

# 硅烷偶联剂对超细硫酸钡的改性研究

陈焕章<sup>1,2\*</sup>, 孙朝利<sup>1</sup>, 张洁<sup>1</sup>

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 河北省药用分子化学重点实验室, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**采用硅烷偶联剂对碳酸钡和浓硫酸为原料制备的超细硫酸钡进行改性,研究了偶联剂水解条件、偶联剂质量分数、反应温度和反应时间对改性效果的影响。结果表明,改性剂为硅烷偶联剂 A174,改性剂质量为超细硫酸钡质量的 2%、反应时间为 1 h、反应温度为 80℃、搅拌器转速为 400 r/min 时,可得到活化度为 82.83%、 $D_{50} = 342$  nm 的粉末状超细硫酸钡。改性后超细硫酸钡的表面疏水,其分散性能得到了较大提高,超细硫酸钡表面被改性剂所包覆,其包覆率为 1.14%。

**关键词:**超细硫酸钡;硅烷偶联剂;改性

中图分类号:TQ132.35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0181-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.039

## Study on modification of ultrafine barium sulfate by silane coupling agent

CHEN Huan-zhang<sup>1,2\*</sup>, SUN Zhao-li<sup>1</sup>, ZHANG Jie<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology,

Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Provincial Key Laboratory of Molecular Chemistry for Drug,

Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** Ultrafine barium sulfate prepared from barium carbonate and concentrated sulfuric acid is modified by silane coupling agent. The influences of the hydrolysis conditions and mass fraction of silane coupling agent, reaction temperature and reaction time on the modification effect are studied. It is found that powder like ultra-fine barium sulfate with an activation degree of 82.83% and  $D_{50} = 342$  nm can be obtained when silane coupling agent A174 is used as modifier, the mass of A174 is 2% of the mass of ultra-fine barium sulfate, the reaction lasts for 1 h, the reaction temperature maintains at 80℃, and the agitator speed is 400 r·min<sup>-1</sup>. After modification, the surface of ultrafine barium sulfate is hydrophobic, and its dispersion performance has been greatly improved. The surface of ultrafine barium sulfate is coated by modifier, and the coating rate is 1.14%.

**Key words:** ultrafine barium sulfate; silane coupling agent; modification

硫酸钡( $BaSO_4$ )是一种重要的无机化工原料,不仅具有良好的光学性能、化学稳定性,还具有特殊的体积、量子尺寸和界面效应等特点,因此在涂料、塑料、纸张、橡胶、油墨颜料等领域有着广泛地应用<sup>[1-3]</sup>。我国对于 $BaSO_4$ 的研究比较晚,生产的产品与国外相比有一定的差距,而且在具体的应用中,对 $BaSO_4$ 的要求也不一样,因此合成具有特定形貌、大小及良好分散性的超细 $BaSO_4$ 至关重要。

目前,制备超细 $BaSO_4$ 的方法主要有络合沉淀法<sup>[4]</sup>、微反应器法<sup>[5]</sup>、微乳液法<sup>[6]</sup>、混合溶剂法<sup>[7]</sup>、化学沉淀法<sup>[8]</sup>等。其中化学沉淀法具有工艺简单、成本较低、反应易控制等优点,但所制得的 $BaSO_4$ 易发生团聚,导致其粒径和粒度分布很难控制<sup>[9-11]</sup>,而硫酸法避免了 $BaSO_4$ 在干燥过程中造成的团聚。而且 $BaSO_4$ 具有亲水疏油的性质,与聚合物之间存

在很大的极性差异,导致在聚合物中也发生团聚,综合性能降低。因此,为了提高其综合性能,需对 $BaSO_4$ 进行表面改性,使改性剂吸附在 $BaSO_4$ 表面从而抑制颗粒的生长<sup>[12]</sup>。

笔者采用 $BaCO_3$ 与浓 $H_2SO_4$ 反应制备超细 $BaSO_4$ ,并对产品进行改性。此反应为气-固两相反应,反应中既有沉淀 $BaSO_4$ 的生成,也有 $CO_2$ 气体的生成。也正是因为有大量 $CO_2$ 的存在,使反应聚集在比表面很大的气泡上进行,生成的 $BaSO_4$ 颗粒直径小、粒径分布集中,而且呈粉末状,白度较高<sup>[13]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

PHS-3C型雷磁pH计、DDS-307A型雷磁电导率仪,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;

收稿日期:2019-07-23;修回日期:2020-03-07

作者简介:陈焕章(1962-),男,硕士,教授,研究方向为固体酸催化剂及无机盐的表面改性,通讯联系人,chenhuanzhang@yeah.net。

Frontier 型红外光谱仪, PerkinElmer 股份有限公司生产; Nano-S90 型马尔文激光粒度仪, 英国马尔文公司生产; TESCAN S9000 型扫描电镜, 泰思肯(中国)有限公司生产; SDT-Q600 型热重-差热分析仪, 美国 TA 仪器公司生产; 碳酸钡、草酸, 天津市大茂化学试剂厂生产; 浓硫酸, 天津风船化学试剂公司生产; 硅烷偶联剂 A171、A174、KH-580, 上海麦克林生化科技有限公司生产; 油酸、无水乙醇, 天津市永大化学试剂有限公司生产; 吐温 80, 天津市博迪化工有限公司生产; 均为分析纯。

## 1.2 实验过程

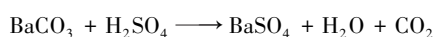
$\text{BaSO}_4$  的制备过程<sup>[14]</sup>: 将预先称量好的 9.867 g 碳酸钡加入 50 mL 水制成悬浮液, 超声 20 min 后转移到三口烧瓶中, 将其固定在恒温槽中保持转速为 400 r/min, 再将一定量的硫酸溶液以恒定速率加入到上述三口烧瓶中, 直至反应终点 pH 为 6。反应完成后将其过滤、洗涤, 将得到的  $\text{BaSO}_4$  产品于 80℃ 干燥 4 h。

$\text{BaSO}_4$  的改性过程: 称取一定量上述制备的超细  $\text{BaSO}_4$ , 加入配制好的改性剂、乙醇和水的混合液, 用草酸调节其 pH 为 3~4, 然后将回流冷凝管安装到三口烧瓶中, 加热搅拌 1 h, 反应完成后将其过滤、洗涤, 将得到的改性  $\text{BaSO}_4$  于 80℃ 干燥 4 h。

## 1.3 机理分析

### 1.3.1 制备原理

$\text{BaSO}_4$  的制备原理为:



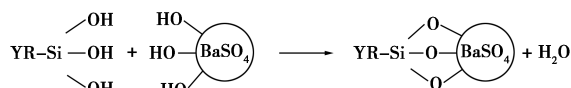
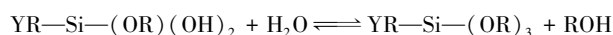
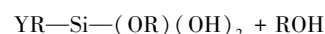
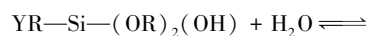
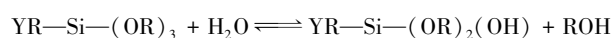
由于 20℃ 的条件下碳酸钡的溶解度 ( $1.409 \times 10^{-3}$  g) 大于硫酸钡的溶解度 ( $2.448 \times 10^{-4}$  g), 所以该反应可以向右进行<sup>[15]</sup>。

### 1.3.2 改性原理

硅烷偶联剂的结构通式为  $\text{YRSi}(\text{OR})_3$ , 分子中含有 2 个不同的基团: 一个是能与高聚物反应生成氢键的有机基团, 即 Y 基团; 另一个是与无机物表面发生反应的无机基团, 即 OR 基团, R 基团是可以与高分子结合的非水解性基团, 因此偶联剂又被称为“分子桥”, 可以改善无机物的表面性能<sup>[16]</sup>。

在进行偶联反应时, 其中易水解的烷氧基  $(\text{OR})_3$  在  $\text{BaSO}_4$  表面水解生成  $(\text{OH})_3$ , 再与颗粒表面的羟基反应生成氢键, 使改性剂包裹在  $\text{BaSO}_4$  表面; YR—与有机高聚物的分子链缠绕, 增强了与  $\text{BaSO}_4$  之间的结合力, 使偶联剂在  $\text{BaSO}_4$  表面形成吸附层, 利用空间位阻作用提高  $\text{BaSO}_4$  的分散性,

减少团聚。因此在双基团的共同作用下, 可对产品起到改性作用<sup>[17]</sup>。其水解反应式如下<sup>[18]</sup>:



## 1.4 产品的表征

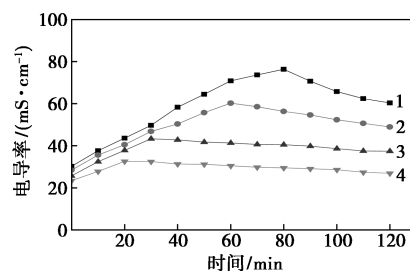
利用活化度表征  $\text{BaSO}_4$  的分散性和疏水性。活化度越高, 说明改性效果越好; 利用激光粒度仪测定  $\text{BaSO}_4$  的粒度分布和粒径大小; 利用红外光谱仪测定  $\text{BaSO}_4$  表面所带官能团; 利用热重-差热分析仪测定  $\text{BaSO}_4$  中主要成分的分解情况; 利用扫描电镜观察  $\text{BaSO}_4$  颗粒的大小和形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅烷偶联剂水解工艺条件

根据硅烷偶联剂的水解反应可知, 其水解溶剂可分为去离子水和乙醇<sup>[18]</sup>。单独使用去离子水, 水量较少时, 水解生成的硅醇浓度较高, 使产物发生缩聚; 水量较多时, 由于硅烷偶联剂用量较小, 使生成的硅醇浓度较低, 也会导致其表面张力大而使产物团聚。单独使用乙醇, 醇会使水解反应逆向进行, 不利于硅醇的生成。因此单独使用 2 种溶剂效果都不好。文献[19]中已证实, 采用水和乙醇混合溶剂作水解溶剂较好, 因此, 本实验中将采用混合溶剂。

以硅烷偶联剂 A174 为例说明水解工艺条件: 调节硅烷 A174 与混合溶剂的质量比为 1:1:1、1:4:1、1:8:1、1:12:1, pH=4, 探讨质量比与水解时间和电导率的关系, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 随着时间的增长, 溶液的电导率呈先增大后减小的趋势, 而电导率的最大值随着混合溶剂的增多呈



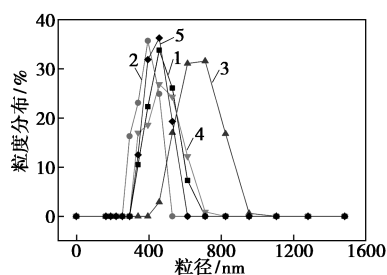
1—1:1:1; 2—1:4:1; 3—1:8:1; 4—1:12:1

图 1 质量比不同时电导率随时间的变化曲线

下降趋势,但水解稳定时间延长。当质量比为 1:1:1 时,水解时间在 80 min 时电导率达到最大值,80 min 以后电导率大幅下降,说明缩合产物较多;当质量比为 1:8:1,水解时间为 30 min 时电导率达到最大值,增大水解时间电导率变化较小,说明缩合产物较少,30 min 时硅醇量达到最多;当质量比为 1:12:1 时,水解时间在 20 min 时电导率达到最大值,延长水解时间至 120 min,水解产生的硅醇量减少,电导率下降趋势减小。综合考虑,选取质量比为 1:8:1,水解时间为 30 min,此时生成的硅醇量较大,水解稳定时间较长。

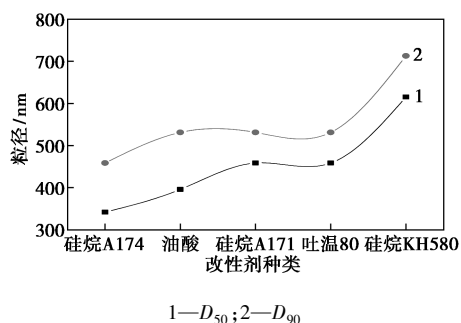
## 2.2 改性剂种类对改性效果的影响

选用硅烷偶联剂 A171、A174、KH580、油酸以及吐温 80 对  $\text{BaSO}_4$  进行表面改性,结果如图 2、图 3 所示。由图 2 可以看出,当用硅烷 A171、A174、油酸对  $\text{BaSO}_4$  改性时,得到的产品粒径较小,且粒度分布较窄;用硅烷 KH580 和吐温 80 对  $\text{BaSO}_4$  改性时,得到的粒度分布范围较宽。尤其在反应中加入硅烷 A174 时,其粒度分布最窄,而且最靠近左侧,说明其粒径最小。从图 3 也可看出,硅烷 A174 改性后产品粒径最小。而且与未改性的产品粒径相比,改性后的产品粒径从 396.1 nm 减小到 342 nm,其粒度分布范围从 342~531.2 nm 减小到 295.3~458.7 nm,得到粒度分布更窄的  $\text{BaSO}_4$  颗粒。



1—A171; 2—A174; 3—KH580; 4—吐温 80; 5—油酸

图 2 改性剂种类对硫酸钡粒度分布的影响



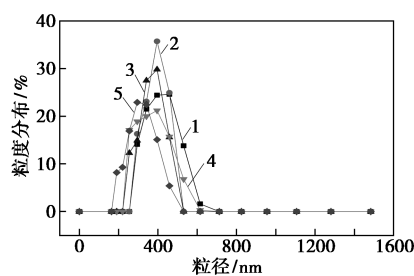
1— $D_{50}$ ; 2— $D_{90}$

图 3 改性剂种类对硫酸钡粒径的影响

对改性后的产品进行活化度测定,油酸对  $\text{BaSO}_4$  改性后得到的产品的活化度为 92.65%,这是由于油酸分子中含有极性基团  $\text{COOH}$ ,可与  $\text{BaSO}_4$  表面的  $\text{OH}$  发生反应,覆盖在  $\text{BaSO}_4$  表面,达到改性的目的。由于油酸是一种不饱和脂肪酸,干燥后产品略微发黄,使白度下降,因此不宜使用油酸<sup>[20]</sup>。硅烷 KH580、A171、A174 改性后产品的活化度分别为 78.46%、80.58%、82.83%,并且颜色都呈白色。原因是改性剂在酸性水溶液中水解生成硅醇基 ( $\text{SiOH}$ ),然后与  $\text{BaSO}_4$  表面的  $\text{OH}$  反应生成醚键,改性效果较好。比较 3 种硅烷偶联剂的活化度,选择硅烷 A174 为改性剂。

## 2.3 改性剂质量分数对改性效果的影响

固定反应温度为  $80^\circ\text{C}$ 、反应时间为 1 h、搅拌器转速为 400 r/min,考察改性剂质量分数对  $\text{BaSO}_4$  粒度分布和活化度的影响,结果如图 4、图 5 所示。



1—1%; 2—2%; 3—3%; 4—4%; 5—5%

图 4 改性剂质量分数对硫酸钡粒度分布的影响

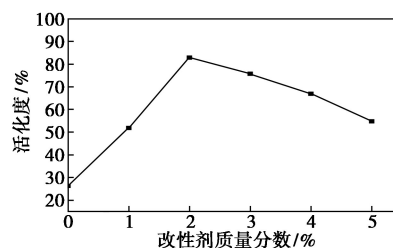


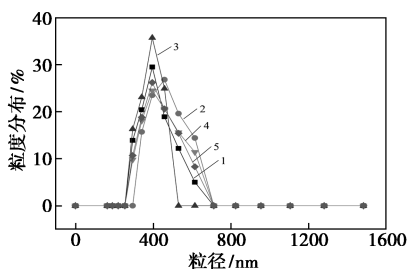
图 5 改性剂质量分数对硫酸钡活化度的影响

由图 4 可以看出,随着改性剂质量分数的增加,粒度分布呈现先下降后升高的趋势,当改性剂质量分数为 2.0% 时粒度分布最窄。从图 5 中也可以看出,产品的活化度随着改性剂质量分数的增加呈现先增大后减小的趋势,当改性剂质量分数为 2.0% 时,产品的活化度达到最大值 82.83%。原因是当硅烷用量较少时,水解产生的硅醇量少,只与部分  $\text{BaSO}_4$  发生化学键合作用,导致  $\text{BaSO}_4$  表面改性不完全;当加大改性剂用量,活化度增大,此时硅烷 A174 吸附在  $\text{BaSO}_4$  表面形成空间位阻效应,从而起

到减小颗粒间团聚的作用,有利于形成粒径小的产品;继续增大改性剂用量,活化度又随之降低,这是由于改性剂的长烃链相互缠绕,再加上偶联剂水解缩合生成低聚物,更易使 BaSO<sub>4</sub> 颗粒团聚。综上所述,适宜的改性剂质量为理论上生成 BaSO<sub>4</sub> 质量的 2%。

### 2.4 反应温度对改性效果的影响

固定改性剂质量分数为 2.0%,其他条件同上,考察反应温度对 BaSO<sub>4</sub> 粒度分布和活化度的影响,结果如图 6、图 7 所示。



1—70℃;2—75℃;3—80℃;4—85℃;5—90℃

图 6 反应温度对硫酸钡粒度分布的影响

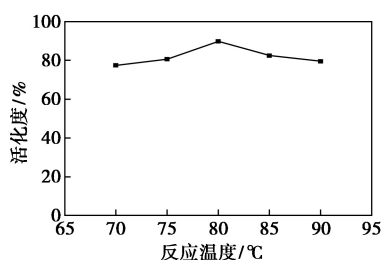


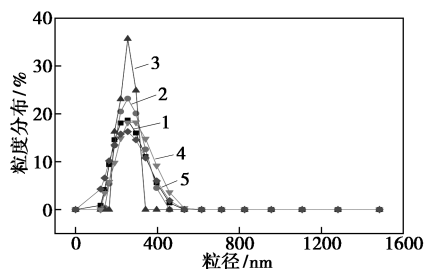
图 7 反应温度对硫酸钡活化度的影响

当反应温度较低时,其分子动能低,残留在 BaSO<sub>4</sub> 颗粒中的水分不易挥发,造成改性剂与颗粒之间的粘结强度降低,而且硅烷 A174 不能充分水解,导致硅醇量较少;当升高温度时,分子动能增加,分子的布朗运动加快,反应速率较快,分子之间的碰撞几率增加;但当改性温度太高,改性剂会被分解和碳化,溶液中稳定存在的硅醇浓度也减小,改性剂的改性效果就会降低。由图 6 中可以看出,当温度为 80℃时, BaSO<sub>4</sub> 颗粒的粒径分布最窄且最集中。从图 7 中可以看出,随着反应温度的升高,产品的活化度随之升高,然后下降。

### 2.5 反应时间对改性效果的影响

固定其他条件不变,考察反应时间对 BaSO<sub>4</sub> 粒度分布和活化度的影响,结果如图 8、图 9 所示。

由图 8 中可以看出,当反应时间为 60 min 时产品的粒度分布较窄且较集中,其他反应时间时产品



1—20 min;2—40 min;3—60 min;4—80 min;5—100 min

图 8 反应时间对硫酸钡粒度分布的影响

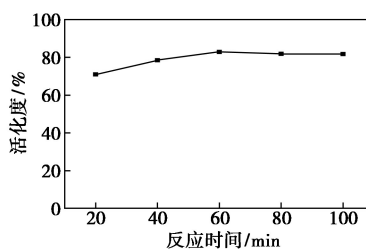


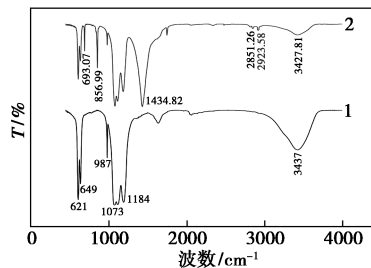
图 9 反应时间对硫酸钡活化度的影响

的粒度分布都比 60 min 时宽。从图 9 中可以看出,产品的活化度随反应时间的增大而增大,当超过 60 min 以后基本保持不变。原因是反应时间太短,硅烷 A174 与 BaSO<sub>4</sub> 颗粒混合不均匀,改性剂不能均匀分散在 BaSO<sub>4</sub> 表面,改性不完全。当改性时间为 60 min 时活化度已达到 82.83%,再加长反应时间产品的活化度也没有很大增长,因此,为了节省能耗,选择反应时间为 60 min。

## 3 改性后超细硫酸钡的表征

### 3.1 红外光谱分析

超细 BaSO<sub>4</sub> 改性前后的红外光谱图如图 10 所示。从图 10 中可以看出,改性前波数为 621、649、987、1 073 cm<sup>-1</sup>和 1 184 cm<sup>-1</sup>对应着 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的对称振动峰;波数 3 437 cm<sup>-1</sup>处为 BaSO<sub>4</sub> 表面羟基和吸附水而产生的 O—H 伸缩振动和弯曲振动吸收峰。改性后在 693.07 cm<sup>-1</sup>和 856.99 cm<sup>-1</sup>处出现 Si—C 的



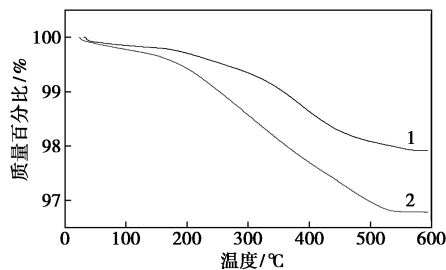
1—改性前;2—改性后

图 10 改性前后超细硫酸钡的红外光谱图

伸缩振动;与改性前相比,在 $1\ 000\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处的Si—O伸缩振动吸收峰加强, $3\ 427.81\ \text{cm}^{-1}$ 处的—OH吸收峰变窄;波数 $2851.26\ \text{cm}^{-1}$ 处为—CH<sub>2</sub>—的C—H伸缩振动; $2\ 923.58\ \text{cm}^{-1}$ 处为—CH<sub>3</sub>—的C—H伸缩振动, $1\ 434.82\ \text{cm}^{-1}$ 处为其C—H的弯曲振动峰。以上分析表明,硅烷 A174 与 BaSO<sub>4</sub> 表面发生了化学键合,反应后颗粒表面被改性剂所包覆。

### 3.2 热重分析

改性前后超细硫酸钡的热重分析结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出,改性前 BaSO<sub>4</sub> 从室温升高到 600℃ 时,其失重率为 2.09%。当从 0℃ 升高到 175℃ 时其失重率为 0.24%,这是由于 BaSO<sub>4</sub> 表面物理水的挥发;当温度从 175℃ 升高到 525℃ 时其失重率为 1.78%,这是由于物理水和化学吸附水的脱附。改性后 BaSO<sub>4</sub> 从室温升高到 600℃ 时其失重率为 3.23%。当从 175℃ 升高到 525℃ 时其失重率为 2.77%,质量损失的速度较快,主要是由于硅烷偶联剂的分解。以上分析表明,改性后 BaSO<sub>4</sub> 的失重率比改性前增大 1.14%,说明 BaSO<sub>4</sub> 表面的羟基与改性剂发生了反应,其包覆率为 1.14%。

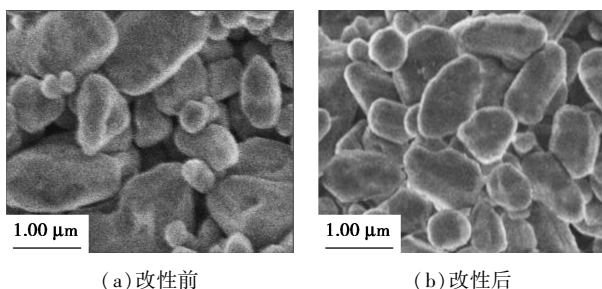


1—改性前;2—改性后

图 11 改性前后超细硫酸钡的热重分析图

### 3.3 扫描电镜分析

改性前后 BaSO<sub>4</sub> 的扫描电镜图如图 12 所示。从图 12 中可以看出,改性前 BaSO<sub>4</sub> 之间有较大的团聚体,粒度分布不均,且形貌不规整;改性后 BaSO<sub>4</sub> 分散性良好,粒径也减小,形貌呈比较规整的类球形。



(a) 改性前

(b) 改性后

图 12 改性前后超细硫酸钡的扫描电镜分析图

形。改性后超细硫酸钡的粒径分布如表 1 所示。由表 1 中可以看出,改性后 BaSO<sub>4</sub> 的粒度分布较窄,平均粒径为 342 nm。

表 1 改性后超细硫酸钡的粒径分布

微分分布/%	粒径/nm	平均粒径/nm
16.3	295.3	342
23.1	342.0	
35.7	396.1	
24.9	458.7	

## 4 结论

(1) 通过测电导率的方法确定硅烷 A174 与混合溶剂的水解条件为:硅烷 A174 与混合溶剂的质量比为 1:8:1、水解时间为 30 min、pH=4。

(2) 超细 BaSO<sub>4</sub> 的适宜改性条件为:改性剂质量是 BaSO<sub>4</sub> 质量的 2%、反应时间为 1 h、反应温度为 80℃、搅拌器转速为 400 r/min。改性后产品的活化度达 82.83%,表面疏水,分散性良好,改性剂的包覆率为 1.14%。

(3) 使用硅烷 A174 对超细 BaSO<sub>4</sub> 改性后,产品粒径从 396.1 nm 减小到 342 nm,其粒度分布范围从 342~531.2 nm 减小到 295.3~458.7 nm,得到了粒度分布更窄的 BaSO<sub>4</sub> 颗粒。

## 参考文献

- [1] 颜录科,李炜光,高莉宁,等.碳纤维/硫酸钡混杂增强聚四氟乙烯复合材料的研究[J].绝缘材料,2010,43(1):14-17.
- [2] 丁小磊,何向明,唐龙祥,等.纳米硫酸钡改性复合隔膜的性能[J].电池,2015,45(3):124-127.
- [3] 黄晓泉,曾化雨,钟安澜.纳米 BaSO<sub>4</sub> 开口剂在聚乙烯(LLDPE)薄膜中的应用及表征[J].化工新型材料,2015,42(12):199-200.
- [4] Zhao Y H, Liu J R. Effect of EDTA and phosphate on particle size during precipitation of nanosized BaSO<sub>4</sub> particles [J]. Chemistry Letters, 2006, 35(9): 1040-1041.
- [5] Li S W, Xu J H, Wang Y J, et al. Controllable preparation of nanoparticles by drops and plugs flow in a microchannel device [J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2008, 24(8): 4194-4199.
- [6] Qi L M, Ma J M, Cheng H M, et al. Preparation of BaSO<sub>4</sub> nanoparticles in non-ionic w/o microemulsions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 108(1): 117-126.

(下转第 189 页)

酸)=1:1.05:1.05、反应温度为80℃、反应时间为2.5 h。正交实验结果表明,原料摩尔比对还原甲基化反应的影响最大,其次是反应温度,最后是反应时间。结合单因素实验结果与正交实验结果,在最优操作条件下,溶剂水可以套用3次。五甲基哌啶醇的平均收率为97.9%,纯度为99.6%。

(3)与之前的操作方法相比,该方法具有原料消耗少(几乎接近理论量)、反应时间短、反应温度低、排放少和后处理简单等优点。

### 参考文献

- [1] 张平安.受阻胺类光稳定剂的合成及工业化生产[D].广州:华南理工大学,2016.
- [2] 马淑敏,苏钰涵,侯静茹,等.受阻胺光稳定剂430的合成[J].化学工业与工程,2018,35(1):29-33.
- [3] 顾立莹,胡兴洲,王殿勋,等.在1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇的光稳定作用过程中N-氧化-1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇的生成[J].科学通报,1982,33(9):537-539.
- [4] 邓义.受阻胺类光稳定剂的设计、合成及表征[D].天津:天津大学,2008.
- [5] Butola B S, Joshi M. Photostability of HDPE filaments stabilized with UV absorbers (UVA) and light stabilizers (HALS) [J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2013, 8(1): 61-68.
- [6] Evans P D, Kraushaar G S, Cullis, et al. Photostabilization of wood using low molecular weight phenol formaldehyde resin and hindered amine light stabilizer [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(1): 158-168.
- [7] 黄海连,刘鹏,吕国华,等.多功能性二元受阻胺类光稳定剂的合成与性能[J].精细化工,2015,32(3):318-321.
- [8] 刘欣,鞠彩霞,胡瑞省,等.1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇的合成[J].河北师范大学学报,2006,30(3):326-328.
- [9] James P G, Wingdale G A. Hydrogen peroxide catalyzed process for the preparation of sterically hindered N-hydroxycarboxyamines; US2005/0014948 A1 [P]. 2005-01-20.
- [10] James P G, Wingdale G A. Hydroxy-substituted N-alkoxy hindered amines and compositions stabilized therewith; US6376584 B1 [P]. 2002-04-23.
- [11] 王国虎.光稳定剂GW-540中间体四甲基哌啶醇、五甲基哌啶醇生产工艺探讨[J].化学世界,1995,50(11):583-587.
- [12] 莽佑,李雷,陈立功.受阻胺类光稳定剂的研究进展[J].精细化工,2013,30(4):385-391.
- [13] Yasuda M, Kuga-Gun Y. Method of preparation of 4-hydroxy-1,2,2,6,6-penta-methylpiperidine; EP0837057A1 [P]. 1998-04-22.
- [14] 邵志强.芳香化合物胺甲基化反应的研究[D].湘潭:湘潭大学,2011.
- [15] 陈炜,陈艳雪,安平,等.新型树枝状受阻胺光稳定剂的设计、合成及性能评价[J].化学学报,2010,68(23):2487-2492.
- [16] 曹金丽,张彦昌,殷园园,等.胺甲基化聚丙烯酰胺的合成和表征[J].河南科学,2013,31(11):1870-1874.
- [17] Pine S H. The eschweiler-clark methylation of amines; An organic chemistry experiment [J]. Journal of Chemical Education, 1968, 45(2): 118-118.
- [18] Bense N, Pever V, Desmurs J R, et al. Straightforward synthesis of N-protected benzylic amines by carbamoalkylation of aromatic compounds [J]. Tetrahedron Letters, 1999, 40(5): 879-882.
- [19] Byron W Purse, Pablo Ballester, Julius Rebeck Jr. Reactivity and molecular recognition; Amine methylation by an introverted ester [J]. Journal of Chemical Education, 2003, 125(48): 14682-14683.
- [20] 隋昭德,李杰,张玉杰,等.光稳定剂及其应用技术[M].北京:中国轻工业出版社,2010:284-284. ■
- [1] 张平安.受阻胺类光稳定剂的合成及工业化生产[D].广州:华南理工大学,2016.
- [2] 马淑敏,苏钰涵,侯静茹,等.受阻胺光稳定剂430的合成[J].化学工业与工程,2018,35(1):29-33.
- [3] 顾立莹,胡兴洲,王殿勋,等.在1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇的光稳定作用过程中N-氧化-1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇的生成[J].科学通报,1982,33(9):537-539.
- [4] 邓义.受阻胺类光稳定剂的设计、合成及表征[D].天津:天津大学,2008.
- [5] Butola B S, Joshi M. Photostability of HDPE filaments stabilized with UV absorbers (UVA) and light stabilizers (HALS) [J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2013, 8(1): 61-68.
- [6] Evans P D, Kraushaar G S, Cullis, et al. Photostabilization of wood using low molecular weight phenol formaldehyde resin and hindered amine light stabilizer [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(1): 158-168.
- [7] 黄海连,刘鹏,吕国华,等.多功能性二元受阻胺类光稳定剂的合成与性能[J].精细化工,2015,32(3):318-321.
- [8] 刘欣,鞠彩霞,胡瑞省,等.1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇的合成[J].河北师范大学学报,2006,30(3):326-328.
- [9] James P G, Wingdale G A. Hydrogen peroxide catalyzed process for the preparation of sterically hindered N-hydroxycarboxyamines; US2005/0014948 A1 [P]. 2005-01-20.
- [10] James P G, Wingdale G A. Hydroxy-substituted N-alkoxy hindered amines and compositions stabilized therewith; US6376584 B1 [P]. 2002-04-23.
- [11] 王国虎.光稳定剂GW-540中间体四甲基哌啶醇、五甲基哌啶醇生产工艺探讨[J].化学世界,1995,50(11):583-587.
- [12] 莽佑,李雷,陈立功.受阻胺类光稳定剂的研究进展[J].精细化工,2013,30(4):385-391.
- [13] Yasuda M, Kuga-Gun Y. Method of preparation of 4-hydroxy-1,2,2,6,6-penta-methylpiperidine; EP0837057A1 [P]. 1998-04-22.
- [14] 邵志强.芳香化合物胺甲基化反应的研究[D].湘潭:湘潭大学,2011.
- [15] 陈炜,陈艳雪,安平,等.新型树枝状受阻胺光稳定剂的设计、合成及性能评价[J].化学学报,2010,68(23):2487-2492.
- [16] 曹金丽,张彦昌,殷园园,等.胺甲基化聚丙烯酰胺的合成和表征[J].河南科学,2013,31(11):1870-1874.
- [17] Pine S H. The eschweiler-clark methylation of amines; An organic chemistry experiment [J]. Journal of Chemical Education, 1968, 45(2): 118-118.
- [18] Bense N, Pever V, Desmurs J R, et al. Straightforward synthesis of N-protected benzylic amines by carbamoalkylation of aromatic compounds [J]. Tetrahedron Letters, 1999, 40(5): 879-882.
- [19] Byron W Purse, Pablo Ballester, Julius Rebeck Jr. Reactivity and molecular recognition; Amine methylation by an introverted ester [J]. Journal of Chemical Education, 2003, 125(48): 14682-14683.
- [20] 隋昭德,李杰,张玉杰,等.光稳定剂及其应用技术[M].北京:中国轻工业出版社,2010:284-284. ■
- [7] Bala H, Fu W Y, Zhao J Z, et al. Preparation of BaSO<sub>4</sub> nanoparticles with self-dispersing properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 252(2/3): 129-134.
- [8] Li S W, Xu J H, Luo G S. Control of crystal morphology through supersaturation ratio and mixing conditions [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 304(1): 219-224.
- [9] 胡英顺,尹秋响,王静康,等.结晶及沉淀过程中粒子聚结与团聚的研究进展[J].化学工业与工程,2005,22(5):371-375.
- [10] Vogelsberger W, Schmidt J. Studies of the solubility of BaSO<sub>4</sub> nanoparticles in water: Kinetic size effect, solubility product, and influence of microporosity [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(5): 1388-1397.
- [11] Chen Q D, Shen X H. Formation of mesoporous BaSO<sub>4</sub> microspheres with a larger pore size via ostwald ripening at room temperature [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(9): 3838-3842.
- [12] 张来军,王树芬,童吉灶,等.聚乙二醇1540调控纳米硫酸钡的合成[J].上饶师范学院学报,2017,37(6):50-53.
- [13] 尚方毓,胡昉,苏小红.浅谈国内沉淀硫酸钡生产现状及发展趋势[J].无机盐工业,2015,47(1):1-4.
- [14] 刘学习.改性纳米硫酸钡的制备及其应用; CN, 103881418A [P]. 2014-06-25.
- [15] 阎振宗,董晓菁,段亚宏.碳酸钡芒硝转化法生产硫酸钡[J].河北化工,2013,36(3):56-57.
- [16] 荆蓉,温演庆,俞凌云,等.乙烯基硅烷偶联剂改性水性聚氨酯的制备及性能[J].皮革科学与工程,2015,25(5):45-49.
- [17] 徐溢,滕毅,徐铭熙.硅烷偶联剂应用现状及金属表面处理新应用[J].表面技术,2001,(3):48-51.
- [18] 刘佳,姚光晔.硅烷偶联剂的水解工艺研究[J].中国粉体技术,2014,20(4):60-63.
- [19] 许慧慧.α-官能基硅烷的制备、水解活性及其在室温硫化硅橡胶中的应用[D].济南:山东大学,2017.
- [20] 刘玉敏,刘悦.偶联剂对纳米硫酸钡表面的改性研究[J].日用化学工业,2015,45(2):85-89. ■

(上接第185页)