

无溶剂法 AKD 合成过程 TEA-HCl 晶体结构及形貌特征研究

卢素敏*, 朱峰, 王玺督, 田一哲

(天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘要:以三乙胺和硬脂酰氯为原料,采用无溶剂法合成烷基烯酮二聚体,为了研究反应过程中高黏度产生的机理,利用单晶 X 射线衍射、SEM、FR-IR 及 HNMR 对副产物三乙胺盐酸盐 (TEA-HCl) 的晶体结构和形貌特征进行了分析。结果表明,三乙胺盐酸盐晶体易于沿着 *c* 轴方向生长并枝状延伸,在 (001) 晶面方向叔胺阳离子链间相互作用力较弱。实验条件下,三乙胺盐酸盐晶粒基本呈球形、纳米级,当三乙胺盐酸盐浓度增加时,颗粒间相互碰撞极易形成交联结构。三乙胺盐酸盐的枝状形貌特征、与 AKD 分子间很强的作用力、巨大的颗粒比表面积是产生高黏度的主要原因。

关键词:黏度; TEA-HCl 晶体结构; TEA-HCl 形貌特征; 长链烷基烯酮二聚体; 无溶剂法

中图分类号: TS727.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0175-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.039

Studies on crystal structure and morphology of TEA-HCl in solvent-free preparation of AKD

LU Su-min*, ZHU Feng, WANG Xi-du, TIAN Yi-zhe

(School of Environment and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Alkyl ketene dimer is prepared by reacting triethylamine with stearyl chloride in the absence of organic solvents. To investigate the mechanism of the high viscosity generated in the reaction, the crystal structure and morphology of byproduct triethylamine hydrochloride (TEA-HCl) is analyzed by single crystal X-ray diffraction, SEM, FR-IR and HNMR. The structural analysis shows that TEA-HCl crystal prefers to grow along *c* axis and extends branching, and the interaction of tertiary ammonium cation chains is weak in the (001) crystal plane. Under the experimental conditions, TEA-HCl grains are basically in spherical shape and have nano-scale sizes. When the concentration of TEA-HCl increases, the grains collide each other and are easy to form cross-linking structure. The branching cross-linking structure of TEA-HCl, strong interaction force between TEA-HCl and AKD molecular, and large specific surface area of the grains are the main cause of the high viscosity. Any favorable changes on the crystal morphology and particle size will be effective measures to reduce the viscosity of the reaction mixture.

Key words: viscosity; crystal structure of TEA-HCl; morphology of TEA-HCl; AKD; solvent-free

长链烷基烯酮二聚体 (AKD) 具有良好的疏水性能^[1-4], 广泛应用于纸张施胶剂^[5-9], 由脂肪酰氯与三乙胺反应得到^[10-13], 由于副产物三乙胺盐酸盐 (TEA-HCl) 的形成, 使得反应混合物的黏度迅速升高。为了降低黏度, 反应往往需要在惰性溶剂中进行^[14-17], 常用的溶剂有苯和甲苯, 消耗量非常大^[18-21]。溶剂的使用不仅使产品 AKD 后处理变得困难, 而且也造成了有毒溶剂在产品中的残留。

工业企业迫切需要一种既能降低黏度, 同时也能减少惰性溶剂用量的替代方法, 这方面的文献报道很少, 对高黏度产生的机理的研究也不多, McIntosh^[20]及 Nicholass^[19]认为三乙胺盐酸盐 (TEA-HCl) 的枝状形貌是造成反应混合物高黏度的主要原因, 但没有进一步讨论。为了提高产品 AKD 收率, 降低反应黏度, 对 TEA-HCl 的分子结构及形貌特征进行分析非常必要, 笔者采用无溶剂法制备了

AKD, 利用 FT-IR、HNMR、单晶 X 射线衍射及 SEM 对 TEA-HCl 分子结构、形貌结构及特性进行了表征, 并对黏度产生的原因进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂

硬脂酰氯 (STC), 工业级, 纯度为 97%, 上海广拓化学有限公司生产; AKD, 工业级, 纯度为 90%, 天津希恩思生化科技有限公司生产; 其余试剂均为分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司生产。

1.2 AKD 的合成

利用无溶剂法合成 AKD, 将一定量三乙胺 (TEA) 加入到干燥的三口烧瓶并加热至 60°C, 搅拌下将硬脂酰氯 (STC) 慢慢加入到反应器中, 控制加料速度, 使黏度不要过高, 加料完毕, 维持反应温度继续反应 2~4 h。反应过程中控制 TEA 和 STC 的

收稿日期: 2018-03-31; 修回日期: 2018-10-06

作者简介: 卢素敏 (1967-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为化学反应工程与工艺, 通讯联系人, lusumin0720@163.com。

摩尔比为 1.5,每隔一段时间取样测定混合物黏度。

反应完毕,于搅拌下分别以热的 5% 的盐酸溶液和水快速洗涤 10 min,静置分层,取油层真空干燥脱水,得到 AKD 产品。

AKD 产物纯度采用紫外分光光度仪(UV-1800 型,日本岛津生产)进行分析^[22],将 AKD 样品溶于二氯甲烷溶液中进行紫外分析,结果发现,在 227 nm 处有吸收峰,以此可检验 AKD 的纯度。

1.3 TEA-HCl 表征

(1)TEA-HCl 的成键特性和官能团采用 FT-IR 光谱(TENSOR 37 型,德国布鲁克生产)进行分析,波长范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(2)TEA-HCl 的分子结构采用 HNMR 进行分析(AVANCE III 400 MHz,瑞士布鲁克生产),采用 CDCl_3 作溶剂,四甲基硅烷(TMS)作内标。

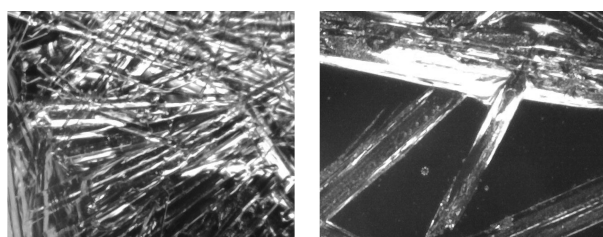
(3)TEA-HCl 的晶体结构采用 Bruker SMART APEX II 单晶衍射仪进行分析,采用经石墨单晶单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),TEA-HCl 晶体在乙醇-水中培养,晶粒大小为 $0.25\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.15\text{ mm}$ 。

(4)反应过程中的 TEA-HCl 晶体形貌采用扫描电镜 SEM 进行观察分析(S4800 型,日本日立生产),为了减少反应混合物中 AKD 对晶体形貌观察的影响,将混合物样品以正己烷进行稀释,超声分散 10 min,而后将样品滴加到样品台上,正己烷挥发后以扫描电镜进行观察。

2 实验结果与讨论

2.1 TEA-HCl 晶体形貌观察

TEA-HCl 在水中自然结晶的显微镜照片如图 1 所示。由图 1 可以看出,TEA-HCl 呈现出粗大的枝状形貌特征。TEA-HCl 在 0°C 水中快速结晶的形貌如图 2 所示。由图 2 可以看出,由于结晶速度加快,TEA-HCl 晶体变得更为细小,并呈更多的分支。这种枝状形貌特征使得 TEA-HCl 产生很大的比表面



(a)TEA-HCl 自然结晶
棒状形貌 (b)单根棒状 TEA-HCl
所呈现的分枝

图 1 TEA-HCl 在水中自然结晶形貌

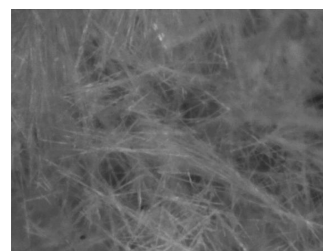


图 2 TEA-HCl 在冷水中快速结晶
电子显微镜照片

积。在 AKD 合成过程中,当进料速度稍快时,经常会发现细丝状 TEA-HCl 盐在反应器中挥发并产生大量的白烟,如图 3 所示。

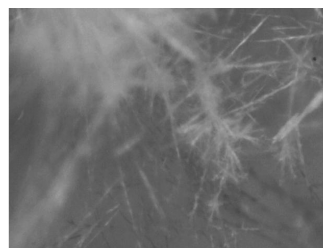
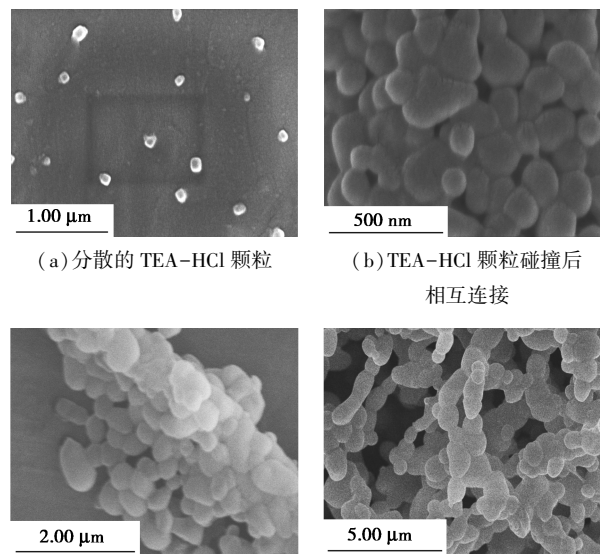


图 3 进料速度较快时“挥发”的
TEA-HCl 晶体电子显微镜照片

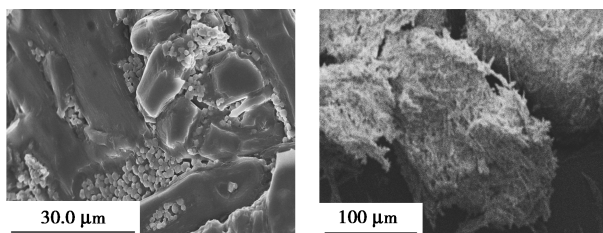
为了研究反应过程中 TEA-HCl 的形貌特征,将所取反应混合物样品用正己烷稀释,稀释分散后逐滴加到样品台上进行观察,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,反应过程中所生成的 TEA-HCl 晶体颗粒非常小,基本呈球形且为纳米级。当样品台上滴加的样品量较多,颗粒间相互接触时,颗粒极易互联形成交联结构,如图 4(b)~图 4(d)所示。



(a)分散的 TEA-HCl 颗粒 (b)TEA-HCl 颗粒碰撞后
相互连接 (c)TEA-HCl 颗粒碰撞易于
枝状延伸 (d)TEA-HCl 交联结构

图 4 反应过程中 TEA-HCl 颗粒扫描电镜照片

在图4中所观察到的 TEA-HCl 枝状形貌是由极小的球状小颗粒联结而成,这一点可由三乙胺盐酸盐在水中的结晶过程进一步得到证实。在 TEA-HCl 饱和水溶液中加入晶种,观察 TEA-HCl 在晶种上的生长情况,结果如图5所示。由图5(a)可观察到晶种表面开始形成细小的球形小颗粒。由图5(b)可以看出,一段时间后,这些球形小颗粒生长成“须状”覆盖在晶种表面。



(a) 起始结晶时 (b) 一段时间后

图5 TEA-HCl 晶体在晶种表面结晶生长过程扫描电镜照片

2.2 TEA-HCl 分子结构

TEA-HCl 核磁共振氢谱如图6所示。TEA-HCl 红外谱图如图7所示。

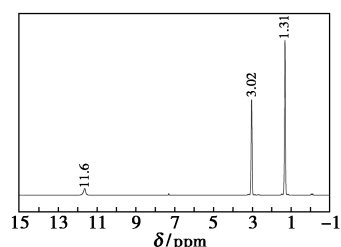


图6 TEA-HCl 核磁共振氢谱

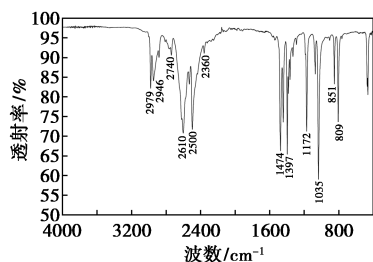


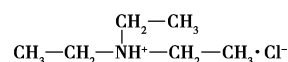
图7 TEA-HCl 红外光谱图

由图6可以看出, $\delta=1.31$ ppm 处的尖锐强峰为三乙胺盐酸盐中甲基的质子信号峰; $\delta=3.02$ ppm 处为亚甲基的质子信号,而在 $\delta=11.6$ ppm 处出现了1个弱的活泼 H 的信号峰^[23-24]。

由图7可以看出,在 2979 cm^{-1} 和 2946 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于甲基和亚甲基的反对称伸缩振动, 1474 cm^{-1} 处为甲基的反对称弯曲振动, 1397 cm^{-1} 处则属于亚甲基的对称弯曲振动,在

1172 cm^{-1} 及 1035 cm^{-1} 处出现的峰为 C—N 伸缩振动峰,在以 2540 cm^{-1} 为中心处出现了1个二重峰(2500 cm^{-1} 及 2610 cm^{-1} 处),此二重峰对应于三乙胺盐酸盐上的 N—H 伸缩振动,在 2740 cm^{-1} 及 2360 cm^{-1} 处有2个较弱的吸收峰也属于 N—H 伸缩振动峰^[25-27],在 851 cm^{-1} 及 809 cm^{-1} 处归属于 N—H 的面外弯曲振动。

红外及核磁分析表明,三乙胺盐酸盐中的活泼氢与 N 原子相连,其结构式可表示为:



2.3 TEA-HCl 晶体结构分析

利用单晶衍射仪对 TEA-HCl 晶体结构进行分析,在 $4.03^\circ < \theta < 25.46^\circ$ 范围内共收集了 3328 个衍射数据进行分析,其中有 482 个独立可观察的 $I > 2\sigma(I)$ 衍射点。晶体属三方晶系,空间群为 $P31c$,结晶学参数为: $a=8.3586(12)\text{ \AA}$, $c=7.0738(14)\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=428.01(12)\text{ \AA}^3$, $Z=2$, $d_c=1.068\text{ g/cm}^3$, $F(000)=152e$ 。晶体结构采用直接法解出,对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正(SHELXL 97)^[28],精修后得到 $R_1=0.084$, $wR_2=0.2665$ 。三乙胺盐酸盐化合物的键长与键角如表1所示,分子结构及编号如图8所示。

表1 TEA-HCl 化合物主要键长、键角

化学键	键长/Å	化学键	键长/Å
N(1)—C(2)#1	1.492(11)	C(1)—H(1A)	0.9600
N(1)—C(2)#2	1.492(11)	C(1)—H(1B)	0.9600
N(1)—C(2)	1.492(11)	C(1)—H(1C)	0.9600
N(1)—H(1D)	0.911(14)	C(2)—H(2B)	0.9700
C(1)—C(2)	1.391(12)	C(2)—H(2A)	0.9700
化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
C(2)#1—N(1)—C(2)#2	112.9(9)	C(2)—C(1)—H(1C)	109.5
C(2)#1—N(1)—C(2)	112.9(9)	H(1A)—C(1)—H(1C)	109.5
C(2)#2—N(1)—C(2)	112.9(9)	H(1B)—C(1)—H(1C)	109.5
C(2)#1—N(1)—H(1D)	105.8(11)	C(1)—C(2)—N(1)	118.1(10)
C(2)#2—N(1)—H(1D)	105.8(10)	C(1)—C(2)—H(2B)	107.8
C(2)—N(1)—H(1D)	105.8(11)	N(1)—C(2)—H(2B)	107.8
C(2)—C(1)—H(1A)	109.5	C(1)—C(2)—H(2A)	107.8
C(2)—C(1)—H(1B)	109.5	N(1)—C(2)—H(2A)	107.8
H(1A)—C(1)—H(1B)	109.5	H(2B)—C(2)—H(2A)	107.1

TEA-HCl 晶体由叔胺阳离子和氯离子组成,空间群为 $P31c$,这一结果与 Munro 等^[29]的研究结果一致。N—H 与 Cl^- 间形成了氢键 $\text{N—H}\cdots\text{Cl}$ (如图8

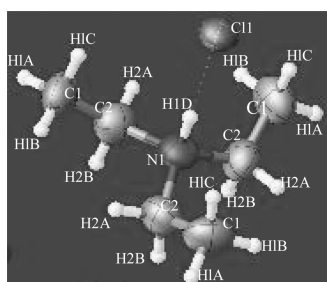


图 8 分子结构与原子编号

及图 9 所示), 氢键位于三重轴上, $N \cdots Cl$ 间距离为 3.1139 \AA 。Dölker 等^[30]认为, 在三乙胺盐酸盐分子结构中, 不仅强极性 $N-H$ 键提供正电荷, 与 N 原子相连的烷基也负载了相当的正电荷。Chang 等^[31]采用高压拉曼光谱研究了水溶液中叔胺阳离子所形成氢键的结构, 认为叔胺阳离子中的 $N-H$ 和 $C-H$ 键均为质子贡献者, 因此, 在 $TEA-HCl$ 分子中氢键和范德华力共同发挥了稳定分子结构的作用^[32]。

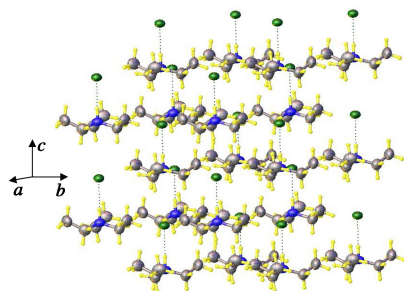


图 9 TEA-HCl 晶体堆积图

$TEA-HCl$ 晶体结构由多层(001)面沿 c 轴方向交替排列组合而成(如图 9 所示), 每层均包含叔胺阳离子和氯离子, 平行于 c 轴的氢键 $N-H \cdots Cl$ 将各层连接起来形成三维延伸结构, 相邻两层之间的距离为 3.5369 \AA (如图 9 所示), 在同一层中, 叔胺阳离子呈正三角形排列(如图 10 所示), 阳离子之间距离较远, 中心 N 原子之间的间距为 8.3586 \AA 。这一较远的距离使得同一平面上阳离子链之间的作用力非常弱, 导致在 a, b 轴方向形成较为疏松的结构, 三乙胺盐酸盐计算密度仅为 1.068 kg/m^3 。这种结构特性表明, $TEA-HCl$ 晶体易于沿着 c 轴方向生长并延伸形成枝状结构, 而在(001)晶面方向由于叔胺阳离子之间联系较弱形成了断裂式结构特征。用扫描电镜(SEM)观察水中自然结晶形成的 $TEA-HCl$ 结晶, 如图 11 所示。由图 11 可以发现, 较为粗大的表面光滑的棒状 $TEA-HCl$ 晶粒实际是由更为细小的细枝组成, 形成了“束状”结构, 细枝之间作用力很弱。

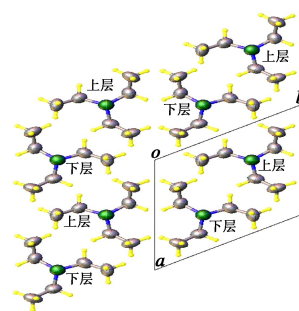
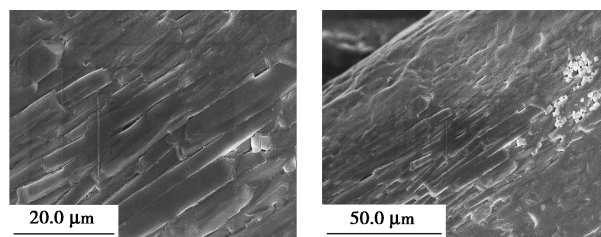


图 10 晶体结构在(001)面投影



(a)“束状”细枝构成的 $TEA-HCl$ 棒
(b)棒状 $TEA-HCl$ 表面形貌

图 11 棒状 $TEA-HCl$ 晶体扫描电镜图

2.4 反应过程黏度变化

在反应温度为 60°C 、 $n(TEA):n(STC) = 1.5$ 时, 反应过程中黏度的变化情况如图 12 所示。由图 12 可以看出, 随着 $TEA-HCl$ 质量分数的增加, 反应混合物黏度迅速增加。当 $TEA-HCl$ 质量分数小于 19% 时, 体系黏度随 $TEA-HCl$ 质量分数的增加呈直线增加, 由初始的 $0.32 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (三乙胺的黏度) 直线增加至 $1213 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; 而当 $TEA-HCl$ 质量分数大于 19% 后, 黏度增加更为迅速; 当 $TEA-HCl$ 质量分数达到 30% 时, 体系黏度急剧增加至 $3910 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

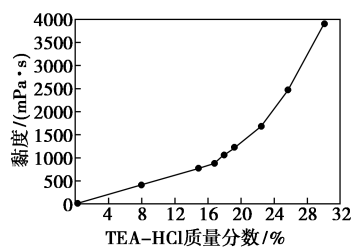
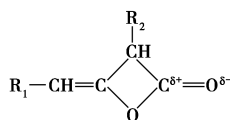


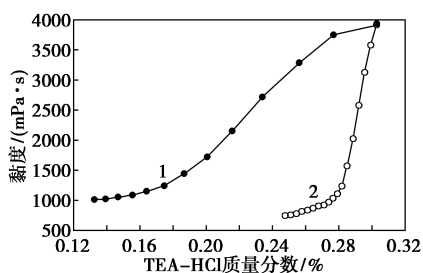
图 12 反应过程中黏度变化

反应混合物的主要组分包括 TEA 、 AKD 及 $TEA-HCl$, 为了检验三乙胺盐酸盐与各组分之间的作用力, 将黏度为 $3910 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的反应混合物在 60°C 下(反应温度)分别以 AKD 和 TEA 进行稀释, 观察黏度的变化情况, 结果如图 13 所示。由图 13 可以看出, 以三乙胺(黏度为 $0.32 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)进行稀释时混合物黏度下降更为剧烈, 当 $TEA-HCl$ 质量分数仅下降 5%(由 30% 降至 25%) 时, 混合物黏度即由 3910

mPa·s 迅速降至 750 mPa·s。而以 AKD (黏度 3.48 mPa·s) 进行稀释时,黏度下降则缓慢的多。这种黏度变化的差异表明,在 TEA-HCl 和 AKD 分子之间存在着较强的作用力,AKD 的分子结构可表示为:



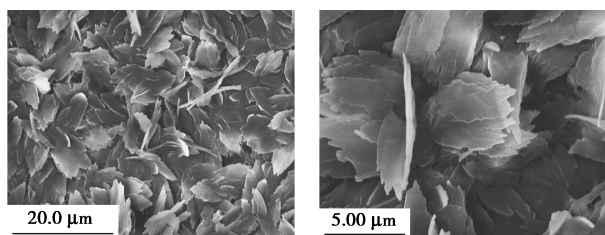
分子中的四元内酯环可吸附到纸张纤维表面使纸张具有疏水性能^[2,15,33],四元环上的极性 C—O 键及羰基 C=O 可与叔胺阳离子形成 H 键产生很强的相互作用力,反应体系的高黏度主要由这一作用力引起,同时,三乙胺盐酸盐极小的颗粒直径(如图 4 所示)所导致的巨大的比表面积进一步增强了这种作用力。而三乙胺可以起到良好的降低黏度的作用,AKD 合成过程中应使三乙胺过量,使其既用作反应物,又起到稀释剂的作用。



1—以 AKD 稀释;2—以 TEA 稀释

图 13 AKD 和 TEA 对反应混合物进行稀释的黏度变化曲线

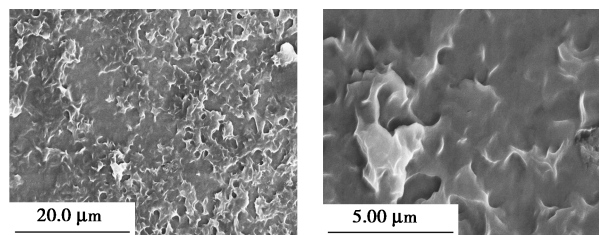
反应过程中,随着 TEA-HCl 质量分数的不断增加,大量颗粒之间相互碰撞极易形成交联结构,用 SEM 观察三乙胺盐酸盐形貌时发现,当样品台上样品量增加到一定程度后,出现了一种花片状形貌特征,如图 14 所示。此时,由于样品台上样品量较多,AKD 影响不能忽略,当样品中正己烷挥发后,AKD 固化,高浓度三乙胺盐酸盐颗粒间相互碰撞、交联,充当了固化 AKD 的骨架。单纯的 AKD 固化后表面平滑,并没有这种花片形状,如图 15 所示。



(a) 混合物花片形貌

(b) 单个花片形貌

图 14 扫描电镜观察 AKD 和 TEA-HCl 混合物的花片形貌



(a) 纯 AKD 较平滑的表面形貌

(b) 纯 AKD 表面细部形貌

图 15 纯 AKD 扫描电镜图照片

反应体系所产生的高黏度主要由三乙胺盐酸盐枝状交联结构、TEA-HCl 与 AKD 较强的分子间作用力以及极小的三乙胺盐酸盐颗粒粒径所造成。为了降低反应体系黏度,应使三乙胺适当过量。根据实验结果,控制进料速度、反应温度等参数,三乙胺与硬脂酰氯原料摩尔比可以降低至 1.5, AKD 纯度可达 91% 以上,收率可达 86% 以上。

3 结论

利用无溶剂法合成了烷基烯酮二聚体(AKD),测定了反应过程中黏度的变化情况,利用 FT-IR、HNMR、单晶 X 射线衍射及 SEM 对 TEA-HCl 分子结构、形貌结构及特性进行了表征,结果表明:

(1) 随着 TEA-HCl 质量分数的增加,反应混合物黏度迅速增大,尤其是当 TEA-HCl 质量分数大于 19% 以后,黏度增加更为剧烈。

(2) 反应过程中所生成的 TEA-HCl 晶粒非常小,呈纳米级的球形,当颗粒浓度增加时,颗粒间相互碰撞后极易形成交联结构。

(3) TEA-HCl 晶体属三方晶系,晶体易于沿着 c 轴方向生长并呈枝状延伸,在(001)晶面方向作用力较弱。

(4) 叔胺阳离子和 AKD 分子中的四元内酯环易于形成氢键,使得三乙胺盐酸盐与 AKD 之间会产生较强的分子间作用力。

(5) TEA-HCl 的枝状交联结构、极为细小的颗粒直径以及 TEA-HCl 与 AKD 之间较强的作用力是反应体系产生高黏度的主要原因,增加 TEA-HCl 颗粒直径或改变其枝状的形貌将是降低体系黏度的有效途径。

参考文献

- [1] Werner O, Quan C, Turner C, *et al.* Properties of superhydrophobic paper treated with rapid expansion of supercritical CO₂ containing a crystallizing wax[J]. *Cellulose*, 2010, 17(1):187-198.
- [2] Yan Y T, Amer H, Rosenau T, *et al.* Dry, hydrophobic

- microfibrillated cellulose powder obtained in a simple procedure using alkyl ketene dimer[J]. *Cellulose*, 2016, 23(2):1189–1197.
- [3] Tian Y, Su B, Jiang L. Interfacial material system exhibiting super-wettability[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(40):6872–6897.
- [4] Samyn P. Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(19):6455–6498.
- [5] Hamidon N N, Hong Y, Salentijn G I J, *et al.* Water-based alkyl ketene dimer ink for user-friendly patterning in paper microfluidics[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1000:180–190.
- [6] Chen X S, Wang H L, Liu W X, *et al.* A stable AKD-in-water emulsion; Stabilized by MSG-modified laponite nanoparticle[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017, 38(7):1067–1072.
- [7] Kumar S, Chauhan V S, Chakrabarti S K. Separation and analysis techniques for bound and unbound alkyl ketene dimer (AKD) in paper: A review[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9(Supplement 2):S1636–S1642.
- [8] Yang L M, Lu S, Li J J, *et al.* Nanocrystalline cellulose-dispersed AKD emulsion for enhancing the mechanical and multiple barrier properties of surface-sized paper[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136:1035–1040.
- [9] Zhao Q, Liu W X, Li G D, *et al.* Unique alkyl ketene dimer Pickering-based dispersions; Preparation and application to paper sizing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(4):1–9.
- [10] Onda T, Shibuichi S, Satoh N, *et al.* Super-water-repellent fractal surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, 12(9):2125–2127.
- [11] Yoshida Y, Heux L, Isogai A. Heterogeneous reaction between cellulose and alkyl ketene dimer under solvent-free conditions[J]. *Cellulose*, 2012, 19(5):1667–1676.
- [12] Lindström T, Larsson P T. Alkyl Ketene Dimer (AKD)-a review[J]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2008, 23(2):202–209.
- [13] Russler A, Wieland M, Bacher M, *et al.* AKD-Modification of bacterial cellulose aerogels in supercritical CO₂[J]. *Cellulose*, 2012, 19(4):1337–1349.
- [14] Shibuichi S, Onda T, Satoh N, *et al.* Super Water-repellent surfaces resulting from fractal structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(50):19512–19517.
- [15] Crick C R, Parkin I P. Preparation and characterisation of super-hydrophobic surfaces[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(12):3568–3588.
- [16] Yoshida Y, Isogai A. Cyclic alkyl ketene oligomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(5):3668–3673.
- [17] Fang W J, Mayama H, Tsujii K. Formation mechanism of super water-repellent fractal surfaces of alkylketene dimer[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 316(1–3):258–265.
- [18] Ettl R, Kasel W, Fankhünel M, *et al.* Preparation of low-solvent alkyl diketenes; US, 5672721[P]. 1997–09–30.
- [19] Nicholass J F, Zettinger P. Process for the production of ketene dimers; US, 5502218[P]. 1996–03–26.
- [20] McIntosh P S. Process for the production of ketene dimers; US, 5399774[P]. 1995–03–21.
- [21] Gerstenhaber D A. Preparation of alkyl ketene dimers; US, 7960497[P]. 2011–06–14.
- [22] Bobu E. Old and new aspects on the AKD sizing system[J]. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 2000, 128(14–15):976–981.
- [23] Patil S K, Awale D V, Vadiyar M M, *et al.* Simple protic ionic liquid [Et₃NH][HSO₄] as a proficient catalyst for facile synthesis of biscoumarins[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43(10):5365–5376.
- [24] Okamura T, Yamada T, Hasenaka Y, *et al.* Unexpected reaction promoted by NH⁺···O=Mo hydrogen bonds in nonpolar solvents[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 2016(18):2952–2961.
- [25] Lord R C, Merrifield R E. Strong hydrogen bonds in crystals[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(1):166–167.
- [26] Chenon B, Sandorfy C. Hydrogen bonding in the amine hydrohalides, I. General Aspects[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1958, 36(8):1181–1206.
- [27] Brissette C, Sandorfy C. Hydrogen bonding in the amine hydrohalides, II. The infrared spectrum from 4 000 to 2 200 cm⁻¹[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1960, 38(1):34–44.
- [28] Sheldrick G M. Crystal structure refinement with SHELXL[J]. *Acta Crystallographica Section C, Structural Chemistry*, 2015, 71(1):3–8.
- [29] Munro N H, Hanton L R. A redetermination at low temperature of the structure of triethylammonium bromide[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2008, E64:o2236.
- [30] Dölker N, Deupi X, Pardo L, *et al.* Charge-charge and cation- π interactions in ligand binding to G protein-coupled receptors[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2007, 118(3):579–588.
- [31] Chang H C, Jiang J C, Tsai W C, *et al.* The effect of pressure on charge-enhanced C—H···O interactions in aqueous triethylamine hydrochloride probed by high pressure Raman spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 432(1–3):100–105.
- [32] Liu Y P, Tan Z C, Di Y Y, *et al.* Lattice potential energies and thermochemical properties of triethylammonium halides (Et₃NHX) (X = Cl, Br, and I)[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 45(1):100–108.
- [33] Garnier G, Wright J, Godbout L, *et al.* Wetting mechanism of alkyl ketene dimers on cellulose films[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 145(1–3):153–165. ■