

• 研究论文 •

丙烯酸羟乙酯与马来酸酐的共聚及表征

陈星任, 陈领河, 黄富海, 黄杰, 宋亚楠, 王婷, 刘祖广*

(广西民族大学化学化工学院 广西林产化学与工程重点实验室/协同创新中心
林产化学与工程国家民委重点实验室, 南宁 530006)

摘要:以过硫酸铵引发丙烯酸羟乙酯和马来酸酐水溶液聚合, 合成了不同摩尔比的共聚物。采用毛细管膨胀计测定了共聚反应的转化率, 通过酸碱滴定测定了共聚物的组成, 并采用 YBR 法得到丙烯酸羟乙酯和马来酸酐的竞聚率分别为 $r_1=2.3188$ 和 $r_2=0.0272$, 表明要得到组成均匀的共聚物, 需要将丙烯酸羟乙酯缓慢滴加到马来酸酐中。此外, 通过电位滴定法测定了丙烯酸羟乙酯与马来酸酐的投料摩尔比为 7:3 时, 聚合物的 pK_{a1} 和 pK_{a2} 值分别为 4.33 和 7.59。

关键词:马来酸酐; 丙烯酸羟乙酯; 共聚; 竞聚率; pK_a

Copolymerization and Characterization of Hydroxyethyl Acrylate and Maleic Anhydride

CHEN Xing-ren, CHEN Ling-he, HUANG Fu-hai, HUANG Jie, SONG Ya-nan,
WANG Ting, LIU Zu-guang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products/Collaborative Innovation Center, Key Laboratory Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission, Nanning 530006, China)

Abstract: Copolymers with varying molar ratios were created by initiating hydroxyethyl acrylate and maleic anhydride monomers with ammonium persulfate. A capillary dilatometer was used to measure the conversion of copolymerization. The copolymer's composition curve was determined using acid-base titration, and the reactivity ratios of hydroxyethyl acrylate to maleic anhydride were determined using the YBR method. According to the calculation results, $r_{1(HEA)}$ and $r_{2(MA)}$ were 2.3188 and 0.0272, respectively, indicating that hydroxyethyl acrylate should be slowly added to maleic anhydride in order to obtain a uniform copolymer. Finally, it can be obtained by potentiometric titration, the pK_{a1} and pK_{a2} values of copolymer with the molar feed ratio of 7:3 are 4.33 and 7.59, respectively.

Keywords: Maleic anhydride; Hydroxyethyl acrylate; Copolymerization; Reactivity ratio; pK_a

马来酸酐、丙烯酸羟乙酯等单体的共聚物由于具有良好的水溶、分散、络合^[1]等性能, 在混凝土减水剂、阻垢剂^[2~6]等领域得到了广泛的应用。孙振平等^[7]利用丙烯酸羟乙酯和马来酸酐等单体

共聚合成了缓释型聚羧酸系减水剂, 在减水剂掺量 0.15% 下, 90 min 时流动度达到 277 mm; 张华等^[8]以马来酸酐为原材料合成了具有减缩功能的聚羧酸减水剂。与普通减水剂相比, 使用该减水

收稿: 2023-03-21

基金项目: 广西自然科学基金(2019GXNSFBA245084)

* 通讯联系人: 刘祖广, 男, 教授, 博士生导师。E-mail: gxmd311lab@163.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.12.010

剂 28 天的水泥砂浆干燥收缩率降低了 37.2%；王媛等^[9]以马来酸酐、烯丙基磺酸钠、甲基丙烯酸羟乙酯为共聚单体，采用水溶液自由基聚合法制备共聚物阻垢剂，阻垢率最高可达 93.59%。此外，国内外对马来酸酐和丙烯酸羟乙酯等单体的共聚行为也进行了研究。邓双辉等^[10]研究了丙烯酸正丁酯(*n*-BA)与丙烯酸羟乙酯(HEA)的自由基共聚反应，利用 K-T 法计算了这两种单体的竞聚率分别为 $r_{\text{HEA}} = 1.505$ 和 $r_{\text{nBA}} = 0.894$ ，表明 $\text{P}_{\text{nBA-co-HEA}}$ 为无规共聚物；李晋玲^[11]等以烯丙醇聚氧乙烯醚(APEG)和马来酸酐(MA)为单体合成共聚物，得出烯丙醇聚氧乙烯醚与马来酸酐的竞聚率分别为 $r_1 = 0.33090$ ， $r_2 = 0.04761$ ；Klumperman 等^[12]发现苯乙烯和马来酸酐的共聚温度从 60 °C 上升到 140 °C， r_{MA} 从 0.15 增加到 0.44；León-Boigues 等^[13]探索了甲基丙烯酸丁酯(BMA)和丙烯酸羟乙酯(HEA)单体的共聚，计算出竞聚率 r_{BMA} 和 r_{HEA} 分别为 0.31 和 4.62，结果表明丙烯酸酯分子内链转移机制对聚合速率产生强烈影响，且 HEA 的单体反应活性较高。

近年来，由于丙烯酸羟乙酯与马来酸酐大量用于合成聚羧酸混凝土减水剂，为获得性能更加优异的减水剂，迫切需要了解其共聚行为，以指导合成结构组成均匀、性能稳定的高性能减水剂，而目前鲜有公开的相关文献报道。本文以过硫酸铵(APS)引发丙烯酸羟乙酯(HEA)和马来酸酐(MA)共聚，合成不同单体摩尔比的马来酸酐与丙烯酸羟乙酯共聚物，采用毛细管膨胀计法^[14]和酸碱滴定测定共聚反应的转化率和共聚物的组成，结合 YBR^[15]法计算了单体的竞聚率；采用电位滴定法^[16]测定了共聚物的 $\text{p}K_{\text{a}}$ ^[17]值，用红外光谱以及核磁共振氢谱对聚合物进行表征，为探究该类共聚物的共聚机理及聚合工艺条件提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

马来酸酐(MA)，分析纯，天津市大茂化学试剂厂；丙烯酸羟乙酯(HEA)，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；过硫酸铵(APS)，分析纯，衡阳市凯信化工试剂有限公司；其他试剂均为市售分析纯试剂。

傅里叶红外光谱仪，MAGNA-1R 550，美国赛

默飞世尔科技公司；pH 计，pH_S-3E，上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 丙烯酸羟乙酯与马来酸酐共聚反应速率的测定

采用膨胀计法^[14]测定共聚反应的转化率：以过硫酸铵(占单体总质量的 1%)引发总浓度为 1 mol/L 不同摩尔比的马来酸酐与丙烯酸羟乙酯水溶液于毛细管膨胀计中在 (50 ± 0.1) °C 恒温水浴中共聚合，每隔 5 min 记录液面高度，当转化率达到约 2%~8% 后即从水浴取出，立即冰浴冷却并加入占总单体质量 0.01% 的对苯二酚停止反应^[14]。具体单体投料比及相应转化率如表 1 所示。

表 1 共聚反应不同单体投料比及其转化率汇总

Table 1 Summary of molar ratios and conversions of different monomers

No.	$n(\text{HEA}) : n(\text{MA})$	转化率(%)
1	1 : 9	2.3
2	2 : 8	2.4
3	3 : 7	2.7
4	4 : 6	2.8
5	5 : 5	2.9
6	6 : 4	3.5
7	7 : 3	7.6
8	8 : 2	6.1
9	9 : 1	6.3

根据下式计算聚合反应转化率：

$$C = \frac{\Delta V}{V_0 K} = \frac{\pi r^2 h}{V_0 K} \quad (1)$$

$$K = \frac{d_p - d_m}{d_p} \times 100\% \quad (2)$$

C 为聚合过程中单体的转化率； ΔV 表示聚合反应的体积收缩值， V_0 为单体的起始体积，单位均为 mL； K 为单体转化为聚合物时的体积变化率； r 为毛细管膨胀计半径， h 为毛细管液面的下降高度，单位均为 mm； d_p 为聚合物的密度， d_m 为单体的密度，单位均为 g/cm^3 。

1.2.2 MA/HEA 共聚物化学组成的测定

1.2.2.1 样品的纯化

使用截留分子量为 3000 的透析袋透析上述聚合样品 1 周以上，每天换水 6 次，确保未聚合的

单体完全被透析掉。透析结束,50 °C 干燥得到纯化样品。

1.2.2.2 共聚物组成的测定

以酚酞为指示剂,采用氢氧化钠标准溶液滴定测定聚合物的组成。共聚物中马来酸酐结构单元按(3)式计算:

$$n_2 = \frac{c(V - V_0) \times 10^{-3}}{2} \quad (3)$$

式中, n_2 为共聚物中马来酸酐(MA)结构单元的物质, mol; V 为待测样品滴定至终点所消耗的氢氧化钠溶液的体积, mL; c 为标准氢氧化钠溶液的浓度, mol/L; V_0 为空白消耗掉的氢氧化钠溶液的体积, mL。

共聚物中丙烯酸羟乙酯(HEA)结构单元的物质, n_1 按(4)式计算:

$$n_1 = \frac{(m - n_2 M_2)}{M_1} \quad (4)$$

式中, n_1 为共聚物中结构单元 HEA 的物质, mol; m 为滴定所用共聚物样品的质量, g; M_1 、 M_2 为分别为 HEA 和 MA 单体的摩尔质量, g/mol; 利用 n_1 和 n_2 , 可以计算得到共聚物中结构单元 HEA 的摩尔分率 F_1 。

$$F_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (5)$$

1.2.2.3 反应液残余单体组成的计算

反应液中残余丙烯酸羟乙酯的质量:

$$m_1 = m_1^0 - (m^0 \times C \times W_1) \quad (6)$$

式中, m_1^0 为初始的丙烯酸羟乙酯的投料量, m^0 为两种单体的总投料量, 单位均为 g; W_1 为共聚物中丙烯酸羟乙酯的质量分率。同理, 反应液中残余的马来酸酐的质量为:

$$m_2 = m_2^0 - (m_0 \times C \times W_2) \quad (7)$$

式中, m_2^0 为初始的马来酸酐的投料量, 单位为 g; W_2 为共聚物中马来酸酐的质量分率。反应液中残余 HEA 的摩尔分率 f_1 为:

$$f_1 = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (8)$$

1.2.3 竞聚率的计算

目前测定竞聚率方法主要有 F-R 法^[18~20]、K-T^[21]法和 YBR^[15]法, 本实验采用 YBR 法计算共聚单体的竞聚率。

本实验通过酸碱滴定法计算共聚物的组成,

并根据初始单体投料比, 计算得到反应液中残余单体的组成。最后采用 YBR 法处理数据, 确定单体竞聚率。

YBR 法计算竞聚率的公式^[14]为:

$$r_1 = \frac{A_2 c_1 + n c_2}{A_1 A_2 - n^2} \quad (9)$$

$$r_2 = \frac{A_1 c_2 + n c_1}{A_1 A_2 - n^2} \quad (10)$$

其中:

$$A_1 = \sum_1^n \left(\frac{x_i^2}{y_i} \right) \quad (11)$$

$$A_2 = \sum_1^n \left(\frac{y_i}{x_i^2} \right) \quad (12)$$

$$c_1 = \sum_1^n x_i \left(1 - \frac{1}{y_i} \right) \quad (13)$$

$$c_2 = \sum_1^n \frac{y_i}{x_i} \left(\frac{1}{y_i} - 1 \right) \quad (14)$$

其中, 式(9)~(14)中, r_1 和 r_2 代表两种单体的竞聚率, x_i 为反应残余单体以 $[M_1]/[M_2]$ 表示的摩尔组成, y_i 为共聚物以 $d[M_1]/d[M_2]$ 表示的摩尔组成, n 为样品个数。

1.2.4 pK_a 的测定

采用电位滴定法^[16]测定共聚物的 pK_a 值, 以滴定消耗的氢氧化钠标准溶液体积 V_{NaOH} 值为横坐标、待测物溶液 pH 值为纵坐标作图, 采用一阶微商法^[22]求得 pK_a ^[17] 值(即半计量点上溶液的 pH 值)。

1.2.5 红外光谱

采用溴化钾压片, 使用傅里叶变换红外光谱仪测试, 测试波数范围 400~4000 cm^{-1} 。

1.2.6 核磁共振氢谱

将丙烯酸羟乙酯与马来酸酐投料摩尔比为 7:3、通过透析纯化的共聚物样品约 20 mg 溶解于 0.5 mL DMSO- d_6 溶剂中, 过滤后转移至 AVANCE III HD 400 型核磁共振仪(德国布鲁克)进行测试, 测试分辨率为 400 MHz。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸羟乙酯与马来酸酐共聚转化率

考虑到与实际生产情况相一致, 本实验未对市售单体进行纯化。聚合反应时间对单体转化率和聚合速率的影响如图 1 所示。由图可知, 9 种聚合体系均存在一定的诱导期和缓聚期, 这是混合单体中的不同浓度的阻聚剂和杂质所引起的; 缓聚期后, 转化率随着时间的延长线性增加, 表明聚合

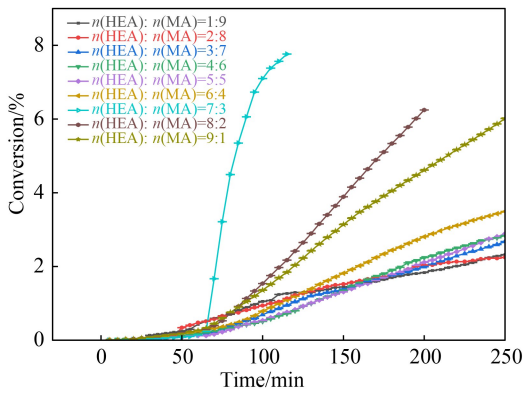


图 1 转化率-时间曲线

Figure 1 Conversion-time rate curves

速率基本保持不变。当丙烯酸羟乙酯与马来酸酐投料摩尔比从 1 : 9 增加到 5 : 5 时,体系聚合反应速率相对较小,并且相差不大;当丙烯酸羟乙酯与马来酸酐投料摩尔比大于 5 : 5 时,聚合反应速率明显增大,其中以丙烯酸羟乙酯与马来酸酐投料摩尔比为 7 : 3 的体系聚合速率最快,这可能是马来酸酐水解产生的马来酸,与丙烯酸羟乙酯之间通过氢键形成了能量较低的过渡态,降低了聚合反应的活化能所致。

2.2 共聚物组成曲线

表 2 列出了 9 个不同单体配比体系的相关数据,以表 1 共聚物中丙烯酸羟乙酯结构单元的摩尔分数为纵坐标、反应体系残留单体中丙烯酸羟乙酯的摩尔分数为横坐标作图,可以得到共聚物

表 2 低转化率下的 HEA/MA 共聚物的化学组成

Table 2 Chemical composition of HEA/MA copolymer at low conversion rate

No.	m_1^a (g)	m_2^b (g)	n_1^c (mmol)	n_2^d (mmol)	f_1^e	F_1^f
1	1.1342	8.6215	0.4600	0.5410	0.1000	0.4596
2	2.2661	7.6549	0.5860	0.4630	0.2000	0.5587
3	3.3904	6.6804	0.7040	0.3240	0.3000	0.6850
4	4.5125	5.7170	0.7500	0.2520	0.4000	0.7484
5	5.6384	4.7607	0.8280	0.2440	0.5000	0.7726
6	6.7234	3.7856	0.9250	0.1750	0.6000	0.8407
7	7.5051	2.7162	1.0680	0.1520	0.7000	0.8755
8	8.7255	1.8425	1.1250	0.1090	0.8000	0.9120
9	9.7972	0.9195	1.3480	0.0670	0.9000	0.9528

注:^a 反应溶液中 HEA 的残留单体质量; ^b 反应液中 MA 的残留单体质量; ^c 共聚物中 HEA 结构单元物质的量; ^d 共聚物中 MA 结构单元物质的量; ^e 反应体系残留单体中 HEA 的摩尔分数; ^f 反应体系共聚物中 HEA 结构单元的摩尔分数。

组成曲线,如图 2 所示。由图 2 可知,在整个反应过程中共聚物组成都在对角线上方,即 $F_1 > f_1$,表明该共聚过程应当属于无恒比点的非理想共聚,丙烯酸羟乙酯单体更容易进入共聚物中,因而消耗较快,这也说明丙烯酸羟乙酯聚合活性比马来酸酐更大。

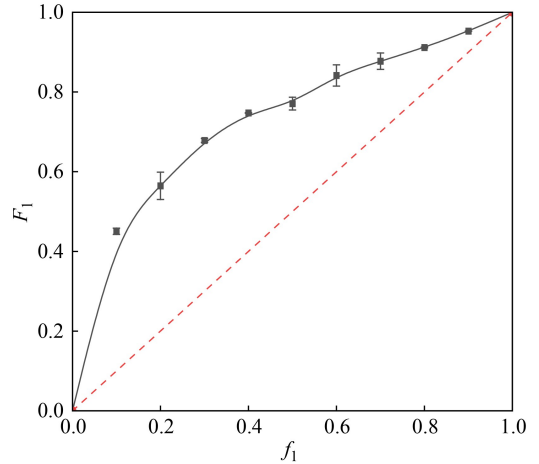


图 2 HEA/MA 的共聚物组成曲线

Figure 2 Composition curve of HEA/MA copolymer

2.3 共聚单体的竞聚率

采用 YBR 法计算竞聚率,得到如表 3 所示的数据结果,按式(9)和(10)计算共聚反应的竞聚率:丙烯酸羟乙酯的竞聚率 $r_1 = 2.3188$,马来酸酐的竞聚率 $r_2 = 0.0272$ 。丙烯酸羟乙酯的竞聚率大于 1,说明丙烯酸羟乙酯更容易发生均聚,而马来酸酐的竞聚率远小于 1,表明马来酸酐难以发生均聚,主要发生共聚反应^[11],这就导致丙烯酸羟乙酯更容易进入共聚物中,当丙烯酸羟乙酯消耗完,聚合反应也就停止了,从而造成马来酸酐聚合不完

表 3 YBR 法处理的数据结果

Table 3 the data obtained by YBR method

No.	x_i	y_i	$\frac{x_i^2}{y_i}$	$\frac{y_i}{x_i^2}$	$\frac{x_i(y_i - 1)}{y_i}$	$\frac{(1 - y_i)}{x_i}$
1	0.1111	0.8506	0.0145	68.9152	-0.0195	1.3448
2	0.2500	1.2659	0.0494	20.2550	0.0525	-1.0634
3	0.4286	2.1741	0.0845	11.8361	0.2315	-2.7395
4	0.6665	2.9741	0.1494	6.6940	0.4424	-2.9616
5	1.0002	3.3975	0.2944	3.3964	0.7058	-2.3971
6	1.4998	5.2776	0.4262	2.3461	1.2156	-2.8521
7	2.3333	7.0309	0.7744	1.2914	2.0015	-2.5847
8	3.9991	10.3618	1.5434	0.6479	3.6131	-2.3410
9	8.9982	20.1796	4.0123	0.2492	8.5523	-2.1315
Σ	—	—	7.3485	115.6315	16.7951	-17.7261

全,因此为了提高马来酸酐的转化率,并使共聚物的组成均匀,应当采取缓慢滴加丙烯酸羟乙酯到马来酸酐中的加料方式,否则可能会出现一定量的丙烯酸羟乙酯均聚物且马来酸酐转化不完全的情况。该共聚合反应的 $r_1 r_2 < 1$,表明该共聚反应为非理想共聚,没有恒比点^[23]。

2.4 共聚物的 pK_a 值

从图 3 和表 4 可知,随着投料比中马来酸酐用量的增加,滴定曲线的两个突变点变得愈益明显。马来酸酐水解后主要是以马来酸的形式存在。当丙烯酸羟乙酯与马来酸酐的投料摩尔比为 7:3 时,所得的聚合物有两个 pH 突变点,其相对应的 pK_{a1} 与 pK_{a2} 值分别为 4.33 和 7.59,均大于

马来酸 pK_{a1} 值和 pK_{a2} 值(分别为 1.92 和 6.22^[24]),这可能是由于共聚物中马来酸结构单元的羧基与相邻的丙烯酸羟乙酯结构单元的羰基氧之间形成了氢键,导致酸性降低, pK_a 增大^[25]。而当丙烯酸羟乙酯与马来酸酐的投料摩尔比为 8:2 与 9:1 时,只有一个 pH 突变点,这可能是马来酸酐含量太低导致第二个突变点变得不明显。

2.5 共聚物的结构表征

三种不同单体比例的共聚物红外光谱如图 4 所示,在 3449 cm^{-1} 左右出现了宽而强的羟基吸收峰,而在 2951 cm^{-1} 左右的特征峰则为亚甲基的伸缩振动峰,在 1734 cm^{-1} 处为马来酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰,在 1164 cm^{-1} 的吸收峰证明了羧酸酯键中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的存在,说明丙烯酸羟乙酯与马来酸酐发生了共聚合反应。

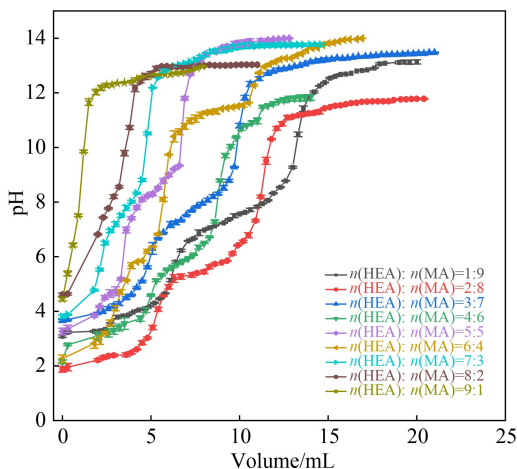


图 3 共聚物的电位滴定曲线

Figure 3 Titration curve of copolymer

表 4 一阶微商法计算的 pK_a 值数据汇总

Table 4 Summary of pK_a values calculated according to the first-order microquotient method

No.	V_{eq1} (mL)	$1/2V_{\text{eq1}}$ (mL)	pK_{a1}	V_{eq2} (mL)	$1/2V_{\text{eq2}}$ (mL)	pK_{a2}
1	6.10	3.05	3.80	13.30	9.70	7.45
2	5.40	2.70	2.34	11.20	8.30	5.58
3	5.10	2.55	4.00	10.00	7.55	7.78
4	5.00	2.50	3.10	8.90	6.95	5.88
5	3.30	1.65	3.75	6.90	5.10	8.25
6	3.00	1.50	2.61	5.70	4.35	5.84
7	2.10	1.05	4.33	4.80	3.45	7.59
8	3.80	1.90	6.71	—	—	—
9	1.20	0.60	6.38	—	—	—

注: V_{eq} 为突跃点消耗的滴定剂体积; $1/2V_{\text{eq}}$ 为突跃点消耗的滴定剂体积的一半; pK_a 等于 $1/2V_{\text{eq}}$ 对应的 pH 值。

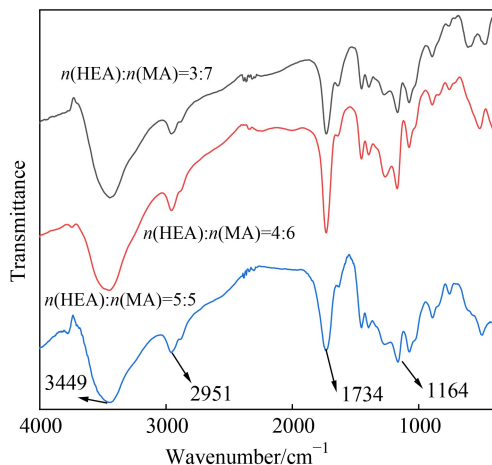


图 4 不同单体比例的共聚物红外光谱

Figure 4 Infrared spectra of polymers prepared from monomers with different molar ratios

图 5 为丙烯酸羟乙酯与马来酸酐的摩尔投料比为 7:3 的共聚物经透析纯化后的核磁共振氢谱图。由图可见,在 $\delta=1.20\sim 2.35$ 处的吸收峰值对应于共聚物主链上 $-\text{CH}$ 和 $-\text{CH}_2$ 的氢原子, $\delta=3.69$ 处的大峰是溶剂中残留水产生的吸收峰, $\delta=3.54$ 和 3.98 处的吸收峰分别对应于共聚物中丙烯酸羟乙酯结构单元侧基中与 $-\text{OH}$ 相连的 $-\text{CH}_2-$ 和与酯基相连的 $-\text{CH}_2-$ 上的氢原子, $\delta=4.85$ 处的吸收峰对应于共聚物中丙烯酸羟乙酯结构单元 $-\text{OH}$ 上的氢^[26,27]。另外,图中未观察到丙烯酸羟乙酯和马来酸酐 $\text{C}=\text{C}$ 双键上氢原子的吸收峰,表明两种单体已经发生了共聚合反应。

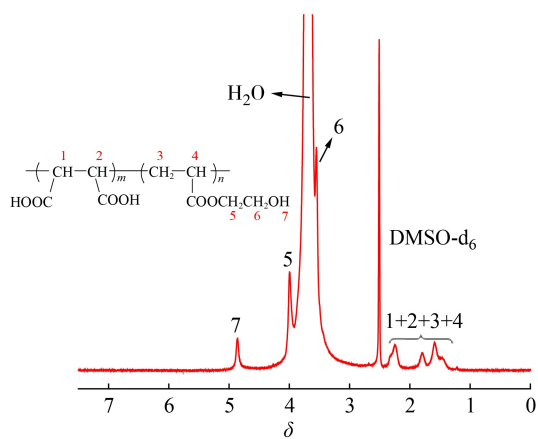


图5 投料比为 $n(\text{HEA}) : n(\text{MA}) = 7 : 3$ 的共聚物的核磁共振氢谱

Figure 5 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of copolymer with feed ratio of $n(\text{HEA}) : n(\text{MA}) = 7 : 3$

3 结论

(1) 采用毛细管膨胀计法测定了丙烯酸羟乙酯与马来酸酐共聚反应的转化率,并结合酸碱滴定得到共聚物组成曲线,同时,采用 YBR 法得到丙烯酸羟乙酯的竞聚率为 $r_1 = 2.3188$ 、马来酸酐的竞聚率为 $r_2 = 0.0272$,表明该共聚反应为非理想共聚过程。因此,为了提高马来酸酐的转化率,并得到组成均匀的共聚物,应当采取将丙烯酸羟乙酯缓慢滴加到马来酸酐中的加料方式。

(2) 采用电位滴定法测定了丙烯酸羟乙酯与马来酸酐的投料摩尔比为 $7 : 3$ 时共聚物的 pK_a 值。这可能是由于马来酸结构单元与相邻的丙烯酸羟乙酯结构单元之间形成氢键,使得共聚物的 pK_{a1} 和 pK_{a2} 值与马来酸酐相比,明显增大。

参考文献:

[1] Wang, L. C.; Zhu, C. G.; Liu, H. B.; Zhao, W. D.; Che, Y.; Zhang, Q. L.; Wang, L. B. Evaluation of maleic acid-based copolymers containing polyoxyethylene ether as inhibitors for CaCO_3 scale. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(19), 47470.

[2] 王栋民, 张川川, 张力冉, 王芳, 苏彤, 于杰. 马来酸酐聚羧酸减水剂的合成、表征与缓释机理. *化工进展*, **2018**, 37(8), 3045-3050.

[3] 邵景景. 含磷顺丁烯二酸酐-丙烯酸羟丙酯共聚物阻垢剂的合成. *化工时刊*, **2002**, 16(10), 34-36.

[4] 王海玥. 马来酸酐型聚羧酸系减水剂的合成及其性能的研究. 沈阳: 沈阳工业大学, **2016**.

[5] Amjad, Z.; Koutsoukos, P. G. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications. *Desalination*, **2014**, 335(1), 55-63.

[6] 赵伟东, 柳鸿斌, 苟瑞坤, 车垚, 李健廷, 宋加瑞, 王良璧, 王良成. 马来酸酐-烯丙氧基乙烯氧羧酸共聚物去质子化程度对钙垢的影响. *高分子材料科学与工程*, **2021**, 37(5), 16-21.

[7] 孙振平, 李祖悦, 庞敏, 吴乐林, 葛好升. 聚羧酸系减水剂的缓释效应及机理. *建筑材料学报*, **2022**, 25(3), 263-269.

[8] 张华, 贾康伟, 王国锋, 王玉江. 减缩型聚羧酸减水剂的合成与应用性研究. *建材世界*, **2021**, 42(4), 4-7.

[9] 王媛, 余嵘, 王瀚, 张佳翔, 李子钰, 房平. 响应面法优化共聚物阻垢剂的制备与性能研究. *当代化工*, **2022**, 51(2), 342-345.

[10] 邓双辉, 叶沪平, 姜丹凤, 范传杰, 林群芳, 赵婧婧, 周晓东. nBA 与 HEA 的共聚合及其竞聚率测定. *工程塑料应用*, **2013**, 41(9), 92-95.

[11] 李晋玲, 杨溢, 王自为, 陈莉, 任建国, 裴继凯, 贾润礼. 烯丙醇聚氧乙烯醚与马来酸酐的共聚合及竞聚率测定. *高分子通报*, **2013**, (11), 94-99.

[12] Klumperman, B.; Heuts, J. P. A. The solution copolymerization of styrene and maleic anhydride in a continuous stirred tank reactor and its theoretical modelling. *Polymer*, **2020**, 202, 122730.

[13] León-Boigues, L.; Navarro, R.; Mijangos, C. Free radical nanocopolymerization in AAO porous materials: kinetic, copolymer composition and monomer reactivity ratios. *Polymer*, **2021**, 229, 123989.

[14] 张兴英, 李齐方. 高分子科学实验. 2 版. 北京: 化学工业出版社, **2007**.

[15] Yezrielev, A. J.; Brokhina, E. L.; Roskin Y. S. A new linear method for determining copolymerization reactivity ratios. *Vysokomol. Soedin. Ser. A*, **1969**, 11, 1670-1678.

[16] 朱文秀, 张品. 人工滴定法和自动电位滴定法测定紫苏油的酸价. *粮食与油脂*, **2020**, 33(12), 85-87.

[17] 夏新泉, 舒中英, 徐斌. 关于《电位滴定法测定磷酸浓度及其各级离解常数》实验原理及数据处理的改进. *湖北师范学院学报(自然科学版)*, **2004**, 24(4), 101-104.

[18] 尹东杰. 聚羧酸减水剂共聚单体活性研究. 北京: 北京工业大学, **2016**.

[19] 潘祖仁. 高分子化学. 5 版. 北京: 化学工业出版社

- 社, 2011.
- [20] Fineman, M.; Ross, S. D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization. *J. Polym. Sci.*, **1950**, 5(2), 259-262.
- [21] Kelen, T.; Tudos, E. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios: a new improved linear graphic method. *J. Macromol. Sci.*, **1975**, 9(1), 1-27.
- [22] 汪显阳, 罗涛, 杨红丽, 宋昕捷. Origin 在磷酸电位滴定实验中的应用. *卫生职业教育*, **2014**, 32(12), 72-73.
- [23] 赵殊. 共聚物组成及其控制. *高分子材料科学与工程*, **2013**, 29(11), 164-167.
- [24] 吉林师范大学等 有机化学-上册. 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [25] 程传深, 赵月春, 吴大青. 顺丁烯二酸酐水解聚合物的合成及性质. *黑龙江矿业学院学报*, **1997**, 7(2), 23-26.
- [26] Schier, J. E. S.; Hutchinson, R. A. The influence of hydrogen bonding on radical chain-growth parameters for butyl methacrylate/2-hydroxyethyl acrylate solution copolymerization. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(27), 4567-4574.
- [27] Coca, S.; Jasieczek, C. B.; Beers, K. L.; Matyjaszewski, K. Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. Homopolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate. *J. Polym. Sci. A*, **1998**, 36(9), 1417-1424.