

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.026

# 本体聚合 ABS 树脂研究进展

徐璐<sup>1</sup>, 王一业<sup>2</sup>, 张金辉<sup>1</sup>, 杜帅<sup>1</sup>, 刘伯军<sup>1</sup>, 张明耀<sup>1</sup>

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 天津大沽化工股份有限公司技术中心, 天津 300455)

**摘要:** 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 是五大通用合成树脂之一, 为满足生产需求, 提高 ABS 树脂质量, 对 ABS 树脂相区结构的研究一直是聚合物材料学的热门研究课题。着重介绍了 ABS 树脂的生产工艺及其 ABS 树脂结构控制的主要方法, 指出了本体聚合制备 ABS 树脂具有优势, 重点强调了本体法制备 ABS 树脂的工艺条件及其对相区结构控制的影响, 探究了各工艺参数对接枝橡胶粒子的尺寸及分散程度和内包结构的影响。

**关键词:** ABS 树脂; 本体聚合; 工艺参数; 相区结构; 进展

**中图分类号:** TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0130-06

## Research Progress on Bulk Polymerization ABS Resin

Xu Lu<sup>1</sup>, Wang Yiye<sup>2</sup>, Zhang Jinhui<sup>1</sup>, Du Shuai<sup>1</sup>, Liu Baijun<sup>1</sup>, Zhang Mingyao<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Technical Center Tianjin Dagou Chemical Industry Co., Ltd., Tianjin 300455, China)

**Abstract:** Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) resin is one of the five general synthetic resins. In order to meet the production needs and improve the quality of ABS resin, the research on the phase structure of ABS resin has been a hot research topic in polymer materials science. The manufacturing techniques of ABS resin and the main methods of ABS resin structure control were mainly introduced. It was pointed out that the bulk polymerization of ABS resin has advantages. Moreover, the emphases were the process conditions of the preparation of ABS resin by bulk polymerization method and its influence on the structure control of phase zone. Finally, the effects of various process parameters on the size and dispersion of the grafted rubber particles and the internal occlusions structure were investigated.

**Keywords:** acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer resin; bulk polymerization; process parameter; phase structure; progress

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 (ABS) 是一种典型的两相三组分热塑性工程塑料, 由聚丁二烯橡胶分散相和聚苯乙烯-丙烯腈 (SAN) 连续相组成<sup>[1]</sup>。橡胶相通过化学接枝方法键合 SAN 分子链, 使其与基体树脂之间产生必要的界面融合性, 从而把橡胶分散到 SAN 树脂连续相中<sup>[2]</sup>。丙烯腈 (AN)、丁二烯 (BD) 和苯乙烯 (St) 单体分别赋予了 ABS 如图 1 中所列的特性<sup>[3]</sup>, 三者的有机结合使 ABS 具有良好的综合性能, 因而被广泛的应用于机械电子产品、汽车以及一些建筑管材等日常生活生产领域, 成为了人类社会不可或缺的材料<sup>[4]</sup>。了解和完善 ABS 树脂的合成工艺对于提高 ABS 树脂的质量和降低工业成本都非常重要, 而全面掌握 ABS 树脂结构控制方法是完善 ABS 树脂工艺的

基础, 笔者从工艺配方角度探究了 ABS 树脂合成过程中结构控制问题, 希望对读者起到抛砖引玉作用, 促进工业界改进 ABS 树脂工艺, 进一步提升 ABS 树脂质量。

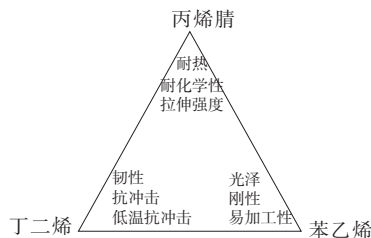


图 1 ABS 树脂的组成和特性

### 1 树脂的发展状况

目前工业制备 ABS 树脂采用的聚合技术主要有乳液接枝-SAN 掺混法、本体聚合法以及二者相结合的方法<sup>[5]</sup>。两

**基金项目:** 科技部重点研发计划项目 (2017YFB1401805)

**通讯作者:** 张明耀, 教授, 博士生导师, 主要从事 ABS 树脂合成及改性工作 E-mail: zmy@mail.ccit.edu.cn

**收稿日期:** 2019-01-03

**引用格式:** 徐璐, 王一业, 张金辉, 等. 本体聚合 ABS 树脂研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):130-135.

Xu Lu, Wang Yiye, Zhang Jinhui, et al. Research progress on bulk polymerization ABS resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):130-135.

种聚合工艺都有其各自的特点,尤其是两大聚合工艺制备的 ABS 树脂微观结构存在着较大差异,乳液法橡胶粒径一般较小,在几百纳米左右,而本体法一般较大,约在几微米,且橡胶粒子具有内包容结构。

乳液接枝法 ABS 树脂为 ABS 树脂行业的研究发展奠定了基础,经过不断发展和完善,在时间的沉淀和市场的竞争下,乳液接枝-本体 SAN 掺混法最终成为了主流的 ABS 制备工艺,被国内外 ABS 树脂生产厂家广泛采用。本体法是继乳液法之后发展起来的 ABS 生产工艺,近年来发展迅猛,市场所售产品主要产于美国通用电气、陶氏化学;德国巴斯夫、拜耳;日本三井东压几大知名企业<sup>[6]</sup>。连续本体法比乳液接枝法生产的 ABS 树脂染色性好,助剂残留低,生产产生的“三废”极少,符合环保的时代要求,而且本体法工艺所需装置简单、流程短,其生产工艺还能够与部分聚苯乙烯,如高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、SAN 树脂等产品切换生产,相对于乳液接枝-本体 SAN 掺混法等工艺其生产成本也较低<sup>[7]</sup>。随着国家环保政策的出台,对节能降耗的重视程度不断提高,具有环保节能无废水优势的连续本体法成为了国家鼓励发展的工艺技术,且近些年来其聚合工艺理论指导的逐渐完善也帮助连续本体法确立了其在 ABS 树脂生产工艺中的重要地位,连续本体法正逐渐成为 ABS 制备工艺未来的发展趋势。连续本体法虽然优点显著,但其聚合过程复杂,最终形成的粒子形态不易控制也是不容忽视的问题,如何改进聚合工艺控制本体聚合过程以及掌握本体 ABS 树脂相区结构的控制方法以制备出性能优良,用途广泛的 ABS 树脂一直是大家研究的热点问题。

## 2 本体法 ABS 的结构特征及控制方法

本体聚合由于制备工艺的特殊性,所制备的 ABS 树脂相区结构和乳液法有较大的区别,其接枝橡胶粒子尺寸跨度大,小到几百纳米,大至十几微米,粒径分布不易控制,为了更好地制备 ABS 树脂以满足生产需求,提高本体 ABS 树脂性能及其应用范围,许多研究学者对此进行长期探索。对聚合过程中涉及到的因素如:橡胶种类及其含量、引发剂类型及其含量、链转移剂的添加、温度、剪切力的影响、稀释剂的多少、单体的添加及配比等都做出了大量研究并对其影响机理进行推断。

本体聚合中所形成的橡胶粒子的大小及其分布、粒子形态、内包容结构的多少对 ABS 树脂的性能起着根本性的作用,一切的外界条件、工艺参数的改变都主要体现在橡胶粒子身上,所以如何调控本体聚合中的橡胶粒子是解决本体 ABS 树脂牌号单一的根本途径。通常,影响本体聚合 ABS 树脂橡胶粒子结构的因素主要有三种,一为我们所提供的剪切力,也就是搅拌的过程;二是体系的黏度,包括橡胶自身的

黏度,反应中橡胶相与 SAN 相的黏度及其在反应中的黏度比的变化;三是接枝,无论是内接枝还是外接枝都会对橡胶粒子的形态和内包容结构带来变化,这是一个复杂且值得研究的问题。每一种影响因素都不是独立存在的,他们之间互有关联共同作用,改变每一种工艺参数都可能对三大因素产生影响,对于这种复杂的联系,科学学者对每一种因素都进行了分析,以期待能掌握控制本体 ABS 树脂的微观结构的方法进而影响 ABS 树脂最终的产品性能。

### 2.1 剪切力影响

橡胶粒子的形成从相转变点开始,施加最小剪切力,橡胶相从连续相逐渐变成分散相,随着单体聚合, SAN 树脂生成量的增多,橡胶相逐渐被分割成橡胶粒子,此时的橡胶粒子非常大且粒度分布宽,提高搅拌水平可以降低粒子的尺寸。随着反应的进行,单体的浓度通过共聚而降低且橡胶链之间部分交联,橡胶相的黏度开始增加,如果黏度变得过高,那么即使施加剪切力也不能再继续改变橡胶粒子的尺寸。相转变点到过度黏度比之间是我们控制橡胶粒子形态及其分布的最佳时期<sup>[8]</sup>。G. E. Molau 等<sup>[9]</sup>描述了在此期间形成的橡胶粒子内包容结构的两种方式。因为聚合物的黏性,通常使相转变延迟,相转变点之后会形成许多乳胶粒子,这时如果搅拌不够充分,这些多重乳胶粒子会一步共聚形成 SAN 的团聚物,由于黏性和内接枝的作用使 SAN 留在了橡胶粒子内部。另一种内包容结构是橡胶粒子形成的过程中把未经反应的单体包裹其中,单体在其内部共聚而形成的,由于共聚形成的 SAN 与橡胶存在界面张力而不相容以致在橡胶颗粒内发生分离,形成了 SAN 树脂的内部聚集。

国内外很多相反转的研究学者都认为剪切是相反转的必要条件,但 H. Keskkula<sup>[10]</sup>认为,在没有剪切力时依然可以发生相转变,这在含有少于 3% 聚丁二烯的苯乙烯-聚丁二烯共混静止聚合的实验中得到了验证。但通常工业生产需要较高的橡胶含量保证产品的力学性能<sup>[11]</sup>,通过搅拌提供适当的剪切力可以促进相反转的提前发生,同时避免因搅拌不充分致使反应物料在相转变点之前于乳液状态下固化成型,无法完成相反转,将会形成双连续相的交联聚丁二烯网络和分散 SAN 颗粒组成的相区结构, G. F. Freeguard 等<sup>[12]</sup>给出了两相交替结构的模型,这种结构不能为 ABS 提供所需的性能。通常高于最小剪切的搅拌水平可用于降低橡胶粒子尺寸,然而,由于黏度的影响和扭矩上限的限制下搅拌在减小橡胶颗粒尺寸方面并不总是有效的,但剪切力的继续提高却可以降低体系的接枝率,单体受到传递的剪切力越大,接枝的效率越差,影响了两相的界面张力,产生更多的游离物质,从另一方面降低了树脂的冲击强度,但橡胶粒子的变小和体系黏度的降低使 ABS 树脂的加工流动性得到了改善。

在工业生产中,进料速率是与剪切有关的另一个方面,进料速率快意味着物料在生产装置中的停留时间短,传递到反应物料中的剪切力就会减小,致使最后所制备ABS的微观结构中橡胶粒子偏大。

## 2.2 黏度影响

通常研究学者把黏度对ABS树脂橡胶粒子的影响归为两类,即ABS树脂的分散相和连续相的黏度及其二者的黏度比。橡胶分散相的黏度主要由橡胶的种类(结构)和橡胶的含量即橡胶原液的黏度决定,反应过程中的交联也会对分散相的黏度产生影响,原因是橡胶链与橡胶链的交联会使分子量急剧增加,从而使黏度增大。至于连续相SAN共聚物的黏度则主要由SAN分子链的长短即其分子量的多少来决定<sup>[13]</sup>。

F. D. Rumscheidt等<sup>[14]</sup>描述了在剪切过程中两相黏度比对ABS树脂粒子形态的影响。他们认为两相黏度比存在一个可以改变粒子形态的范围,超出这个范围,粒子的形态将不会再受到黏度的影响。H. J. Karam等<sup>[15]</sup>认为两相黏度比的极限是0.005和4。粒子最容易破裂的区域在0.2~1之间,这也是调节粒子形态的最佳区间,在本体聚合制备ABS树脂的实验过程中,最好使两相黏度比在此区间。通常情况下,两相黏度比越接近于1,理论上两相之间存在的能量转移越大,越容易获得小颗粒粒子。但在实际的工业生产中,由于两相界面张力的影响,一般来说连续相的黏度较大时,容易形成小颗粒粒子,可能的原因是高黏度会对橡胶粒子产生一定的挤压,使橡胶粒子不易在连续相中运动,在足够剪切力的作用下容易被分割成小粒子,足够的界面压力迫使小粒子稳定在连续相中。

## 2.3 接枝率影响

接枝是控制橡胶粒子形态和本体ABS树脂性能最根本的手段,其涉及到的机制和动力学非常复杂。ABS树脂的橡胶相存在最佳接枝水平<sup>[16]</sup>,需要能产生最小储能剪切模量的接枝率,接枝太少,粒子会通过范德华力吸引其他粒子团聚,接枝过高,接枝链之间的吸引力会排斥基质,但由于橡胶的有效接枝会降低分散相与连续相之间的界面张力,增强界面粘合力,这同样有助于获得稳定的橡胶颗粒,使其在基质中良好分散<sup>[17]</sup>。使用广泛的聚丁二烯具有双键和烯丙基氢两个反应基团,其中双键可以加入一个自由基,而使橡胶骨架上形成自由基;一个烯丙基氢被取代,则在橡胶骨架上会出现一个新的自由基,且不会和原始基团合并。根据自由基动力学,一旦橡胶上存在基团,就会和单体发生自由基加成反应,也就是接枝聚合<sup>[3,8,18]</sup>。各种工艺参数都会影响基团的产生速率,从而影响橡胶转化成接枝橡胶的速度与产量,也就是接枝效率和接枝率,通过实验也证明了自由基的形成

确实在接枝过程中起主导作用,笔者后面对此也做了一定总结。

理论上橡胶可以完全转化成接枝橡胶,因为橡胶上的每个基团都可以用来引发接枝,但实际上在制备ABS的过程中,是不可能接枝所有橡胶的。S. L. Rosen等<sup>[19-20]</sup>提出了游离橡胶屏蔽理论,可接枝的橡胶量在反应系统中总是存在上限,该限制是由两相的固有相容性决定的,与接枝过程中的变化无关。假设引发剂在SAN阶段分解,则基团将因其附近没有聚丁二烯链段而不能引发接枝共聚,引发剂只有在橡胶相中分解,才可能引发接枝。而对于游离橡胶同样存在化学限制抑制其接枝,唯有初级自由基可以在橡胶骨架上产生新的自由基。如果橡胶相中的引发剂在溶剂的包裹下分解,其分解的初级自由基会受到苯乙烯、丙烯腈和链转移剂的干扰,降低引发效率,只有初级自由基到达聚丁二烯链段身边,才能引发接枝聚合。

## 2.4 橡胶影响

ABS树脂的增韧核心就是引入橡胶粒子<sup>[21]</sup>,所以橡胶本身的结构不同和其用量的多少,必然将导致所制备的ABS树脂相转变后的接枝橡胶粒子尺寸不一,内包容结构不同,从而导致其力学性能上的差异。增韧橡胶用量的不同对ABS树脂的增韧性能具有较大影响,胶含量高时,ABS的冲击性能、断裂伸长率提高,而弯曲强度,弯曲弹性模量,拉伸强度,熔体流动速率和洛氏硬度有所降低,其中冲击强度提升的尤为明显<sup>[22]</sup>。橡胶用量的增加提高了橡胶浓度,J. L. Locatelli等<sup>[23]</sup>在研究橡胶浓度对接枝的影响时,认为橡胶的添加会使接枝SAN分子量增加,其理论基于Trommsdorf效应,橡胶浓度的增大意味着橡胶相黏度的增加,这会降低终止速率,使SAN分子链变长,获得更高的分子量。橡胶相随着橡胶含量的增加而变得黏稠,这会导致橡胶粒子形成过程即相转变过程的延后,这是因为树脂相体积等于或大于橡胶相时才能发生相转变,橡胶含量的提高必然需要更多的SAN共聚物,这就需提高单体转化率或延长反应时间。橡胶含量的增加必然会产生更多的接枝橡胶粒子,橡胶粒子作为应力的集中点,其含量的增加自然会表现出抗冲击性能的提高;随着胶含量的提高,相区大橡胶颗粒数量增加,而且具有更多的内包容结构<sup>[24]</sup>;同时在透射电子显微镜下可以清晰地观察到随着橡胶含量的提升,橡胶粒子被染色的颜色更重,容易推测橡胶骨架是明显增加的,这也会使橡胶粒子的增韧效果更好。但由于橡胶在单体和溶剂中溶解度的限制,且橡胶的过量添加会使体系的黏度大幅上升,会使搅拌困难,不利于传质传热,影响工业生产,所以通常本体ABS树脂的胶含量不会高于20%,不过可以通过增大橡胶粒子内包容结构来提高橡胶利用率。

本体 ABS 聚合需将橡胶溶于单体和少量溶剂中进行接枝聚合,所以橡胶需是非交联结构,通常所用的有高、低顺式聚丁二烯橡胶 (HCBR, LCBR)、丁苯橡胶 (SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS)、星型或支化橡胶<sup>[25-26]</sup>。在前文中提到,两相黏度比的最佳区间是 0.2~1 之间,而所选用的标准橡胶黏度比一般是高于 1 的,为降低黏度, Dow 和 TEC-MTC 公司的本体法 ABS 工艺都使用了溶液黏度低的星型橡胶,或混合使用顺丁-胶与丁苯胶以达到目的<sup>[27-28]</sup>。日本三菱公司用 Asaprene 系列橡胶进行了试验,结果表明本体法制备 ABS 树脂橡胶黏度低会形成较小的橡胶粒子,原因是低黏度橡胶易于分散形成小粒径接枝橡胶<sup>[29]</sup>。聚合物的结构决定其性能,常用橡胶的主要成分是丁二烯,所以其橡胶相组成及聚丁二烯结构参数是 ABS 树脂性能的主要影响因素。吴培熙等<sup>[30]</sup>指出,不同位置上的双键反应能力不同,反式 1,4 异构容易形成清晰稳定的界面相,这是由于其空间位阻较大,而顺式 1,4 异构含量很高时,会使分子结构稳定,而对聚合温度等反应条件要求较高,不易发生接枝反应;一般来说,1,2 异构的聚合反应活性较大,约为反式 1,4 异构的 2 倍,是顺式 1,4 异构的 4 倍,相对疏松的分子链排布(1,2 结构的存在)会使自由基更容易进攻橡胶,聚合速率加快。P. J. L. Locatelli 等<sup>[31]</sup>对橡胶中 1,2-乙烯基的含量与聚合速率的关系进行了研究,发现聚合速率随着橡胶 1,2-乙烯基含量的增加而增快,源于 1,2-乙烯基单元中烯丙基叔氢的存在,其易于从主链上脱落而产生自由基,这使聚丁二烯骨架上的自由基位点增加,从而间接地提高引发剂效率,影响聚合速度,同时有利于本体接枝聚合,提高接枝效率<sup>[32]</sup>,容易发生对内包容结构、数量和尺寸影响较大的内接枝即在橡胶粒子内部形成 SAN 共聚物次级粒子,橡胶相也包裹有更多的 SAN 树脂相,内包容结构明显,获得了较好的冲击性能。1,2-乙烯基含量的增加也会使橡胶的交联密度提高,增大体系黏度,因为 1,2 异构体也是交联最活跃的部分。高顺式橡胶在增韧聚苯乙烯 (PS) 时具有良好的效果<sup>[33]</sup>,在 ABS 中也是如此,且高顺式与低顺式的橡胶混合使用,其中一种橡胶作为改性剂存在,可以获得更多大小不一的橡胶粒子,双峰粒子造成的不规则的相区结构更有利于 ABS 树脂冲击性能的提高<sup>[34]</sup>,二者的集优可以获得合适的相区结构,得到光泽性能、力学性能良好的 ABS 树脂<sup>[35]</sup>。单一的橡胶赋予了 ABS 单一或部分优异性能而非综合性能如韧性,光泽度等,因此,复合橡胶的使用对 ABS 树脂的影响至关重要<sup>[36]</sup>。

## 2.5 单体的影响

J. L. Locatelli 等<sup>[23]</sup>研究表明, SAN(游离和接枝)的分子量随着单体浓度的增加而增加。这与经典的自由基动

力学一致。单体浓度的增加会使接枝效率降低,但却获得了更高的接枝密度<sup>[32]</sup>,可能的原因是在较高的单体浓度下,橡胶相中生成了较多的游离 SAN。单体的对比对最终粒子的形态和产品的性能有着很大影响,接枝率随着 AN 含量的增加而增大,可能的原因是 AN 更加活泼且对橡胶的相容性更好,利于接枝<sup>[37]</sup>。但当 AN 的占比过大,体系的黏度会增大,需要提供足够的搅拌促使粒子成型,否则橡胶粒子之间会出现丝状橡胶结构,并形成不规则的团聚橡胶粒子,通常粒径分布较宽。AN 含量的降低,体系黏度降低,传热与搅拌变得容易,在适当剪切力的作用下,粒子会形成规则的椭圆形细胞结构粒子,粒径差异变小,内包容结构明显。

## 2.6 引发体系的影响

ABS 本体聚合一般采用引发剂引发,引发剂种类与含量的不同对聚合速率、橡胶粒子的接枝率和接枝密度以及接枝 SAN 树脂的分子量都会产生影响,从而影响体系黏度、两相界面张力,进而对相区结构产生影响。本体聚合过程中,一般引发剂会受到溶剂笼蔽效应的影响,适当提高引发剂用量将使橡胶链上的活性点大幅增加,有助于提高接枝效率,使两相界面张力急剧减小,增强橡胶粒子与基体 SAN 树脂的界面强度,两相相容性变好,进而影响橡胶粒子尺寸。已经确定了许多引发剂的接枝橡胶产率,它们共有的特点都是在共聚合开始时,产率迅速增加,引发剂浓度增加会获得较高的产率和接枝效率,但尽管引发剂的浓度一直增加,接枝率也不可能达到 100%。S. L. Rosen 对此提出了游离橡胶屏蔽理论,这在前文提到过<sup>[19]</sup>。引发剂用量的提高,也促进了 St 和 AN 的共聚和速率,使得 ABS 中橡胶粒子中包藏的 SAN 含量增加,这对于 ABS 的力学性能至关重要。

与其他引发剂相比,能产生苯基、苯甲酸基、叔丁氧基等自由基的引发剂有更好接枝效率。对此解释是这类基团具有稳定在夺氢期间存在于过渡态中负电荷的能力。P. W. Allen 等<sup>[38]</sup>认为,苯甲酸基自由基会倾向于增加双键,由其通过脱去 CO<sub>2</sub> 形成的苯基自由基对烯丙基氢更具反应性<sup>[39]</sup>。根据 J. L. Locatelli 和 Riess 的观点,产生叔碳自由基的 2,2-偶氮二异丁腈 (AIBN) 仅能与 1,2-乙烯基单元反应,这是由不稳定的叔烯丙基氢使 1,2-乙烯基具有较高反应性引起的。R. A. Hayes 等<sup>[18]</sup>还得出过结论, AIBN 和过氧化苯甲酰仅仅是通过共聚合引发的接枝,接枝共聚物都不是通过夺氢产生的, AIBN 和过氧化物类引发剂制备的本体 ABS 树脂通过实验证明产品性能差别不大<sup>[40]</sup>,其中相对较好的的是可以获得较高分子量和宽分布的叔丁基过氧类,在工业生产上所用较多。就引发剂官能团来说,在单、双、三官能团引发制备产品的对比下,双官能团的引发剂效果最好,可以获得更高分子量的产品,更高的冲击强度<sup>[41]</sup>。

## 2.7 链转移剂的影响

本体聚合 ABS 树脂制备过程中,链转移剂的加入对体系黏度控制、相转变过程、接枝率、连续相分子量有着十分显著的影响。因此,可以通过合理控制链转移剂的加入量控制产品的微观结构,进而改善产品的性能。链转移剂的加入会使体系黏度减小,降低 SAN 树脂分子量与接枝率,同时使橡胶粒子显著增大,分散性变好,且内包容结构明显。根据聚合反应动力学,在聚合反应初期加入适量的链转移剂利于活性种与单体在体系中的有效扩散,促进了内包容结构的形成;链转移剂的活性较高,易与自由基反应,从而降低了自由基向橡胶链的转移几率,降低了橡胶链的活性中心,影响其支链的发展,使接枝链长度减短,游离 SAN 链增多,降低了接枝率;链转移剂也叫分子量调节剂,其主要功能是终止橡胶链上的 SAN 支链与游离的 SAN 树脂链的生长,活性链转移剂使 SAN 链自由基向链转移剂转移,降低树脂相对分子质量,使分子量分布变窄。加入合适链转移剂,使接枝率达到最佳值,保持合适的接枝密度有助于产品力学性能<sup>[42-43]</sup>;适宜的分子量调节剂使 SAN 树脂相的缠结密度适中,有助于 ABS 树脂的增韧,添加过少会使体系黏度过高,影响传热,使橡胶粒子过小,不易于粒子分散;添加过多会使连续相黏度过低,导致橡胶粒子运动过于容易,使橡胶粒子呈现不规则形状,甚至使相转变困难,体系成双连续相结构,无法形成独立成型的橡胶粒子,降低了 ABS 树脂的力学性能。灵活调节链转移剂的加入量,获得所需大小的橡胶粒子,对 ABS 工业生产至关重要。

## 2.8 连续相组成的影响

本体聚合制备 ABS 树脂中,由于单体对橡胶溶解度存在上限,所以需要加入一定溶剂来加速溶解橡胶,

降低体系黏度,提高本体聚合的用胶上限。适当溶剂的加入有利于体系的传热、传质,对于反应过程的稳定控制有明显效果。不同溶剂的传热效率和对橡胶的溶解性是不同的,常用的溶剂有甲基乙基酮、甲苯、二甲苯、乙苯等,根据所用橡胶选择合适的溶剂<sup>[44]</sup>。在相同条件下,不同的溶剂及配比对橡胶粒子的结构具有一定影响。一般溶剂较少时,反应期黏度较大,传热不均散热不易,温度控制困难,容易发生爆聚和粘釜,制备的橡胶粒子尺寸不大,形状不规则,分散性不好。随着溶剂的增加,一般在 20%~30% 之间,稀释体系黏度使其适中,体系得到充分的搅拌,利于活性种与单体在体系中的有效扩散,增大了它们的碰撞几率,也使得部分单体进入到了橡胶粒子内部聚合,所制备的橡胶粒子分散均匀,形态结构为规则的椭圆形,内包容结构清晰可见,这时的 ABS 树脂力学性能较优,取决于体系合适的黏度与接枝和界面相容相。但当溶剂加入过量时,会使体系单体的浓度过低,

聚合反应速率变慢,会使体系相转变过程延后,溶剂过高它的笼蔽效应会抑制反应的进行,导致相反转不完全,大多数橡胶粒子会没有规则的形态。有些溶剂如乙苯,其本身具有活泼氢原子,链转移常数较大,自由基更容易向溶剂发生链转移<sup>[45]</sup>,适当的乙苯加入有助于体系的稳定和粒子的形成,但乙苯过量的加入,其基团上结合较弱的氢原子电离出去将会消耗一定数量的活性种,而溶剂浓度过高导致的笼蔽效应还会降低引发剂、活性种、自由基和单体间的碰撞几率,因此使反应聚合速率变慢,产品的接枝率和接枝效率降低,橡胶粒子内包容结构减少,同时也使树脂相的分子量降低达不到所要求,过稀的连续相不利于橡胶粒子的形成,将导致相反转的延长,在体系黏度变化曲线上表现为一个较长的平台,使得橡胶粒子大且形状无规则的分散在基体树脂中,对 ABS 树脂的力学性能产生不良影响<sup>[46]</sup>。

## 2.9 温度条件的影响

连续本体法制备 ABS 树脂的聚合反应是按自由基聚合机理进行的,引发剂的加入虽然降低了反应温度,但温度对聚合过程的影响是不容忽视的。引发剂受热分解形成初级自由基,升高温度会降低引发剂半衰期,加速引发剂的分解,使单位时间内体系的自由基浓度增大,促使单体共聚和反应速率加快,使单位时间内生成的 SAN 共聚物增加,导致体系黏度的增长;升温的同时也加快了接枝反应,但单体共聚的速度更快导致了体系的接枝率的降低<sup>[47]</sup>,接枝率的降低会增加两相的界面张力,不利于相容性,连续相黏度的增加也会抑制橡胶粒子的活动,影响橡胶粒子的大小及其在基体树脂中的分散。而且聚合体系在温度较低时,体系黏度缓慢增长,相转变过程不明显,随着温度的升高,体系黏度会突然增长,相转变过程提前发生<sup>[48]</sup>,较快的形成橡胶粒子会使体系的搅拌时间也就是受到外界传递的剪切力减小,不充分的搅拌同样会影响橡胶粒子的形成,影响其在基体树脂中的分散,理论上过高的温度会在宏观上对 ABS 树脂的性能产生一些不良影响,但温度的升高也促进了分子的热运动,在聚合前期有更多的单体进入到了橡胶相中,在接枝橡胶内部聚合形成了更多的内包容结构,反而使 ABS 树脂的抗冲击性能略有提高。

## 3 展望

ABS 连续本体法制备工艺,符合节能环保的时代要求,本身的巨大优势注定会是未来 ABS 树脂工业发展的宠儿。完善本体聚合制备 ABS 树脂工艺,掌握本体 ABS 树脂橡胶粒径的分布及大小的变化规律,开发本体特种 ABS 树脂专用牌号,制备高性能、多用途本体 ABS 树脂也是大势所趋,对各种工艺参数影响 ABS 树脂相区结构和力学性能做出一个完美统一的多维一体控制图将是未来的科研目标,这会成

为本体 ABS 树脂未来工业发展的重要理论指导思想。随着时代的发展,科技的进步,相信未来本体聚合在 ABS 树脂行业中必然会大放异彩,独占鳌头,引领 ABS 行业进入一个新的阶段。

### 参考文献

- [1] Han Yanchun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 79(1):9-20.
- [2] Xu Xinfeng, et al. European Polymer Journal, 2005, 41(8):1919-1926.
- [3] 索延辉,等. ABS 树脂生产实践及应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2015.
- Suo Yinhui, et al. ABS resin production practice and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [4] Giaconi G F, et al. Polymer, 1998, 39(25):6315-6324.
- [5] Adams M E, et al. Acrylonitrile-butadiene-styrene polymers[M]. iSmithers Rapra Publishing, 1993.
- [6] 夏燕敏,等. 广州化工, 2009, 37(3):46-48.
- Xia Yanmin, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2009, 37(3):46-48.
- [7] 杜起,等. 塑料工业, 2013, 41(5):1-6.
- Du Qi, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(5):1-6.
- [8] Bouquet G. Rubber particle formation in mass ABS[M]// Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers. John Wiley & Sons, Ltd, 2003, 6:303. <http://sci-hub.tw/10.1002/0470867213.ch14>.
- [9] Molau G E, et al. Journal of Polymer Science Part A - 1 Polymer Chemistry, 1966, 4(6):1595-1607.
- [10] Keskkula H. Plastic and Rubbers: Materials and Applications, 1979, 16:66-70.
- [11] Freeguard G F, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 15(7):1657-1663.
- [12] Freeguard G F. British Polymer Journal, 1974, 6(4):205-228.
- [13] 谢尔斯基,等. 现代苯乙烯系聚合物 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- Scheirs J, et al. Modern styrenic polymer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [14] Rumscheidt F D, et al. Journal of Colloid Science, 1961, 16(3):238-261.
- [15] Karam H J, et al. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1968, 7(4):576-581.
- [16] Keskkula H, et al. Polymer, 1987, 28(12):2063-2069.
- [17] Xu Xinfeng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(5):2165-2171.
- [18] Hayes R A, et al. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1981, 19(4):985-991.
- [19] Rosen S L. Journal of Applied Polymer Science, 1973, 17(6):1805-1811.
- [20] Desai S M, et al. Advances in Polymer Science, 2004, 169(10):231-294.
- [21] Donald A M, et al. Journal of Materials Science, 1982, 17(6):1765-1772.
- [22] Jin F L, et al. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(15):3438-3441.
- [23] Locatelli J L, et al. Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 1972, 26(1):117-127.
- [24] Yu Zhixing, et al. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(5):961-969.
- [25] Ruffing N R, et al. Process for making graft copolymers of vinyl aromatic compounds and stereospecific rubbers: US, 3243481[P]. 1966-03-29.
- [26] Matarrese S, et al. Process for the continuous production in solution of styrene thermoplastic resins: US, 4925896[P]. 1990-05-15.
- [27] Vanspeybroeck R S, et al. Rubber modified monovinylidene aromatic polymer compositions: US, 6211298[P]. 2001-04-03.
- [28] Matsubara T, et al. Continuous process for producing rubber modified high-impact resins: US, 4587294[P]. 1986-05-06.
- [29] 王荣伟,等. ABS 树脂及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2011.
- Wang Rongwei, et al. ABS resin and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [30] 吴培熙,等. 聚合物共混改性 [M]. 北京:中国轻工业出版社, 1996.
- Wu Peixi, et al. Polymer blending modification [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1996.
- [31] Locatelli P J L, et al. Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 1973, 32(1):101-115.
- [32] Locatelli P J L, et al. Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 1973, 32(1):117-129.
- [33] Rovere J, et al. Journal of Materials Science, 2008, 43(3):952-959.
- [34] Li Gongsheng, et al. Materials Letters, 2012, 66(1):219-221.
- [35] Yu Zhisheng, et al. Polymer Engineering & Science, 2009, 49(11):2249-2256.
- [36] Yu Zhisheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(4):2468-2478.
- [37] Gao Jungang, et al. International Journal of Polymeric Materials, 2001, 48(4):447-459.
- [38] Allen P W, et al. Journal of Polymer Science, 1959, 36(130):55-76.

- Engineering, 2014, 57(3):120–125.
- [13] 郭宏伟,等. 陶瓷学报, 2015, 36(6):569–576.  
Guo Hongwei, et al. Journal of Ceramics, 2015, 36(6):569–576.
- [14] 祖群. 技术研究, 2012, 5:16–23.  
Zu Qun. Technical Research, 2012, 5:16–23.
- [15] 田雅娟,等. 世界科技研究与进展, 2018, 40(4):343–354.  
Tian Yajuan et al. World Sci-tech R & D, 2008, 40(4):343–354.
- [16] 刘兰燕,等. 材料导报, 2018(3):405–411.  
Liu Lanyan, et al. Materials Review, 2018(3):405–411.
- [17] 张晓明,等. 纤维增强热固性复合材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.  
Zhang Xiaoming, et al. Fiber reinforced thermosetting composites and their applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [18] 陈健,等. 生物质化学工程, 2010, 44(5):53–59.  
Chen Jian, et al. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44(5):53–59.
- [19] Auvergne R, et al. Chemical Reviews, 2014, 114(2):1 082–1 115.
- [20] 李娟,等. 粘接, 2018(8):51–55.  
Li Juan, et al. Adhesion in China, 2008(8):51–55.
- [21] 白艳,等. 中国塑料, 2013, 27(5):69–72.  
Bai Yan, et al. China Plastics, 2013, 27(5):69–72.
- [22] 胡家玲. 玻璃纤维布增强两种聚合物基超声电机摩擦材料的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.  
Hu Jialing. Study on glass fiber cloth reinforced two polymer-based ultrasonic motor friction materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics And Astronautics, 2013.
- [23] 殷艳飞,等. 宇航材料工艺, 2016, 46(2):31–35.  
Yin Yanfei, et al. Aerospace Materials and Technology, 2016, 46(2):31–35.
- [24] 薛超凡,等. 上海交通大学学报, 2018, 52(5):604–611.  
Xue Chaofan, et al. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2018, 52(5):604–611.
- [25] 耿宏章,等. 徐州工程学院报, 2018, 33(2):41–46.  
Geng Hongzhang, et al. Journal of Xuzhou Institute of Technology, 2018, 33(2):41–46.
- [26] 周先辉. 摩擦学学报, 2016, 36(5):650–658.  
Zhou Xianhui. Tribology, 2016, 36(5):650–658.
- [27] Zakikhani P, et al. Materials & Design, 2014, 63(2):820–828.
- [28] 王春红,等. 复合材料学报, 2019, 36(1):1–7.  
Wang Chunhong, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1):1–7.
- [29] 王定. 纳米粒子-纤维/EP树脂基材料摩擦磨损性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.  
Wang Ding. Research on friction and wear properties of nano-particle / fiber / epoxy resin-based materials[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2018.
- [30] 胡显奇,等. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6):7–13.  
Hu Xianqi, et al. Hi-tech Fiber & Application, 2005, 30(6):7–13.
- [31] 尚宝月,等. 化工进展, 2011, 30(8):1 766–1 771.  
Shang Baoyue, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(8):1 766–1 771.
- [32] 辛少波. EP树脂基复合材料的摩擦磨损性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2007.  
Xin Shaobo. Research on friction and wear properties of epoxy resin matrix composites [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2007.
- [33] 李丹. 润滑与密封, 2013, 38(6):73–80.  
Li Dan. Lubrication Engineering, 2013, 38(6):73–80.
- .....
- (上接第 135 页)
- [39] Huang N J, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33(15):2 571–2 586.
- [40] 丛日新,等. 广州化工, 2015(2):45–47.  
Cong Rixin, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2015(2):45–47.
- [41] Hu Yanming, et al. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(22):6 667–6 672.
- [42] 谭志勇,等. 塑料工业, 2003, 31(4):41–43.  
Tan Zhiyong, et al. China Plastics Industry, 2003, 31(4):41–43.
- [43] Ougizawa T, et al. Journal of Materials Science, 1988, 23(2):718–722.
- [44] 焦宁宁. 弹性体, 2000, 10(2):36–47.  
Jiao Ningning. China Elastomerics, 2000, 10(2):36–47.
- [45] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 第5版. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- Pan Zuren. Polymer chemistry[M]. Fifth Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [46] 于志省,等. 合成树脂及塑料, 2010, 27(3):1–5.  
Yu Zhisheng, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(3):1–5.
- [47] 邱俊峰. AES树脂的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.  
Qiu Junfeng. Preparation and properties of AES resin[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2015.
- [48] 于志省. 本体法高性能ABS树脂的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.  
Yu Zhisheng. Study on bulk high performance ABS resin [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.