

# ABS树脂发展情况及性能影响因素

胡川

中国石油化工股份有限公司天津分公司

**摘要:** 本文简要对国内外ABS树脂行业的发展情况进行了介绍, 并对ABS树脂的橡胶相的组织结构进行了总结, 整理了影响ABS接枝橡胶性能的因素, 并对不同因素的影响进行了分析。

**关键词:** ABS; 发展; 橡胶相; 韧性; 接枝率; 接枝效率

**【DOI】** 10. 12252/j. issn. 2096-6288. 2022. 10. 108

## 前言

ABS树脂主要由丙烯腈、丁二烯以及苯乙烯三种物质组成, 属于热塑性塑料, ABS树脂具有优异的物理性能和化学性能, 应用广泛, 主要用在汽车行业、家电行业、日用玩具等地方。在世界五大工程塑料中, ABS树脂是使用用途最广泛、使用量最大的一种塑料。

通过改变丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三种共聚单体的配比、调整共聚步骤, 可以制得结构不同的ABS产品, 其中有以聚丁二烯弹性体为主链的ABS树脂, 也同样有以SAN树脂为主链的ABS树脂。ABS树脂中, 苯乙烯、丙烯腈和丁二烯所占重量因生产工艺和牌号不同而各不相同, 调整苯乙烯、丙烯腈、丁二烯三种物料的含量, ABS树脂的性能也会随之发生变化, 从而使ABS树脂能适应各行业的要求。

## 一、ABS树脂发展情况

ABS树脂的发展来源于聚苯乙烯树脂的改性研究。

在国内, ABS的发展基本与国外同期, 与日本同时起步, 始于20世纪50年代末60年代初。当时兰化公司合成橡胶厂使用丁苯橡胶或丁腈橡胶与SAN共混来制备ABS树脂, 后来兰化公司改为使用橡胶接枝的方法来制备ABS。其间, 最关键的发现是使用冷冻附聚法增大丁苯胶乳粒径, 从而认识到胶乳颗粒合成是ABS合成中的关键技术。

在20世纪70年代中期, 兰化公司合成橡胶厂以其自有的技术建起了一套0.2万吨/年乳液接枝法ABS生产装置, 用来生产能耐低温-30℃的ABS, 作为制造地雷壳的原料, 形成了较完整的千吨级ABS生产工艺包技术。

在20世纪80年代, 兰化公司引进日本三菱人造丝公司的生产技术, 建立了一套1万吨/年的乳液接枝-悬浮SAN掺混法生产装置。1986年吉林化学工业公司有机合成厂引进日本东洋工程公司-三井东压公司(TEC-MTC)生产技术, 建立了一套1万吨/年连续本体法生产装置。

在20世纪90年代, 吉林化学工业公司试剂厂引进日本合成橡胶公司技术, 建立了一套10万吨/年乳液接枝-本体SAN掺混法生产装置; 大庆石化总厂引进韩国味元公司技术建立了一套5万吨/年乳液接枝-本体SAN掺混法

生产装置; 浙江宁波乐金甬兴化工有限公司采用美国通用电气(GE)公司技术建立了一套5万吨/年乳液接枝-本体SAN掺混法生产装置; 辽宁盘锦双兴工程塑料公司引进韩国新湖油化公司技术, 建立了一套5万吨/年乳液接枝-悬浮SAN掺混法生产装置; 镇江国亨化学有限公司采用台湾国乔公司技术, 建立了一套4万吨/年乳液接枝-本体SAN掺混法生产装置; 上海高桥化工厂也在这个时期完成二期1万吨/年装置建设。这一时期是国内ABS行业第一次大发展时期, 生产能力大幅提升, 从而奠定了中国在全球ABS树脂行业的国际地位。

2000年以后, 全球ABS市场需求逐步增大, 国内ABS产能也随之不断增长, 且远高于国际上其他地区。江苏镇江奇美化工有限公司建成25万吨/年乳液接枝-本体SAN掺混法生产装置; 浙江宁波乐金甬兴化工有限公司ABS装置改扩建成15万吨/年, 后又增能至48万吨/年; 江苏常州塑料集团与常州新港经济发展有限公司共同投资建立了一套10万吨/年乳液接枝-本体SAN掺混法生产装置; 吉林化学工业公司合成树脂厂原10万吨/年的ABS装置改扩建成15万吨/年; 大庆石化总厂原5万吨/年的ABS装置改扩建成10.5万吨/年; 台湾化纤(宁波)公司建成15万吨/年乳液接枝-本体SAN掺混法ABS装置; 中国石化上海高桥分公司化工事业部引进美国陶氏化学本体技术建成20万吨/年本体法ABS装置; 镇江国亨化学有限公司改扩建后ABS装置产能达25万吨/年。2008年, 江苏镇江奇美化工有限公司收购镇江国亨化学有限公司, 其ABS产能达70万吨/年。2009年10月, 镇江奇美10万吨本体ABS投产。国内产能再次迅速增加, 形成第二次大发展局面。

近年来随着ABS行业的发展和国内ABS需求的增加, ABS行业70%以上生产能力都集中在亚洲特别是中国。2010年天津大沽化工有限公司的一期20万吨/年ABS装置建成投产, 之后立即展开二期20万吨/年ABS项目并于2012年投产; 2010年12月, 辽宁盘锦14万吨本体ABS投产; 2012年吉林石化公司引进了韩国三星生产工艺, 建起了一套20万吨/年生产装置, 进而获得了世界先进的ABS专用料生产工艺; 与此同时, 吉林石化公司经过不

断研究,开发出了一套自有技术的ABS工艺包<sup>[5]</sup>,二期建成20万吨/年ABS装置等等,国内掀起ABS项目建设生产的大潮。

## 二、ABS树脂结构

ABS树脂是由苯乙烯、丙烯腈、丁二烯三种单体通过乳液接枝法、乳液接枝掺混法或本体聚合法等聚合工艺,制得的一种非晶态、不透明的三元共聚物。ABS树脂可以看作是由分散相(接枝橡胶相)和连续相(SAN树脂相)组成的两相结构,其中SAN连续相犹如一片大海,接枝橡胶分散相犹如分散在其中的一座座大小不同的岛屿。连续相和分散相的交界面为接枝层,这个接枝层与SAN树脂基体之间有足够的偶联作用<sup>[6]</sup>。

在ABS树脂中,丁二烯具有很重要的功能,它在树脂中的应用很大程度提高了塑料的抗冲击性能。聚丁二烯橡胶的合成、使用是ABS有区别于其他四大类工程塑料的显著特征。

橡胶相是在聚丁二稀胶乳上采用接枝乳液聚合接枝苯乙烯和丙烯腈单体的混合物,它是一种核-壳结构,以聚丁二烯橡胶相为内核,以苯乙烯-丙烯腈为外壳,可以称之为ABS接枝粉料、ABS接枝橡胶、高胶粉等。

橡胶的使用虽然增加了ABS树脂的抗冲击性能,但如果聚丁二烯橡胶聚集,橡胶相不能很好的分散在SAN基体树脂中,或者聚丁二烯橡胶与SAN基体树脂结合力很差的情况下,聚丁二烯橡胶会起不到增韧材料的作用,反而会成为树脂中的杂质,成为应力的集中点,更容易引起材料断裂,降低ABS材料的各项指标。因此在生产时需要在橡胶上接枝相同组成的SAN以提高两相之间的相容性。

橡胶增韧塑料基体的模型和机理都是围绕着能量的消耗方式和相的相互作用展开的。目前被多数人接受的橡胶增韧机理有六种,分别为微裂纹理论、空洞化理论、多重银纹理论、剪切屈服理论、银纹-剪切带理论、WU的逾渗理论,而其中人们广泛认可的增韧机理是银纹-剪切带理论:

银纹和剪切带之间是会彼此相互作用,剪切带会控制银纹的大小,银纹会在应力集中的地方诱发新的剪切带,这样就形成了银纹-剪切带理论。银纹-剪切带理论的中心思想就是:橡胶粒子在基体树脂中成为应力的集中点,然后在外力的作用下引发银纹和剪切带,在此过程中,银纹和剪切带会不断的产生和发展,并消耗大量的能量,这样的结果就是橡胶粒子控制了银纹的发展,及时阻止了银纹发展为裂纹而发生断裂,而且剪切带的产生也会终止银纹的继续发展。此外银纹之间互相相遇时或者橡胶粒子与银纹相遇时,银纹会出现转向和支化的现象,进而增加了银纹的数量,增加了对能量的

吸收<sup>[4]</sup>。

## 三、接枝橡胶性能的影响因素

橡胶颗粒接枝SAN可以有效改善连续相和分散相相容性,进而有效提高橡胶的增韧效率。在接枝橡胶中,接枝SAN的结构型式对ABS树脂的韧性有着很大影响,而影响接枝SAN结构的因素主要包括以下几点:

### (一) 接枝率

接枝率是指接枝橡胶中,接枝到橡胶颗粒上的SAN树脂质量与橡胶质量的比值,定义式为:

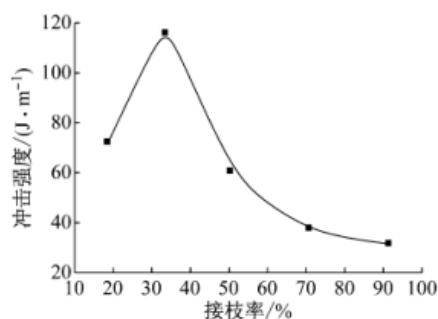
$$\text{接枝率(GD)} = \frac{A - B \times R}{B \times R} \times 100\%$$

其中:A-接枝聚合后用丙酮溶解分离的不溶物

B-称取的接枝聚合物量

R-接枝聚合物中橡胶百分含量

研究表明,在聚丁二烯橡胶含量相同的条件下,ABS树脂的冲击强度随着接枝率的增加不断升高,达到最高点后随着接枝率的增加不断下降,如下图所示:



接枝率与冲击强度之间的关系

在接枝聚合反应过程中,通常会使用分子量调节剂TDDM来控制橡胶的接枝率,TDDM可以有效降低分子链的支化度,使分子链不能发生偶合终止,对分子量进行调节,从而降低了接枝SAN的分子量,使分子量分布更加均匀。此外,改变橡胶与SAN树脂的比例也可以有效控制SAN的接枝率,根据公式,增加橡胶所占质量分数可以降低接枝率。

### (二) 接枝效率

在接枝聚合反应过程中,液相中的苯乙烯、丙烯腈单体除了可以接枝到橡胶颗粒上以外,它们之间在引发剂的作用下也可以相互发生共聚反应,进而形成游离SAN树脂(不接枝),因此就有了接枝效率这个概念,即:接枝到聚丁二烯橡胶上的SAN占总的SAN树脂质量的比值叫作接枝效率,从概念上可以知道,接枝效率小于100%。

由于游离SAN的分子量比较小,游离SAN对ABS树脂的影响主要是影响ABS树脂的流动性。在一定范围内,ABS产品中游离SAN的含量越高,那么最终ABS树脂产品

的流动性越好。表现在接枝效率上就是聚合反应接枝效率越低，则最终产品的流动性越好。

虽然接枝聚合反应中的接枝效率对ABS产品的韧性不产生影响，但接枝效率过低会降低装置的生产效率，影响装置生产，增加装置生产成本。为减少生产成本，厂家往往会增加接枝聚合反应时聚丁二烯橡胶的加入比例，以提高接枝效率。为减少ABS生产成本。目前厂家的通用的做法是生产高橡胶含量的接枝橡胶，目前橡胶质量分数虽然最高可达到70%，但通常生产并不会控制过高的胶含量。此外，为确保合适的产品流动性，控制接枝反应的接枝效率，还可以通过补加共聚单体，调整乳化剂用量等手段实现控制。

### （三）接枝层厚度

接枝层厚度主要与接枝点的数量、接枝SAN的分子质量有关。橡胶颗粒的接枝点越多，接枝的SAN数量就越多，接枝层就越厚；接枝到橡胶颗粒上的SAN的分子量大，接枝层越厚。

接枝橡胶表面上的接枝层厚度有一个固定的最佳值，对于ABS树脂而言，如果接枝层过薄的话会造成接枝橡胶表面上SAN覆盖不均匀，聚丁二烯橡胶颗粒在SAN基体中聚集，降低最终ABS产品质量；如果接枝层过厚的话会造成接枝橡胶SAN与基体SAN差异过大，进而造成分散相与连续相两相之间相容性变差，降低最终ABS产品质量。因此在生产时要控制接枝层厚度在一个最佳值。

控制接枝聚合反应过程中苯乙烯丙烯腈的接枝率是控制接枝层厚度的最有效方法。由于SAN基体树脂结构相同，因此ABS树脂中橡胶粒子大小不同，其最佳接枝率也不尽相同。

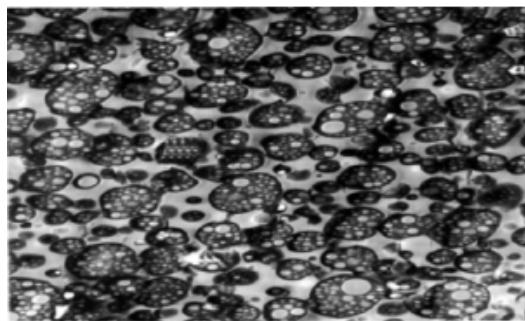
### （四）接枝层结构

接枝层结构主要是指接枝橡胶中丙烯腈的含量以及丙烯腈与苯乙烯的排列顺序，而在此之中起主要决定因素是接枝橡胶中丙烯腈的含量。

### （五）接枝位置

在接枝聚合反应过程中，液相中绝大多数的苯乙烯、丙烯腈单体会参与到接枝反应中，但不可避免的会有一部分反应单体慢慢扩散进橡胶颗粒内部，然后在橡胶颗粒里面发生接枝聚合反应，产生内接枝现象。

内接枝这一现象会使接枝率不能准确反映出橡胶相与连续相的相容性，会降低连续相和分散相的相容性。此外，内接枝数量过多还会影响接枝橡胶的模量，降低橡胶颗粒的空洞化能力，进而影响最终ABS产品的韧性。但内接枝数量控制合适的话，可以增大橡胶粒子的空间尺寸，从而提高橡胶颗粒的利用率，同时增加ABS树脂的增韧。



内接枝在ABS树脂中有很重要的作用，是ABS树脂特有的结构。对于乳液接枝生产工艺，橡胶粒子尺寸一般会在300nm左右，在生产中可以通过物理和化学方法提高橡胶粒子尺寸，此外也通过增加丙烯腈、苯乙烯单体在橡胶粒子内的溶胀时间提高内接枝比例；在本体聚合生产工艺中，橡胶粒子尺寸过大，一般在1 μm，降低了橡胶的利用效率，因此在连续本体聚合工艺中，如何降低橡胶粒子尺寸是工艺技术难点之一<sup>[7]</sup>。

## 四、总结

ABS树脂性能优良，具有很广阔的应用前景，虽然国内起步和发展较晚，但由于国际国内行业形势的发展，ABS行业的重心已转至国内，但众多厂家的云集也给行业带来了更大的挑战，加大产品研发、增强拳头产品已是行业发展的重中之重。接枝橡胶是ABS树脂的重要组成部分之一，其结构型式对ABS产品的性能有很大的影响，合适的接枝结构可以有效的提高分散相与连续相两相的相容性，能够充分发挥聚丁二烯橡胶的增韧作用。合理地控制接枝橡胶的生产流程和操作参数，通过接枝率、接枝效率、接枝层结构等参数得到与SAN相容性好的接枝橡胶粉料，才能得到性能优越的ABS产品。

### 参考文献

- [1] 陆书来, 罗丽宏, 何琳, 张建辉. ABS树脂的技术概况和发展趋势[J]. 化工科技, 2003, 11(5): 55~59.
- [2] 钱惠斌, 王硕, 朱庆伟, 振彪. ABS树脂的生产现状及发展方向[J]. 弹性体, 2012-12-25, 22(6): 68~73.
- [3] 孙春福, 陆书来, 宋振彪, 黄金霞, 赵金德. ABS树脂现状与发展趋势[J]. 塑料工业, 2018, 46(2): 1~5.
- [4] 宋振彪, 白延军, 王硕, 宁云鹏. ABS树脂增韧机理[J]. 弹性体, 2012-10-25, 22(5): 90~94.
- [5] 宋振彪, 徐国华, 张贵, 谢洪涛, 陆书来. 国内ABS装置及产品分析[J]. 化工科技, 2014, 22(6): 75~78.
- [6] 李明远, 任亮, 郭丽春, 李立静, 张明耀. 橡胶粒子粒径对ABS树脂结构与性能的影响[J]. 弹性体, 2012-06-25, 22(3): 22~26.
- [7] 宋振彪, 谢洪涛, 梁皓月, 胡慧林, 郝刚, 赵雪悠. 影响ABS树脂韧性的因素[J]. 《上海塑料》2018年第4期(总第184期).