

合成树脂及应用丛书

● 黄立本 张立基 赵旭涛 主编

ABS树脂 及其应用



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

合成树脂及应用丛书

ABS 树脂及其应用

黄立本 张立基 赵旭涛 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

ABS 树脂及其应用/黄立本, 张立基, 赵旭涛主编.
北京: 化学工业出版社, 2001.9
(合成树脂及应用丛书)
ISBN 7-5025-3378-8

I. A... II. ①黄...②张...③赵... III. ABS 树脂-
基本知识 IV. TQ325.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 045734 号

合成树脂及应用丛书

ABS 树脂及其应用

黄立本 张立基 赵旭涛 主编

责任编辑: 丁尚林 龚浏澄

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 341 千字

2001 年 10 月第 1 版 2001 年 10 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3378-8/TQ·1395

定价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

ABS 树脂是五大合成树脂之一，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、表面光泽性好等特点，容易涂装、着色，还可以进行表面喷镀金属、电镀、焊接、热压和粘接等二次加工，广泛应用于机械、汽车、电子电器、仪器仪表、纺织和建筑等工业领域，是一种用途极广的热塑性工程塑料。

目前，世界 ABS 树脂的产能近 650 万 t，产量约 390 万 t。我国自 1975 年建成首套 0.2 万 t/a ABS 生产装置，到目前产能已达 70 余万 t，年表观消费量更高达 140 万 t 左右，是世界上最大的 ABS 树脂消费国。因而相关专业的技术及信息越来越引起各方面的重视，急需一本比较完整的有关这一专业的著作。

中国石油兰州石化公司（原兰州化学工业公司）自 20 世纪 60 年代中期开始持续进行 ABS 树脂的研究开发工作，并于 70 年代中期建成了国内第一套千吨级接枝法 ABS 树脂生产装置，80 年代初建成了国内第一套引进技术的万吨级 ABS 树脂生产装置。近几年，兰州石化公司在消化吸收引进技术的基础上，依靠自己的力量对装置进行了两次扩能改造，使生产能力提高到目前的 5 万 t/a。在此过程中，积累了丰富的研究成果及生产经验，为本书的编写奠定了良好的基础。

由兰州石化公司石化研究院组织编写的这本书是国内迄今为止包含内容最全的有关 ABS 树脂的专著。内容既包括 ABS 树脂合成的原料、工艺和性能测试，又包括成型加工及其应用领域的相关内容，可供从事 ABS 树脂合成及加工应用工作的工程技术、生产人员及相关领域的研究人员参考。

本书由黄立本、张立基、赵旭涛主编，作者都是兰州石化公司

石化研究院从事该领域研究工作的科研人员。其中第一章、第十三章由焦宁宁、赵旭涛编写，第二章由辛国萍编写，第三章、第四章的第一节、第五章、第六章、第七章、第九章由黄立本编写，第四章的第二节至三节由王斌编写，第四章的第四节至七节由荔栓红编写，第八章由田冶编写，第十章由谈敦礼编写，第十一章由张立基编写，第十二章由康永锋编写。编写过程中，王兴亚教授、张传贤教授及陈林周高工对文稿进行了认真的审阅，提出了许多建设性的修改意见，特别是王兴亚教授对文稿作了大量细致的具体修改，并对全书进行审核定稿。

鉴于作者队伍的大部分相对年轻，受知识、经验及时间的限制，书中遗漏和缺陷在所难免，敬请各位专家、学者及广大读者指出本书的不足和错误，便于今后改正。

最后，谨对支持和帮助过本书编写的各级领导、专家及同志们表示衷心的感谢，对为本书出版辛勤工作的化工出版社的同志们，尤其是丁尚林等编辑同志表示深深的谢意。

黄立本 张立基 赵旭涛

2001年6月20日

目 录

第一章 概述	1
1.1 基本概念	1
1.2 历史沿革	2
1.3 供需现状	6
1.4 发展趋势	11
1.4.1 生产技术发展趋势	11
1.4.2 产品发展趋势	12
参考文献	12
第二章 生产 ABS 树脂的主要原料	13
2.1 生产 ABS 用主要单体	13
2.1.1 1,3-丁二烯	13
2.1.2 苯乙烯	15
2.1.3 丙烯腈	18
2.1.4 甲基丙烯酸甲酯	22
2.2 生产 ABS 用辅助原料	23
2.2.1 乳化剂	23
2.2.2 分子量调节剂	26
2.2.3 分散剂	28
2.2.4 引发剂	29
2.2.5 终止剂	32
2.2.6 抗氧化剂	32
2.2.7 凝聚剂	36
参考文献	37
第三章 ABS 树脂的增韧机理	38
3.1 银纹剪切带理论	41
3.2 银纹支化理论	42
3.3 S.Wu 的逾渗理论	42

3.4 微空洞理论	45
参考文献	46
第四章 乳液接枝掺混法合成 ABS 树脂	47
4.1 乳液接枝主干胶乳合成	47
4.1.1 接枝主干胶乳的种类	47
4.1.2 聚丁二烯胶乳的合成	48
4.1.3 合成 ABS 用丁苯胶乳	61
4.1.4 合成 ABS 专用丁腈胶乳	63
4.1.5 ABS 专用丁二烯-丙烯酸酯类胶乳合成	65
4.1.6 附聚剂胶乳的合成	66
4.2 乳液接枝聚合	67
4.2.1 基本概念	67
4.2.2 聚丁二烯胶乳接枝聚合	68
4.2.3 其他种类胶乳的接枝聚合	83
4.2.4 ABS 接枝聚合物的热氧稳定	84
4.3 接枝共聚物乳液的凝聚	84
4.3.1 凝聚机理	84
4.3.2 凝聚效果的影响因素	86
4.3.3 凝聚过程连续化	90
4.4 制备 ABS 树脂用 SAN 树脂的合成	92
4.4.1 本体聚合法合成 SAN 树脂	92
4.4.2 悬浮聚合法合成 SAN 树脂	94
4.4.3 乳液聚合法合成 SAN 树脂	95
4.4.4 SAN 树脂合成技术的发展动态	96
4.5 其他连续相树脂的合成	97
4.6 掺混造粒方法	100
4.6.1 ABS 树脂的混合	100
4.6.2 ABS 树脂的混合性能	100
4.6.3 掺混方法	101
4.6.4 掺混设备	101
4.6.5 造粒设备及工艺条件	101
4.7 典型的乳液接枝/掺混法生产工艺	102
4.7.1 乳液接枝/乳液 SAN 掺混法	102

4.7.2 乳液接枝/悬浮 SAN 掺混法	102
4.7.3 乳液接枝/本体 SAN 掺混法	103
参考文献	103
第五章 本体聚合法生产 ABS 树脂	107
5.1 概述	107
5.2 连续本体聚合法生产 ABS 树脂	109
5.2.1 连续本体法 ABS 生产原理	109
5.2.2 本体法 ABS 接枝用橡胶	110
5.2.3 本体法合成 ABS 的橡胶接枝聚合	110
5.2.4 本体法 ABS 组合物 的相转变过程	112
5.2.5 本体聚合的最终阶段	114
5.2.6 本体法合成 ABS 树脂工艺	114
5.2.7 本体法与乳液法比较	118
5.3 本体悬浮法生产 ABS 树脂	119
5.3.1 本体悬浮法生产原理	119
5.3.2 本体悬浮法生产工艺	119
参考文献	120
第六章 ABS 树脂的其他制备方法	123
6.1 SAN 树脂与丁腈橡胶共混制备 ABS 树脂	123
6.2 连续乳液接枝-SAN 掺混法生产工艺	123
6.2.1 概述	123
6.2.2 连续乳液法聚丁二烯胶乳生产	124
6.2.3 连续乳液法接枝共聚物生产	125
6.3 乳液接枝-悬浮法生产工艺	127
6.3.1 乳液接枝-悬浮法的工艺特点	127
6.3.2 乳液接枝共聚物胶乳的指标	127
6.3.3 悬浮接枝共聚合基本配方	127
6.4 乳液接枝连续本体法	128
6.4.1 乳液接枝-本体聚合法生产原理	129
6.4.2 接枝共聚物的乳液法制备	130
6.4.3 接枝共聚物乳液的凝聚和脱水	130
6.4.4 本体聚合及后处理	130
6.4.5 乳液接枝本体法的工艺特点	131

6.4.6 乳液接枝连续本体法 ABS 产品性能	131
6.5 溶液和溶液沉淀聚合工艺	132
参考文献	133
第七章 几种特殊 ABS 树脂的制备及性能	134
7.1 ACS 树脂	135
7.1.1 概述	135
7.1.2 制备方法	136
7.1.3 ACS 树脂的性能及其影响因素	138
7.1.4 ACS 的发展动向	143
7.2 AAS 树脂	144
7.2.1 概述	144
7.2.2 AAS 树脂的制备	145
7.2.3 AAS 树脂的结构与性能	152
7.2.4 典型 AAS 树脂性能	156
7.2.5 AAS 树脂发展动态	158
7.3 AES 树脂	158
7.3.1 概述	158
7.3.2 生产方法	159
7.3.3 AES 的性能及应用	159
7.3.4 AES 树脂的发展	160
7.4 MABS 树脂	161
7.4.1 制备透明 ABS 的原理	161
7.4.2 MABS 制备方法	162
7.4.3 MABS 粒料制备	164
7.4.4 制备 MABS 的其他专利技术	164
7.4.5 MABS 的性能	165
7.5 MBS 树脂	166
7.5.1 透明 MBS 树脂的制备原理	166
7.5.2 丁苯胶乳的制备	167
7.5.3 接枝聚合工艺	168
7.5.4 MBS 合成技术的发展动态	170
7.5.5 MBS 树脂的结构和性能	172
参考文献	173

第八章 ABS 树脂的品种	176
8.1 概述	176
8.2 通用型 ABS 树脂	176
8.2.1 中冲型 ABS 树脂	177
8.2.2 高冲型 ABS 树脂	178
8.2.3 超高冲型 ABS 树脂	178
8.3 耐热型 ABS 树脂	180
8.4 透明型 ABS 树脂	181
8.5 电镀型 ABS 树脂	182
8.6 阻燃型 ABS 树脂	183
8.7 抗静电及电磁屏蔽型 ABS 树脂	184
8.8 挤出级 ABS 树脂	186
8.8.1 板材级 ABS 树脂	186
8.8.2 管材级 ABS 树脂	188
8.9 其他品级的 ABS 树脂	189
参考文献	191
第九章 ABS 树脂结构与性能的关系	193
9.1 ABS 树脂的化学组成	193
9.2 ABS 树脂的结构	193
9.2.1 ABS 的相结构	193
9.2.2 橡胶粒子的结构、形态	194
9.2.3 ABS 树脂的微观结构	195
9.3 ABS 树脂结构与性能的关系	195
9.3.1 连续相(树脂基体)特性的影响	196
9.3.2 橡胶相特性的影响	199
9.3.3 接枝层的影响	206
参考文献	209
第十章 ABS 的结构解析与性能测试	211
10.1 ABS 的组成形态分析	211
10.1.1 ABS 接枝橡胶含量分析	211
10.1.2 ABS 的组成分析	212
10.1.3 ABS 树脂的形态观察	213
10.1.4 ABS 玻璃化温度的分析	214

10.1.5 ABS 中的 SAN 分子量及其分布分析	215
10.2 乳液聚合聚丁二烯的分析	216
10.2.1 EBR 胶乳的粒径分析	216
10.2.2 聚丁二烯橡胶的交联密度分析	216
10.2.3 聚丁二烯胶乳的交联结构解析	218
10.3 接枝 ABS 树脂的测定分析	225
10.3.1 接枝 ABS 粉的表观(堆集)密度测定	225
10.3.2 接枝度的分析	226
10.3.3 接枝 ABS 微观结构的解析	226
10.4 ABS 树脂的力学性能	227
10.4.1 抗冲击性能测试	228
10.4.2 拉伸强度测试	229
10.4.3 静弯曲强度测试	231
10.4.4 洛氏硬度测试	232
10.5 ABS 树脂热性能测试	233
10.5.1 热变形温度测试	233
10.5.2 维卡软化温度测试	233
10.5.3 热膨胀系数测试	233
10.6 ABS 树脂燃烧性能测试	234
10.7 ABS 树脂电性能测试	236
10.7.1 介电强度测试	236
10.7.2 体积电阻测试	236
10.7.3 介电常数和介质损耗角正切	237
10.7.4 耐电弧测试	237
10.8 ABS 树脂光学性能测试	237
10.8.1 折射率测试	238
10.8.2 透光率及雾度测试	238
10.8.3 色差(黄色指数、光泽度)测试	239
10.9 ABS 树脂化学性质测试	242
10.10 ABS 板材的测试分析	243
10.10.1 测试步骤	244
10.10.2 结果计算	245
参考文献	245

第十一章 ABS 树脂的共混改性	246
11.1 前言	246
11.2 共混改性的基本原理	247
11.2.1 聚合物相容性原理	248
11.2.2 聚合物相容性的标定	250
11.2.3 共混物性能与各组分性能的关系	252
11.3 ABS 共混物相容性及提高其性能的途径	254
11.3.1 选择合适组成的 ABS 树脂	254
11.3.2 对 ABS 树脂进行反应性改性	255
11.3.3 添加相容剂(增容剂)	255
11.3.4 调整两种聚合物的配比	257
11.3.5 共混及成型时的形态控制	258
11.4 ABS 共混物	259
11.4.1 ABS 与 PVC 的共混合金	263
11.4.2 ABS 与 PC 的共混合金	267
11.4.3 ABS 与 PA 的共混合金	274
11.4.4 ABS 与 TPU 的共混合金	281
11.4.5 ABS 与 PET 的共混合金	283
11.4.6 ABS 与 PSF 的共混合金	285
11.4.7 ABS 与其他聚合物的共混	286
参考文献	287
第十二章 ABS 树脂的加工	291
12.1 ABS 树脂常用助剂	291
12.1.1 特性助剂	291
12.1.2 稳定剂	307
12.1.3 加工添加剂	312
12.1.4 选用添加剂应注意的问题	313
12.2 ABS 的加工特性	314
12.2.1 ABS 的流动特性	314
12.2.2 ABS 的热物理特性	314
12.2.3 ABS 的干燥特性	315
12.3 ABS 的注射成型	315
12.3.1 注射成型设备	316

12.3.2	注射成型加工工艺及影响因素	321
12.3.3	注射成型中出现的问题及解决方法	327
12.3.4	部分 ABS 的注射成型条件	334
12.3.5	注塑成型加工技术发展趋势	339
12.4	ABS 的挤出成型	342
12.4.1	挤出成型设备	343
12.4.2	ABS 管材的挤出成型	349
12.4.3	ABS 板材的挤出成型	353
12.4.4	挤出成型加工技术发展趋势	358
12.5	ABS 的二次加工	358
12.5.1	ABS 板材的吸塑成型	358
12.5.2	ABS 制品的表面金属化	361
12.5.3	表面涂饰	370
12.6	ABS 的其他成型方法	371
12.6.1	吹塑成型	371
12.6.2	模压成型及冷加工	372
	参考文献	372
第十三章	ABS 树脂的应用	374
13.1	概述	374
13.2	ABS 树脂在汽车工业中的应用	376
13.2.1	在仪表板上的应用	377
13.2.2	在车身外板上的应用	379
13.2.3	在内装饰板上的应用	380
13.2.4	在方向盘上的应用	380
13.2.5	在隔音板上的应用	381
13.2.6	在汽车门锁中的应用	381
13.2.7	在保险杠上的应用	381
13.2.8	在其他方面的应用	381
13.3	ABS 树脂在电子电器工业中的应用	382
13.3.1	在电冰箱上的应用	382
13.3.2	在电视机上的应用	384
13.3.3	在洗衣机上的应用	385
13.3.4	在空调设备上的应用	385

13.3.5 在厨房用具上的应用	386
13.3.6 在吸尘器和电熨斗上的应用	386
13.3.7 在电话机上的应用	387
13.3.8 在计算机上的应用	388
13.3.9 在复印机上的应用	389
13.3.10 在其他方面的应用	389
13.4 ABS 树脂在建材工业中的应用	389
13.4.1 ABS 管材	389
13.4.2 ABS 卫生洁具	390
13.4.3 ABS 装饰板	391
13.5 ABS 树脂在其他方面的应用	391
参考文献	392

第一章 概 述

1.1 基 本 概 念

ABS 树脂通常是指聚丁二烯橡胶与单体苯乙烯和丙烯腈的接枝共聚物，其中 A 代表丙烯腈，提供耐化学性和热稳定性，B 代表丁二烯，提供韧性和抗冲性，S 代表苯乙烯，赋予刚性和易加工性。但是，在聚丁二烯橡胶与苯乙烯和丙烯腈的接枝共聚反应中，除了生成聚丁二烯橡胶与苯乙烯和丙烯腈的接枝共聚物外，单体苯乙烯和丙烯腈会发生共聚生成游离 SAN（丙烯腈和苯乙烯共聚物）。所以，实际上得到的是聚丁二烯与苯乙烯、丙烯腈接枝共聚物和游离 SAN 的混合物。商业上通常将这种混合物与其他 SAN 的掺混物称之为 ABS 树脂。

ABS 树脂具有复杂的二相结构。橡胶是分散相，SAN 作为基体树脂是连续相。橡胶以颗粒状分散在基体树脂中。由于橡胶颗粒的存在，使 ABS 树脂具有更优异的性能，尤其是抗冲击性能提高几倍甚至十几倍。

ABS 树脂具有抗冲击性、高刚性、耐油性、耐低温性、耐化学药品性，机械强度和电气性能优良；易于加工，加工尺寸稳定性和表面光泽性良好，容易涂装、着色，还可以进行喷镀金属、电镀、焊接、热压和粘接等二次加工，是一种用途极广泛的热塑性工程塑料，广泛应用于机械工业、汽车工业、电子电器工业、仪器仪表工业、纺织工业和建筑业等。

改变 ABS 树脂中 3 种组分之间的比例，可以在适当范围内调节其性能，以适应各种特殊应用。按其配料组成的不同，ABS 树脂可分为通用型、中抗冲型、高抗冲型、耐低温抗冲型、耐热型、阻燃型、透明型、耐候型等品种。

1.2 历史沿革

ABS树脂是在聚苯乙烯树脂改性的基础上发展起来的。早在ABS树脂出现以前,美国橡胶公司和聚苯乙烯的生产者已对用丁苯橡胶和丁腈橡胶改善聚苯乙烯的脆性进行了多方面的研究工作,并制得了抗冲击聚苯乙烯。在此基础上,开发了用共混法制备ABS树脂的工艺。1947年,美国橡胶公司首先用共混法工艺实现了ABS树脂的工业生产。1948年,该公司公布了第一项ABS树脂专利(美国专利2 439 202)。该专利产品是用丁腈橡胶和丙烯腈-苯乙烯共聚物(SAN)共混制得的。这就是最早出现的共混型ABS树脂,其商品名为“Kralastic”,主要用作板材和管材。该方工艺简单,但产品耐老化性能较差,加工困难。

1954年,美国Borg-Warner公司的Marbon分公司将丙烯腈和苯乙烯在聚丁二烯胶乳中进行接枝聚合,制得了接枝型ABS树脂,并首先实现了工业化生产,商品名为“Cycolac”。其热流动性和低温抗冲击性均较共混型ABS树脂优越得多,而且可用于注塑成型^[1,2]。乳液接枝聚合法ABS生产技术的开发,为ABS树脂工业的迅速发展奠定了基础。之后,前西德、法国、英国和日本纷纷引进ABS生产技术,相继建厂,并在引进技术的基础上各自开发ABS生产技术,进而实现工业化生产。

20世纪70年代是ABS树脂生产技术的大发展时期,先后开发成功了多种生产工艺。1977年,日本东丽公司开发成功乳液-本体法ABS生产技术;1980年和1984年,美国Dow化学公司和日本三井东压公司分别开发成功本体法ABS生产技术;近年来,乳液接枝-本体SAN掺混法ABS工艺得到大发展。乳液接枝-SAN掺混工艺已经成为当前最有工业实用价值的ABS生产技术。三种乳液接枝-掺混法ABS生产工艺的综合比较见表1-1^[3],ABS树脂现有各种生产方法的工业现状、技术水平、产品品种及其质量的综合评价见表1-2^[4]。

表 1-1 三种接枝-掺混法 ABS 生产工艺比较

项 目		乳液接枝-乳液 SAN 掺混法	乳液接枝-悬浮 SAN 掺混法	乳液接枝-本体 SAN 掺混法
生产成 本指数	ABS	100	97.5	87.8
	其中 SAN	100	96.5	82.5
能耗 指数	ABS	100	92.2	86.7
	其中 SAN	100	88.8	81
	SAN 原料	100	92.5	86
	SAN 公用工程	100	37.5	12.5
工 艺	优点	产品性能较稳定,品种灵活,掺混方便,流程单一	产品性能稳定,品种灵活,SAN 可单独作为商品	产品性能稳定,品种灵活,SAN 可作为商品,污水较少
	缺点	后处理工序麻烦,设备繁杂,产生大量污水	污水量较大,需两套不同的工艺流程,增加了投资,并需专门的掺混设备	仍有一定的污水需要处理,需要两套不同的工艺流程及专门的掺混设备
产品质量		有乳化剂和凝聚剂污染,影响外观和耐热性	比乳液掺混法纯净,外观较好,耐热性提高	产品纯净,杂质含量少,性能优异
发展现状和趋势		工业上仍有采用,但新建装置大多不用此法	目前的工业装置上应用较多,估计今后一段时间内仍有发展	近十年来发展很快,新建的大型装置大多采用此法,发展前景广阔

我国 ABS 树脂的开发工作起步于 20 世纪 60 年代初,其发展过程可归纳为研制阶段、发展阶段和迅速发展阶段^[3]。

(1) 研制阶段 1963 年,兰州化学工业公司橡胶厂着手 ABS 树脂的合成研究,1966 年掌握了 ABS 制备的关键技术,1975 年该厂建成了我国第一套接枝法 ABS 生产装置,其生产能力为 0.2 万 t/a。上海高桥石化公司化工厂于 20 世纪 60 年代中期也开始了 ABS 研究,1974 年,高桥石化公司化工厂建设了一套 0.3 万 t/a 的悬浮法 ABS 生产装置,但由于工艺和设备存在诸多问题未能投产,1978 年采用自己开发的乳液接枝-乳液 SAN 掺混工艺,建成一套 0.1 万 t/a 的 ABS 生产装置。到 1980 年底我国 ABS 树脂的产量为 0.33 万 t/a。