

# Synthesis of Tertiary Amine Catalysts for Polyurethane Foam

Yajing Shi<sup>1</sup>, Xiaoming Ye<sup>1,2</sup>, Qi Zhang<sup>1,2</sup>, Chao Zhang<sup>2</sup>, Chao Qian<sup>1</sup>, Xinzhi Chen<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Zhejiang Provincial Key Laboratory of High Efficiency Chemical Engineering Manufacturing Technology, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang

<sup>2</sup>Sichuan Zhijiang High-Tech Material Co., Ltd., Suining Sichuan

Email: shiyj12@zju.edu.cn

Received: Oct. 17<sup>th</sup>, 2016; accepted: Nov. 6<sup>th</sup>, 2016; published: Nov. 9<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Currently, the application of the polyurethane foam becomes more and more extensive, and the development of foaming catalysts is rapid. As the most essential foaming catalysts, the tertiary amine catalysts become a hot research topic. This article summarizes the common characteristics of tertiary amine catalysts, and illustrates the synthesis of the catalysts through classification and examples.

## Keywords

Polyurethane, Foam, Catalysts, Tertiary Amine

---

# 聚氨酯泡沫叔胺类发泡催化剂的合成工艺

史雅静<sup>1</sup>, 叶小明<sup>1,2</sup>, 张琪<sup>1,2</sup>, 张超<sup>2</sup>, 钱超<sup>1</sup>, 陈新志<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江省化工高效制造技术重点实验室, 浙江 杭州

<sup>2</sup>四川之江新材料股份有限公司, 四川 遂宁

Email: shiyj12@zju.edu.cn

Received: Oct. 17<sup>th</sup>, 2016; accepted: Nov. 6<sup>th</sup>, 2016; published: Nov. 9<sup>th</sup>, 2016

---

\*通讯作者。

文章引用: 史雅静, 叶小明, 张琪, 张超, 钱超, 陈新志. 聚氨酯泡沫叔胺类发泡催化剂的合成工艺[J]. 化学工程与技术, 2016, 6(6): 113-123. <http://dx.doi.org/10.12677/hjct.2016.66015>

## 摘要

随着聚氨酯泡沫产品的应用越来越广泛，其发泡催化剂的发展也十分迅速。叔胺类催化剂是聚氨酯发泡催化剂中最主要的种类，也是近期研究的热点。本文总结了叔胺类催化剂的共性特点，并根据此共性对叔胺类催化剂的合成方法进行分类举例阐述。

## 关键词

聚氨酯，发泡，催化剂，叔胺

## 1. 前言

聚氨酯(PU)即聚氨基甲酸酯，是由异氰酸酯和多元醇在多种助剂的作用下聚合得到的主链上带有—NHCOO—基团的化合物，在泡沫塑料、橡胶、纤维、胶黏剂、涂料和合成革等领域均有重大应用价值。聚氨酯泡沫是最重要的聚氨酯制品，它有优良的物理性能、电学性能和耐化学性能，因此其应用十分广泛[1] [2] [3] [4] [5]。根据聚氨酯泡沫的特点，往往将其分为硬质聚氨酯泡沫、软质聚氨酯泡沫和低气味聚氨酯泡沫，常用于汽车内饰、家具等领域。

### 1.1. 聚氨酯发泡催化剂

异氰酸酯和多元醇在助剂和催化剂的作用下发生一系列化学反应生成聚氨酯泡沫[6]，在这一系列反应中，聚合反应与发泡反应起到了至关重要的作用[7]。为了控制上述两个反应的平衡，产生符合质量要求的泡孔，就需要使用合适的发泡催化剂[8] [9]。发泡催化剂的主要功能是催化发泡反应过程进行，并控制上述聚合反应和发泡反应的相对速度，进而影响反应混合物的流动性和成品的物理机械性能[10]。

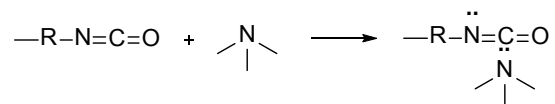
### 1.2. 聚氨酯发泡催化剂的分类

常用的聚氨酯发泡催化剂主要是有机金属类化合物和叔胺类化合物[11]。

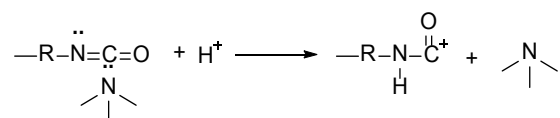
有机金属类催化剂主要用于催化链增长反应，一般用于聚氨酯树脂的制备，很少单独使用于聚氨酯泡沫的制备。叔胺类化合物则是必不可少的聚氨酯发泡催化剂，因为它对于催化异氰酸酯与水的反应十分有效，并决定着聚氨酯泡沫塑料的发泡过程和泡沫塑料的物理性能，而泡沫塑料的硬度和孔性都取决于叔胺类催化剂[12] [13] [14] [15] [16]。

叔胺类催化剂的催化发泡机理如下所示[17] [18]：

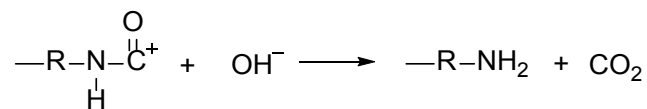
首先异氰酸酯与胺类形成络合物：



该络合物使异氰酸酯氮原子上的孤对电子的电子云密度变大，在有活泼氢参与反应时，容易与氮原子结合使碳氮双键打开形成碳正离子：



碳正离子与水反应，放出二氧化碳，完成发泡反应：



叔胺类催化剂根据所含官能团，可以分为多胺类、胺醚类和醇胺类。多胺类是含有两个或多个氨基的叔胺类催化剂；胺醚类是含有醚键(R-O-R)的叔胺类催化剂；醇胺类是含有醇羟基(R-OH)的叔胺类催化剂。在生产中，也可以根据催化得到的聚氨酯泡沫产品，把叔胺类催化剂分为硬质聚氨酯泡沫催化剂、软质聚氨酯泡沫催化剂、低气味聚氨酯泡沫催化剂和通用型催化剂。一般地，所含氨基全是叔胺的多胺类催化剂多用作硬质聚氨酯泡沫催化剂；而所含氨基中有伯胺基(NH<sub>2</sub>)或仲胺基(-NH-)的多胺类催化剂多用作低气味聚氨酯泡沫催化剂；胺醚类催化剂多用作软质聚氨酯泡沫催化剂；醇胺类催化剂含有一个活泼的醇羟基，常用作低气味聚氨酯泡沫催化剂。

有机胺类聚氨酯发泡催化剂种类丰富，而且不同种类的有机胺催化剂可以催化得到不同的聚氨酯泡沫产品，但是多胺类催化剂在分子结构上有两大共性，一个共性是都有叔胺基团，叔胺上的氮原子与异氰酸酯结合可以降低反应活化能，达到催化的效果；另外一个共性是叔胺上都连有烷基尤其是甲基，因此在很多叔胺类催化剂的合成上，都可以采用烷基化的方法来合成[19] [20] [21] [22]。

另外，常用来合成有机胺类催化剂的化工原料吗啉、哌嗪、丙烯腈、二甲胺、环氧乙烷和二乙烯三胺等，这些基础化工原料与烷基化试剂或亲核试剂反应，也可以生成不同种类的有机胺类催化剂。

综上所述，N-烷基化反应为合成叔胺类催化剂的主要方法。常用的烷基化试剂有醇类、醚类、酯类、卤代烃及烯烃类化合物。

## 2. 叔胺类催化剂的合成方法：N-烷基化

N-烷基化是把烷基引入到有机化合物分子的氮原子上的反应。在叔胺类催化剂的合成中，往往以伯胺或仲胺为原料，与烷基化试剂反应生成叔胺。根据反应类型以及烷基化试剂的不同，有机胺类催化剂的合成方法可以分为3种：以醇、醚和卤代烃为烷基化试剂的取代烷基化反应；以醛、酮为烷基化试剂的缩合还原烷基化反应；以丙烯酸衍生物、环氧化合物为烷基化试剂的加成烷基化反应[23]。

### 2.1. 取代烷基化反应

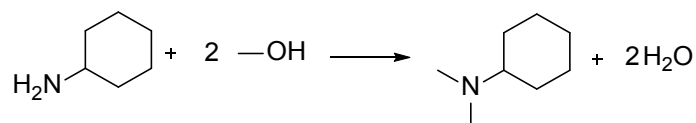
取代烷基化常用的试剂为醇、醚、卤代烃。取代烷基化反应条件温和，原料廉价易得，选择性容易控制的优点，是N-烷基化反应中研究最多的反应类型之一。

#### 2.1.1. 醇作取代烷基化试剂

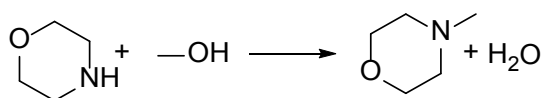
以醇为烷基化试剂，原料来源简单，副产物为水，原子经济性高，工艺清洁无污染。目前认为醇和胺的烷基化反应机理是过渡金属催化下的“借氢”机理，但是以过渡金属作催化剂价格昂贵，而且催化剂需要特制，代价较大；但近年来，该领域已有以较廉价的Cu, Fe和无过渡金属作为催化剂的报道。因此，为了减少过渡金属催化剂的使用，开发更绿色的合成方法具有更远大的前景和现实意义[24]。

以醇作取代烷基化试剂合成叔胺类催化剂的举例如下：

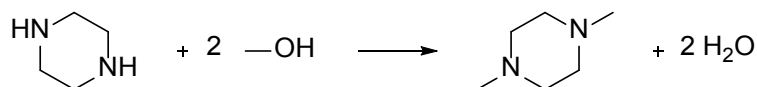
N,N-二甲基环己胺：以环己胺为原料，甲醇作为烷基化试剂和溶剂，Cu-Mo/TiO<sub>2</sub>为催化剂，用波长为365 nm的光催化，在密封的管式反应器中室温反应21小时反应得到，收率为94% [25]，常用作通用型聚氨酯泡沫催化剂。



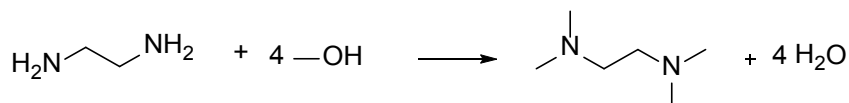
N-甲基吗啉：以吗啉为原料，甲醇作为溶剂和烷基化试剂，以 $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ 作为催化剂，在 $100^\circ\text{C}$ 下反应得到，收率为100% [26]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。



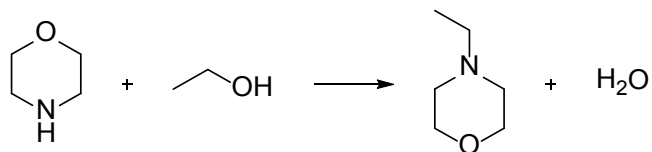
N,N-二甲基哌嗪：以哌嗪为原料，甲醇作为溶剂和烷基化试剂，以 $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂，常压高温反应得到[27]，常用作硬质聚氨酯泡沫催化剂。



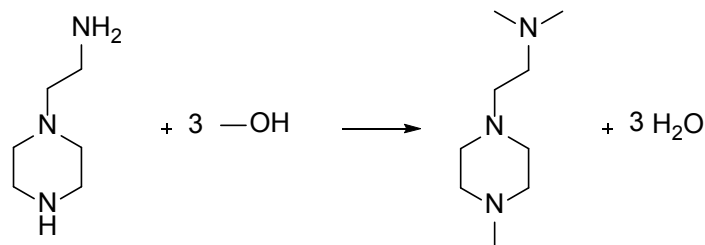
四甲基乙二胺：以乙二胺为原料，甲醇为烷基化试剂， $\text{H}_2$ 为还原剂， $\text{CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂，在温度 $180^\circ\text{C}$ ，压力1 MPa下的固定床中反应得到，收率91.6% [28]，常用作通用型聚氨酯泡沫催化剂。



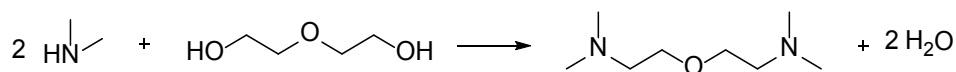
N-乙基吗啉：以吗啉为原料，乙醇为烷基化试剂， $\text{Ni-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂，在 $180^\circ\text{C}$ ，压力1.5 MPa下反应得到，收率为94% [29]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。



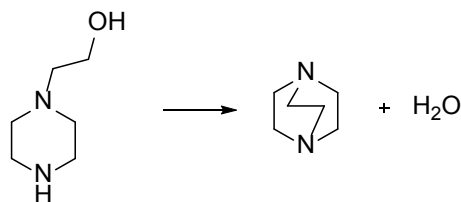
1-甲基-4-(2-二甲氨基乙基)哌嗪：以N-(2-氨基乙基)哌嗪为原料，甲醇为溶剂和烷基化试剂， $\text{Ag-TiO}_2$ 作为催化剂， $25^\circ\text{C}$ 反应10小时得到，收率99% [30]，常用作硬质聚氨酯泡沫催化剂。



双-(二甲氨基乙基)醚：以二甲胺为原料，二甘醇为烷基化试剂， $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂，温度 $210^\circ\text{C}$ ，压力2 MPa，在氢气氛围中反应得到[31]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。



三乙烯二胺：以羟乙基哌嗪为原料，水作溶剂，温度 400℃，反应 3 小时制得[32]，常用作硬质聚氨酯泡沫催化剂。

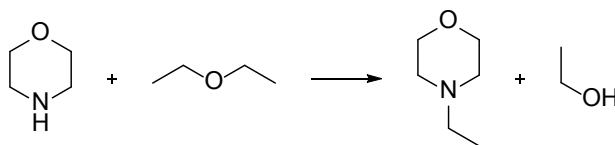


综合上述反应，以醇作为烷基化试剂时，往往醇类也兼做溶剂，反应中常需要过渡金属作为催化剂，反应条件比较温和，收率相对较高，副产物仅为水，工艺清洁，在工业上得到了广泛的应用。

### 2.1.2. 醚作为取代烷基化试剂

以醚作为取代烷基化试剂，其烷基化能力较弱，反应需要在较强烈的条件下进行，常用作活泼胺类的烷基化试剂，反应产物为叔胺和相应的醇类，产物容易分离，工艺清洁无污染。其实例如下。

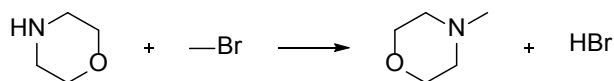
N-乙基吗啉：以吗啉为原料，乙醚为烷基化试剂，氮气为载气，反应温度 270℃，采用固定床反应器反应得到[33]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。



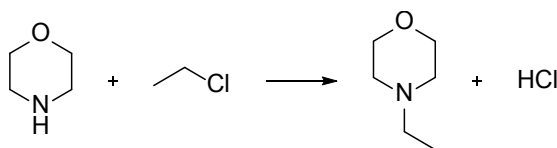
### 2.1.3. 卤代烷为取代烷基化试剂

以卤代烷作为取代烷基化试剂，其活性为 R-I > R-Br > R-Cl。由于碘代烷类价格昂贵，故常用溴代烷和氯代烷烃。此类反应是亲电取代反应，并生成无机酸 HX，为了避免对反应器的腐蚀，需要使用缚酸剂。常用的缚酸剂为碳酸盐类。反应会生成较难处理的含盐废水，易对环境造成污染，因此开发新工艺势在必行。

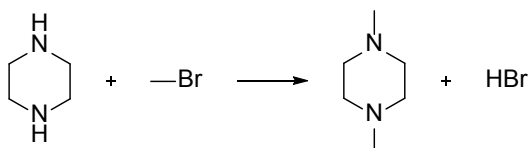
N-甲基吗啉：以吗啉为原料，氢氧化钠为缚酸剂，水为溶剂，110℃反应 6 小时得到[34]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。



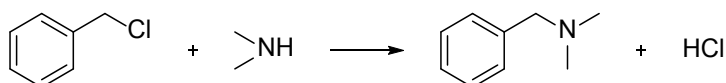
N-乙基吗啉：以吗啉为原料，四氢呋喃为溶剂，碳酸钾为缚酸剂，反应 15 分钟得到[35]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。



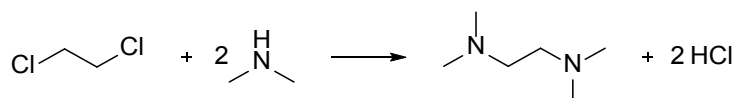
N,N-二甲基哌嗪：以哌嗪为原料，乙醇为溶剂，反应 18~24 小时得到，收率 55%~85% [36]，常用作硬质聚氨酯泡沫催化剂。



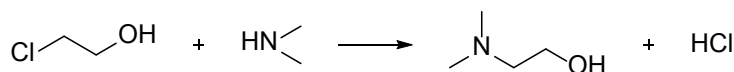
N,N-二甲基苄胺：以苄氯和二甲胺为原料，水为溶剂，常压常温下反应 5 小时得到，收率为 88% [37]，常用作硬质聚氨酯泡沫催化剂。



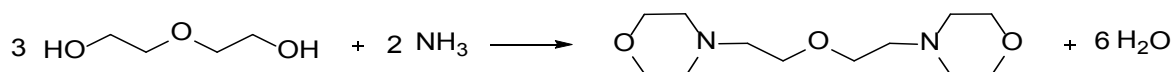
四甲基乙二胺：以二甲胺为原料，二氯乙烷为烷基化试剂，甲醇为溶剂，在温度 80℃~90℃，压力 0.03~0.08 MPa，反应 1 小时得到[38]，常用作通用型聚氨酯泡沫催化剂。



N,N-二甲基乙醇胺：以 33%二甲胺水溶液与氯乙醇反应可以制得[39]，常用作低气味聚氨酯泡沫催化剂。



双吗啉基乙基醚：以氨为原料，二甘醇为烷基化试剂，温度 210℃，压力 1.6 MPa，在氢气氛围中反应制得[40] [41]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。



综合上述反应特点，卤素是较好的离去基团，因此胺与卤代烃的取代烷基化可在无催化剂的条件下进行，条件温和，操作工艺更为简单易行，收率较高[23]。但副产物酸或盐容易对设备造成腐蚀而且较难处理，所以此工艺仍需进一步优化。

## 2.2. 还原烷基化反应

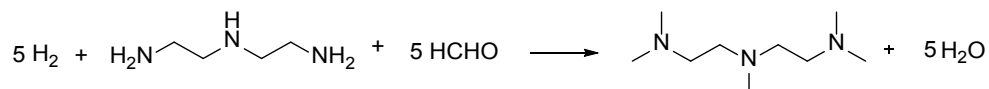
醛/酮与胺的还原烷基化反应是制备叔胺的重要方法。其反应过程可以分为两步：首先醛/酮与胺脱水缩合，形成亚胺，这是一个快反应步骤，很容易达到平衡；然后亚胺被还原，此过程可通过催化还原来实现[42]。常用的还原烷基化试剂为醛、酮，有机酸和二氧化碳也可以作为还原烷基化试剂。

### 2.2.1. 醛作还原烷基化试剂

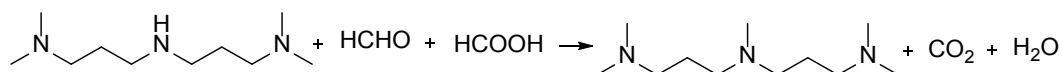
醛类的羰基可以和伯胺或仲胺发生亲核反应，其加成产物脱去一份子水，形成含碳氮双键的产物，叫做亚胺或席夫碱[17]。这个反应通常可逆，亚胺一般不稳定易分解，需加入还原剂，把亚胺还原为叔胺，

因此还原剂和催化剂的性能至关重要。

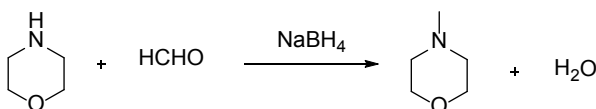
五甲基二乙烯三胺：以二乙烯三胺为原料，甲醇作为溶剂，用  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  当催化剂，温度  $100^\circ\text{C}$ ，压力  $70\text{ bar}$ ，在氢气氛围中反应得到[43]，常用作硬质聚氨酯泡沫催化剂。



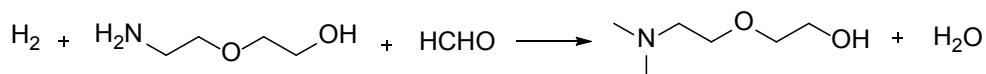
N-[3-(二甲氨基)丙基]-N,N',N''-三甲基-1,3-丙二胺：以 N-[3-(二甲氨基)丙基]-N,N'-二甲基-1,3-丙二胺为原料，甲醛为甲基化试剂，甲酸为还原剂， $80^\circ\text{C}$  下反应 24 小时得到[44]，常用作硬质聚氨酯泡沫催化剂。



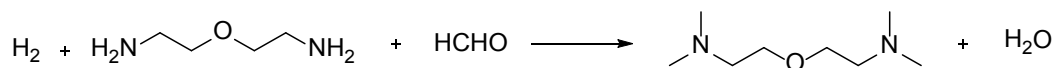
N-甲基吗啉：以吗啉为原料，三氟乙醇为溶剂，硼氢化钠为还原剂，在  $78^\circ\text{C}$  下反应 4 小时得到[45]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。



N,N-二甲基二甘醇胺：以二甘醇胺为原料，甲醇为溶剂，甲醛为甲基化试剂，金属钯为催化剂，在压力  $5\text{ bar}$  和温度  $60^\circ\text{C}$  的条件下反应得到[43]，常用作低气味聚氨酯泡沫催化剂。



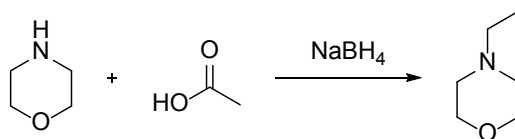
双(二甲氨基乙基醚)：以 N-(2-羟乙基)乙二胺为原料，甲醇为溶液，金属钯为催化剂，温度  $50^\circ\text{C}$ ，压力  $0.4\text{ MPa}$ ，在氢气氛围中反应得到[43]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。



在上述反应中，醛与胺在第一步反应中生成水，这会影响该步的可逆平衡反应，并影响到整个还原烷基化反应的进行和目标产物的收率。另外，原料中醛类和还原剂的配比对反应也有影响。配比不同时，产物胺的类型和产率也不同[42]。

### 2.2.2. 有机酸为甲基化试剂

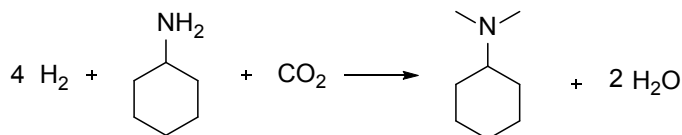
N-乙基吗啉：以吗啉为原料，乙酸为溶剂和甲基化试剂，硼氢化钠为催化剂，在  $50^\circ\text{C}\sim 55^\circ\text{C}$  温度下，反应 30~60 分钟得到[46]，常用作软质聚氨酯泡沫催化剂。





### 2.2.3. 二氧化碳为烷基化试剂

N,N-二甲基环己胺：以环己胺为原料，正己烷为溶剂，Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为催化剂，在氢气氛围中，140℃下反应7小时制得，收率为43% [47]，常用作通用型聚氨酯泡沫催化剂。



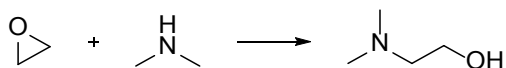
## 2.3. 加成烷基化反应

在叔胺类催化剂的合成中，有很多不可或缺的基础有机原料，比如环氧类烷烃、丙烯腈、二乙烯三胺等。因此，也可以根据参加反应的不同有机原料把叔胺类催化剂的合成方法进行分类。

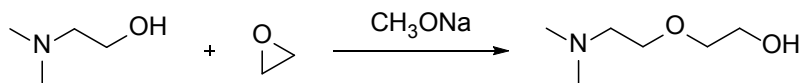
### 2.3.1. 环氧类作加成烷基化试剂

环氧乙烷是一种活性很强的烷基化试剂，与胺类反应发生加成反应得到含有羟乙基的产物，即醇胺类。醇胺类催化剂在催化过程中，羟基上含有的活泼氢原子与异氰酸酯的氮原子反应并结合在聚合物上，从而使有气味的催化剂小分子不会残余在聚氨酯中，因此可以得到低气味的聚氨酯泡沫产品。

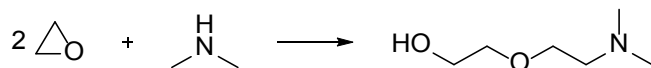
N,N-二甲基乙醇胺：以水作溶剂，二甲胺和环氧乙烷作为原料，摩尔比 1: 1 反应得到[48]，常用作低气味聚氨酯泡沫催化剂。



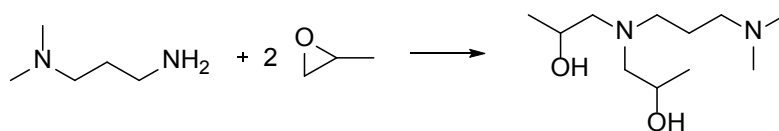
N,N-二甲基二甘醇胺：以 N,N-二甲基乙醇胺和环氧乙烷为原料，甲醇钠作为催化剂，在 80℃下反应 30 分钟得到[49]，常用作低气味聚氨酯泡沫催化剂。



N,N-二甲基二甘醇胺：以二甲胺和环氧乙烷为原料，摩尔比 1:2 反应得到[50]，常用作低气味聚氨酯泡沫催化剂。



N-(3-二甲氨基丙基)-N,N-二异丙醇胺：以 N,N-二甲基丙二胺和甲基环氧乙烷为原料，在 70℃温度下反应 5 小时之后，再升温至 90℃，在 0.5 MPa 下反应 3 小时得到[51]，常用作低气味聚氨酯泡沫催化剂。

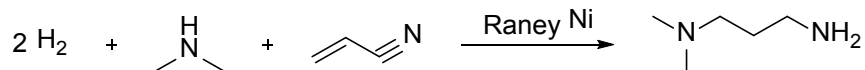


醇胺类催化剂常用作低气味聚氨酯泡沫催化剂，近年越来越受到关注，它具有低散发、绿色环保的特点，已成为研究新型高效绿色叔胺类催化剂的方向之一。



### 2.3.2. 烯烃衍生物作加成烷基化试剂

二甲丙二胺: 以二甲胺和丙烯腈为原料, 甲醇作溶剂, Raney Ni 为催化剂, 温度 30℃, 压力 6 MPa, 在氢气氛围中反应 4 小时得到[52], 常用作硬质聚氨酯泡沫催化剂。



## 3. 总结

本文对根据合成工艺和反应物对叔胺类发泡催化剂的合成方法进行了分类和举例说明, 并总结出如下规律: (1) 用作软质聚氨酯泡沫的叔胺类催化剂一般含有醚键, 多为吗啉类或是由醇胺类脱水形成的胺醚类; (2) 用作硬质聚氨酯泡沫的叔胺类催化剂多为所含氨基全是叔胺基的多胺类, 分子中的元素仅有 C、N、H 三种; (3) 用作低气味聚氨酯泡沫的叔胺类催化剂多为醇胺类或者含有-NH<sub>2</sub> 或-NH-的多胺类催化剂, 是因为醇羟基或伯胺仲胺上的活性氢原子容易与异氰酸酯结合, 从而附着在聚氨酯高聚物上, 使产物中没有带气味的小分子残余, 产生的聚氨酯产品就是低气味的。

由于多胺类催化剂分子结构的共性, 即氮原子上都连有烷基尤其是甲基, 因此多胺类催化剂大都能通过 N-烷基化方法来制备, 常用来制备多胺类催化剂的烷基化试剂是醇、卤代烃、醛、环氧乙烷等, 在工业上得到了广泛的应用。

近几年来, 由于生产和生活的需要, 低气味聚氨酯泡沫塑料得到了更广泛的应用, 因此低气味叔胺类发泡催化剂的需求量也日益增加。低气味叔胺类发泡催化剂催化得到的聚氨酯泡沫产品性能优良, 环境友好, 有利于环保和健康, 因此, 开发高活性的低气味叔胺类催化剂意义重大。

开发活性高、环境友好的发泡催化剂, 应该重视催化剂分子结构的设计和优化, 采用含有活性氢原子的结构, 还要考虑到催化剂的活性、选择性、稳定性、毒性以及残余在制品中对聚合物性能是否有影响等因素。

## 基金项目

四川省省级科技计划项目(2016GZ0382); 四川省预算内基本建设投资计划“有机胺功能材料工程实验室”。

## 参考文献 (References)

- [1] 丁雪佳, 薛海蛟, 李洪波, 吴恒澜, 唐斌. 硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展[J]. 化工进展, 2009(2): 278-282.
- [2] 陈国伟, 赫玉欣, 刘秋菊, 李旭阳, 张玉清. 功能聚氨酯泡沫的研究进展[J]. 塑料科技, 2014(3): 124-129.
- [3] 杨宏宇. 硬质聚氨酯泡沫的含磷阻燃体系研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [4] 米岩. 阻燃聚氨酯泡沫复合材料的制备与表征[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013.
- [5] 沈坚, 张骥红. 中国聚氨酯泡沫塑料行业状况及“十三五”发展建议[J]. 聚氨酯工业, 2015(4): 1-4.
- [6] 苗军亮, 刘保花. 聚氨酯硬质泡沫用发泡剂的研究进展[J]. 辽宁化工, 2015(11): 1339-1340, 1343.
- [7] 任知理, 赵洪胜, 祁海芹. 聚氨酯聚合反应中胺类催化剂活性的比较[J]. 聚氨酯工业, 1985(3): 1-6.
- [8] 孙宇. 聚氨酯泡沫稳定剂发展现状及建议[J]. 聚氨酯工业, 2016(1): 1-5.
- [9] 魏微, 王源升, 王方超. 聚氨酯软质泡沫的制备和结构[J]. 海军工程大学学报, 2016(2): 98-101.
- [10] 王莉. 软质聚氨酯泡沫塑料催化剂的发展及研究进展[J]. 化工文摘, 2004(6): 46-48.
- [11] 刘益军. 聚氨酯的助剂(一)[J]. 聚氨酯, 2008(6): 90-94, 8.
- [12] 谭美军. 聚氨酯泡沫有机胺类催化剂[J]. 精细化工中间体, 1991(1): 21-23.

- [13] 王庭慰, 陈存友, 狄超, 胡万成. 水性聚氨酯涂料催化剂研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2011(2): 58-61.
- [14] 郁为民. 聚氨酯弹性体用各类助剂[J]. 中国橡胶, 2002(11): 20-22.
- [15] 潘炜. 聚氨酯软泡叔胺催化剂用量及化学动力学研究[J]. 聚氨酯工业, 1997(1): 27-30.
- [16] 臬云, 李迈进, 王得宁, 胡春圃, 应圣康. PU 发泡过程中叔胺类延迟性催化剂的行为[J]. 聚氨酯工业, 1993(4): 18-21.
- [17] 陈凤福. 聚氨酯泡沫塑料用催化剂的作用及其机理[J]. 聚氨酯工业, 1986(4): 22-27.
- [18] 吕晓奇, 于大海, 朱彦, 唐劲松. 浅析聚氨酯泡沫起升试验与反应过程[J]. 聚氨酯工业, 2015(1): 44-46.
- [19] 潘炜. 聚氨酯软泡叔胺用量与料温的关系[J]. 聚氨酯工业, 1999(2): 21-24.
- [20] 董国兴, 颜亭方, 王岩. N, N-二甲基(十二烷基)叔胺催化剂的研制[J]. 大连轻工业学院学报, 1994(1): 82-90.
- [21] 江永飞. 叔胺催化剂的评估法和产品研制动向[J]. 黎明化工, 1996(3): 5-8.
- [22] 星河. 聚氨酯泡沫塑料用叔胺催化剂技术转让[J]. 聚氨酯工业, 1989(1): 55.
- [23] 师华, 陆峰, 熊家锦, 徐永祥, 王菁. 芳胺的 N-烷基化反应[J]. 精细化工中间体, 2008, 38(6): 8-11.
- [24] 李双艳. 醇在碱促进条件下的 N-烷基化和 C-烯基化反应研究[D]: [硕士学位论文]. 温州: 温州大学, 2015.
- [25] Zhang, L.N. (2015) Room Temperature N-Alkylation of Amines with Alcohols under UV Irradiation Catalyzed by Cu-Mo/TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Science & Technology*, **5**, 3226-3234. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CY00316D>
- [26] Del Zotto, A., et al. (2004) Cyclopentadienyl Rull Complexes as Highly Efficient Catalysts for the N-Methylation of Alkylamines by Methanol. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **3**, 524-529. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200300518>
- [27] 胡钰琴. 甲基及二甲基哌嗪合成工艺图解[J]. 中国医药工业杂志, 1992, 25(6): 284-285.
- [28] Huang, J.M. (2012) N-Alkylation of Ethylenediamine with Alcohols Catalyzed by CuO-NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemical Papers*, **66**, 304-307. <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-012-0140-8>
- [29] 罗智伟, 顾辉子, 周莉. 原位液相催化氮烷基化法反应[J]. 应用化学, 2009, 26(10): 1169-1173.
- [30] Noyori, R. (2015) Preparation of Tertiary Amines by Photoalkylation of Primary or Secondary Amines in the Presence of Supported Silver Catalysts. Patent No. 2015074642.
- [31] Martin, E., et al. (2010) Method for Continuous Production of Amineusing Aluminum-Copper Catalyst. Patent No. 2010031719.
- [32] Takao, S. and Kosei, N. (2014) Manufacture of Bicyclic Amine Compounds. Patent No. 2014105192.
- [33] Chen, H.G. (2010) A Novel Method for N-Alkylation of Aliphatic Amines with Ethers over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemical Papers*, **64**, 537-540. <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-010-0033-7>
- [34] Liu, X.F., Chen, J. and Xia, C.G. (2008) Selective Alkylation of Phenol with Tert-Butyl Alcohol Catalyzed by Morpholine-Based Task Specific Acidic Ionic Liquids. *Journal of Molecular Catalysis*, **22**, 392-397.
- [35] Khan, K.M., et al. (2006) Syntheses and Antimicrobial Studies on Various Morpholinederivatives. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **28**, 161-164.
- [36] Hart, W.F. and McGreal Martin, E. (1957) Symmetrical N,N,N',N'-Tetraalkylpiperazinium Dialkylsulfates. *Journal of Organic Chemistry*, **22**, 81-82. <http://dx.doi.org/10.1021/jo01352a604>
- [37] Kharlamov, A.V., Artyushin, O.I. and Bondarenko, N.A. (2014) Synthesis of Some Acyclic Quaternary Ammonium Compounds. Alkylation of Secondary and Tertiary Amines in a Two-Phase System. *Russian Chemical Bulletin*, **63**, 2445-2454. <http://dx.doi.org/10.1007/s1172-014-0761-x>
- [38] Zagidullin, R.N. (2009) Process for Preparation of N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine by Amination of 1,2-Dichloroethane with Dimethylamine in Aqueous Solution with High-Speed Mixing. Russian Patent No. 2352557.
- [39] 王俊波, 高传慧. 萃取反应法合成二甲基乙醇胺[J]. 河南化工, 2006, 23(1): 14-16.
- [40] Frank, H. (2005) Catalytic Amination Method for the Continuous Production of an Amine. Patent No. 2005110969.
- [41] 吴俊威. 取代型 N-烷基化反应专利技术综述[J]. 精细化工中间体, 2015, 45(2): 1-3.
- [42] 丁巧灵, 张群峰, 丰枫. 醛/酮与胺还原烷基化反应的研究进展[J]. 化工生产与技术, 2012, 19(3): 24-27.
- [43] Imre, K., et al. (1999) Process for the Preparation of N-Methylated Amines by Metal-Catalyzed Reductive Methylation. Patent No. 9701207.
- [44] Liang H.-C., et al. (2002) Contrasting Copper-Dioxygen Chemistry Arising from Alike Tridentate Alkyltriamine Copper(I) Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 4170-4171. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0125265>

- [45] Antony, W.J., *et al.* (2014) Facile, High-Yielding Preparation of Pyrrolidinium, Piperidinium, Morpholinium and 2,3-Dihydro-1H-Isoindolinium Salts and Ionic Liquids from Secondary Amines. *RSC Advances*, **4**, 23327-23337. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra03226h>
- [46] Baxter, E.W. and Reitz, A.B. (2002) Reductive Aminations of Carbonyl Compounds with Borohydride and Borane Reducing Agents. *Organic Reactions*, **59**, 1-714. <http://dx.doi.org/10.1002/0471264180.or059.01>
- [47] Du, X.-L., *et al.* (2015) Direct Methylation of Amines with Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen Using Supported Gold Catalysts. *ChemSusChem*, **8**, 3489-3496. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201500486>
- [48] Melder, J.P., *et al.* (1995) Preparation of Color-Stable Dialkylaminoethanols. Patent No. 4414879.
- [49] 赵彬, 陈殿军, 李永路, 蒋景阳. 聚醚季铵离子液体合成及其催化 CO<sub>2</sub> 与环氧烷加成反应[J]. 分子催化, 2008, 22(6): 487-490.
- [50] Frank, H., *et al.* (2007) Preparation of *N,N*-Dimethylaminoethoxyethanol by Reacting Reacting Dimethylamine with Ethylene Oxide. Patent No. 2007107557.
- [51] 陈松林, 黄达其. 二甲氨基丙胺二异丙醇的制备方法[P]. 中国专利, 103450033. 2013-12-18.
- [52] 孟庆伟, 邓朝芳, 都健, 李亚楠, 卿海. 一种连续法制备 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺的工艺[P]. 中国专利, 103333073. 2013-10-02.

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hicet@hanspub.org](mailto:hicet@hanspub.org)