高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

综述 / Review DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26365

透明增韧丁苯树脂的发展概述

王 磊 涂 凯 孙一峰 华卫琦*

(万华化学集团股份有限公司 高性能有机光学聚合物与先进制造技术全国重点实验室 烟台 265500)

摘 要 透明增韧丁苯树脂(transparent toughened styrene-butadiene resins，又称high styrene content styrene-butadiene copolymer，HS-SBC)作为国家重点发展的“卡脖子”材料，在医疗、电子封装等高端应用领域面临国外企业的市场垄断。与传统均聚物及无规共聚物不同，HS-SBC的核心优势在于其分子拓扑结构的可调控性。本综述系统梳理了HS-SBC的工业化技术演进历程与市场发展前景，从聚合物拓扑结构设计角度，归纳了“结构设计–微相分离结构–产品性能”的构效关系研究进展，论述了该类材料工业化生产过程中存在的技术难题及现有相关研究。当前该类材料在结构设计与性能调控方面仍面临较大挑战，为实现国产HS-SBC在高端应用市场的突破，后续研究应重点突破复杂拓扑结构设计与高性能星型聚合物制备技术，攻克序列结构调控瓶颈，构建对应的构效关系模型。

关键词 嵌段共聚物；阴离子聚合；微相分离；共混改性；螺杆脱挥

Overview on the Development of Transparent Toughened Styrene-butadiene Resins

Lei Wang, Kai Tu, Yi-feng Sun, Wei-qi Hua*

(*State Key Laboratory of High-Performance Organic Optical Polymers and Advanced Manufacturing Technology, Wanhua Chemical Group Co., Ltd., Yantai 265500*)

Abstract As a critical “choke point” material prioritized for national development, high styrene content styrene-butadiene copolymer (also known as high styrene content styrene-butadiene copolymer, HS-SBC) currently faces market monopolization by foreign enterprises in high-end applications such as medical devices and electronic packaging. Unlike traditional homopolymers and random copolymers, the core advantage of HS-SBC lies in the tunability of its molecular topology. This review systematically summarizes the industrial technological evolution and market prospect of HS-SBC. From the perspective of polymer topological structure design, it generalizes the research progress on the structure-property relationship of “structural design-microphase separation structure-product performance”, and discusses the technical challenges in the industrial production of such materials as well as relevant existing studies. At present, such materials still face considerable challenges in structural design and performance regulation. To achieve the breakthrough of domestic HS-SBC in high-end application markets, follow-up research should focus on making breakthroughs in complex topological structure design and high-performance star-shaped polymer preparation technology, overcoming the bottleneck of sequence structure regulation, and constructing the corresponding structure-property relationship model.

Keywords Block copolymer; Anionic polymerization; Microphase separation; Blending modification; Screw devolatilization

引用: 王磊, 涂凯, 孙一峰, 华卫琦. 透明增韧丁苯树脂的发展概述. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26365

Citation: Wang, L.; Tu, K.; Sun, Y. F.; Hua, W. Q. Overview on the development of transparent toughened styrene-butadiene resins. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26365

2026-08-04 收稿, 2026-09-03 录用

* 通信联系人: 华卫琦, E-mail: huaweiqi@whchem.com

当下，全球局势动荡，世界格局正在加速演进，全球供应链重构步伐加快，关键基础材料的自主可控生产已成为关乎国家经济安全与产业竞争力的核心命题。“十四五”规划明确将“高端新材料”列为重点发展的战略性新兴产业，特别强调要突破高性能合成树脂等关键材料的制备技术壁垒。与此同时，国家发展改革委发布的《产业结构调整指导目录(2024年本)》明确将“改性塑料、功能性高分子材料、生物基材料及关键单体”列入鼓励类项目，旨在引导资本与技术向高附加值、低能耗、环境友好的新材料领域集聚。

在这一系列国家战略政策的强力驱动下，我国石化产业正经历着从“规模扩张”向“质量效益”转型的关键期。传统通用塑料产能过剩与高端专用树脂依赖进口的结构性矛盾日益尖锐。特别是在透明增韧丁苯树脂(HS-SBC)领域，市场对兼具高透明度、高抗冲击性、优异加工性能且符合食品安全标准的高端树脂需求呈增长趋势。然而，长期以来，这一细分市场的高端产品主要由英力士苯领、日本电化等少数跨国企业垄断，我国虽为苯乙烯和丁二烯的生产大国，却在下游高附加值产品的转化上存在明显短板。

1 技术发展历程

HS-SBC的技术雏形源于1965年Alonzo Kitchen对苯乙烯–丁二烯嵌段共聚物构效关系的开创性研究。随后，美国菲利普斯石油公司(Phillips petroleum company)迅速介入，于1967年依托热塑性弹性体中试装置完成了首批样品的制备与性能验证。1972年10月，菲利普斯在德克萨斯州建成首条年产4500吨的半工业化生产线，该阶段不仅完成了工艺工程放大与专用设备验证，更关键地实现了后处理工艺的革新——由传统的溶剂汽提法转型为高效直接脱挥法，为后续大规模商业化奠定了坚实的应用技术基础。

1979年，菲利普斯在休斯顿石化基地建成年产5.45万吨的大型工厂，标志着HS-SBC进入成熟量产阶段。此后，该基地分别于1988及1994年新增2条生产线，总产能攀升至13.6万吨；经后续后处理系统升级，20世纪末产能已逼近20万吨。伴随产能释放，菲利普斯构建了覆盖注塑(KR01)、高抗冲(KR03)、片材(KR05)、超抗冲(KR04)及薄膜(KR10)的全系列牌号矩阵，成功将HS-SBC渗透至透明塑料制品的全应用场景。1998年，菲利普斯与韩国大林集团合资建成年产3万吨装置(销售权归菲利普斯)，进一步巩固了其全球供应链布局。凭借极高的技术壁垒，HS-SBC长期为菲利普斯贡献约25%的利润率，成为其核心盈利支柱。为维持市场垄断地位，并依托总部顶尖的研发体系(含2套全自动模试系统及中试装置)，持续推动产品迭代。自2003年起，公司针对性推出了XK (挤出片材专用)、DK (薄膜专用)及BK (注塑专用)三大系列十余个新型号，显著提升了材料的加工性能与应用适配性。

鉴于早期专利即将到期及高额利润的吸引，20世纪90年代起，全球化工巨头纷纷入局。日本于1983年开发Asaflex牌号线性丁苯树脂，1994年建成了2万吨/年的装置；德国巴斯夫(BASF)紧随其后，推出Styrolux品牌，产能从1万吨/年扩至3.5万吨/年，主导欧洲市场。此外，日本电化株式会社(Denka Company Limited)及中国台湾奇美等企业相继投产。2016年标志着全球HS-SBC产业格局的重大转折，英力士集团(INEOS)通过实施跨国战略并购，成功整合了原属菲利普斯化学(Phillips Chemicals)与巴斯夫(BASF)的核心HS-SBC业务资产，并据此组建了专业化运营实体——英力士苯领(INEOS Styrolution)。此次重组不仅实现了欧美苯乙烯下游产业链的深度协同，更重塑了全球供应版图。截至2026年，英力士苯领已掌控全球逾50%的HS-SBC产能，确立了其在该细分领域中无可撼动的市场主导者与行业标杆地位。

我国对HS-SBC的研究始于20世纪80年代初，复旦大学、北京化工大学、湖北省化学研究院及北京燕山石化研究院等单位率先开展了小试层面的基础研究。1993年，在中国石油化工股份有限公司(中石化)支持下，兰州化工机械研究院建立了国内首套中试装置，成功开发出对标菲利普斯KR01/KR03的LH01/LH03牌号。该阶段攻克了后处理工艺难题，将溶剂回收方式由汽提法升级为双螺杆脱挥，中试产品挥发分含量及透光度均达到国外竞品水准，但在产品雾度控制上仍面临挑战。2001年，中国石油天然气集团有限公司(中石油)着手进行5000吨/年工业试验装置的建设，建设方案采用20 m^3聚合釜并配套双串联双螺杆脱挥系统。2004年，中石化燕山石化研究院正式立项，历经5年攻关，完成了0.5 m^3间歇聚合与异向双螺杆干燥的全流程中试，产品在力学与光学性能上达到商用标准，并布局了多项核心专利[1]。

与国企的渐进式探索不同，江苏圣杰实业有限公司(1995年成立)作为民营科技企业的代表，开创了“产学研用”深度融合的产业化新模式。该公司整合了国内外高校、科研院所及工程专家的资源，采用

“虚拟公司”运营机制，以知识产权为核心纽带，实现了跨部门、跨地域的技术要素优化配置。1996年，圣杰实业选定国内透明丁苯抗冲树脂为首个产业化项目，历经6年攻关，攻克了从分子结构设计到工程放大的全套技术难点，形成了完整的基础设计方案。2002年，圣杰实业将该技术转让至广州众和化塑公司。在多方协同下，国内首套2万吨/年HS-SBC生产装置于2004年9月一次投产成功，并在2012和2023年分别完成2次扩产，目前总产能已达到5万吨。尽管我国已实现HS-SBC的工业化量产，但在核心微观结构调控及综合性能指标上，国产产品与国际顶尖水平仍存在显著差距。受限于分子链结构设计单一及相态均匀性的不足，当前国产HS-SBC的应用场景主要被锁定在树脂改性、普通日用品等低附加值领域。相比之下，在对材料安全性、光学纯净度及力学稳定性要求更为严苛的医疗器械、高端食品包材等细分市场，国产产品因性能及稳定性较差难以通过相关认证标准而面临较高的市场准入壁垒，尚未实现实质性的规模化渗透与替代。

2 市场前景

当前，透明高分子材料市场主要由聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)及透明丙烯腈–丁二烯–苯乙烯三元嵌段共聚物(ABS)等体系占据主导地位。然而，上述材料在性能谱系上均存在显著的“短板效应”，难以兼顾所有应用需求。具体而言，PS与PMMA虽拥有逾90%的卓越透光率，但其本征脆性严重制约了在抗冲击场景下的应用拓展；透明ABS与PC虽然实现了透明性与韧性的双重提升，但前者在光学性能(透光率与雾度)上有所妥协，后者则因残留双酚A引发的内分泌干扰风险，在婴幼儿用品、食品包材及医疗器械等敏感领域面临严峻的安全性质疑，而HS-SBC可耐受γ射线、环氧乙烷及电子束灭菌，且灭菌后物理性能保持稳定[2]，因此在食品医疗应用领域存在独特优势。

HS-SBC的下游应用可分为两大应用领域：日常消费品及聚合物共混改性，如图1所示，前者占比约56% (其中，包装材料及日用品占比约44%，医疗器械占比约12%)，后者占比约44%。日常消费品主要包括以下几个方向。包装行业：HS-SBC凭借高透明、阻气性及易热封特点，广泛用于一次性水杯、吸塑泡罩、收缩膜及气调包装。特别是在婴儿食品包装领域，HS-SBC多层共挤片材(含PS/HS-SBC混合层、乙烯–乙烯醇共聚物(EVOH)阻隔层等)成功替代玻璃，提供了无菌、轻便且高透明的解决方案。日用消费品：利用其高光泽、易着色及耐疲劳特性，HS-SBC被用于制造高档玩具、文具(如笔杆、尺等)、家居用品(如衣架、收纳盒等)、化妆品包材及个人护理工具(如牙刷柄、梳子等)。医疗器械：基于其生物相容性与耐灭菌性，HS-SBC广泛应用于试管、培养皿、血液过滤器、透析组件及各类导管连接件，尤其在需要高透明度观察液面的场景中具有不可替代性。



图 1 HS-SBC 的应用领域

Fig. 1 Applications of HS-SBC

HS-SBC作为高性能改性剂，可与多种聚合物共混以优化综合性能：HS-SBC/通用聚苯乙烯(GPPS)体系：作为GPPS的抗冲改性剂，HS-SBC在提升韧性和延展性的同时，保留了基体的透明性与光泽。随着HS-SBC在HS-SBC/GPPS共混体系中的质量分数增加，体系的抗冲击强度、断裂伸长率及耐疲劳性显著提升，有效解决了纯GPPS注塑易开裂的问题。HS-SBC/高抗冲聚苯乙烯(HIPS)体系：该共混物兼顾了冲击强度、刚性与加工性。相比纯HIPS，其表面光泽度和伸长率更优，而拉伸强度与耐热性持平。当HS-SBC质量分数在30%~70%区间时，缺口冲击强度甚至优于纯HS-SBC。HS-SBC/苯乙烯–丙烯腈共聚物

(SAN)体系：少量SAN (<20%)改性可维持HS-SBC的高冲击与高延伸特性，同时提升刚性、硬度及耐热性；反之，少量HS-SBC改性SAN则可在几乎不牺牲硬度与耐热的前提下，大幅提高韧性并降低成本。HS-SBC/PP体系：主要用于改善聚丙烯(PP)的光泽度与低温韧性。在HS-SBC/PP比例为95/5至70/30范围内，共混物的低温冲击强度、耐折性及刚性均有显著改善，且铰链寿命极长。HS-SBC/PC体系：针对PC在低温或热老化后缺口敏感性高的问题，引入低熔融指数HS-SBC可显著改善其缺口抗冲性能，并降低加工温度与成本。

2024年，全球HS-SBC需求量共计33.5万吨/年，全球主要消费国家为日本、韩国、美国；主要消费地区为中国大陆和西欧，总共占比全球70%以上。其中，中国大陆2023年消费量10.4万吨，2024年消费量10.8万吨，预计2029年消费量达13万吨，年均增长率3.8%。美国、日本和韩国以及西欧等地增长趋势缓慢，年均增长率不足2%，预测2025~2029年消费量不会出现显著提升。南亚、东南亚地区随着国际形势变化，消费量趋势升高，年均增长率达到4%，高于全球(2.5%)及上述国家和地区，将会是未来的新兴市场。

如表1所示，HS-SBC的主要厂商有英力士苯领、日本电化、广东众和，其中英力士苯领贡献全球超1/3的产能，其三大系列牌号K-Resin®、Styrolux®和Styroflex®基本涵盖了HS-SBC所有应用领域。日本电化是第二大生产厂商，贡献全球接近1/3的产能。日本旭化成Asaflex-i®产品受聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等其他树脂材料挤占市场造成供应过剩、利润微薄的局面，于2023年4月宣布停产。中国大陆只有广东众和一家生产厂商，经三期扩建，年产能达到了5万吨/年。

表 1 HS-SBC产能、生产厂商及地区

Table 1 Production capacity, manufacturers and regions of HS-SBC

企业	产地	产能 (万吨)	合计总产能 (万吨)	备注
英力士苯领	墨西哥	6.5	11	
	比利时	4.5		
韩国 KR	韩国	4.5	4.5	已被苯领收购
中国台湾奇美	中国台湾台南	0.6	0.6	
电气化学	日本	4.5	9.5	
	新加坡	4		
旭化成	日本	—	0	已停产
广东众和	广东茂名	5	5	

3 研究进展

HS-SBC与传统苯乙烯−丁二烯−苯乙烯三嵌段共聚物(styrene-butadiene-styrene block copolymer，SBS)虽同属苯乙烯类热塑性弹性体(SBCs)，但苯乙烯在苯乙烯–丁二烯嵌段共聚物中的质量分数的显著差异引发了根本性的“相逆转”现象，导致两者在连续相属性、宏观性能及应用范式上截然不同。SBS的苯乙烯质量分数通常为30%~40%，聚丁二烯(PB)作为连续相，赋予材料常温下典型的软质高弹态，其研究核心在于物理交联网络的稳定性与动态力学平衡，主要应用于鞋材、沥青改性等橡胶领域，且常涉及充油工艺。相比之下，HS-SBC的苯乙烯质量分数高于70%，聚苯乙烯(PS)转变为连续相，使材料呈现刚性硬质固体特征；分散的纳米级PB微区在提供增韧作用的同时，因尺寸小于可见光波长而赋予材料优异的高透明性。因此，HS-SBC的研究聚焦于解决“刚性基体增韧”与“光学透明度”之间的矛盾，旨在通过分子拓扑与序列设计，建立“微区尺寸—界面结构—透光/冲击性能”的定量构效关系。

以线性拓扑结构为基准，通过精准调控苯乙烯与丁二烯的序列分布——构建纯嵌段、渐变嵌段及无规嵌段3种典型架构，可诱导HS-SBC形成截然不同的微相分离形态。如图2所示，即便苯乙烯在HS-SBC中的质量分数保持恒定的前提下，序列结构的差异亦会显著改变聚苯乙烯(PS)硬段的有效相体积分数及界面扩散层厚度，进而导致材料热力学性能呈现巨大差异[3]。上述现象仅揭示了HS-SBC“序列结构–微观形态–宏观性能”复杂构效关系的冰山一角。

3.1 两嵌段体系的相行为调控

嵌段共聚物自组装形成的纳米结构具有极高的实际应用价值。为了实现材料机械性能的定制化开发，精准调控这些纳米结构至关重要。传统策略通常是在恒定χN值(其中χ为Flory-Huggins相互作用参数，N为聚合度)下，通过改变嵌段的体积分数f来调节微相分离形态。此外，单体的化学不对称性也是决定嵌段共聚物相态性质的关键因素。苯乙烯–丁二烯嵌段共聚物的经典相图如示意图3所示。这些微观形态直接决定了材料的微观变形机制及其宏观力学响应[4]。

以聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯(SI)二嵌段体系为例，通过调整组分比例与分子量，可精确调控微相分离结构的类型与特征尺寸。随着聚苯乙烯(PS)体积分数的增加，体系中依次观察到体心立方(BCC)球状

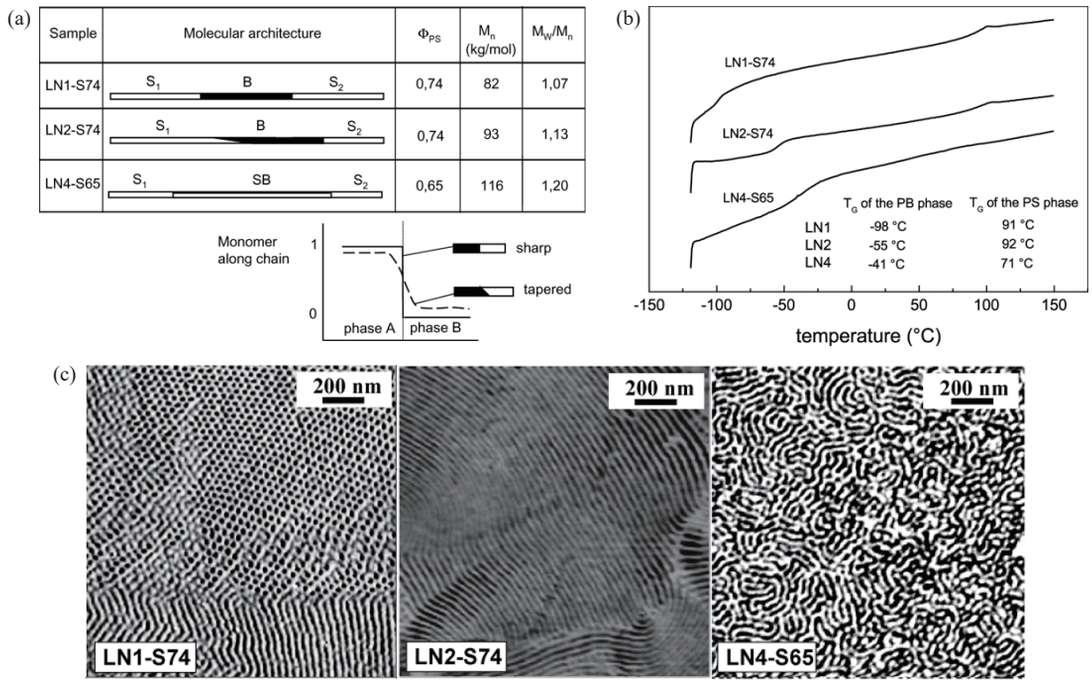

图 2 (a) SBS三嵌段共聚物的结构特性；(b)本研究的SBS三嵌段共聚物的DSC曲线；(c)代表性SFM相图，展示具有不同界面结构的SBS三嵌段共聚物的微相分离形貌[3] (2003Elsevier版权许可)

Fig. 2 (a) Characteristics of the SBS triblock copolymers; (b) DSC curves of the SBS triblock copolymers investigated. (c) Representative SFM phase images illstrating the microphase separated morphology of the SBS triblock copolymers having different interfacial structure (Reprinted with permission from Ref. [3]; Copyright (2003) Elsevier)

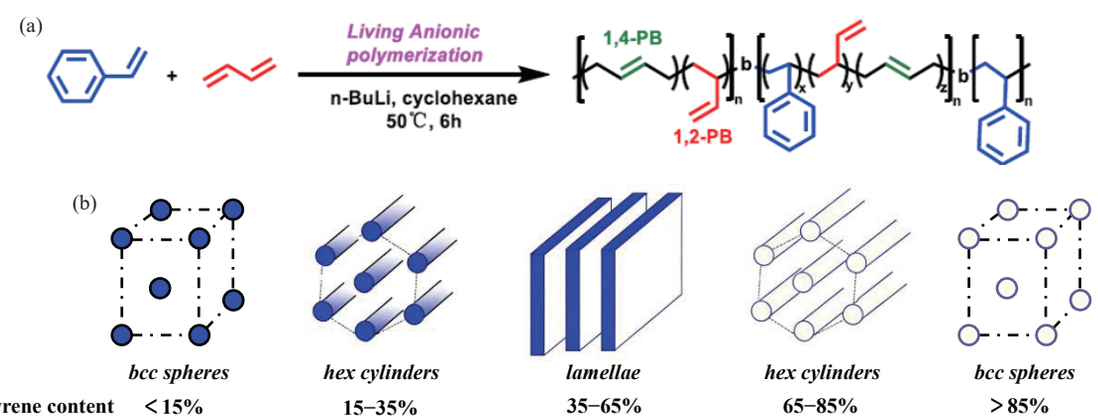

图 3 (a) HS-SBCs的聚合反应；(b)经典嵌段共聚物形貌随聚苯乙烯(PS)体积分数增大而演变的示意图，其中白色和深色区域分别代表不同的组分[4] (2004Elsevier版权许可)

Fig. 3 (a) Polymerization reaction of HS-SBCs; (b) Scheme showing the classical block copolymer morphologies with increasing PS volume content, where white and dark colours represent different constituents. (Reprinted with permission from Ref. [4]; Copyright (2004) Elsevier)

相、六方堆积(HEX)圆柱状相以及三维双连续Gyroid网状相(PS相分散于聚异戊二烯PI基质中)。当PS质量分数进一步增加至对称组成附近时，形成PS与PI交替排列的层状(LAM)结构；若继续提高PS质量分数，则按相反顺序重现上述逆相结构。

除了组分调控，共混策略与加工工艺为纳米结构的精细操纵提供了更多维度。共混改性包括将双组分嵌段共聚物与均聚物或其他嵌段共聚物复合。在三组分ABC嵌段共聚物体系中，由于引入了额外的相互作用参数(χ_{AB}、χ_{BC}、χ_{AC})，系统倾向于形成更为复杂的新型微相，这为开发具备独特性能特征的新材料开辟了新途径。Drolet和Bohbot-Raviv等[5,6]利用自洽场理论(SCFT)预测了三组分多嵌段共聚物中存在更复杂的形态，其中核–壳六方相，六方柱状相，层状–柱状相，三色棋盘状相已得到实验验证，但蜂窝状六方晶格，菱形柱状相，互连轮状花样，装饰层

状–柱状花样尚未得到实验确证。

加工条件的改变(如溶剂选择、外场施加等)亦可诱导截然不同的形态演化。例如，在熔体状态下施加剪切场不仅能改变相转变路径，还能诱导微区发生定向排列，形成具有高度取向的“单畴”结构，从而导致材料表现出显著的各向异性变形行为[7~11]。

3.2 三嵌段体系的相行为调控

通过修饰嵌段共聚物的分子构型，可显著改变其相行为，从而突破传统仅依赖调节组分比例来获取特定形貌的局限。构型修饰策略主要包括：设计多样化的链拓扑结构、调控嵌段对称性，以及在不相容链段间引入渐变界面。Hadjichristidis等[12]通过对大量嵌段与接枝共聚物的系统研究指出，相较于线性二嵌段聚合物，复杂拓扑体系表现出显著的相行为偏移。例如，在特定组成范围内，苯乙烯系杂臂星型共聚物呈现层状形貌，而相同组成的线性二嵌段共聚物则预期形成圆柱状形貌。

随着合成方法的革新，针对复杂构型体系的实验研究日益增多，进而推动了关于分子构型-形貌构效关系的理论发展。Milner[13]通过计算不对称杂臂星型嵌段共聚物的相图，证实特定形貌的稳定窗口会随共聚物构型的改变而发生显著位移，该理论成功预测了杂臂星型及接枝共聚物的相行为特征。

非对称型ABA三嵌段共聚物(其中A为玻璃态嵌段，B为橡胶态嵌段，且两端嵌段分子量$M_{A_1} \neq M_{A_2}$)具有重要的技术应用价值。较短的玻璃态端嵌段有助于改善加工性与变形能力，而较长的端嵌段则确保更高的力学强度。实验与理论均表明，嵌段长度的不对称性会导致形态相界的偏移。Matsen[14]利用自洽场理论(SCFT)研究了A_1BA_2三嵌段共聚物熔体的相行为，证明在非对称三嵌段体系中，相变临界线相对于对称ABA体系发生了剧烈偏移。此外，在不相容嵌段间引入渐变或无规序列，可通过增强链段间的混合作用拓宽界面宽度，进而重塑相行为。

Staudinger等[15]通过调节中间随机共聚物(S/B)的组成来增强线形S-S/B-S三嵌段共聚物力学性能的策略。利用透射电子显微镜(TEM)、动态热机械分析(DMA)和拉伸试验，发现改变S/B比可显著改变相容性和形貌(从蠕虫状到层状)，且在PS质量分数高达75%时仍保持优异的断裂伸长率(>350%)。这直接证明了引入随机共聚物中间块是平衡刚性与韧性的有效手段，为高性能透明丁苯树脂的配方设计提供了直接指导。

Hölzer等[16]利用原位拉伸小角X射线散射(SAXS)技术，深入研究了层状S-S/B-S三嵌段共聚物在拉伸过程中的微观变形机制。通过对比不同S/B组成的样品，发现变形机制存在显著差异：S/B的质量比为50/50时主要为片晶起伏/倾斜，而S/B的质量比为70/30时则表现为仿射变形(均匀三轴变形)。这从分子机理上解释了模量匹配对变形机制的影响，指明了通过调控软硬相模量差异来优化透明丁苯树脂抗破坏能力的方向。

Ganß等[17]系统研究了S/B中间嵌段组成(30 wt%~80 wt%苯乙烯)对三嵌段共聚物形貌、相容性及力学响应的影响。利用TEM、DMA和断裂力学测试(EWF)，发现中间嵌段组成直接决定了相分离程度和宏观性能。研究指出存在最佳S/B比范围(约50/50)，能实现层状结构和优异延展性；偏离此范围会导致脆性增加。这为透明丁苯树脂的配方设计提供了明确的量化指导，即精准调控S/B比例以平衡相容性与力学强度。

综上所述，集成复杂拓扑结构、非对称端嵌段及宽界面等多种变量的嵌段共聚物，预计将展现出极为复杂的相行为，并对其形貌演化及变形机制产生深远影响。

3.3 星型嵌段体系的相行为调控

Adhikari等[18]研究了一种高度不对称星形苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物的形貌与拉伸变形行为。通过透射电子显微镜(TEM)、示差扫描量热法(DSC)和拉伸试验，发现该纳米结构非晶聚合物表现出罕见的“双屈服”现象(分别在4%和20%应变处)。研究认为这是由于软相(混合相)和硬相(纯PS域)发生了2种不同的微细观力学过程所致。具体的，第一屈服为软相中混合链段的局部屈服，在拉伸初期，应力首先由较软的PS-*co*-PB橡胶相承担。此过程涉及界面滑移、链段解缠或微孔洞成核等黏弹性松弛机制。第二屈服为硬相PS域的宏观屈服与颈缩，随着应变继续增大，载荷逐渐传递至连续的纯PS硬相网络。这一过程对应于传统聚合物中典型的“主屈服”，标志着大范围永久形变的开始，并伴随明显的宏观颈缩。这一发现打破了非晶聚合物通常单屈服的认知，为透明丁苯树脂通过星形分子设计调控屈服机制和增韧提供了新视角。

Lach等[19]探究了星形SBS嵌段共聚物与聚苯乙烯(PS)共混物中，微观相分离结构(特别是PS富集区的尺寸)对材料韧性的影响。利用原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)结合断裂力学测试(EWF)，发现材料存在韧脆转变的临界尺寸约为50 nm，且在PS质量分数为20%~30%时韧性达到最大值。该研究明

确了微观结构尺度对宏观力学性能的决定性作用，为透明丁苯树脂通过控制纳米畴尺寸(<50 nm)来实现增韧提供了量化依据。

Adhikari等[20]研究了由不同拓扑结构(星形与线形)的SBS嵌段共聚物组成的二元共混物的微观结构与微细观力学行为。通过TEM和拉伸试验发现，由于分子结构不对称，共混物出现了宏观相分离晶粒，且变形机制涉及基质弹性变形和分散相旋转。与传统填充体系不同，该体系界面结合强，无脱黏现象。这揭示了利用不同结构嵌段共聚物物理共混，可通过调控界面结合力来改性透明丁苯树脂，避免了传统填料的缺陷。随后，该团队继续分析了不对称星形SBS嵌段共聚物与低分子量均聚物共混后的纳米结构与变形行为的关系[21]。结合TEM、拉伸试验和显微硬度测试，发现低分子量均聚物会显著改变微观结构(如层状变圆柱状)，且导致材料硬度偏离加和定律。未缠结的低分子链作为“分子缺陷”会引发早期失效。这警示了透明丁苯树脂中杂质或低分子组分的危害，并提供了利用硬度测试表征微区性质的方法。

3.4 力学性能与微观变形机制

如前所述，嵌段共聚物的微相分离形态对其物理性能具有决定性作用。以SBS三嵌段共聚物及其衍生物为例，其力学行为主要取决于PS相的形态分布，大致可分为3类：(1) 当PS形成分散相时的橡胶弹性行为；(2) 当PS与PB形成交替层状结构时的韧性热塑性行为；(3) 当PS形成连续相时的脆性行为。

相应地，嵌段共聚物在机械载荷下的微观变形机制也呈现出3种典型模式。

(1)类橡胶均匀变形。当PS质量分数较低时，材料表现为典型的热塑性弹性体特征。拉伸过程中，应变主要集中于软基体，橡胶链沿拉伸方向取向；而分散的玻璃态微区(如圆柱体)长轴倾向于转向拉伸轴。由于玻璃态圆柱体具有极高的长径比(多晶样品约为1000:1，单畴样品理论上趋于无穷)，其重取向过程必须高度协同，往往涉及整个晶粒的重组或圆柱体屈曲形成“人字形”结构[22,23]。

(2)微–微颈缩与塑性屈服。当组分接近对称形成层状结构时，宏观颈缩现象占主导。研究表明，片层内部会发生类似的“微–微颈缩”现象，诱导玻璃态PS相发生大规模塑性屈服[24,25]。

(3)银纹化与脆性断裂。随着苯乙烯质量分数增加导致形态反转(PB微区分散于PS基体)，材料屈服应力增大但断裂伸长率急剧降低。此时变形以银纹形式局域化，导致明显的脆性断裂。PS基体中链端的存在促使银纹优先在玻璃态基体中引发[26]。

值得注意的是，“微–微颈缩与塑性屈服”与“银纹化与脆性断裂”在材料力学中属于竞争关系，但在HS-SBC材料体系中，这2种机制的竞争结果主要由玻璃态PS层的厚度决定。当PS层的厚度低于30 nm时，材料倾向于发生均匀塑性屈服。Adhikari将此称为“薄层屈服机制”，在这种情况下，相邻的橡胶态聚丁二烯(PB)层起到了类似银纹中微孔洞的作用，但它们并不阻碍PS层的塑性变形，反而允许其发生大范围的均匀流动，从而增韧了本应是脆性的PS。当PS层的厚度超过约30 nm时，变形机制会发生转变，材料倾向于通过银纹化来耗散能量。此时，PS层过厚，无法再维持均匀的塑性流动，应力会局部化并引发银纹的形成和扩展，导致材料变脆[4]。此外，变形行为强烈依赖于微区取向相对于应变轴的几何关系。研究发现，对于具有良好取向的层状或圆柱状嵌段共聚物，垂直于微区方向的拉伸变形极易诱导显著的人字形结构形成。上述变形规律主要适用于组分间充分相分离，且橡胶嵌段两端均被玻璃态微区有效“物理交联”的体系。相比之下，由玻璃态/橡胶态组成的二嵌段共聚物，由于橡胶分子链仅在单端被锚定，网络化程度不足，即便在高分子量下仍表现出相对脆性；研究表明，橡胶相的空化是此类二嵌段共聚物的主要失效机制[27]。

研究表明，即使纳米结构基本等效，分子结构的差异仍直接决定嵌段共聚物的宏观力学性能。例如，具有四官能支点的苯乙烯/异戊二烯接枝共聚物，其机械性能优于形态相似的线性类似物，这归因于物理交联点密度的提升。除改变有效交联密度外，分子结构设计还可调控恒定形态下“桥连”构象的比例。研究表明，“桥连”构象的比例与材料延展性呈正相关，桥连比例越高，硬域越强韧，延展性越好。当桥连密度超过某一临界值时，材料从脆性转变为高延展性；低于该阈值，延展性急剧下降且不稳定。因此，具有较高桥环比的ABABA五嵌段共聚物，其延展性显著优于桥环比较低的ABA三嵌段对应物[28~31]。

综上所述，如图4所示，分子参数(链结构、界面性质、拓扑结构等)与相行为之间存在内在的强耦合关系[4]。材料的力学与微观力学行为不仅取决于微相分离结构的类型、尺寸、取向及晶粒尺寸，还深受链结构细节及加工历史的影响。具体而言，末端嵌段的对称性及玻璃态嵌段在分子骨架中的位置对力学行为起决定性作用。例如，随着SBS三嵌段中共聚物端嵌段不对称性的增强，材料韧性显著提升。此外，

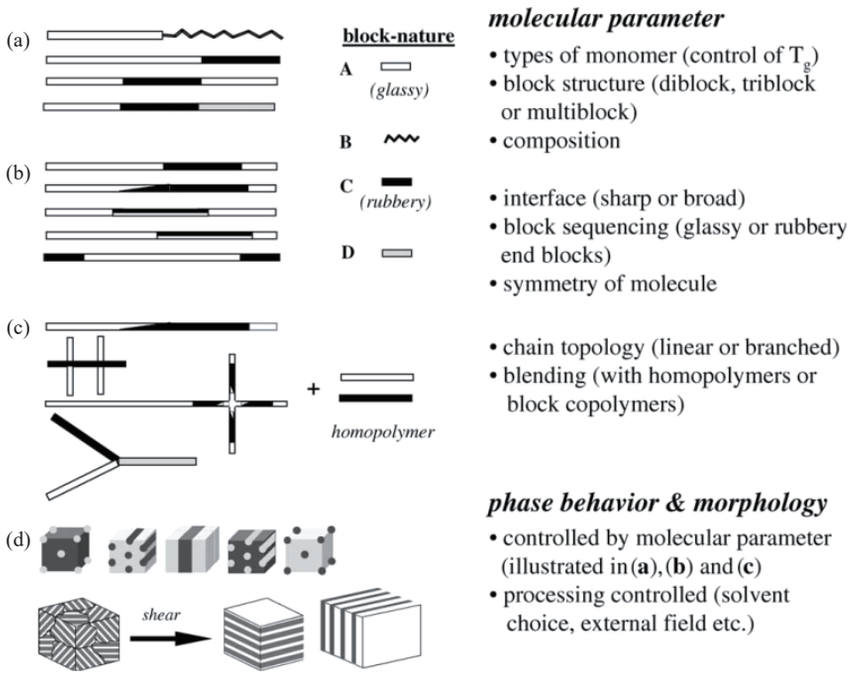

图 4 (a)苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物结构示意图: (b)包含苯乙烯-丁二烯渐变嵌段和苯乙烯-丁二烯无规嵌段的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物结构示意图; (c)星型苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物示意图; (d)苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的微观相形态示意图[4] (2004 EIsevier 版权许可)

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the structure of styrene-butadiene block copolymer; (b) Schematic illustration of styrene-butadiene block copolymer containing tapered and random styrene-butadiene blocks; (c) Schematic illustration of star-shaped styrene-butadiene block copolymer; (d) Schematic illustration of the microphase morphology of styrene-butadiene block copolymer. (Reprinted with permission from Ref. [4]; Copyright (2004) Elsevier)

单体种类的选择决定了化学不相容性程度，进而控制相分离强度；而分子量及其分布的优化则是平衡力学性能与流变加工性能的关键。

相较于国内研究现状，国外学者及科研机构针对HS-SBC的构效关系开展了更为系统、深入的研究。英力士苯领、菲利普斯、巴斯夫等国际化工企业持续投入大量研发资金，深耕HS-SBC相关产品研发领域，陆续推出二十余种规格牌号的产品，可适配下游多领域、多场景的应用需求。其中，依托线性无规嵌段结构具备的高延展特性，企业研发出断裂伸长率超400%的2G66薄膜专用牌号，广泛应用于包装薄膜领域；借助不对称星形嵌段结构的独特性能优势，在保障材料透光性与韧性的基础上，显著提升材料综合性能稳定性，成功开发出适配医疗领域的KR05专用牌号。由于生产企业对产品核心结构技术采取严格保密机制，其针对产品结构的相关研究成果尚未对外公开。

3.5 工艺工程研究

HS-SBC作为一种兼具高透明度与优异抗冲击性能的高端合成材料，其工程化生产代表了高分子材料加工领域的高精尖水平。该项目的工程特色首先体现在其高度集成的“聚合—脱挥—造粒”全流程闭环控制体系上。与传统通用塑料生产不同，HS-SBC工程的核心难点在于如何在保持聚苯乙烯基体高透光率的同时，有效分散橡胶相以提升韧性，这要求工程设计与实施必须达到分子级别的精准调控。

在聚合反应工程方面，HS-SBC项目采用间歇溶液聚合工艺。工程设计的核心特色在于对反应动力学与热力学的精确匹配。通过多级串联反应器系统，工程上实现了对苯乙烯与丁二烯嵌段共聚过程的分段控制。第一级反应器主要完成引发与初期链增长，严格控制转化率以避免凝胶效应；后续反应器则通过精确的温度梯度设置与引发剂补加策略，调控橡胶相的粒径分布与形态结构。这种多釜串联的工程布局，不仅提高了单程转化率，更从源头上保证了产品微观结构的均一性，是解决“透明性”与“抗冲性”矛盾的关键工程手段。

冯懿[32]深入分析了透明丁苯抗冲树脂在阴离子溶液聚合生产过程中影响产品质量的因素，并提出了相应的控制方法。研究通过生产实践和实验，重点探讨了原材料杂质(特别是水和醇类)、四氢呋喃(THF)用量以及终止剂对产品性能的影响。结论指出，溶剂中的水值波动是导致分子量和熔指变化的主要原因，需严格控制精馏塔操作参数；THF作为活

化剂能显著影响反应速率和微观结构，其浓度过高会降低透光率；终止剂的选择和处理对改善树脂透明性至关重要。该研究为稳定HS-SBC产品质量提供了具体的工艺控制指标和操作指南。

脱挥工艺是HS-SBC工程中最具技术含量的单元操作之一。由于聚合过程中残留的单体(苯乙烯、丁二烯)及溶剂若去除不净，将严重影响产品的卫生性能(特别是医用级应用)及光学性能。现代HS-SBC工程普遍采用高效双螺杆挤出脱挥技术取代传统的闪蒸罐工艺。该工程特色体现为“高真空、大比表面积、短停留时间”的协同作用。双螺杆挤出机内部特殊的螺纹组合设计，使得熔体在强剪切作用下不断更新表面，配合多级高真空系统，实现微量挥发分的深度脱除。此外，工程中引入了在线黏度监测与反馈控制系统，实时调整螺杆转速与筒体温度，确保在极低残留单体含量下，聚合物不发生热降解，从而维持了材料的高分子量与优异色泽。袁丽华等[33]研究了采用反向旋转非啮合型双螺杆挤出机进行直接脱挥双阶工艺处理丁苯树脂溶液的后处理技术。通过分析预浓缩挤出机和脱挥挤出机的螺杆转速、温度及真空度对产品挥发分和熔体流动速率(MFR)的影响，确定了最佳工艺条件：预浓缩机转速300~400 r/min、温度120~160 °C，脱挥机转速150~250 r/min、温度150~190 °C。在此条件下，产品挥发分可控制在0.2%以下，且各项性能指标与国外同类产品相当。该研究证明了直接脱挥工艺相比传统湿法凝聚工艺具有能耗低、效率高、无污染的优势，为树脂溶液的后处理提供了高效节能的技术路线。杨绮波等[34]探讨了利用同向啮合式双螺杆挤出机对丁苯透明抗冲树脂溶液进行脱挥工艺的研究，并与湿法凝聚工艺进行了对比。研究优化了浓缩器的温度、压力及双螺杆挤出机的温控、真空度和螺杆转速等参数，发现当挤出机六段温控设定为150~185 °C、真空度逐级提高时，脱挥效果最佳。平行试验表明，双螺杆挤出脱挥工艺所得产品挥发分小于0.43%，溶剂回收率高，且能耗远低于湿法凝聚工艺。该研究证实了双螺杆挤出脱挥工艺在保证产品性能的同时，具有流程短、节能环保、自动化程度高的优点。

在造粒与后处理环节，HS-SBC工程展现了极高的自动化与洁净度控制水平。考虑到产品主要用于食品包装及医疗器械，工程现场实施了严格的洁净室标准。水下切粒系统通过精确控制水温与切刀转速，确保颗粒形状规整、无粉尘产生。同时，工程需配套先进的风送筛选与金属检测系统，构建从反应器出口到成品包装的全流程物理隔离与杂质拦截屏障。对工业化洁净度的极致追求，是HS-SBC区别于普通聚苯乙烯工程的显著标志，也是其能够进入高端医用市场的准入基石。

此外，HS-SBC的注塑加工工艺也会对产品的最终性能造成影响。Geiger等[35]研究了线形和星形SBS三嵌段共聚物在模拟挤出条件(剪切流场)下的微观结构演变和流变性能。利用毛细管流变仪、二维小角X射线散射(2D SAXS)和偏光显微镜，发现剪切流场会导致层状结构破坏和取向，且线形与星形共聚物的阻尼行为显著不同。该研究阐明了加工过程中的剪切力如何诱导取向，对透明丁苯树脂的加工工艺控制(保持透明度和各向同性)具有重要指导意义。

综上所述，HS-SBC工程的特色并非单一设备的先进，而是基于对高分子物理化学深刻理解的系统集成。它通过多级反应器的精密温控、双螺杆深度脱挥的高效传质以及全封闭洁净造粒的严格管控，实现了材料微观结构与宏观性能的完美统一。

4 总结与展望

HS-SBC作为一种兼具高透明度、优异抗冲击性及食品安全性的特种苯乙烯类热塑性弹性体，是高端食品包装、医疗器械及精密光学部件领域的关键基础材料。然而，我国该产业长期面临严峻的“卡脖子”挑战：国内年供需缺口高达6万吨，核心制备技术与高端市场被英力士、日本电化等跨国企业垄断。针对HS-SBC的研发，国外研究侧重于从聚合物结构设计–相分离行为–宏观性能三者之间构效关系的角度出发，探究优化材料性能的底层机理问题。而国内的研究则侧重于以工程思维推动HS-SBC的工业化生产，优化HS-SBC生产的工艺工程。若要实现国产HS-SBC在高端应用市场的破局，未来相关研究应聚焦于突破复杂拓扑结构设计与高性能星型聚合物制备技术，攻克序列结构调控难题并建立构效关系模型。

参 考 文 献

1 倪萍, 刘思妮, 刘青. 环保医用级材料丁苯透明抗冲树脂产业化. *高分子通报*, **2014**, 27(2), 10−20.

2 刘春茂. 新时期丁苯透明抗冲树脂的生产应用及市场研究. *石油石化物资采购*, **2021**, (5), 157−160.

3 Huy, T. A.; Hai, L. H.; Adhikari, R.; Weidisch, R.; Michler, G. H.; Knoll, K. Influence of interfacial structure on morphology and deformation behavior of SBS block copolymers. *Polymer*, **2003**, 44(4), 1237−1245.

4 Adhikari, R.; Michler, G. H. Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29(9), 949−986.

5 Drolet, F.; Fredrickson, G. H. Combinatorial screening of complex block copolymer assembly with self-consistent field theory. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83(21), 4317−4320.

6 Bohbot-Raviv, Y.; Wang, Z. G. Discovering new ordered phases of block copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85(16), 3428−3431.

7 Bates, F. S.; Koppi, K. A.; Tirrell, M.; Almdal, K.; Mortensen, K. Influence of shear on the hexagonal-to-disorder transition in a diblock copolymer melt. *Macromolecules*, **1994**, 27(20), 5934−5936.

8 Cohen, Y.; Albalak, R. J.; Dair, B. J.; Capel, M. S.; Thomas, E. L. Deformation of oriented lamellar block copolymer films. *Macromolecules*, **2000**, 33(17), 6502−6516.

9 Honeker, C. C.; Thomas, E. L. Perpendicular deformation of a near-single-crystal triblock copolymer with a cylindrical morphology. 2. TEM. *Macromolecules*, **2000**, 33(25), 9407−9417.

10 Dair, B. J.; Honeker, C. C.; Alward, D. B.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J.; Capel, M.; Thomas, E. L. Mechanical properties and deformation behavior of the double gyroid phase in unoriented thermoplastic elastomers. *Macromolecules*, **1999**, 32(24), 8145−8152.

11 Simon, P. F. W.; Ulrich, R.; Spiess, H. W.; Wiesner, U. Block copolymer-ceramic hybrid materials from organically modified ceramic precursors. *Chem. Mater.*, **2001**, 13(10), 3464−3486.

12 Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Vlahos, C. Asymmetric star polymers: synthesis and properties. *Branched Polymers I*. Berlin, Heidelberg: Springer, **1999**, 71−127.

13 Milner, S. T. Chain architecture and asymmetry in copolymer microphases. *Macromolecules*, **1994**, 27(8), 2333−2335.

14 Matsen, M. W. Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts. *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113(13), 5539−5544.

15 Staudinger, U.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Janke, A.; Knoll, K. Enhancement of mechanical properties of triblock copolymers by random copolymer middle blocks. *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43(6), 2750−2758.

16 Hölzer, S.; Ganß, M.; Schneider, K.; Knoll, K.; Weidisch, R. Deformation mechanisms in lamellar S-S/B-S triblock copolymers. *Eur. Polym. J.*, **2013**, 49(1), 261−269.

17 Ganß, M.; Staudinger, U.; Thunga, M.; Knoll, K.; Schneider, K.; Stamm, M.; Weidisch, R. Influence of S/B middle block composition on the morphology and the mechanical response of polystyrene-poly(styrene-*co*-butadiene)-polystyrene triblock copolymers. *Polymer*, **2012**, 53(10), 2085−2098.

18 Adhikari, R.; Buschnakowski, M.; Henning, S.; Goerlitz, S.; Huy, T. A.; Lebek, W.; Godehardt, R.; Michler, G. H.; Lach, R.; Geiger, K.; Knoll, K. Double yielding in a styrene/butadiene star block copolymer. *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25(5), 653−658.

19 Lach, R.; Weidisch, R.; Janke, A.; Knoll, K. Influence of domain size on toughness of poly(styrene-*block*-butadiene) star block copolymer/polystyrene blends. *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25(24), 2019−2024.

20 Adhikari, R.; Michler, G. H.; Knoll, K. Morphology and micromechanical behavior of binary blends comprising block copolymers having different architectures. *Polymer*, **2004**, 45(1), 241−246.

21 Adhikari, R.; Lebek, W.; Godehardt, R.; Michler, G. H.; Cagiao, M. E.; Baltá Calleja, F. J.; Knoll, K. Relationship between nanostructure and deformation behavior of microphase-separated styrene/butadiene systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101(2), 998−1006.

22 Sakamoto, J.; Sakurai, S.; Doi, K.; Nomura, S. Molecular orientation of poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-styrene) triblock copolymer with cylindrical microdomains of polystyrene. *Polymer*, **1993**, 34(23), 4837−4840.

23 Sakurai, S.; Sakamoto, J.; Shibayama, M.; Nomura, S. Effects of microdomain structures on the molecular orientation of poly(styrene-*block*-butadiene-block-styrene) triblock copolymer. *Macromolecules*, **1993**, 26(13), 3351−3356.

24 Sakurai, S.; Aida, S.; Okamoto, S.; Ono, T.; Imaizumi, K.; Nomura, S. Preferential orientation of lamellar microdomains induced by uniaxial stretching of cross-linked polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene triblock copolymer. *Macromolecules*, **2001**, 34(11), 3672−3678.

25 Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. Structural change accompanied by plastic-to-rubber transition of SBS block copolymers. *Rubber Chem. Technol.*, **1978**, 51(2), 215−224.

26 Koltisko, B.; Hiltner, A.; Baer, E.; Tung, L. H. Crazing in thin films of styrene-butadiene-styrene block copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1986**, 24(10), 2167−2183.

27 Schwier, C. E.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Crazing in polystyrene-polybutadiene diblock copolymers containing cylindrical polybutadiene domains. *Polymer*, **1985**, 26(13), 1985−1993.

28 Weidisch, R.; Gido, S. P.; Uhrig, D.; Iatrou, H.; Mays, J.; Hadjichristidis, N. Tetrafunctional multigraft copolymers as novel thermoplastic elastomers. *Macromolecules*, **2001**, 34(18), 6333−6337.

29 Drolet, F.; Fredrickson, G. H. Optimizing chain bridging in complex block copolymers. *Macromolecules*, **2001**, 34(15), 5317−5324.

30 Mori, Y.; Lim, L. S.; Bates, F. S. Consequences of molecular bridging in lamellae-forming triblock/pentablock copolymer blends. *Macromolecules*, **2003**, 36(26), 9879−9888.

31 Shim, J. S.; Kennedy, J. P. Novel thermoplastic elastomers. II. Properties of star-block copolymers of PSt-*b*-PIB arms emanating from cyclosiloxane cores. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1999**, 37(6), 815−824.

32 冯懿. 影响合成丁苯透明抗冲树脂质量的因素及控制. 广东化工, **2010**, 37(6), 270−271.

33 袁丽华, 李传清, 陈健, 于国柱. 直接脱挥双阶工艺用于丁苯树脂的研究. 合成树脂及塑料, **2007**, 24(4), 55−58.

34 杨绮波, 王焕梅, 邬霞萍. 双螺杆挤出丁苯透明抗冲树脂溶液脱挥工艺. 合成橡胶工业, **2005**, 28(3), 161−165.

35 Geiger, K.; Knoll, K.; Langela, M. Microstructure and rheological properties of triblock copolymers under extrusion conditions. *Rheol. Acta*, **2002**, 41(4), 345−355.