

## 苯乙烯-马来酸酐共聚物及其水解产物的 结构与玻璃化温度的定量关系

程晓燕<sup>1</sup>, 高世岗<sup>1</sup>, 邬时清<sup>2</sup>, 谢 威<sup>2</sup>, 戎宗明<sup>2</sup>, 汪济奎<sup>1</sup>

(华东理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 化学与分子工程学院, 上海 200237)

**摘 要:** 采用示差扫描量热(DSC)法测定了苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)及其水解产物(HSMA)的玻璃化转变温度( $T_g$ )。以 Fox-Flory 公式结合基团贡献法和改进的 Couchman 方程, 对 SMA 和 HSMA 的  $T_g$  与其结构的关系进行了定量研究, 理论计算结果与实验值吻合较好, 表明提出的方程能适合 SMA 和 HSMA 两类聚合物的  $T_g$  估算。

**关键词:** 苯乙烯-马来酸酐共聚物; 水解; 玻璃化转变温度

**中图分类号:** O631 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-9357(2009)02-0193-06

## Quantitative Relation of Structure on $T_g$ of Styrene-Maleic Anhydride Copolymer and Hydrolysates

CHENG Xiao-yan<sup>1</sup>, GAO Shi-gang<sup>1</sup>, WU Shi-qing<sup>2</sup>

XIE Wei<sup>2</sup>, RONG Zong-ming<sup>2</sup>, WANG Ji-kui<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering; 2. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The glass-transition temperatures ( $T_g$ ) of hydrolytic styrene-maleic anhydride copolymers (HSMA) were determined with differential scanning calorimetry (DSC). Quantitative structure-property relationship (QSPR) of SMA and HSMA were studied by the Fox-Flory formula combined with group contribution method and improved Couchman equation. The calculation result matches the experimental data well. The obtained equations can be used to estimate  $T_g$  of SMA and HSMA.

**Key words:** styrene-maleic anhydride copolymer; hydrolyze; glass transition temperature

苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)具有良好的耐热性, 优良的发泡性能、化学稳定性、透明性及硬度。目前 SMA 树脂及其合金在国内外已广泛应用于汽车、家用电器、日用品等各个领域<sup>[1]</sup>。与聚苯乙烯相比, SMA 具有更高的热变形温度, 这正是许多构件材料所需要的性质。由于 SMA 主链上马来酸酐活性基团的存在, 使其既能通过与水之间的相互作用而加速其生物降解<sup>[2]</sup>, 又能与其他填料、聚合物反应, 得到力学性能更好的复合材料<sup>[3]</sup>。而 SMA 经水解或酯化改性后, 可成为高效表面活性剂, 被广泛地用作颜料分散剂等<sup>[4-6]</sup>。

目前国内外对 SMA 的研究多集中在合成和应用方面, 而对其性质, 特别是性质与结构间的关系研究较少, 且只适用于特定的样品, 如玻璃化温度与分子中顺酐含量的关系, 不同的研究者给出了不同的线性方程<sup>[7]</sup>。由于 SMA 可按其结构分为交替和无规型两类, 且苯乙烯嵌段和马来酸酐嵌段的比例对共聚物分子量的影响很大, 因此, 建立结构与性质间的关系将对 SMA 及其系列产品的开发和应用具有重要的指导作用。本文以反映材料特性的  $T_g$  为研究对象, 通过实验和数据的关联, 建立 SMA 及其水解产物(HSMA)的

收稿日期: 2008-12-15

作者简介: 程晓燕(1987-), 女, 上海人, 本科生, 研究方向: 材料科学与工程。E-mail: chxy616@yahoo.com.cn

通讯联系人: 戎宗明, E-mail: rongzm@ecust.edu.cn

$T_g$  与其结构间的定量关系(QSPR),拟合得到的关联式更具有普适性。

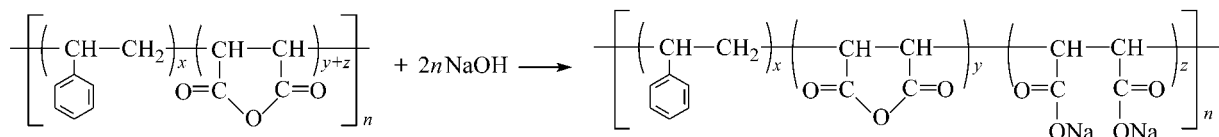
## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与试剂

苯乙烯-马来酸酐共聚物:商品牌号分别为 SMA1000P、SMA2000P 和 SMA3000P,美国 Sartomer 公司;氢氧化钠、甲醇均为分析纯。

### 1.2 SMA 的改性方法

SMA 水解的示意图如下。通过控制氢氧化钠与马来酸酐的摩尔比和反应时间来控制产物的水解度,水解产物由甲醇沉淀、洗涤、抽滤后,经真空干燥至恒重。



### 1.3 改性 SMA 的结构表征和性质测定方法

1.3.1 红外谱图分析 采用 Nicolet magna-IR550 红外光谱仪,KBr 压片法对样品进行红外分析。

1.3.2 水解度的测定 以盐酸滴定水解反应后过剩的氢氧化钠量,由与马来酸酐发生反应的 NaOH 消耗量计算样品中水解的马来酸酐含量,进而求出水解度(HD)。

1.3.3 玻璃化转变温度的测定 以美国 TA 仪器公司的 modulated DSC2910 测定。取试样量为 6.5~8.5 mg,升温速率为 10 °C/min。每个样品均进行 2 次扫描,即第 1 次扫描后,冷却至起始温度后再进行第 2 次扫描,以第 2 次扫描的 DSC 曲线作图,然后根据曲线上发生玻璃化转变时的吸热峰位置得到相应的  $T_g$ 。

1.3.4 TG-DSC 联动曲线的测定 以德国 NETZSCH 公司的 STA 409 PC 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验测定结果

2.1.1 红外光谱测定结果 图 1 为 SMA 水解改性前后的红外光谱图,其中未改性的 SMA1000P,在 1 792  $\text{cm}^{-1}$  和 1 858  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为酸酐 C=O 键的对称和反对称伸缩振动的吸收峰,证实聚合物中含有五元环状酸酐;而相应的水解度为 60% 的产物 SMA1000P-H60(下文其余类推),在此两处的吸收峰已明显衰弱成平台状,而在 1 734  $\text{cm}^{-1}$  处出现了酯化开环后的羧基特征峰,说明马来酸酐已部分水解。

2.1.2 SMA 及水解产物的  $T_g$  测定 图 2 为 SMA 2000P-H100 样品的 TG-DSC 曲线。其中 DSC 曲线在 130~150 °C 附近有焓变,而对应的 TG 曲线在此温度处并无明显的热失重现象,当温度升到 220 °C 后才开始发生分解,相应的 DSC 曲线也发生剧烈的振荡。分析表明:在 130~150 °C 温度范围内 DSC 曲线所形成的台阶是由玻璃化转变引起的,其中点 140 °C 即为该样品的  $T_g$ 。

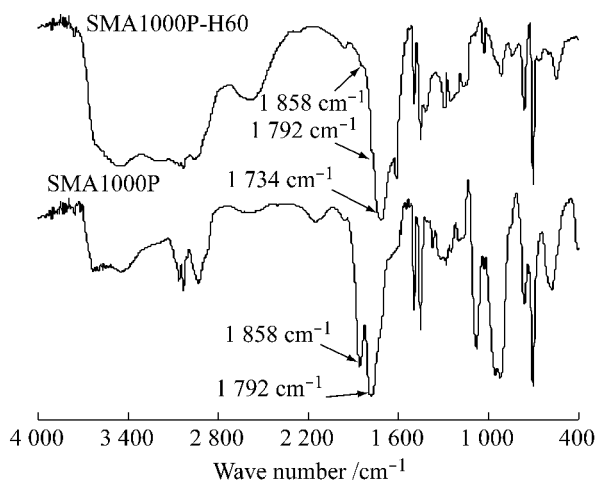


图 1 共聚物 SMA1000P 及其水解产物 SMA1000P-H60 的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of amphiphilic copolymer SMA1000P and hydrolytic product SMA1000P-H60

图 3 为 SMA1000P 及其水解产物的 DSC 曲线,从图中可以看出,DSC 曲线的台阶均出现在 140~190 °C。实验测得 SMA1000P 的  $T_g$  为 151.9 °C,与文献[8]的报道值仅相差 3 °C。

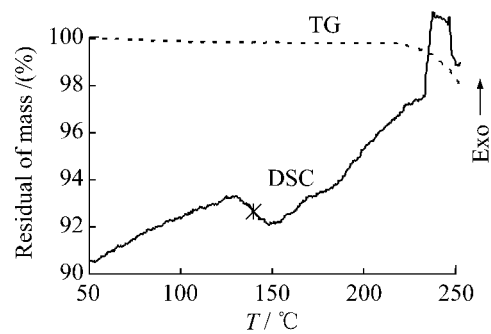


图 2 SMA2000P-H100 的 TG-DSC 曲线  
Fig. 2 TG-DSC curves of SMA2000P-H100

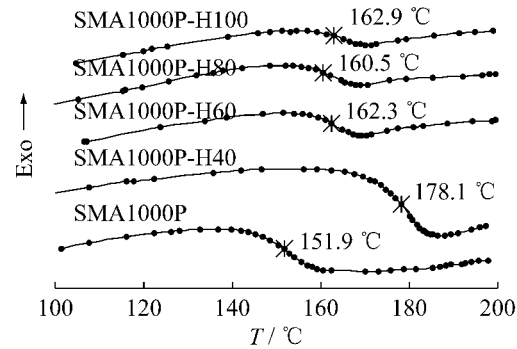


图 3 SMA1000P 及其水解产物的 DSC 曲线  
Fig. 3 DSC curves of SMA1000P and its hydrolysis products

本文对 3 个系列的 SMA 样品进行了水解改性,并得到不同水解度的产物,由分析得到的各样品的结构参数及实验测得的  $T_g$  见表 1。

表 1 HSMA 产物的结构参数和  $T_g$  的实验值与关联值比较  
Table 1 Structure parameters of HSMA and comparison of experimental  $T_g$  data with correlation data

Sample	Structure data					$T_g$ /K		
	$x$	$y$	$z$	$n$	$M^{(1)}$	Exptl	Eq. (4)	Eq. (5)
SMA1000P	1	1	0	12	2426.5	425.1	440.6	431.3
SMA1000P-H40	1	0.6	0.4	12	2512.6	451.2	443.7	438.5
SMA1000P-H60	1	0.4	0.6	12	2555.7	435.5	445.2	438.2
SMA1000P-H80	1	0.2	0.8	12	2598.7	433.7	446.6	435.3
SMA1000P-H100	1	0	1	12	2641.8	436.1	448.0	429.6
SMA2000P-H20	2	0.8	0.2	10	3099.5	405.7	412.7	414.5
SMA2000P-H40	2	0.6	0.4	10	3135.4	414.8	414.1	417.7
SMA2000P-H60	2	0.4	0.6	10	3171.2	411.4	415.4	419.0
SMA2000P-H80	2	0.2	0.8	10	3207.1	406.9	416.7	418.5
SMA2000P-H100	2	0	1	10	3243.0	413.0	418.0	416.3
SMA3000P-H60	3	0.4	0.6	10	4212.7	435.7	404.7	410.8
SMA3000P-H80	3	0.2	0.8	10	4248.6	414.5	405.8	411.3
SMA3000P-H100	3	0	1	10	4284.5	412.3	406.8	410.7
$\overline{\Delta}^{(2)} =$							9.5	7.3

1)  $M = (104.15x + 98.06y + 160.0z)n$ ; 2)  $\overline{\Delta} = \sum |T_{g, \text{exptl}} - T_{g, \text{cal}}| / N$

2.2 数据处理

大量的研究表明 SMA 的  $T_g$  与分子中顺酐质量分数的关系为近似线性的关系<sup>[7]</sup>,可以  $T_g = a + bw_{\text{MA}}$  表达,其中  $w_{\text{MA}}$  为顺酐的质量分数,系数  $a$ 、 $b$  因各研究者实验测定方法和样品分子量不同而数值各不相同。

对于聚合物来说,其  $T_g$  与  $M_n$  的关系可由 Fox-Flory 公式<sup>[9]</sup>表达:

$$T_g = T_g^\infty - K_g/M_n \tag{1}$$

式中  $T_g^\infty$  为  $M_n$  为无穷大时的  $T_g$  值,  $K_g$  是一个表示高分子链末端基团过剩自由体积的常数,虽然 SMA 分子中苯乙烯链段和马来酸酐链段的比例可有很大差别,但其端基相同时(一般多以异丙基苯为封端基),可假定 SMA 及其水解产物的  $K_g$  为一恒定值。

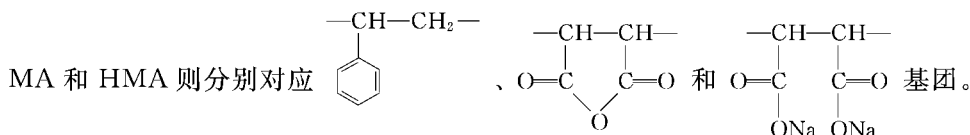
SMA 及其水解产物的  $T_g^\infty$  是一个与其组成有关的参数。虽然,从不同的理论出发,已提出了大量的理

论模型来解释共聚物的  $T_g$  与其组成间的关系<sup>[10]</sup>,但目前多采用 Fox 方程<sup>[11]</sup>和 Gorden-Taylor 方程<sup>[12]</sup>。Couchman 曾提出多个用于多元共混物和二元共聚物的  $T_g$  计算方程<sup>[13-15]</sup>,其多元混合方程<sup>[13]</sup>与 Fox 方程和 Gorden-Taylor 方程一样,只能描述  $T_g$  随组成单调变化的情况;而其二元共聚物的  $T_g$  计算方程<sup>[14]</sup>虽能描述出现极值的多种曲线形状,但无法用于计算如 HSMA 这样的多组分聚合物。因此,本文尝试用两种方法来关联计算 SMA 及 HSMA 的  $T_g^\infty$  与组成和  $M_n$  的关系。

一是采用线性加和的基团贡献法。Van Krevelen 和 Hoftyzer 于 1975 年提出的关于  $T_g$  估算的基团贡献法<sup>[16]</sup>,针对本文所研究的对象,有:

$$T_g^\infty = \frac{Y_g}{M} = \frac{\sum n_i Y_{g,i}}{n_i M_i} = \frac{n_{ST} Y_{g,ST} + n_{MA} Y_{g,MA} + n_{HMA} Y_{g,HMA}}{n_{ST} M_{ST} + n_{MA} M_{MA} + n_{HMA} M_{HMA}} \quad (2)$$

其中  $n_i$  和  $Y_{g,i}$  分别为  $i$  基团的数目(物质的量)和对  $T_g$  的贡献值,  $M_i$  为  $i$  基团的相对分子质量,下标 ST、



二是结合文献<sup>[13]</sup>和<sup>[15]</sup>的处理方法,采用下列方程关联和计算:

$$T_g^\infty = \frac{x_1 \Delta C_{p,1} T_{g,1} + x_2 \Delta C_{p,2} T_{g,2} + x_3 \Delta C_{p,3} T_{g,3}}{x_1 \Delta C_{p,1} + x_2 \Delta C_{p,2} + x_3 \Delta C_{p,3}} + g x_1 x_2 x_3 = \frac{x_1 T_{g,1} + x_2 k_{12} T_{g,2} + x_3 k_{13} T_{g,3}}{x_1 + x_2 k_{12} + x_3 k_{13}} + g x_1 x_2 x_3 \quad (3)$$

式中:  $k_{ij} = \Delta C_{p,i} / \Delta C_{p,j}$ ,  $x_i$  为  $i$  基团的摩尔分数。

将式(2)和(3)分别与式(1)结合,采用 MatLab 7.0 中的高斯-牛顿迭代法,由 SMA 系列产品的  $T_g$  文献报道数值<sup>[8,17-21]</sup>和 HSMA 的实验值,可得到两个 SMA 及 HSMA 的  $T_g$  与其组成和  $M_n$  的关联式:

$$T_g = \frac{38\,749 n_{ST} + 59\,489 n_{MA} + 69\,028 n_{HMA}}{104.15 n_{ST} + 98.06 n_{MA} + 116.0 n_{HMA}} - \frac{109\,744}{M_n} \quad (4)$$

$$T_g = \frac{372 x_{ST} + 727.57 x_{MA} + 1\,368.48 x_{HMA}}{x_{ST} + 1.318\,3 x_{MA} + 2.710\,4 x_{HMA}} + 282.42 x_{ST} x_{MA} x_{HMA} - \frac{104\,410}{M_n} \quad (5)$$

式中:  $x_{ST}$ 、 $x_{MA}$  和  $x_{HMA}$  分别是聚合物链段中相应基团的摩尔分数。

2.2.1 SMA 的拟合结果 表 2 是 22 个不同结构参数的 SMA 按方程(4)和(5)关联得到的  $T_g$  计算值与实验值的比较,两个方程的计算结果相差不大,拟合的相关系数  $R$  分别为 0.999 和 0.965,平均绝对误差分别为 7.1 K 和 6.5 K。这是由于目前市场上的 SMA 样品中,马来酸酐的摩尔分数均小于或等于 0.5 ( $x_{HMA} = 0$ ),在此范围内  $T_g^\infty$  随马来酸酐比例的增加是单调上升的,故式(5)与线性关系的式(4)差别不大。

2.2.2 SMA 水解产物的拟合结果 方程(4)、(5)对 HSMA 的  $T_g$  拟合结果见表 1,拟合的相关系数  $R$  分别为 0.988 和 0.952,平均绝对误差分别为 9.5 K 和 7.3 K(SMA1000P 样品除外)。

图 4 为 SMA1000P 和 SMA2000P 系列水解产物的  $T_g$  随水解度的变化关系,从图中可以看出,随水解度的增加,  $T_g$  实验值增大,会出现一个极大值。虽然以基团贡献法处理的线性方程(4)总体的误差与方程(5)的结果相当,但无法描述出现极大值的趋势。而方程(5)则可予以描述,这是由于该方程引入了相互作用校正项( $g x_{ST} x_{MA} x_{HMA}$ ),与 Kwei 方程<sup>[22]</sup>一样,  $g$  反映了链段中各基团间“对比交换能”的差异。

从方程(4)和(5)的关联中,可求得  $Y_{g,MA} = 59\,489$ ,  $Y_{g,HMA} = 69\,028$ ,以及方程相对应的  $T_{g,MA}$  和  $T_{g,HMA}$ 。但由于目前尚无较高分子量的聚马来酸酐和水解聚马来酸酐的  $T_g$  实验数据报道,故所求得的  $T_{g,MA}$  和  $T_{g,HMA}$  仅为虚拟的数值。但在目前的应用中,因 MA 及 HMA 的摩尔分数均不超过 0.5,故  $T_{g,MA}$  和  $T_{g,HMA}$  的数值对计算结果不会有太大的影响。

2.2.3 方程(4)和(5)的比较 除了方程(4)不能正确描述 HSMA 的  $T_g$  随水解度的变化趋势外,其关联的平均误差也较方程(5)大。图 5 是两方程对 SMA 和 HSMA 关联误差的统计对比。对于 SMA,平均绝对误差小于 5 K 的比例,两方程均为 54.5%;但平均绝对误差小于 8 K 的比例,方程(4)为 68.2%,而方程(5)为 86.4%。而对 HSMA,平均绝对误差小于 5 K 的比例,分别为 16.7%和 50%;平均绝对误差小于 8 K 的比例,则分别为 50%和 66.7%。因此,方程(5)明显地优于方程(4),更适用于估算 SMA 及 HSMA 的  $T_g$ 。

表 2 不同结构 SMA 的  $T_g$  关联结果与实验值的比较

Table 2 Comparison experimental  $T_g$  data with correlation data for different structure of SMA

Sample	Structure data					$T_g/K$			Data source
	$x$	$y$	$n$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Exptl.	Eq. (4)	Eq. (5)	
SMA1000P	1	1	12	2.0	5.5	428.2	440.6	431.3	[8]
SMA2000P	2	1	10	3.0	7.5	408.2	411.3	409.4	[8]
SMA3000P	3	1	10	3.8	9.5	398.2	401.4	401.5	[8]
SMA2021	2	1	40	12.0	21.0	428.2	438.2	435.0	[8]
SMA3024	3	1	25	10.0	24.0	414.2	417.4	416.8	[8]
SMA EF40	4	1	8	4.5	10.5	388.2	390.1	391.3	[8]
SMA EF60	6	1	8	5.5	11.5	379.2	384.9	386.4	[8]
SMA EF80	8	1	8	7.5	14.4	377.2	382.0	383.5	[8]
SMA216	5	1	205	126.9		401.1	408.4	408.8	[17]
Dylark 232	10.83	1	98	120.0		390.2	389.9	390.7	[18]
Dylark 332	5.78	1	129	90.0		401.2	403.7	404.3	[18]
Arco SMA-12	7.47	1	52	46.0	89.0	391.0	395.9	396.7	[19]
Arco SMA-15	6	1	53	38.0	73.0	403.0	401.0	401.7	[19]
Arco SMA-25	3	1	67	27.0	52.0	426.0	424.1	423.2	[19]
Arco SMA-31	2.24	1	85	28.0	54.0	439.0	437.6	435.0	[19]
Arco SMA-35	1.88	1	102	30.0	58.0	449.0	446.7	442.7	[19]
SMA1	16	1	2	3.5		387.0	354.0	356.2	[20]
SMA2	3	1	9	3.5		410.0	398.4	398.7	[20]
SMA3	2	1	12	3.5		409.0	417.3	412.5	[20]
SMA4	1.2	1	16	3.5		432.0	444.4	437.0	[20]
SMA-50	1	1	1000	202.8	219.0	480.2	485.3	473.8	[21]
SMA-28	2.6	1	433	158.3	209.0	452.2	433.7	431.9	[21]
$\bar{\Delta} =$							7.1	6.5	

Experimental  $T_g$  data and structure parameters are from the references

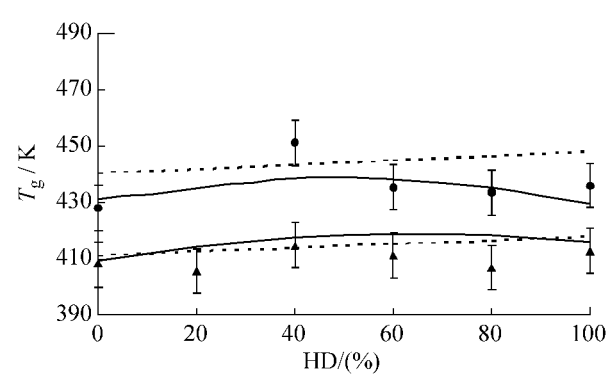


图 4 水解 SMA1000P 和 SMA2000P 系列的  $T_g$  与水解度的关系

Fig. 4 Relationships between  $T_g$  and hydrolytic degree of SMA1000P and SMA2000P series

- —Experimental  $T_g$  of HSMA1000P series;
- ▲ —Experimental  $T_g$  of HSMA2000P series;
- —Calculated by Eq.(4);
- —Calculated by Eq.(5)

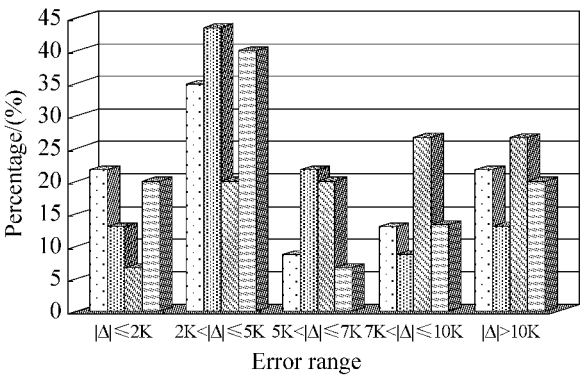


图 5 方程(4)和(5)的关联误差比较

Fig. 5 Comparison of error between equation (4) and (5)

- —Eq.(4) for SMA; ▨ —Eq.(5) for SMA;
- —Eq.(4) for HSMA; ▩ —Eq.(5) for HSMA

### 3 结 论

(1) 对 SMA 进行了水解改性,并采用示差扫描量热法测定了其玻璃化转变温度。

(2) 对 Couchman 的多元共混物  $T_g$  计算方程进行了改进,引入了相互作用项,可以关联共混物或共聚物的  $T_g$  随组成变化出现极值的曲线。

(3) 采用基团贡献法和改进的 Couchman 方程,对 SMA 及 HSMA 的  $T_g$  与其结构参数间的定量关系进行了研究,得到了两个  $T_g$  的估算方程。从关联的误差分析,由改进的 Couchman 方程得到的方程(5)不仅能正确描述 HSMA 的  $T_g$  随水解度的变化趋势,且误差明显地优于方程(4)。该方程可对 SMA 及其系列产品的开发和应用起到一定的指导作用。

#### 参考文献:

- [1] 曹守香,唐建国,王瑶. 高聚物中的多面手-聚苯乙烯-马来酸酐(SMA)[J]. 中国材料科技与设备,2006(3): 112-116.
- [2] 高娜,黄发荣. 苯乙烯-马来酸酐共聚物的生物降解性研究[J]. 功能高分子学报,2004,17(2): 267-271.
- [3] Simonsen J, Jacobson R, Rowell R. Wood fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers [C]//The fourth international conference on woodfiber-plastic composites. Madison, WI:Forest products society,1997, 215-220.
- [4] 田安丽,蔡玉青,房宽峻,等. SMA 共聚物的合成及对超细颜料水性体系的分散作用[J]. 高分子材料科学与工程,2005, 21(6): 102-105.
- [5] 张国运. SMA 型表面施胶剂的制备与应用[J]. 造纸化学品,2005,17(3): 30-32.
- [6] Soe W J, Ming W, Klumperman B, *et al.* Surfactant-free artificial latexes from modified styrene-maleic anhydride (SMA) copolymers [J]. Polymer, 2006, 47(22):7621-7627.
- [7] 石正金,王荣伟,陈智强,等. 高分子量苯乙烯-马来酸酐共聚物[J]. 上海化工,2001(15):18-22.
- [8] Sartomer Co. Ltd. SMA Multi-Functional Resins. <http://www.sartomer.com/TechLit/3100.pdf>.
- [9] Fox T G, Flory F J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene; I. Influence of molecular weight [J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21:581-591.
- [10] 关岚,黄定海,盛京. 聚合物溶液体系玻璃化转变温度与组成之间的关系[J]. 高分子通报,2007(11):53-59.
- [11] Fox T G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system [J]. Bulletin of the American Physics Society, 1956, 1(2):123-135.
- [12] Gordon M, Taylor J S. Ideal *co*-polymers and the second order transitions of synthetic rubbers; I. Non-crystalline *co*-polymers[J]. Journal of Applied Chemistry, 1952, 2:493-500.
- [13] Couchman P R. Compositional variation of glass-transition temperatures; 2. Application of the thermodynamic theory to compatible polymer blends [J]. Macromolecules, 1978, 11(6):1156-1161.
- [14] Couchman P R. Compositional variation of glass-transition temperatures; 7. Copolymers [J]. Macromolecules, 1982, 15(3):770-773.
- [15] Couchman P R. Interaction strength, nonrandom mixing, and the compositional variation of glass transition temperatures [J]. Macromolecules, 1991, 24(21):5772-5774.
- [16] Van Krevelen D W. Properties of polymers; Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions [M]. Netherlands: Elsevier Science Publishers B. V., 1992: 132-150.
- [17] Liu Heyang, Cao Kun, Yao Zhen, *et al.* Variations of the glass-transition temperature in the imidization of poly(styrene-*co*-maleic anhydride)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007,104(4):2418-2422.
- [18] Stretz H A, Paul D R. Properties and morphology of nanocomposites based on styrenic polymers; Part II. Effects of maleic anhydride units [J]. Polymer, 2006, 47(26):8527-8535.
- [19] Kilburn D, Dlubek G, Pionteck J, *et al.* Microstructure of free volume in SMA copolymers; I. Free volume from Simha-Somcynsky analysis of PVT experiments [J]. Polymer, 2005, 46(3):859-868.
- [20] Cameron N R, Cowie J M G, Ferguson R, *et al.* Enthalpy relaxation of styrene-maleic anhydride (SMA) copolymers; Part 1. Single component systems [J]. Polymer, 2000, 41(19):7255-7262.
- [21] Nabila Haddadine-rahmoun, Farouk Amrani, Valeria Arrighi, *et al.* Interpolymer complexation in hydrolysed poly(styrene-*co*-maleicanhydride)/poly(styrene-*co*-4-vinylpyridine)[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(3):821-831.
- [22] Kwei T K. The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1984, 22(6): 307-313.