



“十二五”国家重点图书

合成树脂及应用丛书

聚苯乙烯树脂 及其应用

■ 李杨 主编



化学工业出版社



“十二五”国家重点图书
合成树脂及应用丛书

聚苯乙烯树脂 及其应用

■ 李杨 主编



化学工业出版社

本书作为“十二五”国家重点图书《合成树脂及应用丛书》的一个分册，主要对通用聚苯乙烯树脂、高抗冲聚苯乙烯树脂、发泡聚苯乙烯以及其他苯乙烯系树脂的原辅材料、生产工艺、结构与性能、改性方法、品种与牌号以及具体应用领域等进行了系统介绍。本书可供从事聚苯乙烯树脂生产、设计与研发、加工应用及销售的中高级管理及技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚苯乙烯树脂及其应用/李杨主编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 4
(合成树脂及应用丛书)
ISBN 978-7-122-19884-6

I. ①聚… II. ①李… III. ①聚苯乙烯-聚合树脂
IV. ①TQ325. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 040288 号

责任编辑: 赵卫娟

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 宋 玮 李 爽

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 270 千字 2015 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元
京化广临字 2014—5 号

版权所有 违者必究



《合成树脂及应用丛书》编委会

高级顾问：李勇武 袁晴棠

编委会主任：杨元一

编委会副主任：洪定一 廖正品 何盛宝 富志侠 胡杰
王玉庆 潘正安 吴海君 赵起超

编委会委员（按姓氏笔画排序）：

王玉庆 王正元 王荣伟 王绪江 乔金樑
朱建民 刘益军 江建安 杨元一 李杨
李玲 邴涓林 肖淑红 吴忠文 吴海君
何盛宝 张师军 陈平 林雯 胡杰
胡企中 赵陈超 赵起超 洪定一 徐世峰
黄帆 黄锐 黄发荣 富志侠 廖正品
颜悦 潘正安 魏家瑞

Preface 序



合成树脂作为塑料、合成纤维、涂料、胶黏剂等行业的基础原料，不仅在建筑业、农业、制造业（汽车、铁路、船舶）、包装业有广泛应用，在国防建设、尖端技术、电子信息等领域也有很大需求，已成为继金属、木材、水泥之后的第四大类材料。2010年我国合成树脂产量达4361万吨，产量以每年两位数的速度增长，消费量也逐年提高，我国已成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。

近年来，我国合成树脂在产品质量、生产技术和装备、科研开发等方面均取得了长足的进步，在某些领域已达到或接近世界先进水平，但整体水平与发达国家相比尚存在明显差距。随着生产技术和加工应用技术的发展，合成树脂生产行业和塑料加工行业的研发人员、管理人员、技术工人都迫切希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展现状及趋势，对高质量的合成树脂及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成树脂及应用丛书》（共17个分册），开创性地打破合成树脂生产行业和加工应用行业之间的藩篱，架起了一座横跨合成树脂研究开发、生产制备、加工应用等领域的沟通桥梁。使得合成树脂上游（研发、生产、销售）人员了解下游（加工应用）的需求，下游人员了解生产过程对加工应用的影响，从而达到互相沟通，进一步提高合成树脂及加工应用产业的生产和技术水平。

这套丛书反映了我国“十五”、“十一五”期间合成树脂生产及加工应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金”等国家级课题的相关研究成果和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果，突出了产、研、销、用一体化的理念。丛书涵盖了树脂产品的发展趋势及其合成新工艺、树脂牌号、加工性能、测试表征等技术，内容全面、实用。丛书的出版为提高从业人员的业务水准和提升行业竞争力做出贡献。

该套丛书的策划得到了国内生产树脂的三大集团公司（中国石化、中国石油、中国化工集团），以及管理树脂加工应用的中国塑料加工工业协会的支持。聘请国内 20 多家科研院所、高等院校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件都经丛书编委会和编著者认真的讨论，反复修改和审查，有力地保证了该套图书内容的实用性、先进性，相信丛书的出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级与持续发展起到重要的指导作用。

袁晴棠

2011 年 8 月

Foreword 前言



20 世纪合成高分子材料的问世及其快速发展极大地改善了人类的生活，苯乙烯系树脂作为产量和消费量仅次于聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯的通用树脂，已成为推动社会进步不可或缺的重要材料。

苯乙烯系树脂是一类通用热塑性树脂，主要包括聚苯乙烯 (PS)、可发性聚苯乙烯 (EPS)、高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、丙烯腈/苯乙烯共聚物树脂 (SAN)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯聚合物树脂 (ABS) 等。1930 年聚苯乙烯问世，1931 年德国 BASF 公司最早开始投入工业化生产，1938 年美国 DOW 化学公司实现工业化生产。20 世纪 40 年代初期，DOW 化学公司、BASF 公司相继开始发泡聚苯乙烯的商业化生产。1958 年，DOW 化学公司将具有商业价值的高抗冲聚苯乙烯制备工艺实现工业化生产。1959 年，美国 Borg Warner 公司申请了采用乳液接枝方法将苯乙烯、丙烯腈接枝到聚丁二烯胶乳上制备 ABS 的专利。苯乙烯系树脂价廉质优、易于加工成型，在通用合成树脂中占有重要地位，广泛应用于包装、建筑、电子、玩具和家具等领域。

本书作者从 20 世纪 90 年代初期开始从事高性能苯乙烯系树脂的研发，在该领域具有丰富的理论与实践经验。本书在广泛收集国内外资料的基础上，介绍了通用聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、发泡聚苯乙烯和其他苯乙烯系树脂。与以往介绍聚苯乙烯的书籍相比，本书详细介绍了作者所在团队近年来在苯乙烯系树脂合成方面的研究开发工作，从合成方法学出发，构建了四种高性能苯乙烯系增韧树脂的制备方法，其中包括本体连续法、乳液接枝法、本体原位法、阻滞阴离子聚合法，以上内容将穿插在各章节中向读者详细介绍。

全书由李杨编著，王艳色、于志省、韩冰等参与了资料的收集及整理工作，为本书的编写付出了辛勤的劳动，在此表示衷心的感谢。本书引用了许多同行专家学者的专著、论文等文献

资料，在此表示诚挚的谢意。对所有支持和关心本书编写与出版的人员表示衷心的感谢，并以本书的出版向所有多年坚持从事、支持苯乙烯系树脂研究开发工作的同志们致以崇高的敬意。

由于编者的知识水平以及时间所限，书中内容有待进一步提炼完善，加之苯乙烯系树脂发展迅速，一些新的知识与成果难以在书中得以全面反映，书中难免存在不妥之处，敬请读者不吝赐教。

李杨

2014年11月于大连理工大学



第 1 章 绪言 1

1.1 苯乙烯系增韧树脂的开发	1
1.1.1 本体连续法	2
1.1.2 乳液接枝法	3
1.1.3 本体原位法	4
1.1.4 阻滞阴离子聚合法	5
1.2 苯乙烯系树脂的高性能化	7
1.2.1 结构化	7
1.2.2 功能化	8
1.2.3 集成化	9
参考文献	10

第 2 章 通用聚苯乙烯树脂 15

2.1 概况	15
2.2 原辅材料	16
2.2.1 单体	16
2.2.2 引发剂	16
2.2.3 链转移剂	17
2.2.4 助剂	17
2.3 生产工艺	17
2.3.1 聚合机理	17
2.3.1.1 自由基聚合机理	17
2.3.1.2 阴离子聚合机理	21
2.3.2 生产方法	22
2.3.2.1 本体聚合工艺	22
2.3.2.2 悬浮聚合工艺	24
2.3.3 聚合技术	27
2.3.3.1 塔式本体聚合技术	27
2.3.3.2 单釜本体聚合技术	29

2.3.3.3 典型本体工艺	30
2.3.3.4 其他工艺	34
2.3.4 生产装置	34
2.3.4.1 国内生产装置	34
2.3.4.2 国外生产装置	35
2.4 结构、性能与改性	38
2.4.1 结构	38
2.4.2 性能	40
2.4.3 改性	41
2.4.3.1 共混改性	41
2.4.3.2 弹性体增韧改性	47
2.4.3.3 刚性粒子增韧改性	49
2.5 品种、牌号及应用	52
2.5.1 高分子量 GPPS	52
2.5.2 耐热 GPPS	54
2.5.3 导电 GPPS	54
2.5.4 阻燃 GPPS	55
2.5.5 玻璃纤维增强 GPPS	55
2.6 发展趋势	56
2.6.1 高功能化	56
2.6.2 SBS 改性剂	57
2.6.3 建议	57
参考文献	59

第 3 章 高抗冲聚苯乙烯树脂 63

3.1 概况	63
3.2 原辅材料	64
3.2.1 聚丁二烯橡胶	64
3.2.2 丁苯共聚物橡胶	69
3.2.3 集成橡胶 SIBR	71
3.2.4 其他弹性体橡胶	75
3.3 生产工艺	77
3.3.1 聚合机理	77
3.3.1.1 聚合反应动力学	77
3.3.1.2 相转变过程	80
3.3.2 生产方法	81
3.3.2.1 本体法	81

3.3.2.2 本体-悬浮法	88
3.3.3 生产装置	88
3.3.3.1 国内生产装置	88
3.3.3.2 国外生产装置	88
3.4 结构、性能与改性	90
3.4.1 增韧机理	90
3.4.1.1 Merz 的微裂纹理论	90
3.4.1.2 多重银纹理论	90
3.4.1.3 剪切屈服理论	91
3.4.1.4 剪切带和银纹共存理论	91
3.4.1.5 空穴化理论	91
3.4.1.6 逾渗理论	91
3.4.1.7 新型增韧机理	92
3.4.2 结构与性能	94
3.4.2.1 橡胶用量	94
3.4.2.2 橡胶种类	94
3.4.2.3 橡胶粒径	96
3.4.2.4 其他因素	99
3.4.3 改性	100
3.4.3.1 机械共混法	100
3.4.3.2 接枝共聚合	102
3.5 品种、牌号及应用	103
3.5.1 耐热 HIPS	104
3.5.2 导电 HIPS	104
3.5.3 阻燃 HIPS	105
3.5.4 玻璃纤维增强 HIPS	106
3.5.5 耐环境应力开裂 HIPS	106
3.5.6 高流动性 HIPS	107
3.5.7 高光泽 HIPS	108
3.5.8 HIPS 专用料开发	108
3.5.8.1 冰箱专用 HIPS	109
3.5.8.2 阻燃 HIPS 母粒料	109
3.5.8.3 家电在线改性专用料	110
3.5.9 其他应用	110
3.6 发展趋势	111
参考文献	113

4.1 概况	118
4.2 原辅材料	119
4.2.1 分散剂	119
4.2.2 引发剂	120
4.2.3 发泡剂	121
4.2.3.1 物理发泡剂	121
4.2.3.2 化学发泡剂	123
4.2.4 阻燃剂	123
4.3 生产工艺	125
4.3.1 悬浮聚合法	126
4.3.1.1 概况	126
4.3.1.2 发展过程	126
4.3.1.3 悬浮成粒机理	127
4.3.1.4 影响因素	128
4.3.2 发泡过程	130
4.3.3 制备方法	131
4.3.3.1 一步法工艺	131
4.3.3.2 二步法工艺	132
4.3.4 EPS 珠粒生产装置	132
4.3.4.1 聚合反应釜	133
4.3.4.2 搅拌桨	135
4.3.4.3 温控装置	136
4.3.4.4 其他设备	136
4.4 结构、性能及改性	136
4.4.1 结构	136
4.4.2 性能	138
4.4.2.1 密度	138
4.4.2.2 吸水性	139
4.4.2.3 热稳定性	139
4.4.2.4 耐久性	140
4.4.2.5 力学性能	140
4.4.2.6 绝热性能	140
4.4.2.7 化学性能	140
4.4.3 改性	141
4.4.3.1 加工性能	141
4.4.3.2 阻燃性能	141

4.4.3.3	发泡性能	143
4.4.3.4	力学性能	144
4.4.3.5	绝热性能	144
4.4.3.6	彩色 EPS 珠粒	145
4.5	品种、牌号及应用	145
4.5.1	标准普通级 EPS	146
4.5.2	高倍率通用级 EPS	146
4.5.3	快速成型级 EPS	146
4.5.4	阻燃级 EPS	146
4.5.5	彩色 EPS	147
4.5.6	食品级 EPS	147
4.5.7	耐冲击 EPS	147
4.5.8	高绝热性 EPS	147
4.5.9	应用	148
4.5.9.1	道路工程	148
4.5.9.2	水利工程	149
4.5.9.3	建筑工程	149
4.5.9.4	包装	150
4.5.9.5	其他应用	150
4.6	发展趋势	150
	参考文献	151

第 5 章 其他苯乙烯系树脂 154

5.1	高透明抗冲击聚苯乙烯树脂	154
5.1.1	概况	154
5.1.2	制备方法	157
5.1.3	结构与性能	163
5.1.4	展望	167
5.2	阻滞阴离子聚合法制备苯乙烯系树脂	167
5.2.1	概述	168
5.2.2	阻滞剂种类	169
5.2.2.1	Mg/Li 引发体系	169
5.2.2.2	Al/Li 引发体系	170
5.2.2.3	Al/Na 引发体系	173
5.2.3	星型苯乙烯系树脂的制备	175
5.2.3.1	Al/Li 引发体系制备星型 PS	175
5.2.3.2	Al/Li 引发体系制备星型 HIPS	176

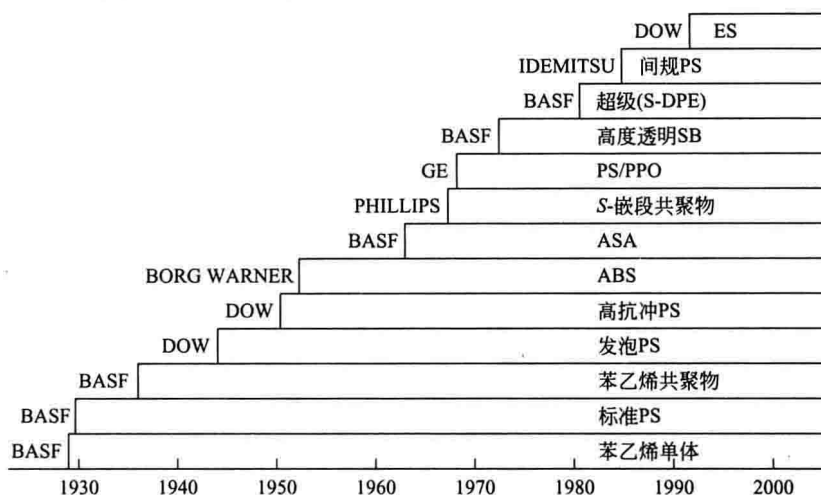
5.2.3.3	Al/Na 引发体系制备星型 PS	179
5.2.3.4	Al/Na 引发体系制备星型 SAN	180
5.2.4	展望	181
5.3	原位本体法制备苯乙烯系树脂	181
5.3.1	稀土催化体系	181
5.3.1.1	特性	181
5.3.1.2	组成	182
5.3.1.3	分类	182
5.3.1.4	活性	185
5.3.2	工艺及特点	187
5.3.2.1	单体选择性	189
5.3.2.2	胶液黏度	189
5.3.2.3	接枝反应	189
5.3.2.4	分子量分布	189
5.3.2.5	凝胶含量	189
5.3.2.6	其他特征	189
	参考文献	192

附录 196

发泡聚苯乙烯 (EPS) 牌号	196
聚苯乙烯产品牌号	204

第 1 章 绪言

苯乙烯系树脂是一类通用热塑性树脂，主要包括聚苯乙烯（PS）、可发性聚苯乙烯（EPS）、高抗冲聚苯乙烯（HIPS）、丙烯腈/苯乙烯共聚物树脂（SAN）、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯聚合物树脂（ABS）。1930 年聚苯乙烯问世，1931 年德国 BASF 公司最早开始投入工业化生产，1938 年美国 DOW 化学公司实现工业化生产。20 世纪 40 年代初期，DOW、BASF 公司相继开始发泡聚苯乙烯的商业化生产。1958 年，DOW 化学公司将具有商业价值的高抗冲聚苯乙烯制备工艺实现工业化生产。1959 年，美国 Borg Warner 公司申请了采用乳液接枝方法将苯乙烯、丙烯腈接枝到聚丁二烯胶乳上制备 ABS 的专利。历经 80 余年的发展^[1,2]，如图 1-1 所示，苯乙烯系树脂极大地改善了人类的生活品质，已成为推动社会进步不可或缺的重要材料。

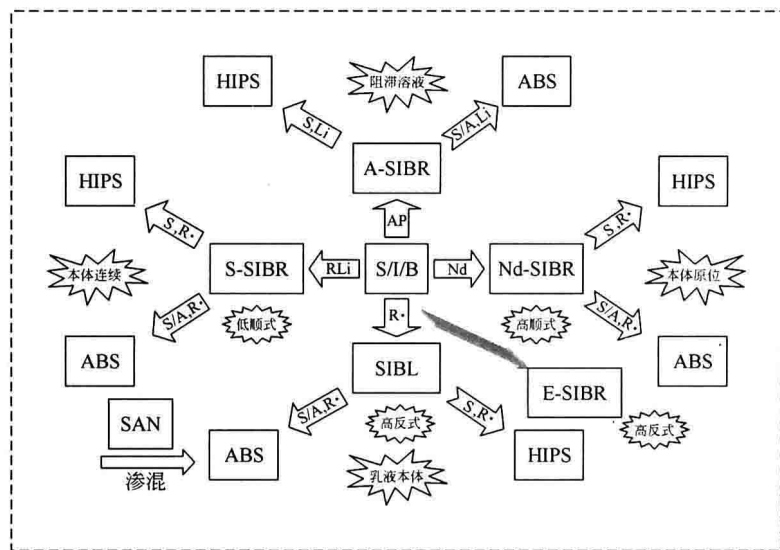


■图 1-1 苯乙烯系树脂发展历史^[1]

1.1 苯乙烯系增韧树脂的开发

笔者从 20 世纪 90 年代初期开始从事高性能苯乙烯系树脂的研发，从合

成方法学出发,以苯乙烯、异戊二烯、丁二烯三元共聚物为增韧剂,构建了四种高性能高抗冲苯乙烯系树脂的制备方法,其中包括本体连续法、乳液接枝法、本体原位法、阻滞阴离子聚合法,如图 1-2 所示。



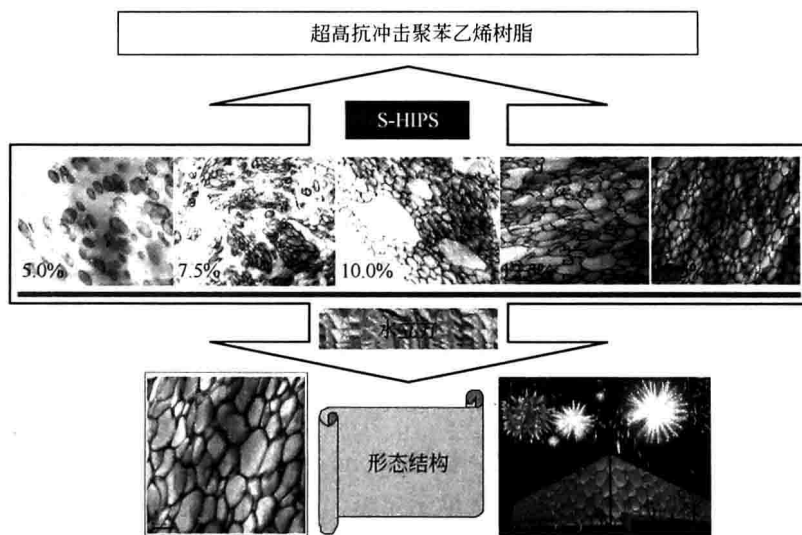
■图 1-2 苯乙烯系树脂的制备方法

1.1.1 本体连续法

高抗冲聚苯乙烯树脂是苯乙烯与增韧橡胶通过自由基接枝聚合方法制备的。增韧橡胶是制备高抗冲苯乙烯系树脂的关键,目前广为采用的增韧橡胶主要有聚丁二烯橡胶和二嵌段丁苯橡胶,而聚丁二烯橡胶又分为线型和星型结构。线型聚丁二烯橡胶用于制备较高冲击强度的抗冲击聚苯乙烯树脂,星型聚丁二烯橡胶用于制备较高光泽度 (high gloss) 的抗冲击聚苯乙烯树脂,二嵌段丁苯橡胶用于制备超高光泽度 (super gloss) 的抗冲击聚苯乙烯树脂。为了确保抗冲击苯乙烯系树脂具有较好的综合性能,复合胶体系增韧剂已被普遍采用,如将线型和星型聚丁二烯橡胶复配使用,较好地保持了抗冲击性能和光泽性能的平衡。李杨等对不同增韧橡胶对本体连续法高抗冲聚苯乙烯聚合反应以及相转变过程的影响规律进行了系统研究^[3~12],并以环氧化聚丁二烯为增韧橡胶成功地研制了耐溶剂热稳定型抗冲击聚苯乙烯树脂^[10,12],以高苯乙烯含量丁苯透明抗冲树脂为增韧剂成功地研制了高透明抗冲击聚苯乙烯树脂^[8,11]。

李杨等首次将集成橡胶 SIBR 应用于苯乙烯系树脂的增韧^[13~33],以活

性阴离子聚合方法所制备的苯乙烯、异戊二烯、丁二烯三元共聚物集成橡胶 (S-SIBR) 为增韧橡胶, 采用本体连续法制备了超高抗冲击聚苯乙烯树脂, 当集成橡胶用量为 17.5% (质量分数) 时成功地制备了超高抗冲击聚苯乙烯 (S-HIPS), S-HIPS 的 Izod 缺口冲击强度高达 380J/m, 同时发现了一种全新的“水立方” (water cube) 形态结构, 如图 1-3 所示; 当集成橡胶用量为 12.2% (质量分数) 时, 采用本体连续法成功地制备了超高抗冲击 ABS 树脂 (丙烯腈含量为 29.8%, 质量分数), ABS 的 Izod 缺口冲击强度高达 468J/m。活性阴离子聚合是实现高分子结构设计最为精确有效的手段, 通过活性阴离子聚合方法, 可以制备线型、星型、线型嵌段、星型嵌段增韧橡胶, 也可以制备结构更加复杂的高支化、超支化增韧橡胶, 增韧橡胶结构的不同直接影响着苯乙烯系增韧树脂的形态结构, 最终影响产品的性能。增韧橡胶所具有的丰富结构也为调控苯乙烯系增韧树脂的形态结构、设计不同品质的产品提供了广阔的空间。



■图 1-3 基于集成橡胶 SIBR 制备超高抗冲击聚苯乙烯树脂

1.1.2 乳液接枝法

乳液接枝掺混法是目前制备 ABS 树脂最为重要的方法, 采用自由基乳液聚合方法制备高橡胶含量的 ABS 接枝粉 (高胶粉), 再与 SAN 树脂共混, 得到不同橡胶含量的 ABS 树脂, 其中乳液接枝-本体 SAN 掺混法已成为 ABS 树脂生产的主流工艺。ABS 接枝主干胶乳主要有聚丁二烯胶乳 (PBL)、丁苯胶乳 (SBRL)、丁腈胶乳 (NBRL) 等。大连理工大学以自由