

连续本体法合成 ABS 树脂

丛日新 梁滔 郑红兵 吴宇 李炳泉 方伟 魏绪玲 胡才仲

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院兰州化工研究中心,兰州 730060)

摘要 以 3 釜串联连续本体聚合工艺合成了(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS),并研究了其力学性能。结果表明,在一定橡胶含量条件下,采用双嵌段丁苯橡胶替代聚丁二烯橡胶可使 ABS 树脂的综合力学性能得以提高;双嵌段丁苯橡胶质量分数每增加 0.1%,可使 ABS 树脂的冲击强度提高约 $0.98 \sim 1.67 \text{ kJ/m}^2$,但其耐热性有所下降,拉伸强度和弯曲强度存在峰值。为获得均衡的性能,(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)树脂相重均相对分子质量应控制在 $2.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$,高于 2.5×10^5 之后,ABS 树脂性能提升不明显。与乳液法 ABS 树脂相比,连续本体法 ABS 树脂具有极低的残余单体含量,有明显的环保优势。

关键词 连续 本体法 ABS 橡胶 残余单体

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)的生产工艺主要有乳液法和连续本体法两种^[1]。二者相比,连续本体工艺过程中溶剂及单体很少残留在最终产物中,因此产物纯净,尤其适用于汽车内饰、儿童玩具等领域。连续本体法工艺流程短,不需要乳化剂,没有污水的排放,能耗低,后处理工序简单。从投资和环保的角度看,连续本体法将是最佳的 ABS 树脂生产工艺^[2]。连续本体法 ABS 树脂的合成主要包括橡胶分子接枝、SAN 相与橡胶相的相反转、橡胶粒子的适度交联等 3 个过程。笔者采用 3 釜串联连续本体聚合工艺制备 ABS 树脂,并研究了各因素对其性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯乙烯、丙烯腈、乙基苯:中国石油兰州石化分公司;

聚丁二烯橡胶:YS-1,中国石化燕山石化公司;

聚丁二烯橡胶(F1)、双嵌段丁苯橡胶(F2):美国 Firestone 公司;

过氧化酯类引发剂:兰州助剂厂。

1.2 仪器及设备

连续本体法通用 ABS 小试成套装置:自制;
注塑机:SZ-68/40 型,广西柳州塑料机械厂;
拉力试验机:LJ500 型,中国微型试验机厂;
维卡软化温度测定仪:XWB-300C 型,承德试验机有限责任公司;

塑料冲击试验机:XJU-22 型,承德市试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪:TWELVindex-12 型,

意大利 ATS 公司。

1.3 连续本体法 ABS 树脂的制备

(1) 胶液制备

将橡胶切碎后投入苯乙烯中,于溶胶罐中搅拌直至橡胶完全溶解。然后向橡胶的苯乙烯溶液中依次加入丙烯腈和乙基苯,持续搅拌至体系成为均相。

(2) 助剂制备

将过氧化酯类引发剂溶解于乙基苯中,备用。硫醇、复合抗氧剂溶解于乙基苯中,备用。

(3) 连续本体聚合反应

图 1 示出连续本体法 ABS 树脂的制备工艺流程。

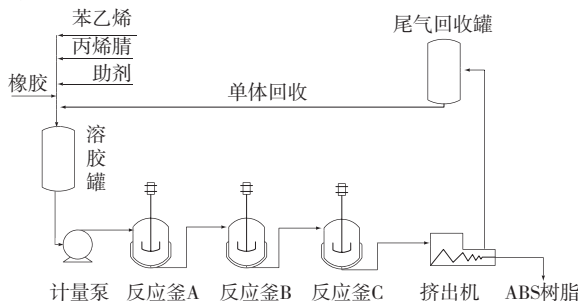


图 1 连续本体法 ABS 树脂的制备工艺流程图

向反应釜 A 中连续加入丙烯腈、苯乙烯的混合溶液,同时调节装置各项工艺参数,聚合反应开始。待反应釜工艺参数稳定后向 A 釜内按设定流量连续加入胶液及引发剂溶液,硫醇、复合抗氧剂溶液由 B 釜连续加入。跟踪 A 釜排料口及 C 釜排料口的固含量变化,当 C 釜排料口固含量达到 50% 以上时切换物料至挤出机,经脱挥、水冷、造粒可得连续本体法 ABS 树脂。

1.4 性能测试

硬度按 GB/T 3398 - 2008 测试;
维卡软化温度按 GB/T 1633 - 2000 测试;
悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;
拉伸强度按 GB/T 1040.2 - 2006 测试;
弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;
MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试;
残余单体含量按 GB/T 16867 - 1997 测试, 采用方法 A。

2 结果与讨论

2.1 橡胶相结构对连续本体法 ABS 树脂性能的影响

连续本体法 ABS 树脂工艺对接枝用聚丁二烯橡胶的要求为: 1,4 加成产物应大于 85%, 1,2 加成产物低于 15%, 100℃ 下门尼粘度为 20 ~70^[3]。笔者选用聚丁二烯橡胶 YS-1、F1 和双嵌段丁苯橡胶 F2 作为 ABS 的橡胶相, 3 种橡胶的微观结构分析见表 1。

表 1 橡胶的微观结构分析

项目	橡胶种类		
	YS-1	F1	F2
顺式 1,4 加成产物质量分数 / %	41.7	40.0	34.5
反式 1,4 加成产物质量分数 / %	46.7	49.2	45.1
1,2 加成产物质量分数 / %	11.6	10.8	8.70
苯乙烯质量分数 / %			11.7
门尼粘度 (ML ₁₊₄ ^{100℃})	37.0 ~45.0	37.0	
M _w ¹⁾ ×10 ⁻⁴	32.2	30.7	13.8

注: 1) 重均相对分子质量。

在相同工艺条件下, 采用不同橡胶相制备的 ABS 树脂的性能列于表 2。

表 2 不同橡胶对连续本体法 ABS 树脂性能的影响

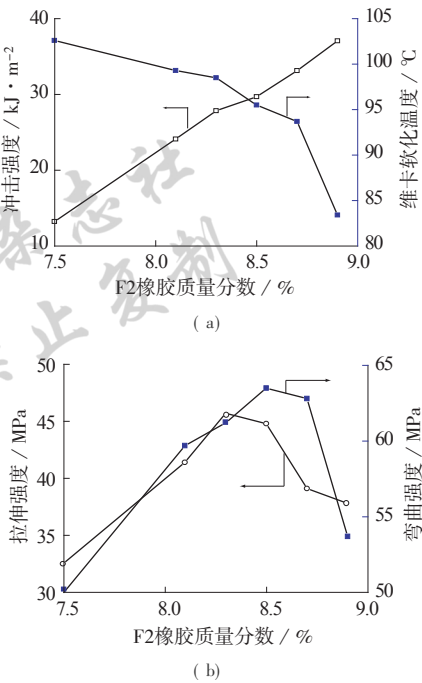
橡胶种类	冲击强度 / kJ · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	MFR / g · (10 min) ⁻¹	维卡软化温度 / ℃	硬度
YS-1	9.660	34.80	56.40	1.160	105.1	106.0
F1	16.55	36.50	49.50	3.400	97.70	96.60
F2	20.43	46.90	63.50	4.400	96.10	95.50

连续本体法 ABS 树脂的合成是将橡胶溶于单体和少量溶剂中进行接枝反应, 所用橡胶必须是非交联结构橡胶。一般来说, 选用低含量顺式 1,4 加成聚丁二烯橡胶时, 原料成本较低, 易于搅拌均匀, 能有效分散成橡胶粒子; 选用(苯乙烯/丁二烯) 嵌段橡胶、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(SBS) 弹性橡胶容易获得高冲击强度的 ABS 树脂, 但原料成本较高。另外, 也可以选择两种橡胶合成连续本体法 ABS 树脂。由表 2 可知, 采用双嵌段丁苯橡胶替

代聚丁二烯橡胶, 可使 ABS 树脂的综合力学性能得以提高, 这在很大程度上取决于不同橡胶性质的差异。

2.2 双嵌段丁苯橡胶含量对连续本体法 ABS 树脂性能的影响

决定橡胶增韧效果和 ABS 树脂冲击性能的关键是橡胶的含量, 它直接影响 ABS 树脂的冲击强度、拉伸强度和热性能等。笔者考察了双嵌段丁苯橡胶 F2 含量对连续本体法 ABS 树脂性能的影响, 结果见图 2。



a—冲击强度、维卡软化温度; b—拉伸强度、弯曲强度
图 2 F2 含量对连续本体法 ABS 树脂性能的影响

由图 2 可以看出, 连续本体法 ABS 树脂的冲击强度对双嵌段丁苯橡胶的含量变化较为敏感。在相同的工艺条件下, 橡胶质量分数每增加 0.1%, 冲击强度可提高约 0.98 ~1.67 kJ/m²。维卡软化温度则随双嵌段丁苯橡胶含量的增加而明显下降, 拉伸强度和弯曲强度存在峰值。而在乳液工艺条件下, ABS 树脂的拉伸强度、弯曲强度随橡胶含量的增加而持续下降, 不存在峰值。出现这种差异的原因可能是由于两种工艺条件下橡胶粒子的形态不同所致, 乳液工艺下橡胶粒子为近似球状的实体或簇状结构, 而连续本体法 ABS 树脂中橡胶粒子则通常为胞状结构, 胞内有一定数目的(苯乙烯/丙烯腈) 共聚物(SAN) 粒子存在, 胞内 SAN 粒子对于 ABS 树脂力学性能的提高可能也有一定贡献。

2.3 树脂相 SAN 的 M_w 对 ABS 树脂性能的影响

树脂相 SAN 的 M_w 增大会使 ABS 树脂的强度增加、流动性变差、耐化学药品性增强^[4]。研究表明,单独改变 SAN 的 M_w 和橡胶含量以获得所需要的综合性能是可行的。图3示出 SAN 的 M_w 对 ABS 树脂冲击强度和拉伸强度的影响。

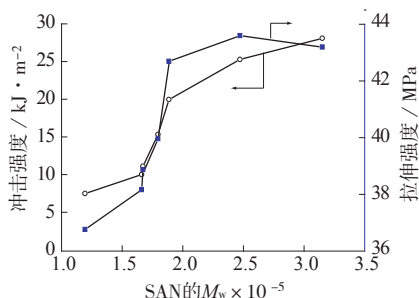


图3 树脂相 SAN 的 M_w 对 ABS 树脂性能的影响

由图3可见,当树脂相 SAN 的 M_w 小于 2.0×10^5 时,ABS 树脂的冲击强度及拉伸强度均随 SAN 的 M_w 的增加而得以大幅度提高,当 SAN 的 M_w 超过 2.5×10^5 时,ABS 树脂的性能增速减缓,此时 ABS 树脂的流动性及光泽度等性能变差。综合考虑,SAN 的 M_w 应控制在 $2.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$ 。

2.4 溶剂用量对连续本体反应的影响

为降低反应物粘度,通常加入一定量的溶剂作为连续本体反应体系的稀释剂,其用量约为进料总质量的 2% ~ 20%,常用的溶剂有甲苯、乙苯、乙基二甲苯等。图4示出乙苯对树脂相 SAN 的 M_w 的影响。

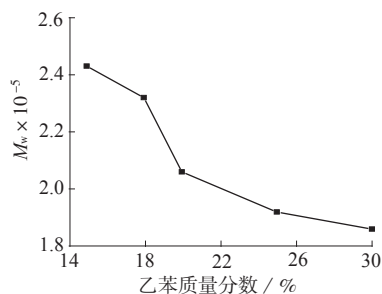


图4 溶剂用量对树脂相 SAN 的 M_w 的影响

由图4可知,树脂相 SAN 的 M_w 随溶剂用量的增加而降低。增加溶剂用量可使单体浓度降低,反应速率降低,从而使反应热的导出更为容易。但较高的溶剂量常常会伴有更多的链转移反应,使树脂相的 M_w 达不到所要求^[5]。研究表明,SAN 的 M_w 随着单体浓度的降低而降低^[6],这符合经典的自由基动力学。降低单体浓度会提高接枝效率,但接枝密度却会降低。单体浓度较低时,橡胶相中自由

SAN 粒子有可能会形成得更少,这就解释了接枝效率提高的原因。提高溶剂量可降低体系物料粘度,有利于传质、传热,对于装置的稳定控制有明显效果。但过高的溶剂量将造成树脂相 SAN 的 M_w 的急剧降低,从而影响 ABS 树脂的综合性能。

2.5 连续本体法 ABS 树脂的残余单体分析

表3列出笔者所制备的连续本体法 ABS 树脂与市售乳液法 ABS 树脂在残余单体方面的对比。

表3 连续本体法 ABS 树脂与乳液法 ABS 树脂中残余单体的含量

树脂	残余丙烯腈 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	残余苯乙烯 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	残余溶剂 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
1 [#] 乳液法 ABS 树脂	22.0	380	586
2 [#] 乳液法 ABS 树脂	57.0	306	380
3 [#] 乳液法 ABS 树脂	102	187	773
连续本体法 ABS 树脂	未检出	未检出	未检出

传统的乳液法 ABS 树脂由于在生产过程中添加乳化剂、助乳化剂等多种小分子助剂,导致最终树脂残余单体含量偏高,在加工过程中残余单体分解挥发,工艺性差。而连续本体聚合工艺在生产过程中系统全密闭,基本无废水排放,最终产物经过二次脱挥,残余单体含量极低。连续本体法 ABS 树脂无毒无味,有利于后加工过程中的应用。

3 结论

(1) 不同结构的橡胶相对 ABS 树脂的性能有不同的影响,以双嵌段丁苯橡胶代替聚丁二烯橡胶可使连续本体法 ABS 树脂的综合力学性能提高,但其耐热性有所下降,拉伸强度和弯曲强度存在峰值。

(2) 树脂相 SAN 的 M_w 的最佳范围为 $2.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$ 。

(3) 连续本体法 ABS 树脂中残余单体及挥发性溶剂含量均大大低于乳液法 ABS 树脂,具有明显的环保优势。

参考文献

- [1] 陆书来,罗丽宏,何琳,等. ABS 树脂的技术概况和发展趋势[J]. 化工科技, 2003, 11(5): 55-59.
- [2] 徐涛. 本体法 ABS 装置节能技术探讨[J]. 化学工程与装备, 2008(6): 40-44.
- [3] 黄立本,张立基,赵旭涛. ABS 树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 110-111.
- [4] 谭志勇,张明耀,杨海东,等. SAN 树脂相对分子量的连续变化对 ABS 树脂力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 122-129.
- [5] 张守汉,李文娟,李建国,等. 苯乙烯单釜连续本体聚合反应规律研究[J]. 石化技术与应用, 2007, 25(2): 135-137.
- [6] J·谢尔斯, D·B·普里迪. 现代苯乙烯系聚合物[M]. 高明智,李昌秀,王军,等译. 北京: 化学工业出版社, 2004.

SYNTHESIS ABS RESIN BY CONTINUOUS MASS PROCESS

Cong Rixin, Liang Tao, Zheng Hongbing, Wu Yu, Li Bingquan, Fang Wei, Wei Xuling, Hu Caizhong

(Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT The synthesis and property analysis of continuous mass ABS are discussed. The results indicate that the bi-block styrene-butadiene rubber, instead of poly-butadiene rubber, can improve the general mechanical properties of ABS. Every 0.1% increment of bi-block styrene-butadiene rubber content will increase the impact property by $0.98 - 1.67 \text{ kJ/m}^2$. In order to get general properties with ideal balance, the molecular weight of the matrix resin should be confined to $2.0 \times 10^5 - 2.5 \times 10^5$. The ABS resin made by mass process has extremely low content of residual monomers.

KEYWORDS continuous, mass, ABS, rubber, residual monomer

欢迎订阅 2010 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 25 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2010 年定价 13 元/期, 全年 156 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2010 年定价 13 元/期, 全年 78 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2009 年底共 37 卷 242 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2009 年底共 18 卷 71 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	156(单册)
合 计	213		1000(优惠)	1100(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	78(单册)
合 计	77		450(优惠)	500(优惠)