.80	0.77
断裂延伸率/%	—	300	150	80

注:—表示没有该项数据。

2.3.3 弹性体的交联程度

通过索氏提取法测试 $R=1.0$ 的弹性体的凝胶率以考察交联程度。由于丙酮和氯仿对黏合剂 AGE-T-PNIMMO 溶解良好,因此分别选取它们作为抽提用溶剂,结果如表 3 所示。

表 3 弹性体的凝胶率
Table 3 Gel fraction of elastomer

	溶剂	
	丙酮	氯仿
萃取时间/h	24	24
凝胶率/%	93.3	94.2

从表 3 可以看出,丙酮和氯仿抽提 24 h 后,弹性体的凝胶率仍大于 90%,说明 AGE-T-PNIMMO 大部分发生了交联,具有较高的交联程度。

2.3.4 固化反应形成弹性体的热性能

用 DSC 法对不同 R 弹性体的热分解性能进行研究,不同 R 弹性体的 DSC 曲线如图 7 所示。

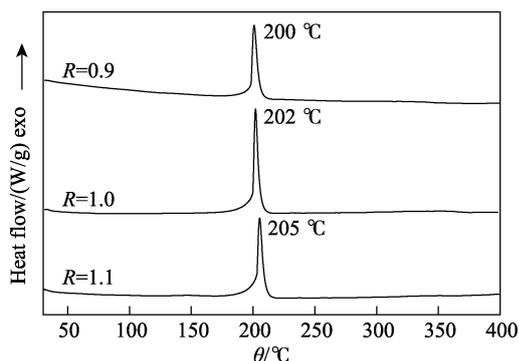


图 7 弹性体的 DSC 曲线
Fig. 7 DSC curves of elastomer

从图 7 可以看出,随着温度的升高,弹性体从 190 °C 开始快速分解,分解峰峰温都在 200~211 °C 之间,符合硝酸酯含能基团的特征分解,表明室温固化形成的弹性体具有良好的耐热性能。同时,对不同 R 弹性体的 TGA 进行了研究,如图 8 所示。

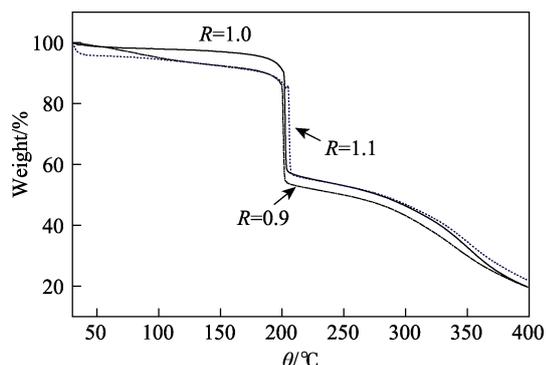


图 8 弹性体的 TGA 曲线
Fig. 8 TGA curves of elastomer

从图 8 可以看出,不同固化比例的弹性体经历了相似的热失重过程。且随着固化剂 TTNO 含量增大(即 R 增加),弹性体的热稳定性增强。各弹性体的 TGA 曲线都有 3 个失重阶段:30~200 °C 时,失重率为 10%~15%,此时的失重主要是弹性体中包含的小分子溶剂的挥发所致;200~211 °C 时,失重率为 43%~47%,此时的失重主要是弹性体中硝酸酯含能基团的分解所致;211~400 °C 时,弹性体中的主链发生断裂逐渐引起失重;随着温度的升高,弹性体在 400 °C 左右大部分分解,失重率在 80% 以上。 $R=1.1$ 的弹性体,由于胍氧固化剂的增加,生成更多的异噁唑啉五元环,异噁唑啉五元环的耐热性较硝酸酯含能基团要好,因此, R 为 1.1 的弹性体相比其他弹性体,耐热性能更好。

3 结论

(1) 以三羟甲基丙烷为引发剂,三氟化硼·乙醚络合物为催化剂,NIMMO 为单体制备出 T-PNIMMO,随后在其端基共聚 AGE,合成了 AGE-T-PNIMMO。

(2) 合成的 AGE-T-PNIMMO 室温下为液态,玻璃化转变温度低(-57.4 °C),并且黏度低(在 20 °C 时,黏度为 8.93 Pa·s),适合推进剂的浇注成型。

(3) 以 TTNO 为固化剂固化 AGE-T-PNIMMO, $R=1.0$ 时,得到的弹性体拉伸强度最高可达 0.80 MPa (较参考文献的 0.45 MPa 有大幅提高),分解峰峰温为 202 °C,有望应用于复合固体推进剂。

参考文献:

- [1] Talawar M, Sivabalan R, Mukundan T, *et al.* Environmentally compatible next generation green energetic materials(GEMs)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 589-607.
- [2] Ahmad N, Khan M, Ma X, *et al.* The influence of cross-linking/chain extension structures on mechanical properties of HTPB-based polyurethane elastomers[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2014, 39(1): 43-51.
- [3] Gaur B, Lochab B, Choudhary V, *et al.* Azido polymers—energetic binders for solid rocket propellants[J]. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, 2003, 43(4): 505-545.
- [4] Abrishami F, Zohari N, Zeynali V. Synthesis and characterization of poly(glycidyl nitrate-block-caprolactone-block-glycidyl nitrate) (PGN-PCL-PGN) tri-block copolymer as a novel energetic binder[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2017, 42(9): 1032-1036.
- [5] Dong Q, Li H, Liu X, *et al.* Thermal and rheological properties of PGN, PNIMMO and P(GN/NIMMO) synthesized via mesylate precursors[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43(3): 294-299.
- [6] Ma S, Li Y, Li Y, *et al.* Research on the mechanical properties and curing networks of energetic GAP/TDI binders[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(3): 708-725.
- [7] Barbieri U, Polacco G, Paesano E, *et al.* Low risk synthesis of energetic poly(3-azidomethyl-3-methyl oxetane) from tosylated precursors[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 369-375.

- [8] Badgujar D, Talawar M, Asthana S, *et al.* Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3): 289-305.
- [9] Desail H, Cunliffe A, Hamid J, *et al.* Synthesis and characterization of α,ω -hydroxy and nitrate telechelic oligomers of 3,3-(nitratomethyl) methyl oxetane (NIMMO) and glycidyl nitrate (GLYN) [J]. *Polymer*, 1996, 37(15): 3461-3469.
- [10] Golofit T, Zysk K. Thermal decomposition properties and compatibility of CL-20 with binders HTPB, PBAN, GAP and polyNIMMO[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(3): 1931-1939.
- [11] Keicher T, Kuglstatler W, Eisele S, *et al.* Isocyanate-free curing of glycidyl azide polymer (GAP) with bis-propargyl-succinate (II)[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2009, 34(3): 210-217.
- [12] Fan Yaqin (樊亚勤), Xiang Yao (向尧), Lei Yonglin (雷永林), *et al.* Synthesis of terephthalonitrile oxide and its curing properties at room temperature[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(9): 1063-1069.
- [13] Huffman S, Schultz A, Schlom J. Novel reagents for heat-activated polymer crosslinking[J]. *Polymer Bulletin*, 2001, 47(2): 159-166.
- [14] Rao M, Scariah K, Varghese A, *et al.* Evaluation of criteria for blending hydroxy terminated polybutadiene (HTPB) polymers based on viscosity build-up and mechanical properties of gumstock[J]. *European Polymer Journal*, 2000, 36(8): 1645-1651.
- [15] Mo Hongchang (莫洪昌), Gan Xiaoxian (甘孝贤), Xing Ying (邢颖), *et al.* Synthesis and properties of energetic binder PNIMMO[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants(火炸药学报)*, 2008, 31(5): 24-27.
- [16] Wang Xiaochuan (王晓川), Shu Yuanjie (舒远杰), Lei Yonglin (雷永林), *et al.* Curing of hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB) with nitrile oxide[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 695-699.
- [17] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). GB/T 528—2009[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2009.
- (上接第 340 页)
- [8] Tezel U, Pavlostathis S G. Role of quaternary ammonium compounds on antimicrobial resistance in the environment[M]. *Antimicrobial Resistance in the Environment*. John Wiley & Sons, Inc, 2011: 349-387.
- [9] Kang Shaoran (康少冉), An Qiufeng (安秋凤), Ma Libo (马立博), *et al.* Synthesis of organ quaternary ammonium salt polymer and its application as an antibacterial fabric softener[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(10): 1152-1156.
- [10] Ma Wei (马威), Tuo Tingting (拓婷婷), Zhang Shufen (张淑芬). Research development of antibacterial agent[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2012, 29(6): 521-525, 536.
- [11] Zhang Faai (张发爱), Wang Yunpu (王云普), Yu Caili (余彩莉), *et al.* Study of watersolubility of acrylic resin containing hydroxyl group[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2005, 22 (9): 717-720.
- [12] Jena K K, Narayan R, Alhassan S M. Highly branched graphene siloxane-polyurethaneurea (PU-urea) hybrid coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*. 2017, 111(11): 343-353.
- [13] Karamdoust S, Yu B, Bonduelle C V, *et al.* Preparation of antibacterial surfaces by hyperthermal hydrogen induced cross-linking of polymer thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(11): 4881-4889.
- [14] Basri H, Ismail A F, Aziz M, *et al.* Silver-filled polyethersulfone membranes for antibacterial applications-effect of PVP and TAP addition on silver dispersion[J]. *Desalination*, 2010, 261(3): 264-271.
- [15] Lin J, Lin W, Li S, *et al.* Evaluation of the antibacterial activity and biocompatibility for silver nanoparticles immobilized on nano silicate platelets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 5(2): 433-443.
- [16] He Lihong (何丽红), Zhou Chao (周超), Li Li (李力), *et al.* Superhydrophobicity of surface-modified TiO₂ with silane coupling agent[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(9): 1061-1064.
- [17] Bao Yan (鲍艳), Guo Jiajia (郭佳佳), Wang Xian (王宪). Synthesis and properties of quaternary ammonium organic silicon gemini surfactant [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(6): 343-346.
- [18] Vasiljević J, Tomšič B, Jerman I, *et al.* Novel multifunctional water- and oil-repellent, anti-bacterial, and flame-retardant cellulose fibres created by the sol-gel process[J]. *Cellulose*, 2014, 21(4): 2611-2623.
- [19] Cui X, Zhong S, Wang H. Emulsifier-free core-shell polyacrylate latex nanoparticles containing fluorine and silicon in shell[J]. *Polymer*, 2007, 48(25): 7241-7248.
- [20] Dong Yaohua (董耀华), Guo Na (郭娜), Liu Tao (刘涛), *et al.* Research on the preparation of Ag-loaded self-polishing/low surface energy coating and its antifouling ability[J]. *Surface Technology (表面技术)*, 2015, 44(3): 100-106.
- [21] Sun Xiaoying (孙小英), Su Youquan (苏友权), Jin Lujiang (金鹿江), *et al.* Synthesis and anti-biofouling properties of fluorine/silicone synergistically modified acrylic resins[J]. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (1): 134-141.
- [22] Cheng Zhang (程章), Zhang Fan (张帆), Sun Xiaoying (孙小英), *et al.* Preparation and properties of amphiphilic fluorinated silicone modified acrylic resin coatings containing PEG for anti-fouling application[J]. *Acta polymerica Sinica (高分子学报)*, 2016, (8): 1112-1120.
- [23] Yan L, Xu Z, Wang X. Influence of nano-silica on the flame retardancy and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 112(9): 319-329.
- [24] Wu X, Li J, Li G, *et al.* Heat-triggered poly(siloxane-urethane)s based on disulfide bonds for self-healing application[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018. DOI: 10.1002/APP.46532.
- [25] Zhang Chaoying, Zhu Zhewen, Gong Shuling, *et al.* Synthesis of stable high hydroxyl content self-emulsifying waterborne polyacrylate emulsion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 44844: 1-11.
- [26] Wang Jichang (王季昌). Tg design and selection of acrylic resin[J]. *China Coatings (中国涂料)*, 2008, 23(10): 52-56.