

本体悬浮法合成ABS树脂

目录

一. 前言

ABS合成的方法: 1. 共混的方法. 2. 乳液接枝共聚法. 3. 本体悬浮法.

二. 橡胶颗粒的形成

1. 橡胶颗粒形成的机制.

2. 橡胶颗粒大小的控制.

(1) 搅拌的因素. (2) 相转变前后两相粘度之比的影响. (3) 接枝共聚物的影响. (4) 溶剂的影响.

3. 关于相转变点.

三. 聚合

1. 橡胶存在下聚合的特点.

2. 橡胶.

(1) 橡胶的结构. (2) 橡胶的分子量.

(3) 橡胶含量.

3. 单体配比.

4. 引发剂.

5. 悬浮剂.

6. 其它助剂.

7. 专利配方的情况.

毕书

一、前言

ABS 树脂是由丙烯腈(A)、丁二烯(B)与苯乙烯(S)三种组份组成，它是由苯乙烯与丙烯腈的共聚物(SAN)内分散有细微的橡胶颗粒(粒径约在 $0.1-10\mu$)所组成的两相复合物。而 SAN 母体与橡胶颗粒两相之间靠橡胶分子链上接 SAN 枝的接枝共聚物或靠两相本身结构间的亲和力而联系着。这种靠接枝共聚物联系着两相的复合物称之为内联聚合物(Interpolymer)，而不靠接枝共聚物联系的称之为共混物(Polyblend)。其结构如图 1。

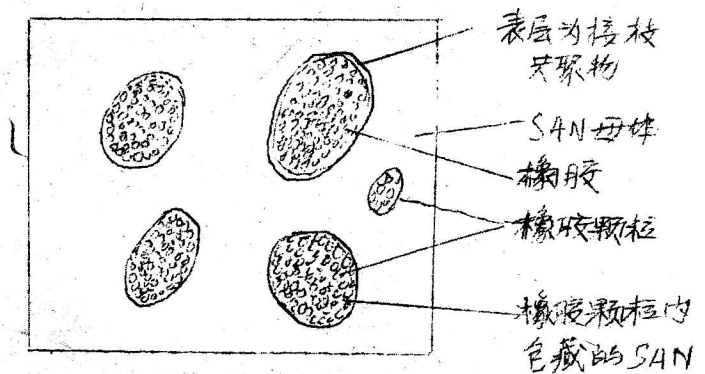


图 1 ABS 复合物结构示意图

一种高聚物往往很难兼具刚性和韧性，但具有这种结构的复合物，却可以基本保留 SAN 母体的刚性，而橡胶相又将韧性提高。这种方法不仅用于 ABS，还用于聚苯乙烯、聚氯乙烯⁽¹⁾、聚碳酸酯⁽²⁾、聚酰胺⁽³⁾等。用橡胶增韧热塑性树脂，是塑料改性的一种重要方法。关于 ABS 结构与性能的关系近年有不少研究工作，ABS 的性能是受到 SAN 树脂相、橡胶相

及接枝共聚物的组成、结构、分子量，以及它们的聚集状态（如橡胶颗粒大小等）的影响。关于这方面将另有总结。”

(2) (3) (4) (5)

由于ABS可改变的因素很多，因此，有可能合成多种性能的品种。适应特定的需要，如改变橡胶的含量就可以得到特高冲击、高冲击、中冲击与低冲击的ABS。改用丁苯橡胶和适当SAN分子量，可以得到高流动性的ABS。ABS已不仅限于这三种组份，而可以广义地看成是一类以弹性体增塑的聚苯乙烯类共聚物的复合物。弹性体可以是聚丁二烯、聚异戊二烯、丁苯、丁腈、聚丙烯酸酯、乙丙橡胶、乙烯醋酸乙酯共聚物等。聚苯乙烯类的共聚物可以是SAN，或苯乙烯为部分 α -甲基苯乙烯取代，或丙烯腈为部分甚至全部 α -甲基丙烯酸甲酯所取代。因此，ABS树脂品种很多，牌号多达万余种，在汽车、仪表、收音机、冰箱、管材，以及国防上大量的应用，是近年来发展最迅速的一种塑料。

表1 弹性体增塑的聚苯乙烯类共聚物

树脂母体	弹性体	复合物简称
聚苯乙烯 PS	聚丁二烯 PBD 丁苯橡胶 SBR 乙丙橡胶 EPR	高冲击聚苯乙烯 HIPS
苯乙烯丙烯腈共聚物 SAN	丁苯橡胶 SBR 丁腈橡胶 NBR 聚丁二烯 PBD	ABS

	乙丙橡胶 EPR 乙烯醋酸乙烯 共聚物 EVA 聚丙烯酸酯	EPSAN ASA	} 广义称ABS 耐候性ABS
苯乙烯甲基丙 烯酸甲酯 PS-MMA 苯乙烯丙烯腈 甲基丙烯酸甲 酯 S-AN-MMA	丁腈橡胶 SBR	NBS MABS	

ABS 合成的方法主要有三种：^{(7) (7)}

1. 共混的方法：这是最早应用的方法，主要有三种方法：

- (1) 机械混炼的方法，如将 SAN 与丁腈橡胶用混炼机共混；
- (2) 乳液共混，如将 SAN 胶乳与丁腈胶乳共混，再凝聚出；
- (3) 化学共混的方法，如先进行苯乙烯与丙烯腈的悬浮⁽⁸⁾或乳液⁽⁹⁾共聚，然后再通丁二烯与丙烯腈继续进行聚合得到 ABS。

这三种方法所得产物中接枝共聚物很少或没有。因此，这种混合物是共混物。正因为没有接枝共聚物产生，它要求所用橡胶对 SAN 应有半混溶性，否则得不到好的性能的 ABS，所以多用丁腈橡胶与 SAN 共混，这种共混物有些在室温可以有很高的冲击强度，但在低温时则下降非常迅速。然而丁腈橡

胶与SAN抗溶剂性能都比较好，所以作为耐溶剂的品种是较好的。(3)

2. 乳液接枝共聚法。(2)(4)(10) 这是目前生产ABS主要的方法。它第一步是将丁二烯用乳液法聚合得聚丁二烯胶乳，第二步是加苯乙烯与丙烯腈继续进行乳液接枝共聚，经凝聚得ABS。此法可以进行间歇或连续生产，可以任意控制ABS中橡胶的含量(10-70%)，以及苯乙烯与丙烯腈的比例，适应多种规格的需要。但乳液接枝共聚法所得ABS的性能受聚丁二烯胶乳颗粒大小影响很大，一般乳液橡胶颗粒在 0.5μ 左右，进一步放大有一定困难，因此，需用较多橡胶才能得到高冲击强度，这往往会引起其他性能降低，特别是熔体流动性降低。同时乳液接枝法后处理较复杂，易混进一些杂质，影响产品的性能。而且所用橡胶只能是乳液法合成的橡胶，有些特殊品种，如耐候的ABS就不能用此法合成。

3. 本体悬浮法。(3)(4)(11)(12) 本体法、悬浮法及本体悬浮法是近年发展的一种新的合成方法，是由高冲击聚苯乙烯的合成发展而来的。本体悬浮法是将生胶，如聚丁二烯溶于苯乙烯、丙烯腈内，在搅拌下进行接枝共聚。在聚合体系发生相转变的前后，控制搅拌速度将对分散的橡胶颗粒大小起决定性的影响。在单体转化30-40%后，体系粘度较大，分散的橡胶液滴基本上被固定住，然后转为悬浮聚合直至反应完成。本体法就是不转悬浮聚合，继续进行本体聚合。悬浮法是将生胶溶于单体后就进行悬浮聚合，直至反应完成。这三种方法都是将生胶溶于单体进行接枝共聚，都要进行本体聚合，因为悬浮聚合的液滴较大，也可以看成是一小本体聚合，所以它们的许多规律是相似的。这三种方法中以本体悬浮法所得

产品质量最高，因为悬浮法没有经过本体聚合^合的阶段，很难控制橡胶颗粒到合适的大小，所以这三种方法中以本体悬浮法更受重视。

本体悬浮法的优点是：(1)可以得到较大的分散橡胶颗粒 (0.5μ 以上)，可以在较大范围内控制橡胶颗粒大小，同时，可使橡胶颗粒内包藏有大量的 SAN，因而增加了橡胶相的有效体积，提高了橡胶的增韧作用。使能少用橡胶而得到较高冲击的 ABS。为提高冲击强度而增加橡胶用量，但本体随着其它机械性能，硬度、熔融流动性等下降，所以用此法有可能得到综合性能优越的产品，特别是可以兼具高的冲击强度与高的熔融流动性。

(2) 本体悬浮法比乳液法简化了后处理工艺，提高了产品的纯度。

(3) 所用橡胶不必仅限于乳液法生产的，如顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶、乙烯醋酸乙烯共聚物等不是用乳液法生产的均可用于 ABS 的制造。可适应一些特殊要求，如耐低温、耐老化的品种。同时生胶运输比丁二烯、胶乳方便，这样 ABS 的生产就不必限制在大的合成橡胶厂旁，在没有丁二烯的地方也可以组织生产，有利于化工大中小并举的发展方针。

但本体悬浮法也存在一些缺点，因为需将生胶破碎溶解及将粘稠体系转变为悬浮体系，这些也给工艺上带来了一些麻烦⁽⁴⁾。另外因为橡胶溶液粘度的关系，粘度太大，操作上有困难，因此，橡胶的用量受到限制，一般在 10% 左右，但是在这范围内仍可得到高冲击综合性能优良的产品，而且提

高橡胶含量的方法，现正在研究克服。

车体悬浮法，近年有不少专利与基础研究成果。下面就此从橡胶颗粒的形成、聚合及车体悬浮法的改进三方面进行综述。由于高冲击聚苯乙烯也是使用车体悬浮法，而且体系比ABS简单，所以基础研究更多一些。因此在有些地方将同时引用有关高冲击聚苯乙烯的研究。

二、橡胶颗粒的形成

橡胶在SAN或聚苯乙烯中分散颗粒的大小，以及橡胶颗粒内包藏SAN或聚苯乙烯的量，对ABS或高冲击聚苯乙烯(HIPS)的物理机械性能，特别是冲击强度有很大的影响。有报导对于HIPS橡胶颗粒的粒径在 1μ 以下没有增强的作用，需在 $2-5\mu$ 之间⁽¹²⁾；对于ABS有报导橡胶颗粒最好在 $0.5-0.6\mu$ ⁽¹³⁾。一般车体悬浮法控制在 $0.5-1\mu$ 认为较好⁽¹⁴⁾。

当然，橡胶颗粒大小对性能的影响还和其它因素的配合有关，如接枝效率⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾，所以最好的颗粒大小还不能说有一个肯定的说法。至于达到上述颗粒大小，用乳液接枝法是相当困难的，特别是合成HIPS用乳液接枝法是达不到要求的⁽¹⁷⁾，因此，近年来关于车体悬浮法或车体法合成HIPS与ABS橡胶颗粒形成的机制受到了重视。

1. 橡胶颗粒形成的机制

早在1954年车体悬浮法即用于HIPS的合成，但到1964年才发现相转变的过程⁽¹⁸⁾，给橡胶颗粒形成的机制的研究打开了内路。1965年石经G. E. 莫老(G. E. Molau)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ G. F. 弗利加德(G. F. Freegard)⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾等

不少科学工作者曾研究⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾才比较清楚二橡胶颗粒形成的聚合物油—油乳液 (D.O.O 体系) 体系的机制。

本体悬浮法和本体法橡胶颗粒形成的机制是：开始橡胶溶于单体成一均相体系，随后有部分单体聚合生成聚合物，这时溶液内含有橡胶与聚合物（指单体形成的聚合物）但仍为一均相体系。

多布雷 (Dobry)⁽²³⁾ 早就发现绝大部分高聚物溶液在达到一定浓度以上时是互不溶的。因此，大约在单体转化 2-3% 时，聚合物溶液就分成了两相，一相是橡胶溶于单体的溶液，另一相是聚合物在单体内的溶液，在转化率不太高时，橡胶单体溶液作为连续相，而聚合物单体溶液作为分散相。

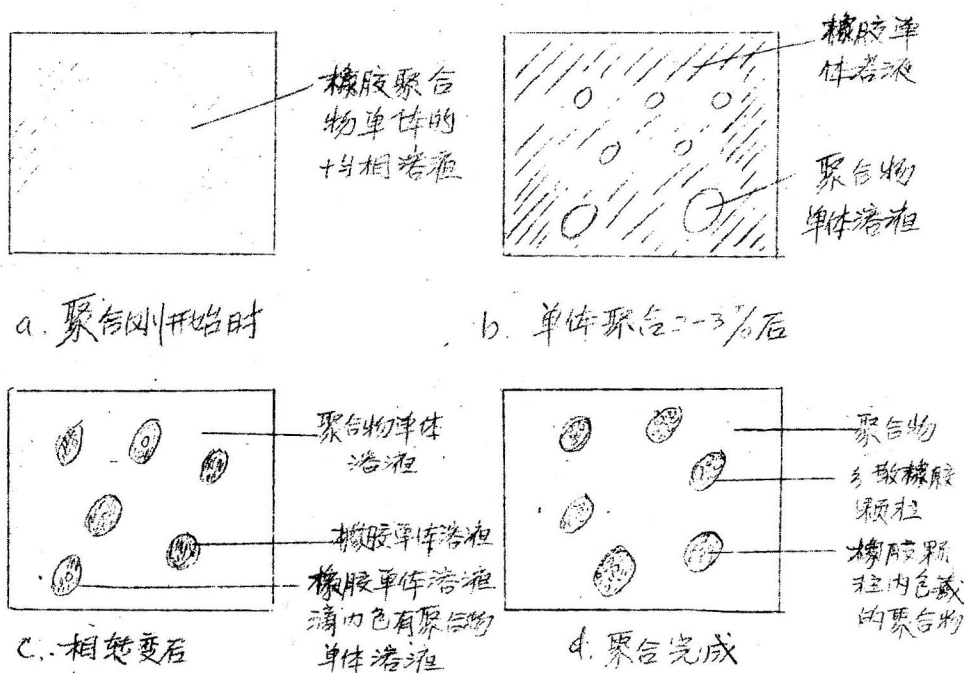
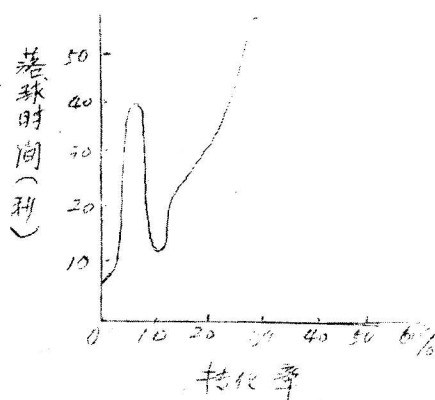


图2. 橡胶颗粒形成的机制

当转化到一定程度时，由于聚合物不断增加，而两相间的单体受分配系数的影响，因此聚合物单体溶液的体积不断增加，而橡胶单体溶液的体积不断减小。当达到两相体积相近时，则发生相转变，即原来是连续相的橡胶单体溶液转变为分散相，而原来是分散相的聚合物单体溶液转变为连续相。这时可以发现反应体系的粘度突然下降（见图3）⁽²⁰⁾⁽²⁴⁾，透光度突然变化⁽²¹⁾，这是因为橡胶单体溶液的粘度要比聚合物单体溶液的粘度大，以及两种溶液的折光率不一样。因此，在相转变时有一突然的变化。



在相转变的前后一段时期内，搅拌对橡胶颗粒的形成起着关键的作用。因为反应体系比较粘，而且有接枝共聚物的乳化作用，要促使发生相转变，需要靠搅拌来帮助完成。有人比喻搅拌对于相转变就好象催

图3: 本体悬浮法合成ABS时，⁽²⁴⁾ 本体预聚阶段体系粘度随转化率变化的情况

化剂一样⁽¹⁷⁾，它不能提前相转变的实现，但却可使相转变的完成。而且搅拌速度与搅拌时间可以影响橡胶颗粒大小。这在生产实践中是有着重要的作用。

在聚合过程中，单体与橡胶发生接枝共聚，这些接枝共聚物带有橡胶的主链，和聚合物的支链，即一边是亲橡胶溶液的，另一边是亲聚合物溶液的。因此，可以介于两相之间，起作稳定的作用，即乳化剂的作用，所以这种分散体系实际是一种乳液体系，即橡胶单体溶液分散在聚合物单体溶液内

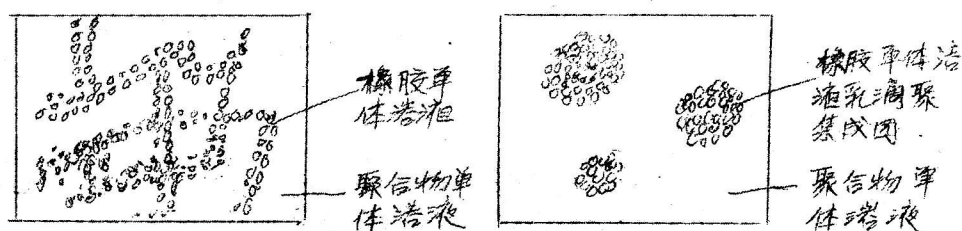
的乳液体系，称之为聚合物油油乳液体系（POO乳液体系），最近研究证明⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾这种POO乳液体系也服从于一般的乳液体系的基本规律：如接枝共聚物的量，象乳化剂一样决定胶乳颗粒大小；接枝共聚物在乳滴的表面象乳化剂一样形成单分子层等。

当转化达30-40%，这时进行不搅拌的本体聚合，或是浮聚合（每一悬浮的乳滴就相当于不搅拌的小本体聚合），由于体系粘度很大，接枝共聚物的稳定作用，橡胶乳液的分散状况基本上被固定下来。随着聚合的完成，由橡胶乳液的分散颗粒变成橡胶固存在聚合物中的分散颗粒。

用电子显微镜可以观察到在橡胶颗粒内有色藏的聚合物颗粒，其中有少数颗粒较大，多数为小颗粒。对于这种现象G. E. 莫老⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾认为这是分别由两种机制产生的。对于橡胶颗粒内色藏的大颗粒聚合物认为是由多重乳化的现象造成。在体系较粘稠情况下发生相转变时，橡胶的乳滴内可以色藏一些聚合物单体溶液的颗粒，这些后来就形成大颗粒的色藏物。另一种色藏的小颗粒是由于橡胶单体溶液的乳滴在聚合时，因体系太粘，所生成的聚合物来不及扩散出来所致。

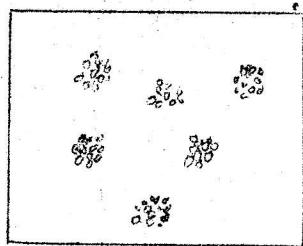
1972年，G. F. 弗利德格提出了一种新的看法⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾认为在相转变时，就形成好了细小的橡胶溶液乳滴，这些乳滴大小是受乳化剂量的影响，即接枝共聚物量的影响，即搅拌的影响很小。但是因为橡胶有使单体缓慢聚的作用，所以橡胶乳滴内单体聚合较慢，体积因此也收缩较慢，而连续相内单体聚合快，体积收缩也快，这样就造成了对乳滴的压力，促使乳滴聚集成团。乳滴内单体产生的聚合物，因和橡胶不混溶，促使橡胶的乳滴边缘吸附着接枝共聚物中橡胶部分的地

方集中，而聚合物则集中于乳滴中心，最后则形成一包着一层橡胶的聚合物小颗粒。所以在搅拌速度低或不搅拌时则形成一种橡胶聚合物的网状分布。加快搅拌速度，则可使聚集的乳滴打散，根据搅拌速度的快慢，可以打散成不同大小的聚集颗粒。但是搅拌速度对橡胶颗粒内包藏聚合物的颗粒大小没有什么影响，它只影响聚集颗粒的多少，即橡胶颗粒大小与包藏的数目。而且从电子显微镜观察，橡胶颗粒，特别是打散的小颗粒，很象是由一些包着一层橡胶的聚合物小颗粒堆积而成。这些现象符合于弗利伽德的设想，而这种设想也符合于最近关于 P O O 乳液体系的基本规律 (25)。

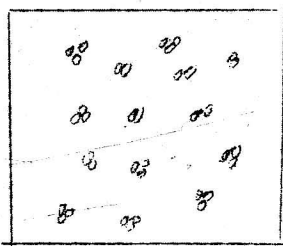


a. 搅拌太慢成网状结构

b. 搅拌速度稍快形成大颗粒



c. 搅拌速度加快，颗粒变小，包藏颗粒减少



d. 搅拌速度很快，形成只有两三个包藏聚合物的橡胶颗粒

图 4. 搅拌速度对橡胶颗粒大小与包藏聚合物颗粒的影响示意图

当然，这两种看法现还不能作定论，结论看来还需更多事实来验证。

2. 橡胶颗粒大小的控制⁽²⁷⁾

由于橡胶颗粒形成的机制的初步搞清楚，因此对于控制橡胶颗粒大小，也可以有一些初步的理论分析。关于控制颗粒大小的因素有：

(1) 搅拌的因素 搅拌的速度、时间及搅拌器的形式对控制颗粒大小是很关键的，在相转变后搅拌速度愈快，搅拌的时间愈长，所得橡胶颗粒愈小，橡胶颗粒内包藏聚合物的颗粒愈少⁽²⁰⁾。G. E. 莫老发现当搅拌快时，大的包藏聚合物颗粒减少，甚至消失⁽¹⁷⁾。

对不同体系所要求的搅拌速度也不一样。HIPS 就比 ABS 要求的搅拌速度可以慢些。因为 HIPS 比较容易搅成小颗粒，而且 HIPS 要求的颗粒大小也比 ABS 要求的大些。

表 2. 搅拌速度与时间对 ABS 中橡胶颗粒大小的影响⁽²⁰⁾

橡胶浓度 %	预聚转化率 %	聚合温度 °C	搅拌转速 rpm × 10 ³	时间 s	橡胶颗粒大小 μ
10%	26.5%	70°	0	—	10 <
			1	20	1-8
			3	20	0.5-5
			5	20	0.5-3
			7	20	0.5-1.5
			5	10	1-5
			5	30	0.5-3
			5	50	0.5-1.5

在实际合成ABS时，并不一定需要那样高的搅拌速度，如搅拌时间长些，也可以达到橡胶粒径 $0.5-1.5\mu$ 的范围。

有专利报导用975 rpm转速达到 0.5μ 粒径的橡胶颗粒⁽⁶²⁾。

搅拌器的形式也很有影响，弗利加德曾研究了不同形式的搅拌器，认为锚式与螺条搅拌器最好⁽¹⁹⁾。日Daicell公司提出了本体预聚合与搅拌的新形式⁽⁶⁰⁾。

(2) 在一定搅拌速度下，橡胶颗粒大小与相转变后两相粘度之比有关。1961年即发现橡胶颗粒大小与聚苯乙烯-苯乙烯/聚丁二烯-苯乙烯两相粘度之比有关⁽²⁶⁾。比值愈大，颗粒愈小。因此，可以通过改变橡胶、聚合物的分子量，以及本体预聚的转化率来改变两相的粘度比，以达到控制橡胶颗粒大小⁽²⁷⁾。

降低所用橡胶分子量，也就是降低橡胶单体溶液相的粘度，使两相粘度比值变大，因而可以得到较小的橡胶颗粒。但是改变橡胶用量却不一定能改变颗粒大小，因为不一定能改变两相粘度之比。

表3. 橡胶分子量与橡胶用量对HIIPS中橡胶颗粒大小的影响⁽¹³⁾

橡胶	橡胶分子量	橡胶浓度	预聚温度	搅拌速度 rpm	初始粘度	橡胶颗粒 μ
Intene 35 SA	110,000	5%	60°C	150	60	≤ 2

(接上表)

Intene 35 NFA	120,000	5%	60°	150	71	≤ 3
" 45 NFA	140,000	5%	60°	150	89	≤ 3
" 55 NFA	170,000	5%	60°	150	112	5-6
Polybuta- diene A	70,000	5%	60°	150	37	0.2-1.0
	70,000	7%	60°	150	43	0.2-0.8
	70,000	15%	60°	150	2130	0.2-0.8
Intene 51 NFA		5%	60°	150	112	5-6
	170,000	10%	60°	150	2090	> 10

表4. 橡胶分子量对ABS中
橡胶颗粒大小影响⁽²⁴⁾

橡胶	橡胶 浓度	橡胶 分子量	预聚 温度	搅拌速度 rpm × 10 ³		
				3	5	7
SBR	10%	$\eta = 1.79$	70°C	0.5~5	0.5~3	0.5~1.5
		$\eta = 2.06$	70°C	0.5~6	0.5~4	0.5~2

提高本体预聚的转化率，也是增加聚合物溶液相粘度的
一种方法。井手文雄⁽²⁴⁾发现在预聚转化率愈高时，搅拌愈
易得到较小的橡胶颗粒。

表5. 本体预聚转化率对ABS中橡胶颗粒
大小的影响⁽²⁴⁾

橡胶浓度	搅拌速度 rpm $\times 10^3$	时间 分	预聚温度 °C	预聚转化率 %	橡胶颗粒大小 μ
SBR 10%	3	20	70°	17.5%	3-8
				26.5%	0.5-5
				34.0%	0.5-2

(3) 接枝共聚物的影响：近发现 POC 乳液体系的乳液颗粒大小，随接枝共聚物量的增加而变小，成反比关系。⁽²¹⁾ 在 HIPS 与 ABS 的合成中，还没有看到系统的关于接枝共聚物量对橡胶颗粒大小的影响的数据，但是有人利用降低接枝共聚物量未得到较大的橡胶颗粒，如加聚苯乙烯到橡胶苯乙烯乳液中，使在未开始聚合前就人工造成相转变，(含 15-20% 聚苯乙烯) 然后预聚到相当于苯乙烯 30% 转化时转为悬浮聚合，这样由于降低了接枝共聚物量，也可以使低分子量的橡胶得到较大的橡胶颗粒，可以具有较好的冲击强度。⁽²⁷⁾

表 6 在本体预聚阶段加聚苯乙烯与不加对 HIPS 中橡胶颗粒大小的影响⁽²⁷⁾

聚丁二烯分子量	预聚转化率	正常预聚所得橡胶颗粒 μ	先加聚苯乙烯达到 15-20% 再预聚所得橡胶颗粒 μ
63,000	30-32%	0.3	2
83,000	"	0.6	4
93,000	"	0.7	3
155,000	"	3.5	5.5

在ABS合成的专利中有在预聚时不加分子量调节剂,这样可以提高接枝效率与SAN的分子量,都有利于形成较小的橡胶颗粒,在相转变时再加入分子量调节剂,以便得到合适加工的分子量,而又不致于影响橡胶颗粒.利用此法得到了橡胶颗粒为 0.62μ 的ABS.⁽⁹⁵⁾⁽⁵¹⁾⁽⁴⁷⁾

提高预聚温度,可以降低橡胶颗粒大小⁽¹³⁾

表7. 本体预聚温度对HIPS中橡胶颗粒大小的影响⁽¹³⁾

橡胶	橡胶浓度%	预聚温度 $^{\circ}\text{C}$	转速rpm	橡胶颗粒大小 μ
Intene 35-SA	5%	60 $^{\circ}$	150	≤ 2
" 35-FA	5%	100 $^{\circ}$	150	0.1-0.2
" 55-FA	10%	60 $^{\circ}$	150	> 10
" 55-FA	10%	100 $^{\circ}$	150	≤ 6

(4) 溶剂的影响.在预聚时加溶剂可以提高相转变点,同时增大橡胶颗粒.⁽²⁴⁾

表8. 预聚时溶剂含量对ABS中橡胶颗粒大小的影响⁽²⁶⁾
(见下页)

溶剂浓度 %	预聚转化率 %	转速 $\text{rpm} \times 10^3$	时间 分	橡胶颗粒大小 μ
0	26.5	3	20	0.5-5
0	34.0	3	20	0.5-2
17.6	23.9	0-7	20	>10
17.6	42.0	3	20	0.5-2
30	22.5	0-7	20	>10
30	39.4	0-7	20	>10

3. 关于相转变点

相转变点的测知对生产控制是有意义的，因为在相转变前后对搅拌速度要求是不一样的。相转变点可以通过测定聚合体系粘度的变化，取粘度的峰值与最低值之间的转化率作为相转变点⁽²⁴⁾，而粘度变化可以通过搅拌马达的功率变化测知⁽¹⁹⁾。

相转变点可因不同体系而不同，如使用不同的橡胶、不同的单体配比，以及不同量的溶剂都可以改变相转变点。⁽²⁴⁾

表9. 橡胶单体配比、溶剂对相转变点的影响。

(见下页)