

综 述

抗冲级 SMA 树脂的合成及研究进展

夏燕敏, 陈德铨

(上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 从脆性树脂的增韧机理出发, 讨论了影响增韧 SMA 抗冲性能的主要工艺因素, 比较了制备抗冲级 SMA 的近期研究的本体法、溶液法和拟本体法工艺特点, 预期综合性能优良的抗冲级 SMA 材料有良好的应用前景。

关键词: 苯乙烯-马来酸酐共聚物; 增韧; 抗冲

引言

将苯乙烯和马来酸酐(MA)进行无规共聚, 诞生了一种性能优良的塑料——SMA, 国外于20世纪70年代商品化。它既保持了苯乙烯树脂良好的加工性能, 又具有较高的耐热性和相容性, 通常用于通用塑料的耐热和加工改性^[1]。

二元 SMA 的致命弱点是脆性, 若在其分子体系中引入弹性体制得抗冲级 SMA 则可作为结构材料使用, 这种抗冲级 SMA 树脂克服了二元 SMA 的脆性, 同时保持了良好的耐热性、加工性、与玻纤的亲及马来酸酐特有的反应性能, 并且其机械性能和热性能达到或相当于耐热 ABS 树脂, 具有良好的市场前景。目前国外抗冲级 SMA 商品主要有 NOVA 化学公司的 Dylark 系列和 BAYER 公司的 Cadon 系列。各种牌号抗冲级 SMA 的性能指标如表 1 所示。

表 1 抗冲级 SMA 的主要性能指标

牌号	Dylark(NOVA)					Cadon(BAYER)			
	238	240	250	378	480	127	140	160	152
拉伸强度(断裂) Mpa	44.1	32.8	33.7	32.4	39.3	34.0	40.0	37.9	27.6
弯曲模量 Mpa	3372	2099	2517	2441	2818	2340	2689	2414	2138
100d 冲击强度 $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	16	135	187	155	101	210	128	267	134
DTUL(264psi) $^{\circ}\text{C}$	95.5	98	89.4	96.1	98.3	112	118	102	104
Vicat 耐热 $^{\circ}\text{C}$	118	114	116	127	131	131	137	120	126

Dylark 树脂主要用于汽车内部构件, 如仪表板骨架、内衬、手套箱等, 其中北美超过三分之二的汽车仪表板都采用了玻纤增强的抗冲级 SMA, 在全球约占 40% 份额; Cadon 树脂是进一步用甲基丙烯酸甲酯改性的抗冲级 SMA, 主要用于工业用机器和仪表的部件。

抗冲级 SMA 树脂的增韧方法主要通过机械共混法和接枝共聚法, 机械共混法工艺简单, 但产品的综合性能难以得到较大提高, 并且可能在二次加工时导致性能下降; 共聚法由于其接枝物可以

作者简介: 夏燕敏(1967—), 女, 上海市人, 1989年毕业于浙江大学高分子化工专业, 高级工程师, 主要从事苯乙烯系列树脂的合成及加工。

使转相后形成的橡胶颗粒得以稳定,对粒子形态极为有利,抗冲性能明显提高。显然,接枝共聚法优于机械共混法,已成为高抗冲树脂的主导生产工艺,国外抗冲级 SMA 商品也是采取了接枝共聚法工艺制得的。

抗冲级 SMA 的耐热性主要由基体树脂的 MA 含量所决定,其抗冲性能的影响因素则比较复杂。本文将从介绍 SMA 增韧机理入手,重点分析影响增韧 SMA 抗冲性能的诸多因素,并对国外制备抗冲 SMA 的本体法和溶液法两类工艺加以比较阐述。

1 SMA 增韧机理

增韧机理的区分很大程度上依赖于基体树脂的性质,因此确定 SMA 树脂的性质对于研究其增韧机理很有必要。

Wu^[2,3] 于上世纪 80 年代开始用定量的公式来研究增韧机理,从高分子链结构出发引入了两个分子结构参数——链缠结密度 ν_e 与链特征比 C_∞ ,并给出了两者之间的定量关系:

$$\nu_e = \rho_a / (3M_0 C_\infty^2) \quad (1)$$

式中 ρ_a 为无定型物质的密度, M_0 为统计单元的平均相对分子量。

Wu 根据计算结果将热塑性聚合物基体分成脆性基体和准韧性基体两大类:其中当 $\nu_e < 0.15 \text{ mmol/cm}^3$ 和 $C_\infty > 7.5$ 时,基体为脆性基体,冲击断裂行为以银纹为主,典型的例子是 PS、SAN 和 PMMA 等。Dhamarajan 等人^[4] 根据 Wu 的理论,计算出了 MA 含量为 14%(wt) 的 SMA 的 ν_e 为 0.038 mmol/cm^3 ,由此可推断增韧 SMA 的基体材料——SMA 二元共聚物,与高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)中的基体材料聚苯乙烯(PS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)类似,同属于脆性材料。由于有关弹性体增韧 SMA 的原理和方法的文献报道很少,因此借鉴 HIPS 和 ABS 的增韧机理对增韧 SMA 研究工作能提供有用的帮助。

HIPS 的增韧机理经过几十年的研究,目前已从定性解释向分类化、模型化、定量化发展,并被广泛地应用于其它塑料品种,但被人们较普遍接受的增韧理论仍是银纹-剪切带理论,该理论是 Bucknall 等人^[5] 提出的。SMA 与 PS、SAN 等同属于脆性基体,因此它们有着相似的增韧机理,其冲击断裂行为也是以银纹为主。在观察抗冲级 SMA 拉伸样条的断裂时只有应力发白而无明显成颈现象也可说明这点。其中胶粒的作用不仅作为微小银纹的引发剂,而且作为银纹生长的终止剂。从本体法合成工艺讲,本体法 ABS 采用顺丁橡胶与苯乙烯、丙烯腈单体进行共聚,与增韧 SMA 工艺中采用顺丁橡胶与苯乙烯、马来酸酐单体进行共聚更为接近。

2 影响橡胶增韧 SMA 冲击强度的因素

与其它脆性基体的增韧一样,影响抗冲级 SMA 冲击强度的因素主要包括基体 SMA 树脂的特征、橡胶相的影响以及相转变等方面。

2.1 基体树脂的影响

对于接枝共聚的橡胶增韧 SMA 来说,其连续相即基体 SMA 的化学结构及特性对树脂的抗冲性能有一定的影响,SMA 分子中 MA 含量对增韧效果有较大影响。Kim 等人^[6] 在研究用 SAN 接枝的橡胶增韧 SMA 时发现,SMA 中含有 14%~17% 的 MA 时增韧效果最好;上海交大张金根等人^[7] 用甲苯作溶剂进行橡胶增韧 SMA 共聚的研究时发现,MA 含量为 10%(wt) 时,缺口、无缺口冲击性能关系有一个峰值。一般来讲,确定合适的 MA 含量尚需根据材料应用时的耐热要求而定。基体

的分子量对增韧 SMA 的抗冲性能有一定的影响,但用增加基体分子量的办法提高韧性,因效果甚微,同时分子量太大时加工性能下降,对产品的综合性能也不利;但过低的分子量又会影响抗冲性能,因此基体分子量有一个合适的范围。

2.2 橡胶相的影响

2.2.1 橡胶品种的影响 HIPS 和本体法 ABS 生产中主要采用顺丁胶作为增韧用胶。一般而言,橡胶相的玻璃化温度 T_g 越低,增韧效果越好。因此从弹性体和耐低温性来讲,高顺式聚丁二烯(PB)制备的 HIPS 要优于低顺 PB 的;但从 PB 的分子结构考虑,低顺式 PB 的 1,2-结构含量较高,有利于接枝共聚合,接枝率较高,对提高两相间的结合能有利,进而提高抗冲性能^[8]。有时为综合二者优点,经常采用高顺和低顺 PB 的混合胶作为增韧胶。另外,橡胶的溶液性质和分子量及其分布等也是增韧用胶必须考虑的问题^[9]。

增韧 SMA 的接枝聚合,专利介绍可采用的弹性体种类较多,如特种丁苯胶乳^[10]、ABS^[11]、丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)或 MBS 与 PB 的复合胶^[12]、顺丁橡胶与层状的丁苯胶的复合胶^[13]等;ARCO 公司^[14]采用富含苯乙烯的橡胶与富含丁二烯的橡胶构成混合胶,可以将体系在 45%固含率时的粘度从 17.4Pa·s 降至 4.87Pa·s。为了得到较高的抗冲性能,上述专利中采用了比较特殊的弹性体作为增韧材料,但其制备比较复杂,价格较高,或在加入方式上有特殊要求,导致工艺复杂、成本高,不宜作为实际大生产应用。Dylark 作为最早工业化的抗冲击 SMA 产品,多数牌号(如 Dylark 250、600、700)采用的是丁苯胶^[15],但也有些牌号(如 Dylark 350)用聚丁二烯作为增韧用胶^[4]。

2.2.2 橡胶含量的影响 增韧树脂中橡胶含量增加时,银纹的引发、支化及终止速率增加,冲击强度随之提高。但拉伸、弯曲以及表面硬度等性能下降,并且材料的加工性能变坏,所以合适的橡胶用量是根据各种因素的综合平衡来决定的^[16]。例如制备 HIPS 中橡胶含量在 6%~8%时,随着橡胶含量的增加,冲击强度显著提高;超过 8%,冲击强度提高缓慢^[17]。抗冲级 SMA 在与 HIPS 一样采用顺丁胶进行增韧时,橡胶用量应稍高些,一般在 9%~11%范围内,这是由于基体树脂 SMA 的脆性比 PS 大。

2.2.3 橡胶粒径的影响 通常认为橡胶粒径和分布是影响抗冲性能的关键因素。橡胶粒径大小有一临界值和一最佳值。橡胶粒径必须大于临界值才有增韧效果,在最佳值附近时,才能获得最大的冲击强度。不同品种增韧产品,该最佳值不尽相同,这主要取决于基体树脂的特性。根据增韧机理,基体树脂越脆,被诱发的银纹越厚,为达到增韧效果所需的橡胶最小粒径就越大。大粒径的橡胶颗粒对诱发银纹有利,小粒径颗粒对诱发剪切带较为有利,适合增韧较韧的基体。Cigna 等人^[18]的研究结果表明,对应于 PS、SAN、PMMA 的最佳粒径分别为 2.5 μ m、0.75 $\pm$ 0.15 μ m、0.25 $\pm$ 0.15 μ m。Dharmarajan 等人^[4]根据 Wu 的理论,推算出增韧 SMA 的优化粒径为 1~2.5 μ m,如图 1 所示。

当使用特殊工艺,如采用双官能团引发剂、复合胶、调聚剂,或补加橡胶等,可形成橡胶粒径呈双峰分布,产生协同效应,使银纹和剪切带同时起作用,除了改进冲击性能外还能改进加工性能和表面光泽度。近年来此法已在 ABS 的生产中普遍采用^[19]。作者认为对制造抗冲级 SMA 时,有一定参考价值。

图 2 是 ABS(乳液法和本体法)、HIPS、抗冲级 SMA(丁苯胶增韧)的电镜剖析。

从图 2 可以看出,对于 ABS 来说,采用不同的工艺及相对应的不同的胶种(乳液法对应丁苯胶乳、本体法对应顺丁胶),优选的粒径不同,本体法要大于乳液法的粒径(图 2 中的 a、b);在采用顺丁胶进行增韧时,HIPS 的粒径要大于 ABS 的(图 2 中 b、c),这与 Dharmarajan 的计算结果一致;将丁

苯胶作为增韧用胶时,抗冲级 SMA 的橡胶粒径则比用顺丁胶估算出来的要小。因此优化的粒径也只是相对于同一胶种、同一工艺而言,胶种不同、工艺不同时,粒径不具可比性。

2.2.4 橡胶与基体树脂相容性的影响 橡胶粒子与塑料基体间达到一定的粘接强度是橡胶增韧体系获得高冲击性能的前提。相容性好坏是影响橡胶在基体内分散程度和分散状态以及两相界面粘接强度的决定因素。相容性太差时,两相粘合力不足;相容性太好时,橡胶颗粒太小,甚至形成均相体系,也不会产生很好的增韧效果^[20]。以往的 HIPS 一般采用丁苯胶或顺丁橡胶,因为它们与聚苯乙烯具有最适宜的混溶性,两相的溶解度参数值接近,但又有一较小的差值,见表 2 1。SMA 的溶解度参数随 MAH 含量的不同而不同,见表 2.2。

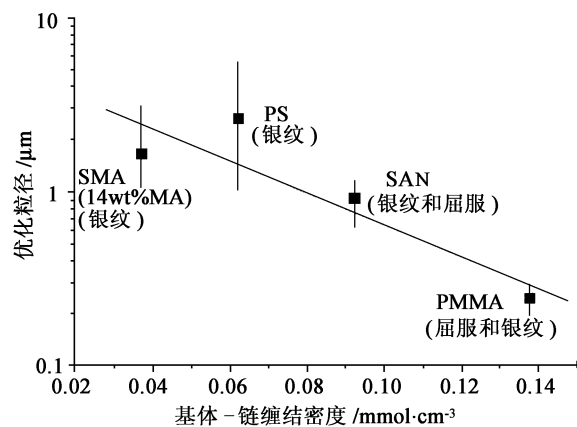


图 1 SMA 和其它脆性聚合物的链缠结密度
所对优化的橡胶粒径^[4]

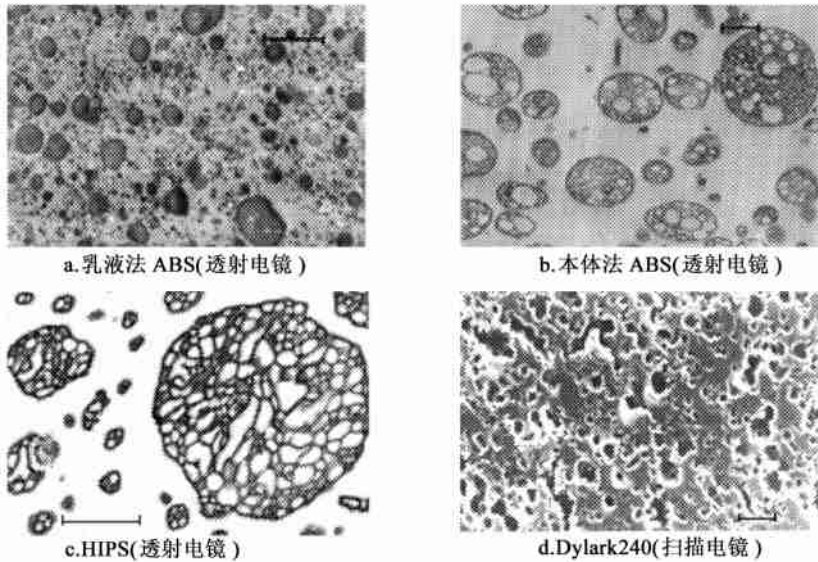


图 2 几种增韧塑料的 SEM 图(图中标尺均为 1μm)

从表中看出,随着 SMA 中 MA % 的增加,与橡胶的溶解度参数差值增大,这意味着两相相容性变差,抗冲性能下降。

2.2.5 胶粒内树脂包容物的影响 橡胶颗粒内树脂包容物可使橡胶相的有效体积增加,因而可在有限的橡胶用量下达到较高的冲击强度;另一方面,内包容可使粒子间距减小,粒子间相互作用产生协同效应^[21]。但包容物过多,使橡胶模量增大得过大以至接近树脂的模量时,就会失去引发和终止银纹的能力,起不到增韧的作用^[21]。橡胶相的内包藏物主要形成于转相过程中。相体积分数表示了橡胶颗粒的内包藏多少,真实接枝率与表观接枝率的差别就是前者代表了无内包藏的纯净

橡胶的接枝率^[23]。

表 2.1 溶解度参数 δ (J^{0.5}/cm^{1.5})

橡胶		苯乙烯	
丁苯胶	顺丁胶	单体	聚合物
16.6~17.8	16.6~17.6	17.7	17.8~18.6

表 2.2 溶解度参数 δ (J^{0.5}/cm^{1.5})

SMA						
MAH/%	0	5	18	25	33	50
δ	18.8	19.1	19.9	20.2	20.3	21.1

2.2.6 橡胶交联度的影响 HIPS 的生产在很高的转化率下(> 98%) 交联变得显著起来, 因此在生产装置上, 关键在于控制树脂脱挥时的温度和树脂在闪蒸舱中的停留时间来确保合适的交联度^[24]。交联程度过大, 橡胶相模量过高, 会失去橡胶的特性, 难以发挥增韧作用; 交联程度过小, 加工时受剪切作用的条件下橡胶颗粒容易变形破碎, 这也不利于提高橡胶相的增韧效能^[20]。通常用溶胀指数 SI 表示交联度。国外 HIPS 的质量指标中对 SI 值都有规定^[25], 在本体法 ABS 的生产中也比较强调这点^[26]。因此在抗冲级 SMA 的制备过程中也应考虑到交联的影响, 同样是在树脂脱挥时通过调节工艺条件加以控制^[27]。

2.3 相转变

相转变过程是指两相或多相高分子溶液或熔体在聚合过程中因体积分率的变化而导致的分散相与连续相介质互换的现象。决定树脂抗冲性能的主要因素如橡胶粒径及分布、橡胶粒子内包藏物的多少等大都形成于相转变过程中^[28]。一般认为相转变是一个热力学过程, 但在满足热力学条件下具有动力学性质。发生相转变的必要条件有二条, 一是塑料相与橡胶相有效体积比达到一定值, 即达到一定的固含量或转化率; 二是有足够的剪切强度和混合能力。

剪切强度用转速来体现时就是转速有个临界值, 必须大于该值才能实现相转变, 但过大的转速又会使粒径变得过小, 并将内包藏物带出。因此转速有一个合适的范围^[29]。剪切强度和混合能力还与搅拌桨的形式有关, Freeguard^[31] 认为, 锚式和螺带式搅拌对于转相较为有利。另外, 两相的粘度及粘度比对相转变也有很大影响, 在 HIPS 的生产中通常加入调聚剂或矿物油等来改变 PS 相的粘度以控制橡胶粒径的大小^[30]。

相转变过程的研究, 可以通过相差显微镜来直观观察, 也可通过体系的粘度、橡胶粒子粒径、折光指数、接枝率等物理性质的变化来观察^[32]。另外, 通过样品在丁酮中的溶解情况, 也可作出初步判断, 相反转前的聚合体系呈橡胶相的特性而不能溶于丁酮, 相反转后的聚合物则可以在丁酮中分散。相转变过程同样是橡胶增韧 SMA 树脂合成过程中重要的影响因素, 但是正如诸多工艺条件会对 HIPS 的转相产生影响一样, 对于不同的聚合体系, 如橡胶或是 MAH 含量不同, 聚合温度、溶剂含量不同等, 都会有不同的相反转特征。

3 抗冲级 SMA 的制备工艺

抗冲级 SMA 的制备工艺有本体法, 溶液法, 反应挤出法。反应挤出法的专利很少, 较有代表性

的是日本标准油化学^[31]介绍的用反应型双螺杆挤出机进行含丙烯腈的三元 SMA 的橡胶增韧,反应区温度 149~210℃,停留时间短,产物含胶及 MA 均高,性能优越。但如此工艺难以进行大规模的生产。以下重点介绍本体法和溶液法的制备工艺。

3.1 本体法工艺

本体法具有产品纯净、后处理简单的特点,因此 PS 系列大都采用此方法,如 PS、SAN、HIPS 等,ABS 生产也有这种趋势。但本体法反应体系高粘度的特点,对反应器的传热、传质都有极高的要求。在本体法 SMA 制备中,由于 MA 的溶解度问题,产品中的 MA 含量都不高,耐热性难以得到较大幅度提高。若想产品中的橡胶含量和 MA 含量都较高,只有采用降低最终转化率的办法,最终使生产效率受到限制。例如日本 Nippon 油脂株式会社^[34]采用本体聚合的方法,在 115℃下向橡胶的 St 溶液补加 MA/引发剂过氧化二异丙苯(BPO)的 St 溶液,并且转相后的 MA 补加浓度高于转相前的,反应进行 6h,最终固含量只有 34.9%。

采用本体法工艺制造抗冲级 SMA 专利不多。日本 Daicel 化学工业公司^[13]采用双釜串联,MA 由两釜分别加入,首釜加入丁二烯橡胶,二釜添加层状的丁苯胶(SB),最终产品含胶 14.1%、MA 6.7%,Izod 抗冲性能 13kg·cm/cm,热变形温度(HDT)99℃;美国 ARCO 公司列举了两种工艺来进行本体聚合。一种是采用复合胶作增韧体,可显著降低体系的操作粘度,并提高冲击强度^[14]。还有一种是用丁苯胶作为增韧用胶,引入少量甲基苯乙烯,据称可以提高接枝效率和抗冲性能^[35]。

3.2 溶液法工艺

溶液法具有反应平稳的特点,体系的传热传质较易控制,但在后处理过程中由于要将溶剂进行分离,因此整个过程稍显复杂。但对于抗冲级 SMA 的制备来说,极性溶剂的加入,不仅可以增加 MA 及聚合物的溶解度并降低体系粘度,对于接枝、转相也有一定帮助。

溶液法制备抗冲级 SMA 的专利报道较多,日本合成橡胶有限公司^[10]、日本电器化学工业公司^[36]、日本 Toray 石化公司^[11]、日本标准油公司^[37]等都发表了用溶液法制备抗冲级 SMA 的专利,有的采用了特殊增韧用胶、有的添加第三单体、有的进一步酰亚胺化。

其中较有代表性的是 DOW 公司的专利^[38],该专利已被斯坦福研究机构作为技术经济评价分析依据,其中实施例 4 采用了三釜串联的工艺,首釜加入丁苯胶,MA 和过氧化月桂酰(LPO)分别随溶剂丁酮(MEK)加入。各釜的工艺参数如表 3 所示。

表 3 三釜串联工艺参数

	第一釜	第二釜	第三釜
体积/L	3.2	3.2	6.4
反应温度/℃	74.0	83.3	119.5
搅拌转速/rpm	250	125	25
停留时间/h	7.74	5.91	9.85
进料量及组成	a. 71.4St, 16.8SB, 11.6MEK, 352.6g/h b. 89.7MEK, 10MA, 0.3LPO, 40g/h	69.5MEK, 30MA, 0.5IPO, 122g/h	72.75MEK, 25MA, 0.45LPO, 102.4g/h
固含量/%	18.8	48.0	55.6

据称用该工艺制备的抗冲级 SMA 中含 MA19.3%,PB17.3%,拉伸强度为 42.8MPa,抗冲强度为 126.8J/m,热变形可达 152℃。

作者认为,本体法和溶液法固然有其各自的优点,但对于抗冲级 SMA 的制备来说都存在一些

缺陷,比如本体法难以得到高 MA 含量的产品,耐热性的优势不能体现;溶液法在后处理方面比较复杂,对环境也可能造成一定的污染。上海石化院和浙江大学在结合以上两种方法的特点基础上,采用了拟本体法,即在反应体系中添加少量酮类溶剂,既可提高产品中的 MA 含量并有助于增韧接枝,又不必在后处理中进行溶剂的分离,目前已完成了抗冲级 SMA 的模式研究,产品性能与国外某些牌号的抗冲级 SMA 和耐热 ABS 相当^[39]。

4 结束语

SMA 树脂自上世纪 70 年代问世以来,每年的增长速度大于通用树脂的增长速度,目前年产量达近 10 万吨,其应用领域也日益拓宽。近年来抗冲级 SMA 已开始打入中国市场,上海通用汽车公司别克车型和上海大众汽车公司帕萨特(B5)的轿车仪表板等使用从 NOVA 公司进口的增强型 SMA 专用料;同时国内家电、电子等行业也为实现产品小型化、薄型化、轻量化对材料提出更加耐热和韧性要求。所以,抗冲级 SMA 也会因其优良的综合性能而得到青睐。

对于国内规模较小产品单一的 PS 装置来讲,特别是具有全混流反应器的,经过简单改造,即可实现抗冲级 SMA 的工业生产。因此,加快抗冲级 SMA 的合成及应用研究,并在现有装置上进行工业化生产,为国内塑料领域增加新品种是完全必要的和可行的。

参考文献:

- [1] 曹鑑,于在璋,李伯耿. 高分子通报,1994,(2): 97.
- [2] Wu S. Polym Eng Sci, 1990,30(13): 753.
- [3] Wu S. J Appl Polym Sci, 1988, 35: 549.
- [4] Dhamarajan D S. Polymer, 1992, 33(18): 3848.
- [5] Bucknall C B, Smith R R. Polymer, 1965, (6): 437.
- [6] Kim J H, Keskkula H, Paul D R, J Appl Polym Sci, 1990 40: 183.
- [7] 张金根,李凌云,朱文炫. 上海交通大学学报,1990,24(2): 81.
- [8] 阎铁良. 合成橡胶工业,1995,18(3): 132.
- [9] 姜连升,黄健. 合成橡胶工业,1994 17(5): 304.
- [10] Abe M. JP, 57031914. 1982.
- [11] Fukumoto T. JP, 59140212. 1984.
- [12] Eiichi T. US, 4732924. 1986.
- [13] Tanaka K. JP, 60031514. 1985.
- [14] Lordi F E US, 4486570. 1983; CA1197939. 1984.
- [15] Weemes D A, Seymour R W. US, 4582876. 1984.
- [16] 彭静,乔金梁,魏根栓. 高分子通报,2001,(5): 13.
- [17] 郭卫红,唐颂超,徐种德. 化工生产与技术,1999,(1): 13.
- [18] Cigna G, Lomellini P, Merlotti M. J Appl Polym Sci, 1989,37: 1527.
- [19] 林兴旺,陈德铨. 合成树脂及塑料 2000,17(3): 40.
- [20] 吴培熙,张留城. 聚合物共混改性. 中国轻工业出版社,1996.
- [21] Cigna G, Materrese S, Biglione G F. J Appl Polym Sci, 1976, 20(8): 2285.
- [22] Bucknall C B. Macromol Rev, 1973, (7): 1.
- [23] 黄秀云,江明. 合成树脂及塑料,1985,(3): 55.
- [24] 卢光朗. 合成树脂及塑料,1988,(2): 5—9.
- [25] 张淑芬,姜东升,顾成芝,等. 燕山石化,1984,(3): 168.

(下转第 14 页)

Research Progress on Carbon Nanotube /Polymer Nanocomposites

WANG Biao¹, WANG Xian-Bao², HU Ping-an², LIU Yun-qi², WANG Hua-ping¹

JIANG Jian-ming¹, ZHU Dao-ben²

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Carbon nanotube (CNT) /polymer nanocomposites are recently one of the research interest in the field of nanomaterials. The recent progress on reinforced and functional CNT /polymer nanocomposites has been reviewed briefly in this paper. The effects of CNT' s dispersion, orientation and interaction at the CNT/matrix interface on the mechanical properties of these nanocomposites have been discussed in detail. Some new opto-electronic properties of various CNT/polymer nanocomposites have been described. The research direction of CNT/polymer nanocomposites is also presented.

Key words: Carbon nanotubes; Polymer; Nanocomposites

(上接第 7 页)

- [26] Chen Y S, Stown W, Koch R, et al. USP, 5569709. 1996.
- [27] 岳传龙, 陈光银. 塑料工业, 1990, (5): 18.
- [28] Freeguard G F. Br Polym J. 1974, (6): 205.
- [29] Yeralyev, et al. Polymer Science and Technology[M], Daniel Klempe, 1977.
- [30] Baer M. J. Appl Polym Sci. 1972, (16): 1109.
- [31] Freeguard G F J. Appl Polym Sci, 1972, 13(8): 366.
- [32] 陈媛, 李宝芳, 曹耀, 等. 化工学报, 2000, 51(3): 362.
- [33] Bodolus C L, Woodhead D. USP, 4542189. 1983; USP, 4692498. 1985.
- [34] Makino Y, Nagai T, Nishimura J. JP, 1182315A2. 1989.
- [35] Khac B L, Sharik C. USP, 4522983. 1983.
- [36] Kitsynai T. JP, 57100104. 1982.
- [37] Li G S, Jorkasky R J. 日本 USP, 4082820. 1977; USP, 4137281. 1977.
- [38] Moore E R, Lehrer R G, Lyons C E, et al. USP, 3919354. 1974.
- [39] 夏燕敏, 龚燕芳, 尤强, 等. 石油化工, 2001, 30(10): 541.

Synthesis and Studying Progress of the Impact SMA

XIA Yan-min, CHEN De-quan

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract: The main factors affecting the toughening effect of the impact SMA were discussed from the toughening mechanisms of the brittle polymer. The different process include bulk, solution and imitate bulk polymerization were compared. The application trends of the impact SMA were prospected.

Key words: Styrene malaic-anhydride copolymer; Toughening; Impact SMA