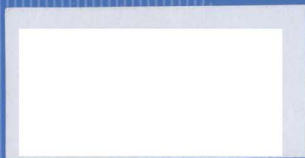


ABS树脂 生产实践及应用

ABS SHUZH SHENGCHAN SHIJIAN JI YINGYONG

主 编 索延辉
副主编 张传贤



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

ABS 树脂生产实践及应用

主 编 索延辉

副主编 张传贤

中国石化出版社

内 容 提 要

本书由中国合成树脂供销协会 ABS 树脂分会组织编写。全书共分六章,比较系统地介绍了目前国内 ABS 树脂的特性及用途、生产工艺、研发热点、分析测试方法、改性技术以及加工成型技术等。具有贴近生产实际、信息量大、数据翔实、参考价值较大的特点。

本书可供从事 ABS 树脂研发、生产、应用、改性及贸易的人员阅读,也可供高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

ABS 树脂生产实践及应用 / 索延辉主编.
—北京:中国石化出版社,2015.4
ISBN 978-7-5114-3259-9

I. ①A… II. ①索… III. ①ABS 树脂-生产工艺 IV. ①TQ325.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 053539 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

787×1092 毫米 16 开本 25 印张 626 千字

2015 年 5 月第 1 版 2015 年 5 月第 1 次印刷

定价:75.00 元

《ABS 树脂生产实践及应用》编委会

主 任：索延辉

副主任：张传贤

编 委：索延辉 张传贤 辛敏琦 赵旭涛 杨会林

《ABS 树脂生产实践及应用》

主要编写人员

第一章	张传贤	杨会林			
第二章	宋振彪	张守汉	孙春福	李国锋	付 愉
第三章	梁成锋	韩 强			
第四章	辛敏琦	周 霆	李 强	李文强	邱卫美
	宋治乾	徐建荣	罗明华	崔 伟	李 辉
第五章	王 斌	黄崇明	胡 沁	李 焱	朱富朝
	范玉东	费 军	高 阔	陈 阳	王 峰
	许本刚	陈晓东	杨 涛		
第六章	程 庆	宋振彪	付锦锋	王 亮	何超雄
附 录	杨会林	崔 伟	程 庆	梁成锋	宋振彪
	武爱军	张丽丽	孙春福	应爱峰	江华英
	陈伟峰	刘连海	张延涛	石正金	

主 编 简 介

索延辉，男，1965年5月出生，1986年毕业于长春工业大学化学工程专业，硕士学历，现任中海油乐金化工有限公司总经理、中国合成树脂供销协会ABS树脂分会理事长。长期从事乙烯、橡胶和ABS树脂等化工行业的生产、技术、科研和管理工作的。

2001年1月至2005年3月担任中国石油吉林石化合成树脂厂厂长。

2005年晋升教授级高级工程师，聘为中国石油集团公司高级技术专家。

2005年被吉林省人事厅授予“吉林省第八批有突出贡献的中青年专业技术人才”、“吉林省技术拔尖人才”。

2007年被国务院授予“中华人民共和国政府特殊津贴人才”。

先后获得吉林省科技进步一等奖1项、二等奖1项；获得中国石油天然气股份有限公司技术创新一等奖2项、二等奖1项。

发表论文有《高品质ABS树脂合成新工艺开发》、《ABS产品质量攻关》、《ABS新产品开发》、《ABS树脂的合成技术研究与高性能系列产品开发》等。

前 言

从 20 世纪 40 年代美国橡胶公司 (USR) 首先采用机械共混法生产 ABS 树脂算起, ABS 树脂已经经历了近 70 年的发展历程。截至 2015 年, 全球 ABS 树脂产能接近千万吨/年, 成为产能、产量及用量仅次于聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯的第五大通用合成树脂。ABS 生产装置遍布亚洲、欧洲、北美、南美等数十个国家和地区; 在产能、产量及应用方面, 中国(含台湾)已经占据半壁江山。ABS 树脂以其优良的综合物理机械性能和低廉的价格优势, 在汽车、电器电子、建材、机械仪表、办公设备、玩具等诸领域得到了广泛应用。

经过对各种工艺技术路线的实践及反复比对, ABS 树脂生产工艺日臻成熟, 形成了乳液接枝-本体 SAN 掺混工艺和连续本体聚合两种主要生产工艺。乳液接枝-本体 SAN 掺混工艺以其技术成熟、产品适应性强, 生产了 90% 左右的 ABS 产品。连续本体聚合生产工艺以其“三废”排放少、投资低引起了人们的广泛关注。通过挤出、注塑、二次加工的巧妙应用, 已经将 ABS 树脂制作成品种丰富、结构复杂、色彩斑斓的精美塑料制品。通过添加多种特色助剂, 采用多种改性技术而实现的 ABS 树脂的专用化、功能化、复合化, 已经可以为用户提供多种性能优异的合金材料, 进一步为聚碳酸酯、聚氨酯、聚酰胺、聚酯等工程塑料拓宽了市场。节能、节水、减少“三废”排放技术的应用, 使 ABS 生产及加工工艺向清洁化、绿色化迈进。

国内 ABS 树脂虽然经过 60 多年的发展, 生产和技术取得了长足进步和巨大发展, 目前国内生产能力达到 387 万吨。但从目前国内 ABS 树脂生产技术水平状况来看, 由于企业自身体制问题及近些年先进的国外技术不对外转让, 使得从业人员对国外 ABS 先进技术水平发展缺乏整体性了解、对国内 ABS 产业和发展方向认识不够清晰, 从而导致低技术水平的装置重复建设、通用类产品无序竞争诸多问题日益暴露: 如生产规模偏大, 产能过剩, 价格疲软; 发展地域不平衡, 生产企业距离消费市场远, 运输成本高, 市场反馈迟缓, 售后技术服务滞后; 引进技术水平参差不齐, 能耗、物耗高, 产品单一且档次偏低, 高档通用料及阻燃级、电镀级、耐热级、板材级等专用料市场占有率少, 产品竞争力差; 技术消化吸收能力偏弱等。

随着国内经济向着一体化和专业化的发展需求,各行业势必对 ABS 树脂的发展提出更高要求,ABS 树脂行业市场将会不断优化整合,产品势必逐步向专用化、功能化过渡。对提高 ABS 树脂产品质量、生产技术和科研开发等方面也提出了更高的要求,因此 ABS 树脂行业的研发人员、技术人员、管理人员等也迫切需要提高自身的专业技术水平,从而对真正能指导生产实践的 ABS 树脂应用类书籍提出了迫切需求。为此,中国合成树脂供销协会 ABS 树脂分会理事长索廷辉先生提议并组织中国 ABS 树脂分会成员单位相关专家,历经三年,编写了本书。本书重点对 ABS 树脂发展趋势、生产工艺、共混改性、加工成型技术及应用、产品分析与测试等方面进行了介绍,既有理论基础,又有具体的应用案例,为 ABS 树脂的生产实践提供参考和指导;既能满足从事 ABS 树脂生产、销售、二次加工及研发人员的培训需求,又可供高等院校相关专业的师生参考。

编者于 1986 年化学工程专业毕业后,一直从事化工生产、技术、科研和管理的工作,先后从事了乙烯、橡胶和 ABS 树脂等专业的研发、生产和组织管理工作。特别最近二十年从事 ABS 树脂专业的技术引进、建设、生产、科研、管理,考察、交流国外先进技术及产品研发。近十几年以来,即使从事 ABS 树脂企业管理工作,也一直以技术进步为主线,推动企业发展和国内 ABS 树脂行业的技术消化、吸收、改进工作,对国内外 ABS 树脂行业有比较深刻的理解,深感国内 ABS 树脂行业从业人员在技术进步和产业发展还有很多的工作要做,还有很长的路要走。为此编者希望通过这本书抛砖引玉,真正引导国内 ABS 树脂技术人才进一步深入研究 ABS 树脂生产技术,吸收消化国外技术,解决目前生产高端通用料和专用料的技术瓶颈,形成一套技术精湛、物耗能耗科学合理、产品领先世界的工艺技术。

本书的策划得到了 ABS 树脂分会秘书处和各 ABS 树脂生产商的大力支持和帮助,尤其是中国合成树脂供销协会 ABS 树脂分会副理事长兼秘书长张传贤同志对本书进行了悉心编撰修订与校对。同时也得到了邹永春、赵旭涛、辛敏琦和 ABS 树脂分会秘书处的所在单位兰州石化公司杨会林、葛蜀山、周健、刘吉平、王勇等同志的大力支持。长春工业大学张会轩教授为本书的最后定稿给予了指导,在此一并表示衷心的感谢!本书的成功出版,得力于中国石化出版社的精心策划组织以及业内广大同仁的鼎力支持,在此表示衷心的感谢。由于我们经验不足,知识面尚有缺陷,本书难免存在缺点和不足,还恳请读者批评指正!

目 录

第1章 概 述	(1)
1.1 ABS树脂简介	(1)
1.1.1 ABS树脂特性及用途	(1)
1.1.2 ABS树脂生产及消费现状	(1)
1.2 ABS树脂生产工艺演进和现状	(4)
1.2.1 ABS树脂生产工艺演进	(4)
1.2.2 机械共混工艺	(6)
1.2.3 乳液接枝ABS-本体SAN掺混工艺	(6)
1.2.4 连续本体聚合工艺	(6)
1.3 ABS树脂研究开发热点	(7)
1.3.1 ABS树脂用橡胶的开发	(7)
1.3.2 橡胶粒径调控	(7)
1.3.3 改进组分相容性及新型相容剂应用	(7)
1.3.4 改进产品质量, 创新品牌, 提高ABS树脂商品竞争力	(8)
1.3.5 关键设备国产化	(8)
1.3.6 节能减排及环境保护	(8)
1.4 ABS树脂产业发展的趋势	(9)
1.4.1 产品结构优化	(9)
1.4.2 警惕产业垄断	(9)
1.4.3 开发大型化成套技术	(9)
参考文献	(10)
第2章 乳液接枝-本体SAN掺混工艺	(11)
2.1 简 介	(11)
2.1.1 ABS树脂的组成、结构及其特点	(11)
2.1.2 ABS树脂生产工艺分类	(11)
2.1.3 乳液接枝-本体SAN掺混工艺	(11)
2.2 乳液接枝-本体SAN掺混工艺理论基础	(12)
2.2.1 乳液接枝-本体SAN工艺中聚合反应自由基产生机理	(12)
2.2.2 聚丁二烯胶乳合成理论	(13)
2.2.3 接枝聚合原理	(16)
2.2.4 橡胶增韧机理	(19)
2.3 聚丁二烯胶乳的生产	(21)
2.3.1 丁二烯聚合工序	(21)
2.3.2 PBL技术指标	(22)
2.3.3 附聚工艺	(23)

2.3.4	PBL 结构与 ABS 树脂性能的关系	(26)
2.3.5	关键设备	(29)
2.3.6	PBL 制备过程中的几个关键技术	(31)
2.3.7	安全环保技术	(34)
2.4	ABS 接枝粉的生产	(36)
2.4.1	ABS 接枝粉生产工序	(36)
2.4.2	胶乳、粉料技术指标	(38)
2.4.3	接枝对产品结构和性能的影响	(38)
2.4.4	ABS 接枝聚合及凝聚过程中的关键技术	(47)
2.4.5	主要操作	(52)
2.4.6	关键设备	(53)
2.4.7	关键控制系统	(56)
2.4.8	生产过程常见问题及其处理	(56)
2.4.9	安全环保	(58)
2.5	本体 SAN 树脂生产工艺	(61)
2.5.1	简介	(61)
2.5.2	本体 SAN 生产工艺	(61)
2.5.3	本体 SAN 生产所需的助剂	(62)
2.5.4	主要品种及规格	(62)
2.5.5	影响 SAN 生产工艺及产品性能的主要因素	(63)
2.5.6	主要设备	(67)
2.5.7	安全环保卫生	(67)
2.6	掺混挤压造粒	(68)
2.6.1	干法工艺	(69)
2.6.2	湿法工艺	(74)
2.6.3	几种湿法挤出工艺	(76)
2.6.4	湿法挤出工艺的关键技术	(78)
2.6.5	湿法挤出工艺的应用	(79)
2.6.6	助剂	(79)
2.6.7	挤出机系统	(79)
2.6.8	造粒系统	(83)
2.6.9	气流输送系统	(84)
2.6.10	安全环保	(85)
	参考文献	(86)
第 3 章	连续本体法 ABS 树脂生产技术	(91)
3.1	概 述	(91)
3.2	连续本体法 ABS 生产原理	(93)
3.2.1	反应机理	(93)

3.2.2 接枝	(94)
3.2.3 相转变	(94)
3.2.4 橡胶颗粒的形成及粒径控制	(95)
3.2.5 交联	(95)
3.3 连续本体法 ABS 生产工艺	(95)
3.3.1 几种流行连续本体聚合 ABS 生产工艺特点	(96)
3.3.2 工艺要点及难点	(97)
3.3.3 国内外工艺技术进展	(100)
3.4 技术经济指标对比	(102)
参考文献	(104)
第 4 章 ABS 树脂改性技术	(106)
4.1 ABS 树脂高性能化技术	(106)
4.1.1 阻燃 ABS 树脂	(106)
4.1.2 电镀 ABS 树脂	(124)
4.1.3 耐热 ABS 树脂	(137)
4.1.4 耐候 ABS 树脂	(145)
4.1.5 耐化学品 ABS 树脂	(150)
4.1.6 增强 ABS 树脂	(157)
4.1.7 ABS 树脂功能化	(169)
4.2 ABS 树脂合金化技术	(172)
4.2.1 ABS/PC 合金	(172)
4.2.2 ABS/聚酯合金	(189)
4.2.3 ABS/PA 合金	(197)
4.2.4 ABS/PMMA 合金	(205)
参考文献	(218)
第 5 章 ABS 树脂的加工成型技术及应用	(222)
5.1 加工成型技术	(222)
5.1.1 ABS 树脂的加工特性	(222)
5.1.2 ABS 树脂的注射成型	(224)
5.1.3 ABS 树脂的挤出成型	(239)
5.1.4 ABS 树脂的吹塑成型	(254)
5.1.5 ABS 树脂的二次加工	(263)
5.1.6 ABS 树脂成型加工新技术	(278)
5.2 ABS 树脂工业应用	(285)
5.2.1 概述	(285)
5.2.2 ABS 树脂在汽车行业的应用	(287)
5.2.3 ABS 树脂在家用电器上的应用	(296)
5.2.4 ABS 树脂在建筑行业的应用	(302)

5.2.5 ABS 树脂在其他领域的应用	(305)
参考文献	(306)
第6章 ABS 树脂的分析与测试	(309)
6.1 概 述	(309)
6.2 分析与测试标准	(310)
6.2.1 ASTM 与 ISO 差异	(310)
6.2.2 常用测试标准	(311)
6.2.3 ABS 树脂性能测试特点	(311)
6.3 组成与结构分析	(313)
6.3.1 通用 ABS 树脂	(313)
6.3.2 改性 ABS 树脂	(320)
6.3.3 ABS 树脂的剖析	(322)
6.3.4 残留单体的测试	(323)
6.3.5 挥发性有机物的测试	(325)
6.3.6 环境保护关注物质的测试	(326)
6.4 形态分析	(327)
6.4.1 ABS 树脂	(327)
6.4.2 改性 ABS 树脂	(328)
6.5 加工与应用分析及测试	(330)
6.5.1 加工性能	(330)
6.5.2 力学性能	(336)
6.5.3 热性能	(338)
6.5.4 燃烧性能	(340)
6.5.5 光学性能	(343)
6.5.6 密度的测定	(344)
6.5.7 电性能	(344)
6.5.8 环境适应性	(344)
6.5.9 老化性能	(345)
参考文献	(347)
附录一 国内外部分生产企业产品牌号、性能、应用范围	(350)
附录二 ABS 树脂生产及加工应用的单体及主要助剂	(382)

第 1 章 概 述

ABS 树脂是丙烯腈(acrylonitrile)、1,3-丁二烯(butadiene)、苯乙烯(styrene)三种单体的接枝共聚物。最常见的比例是 A : B : S = 25 : 20 : 55, 随着三种成分比例的调整, 树脂的物理性能会有一定的变化。1,3-丁二烯为 ABS 树脂提供低温延展性和抗冲击性, 但是过多的丁二烯会降低树脂的硬度、光泽及流动性; 丙烯腈为 ABS 树脂提供硬度、耐热性、耐酸碱盐等化学腐蚀的性质; 苯乙烯为 ABS 树脂提供加工的流动性及产品的表面光洁度。

ABS 树脂具有强度高、韧性好、易于加工成型的显著特点, 同时可与尼龙(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等特种材料进行共混改性, 衍生出一系列专用化、精细化和功能化的复合材料和 ABS 树脂合金材料, 进一步拓宽了 ABS 树脂的应用领域, 被广泛应用于汽车工业、电子、电器、纺织、器具和建材等领域, 已成为社会生活中不可或缺的五大大通用合成树脂[聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、ABS]之一。

1.1 ABS 树脂简介

1.1.1 ABS 树脂特性及用途

ABS 树脂具有卓越的综合性能^[2], 其抗冲击性、耐热性、耐低温性、耐化学药品性及电气性能优良, 还具有易加工、制品尺寸稳定、表面光泽良好等特点, 除容易注塑、挤出、模压外, 还可以进行表面喷镀金属、电镀、焊接、粘接、涂装、着色等二次加工。ABS 树脂属无规、非结晶型接枝共聚物, 可直接注塑、模塑、挤塑成各种制品; 可与其他热塑性工程塑料[如聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等]共混制成合金; 可用苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(SMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、PVC、PS 通过共混改进其耐热性、加工流动性; 可与玻璃纤维及纳米材料共混做成增强材料。ABS 树脂应用灵活多样, 成为工程塑料高性能化、通用树脂工程化不可或缺的材料, 被广泛应用于电子电器、机械、交通运输、仪器仪表、纺织、建筑、通讯器材、橡塑改性等领域。

1.1.2 ABS 树脂生产及消费现状

(1) 装置产能

美国是 ABS 树脂研发最早、在各种技术路线创立上贡献最大的国家^[4], 自从其 1946 年采用共混法^[4]制备 ABS 树脂以来, 1953 年用接枝法制备 ABS 树脂申请了专利, 1979 年本体法 ABS 树脂面世, 为世界提供了三种主要 ABS 树脂生产工艺。继美国之后, 因 ABS 树脂优异的综合性能和较低的生产成本优势, 在欧洲和亚洲相继建厂, 逐渐成为上规模的产业。

近十余年来, 伴随着各国产业结构调整和产业转移, 国外 ABS 树脂并购、重组十分活跃^[1]。2000 年, 美国 Spartech 公司购得 Uniroyal 公司高性能塑料业务, 作为 ABS 树脂生产创始人的 Uniroyal 公司, 从此不再从事 ABS 树脂生产; 2007 年 8 月, 沙特 SABIC 购并美国 GE Plastics, 将其更名为 SABIC Innovative Plastics, 作为接枝工艺的创始者 GE, 也不再具有

ABS 树脂生产业务；2004 年，德国 Bayer 公司剥离包括 ABS 树脂在内的化学品业务，并入新成立的 Lanxess 公司，2007 年，INEOS 公司购入其与 Lanxess 公司合资企业大部分股权，命名为 INEOS ABS；2010 年 3 月，美国 Dow 公司出售其全部苯乙烯系树脂业务，成立 Styron 公司；2010 年 10 月，BASF 公司与 INEOS 公司的苯乙烯树脂业务合并，合并后成立的 Styrolution 公司的 ABS 产能接近 1200kt/a。从 20 世纪 90 年代以来，随着我国家电、汽车、办公自动化(OA)用品等领域的发展，我国逐渐成为 ABS 树脂消费大国，境外 ABS 树脂生产商不仅向我国出售产品，更直接在我国建厂，中国台湾奇美公司、台塑化纤及韩国 LG 公司等在我国所建 ABS 装置的产能和产量超过国内总产能及总产量的 60%。

截至 2013 年底，除中国大陆外全球 ABS 树脂总产能约为 7180kt/a(见表 1-1^[6])，产量约为 5100kt/a，开工率约为 71%。到 2015 年底，中国国内 ABS 树脂产能已经达到 3578kt/a(见表 1-2)，2014 年全年产量为 2825kt/a，ABS 树脂装置总体开工率为 79%。目前世界 ABS 树脂总产能约为 10758kt/a。

表 1-1 2013 年全球(除中国大陆)主要 ABS 树脂生产企业及产能统计

产能排序	厂 家	厂址	生产能力/(kt/a)
1	中国台湾奇美实业公司	中国台湾	1000
2	德国巴斯夫(BASF)公司	比利时、德国、韩国	660
3	英力士集团控股有限公司(INEOS)	美国、西班牙等	590
4	LG 化学公司	韩国	560
5	Cheil(三星第一毛织公司)	韩国	550
6	SABIC 创新塑料公司	美国、荷兰等	475
7	日本东丽公司	日本、马来西亚	420
8	Dow 化学公司	荷兰、美国	400
9	中国台塑化学和纤维公司	中国台湾	370
10	JSR(日本合成橡胶公司)	日本	330
11	锦湖化学公司	韩国	250
12	伊朗石化商业公司	伊朗	200
13	IRPC 公司	泰国	180
14	ElixPolymers 公司	西班牙	180
15	国外其他	国外	1015
合计			7180

表 1-2 国内 2015 年 ABS 树脂产能及 2014 年产量^①

序号	单位名称	2015 年装置生产能力/ (kt/a)	2014 年产量/ kt
1	镇江奇美化工有限公司	800	650
2	宁波乐金甬兴化工有限公司	650	710
3	中国石油吉林石化公司合成树脂厂	580	453.0
4	台化塑胶(宁波)有限公司	450	405.0
5	天津大沽化工股份有限公司	400	245.0
6	中国石化上海高桥分公司	200	107.5
7	北方华锦化学工业股份有限公司	190	59.9
8	中海油乐金化工有限公司	150	85
9	大庆石化公司化工三厂	100	101.9
10	上海华谊聚合物有限公司	38	5.5
11	中国石油兰州石化公司 ^②	20	2.2
合计		3578	2825

① 表中各企业 ABS 产能从小到大排列。

② 兰州石化公司是我国最早从事 ABS 树脂研究及生产的厂家，由于其上级公司整合化工产品业务，生产规模逐渐萎缩，从 50kt/a 降至 20kt/a。

在 2006 年前，由于国内 ABS 树脂消费大大超过产量，加上近年来石化产业快速发展，为 ABS 树脂生产提供了充足的原料，ABS 树脂产业在“十一五”和“十二五”期间(2006~2015 年)实现了快速发展。截至 2015 年初，ABS 树脂年总产能增加了 1903kt，和 2005 年相比翻了一番，达到了 3578kt/a。表 1-3 是中国在“十一五”和“十二五”期间已经建成的 ABS 装置情况。

表 1-3 中国“十一五”和“十二五”期间新增 ABS 树脂产能统计表

企业名称	新增产能/(kt/a)	投产时间
上海华谊聚合物有限公司	38	2011 年 8 月投产
天津大沽化工股份有限公司	400	一期(200kt)已于 2010 年 9 月投产 二期(200kt)已于 2012 年 6 月投产
宁波乐金甬兴化工有限公司	200	经过几次扩能改造，年产能从 2006 年的 450kt 增加到 650kt
北方华锦化学工业股份有限公司	140	2010 年 11 月投产
中海油 LG 化工有限公司	150	2014 年 3 月投产
中国石油吉林石化公司	400	一期(200kt)于 2012 年 10 月投产 二期(200kt)于 2013 年 10 月投产
台化塑胶(宁波)有限公司	225	现产能为 450kt，2005 年产能为 225kt
镇江奇美化工有限公司	350	现产能为 800kt，2005 年前奇美 和国亨总产能为 450kt
合 计	1903	

目前从全球 ABS 树脂供需现状、国内市场状况、丁二烯价格等方面考察，这种生产规模的扩大带有一些盲目性，一些外购原料的企业出现了一开车即处于亏损的窘境。尤其是连续本体法工艺生产的 ABS 树脂，要采用价格高昂的进口橡胶，同时产品应用有一定局限性，生产经营的难度更大。

近年来，除生产 ABS 树脂的厂家不断增多、规模快速扩大外，像金发科技、上海锦湖日丽和普立特等从事 ABS 树脂改性、复合材料生产的企业发展非常快，生产规模逐渐扩大，产品品种牌号日益增多。目前，我国已经呈现 ABS 树脂研发、生产、改性、加工应用蓬勃发展、投资主体多元化的局面^[5]。

在发展地域上，ABS 树脂加工业主要集中在华南、华东地区，其中华南地区占国内消费市场的 52%，目前却仅有一家原料生产销售企业；国内绝大部分生产企业距离产品消费市场远，导致运费成本高、市场反馈迟缓，售后技术服务滞后，制约了国内 ABS 树脂发展。

至于生产工艺，总产能中约 85%采用乳液接枝 ABS-本体 SAN 掺混法生产，其余基本采用连续本体聚合法生产。ABS 与其他合成树脂或合成橡胶共混生产的复合材料也已经具有一定生产规模，但不在统计范围。

(2) 生产量

近年来，由于美国发生次贷危机及欧盟出现债务危机，发达国家经济不景气，新兴经济

体经济发展速度放缓,加之 ABS 树脂应用面临改性聚丙烯、高抗冲聚苯乙烯的竞争,ABS 树脂市场波动较大,多数装置开工率不足。到 2014 年底,世界 ABS 树脂总产能约为 10758kt/a,产量约为 7925kt,开工率约为 73.7%,出现产能过剩局面。

中国作为 ABS 树脂消费第一大国自然也不例外,2013 年底 ABS 树脂产能 3578kt/a,产量 2297kt,进口 1670kt,出口 31kt,表观消费量为 3936kt。受进口、家电市场饱和、汽车销售不畅诸多因素影响,ABS 装置开工率仅 64.2%,一些本体聚合装置时开时停甚至长期不开车,国内产能过剩情况凸显^[7]。

ABS 树脂改性生产企业情况较好,其研发、生产、销售均处于增长状态,国内几家知名塑料改性企业生产的改性 ABS 树脂产量逐年上升,经济效益良好。这主要是因为 ABS 树脂应用已经进入一个新阶段,高性能、高功能 ABS 树脂已经逐渐取代通用 ABS 树脂。

(3) 消费量

在逐步适应国防和民用需求的发展过程中,ABS 树脂已经形成通用、抗冲(超高、高、中高冲击)、电镀、阻燃、挤塑、耐热、高流动、抗静电、透明、管材多个品级,上百个牌号产品系列。加上 ABS 与 PVC、PC、PA、PBT、热塑性聚氨酯(TPU)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚砜(PSF)等的复合材料,ABS 树脂产业蔚为壮观。

由于全球石化、汽车、电子电器等制造产业由发达国家向亚洲、拉丁美洲的发展中国家转移,近年来 ABS 树脂生产及消费呈现出发达国家缓慢发展甚至萎缩下降、部分发展中国家迅速发展的局面,但全球对 ABS 树脂的总体需求将继续保持增长^[8],预计全球需求量将从 2010 年的 8100kt 增至 2015 年的 9500kt,如果近几年产能没有大的增加,全球 ABS 树脂装置开工率有望从 85%左右提升至将近 90%。

各国根据自己的国情使用 ABS 树脂,消费结构差异较大。中国 ABS 树脂消费量增长很快。全球 ABS 树脂消费量达到 3900kt,历时 50 多年。而中国改革开放不到 30 年,2007 年 ABS 树脂消费量已达 3900kt^[1],居世界第一。与发达国家不同,我国 ABS 树脂主要用于电子电器、运输工具、办公用品、通信器材等领域^[9]。

1.2 ABS 树脂生产工艺演进和现状

1.2.1 ABS 树脂生产工艺演进

ABS 树脂是采用固体合成橡胶或合成胶乳,在脆性合成树脂如聚苯乙烯(PS)和苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)增韧改性的基础上发展起来的。20 世纪 20 年代中期,即采用共混或共凝聚工艺,用天然橡胶增韧 PS 制备高抗冲聚苯乙烯(HIPS)^[3],到 50 年代,共混法及悬浮、乳液、本体接枝聚合工艺已经陆续用于 HIPS 和 ABS 树脂生产。

20 世纪 40 年代,美国橡胶公司(USR)首次利用丁腈橡胶和苯乙烯-丙烯腈共聚物混技术制得 ABS 产品;50 年代,美国 Borg-warner 公司采用乳液接枝法制得性能优异的 ABS 产品,首次实现了工业化生产;70 年代,日本东丽和美国 GE(ABS 业务已被 SABIC 收购)公司先后成功开发出了乳液接枝-本体法 ABS 生产技术。同期,美国 Dow 化学及日本三井东压公司成功开发了连续本体法 ABS 生产技术。随后,德国、日本、中国(包括台湾省)、韩国纷纷引进、消化、开发 ABS 树脂生产技术并建设工厂,创新出各具特点的 ABS 树脂生产技术,并取代美国成为 ABS 树脂生产的中坚力量。

国内 ABS 树脂生产技术始于 20 世纪 60 年代, 1962 年兰州化学工业公司橡胶厂专家已在 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; 1966 年, 掌握 NBR 与 SAN 共混法 ABS 制备的关键技术。

70 年代中期, 兰化公司合成橡胶厂根据国防需要, 以自身掌握的技术建起了 2000t/a 乳液接枝法 ABS 装置, 生产能耐零下 30℃ 的 ABS 树脂, 作为军用原料。同期, 上海高桥化工厂也建起了 1000t/a 乳液接枝-乳液 SAN 掺混法 ABS 装置。

80 年代, 随着改革开放的步伐不断迈进, 为满足中国 ABS 树脂市场需求, 中国打开国门逐步引进外国技术与设备。1982 年, 兰州石化引进日本三菱人造丝公司 (ABS 接枝技术) 和瑞翁公司 (聚丁二烯胶乳技术) 10kt/a ABS 成套生产技术和设备, 并建成国内首套万吨级 ABS 装置; 1983 年, 上海高桥石化引进美国钢铁公司 (U. S. S) 技术和闲置设备, 迁建成一套 10kt/a ABS 生产装置; 1986 年, 吉林化学工业公司有机合成厂从日本东洋工程公司-三井东压化学公司 (TEC-MTC) 引进 10kt/a 连续本体聚合技术 ABS 生产装置。

90 年代, 为满足国内市场快速增长的需求, 中国正式把 ABS 树脂列入鼓励外商投资的重点项目, 以激发内、外资投资建设 ABS 生产装置。中国 ABS 产业发展驶入快车道, 一是对原有技术的消化吸收、技术改造, 如高桥石化与兰州石化先后在原有基础上增加 10kt/a 生产线, 使装置能力达到 20kt/a; 二是直接引进技术, 建设 ABS 生产装置。如大庆石油化工总厂引进韩国味元公司技术, 建设一套 50kt/a ABS 生产装置, 于 1997 年 8 月建成投产; 吉林石化引进日本合成橡胶公司技术, 建成 100kt/a 乳液接枝-本体 SAN 掺混法 ABS 生产装置, 于 1997 年 10 月建成投产。盘锦乙烯工业公司引进韩国新湖油化公司技术, 建设一套 50kt/a ABS 生产装置, 于 1998 年 10 月建成投产; 三是通过中外合资的形式在内地建设 ABS 装置。如韩国 LG 化学与宁波甬兴化工厂合资建设年产 130kt 的宁波 LG 甬兴化工有限公司, 于 1998 年建成投产; 中国台湾国乔公司在镇江建设年产 40kt 的镇江国亨有限公司, 于 1998 年建成投产; 中国台湾奇美公司在镇江建设年产 125kt 的 ABS 装置, 于 2000 年建成投产。

2000 年之后, 国内 ABS 树脂生产迎来发展高峰期, 一批多元投资、大生产规模的装置陆续建成投产, 形成了生产地主要集中在东北地区和华东地区的格局。其中北方地区以天津大沽和中国石油旗下的吉林石化、大庆石化及兵器工业部辽宁华锦集团 ABS 装置为主, 产能达到 1280kt/a; 华东地区以 LG 甬兴、上海高桥以及台湾奇美 ABS 装置为主, 产能达到 2308kt/a。作为消费主要市场的华南地区一直没有 ABS 生产装置, 这为中国海洋石油与株式会社韩国 LG 化学合资企业中海油乐金化工 300kt/a ABS 装置提供了发展机遇。中海油乐金 ABS 项目 (一期) 已于 2014 年 3 月顺利投产。

中国引进技术主要以乳液接枝-本体 SAN 掺混及连续本体 ABS 工艺为主。乳液接枝-本体 SAN 掺混法工艺较为成熟, 占国内 ABS 树脂生产量的 88% 以上。装置单元主要分为 PBL (丁二烯聚合)、ABS 聚合与干燥、SAN 本体聚合及掺配混炼四大单元, 由于各单元相对独立, 且影响程度小, 具有生产灵活、生产产品种类较多的优势。连续本体工艺是新发展的 ABS 生产工艺, 该技术包括溶胶、聚合、脱挥、造粒等工序, 流程短, 设备数量少, 能耗物耗低, 环境污染小, 但产品种类少, 以低光泽牌号为主, 胶含量低, 适用于消光性制件或对抗冲击性要求不高的制品, 同时生产操作控制难度大, 目前国内使用连续本体法生产 ABS 的量约占 12%。总的来说, 引进技术主要是以美国 (GE/Dow) 连续本体技术、日本、韩国乳液接枝技术为主。近 20 年欧美国家 ABS 树脂技术发展缓慢, 综合竞争力偏低。日本和韩国技术发展迅猛, 尤其是韩国的技术已成为国际主流的 ABS 树脂生产技术。

1.2.2 机械共混工艺

早期采用 SAN 树脂与丁腈橡胶 (NBR) 或丁苯橡胶 (SBR) 在塑炼机上共混生产 ABS 树脂, 但橡塑组分相容不够彻底, 共混产品外观及耐老化性能差, 使该工艺少有使用。但共混 (掺混) 工艺作为乳液接枝 ABS-本体 SAN 掺混工艺生产 ABS 全流程的一个工序、以及 ABS 合金生产的主要工艺手段仍然在广泛使用, 并赋予其许多新的内容^[10]。

现代共混工艺已经具有相当高的技术水平。主要表现在: 螺杆挤出机的广泛应用^[11], 与塑炼机相比, 双螺杆、高长径比挤出机会使物料共混更彻底、均匀, 在共混过程中还会发生交联, 促进组分界面相容, 改善产品性能; 广泛使用湿粉挤出机, 省略了干燥工序, 提高了工艺安全性, 使产品外观得以改善; 共混过程中广泛使用并不断更新热稳定剂、防老剂、润滑剂、填料、着色剂, 以保护并改善产品性能, 降低生产成本^[2]; 共混过程中使用并尽量采用新型相容剂, 使相容性差、甚至不相容组分相容, 改善产品聚集状态, 提高产品性能^[1]。

1.2.3 乳液接枝 ABS-本体 SAN 掺混工艺

ABS 树脂主要采用乳液接枝 ABS-本体 SAN 掺混工艺生产。应用乳液聚合工艺, 采用一步或附聚方法得到大粒径 ($0.3\mu\text{m}$ 左右) 聚丁二烯胶乳 (PBL), 再采用乳液聚合工艺将苯乙烯、丙烯腈接枝在 PBL 上, 制得 ABS 接枝胶乳 (ABSL), 经过凝聚、洗涤、离心、干燥, 得到粉末状 ABS 接枝物^[12]。应用连续本体聚合工艺生产 SAN 树脂^[14,15], 再将 ABS 粉末与 SAN 树脂共混后挤出造粒^[11], 制得 ABS 树脂成品。

该工艺的难点及进展主要有: 用较短时间生产粒径大、适宜凝胶含量、分散好、稳定的 PBL; 采用大小粒径胶乳接枝、生产“双峰”ABS 接枝粉, 改善接枝工艺, 缩短聚合时间, 提高接枝体系稳定性, 增加产品收率, 延长聚合釜清洗间隔时间; 在湿粉干燥工序推广氮气循环干燥工艺, 确保干燥工序安全运行; 各种胶含量 ABS 高胶粉生产工艺开发, 进而使其系列化、商品化; 加强水资源的综合利用, 实现节能减排。

1.2.4 连续本体聚合工艺

连续本体聚合工艺, 作为 ABS 树脂生产工艺后起之秀, 继其开发者 Dow 化学公司之后, 该工艺已经为许多国家的厂商应用并具有较好的发展前景^[16,17]。先将 PB 橡胶切碎并溶解于苯乙烯和丙烯腈混合单体中配制成一定浓度的 PB 溶液; 然后将 PB 溶液、苯乙烯、丙烯腈、溶剂 (乙苯等)、引发剂 (也可以不用)、分子量调节剂等连续加入单个或多个串联聚合釜中, 在搅拌下进行聚合反应至规定转化率; 经脱挥器脱除未反应单体、乙苯等; 熔融聚合物经高黏度泵增压, 挤出造粒得到 ABS 树脂产品。除采用釜式反应器外, 也可采用平推流式反应器。

该工艺难点在于: 为保证成品质量, 选择适用的合成橡胶; 为降低生产成本, 重点致力于国产合成橡胶的开发及应用; 改进产品性能 (尤其外观), 进一步加强本体 ABS 树脂的推广应用, 逐步提高市场占有率; 提高已经投产装置的开工率, 保证生产稳定运行, 实施工艺优化。通过这些措施的落实, 尽快突破本体聚合装置开工率低、成本高、产品推广应用难的被动局面。