

文章编号: 1004-4353(2015)04-0307-06

两性聚羧酸类高聚物阳离子丙烯酸酯 单体 DAC 的制备及其性能

陈宝璠^{1,2}

(1. 黎明职业大学 土木建筑工程学院, 福建 泉州 362000;
2. 实用化工材料福建省高等学校应用技术工程中心, 福建 泉州 362000)

摘要: 以丙烯酸甲酯(MA)与 2-氯乙醇(CE)为反应原料,通过酯交换反应制备了丙烯酸氯乙醇酯(CA)中间体,再将 CA 与三甲胺(TMA)水溶液反应,合成了一种用于制备两性聚羧酸类高聚物的阳离子丙烯酸酯单体(丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵, DAC). 采用 FTIR 和 ¹H NMR 对 DAC 结构进行了表征,并考察了 $n(\text{TMA})/n(\text{CA})$ 、催化剂用量、阻聚剂用量、反应温度和反应时间对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响. 结果显示:最佳制备工艺条件为 $n(\text{TMA})/n(\text{CA})=1.2$, 催化剂用量为 CA 中间体质量的 4.5%, 阻聚剂用量为 CA 中间体质量的 0.6%, 反应温度为 50 °C, 反应时间为 3 h. 以 DAC 为阳离子单体,与丙烯酸(AA)、聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯(MPEGAA)通过反相乳液共聚合制得两性聚羧酸类高聚物,该高聚物具有优异的保坍性和较高的早期抗压强度.

关键词: 两性聚羧酸类高聚物; 阳离子丙烯酸酯单体; 丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵; 酯交换反应

中图分类号: TU528.042

文献标识码: A

Preparation and performance of cationic acrylate monomer (DAC) for amphoteric carboxylic acid polymer

CHEN Baofan^{1,2}

(1. College of Civil Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China;
2. Applied Technology Engineering Center of Fujian Provincial High Education for
Practical Chemical Material, Quanzhou 362000, China)

Abstract: A cationic acrylate monomer, [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride, (DAC), used for synthesizing amphoteric carboxylic acid polymer was prepared by reaction of 2-chloroethyl acrylate (CA) intermediate and trimethylamine (TMA) aqueous solution. The 2-chloroethyl acrylate (CA) intermediate was prepared by transesterification of methyl acrylate and 2-chloroethanol. The DAC structure was identified by means of FTIR and ¹H NMR. The influences of $n(\text{TMA})/n(\text{CA})$, dosages of catalyst and polymerization inhibitor, reaction temperature and reaction time were investigated with the conversion rate of CA and mass fraction of DAC. The results show that the optimal technological conditions for the preparation includes: $n(\text{TMA})/n(\text{CA})$ is 1.2, the dosage of catalyst is 4.5% and the dosage of polymerization inhibitor is 0.6% according to the mass of CA, the reaction temperature is 50 °C and the reaction time is 3 h. And the amphoteric carboxylic acid polymer was prepared by means of inverse emulsion copolymerization of DAC, acrylic acid (AA) and methoxypolyethylene glycol acrylate (MPEGAA), which has good keeping slump and high early compressive strength.

Keywords: amphoteric carboxylic acid polymer; cationic acrylate monomer; [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride; transesterification

丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)是一种分子结构中既带有季铵基又带有不饱和乙烯基等官能团的阳离子丙烯酸酯单体,该单体可与其他不饱和单体发生均聚、共聚等化学反应制得各种高聚物材料,这些高聚物材料以其相对分子质量可控、阳离子度可调、稳定性高等优点被广泛应用于日用化学品、水处理、纺织印染、纤维、塑料、造纸、橡胶、生物、医药以及石油和煤开采等领域^[1-4]。目前,混凝土外加剂得到广泛使用,其中两性聚羧酸类高聚物在混凝土中因具有掺量低、坍落度保持性好、早期抗压强度高优异特点而备受关注,Etsuo Saka^[5]和 Johann Plank^[6]将其划为第 4 代聚羧酸系高效减水剂。阳离子丙烯酸酯单体 DAC 是两性聚羧酸类高聚物主要合成原料之一,随着对阳离子丙烯酸酯单体 DAC 的需求与日俱增,对阳离子丙烯酸酯单体 DAC 合成技术的研究也受到相关学者的重视^[7-9]。

通常阳离子丙烯酸酯单体 DAC 的合成分 2 步:首先,由丙烯酸乙酯(EA)与 N,N-二甲基乙醇(DMAE)通过酯交换反应制得丙烯酸二甲氨基乙酯(DA)中间体;然后,再由 DA 中间体在水溶液中与一氯甲烷(CH_3Cl)通过季铵化反应合成阳离子丙烯酸酯单体 DAC。该方法是目前实现工业化的主要方法,但存在着 DA 转化率低、合成后期容易发生“自聚”和产品后处理困难等不足。鉴于此,本文以丙烯酸甲酯(MA)与氯乙醇($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)为主要原料,通过酯交换反应制备了丙烯酸氯乙醇酯(CA)中间体,再由该中间体在强碱性型阴离子交换树脂催化剂作用下,与三甲胺(TMA)水溶液反应合成了阳离子丙烯酸酯单体 DAC;采用 FTIR 和 ^1H NMR 对其结构进行表征,并以 CA 转化率和 DAC 质量分数作为评定指标,对其反应条件进行了优化,以期为进一步研究两性聚羧酸类高聚物的合成及其作用机理奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

丙烯酸甲酯(MA),AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;氯乙醇($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$),AR,阿法埃莎(中国)化学有限公司生产;钛酸四异丙酯

(TPT,催化剂),CP,安徽泰昌化工有限公司生产;717 强碱性型阴离子交换树脂,AR,廊坊森纳特化工有限公司生产;对羟基苯甲醚(MEHQ,阻聚剂),CP,上海统维化工有限公司生产;三甲胺(TMA)水溶液,质量浓度 $w(\text{TMA})=25\%$,上海迈瑞尔化学技术有限公司生产;铬酸钾(K_2CrO_4)、硝酸银(AgNO_3)、氢氧化钠(NaOH),AR,斯百全化学(上海)有限公司生产。

IRTracer-100 傅里叶变换红外光谱仪,日本 Shimadzu 公司生产;Bruker AV 400 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司生产。

1.2 丙烯酸氯乙醇酯(CA)中间体的制备

CA 中间体由 MA 和 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 通过酯交换反应制备而成。具体制备过程为:在装有温度计、机械搅拌器、冷凝回流器和分馏柱的四颈圆底烧瓶中,依次加入 64.57 g MA、20.13 g $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、0.10 g MEHQ 及 1.21 g TPT,然后开启机械搅拌器,缓慢加热升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的同时,开启冷凝回流器,并维持分馏柱顶端温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$,以不断蒸馏去除过量加入的 MA 及其与酯交换反应产生的甲醇共沸物,直至不出现馏出物后,反应结束,即得 CA 中间体粗产品。将所得 CA 中间体粗产品进行沉降、减压蒸馏,得无色透明的 CA 中间体细产品液体。该 CA 中间体细产品液体纯度 98.5% ,收率为 93.0% (以 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 计算)。该中间体细产品液体直接用于阳离子丙烯酸酯单体(DAC)的制备。

1.3 阳离子丙烯酸酯单体(DAC)的制备

阳离子丙烯酸酯单体(DAC)由 CA 中间体溶液与 TMA 水溶液反应制备而得,具体制备过程为:在装有温度计、机械搅拌器、冷凝回流器和分馏柱的四颈圆底烧瓶中,依次加入 37.75 g CA 中间体溶液、1.70 g 717 强碱性型阴离子交换树脂和 0.23 g MEHQ,然后开启机械搅拌器,缓慢加热升温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 后,恒温;缓慢加入 56.70 g TMA 水溶液,反应 3 h 后,再经过滤分离、减压浓缩、真空干燥,得到白色透明的 DAC 产品。产品纯度为 99.0% ,收率为 98.0% (以 TMA 水溶液计算)。

1.4 阳离子丙烯酸酯单体(DAC)结构表征及性能测试

1.4.1 红外光谱 FTIR 测试

称取 1.5 mg 所制

备的 DAC 干燥试样,与 150 mg KBr 干燥粉末混磨压片后,测定 DAC 红外光谱图(FTIR 谱)。

1.4.2 核磁共振氢谱¹HNMR 测试 称取 5 mg 所制备的 DAC 干燥试样,以 D₂O 为溶剂,在常温下测定 DAC 核磁共振氢谱(¹HNMR 谱)。

1.4.3 CA 转化率的测定 CA 转比率采用碱滴定法进行测定。准确称取试样 1.0 g,取 20 mL 摩尔比为 1:1 的异丙醇胺(C₃H₉NO)-乙二醇(C₂H₆O₂)溶剂将其溶解,滴加 2~3 滴 ω(酚酞指示剂)=0.1% 的酚酞指示剂, c(NaOH)=0.01 mol/L 的 NaOH 标液进行滴定,同时做反应前实验,并按式(1)计算 CA 酸值(K_{av}):

$$K_{av} = \frac{V \cdot c \cdot M}{m} \quad (1)$$

式中 V 为试样滴定时 NaOH 标液的消耗体积(mL); c 为 NaOH 标液浓度(mol/L); M 为 NaOH 相对分子质量; m 为试样质量(g)。

按式(2)计算试样 CA 转化率(δ_{CA}, %):

$$\delta_{CA}/\% = \left(1 - \frac{K_{av1}}{K_{av0}}\right) \times 100, \quad (2)$$

其中 K_{av0} 为反应前试样 CA 酸值, K_{av1} 为反应后试样 CA 酸值。

1.4.4 DAC 质量分数的测定 DAC 质量分数采用 AgNO₃ 滴定法进行测定。量取 1 g DAC 试样萃取溶液,加水稀释,滴加 2~3 滴 ω(K₂CrO₄)=5% 的 K₂CrO₄ 溶液指示剂,用 c(AgNO₃)=1.0 mol/L 的 AgNO₃ 标液滴定,并记录 AgNO₃ 标液的消耗体积。按式(3)计算 DAC 萃取溶液质量分数[ω(DAC), %]:

$$\omega(\text{DAC})/\% = \frac{V_{Ag} \cdot c_{Ag} \cdot M_{\text{DAC}}}{m_{\text{DAC}}} \times 100, \quad (3)$$

其中 V_{Ag} 表示滴定时 AgNO₃ 标液所耗体积(mL), c_{Ag} 表示 AgNO₃ 标液浓度(mol/L), M_{DAC} 表示 DAC 相对分子质量, m_{DAC} 表示 DAC 萃取溶液质量(g)。

1.4.5 水泥净浆流动度测试 以 DAC 为阳离子单体通过反相乳液共聚合制备的两性聚羧酸类高聚物参照 GB/T 8077-2012《混凝土外加剂均质性试验方法》中的测试方法进行水泥净浆流动度测试,其中水灰比 m_w/m_c=0.29,两性聚羧酸类高聚物掺量(固含量,以占水泥质量分数计)为 0.20%。

1.4.6 新拌混凝土性能及混凝土抗压强度比测试 以 DAC 为阳离子单体通过反相乳液共聚合制备的两性聚羧酸类高聚物按照 GB 8076—2008《混凝土外加剂》规范和 GB/T 50080—2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》中的测试方法进行混凝土减水率及新拌混凝土坍落度测试;参照 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》中的测试方法进行混凝土抗压强度比测试。其中,两性聚羧酸类高聚物掺量(固含量,以占水泥质量分数计)为 0.20%。

2 结果与讨论

2.1 DAC 产品结构表征

2.1.1 FTIR 分析 图 1 为 DAC 干燥试样的 FTIR 谱。由图 1 可知, DAC 在 1736、1626、1482、1280、1178 和 953 cm⁻¹ 处出现了特征吸收峰,其中, 1736 cm⁻¹ 处是 C=O 特征峰, 1626 cm⁻¹ 处是 C=C 特征峰, 1482 cm⁻¹ 处为 -CH₂CH₂ 特征峰, C—O 特征峰出现在 1280、1178 cm⁻¹ 处, 953 cm⁻¹ 附近出现了 -N⁺(CH₃)₃ 的 C—N 特征峰。以上说明 CA 与 TMA 水溶液反应完成。

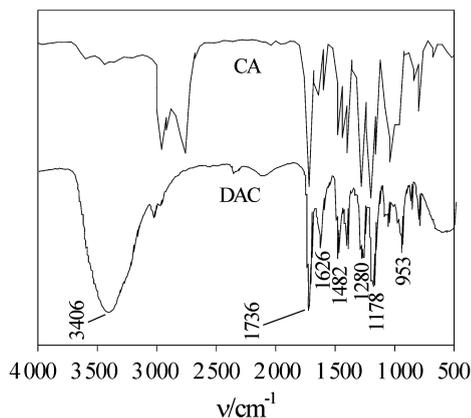
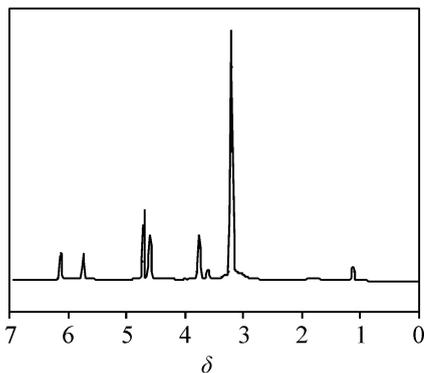


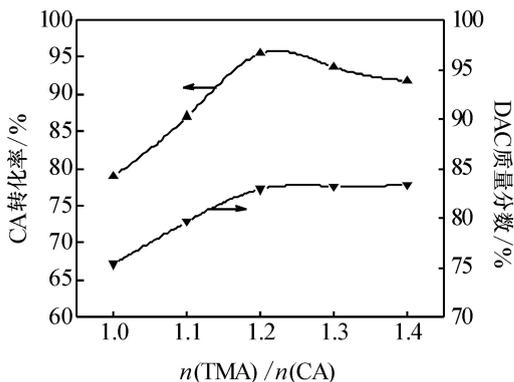
图 1 DAC 的 FTIR 谱图

2.1.2 ¹HNMR 分析 以 D₂O 为溶剂,在常温下测定 DAC 干燥试样的¹HNMR 谱,如图 2 所示。由图 2 可知,δ 3.23 处是与 N⁺ 连接的 3 个 -CH₃ 上的氢原子吸收峰,δ 3.78 处是与 N⁺ 连接的 -CH₂ 上的氢原子吸收峰,δ 4.62 处是与 O 连接的 -CH₂ 上的氢原子吸收峰,δ 6.39 和 5.76 处是 CH₂=CH—双键上的氢原子吸收峰。由此说明 CA 中间体溶液确实与 TMA 水溶液发生了反应。

图 2 DAC 的¹H NMR 谱图

2.2 DAC 制备工艺优化

2.2.1 $n(\text{TMA})/n(\text{CA})$ 的影响 固定催化剂用量为 CA 中间体质量的 4.5%，阻聚剂用量为 CA 中间体质量的 0.6%，制备反应温度为 50℃，制备反应时间为 3 h，单独改变 TMA 与 CA 摩尔比，考察不同 $n(\text{TMA})/n(\text{CA})$ 对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响，结果如图 3 所示：随着 TMA 用量的增加，DAC 质量分数和 CA 转化率随之提高，当 $n(\text{TMA})/n(\text{CA})$ 高于 1.2 时，DAC 质量分数和 CA 转化率趋平稳；再增加 TMA 用量时，DAC 质量分数提高幅度不大，而 CA 转化率，出现回落趋势。所以 TMA 与 CA 的摩尔比 $n(\text{TMA})/n(\text{CA})=1.2$ 为佳。

图 3 $n(\text{TMA})/n(\text{CA})$ 对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响

2.2.2 催化剂用量的影响 固定 $n(\text{TMA})/n(\text{CA})=1.2$ ，阻聚剂用量为 CA 中间体质量的 0.6%，制备反应温度为 50℃，制备反应时间为 3 h，单独改变催化剂用量，考察不同催化剂用量对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响，结果如图 4 所示：随着催化剂用量的增加，CA 转化率和

DAC 质量分数随之提高，说明催化剂对 CA 与 TMA 水溶液的反应有较好的催化效果；当催化剂用量超过相对于 CA 中间体质量的 4.5% 时，CA 转化率和 DAC 质量分数几乎不再提高。综合考虑性能和催化剂用量过大，对 DAC 后处理不利的因素，催化剂用量以相对于 CA 中间体质量的 4.5% 为宜。

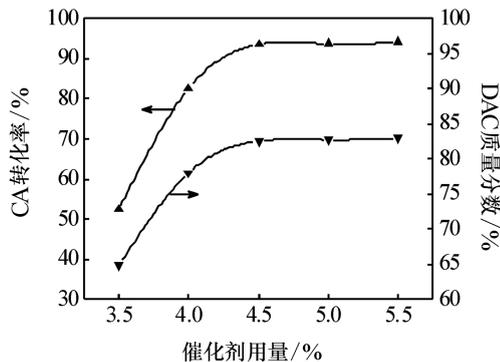


图 4 催化剂用量对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响

2.2.3 阻聚剂用量的影响 固定 $n(\text{TMA})/n(\text{CA})=1.2$ ，催化剂用量为 CA 中间体质量的 4.5%，制备反应温度为 50℃，制备反应时间为 3 h，单独改变阻聚剂用量，考察不同阻聚剂用量对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响，结果如图 5 所示。

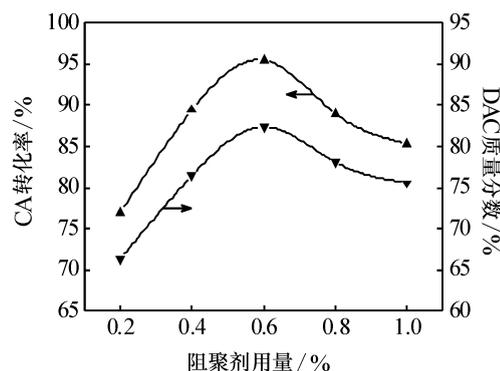


图 5 阻聚剂用量对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响

由图 5 可知，随着阻聚剂用量的增加，CA 转化率和 DAC 质量分数随之提高，当阻聚剂用量超过相对于 CA 中间体用量的 0.6% 后，CA 转化率和 DAC 质量分数出现下降趋势。若阻聚剂用量过小，则阻聚作用不足，在制备过程中 CA 和 DAC 容易产生自聚物，CA 转化率和 DAC 质量

分数降低;若阻聚剂用量过大,不仅导致 CA 转化率和 DAC 质量分数降低,还会影响 DAC 产品的后处理;所以阻聚剂的用量以相对于 CA 中间体质量的 0.6% 为宜。

2.2.4 制备反应温度的影响 固定 $n(\text{TMA})/n(\text{CA}) = 1.2$, 催化剂用量为 CA 中间体质量的 4.5%, 阻聚剂用量为 CA 中间体质量的 0.6%, 反应时间为 3 h, 单独改变制备反应温度, 考查不同制备反应温度对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响, 结果如图 6 所示。

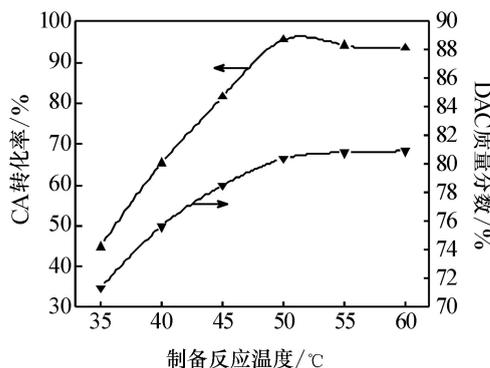


图 6 制备反应温度对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响

由图 6 可知, CA 转化率和 DAC 质量分数受制备反应温度影响较大。这是因为 CA 本身亲核反应活性低, 再引入季铵基, 则需要较高的制备反应温度提供活化能, 才能保证反应朝正方向进行。当制备反应温度较低时, CA 转化率和 DAC 质量分数相对较低; 随着制备反应温度的升高, CA 转化率和 DAC 质量分数也随之提高; 当制备反应温度超过 50 °C 后, DAC 质量分数上升趋势不明显而 CA 转化率出现回落趋势。若制备反应温度过高, CA 中间体和 DAC 容易产生自聚物, 同时还会加速 CA 中间体挥发, 降低反应体系中 CA 中间体的用量, 造成制备反应不完全。综合考虑性能和制备能耗, 制备反应温度应以 50 °C 为宜。

2.2.5 制备反应时间的影响 固定 $n(\text{TMA})/n(\text{CA}) = 1.2$, 催化剂用量为 CA 中间体质量的 4.5%, 阻聚剂用量为 CA 中间体质量的 0.6%, 制备反应温度为 50 °C, 单独改变制备反应时间, 考察不同制备反应时间对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响, 结果如图 7 所示。

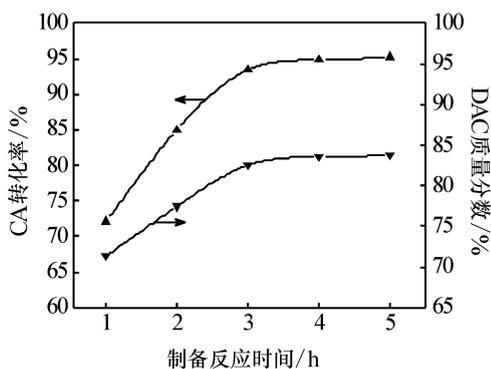


图 7 制备反应时间对 CA 转化率和 DAC 质量分数的影响

由图 7 可知: 随着制备反应时间的延长, CA 转化率和 DAC 质量分数随之提高; 当制备反应时间超过 3 h 后, CA 转化率和 DAC 质量分数变化不大, 趋于平稳。综合考虑性能和制备能耗, 制备反应时间以 3 h 为宜。

2.3 DAC 产品活性评价

以 $n(\text{TMA})/n(\text{CA}) = 1.2$, 催化剂用量为 CA 中间体质量的 4.5%, 阻聚剂用量为 CA 中间体质量的 0.6%, 反应温度为 50 °C, 反应时间为 3 h 为最佳制备工艺参数制得的 DAC, 与 AA、MPEGAA^[10] 大分子单体在引发剂的作用下, 合成了一种两性聚羧酸类高聚物〔即两性聚羧酸类高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA〕, 并与市售进口 DAC 合成的两性聚羧酸类高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA 所体现的活性进行了对比, 结果如表 1 所示。

表 1 活性比较

DAC	$\omega(\text{DAC})/\%$	温峰/°C	温峰时间/h	M_n
自制	84.50	78	1.2	52 438
市售	79.15	87	0.8	45 245

注: M_n 为两性聚羧酸类高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA 的数均相对分子量。

由表 1 可知: 自制 DAC 的质量分数高达 84.50%, 温峰和温峰时间分别为 78 °C 和 1.2 h, 且用它合成的两性聚羧酸类高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA 的数均相对分子量 M_n 达 52 438; 而市售进口 DAC, 温峰和温峰时间分别为 87 °C 和 0.8 h, 用它合成的两性聚羧酸类高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA 的数均相对分子

质量 M_n 仅为 45 245. 这表明自制 DAC 的活性明显好于市售进口产品.

2.4 两性聚羧酸类高聚物性能测试

2.4.1 水泥净浆性能

在水泥净浆中添加以最佳制备工艺参数制备的两性聚羧酸类高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA, 对其性能进行测试. 结果显示, 当两性聚羧酸类高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA 掺量(固含量, 以占水泥质量分数计)为 0.20% 时, 水泥净浆初始流动度达 336 mm, 90 min 后流动度为 325 mm, 净失仅为 3.27%. 由此可见,

两性聚羧酸类高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA 具有良好的分散性能和保塑性能.

2.4.2 混凝土性能

C50 混凝土配比为 $m_{\text{水泥}} : m_{\text{矿渣粉}} : m_{\text{粉煤灰}} : m_{\text{砂}} : m_{\text{石子}} = 370 : 65 : 55 : 728 : 1045(\text{kg}/\text{m}^3)$. 在 C50 混凝土中分别添加市售聚羧酸高效减水剂和自制两性高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA, 其添加量(固含量, 以占水泥质量分数计)均为 0.20%, 然后测定其减水率、坍落度以及抗压强度比, 测试结果如表 2 所示.

表 2 混凝土性能比较

外加剂	高效减水剂掺量/%	减水率/%	坍落度/mm		抗压强度比/%	
			初始	90 min	3 d	28 d
空白试样	—	—	155	102	100	100
市售聚羧酸高效减水剂	0.20	30.5	215	168	158	131
自制两性聚羧酸类高聚物	0.20	45.8	226	218	205	162

由表 2 可知, 在掺量相同下, 与市售聚羧酸高效减水剂相比, 自制两性聚羧酸类高聚物 P(AA-co-DAC)/MPEGAA 具有高减水、高保坍和高早期抗压强度的性能.

3 结论

1) CA 中间体与 TMA 水溶液反应制得的阳离子丙烯酸酯单体 DAC, 经红外光谱和核磁共振氢谱分析表明, DAC 分子结构上含有乙烯基、季铵基等特征官能团.

2) 以 CA 转化率和 DAC 质量分数作为评定指标, 对阳离子丙烯酸酯单体 DAC 制备工艺条件进行优化, DAC 最佳制备工艺参数为: $n(\text{TMA})/n(\text{CA}) = 1.2$, 催化剂用量为 CA 中间体质量的 4.5%, 阻聚剂用量为 CA 中间体质量的 0.6%, 反应温度为 50 °C, 反应时间为 3 h.

3) 以最佳制备工艺参数制得的 DAC, 与 AA、MPEGAA 大分子单体, 在引发剂的作用下, 合成了一种两性聚羧酸类高聚物, 它具有低掺量、高分散、高减水、高保坍以及高早期抗压强度比等性能.

参考文献:

[1] 昝丽娜, 聂丽华, 杨鹏, 等. 丙烯酰氧乙基三甲基氯

化铵-丙烯酸酰胺共聚物的制备研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(1): 34-39.

- [2] Jaeger W, Bohrisch J, Laschewsky A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms—synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(5): 511-77.
- [3] 张彦昌, 王冬梅, 赵献增, 等. 聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的合成研究[J]. 现代化工, 2013, 33(4): 52-53.
- [4] 唐莉, 张跃军. 聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的合成[J]. 精细化工, 2014, 31(11): 1324-1329.
- [5] Saka E, Yamada K, Ohta A. Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003, 1(1): 16-25.
- [6] Plank J. 当今欧洲混凝土外加剂的研究进展[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 15-27.
- [7] Lacroix C, Hess R. Preparation of (acryloyloxy alkyl) trialkyl ammonium chloride [P]. EP: 329512A1, 1989-08-03.
- [8] 张典鹏. 新型功能性单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵合成与研究[D]. 江苏: 江南大学, 2005.
- [9] Nair M, Calbick C. Process for preparation of unsaturated quaternary ammonium salts [P]. US: 20110021808, 2011-01-27.
- [10] Chen B F. Synthesis of a macromer, MPEGAA, used to prepare an AMPS-modified polyacrylic acid superplasticizer [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science, 2013, 28(6): 1186-1190.