



“十二五”国家重点图书  
合成树脂及应用丛书

# ABS树脂 及其应用

■ 王荣伟 杨为民 辛敏琦 等编著



化学工业出版社



“十二五”国家重点图书  
合成树脂及应用丛书

# ABS树脂 及其应用

■ 王荣伟 杨为民 辛敏琦 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书首先介绍了 ABS 树脂的生产历程、供需情况,然后详细论述了 ABS 树脂的制造、组成与特性、品种与专用料、ABS 共混物及合金用相容剂以及各种类型的 ABS 树脂合金。既包含基础理论,又有具体的应用实例,参考性较强。

本书可供从事 ABS 树脂研发、生产及应用的技术人员参考,也可作为相关院校或企业的培训教材。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

ABS 树脂及其应用/王荣伟,杨为民,辛敏琦等  
编著. —北京:化学工业出版社,2011.7  
(合成树脂及应用丛书)  
ISBN 978-7-122-11210-1

I. A… II. ①王… ②杨… ③辛… III. ABS 树脂  
IV. TQ325.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 080721 号

---

责任编辑:赵卫娟

装帧设计:尹琳琳

责任校对:陈 静

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 18½ 字数 353 千字 2011 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:58.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2011—31 号



# 《合成树脂及应用丛书》编委会

高级顾问：李勇武 袁晴棠

编委会主任：杨元一

编委会副主任：洪定一 廖正品 何盛宝 富志侠 胡 杰

王玉庆 潘正安 吴海君 赵起超

编委会委员（按姓氏笔画排序）：

王玉庆 王正元 王荣伟 王绪江 乔金樑

朱建民 刘益军 江建安 杨元一 李 杨

李 玲 酆涓林 肖淑红 吴忠文 吴海君

何盛宝 张师军 陈 平 林 雯 胡 杰

胡企中 赵陈超 赵起超 洪定一 徐世峰

黄 帆 黄 锐 黄发荣 富志侠 廖正品

颜 悦 潘正安 魏家瑞

## Preface 序



合成树脂作为塑料、合成纤维、涂料、胶黏剂等行业的基础原料，不仅在建筑业、农业、制造业（汽车、铁路、船舶）、包装业有广泛应用，在国防建设、尖端技术、电子信息等领域也有很大需求，已成为继金属、木材、水泥之后的第四大类材料。2010年我国合成树脂产量达4361万吨，产量以每年两位数的速度增长，消费量也逐年提高，我国已成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。

近年来，我国合成树脂在产品质量、生产技术和装备、科研开发等方面均取得了长足的进步，在某些领域已达到或接近世界先进水平，但整体水平与发达国家相比尚存在明显差距。随着生产技术和加工应用技术的发展，合成树脂生产行业和塑料加工行业的研发人员、管理人员、技术工人都迫切希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展现状及趋势，对高质量的合成树脂及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成树脂及应用丛书》（共17个分册），开创性地打破合成树脂生产行业和加工应用行业之间的藩篱，架起了一座横跨合成树脂研究开发、生产制备、加工应用等领域的沟通桥梁。使得合成树脂上游（研发、生产、销售）人员了解下游（加工应用）的需求，下游人员了解生产过程对加工应用的影响，从而达到互相沟通，进一步提高合成树脂及加工应用产业的生产和技术水平。

该套丛书反映了我国“十五”、“十一五”期间合成树脂生产及加工应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金”等国家级课题的相关研究成果和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果，突出了产、研、销、用一体化的理念。丛书涵盖了树脂产品的发展趋势及其合成新工艺、树脂牌号、加工性能、测试表征等技术，内容全面、实用。丛书的出版为提高从业人员的业务水准和提升行业竞争力做出贡献。

该套丛书的策划得到了国内生产树脂的三大集团公司（中国石化、中国石油、中国化工集团），以及管理树脂加工应用的中国塑料加工工业协会的支持。聘请国内 20 多家科研院所、高等院校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件都经丛书编委会和编著者认真的讨论，反复修改和审查，有力地保证了该套图书内容的实用性、先进性，相信丛书的出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级与持续发展起到重要的指导作用。

袁晴棠

2011 年 8 月

## Foreword 前言



热塑性塑料增韧改性技术发展历程可追溯到 1925 年形成的天然橡胶改性聚苯乙烯的本体和溶液沉淀技术。丁苯 (SBR)、或丁腈 (NBR)、或聚丁二烯 (PB) 合成橡胶增韧苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 所得的共混物, 常被称为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS), 是 1946 年源于美国橡胶公司的一类聚合物组合物。如今, 作为一类常用的非结晶型聚合物或混合物, ABS 不仅可被直接注塑、模塑、挤塑成型制成制品, 也常被用来与其他热塑性树脂、或工程类聚合物、或有机、无机填料共混制成共混物、或合金、或复合增强材料。2009 年, 世界 ABS 消费量已达 724 万吨, 国内 ABS 消费量达 390 万吨。家用小轿车进入家庭后, 国内运输工具中 ABS 消费量和所占份额悄然同步上升。这种明显的消费市场转移和潜在性的消费结构变化是值得我国生产、应用、研究 ABS 的人员关注的。

本书较详尽地介绍了国内外 ABS 树脂发展历程、供需情况, 以及国内苯乙烯、丁二烯、丙烯腈和 ABS 生产工艺现状。特别是, 针对橡胶品种和粒径、ABS 树脂生产工艺和组成, 结合现有主要的热塑性塑料增韧机理, 介绍了 ABS 树脂特有的力学和加工性能, 以及其在共混物、合金、复合材料中的作用和用途。因编者能力和时间有限等因素, 书中一定有不全面、不完善之处, 请读者多多指正。

本书在编著过程中得到了相关单位和个人的支持, 特别是各章作者的支持, 第 1 章, 王荣伟 (中国石化上海石油化工研究院, 简称: 上海院)、杨为民 (上海院); 第 2 章, 王荣伟、吴粮华 (上海院)、缪长喜 (上海院); 第 3 章, 王荣伟、王坚 (上海院)、白瑜 (上海院); 第 4 章, 辛敏琦 (上海锦湖日丽塑料有限公司, 简称: 锦湖日丽)、田冶 (锦湖日丽)、崔伟 (锦湖日丽)、徐建荣 (锦湖日丽)、罗明华 (锦湖日丽); 第 5 章, 白瑜、王荣伟; 第 6 章, 辛敏琦、宋治乾 (锦湖日丽)、李文强 (锦湖

日丽)、罗明华、胡沁(锦湖日丽)、周霆(锦湖日丽)、李强(锦湖日丽);附录,王坚、姚斌(上海院)、胡圳(上海院)、王芳(上海院)、王荣伟。在此,向他们表示诚挚的谢意。同时,感谢中国石化上海高桥分公司隆仲华高工、谭永生博士审阅本书,感谢上海院图书馆相关人员为本书编著提供的文献、资料检索服务。

**编著者**

**2011年6月**



## 第1章 绪言——1

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 1.1 ABS树脂的发展历史 .....    | 1  |
| 1.1.1 概述 .....          | 1  |
| 1.1.2 国外工艺及生产发展概况 ..... | 3  |
| 1.1.3 国内工艺及生产发展概况 ..... | 5  |
| 1.2 ABS树脂的特性 .....      | 7  |
| 1.2.1 物理性能 .....        | 7  |
| 1.2.2 化学性能 .....        | 11 |
| 1.3 ABS树脂的品种与牌号 .....   | 12 |
| 1.4 ABS树脂的供需 .....      | 16 |
| 1.4.1 ABS消费量 .....      | 16 |
| 1.4.2 ABS产量 .....       | 17 |
| 1.4.3 ABS应用 .....       | 19 |
| 参考文献 .....              | 21 |

## 第2章 ABS树脂的制造——25

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 2.1 引言 .....              | 25 |
| 2.2 单体 .....              | 25 |
| 2.2.1 丙烯腈 .....           | 25 |
| 2.2.2 苯乙烯 .....           | 29 |
| 2.2.3 丁二烯 .....           | 35 |
| 2.2.4 其他单体 .....          | 41 |
| 2.3 聚合 .....              | 42 |
| 2.3.1 乳聚橡胶及接枝 .....       | 43 |
| 2.3.2 SAN悬浮法合成 .....      | 52 |
| 2.3.3 SAN本体法合成 .....      | 53 |
| 2.3.4 连续本体法合成 ABS .....   | 55 |
| 2.3.5 ABS生产工艺的经济性比较 ..... | 68 |
| 2.4 助剂 .....              | 69 |
| 2.4.1 抗氧化剂 .....          | 70 |
| 2.4.2 光稳定剂 .....          | 73 |

|            |            |    |
|------------|------------|----|
| 2.4.3      | 抗静电剂 ..... | 73 |
| 2.4.4      | 阻燃剂 .....  | 75 |
| 2.4.5      | 润滑剂 .....  | 77 |
| 2.4.6      | 着色剂 .....  | 78 |
| 参考文献 ..... |            | 80 |

## 第3章 ABS树脂的组成与特性 86

|            |                                       |     |
|------------|---------------------------------------|-----|
| 3.1        | 引言 .....                              | 86  |
| 3.2        | SAN的组成与特性 .....                       | 88  |
| 3.2.1      | 苯乙烯与丙烯腈共聚特点 .....                     | 88  |
| 3.2.2      | AN含量差值对SAN同种共混物相容性的影响 .....           | 89  |
| 3.2.3      | 分子量对SAN间相容性的影响 .....                  | 89  |
| 3.2.4      | AN含量对SAN基本物性的影响 .....                 | 90  |
| 3.2.5      | AN含量对SAN平面应变断裂韧性 $K_{IC}$ 的影响 .....   | 92  |
| 3.2.6      | AN含量对SAN树脂力学行为的影响 .....               | 92  |
| 3.3        | 两相的组成与特性对ABS树脂性能影响 .....              | 94  |
| 3.3.1      | 橡胶含量对增韧不同AN含量SAN的影响 .....             | 94  |
| 3.3.2      | 不同AN含量SAN接枝橡胶对增韧SAN的影响 .....          | 95  |
| 3.3.3      | SAN基体树脂对SAN接枝橡胶 $T_g$ 的影响 .....       | 96  |
| 3.3.4      | 接枝率对SAN接枝橡胶 $T_g$ 影响 .....            | 97  |
| 3.3.5      | 接枝率对ABS黏弹行为的影响 .....                  | 98  |
| 3.3.6      | SAN接枝橡胶粒径对ABS力学性能的影响 .....            | 99  |
| 3.3.7      | 不同粒径SAN接枝橡胶组合对ABS中橡胶相 $T_g$ 的影响 ..... | 100 |
| 3.3.8      | 两种以上橡胶颗粒协同增韧效应 .....                  | 101 |
| 3.4        | 聚合物共混和增韧理论简介 .....                    | 104 |
| 3.4.1      | 相容性原理 .....                           | 104 |
| 3.4.2      | 增韧机理 .....                            | 108 |
| 3.5        | 分析和表征 .....                           | 116 |
| 3.5.1      | 红外分析 .....                            | 117 |
| 3.5.2      | 元素分析 .....                            | 118 |
| 3.5.3      | 力学性能分析 .....                          | 119 |
| 3.5.4      | 热性能分析 .....                           | 119 |
| 3.5.5      | 光学性能分析 .....                          | 120 |
| 3.5.6      | 形态分析 .....                            | 120 |
| 参考文献 ..... |                                       | 121 |

## 第4章 ABS共混物和合金用相容剂 124

|     |                  |     |
|-----|------------------|-----|
| 4.1 | 引言 .....         | 124 |
| 4.2 | 非反应型相容剂的应用 ..... | 124 |

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 4.2.1 嵌段型相容剂 .....  | 125 |
| 4.2.2 接枝型相容剂 .....  | 128 |
| 4.2.3 共聚型相容剂 .....  | 130 |
| 4.3 反应型相容剂 .....    | 131 |
| 4.3.1 酸酐型相容剂 .....  | 133 |
| 4.3.2 环氧型相容剂 .....  | 144 |
| 4.3.3 噁唑啉型相容剂 ..... | 148 |
| 4.3.4 其他类型相容剂 ..... | 150 |
| 4.3.5 展望 .....      | 151 |
| 参考文献 .....          | 152 |

## 第5章 ABS树脂品种和专用料————— 159

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 5.1 引言 .....        | 159 |
| 5.2 品种及性能概况 .....   | 159 |
| 5.2.1 通用级 .....     | 159 |
| 5.2.2 耐热级 .....     | 160 |
| 5.2.3 高流动级 .....    | 161 |
| 5.2.4 抗静电级 .....    | 161 |
| 5.2.5 医用与食品级 .....  | 162 |
| 5.2.6 电镀级 .....     | 163 |
| 5.2.7 耐化学级 .....    | 164 |
| 5.2.8 耐候级 .....     | 164 |
| 5.2.9 挤塑级 .....     | 165 |
| 5.2.10 管材级 .....    | 166 |
| 5.2.11 抗菌型 .....    | 166 |
| 5.2.12 其他品种 .....   | 167 |
| 5.3 ABS树脂专用料 .....  | 168 |
| 5.3.1 阻燃ABS树脂 ..... | 168 |
| 5.3.2 透明ABS树脂 ..... | 173 |
| 5.3.3 增强ABS树脂 ..... | 179 |
| 5.3.4 增韧ABS树脂 ..... | 188 |
| 5.4 ABS树脂的应用 .....  | 189 |
| 参考文献 .....          | 190 |

## 第6章 ABS树脂合金————— 198

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 6.1 引言 .....          | 198 |
| 6.2 聚合物相容性基本原理 .....  | 199 |
| 6.2.1 基本原理 .....      | 199 |
| 6.2.2 聚合物相容性的表征 ..... | 200 |

|       |                   |     |
|-------|-------------------|-----|
| 6.3   | ABS/PA 合金         | 202 |
| 6.3.1 | 概述                | 202 |
| 6.3.2 | 相容性               | 204 |
| 6.3.3 | 性能影响因素            | 205 |
| 6.3.4 | 高性能化              | 209 |
| 6.3.5 | 技术进展及市场发展方向       | 212 |
| 6.3.6 | 主要牌号              | 213 |
| 6.4   | ABS/PMMA 合金       | 214 |
| 6.4.1 | 概述                | 214 |
| 6.4.2 | 相容性               | 216 |
| 6.4.3 | 高性能化              | 222 |
| 6.4.4 | 技术进展及市场发展方向       | 225 |
| 6.4.5 | 主要牌号              | 227 |
| 6.5   | ABS/PC 合金         | 227 |
| 6.5.1 | 概述                | 227 |
| 6.5.2 | 共混研究              | 228 |
| 6.5.3 | 分类及应用             | 232 |
| 6.5.4 | 其他开发方向            | 246 |
| 6.6   | ABS/PBT 合金        | 246 |
| 6.6.1 | 概述                | 246 |
| 6.6.2 | 共混研究              | 247 |
| 6.6.3 | 分类及应用             | 252 |
| 6.7   | 可回收使用的 PET/ABS 合金 | 256 |
| 6.7.1 | 背景简介              | 256 |
| 6.7.2 | 改性研究              | 256 |
| 6.8   | ABS/PVC 合金        | 259 |
| 6.8.1 | 概述                | 259 |
| 6.8.2 | 改性研究              | 260 |
| 6.8.3 | 应用                | 261 |
| 6.9   | ABS/SMA 合金        | 264 |
| 6.9.1 | 概述                | 264 |
| 6.9.2 | 改性研究              | 264 |
| 6.9.3 | 应用                | 266 |
|       | 参考文献              | 267 |

# 第1章 绪言

## 1.1 ABS 树脂的发展历史

### 1.1.1 概述

在聚合物生产、加工和应用领域，ABS 是取丙烯腈（Acrylonitrile）、丁二烯（Butadiene）和苯乙烯（Styrene）三种单体英文单词首字母组合而成的名称<sup>[1]</sup>，代表一类热塑性树脂或热塑性工程塑料。ABS 树脂被归为五大通用合成树脂之一。

与聚丙烯（PP）、聚乙烯（PE）、聚氯乙烯（PVC）和聚苯乙烯（PS）不同，ABS 既不是均聚物，也不是简单的共聚物，而是由分散相和连续相构成的聚合物共混物。其分散相是接枝了苯乙烯-丙烯腈共聚物的橡胶颗粒，橡胶可以是聚丁二烯（Polybutadiene，简称为 PB）、丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（Styrene-Butadiene Rubber，简称为 SBR）等；其连续相是苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN），也被称为基体树脂相。所以，ABS 是用橡胶增韧 SAN 所得的共混物。

ABS 合成工艺包含的步骤有：橡胶合成（乳液法或溶液法工艺）、橡胶接枝 SAN 分散相合成、SAN 基体树脂合成和/或共混。工业上，本体法 ABS 生产工艺路线有两个步骤：橡胶合成（或外购）、橡胶接枝 SAN 和 SAN 串联合成（即本体法 ABS 树脂生产工艺路线）。而常见的 ABS 生产工艺是乳液法合成颗粒状橡胶（被称为胶乳）、再橡胶接枝 SAN，然后，将接枝了 SAN 橡胶的颗粒与由其他聚合工艺合成的 SAN 掺混制成 ABS [即乳液接枝-本体（或悬浮或乳液）掺混法 ABS 生产工艺路线]。特别是，不使用胶乳的本体法工艺已是生产高抗冲聚苯乙烯（HIPS）树脂的主要工艺。而针对 ABS，仍有 85% 生产厂采用使用胶乳的乳液接枝-掺混法<sup>[2]</sup>。显然，橡胶的合成、使用是 ABS 生产有别于其他四大通用合成树脂生产的又一显著特征。

图 1-1 为各类聚合物耐热性能等级。从图中可知，ABS 属一类常用的非

|          |              |              |
|----------|--------------|--------------|
| 高性能工程聚合物 | PEI PES      | PEEK PPS     |
|          | PAR PSU      | LCP PI HTN   |
| 工程聚合物    | PC           | TPE PBT      |
|          | M-PPO        | Nylon Acetal |
| 常用聚合物    | ABS SMA PMMA | PP LDPE      |
|          | PS PVC SAN   | HDPE         |
|          | 非结晶型         | 半结晶型         |



热性能

■ 图 1-1 各类聚合物耐热性能等级

PEI—聚醚亚胺；PEEK—聚醚酮；PES—聚苯醚砜；PPS—聚苯硫醚；PAR—聚芳酯；PSU—聚砜；LCP—液晶聚合物；HTN—高温尼龙；PI—聚酰亚胺；Acetal—缩醛聚合物；PBT—聚对苯二甲酸丁二醇酯；PC—聚碳酸酯；M-PPO—改性聚苯醚；Nylon—尼龙；ABS—丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物；TPE—热塑性聚酯弹性体；PS—聚苯乙烯；PP—聚丙烯；PVC—聚氯乙烯；HDPE—高密度聚乙烯；PMMA—聚甲基丙烯酸甲酯；LDPE—低密度聚乙烯；SAN—苯乙烯-丙烯腈共聚物；SMA—苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物

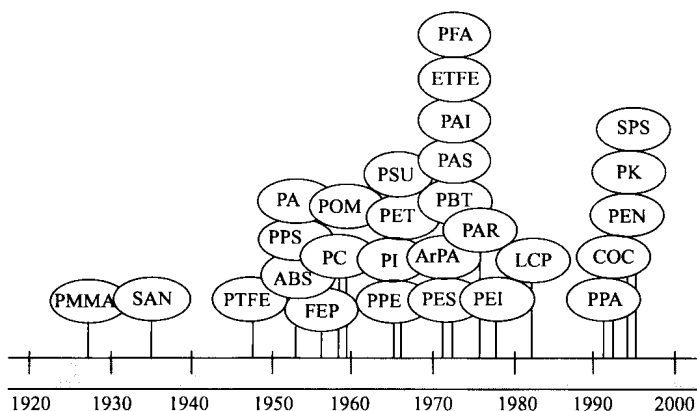
结晶型聚合物。其不仅可被直接注塑、模塑、挤塑成型制成制品，也常被用来与其他热塑性工程类聚合物共混制成合金<sup>[3]</sup>，如 ABS/PC、ABS/PA、ABS/PBT，以及与玻璃纤维共混制成增强材料，还常与 SMA、PMMA、PVC 和 PS 共混来改进其自身的耐热性能、加工性能和改善参与共混的聚合物抗冲击性能。所以，应用上的灵活性、多样性是其重要的特色，是工程塑料高性能化、通用塑料工程化研究中不可缺少的材料。表 1-1 是从 L. A. Utracki 根据专利文献选择性地罗列的聚合物共混技术开发历史年表中节选的部分与 ABS 相关的内容<sup>[4]</sup>。表中各共混物类型中凡列第一位的聚合物是共混物的主要成分。图 1-2 进一步表明<sup>[5]</sup>，表 1-1 中的共混技术开发基本紧随其他热塑性树脂开发，反映了 ABS 品种、应用的特殊性、多样性。

■表 1-1 与 ABS 相关的共混技术开发历史<sup>[4]</sup>

| 起始年  | 共混物类型      |              |         |
|------|------------|--------------|---------|
|      | 通用         | 工程           | 特种      |
| 1946 | 机械共混 ABS   |              |         |
| 1950 | 接枝 ABS     |              |         |
| 1951 | PVC/ABS    |              |         |
| 1960 |            | PC/ABS       |         |
| 1961 |            | PA/ABS       |         |
| 1964 |            |              | PSF/ABS |
| 1965 | CPE/ABS    |              |         |
| 1967 | PVC/MABS   |              |         |
| 1968 |            | PET/ABS/PDMS |         |
| 1969 |            | PC/PAES/ABS  |         |
|      |            | PC/PSF/ABS   |         |
| 1970 | ABS/PES/PC |              |         |

续表

| 起始年  | 共混物类型       |                                |                    |
|------|-------------|--------------------------------|--------------------|
|      | 通用          | 工程                             | 特种                 |
| 1971 |             | PC/PMMA/ABS                    | PAR/ABS            |
| 1973 | ABS/PCL     |                                |                    |
| 1974 | PVC/PC/ABS  |                                |                    |
| 1976 | PU/ABS-MA   | PBT/SEBS/ABS                   |                    |
| 1978 | ABS/TPU     |                                |                    |
| 1981 | SMI/ABS/SAN | PC/LLDPE/ABS<br>PPE/ABS/PA/SMA |                    |
| 1982 |             | PPE/ABS                        | PAE/ABS/苯氧基        |
| 1991 |             |                                | PPS/PC/PPE/ABS/SMA |



■ 图 1-2 热塑性合成树脂开发历史<sup>[5]</sup>

PTFE—聚四氟乙烯；FEP—四氟乙烯-六氟丙烯共聚物；PFA—全氟乙烯基醚-四氟乙烯共聚物；ETFE—乙烯四氟乙烯共聚物；PAI—聚酰胺-酰亚胺；PAS—聚芳砜；ArPA—聚芳酰胺；SPS—间规聚苯乙烯；PK—聚酮；PEN—聚二甲酸乙二醇酯；COC—环状烯烃共聚物；PPA—聚对苯二甲对苯二胺；POM—聚甲醛；PET—聚对苯二甲酸乙二醇酯；其他字符说明与图 1-1 所列相同

因此，从组成、工艺、应用方面，ABS 都展示了其特殊性、相容性。人们在发现、认识这些特性过程中，积累了许多的经验和知识。

### 1.1.2 国外工艺及生产发展概况

20 世纪 20 年代中期，采用本体法或溶液沉淀法，在天然橡胶存在下制备冲击改性 PS 技术雏形就已出现<sup>[6]</sup>。1946 年，United States Rubber Company（美国橡胶公司）用丁腈橡胶（NBR）或 SBR 与 SAN 共混制备了非接枝型苯乙烯-丁二烯-丙烯腈组合物<sup>[7]</sup>。1948 年，该公司 Naugatuck 化学部以 Royalite 商标名，出售用该共混物压延制成的板材。可是，该类制件的表面易起皱、产生不平整的橘皮效应，且在 0℃ 环境中受冲击易开裂<sup>[8]</sup>。从物化性能而言，当时所用的

SAN 和 NBR 相容性很差。1961 年,美国橡胶公司更名为 Uniroyal。2000 年,美国 Spartech 公司从 Uniroyal 公司购得高性能塑料业务<sup>[9]</sup>。

50 年代,用合成橡胶制备 HIPS 和 ABS 的接枝共聚技术开始出现<sup>[10]</sup>,而且,悬浮法、乳液法、本体法聚合工艺都被用于 HIPS 或 ABS 合成<sup>[11~15]</sup>。乳液法 SAN 接枝橡胶被用于 ABS 的制备后改善了橡胶颗粒与 SAN 基体树脂的界面张力。特别是,美国 Borg-Warner 公司 Marbon 化学部 1953 年申请了乳液接枝法 ABS 专利<sup>[16]</sup>。有趣的是该专利中未提及接枝概念,直到 1959 年授权的 1957 年申请专利中才提出此概念<sup>[17]</sup>。1953 年,Marbon 化学部进行 1 万多次的试验后,才得到优化的 ABS 组成。1954 年,又经现场和额外的实验室工作(超过 5 万个配方试验),才工业化生产可销售的 Cycolac 系列 ABS 产品(取名 Cycolac 与当时环化处理橡胶有关)。该系列产品迅速成为市场主导产品。Cycolac L 级产品被用于收音机外壳制作。1956 年,因印第安纳州加里市工厂产能太低,所以,在弗吉尼亚州华盛顿市,Borg-Warner 公司建起了 5500 吨/年 ABS 树脂生产装置。1957 年,该装置生产 Cycolac T 系列韧性新产品。T 代表韧性,也代表电话,其成为制作电话外壳材料工业标准。1958 年,Cycolac 系列耐热产品推向车用制品市场。随后,开发了 PVC 改性的阻燃 Cycovin ABS 专用料和 ABS 抗冲改性 PVC。虽然这些产品未被广泛使用,但粉状的 Blendex<sup>TM</sup> 改性剂型 ABS 系列产品被开发利用。还促成了使用小分子阻燃剂替代 PVC 制造阻燃级 Cycolac ABS 产品的方法形成。Cycolac ABS 的许多应用涉及替代金属,而关键是保留金属原有的外观特征,以满足装饰性需要。采用化学沉积法,Borg-Warner 公司在 Cycolac ABS 表面涂上了镍金属膜。这层膜为铜、铬和镍电镀打了底。后来,这种非电镀喷镀工艺被许可给了电镀厂。Cycoloy PC/ABS 合金试制时,设想要获得透明的合金,但未实现。该合金的热变形温度却高于 ABS。1970 年代,Borg-Warner 公司在开发 ABS 新品中曾经历失败,如饮料瓶用高丙烯腈含量的 Cycopac ABS 研发项目,因无法做到残单为零而被迫放弃。80 年代,Prevex PPE/ABS 合金被列入产品目录。另外,1964 年,其合资厂 Ube Cycon 在日本投运。1966 年,其独资厂在荷兰阿姆斯特丹投运,以及加州工厂开工。1967 年,在加拿大和伊利诺伊州的多家工厂开工。1981 年,密西西比州工厂投运。1988 年,GE Plastics 公司购并 Borg-Warner 公司及其 ABS 技术<sup>[10]</sup>。1992 年前,BF Goodrich 公司从 GE Plastics 公司购得 Cycovin<sup>TM</sup> ABS/PVC 业务。2007 年 8 月,SABIC 宣布购并 GE Plastics,将其更名为 SABIC Innovative Plastics<sup>[18~20]</sup>。

德国 Bayer 公司紧随美国公司,于 1956 年开始生产商品名为 Novodur 的 ABS 树脂。1972 年首先生产用于汽车仪表板的 ABS 树脂。1995 年,并购美国 Monsanto Co. (孟山都) 公司在美国、加拿大和欧洲的 ABS 业务。1996~1997 年,并购泰国 Premier Enterpriser 公司和印度 ABS 有限公司 ABS 业务。2004 年,剥离包括 ABS 在内的化学品业务,该业务并入新成立

的朗盛 (Lanxess) 公司。2007 年, INEOS 公司购入与朗盛公司合资企业的大部分股权。随后, 将该企业命名为 INEOS ABS<sup>[21]</sup>。

60 年代, Dow 化学公司在美国密歇根州米德兰市建有万吨级 ABS/SAN 树脂生产装置。1979~1980 年, Dow 化学公司本体法生产的 MAGNUM™ 系列 ABS 面市<sup>[22~24]</sup>。Dow 化学公司从事苯乙烯系均聚物和共聚物本体法合成研究已有六十多年历史<sup>[25]</sup>。其研究内容涉及反应器、设备、流程、配方、聚合物及加工等<sup>[15,26~28]</sup>, 聚合物包括 PS、HIPS、SAN 和 ABS 等。其早期提出的本体聚合的一些基本思路、概念和实施手段沿用至今, 如相反转、多釜串联平推流工艺、两级脱挥技术、反应器内无垂直混合的搅拌技术、橡胶颗粒大小及分布和包埋量概念等。这些研究积累使其能在 70 年代初将本体法 ABS 工艺和产品实现工业化和商品化。

### 1.1.3 国内工艺及生产发展概况

国内 ABS 研发的设想及其落实始于 20 世纪 50 年代末 60 年代初<sup>[29,30]</sup>。1962 年, 兰化公司合成橡胶厂专家已在 ABS 用橡胶合成方面解决了冷冻附聚法增大胶乳粒径技术难点, 在与日本同行交流中得到印证和肯定。因此, 我国 ABS 研发与日本同时起步。

60 年代, 兰化公司合成橡胶厂采用 SBR 或 NBR 与 SAN 共混法制备 ABS。后改用橡胶接枝法制备 ABS 用胶乳。其间, 最关键的发现是冷冻附聚增大丁苯胶乳粒径的方法, 最关键的认识是胶乳颗粒合成是 ABS 合成中的关键技术。同期, 上海高桥化工厂 (现中国石化上海高桥分公司) 也起步展开 ABS 研发。

70 年代中期, 兰化公司合成橡胶厂以自有的技术建起了 2000 吨/年乳液接枝法 ABS 装置, 生产能耐低温 -30℃ 的 ABS, 作为地雷壳原料。据此, 形成了较完整的千吨级工艺包技术。同期, 上海高桥化工厂也建起了 1000 吨/年乳液接枝-乳液 SAN 掺混法 ABS 装置<sup>[31,32]</sup>。

80 年代, 兰化公司引进了日本三菱人造丝公司 ABS 生产技术, 其中, 包括了 ZEON 公司的乳液法丁二烯聚合 (EBR) 技术和 Daicel 公司的悬浮法 SAN 合成技术<sup>[33]</sup>, 建起了 1 万吨/年乳液接枝-悬浮 SAN 掺混法 ABS 装置。同期, 上海高桥化工厂从美国钢铁公司 (USS) 购进了一套闲置的 2.25 万吨/年乳液接枝-乳液 SAN 掺混法 ABS 旧装置, 完成一期 1 万吨/年装置建设<sup>[34,35]</sup>。另外, 吉林化学工业公司有机合成厂从日本东洋工程公司-三井东压公司 (TEC-MTC) 引进一套 1 万吨/年连续本体法 ABS 装置 (1986 年签约, 1989 年年底投产, 1991 年仅用于生产 HIPS)<sup>[36]</sup>。三套装置能生产注塑级、挤塑 (或挤出) 级 ABS 产品, 三十多个牌号<sup>[37]</sup>。

90 年代, 吉林化学工业公司试剂厂 (现更名为合成树脂厂) 引进日本合成橡胶公司技术, 建成 10 万吨/年乳液接枝-本体 SAN 掺混法 ABS 装