

# 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇的合成研究

严宁宁, 张天宇, 李效军\*

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

**摘要:** 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇是合成受阻胺光稳定剂的重要中间体。以 2,2,6,6-四甲基哌啶醇、多聚甲醛和甲酸为原料, 水为溶剂, 经还原甲基化反应合成了 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇, 并通过核磁共振氢谱、碳谱和红外光谱对产物结构进行了表征。单因素实验和正交实验结果表明, 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。该还原甲基化反应适宜条件为:  $n(\text{四甲基哌啶醇}) : n(\text{多聚甲醛}) : n(\text{甲酸}) = 1 : 1.05 : 1.05$ 、反应温度为 80℃、反应时间为 2.5 h, 溶剂水可以套用 3 次。在此优化条件下, 产品平均收率为 97.9%, 纯度为 99.6%。

**关键词:** 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇; 2,2,6,6-四甲基哌啶醇; 多聚甲醛; 甲酸; 受阻胺光稳定剂

**中图分类号:** TQ047.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)05-0186-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.040

## Synthesis of 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidinol

YAN Ning-ning, ZHANG Tian-yu, LI Xiao-jun\*

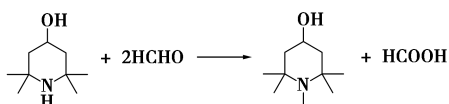
(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidinol is an important intermediate for the synthesis of hindered amine light stabilizers (HALS). 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidinol is synthesized by reductive methylation from 2,2,6,6-tetramethylpiperidinol, paraformaldehyde and formic acid in water. Its structure is characterized by  $^1\text{H NMR}$ ,  $^{13}\text{C NMR}$  and FT-IR. From the single factor experiments and orthogonal experimental results, it is known that the molar ratio of raw materials has the biggest influence on the reductive methylation reaction, followed by the reaction temperature, and finally the reaction time. The optimal methylation conditions are as follows,  $n(\text{tetramethylpiperidinol}) : n(\text{paraformaldehyde}) : n(\text{formic acid}) = 1 : 1.05 : 1.05$ , the reaction temperature is at 80℃, reaction time is 2.5 h, and solvent water can be recovered and recycled for 3 times. Under these optimized conditions, the average yield of the desired product is 97.9% with a purity of 99.6%.

**Key words:** 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidinol; 2,2,6,6-tetramethylpiperidinol; paraformaldehyde; formic acid; hindered amine light stabilizer

受阻胺类光稳定剂 (HALS) 是一类光、热稳定性优良的高效有机高分子材料助剂<sup>[1-4]</sup>, 这类助剂与绝大多数聚合物的相容性良好、光稳定性优异, 一直是国内外光稳定剂研究开发的热点之一<sup>[5-7]</sup>。1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇 (简称五甲基哌啶醇, PMP) 是合成受阻胺光稳定剂的重要中间体<sup>[8-10]</sup>, 可用于合成光稳定剂 GW-540 和 HS-508 等<sup>[11-12]</sup>, 人们对其合成方法也进行了广泛地研究。

五甲基哌啶醇是由 2,2,6,6-四甲基哌啶醇 (简称四甲基哌啶醇, TMP) 和甲醛经甲基化反应合成的<sup>[13-19]</sup>。反应式如下<sup>[20]</sup>:



在传统的工业合成方法中, 甲醛与四甲基哌啶醇的摩尔比通常要大于 3, 反应时间为 5 h, 反应温

度大于 95℃, 此时, 收率约为 94%。但该法甲醛过量较多, 中和产生的甲酸需要消耗液碱, 操作繁琐, 经济性较差, 三废较多。

笔者以甲醛/甲酸为甲基化剂, 通过还原甲基化方法合成了五甲基哌啶醇。与甲醛法相比, 甲醛和甲酸的投料量都接近理论量, 而且具有反应时间短、反应温度低和后处理简单等优点。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

四甲基哌啶醇、多聚甲醛, 均为工业品, 北京天罡助剂有限公司生产; 甲酸, 分析纯,  $w(\text{甲酸}) = 88\%$ , 天津大学科威公司生产。

AVANCE 400 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司生产; 安捷伦 7820A 气相色谱仪, 美国 Agilent 公司生产, 色谱柱 HP-5 (30 m×0.25 mm×1 μm), 进样

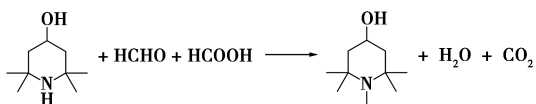
收稿日期: 2019-07-01; 修回日期: 2020-03-09

作者简介: 严宁宁 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为精细化学品的合成, 390715067@qq.com; 李效军 (1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细化学品的合成, 通讯联系人, lixiaojun@hebut.edu.cn。

口温度为 250℃, FID 检测器温度为 290℃, 柱温初始温度为 80℃, 保持 30 min, 以 15℃/min 的速率升温至 230℃, 保持 20 min, 采用面积归一法进行定量计算。

### 1.2 五甲基哌啶醇的合成方法

在装有电动搅拌器、温度计和回流冷凝器的四口烧瓶中, 依次加入 50.00 g (0.32 mol) 四甲基哌啶醇、10.09 g (0.34 mol) 多聚甲醛、17.78 g (0.34 mol) 88% 的甲酸溶液和 35.00 g 溶剂水, 使  $n(\text{四甲基哌啶醇}) : n(\text{多聚甲醛}) : n(\text{甲酸}) = 1 : 1.05 : 1.05$ 。缓慢升温至 80℃, 保温反应 2.5 h。之后趁热分液, 水层收集保留(准备套用到下批反应); 油层减压蒸馏除去少量的水, 得无色油状物, 冷却后得五甲基哌啶醇白色固体产品, 其合成反应式如下:



### 1.3 结构表征

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.22$  ppm (s, 12H), 1.43 ppm (m, 3H), 1.68 ppm (m, 4H), 3.60 ppm (m, 1H), 4.49 ppm (s, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 26.8$  ppm, 30.7 ppm, 49.7 ppm, 57.8 ppm, 58.5 ppm, 经分析核磁数据, 与五甲基哌啶醇的结构相符。

FT-IR 分析结果表明, 在  $3\ 223\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 O—H 的弯曲振动,  $2\ 996\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于—CH<sub>2</sub>—的弯曲振动,  $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 518\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 CR<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub> 的对称伸缩振动与不对称伸缩振动,  $1\ 141\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属为 R<sub>2</sub>—N—CH<sub>3</sub> 不对称变形振动。经分析红外数据, 与五甲基哌啶醇的结构相符。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 摩尔比的影响

#### 2.1.1 多聚甲醛物质的量的影响

反应物的摩尔比在还原甲基化反应过程中起关键性作用。如果多聚甲醛的投料量太少, 导致四甲基哌啶醇不能完全转化为五甲基哌啶醇; 如果多聚甲醛量太多, 会增加不必要的后处理过程。四甲基哌啶醇与多聚甲醛的摩尔比对反应的影响如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 多聚甲醛物质的量增加到其理论量的 1.05 倍以后, 产品的收率和纯度均不再显著增加, 因此,  $n(\text{四甲基哌啶醇}) : n(\text{多聚甲醛}) = 1 : 1.05$  较为适宜。

表 1 多聚甲醛物质的量的影响

$n(\text{四甲基哌啶醇}) : n(\text{多聚甲醛})$	收率/%	纯度/%
1:1.00	85.3	98.6
1:1.05	90.1	99.6
1:1.10	90.2	99.5
1:1.20	90.2	98.6

注: 甲酸物质的量为理论用量的 1.05 倍, 反应温度为 80℃, 反应时间为 2.5 h。

#### 2.1.2 甲酸物质的量的影响

在确定了甲醛的用量后, 研究了甲酸物质的量的影响, 结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 随着甲酸投料量的增加, 产品的收率与纯度会随之增加, 但甲酸用量较多时, 产品易结块, 而且较多的甲酸残余会增大后处理过程的难度, 综合以上因素,  $n(\text{四甲基哌啶醇}) : n(\text{甲酸}) = 1 : 1.05$  为较优摩尔比。

表 2 甲酸物质的量的影响

$n(\text{四甲基哌啶醇}) : n(\text{甲酸})$	收率/%	纯度/%
1:1.00	86.4	99.1
1:1.05	89.6	99.8
1:1.10	89.6	99.3
1:1.20	89.9	98.5

注: 甲醛物质的量为理论用量的 1.05 倍, 反应温度为 80℃, 反应时间为 2.5 h。

综合以上分析可得, 较优摩尔比为  $n(\text{四甲基哌啶醇}) : n(\text{多聚甲醛}) : n(\text{甲酸}) = 1 : 1.05 : 1.05$ 。

### 2.2 反应时间的影响

甲醛和甲酸用量较少, 反应进行到后期时反应的动力有可能不足, 需要延长反应时间才能达到满意的实验结果, 反应时间对反应的影响如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 当反应时间超过 2.5 h 时, 反应收率变化不大。因此, 适宜的反应时间为 2.5 h。

表 3 反应时间的影响

反应时间/h	收率/%	纯度/%
1.5	77.6	98.2
2.0	86.1	99.7
2.5	89.3	99.5
3.0	89.4	99.2

注:  $n(\text{四甲基哌啶醇}) : n(\text{多聚甲醛}) : n(\text{甲酸}) = 1 : 1.05 : 1.05$ , 反应温度为 80℃。

### 2.3 反应温度的影响

温度在甲基化反应过程中起着重要作用, 温度

对反应的影响如表 4 所示。由表 4 中可以看出,产品的收率和纯度随着反应温度的升高而增加。反应温度由 80℃ 升至 85℃ 时,收率与纯度没有显著变化。因此,适宜的反应温度为 80℃。

表 4 反应温度的影响

反应温度/℃	收率/%	纯度/%
70	76.3	99.6
75	86.2	99.5
80	89.5	99.4
85	89.6	99.5

注: $n$ (四甲基哌啶醇): $n$ (多聚甲醛): $n$ (甲酸)=1:1.05:1.05,反应时间为 2.5 h。

## 2.4 正交实验

单因素实验结果表明,适宜的反应条件为: $n$ (四甲基哌啶醇): $n$ (多聚甲醛): $n$ (甲酸)=1:1.05:1.05、反应时间为 2.5 h、反应温度为 80℃。为进一步确定影响因素顺序及最优条件组合,以五甲基哌啶醇的收率为考核指标,选四甲基哌啶醇与多聚甲醛的摩尔比( $A$ )、四甲基哌啶醇与甲酸的摩尔比( $B$ )、反应时间( $C$ )和反应温度( $D$ )为影响因素,不考虑交互作用,进行四因素三水平的  $L_9(3^4)$  正交实验,实验因素和水平如表 5 所示,正交实验结果如表 6 所示。

表 5 正交实验因素水平表

	$A$	$B$	$C$	$D$
水平	$n$ (四甲基哌啶醇): $n$ (多聚甲醛)	$n$ (四甲基哌啶醇): $n$ (甲酸)	反应 时间/h	反应 温度/℃
1	1:1	1:1	2.0	75
2	1:1.05	1:1.05	2.5	80
3	1:1.1.1	1:1.1.1	3.0	85

表 6  $L_9(3^4)$  正交实验结果

序号	$A$	$B$	$C$	$D$	收率/%
1	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$D_1$	77.3
2	$A_1$	$B_2$	$C_2$	$D_2$	80.6
3	$A_1$	$B_3$	$C_3$	$D_3$	78.1
4	$A_2$	$B_1$	$C_2$	$D_3$	86.4
5	$A_2$	$B_2$	$C_3$	$D_1$	87.6
6	$A_2$	$B_3$	$C_1$	$D_2$	85.2
7	$A_3$	$B_1$	$C_3$	$D_2$	82.1
8	$A_3$	$B_2$	$C_1$	$D_3$	87.3
9	$A_3$	$B_3$	$C_2$	$D_1$	86.4

$k_1$	236.0	245.8	249.8	251.3
$k_2$	259.2	255.5	253.4	247.9
$k_3$	255.8	249.7	247.8	251.8
$K_1$	78.67	81.93	83.27	83.77
$K_2$	86.40	85.17	84.47	82.63
$K_3$	85.27	83.23	82.60	83.93
$R$	7.8	3.25	1.87	1.30

由表 6 中可以看出,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,即  $A>B>C>D$ 。由正交实验结果可知,最优组合为  $A_2B_2C_2D_3$ 。单因素实验结果表明,当反应时间为 2.5 h 时,反应已经进行完全,时间过长会造成不必要的能耗,所以最佳组合为  $A_2B_2C_2D_2$ ,即  $n$ (四甲基哌啶醇): $n$ (多聚甲醛): $n$ (甲酸)=1:1.05:1.05、反应时间为 2.5 h、反应温度为 80℃。

## 2.5 溶剂水的套用

在反应完成后,静置分液,分为油水两相,油相为含有少量水的五甲基哌啶醇,而水相中除了含有少量的产品外,还含有少量未反应的原料,如果循环套用对提高收率、减少排放是很有帮助的。

采用直接套用水相的方法,以上述最优反应条件实施。取上一批分液所得水,用新鲜水补足到需要的量。溶剂水的套用对甲基化反应的影响如表 7 所示。由表 7 中可以看出,套用到第 4 次时,产品颜色开始变深,可以认为溶剂水可以套用 3 次,平均收率为 97.9%,纯度为 99.6%。

表 7 溶剂水的套用结果

套用次数	收率/%	纯度/%
0	89.3	99.8
1	102.9	99.5
2	100.3	99.6
3	98.9	99.1
4	91.6	97.6

注: $n$ (四甲基哌啶醇): $n$ (多聚甲醛): $n$ (甲酸)=1:1.05:1.05,反应时间为 2.5 h,反应温度为 80℃。

## 3 结论

(1)以四甲基哌啶醇为原料,甲醛/甲酸为甲基化剂,以还原甲基化的方法合成了五甲基哌啶醇。

(2)由单因素实验得到合成五甲基哌啶醇的较优条件为: $n$ (四甲基哌啶醇): $n$ (多聚甲醛): $n$ (甲

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] Bensele N, Pevero 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].上饶师范学院学报,2017,37(6):50-53.
- [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] Bensele N, Pevero 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].无机盐工业,2015,47(1):1-4.
- [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)