

Wpływ właściwości emulsyjnego kauczuku butadienowego na właściwości terpolimeru ABS otrzymanego techniką polimeryzacji w emulsji

Elżbieta Ehrenfeld*,
Marianna Lubecka*,
Marian Starzak*,
Wanda Sporysz*

Przedstawiono wyniki badań dotyczących otrzymywania terpolimerów ABS metodą polimeryzacji w emulsji prowadzonej wieloetapowo. Fazę elastomerną terpolimeru stanowił lateks butadienowy, który otrzymano metodą dwustopniowej polimeryzacji w emulsji z zastosowaniem jako emulgatorów mydeł kwasów żywicznych i/lub kwasów tłuszczowych. W pierwszym etapie syntezowano lateks zaczynowy, który w drugim etapie poddawano szczepieniu butadienem. W trzecim etapie na otrzymanym lateksie butadienowym szczepiono mieszaniny monomerów styrenu i akrylonitrylu z równoczesną syntezą kopolimeru styrenu i akrylonitrylu (kopolimer SAN) spełniającego rolę twardej fazy terpolimeru ABS.

Właściwości fizyczne i reologiczne otrzymanych terpolimerów ABS związane są ściśle z morfologią cząstek szczepionego lateksu butadienowego, tj. ich średnią wielkością oraz udziałem lateksu zaczynowego, a także strukturą zawartego w nich kauczuku butadienowego określaną zawartością żelu, lepkością Mooneya, gęstością usieciowania i zawartością izomerów 1,4 (cis, trans) i 1,2-winyli.

Słowa kluczowe: kopolimery styrenu, terpolimery ABS, kauczuk butadienowy, polimeryzacja emulsyjna

The influence of properties of emulsion butadiene rubber on properties of ABS terpolymer obtained with emulsion polymerization technique

Results of investigations of obtaining ABS terpolymer synthesized by multi-stages emulsion polymerization are presented. The butadiene lattice used as elastomeric phase was obtained by two-stages emulsion polymerization of butadiene using of acid resinous soaps or fatty acid soaps as emulsifiers. In the first stage seed lattice was synthesized that used for grafting in the second stage. In the third stage on obtadiene butadiene lattice mixture of styrene and acrylonitrile monomers was grafted with simultaneously synthesis of SAN copolymer which plays role of glassy matrix for ABS terpolymer.

The physico-mechanical and rheological properties of resulting ABS terpolymers are strickly connected with morphology of particles grafted butadiene latices, i.e. their mean size and content of seed lattice as well as structure butadiene rubber; the last one is determined by content of gel, Mooney viscosity, density of crosslinking and contents of 1,4 (cis, trans) and 1,2-vinyl isomers.

Key words: styrene kopolymers, ABS terpolymers, polibutadiene rubber, emulsion polymerization

* Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Kauczuków i Tworzyw Winylowych w Oświęcimiu

1. Wprowadzenie

Terpolimery akrylonitryl-butadien-styren (ABS) należą do grupy tworzyw polistyrenowych modyfikowanych elastomerem. Zajmują unikatowe położenie w tej grupie termoplastów ze względu na szczególnie korzystny bilans właściwości fizycznych nadających im cechy tworzywa konstrukcyjnego, łatwo przetwarzalnego, podatnego na recykling i charakteryzującego się stosunkowo niską ceną.

Światowe zapotrzebowanie na terpolimery ABS w 2002 r. wynosiło 4,9 mln ton, a do 2007 r. przewidywany jest jego wzrost do 6,5 mln ton. Głównymi odbiorcami terpolimeru ABS są przemysł elektroniczny i produkcja trwałych wyrobów powszechnego użytku (45%), przemysł motoryzacyjny (30%), budownictwo (19%) i inne (ok. 6%) [1].

Terpolimery ABS wytwarzane są na skalę przemysłową metodami szczepionej polimeryzacji techniką blokowej, emulsyjnej, bądź też emulsyjno-suspensyjnej [2].

Synteżowane techniką polimeryzacji emulsyjnej terpolimery akrylonitryl-butadien-styren stanowią dwufazowy układ złożony ze sztywnej fazy kopolimeru styrenu z akrylonitrylem (kopolimeru SAN) i zdyspergowanej w nim fazy elastomerowej. Fazę elastomerową stanowią cząstki kauczuku otoczone zewnętrzną warstwą szczepionego styrenu i akrylonitrylu oraz cząstki samego kauczuku. Udział poszczególnych faz kompozycji decyduje o właściwościach mechanicznych, reologicznych, odporności termicznej i odporności chemicznej syntezowanych terpolimerów ABS [3-12].

O przydatności terpolimeru ABS jako wysoko jakościowego tworzywa konstrukcyjnego, charakteryzującego się optymalnymi właściwościami fizycznymi i przetwórczymi, decyduje przede wszystkim udział i struktura użytego elastomeru – kauczuku butadienowego oraz kauczuku, na którym zaszczepiono styren i akrylonitryl.

Zasadniczymi cechami szklistego kopolimeru styrenu z akrylonitrylem są jego ciężar cząsteczkowy i zawartość akrylonitrylu. Większy ciężar cząsteczkowy kopolimeru SAN sprzyja wzrostowi udarności terpolimeru (pogarszając jednocześnie jego właściwości przetwórcze), a zwiększony udział akrylonitrylu poprawia odporność chemiczną na działanie różnych rozpuszczalników.

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu właściwości lateksu kauczuku butadienowego syntezowanego techniką emulsyjnej polimeryzacji szczepionej na właściwości terpolimeru ABS wytwarzanego techniką emulsyjną.

2. Część doświadczalna

2.1. Surowce i materiały

- Butadien techniczny stosowany do produkcji kauczuków i lateksów w F.Ch. „Dwory” S.A. Właści-

wości zgodne z wymaganiami normy ZN-PKN-Orlen S.A. 1/2001

- Sól sodowa dysproporcjonowanej kalafonii balsamicznej – produkt F.Ch. „Dwory” S.A.
- Oleinian potasowy – produkt F.Ch. „Dwory” S.A.
- Chlorek potasowy cz.d.a. – produkt POCh S.A., Gliwice
- Fosforan trójsodowy cz. – produkt POCh S.A., Gliwice
- Nadsiarczan potasu. Właściwości zgodne z TGL-12038.65 – produkt firmy Peroxid Chemie
- Wersenian dwusodowy cz.d.a. – produkt POCh S.A., Gliwice
- Merkaptan III-rz. dodecyłu – produkt firmy Bayer AG
- Woda odmineralizowana – produkt F.Ch. „Dwory” S.A.
- Diwinylobenzen cz.d.a. – produkt firmy Fluka
- Styren – produkt F.Ch. „Dwory” S.A., o właściwościach zgodnych z wymaganiami normy ZN-2001/ „Dwory” S.A.-66
- Akrylonitryl – produkt o właściwościach zgodnych z wymaganiami normy BN-90/6022-02. Import
- Stearynian potasu – produkt F.Ch. „Dwory” S.A.
- Solanka – 25-proc. wodny roztwór chlorku sodu
- Kwas siarkowy cz.d.a. – produkt POCh S.A., Gliwice
- Atlen SK – produkt alkilowania mieszaniny krezoli styrenem, właściwości zgodne z normą ZN-92/MP/SO-20, producent F. Ch. „Dwory” S.A.
- Vulkanox BHT – 2,6-di-III rz.-butylo-4-metylofenol – produkt firmy Bayer A.G.

2.2. Otrzymywanie lateksów butadienowych

Syntezę lateksów butadienowych prowadzono w autoklawie ciśnieniowym o pojemności 7 dm³, zaopatrzonym w płaszcz grzewczo-chłodzący, mieszadło ramowe, termometr, manometr oraz zawory do przedmuchiwania reaktora azotem, wprowadzania surowców i pobierania próbek.

Do przedmuchanego azotem reaktora wprowadzano tzw. „fazę wodną” sporządzoną przez rozpuszczenie w wodzie emulgatorów (sól sodowa dysproporcjonowanej kalafonii balsamicznej, oleinian potasu), elektrolitów (KCl, Na₃PO₃ · 12H₂O) i nadsiarczanu potasu. Następnie do fazy wodnej w przypadku syntezy lateksów szczepionych dodawano lateks zarodkowy, merkaptan III rz. dodecyłu i ewentualnie diwinylobenzen. Zawartość reaktora schładzano, a następnie wprowadzano butadien. Po dodaniu butadienu reaktor podgrzewano do założonej temperatury polimeryzacji (50–57°C). Syntezę prowadzono do praktycznie całkowitego przereagowania monomerów (zawartość suchej substancji ~40% wag.), kontrolując jej przebieg poprzez oznaczanie zawartości suchej substancji w lateksie butadienowym. Po zakończeniu polimeryzacji redu-

kowano ciśnienie w autoklawie odprowadzając z odgazami część nieprzereagowanego butadienu. Zawartość nieprzereagowanego butadienu w lateksach po polimeryzacji wynosiła 0,17–1,7% wag. W celu zmniejszenia stężenia butadienu w lateksach poddawano je dodatkowo destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,07–0,08 MPa) w temperaturze 60°C–70°C. Lateksy zarodkowe stanowiące surowiec do dalszych syntez nie były poddawane destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

2.3. Otrzymywanie terpolimerów ABS

Syntezę lateksów szczepionych, kopolimerów styrenu i akrylonitrylu na kauczuku butadienowym, prowadzono metodą polimeryzacji emulsyjnej w autoklawie szklanym wyposażonym w mieszadło, chłodnicę oraz dozowniki oraz przyrządy kontrolno-pomiarowe.

Do reaktora wprowadzano wodę odmineralizowaną i pierwszą porcję wodnego roztworu emulgatora – stearynianu potasu i podgrzewano do temperatury 60°C. Następnie dodawano wcześniej syntezowany lateks butadienowy i pierwszą porcję nadsiarczanu potasu. Utrzymując w reaktorze temperaturę 60°C wprowadzano jednorazowo ok. 20% wag. ogólnej ilości mieszaniny monomerów styrenu i akrylonitrylu (o składzie: 75% wag. styrenu i 25% wag. akrylonitrylu) z dodatkiem regulatora ciężaru cząsteczkowego – merkaptanu III-rz. dodecyłu. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 60°C w ciągu 3 h. Po tym czasie do reaktora wprowadzano drugą porcję stearynianu potasu i nadsiarczanu potasu oraz pozostałą ilość mieszaniny monomerów, tj. styrenu i akrylonitrylu wraz z merkaptanem III-rz. dodecyłu. Mieszaninę tę dozowano w ciągu 3 h utrzymując temperaturę polimeryzacji 60°C. Po zakończeniu dozowania wprowadzano kolejną porcję emulgatora – stearynianu potasu i nadsiarczanu potasu, podnosząc temperaturę w ciągu 1 h do 80°C. Temperaturę 80°C utrzymywano przez 4 h do całkowitego przereagowania monomerów, po czym ok. 37-proc. lateks terpolimeru ABS schładzano do temperatury ok. 25°C. W tej temperaturze do lateksu wprowadzano mieszaninę przeciwutleniaczy fenolowych (1:1 wagowo Vulkanox BHT i Atlen SK) w postaci wcześniej sporządzonej 50-proc. wodnej emulsji w obecności stearynianu potasu jako emulgatora.

Z lateksu wydzielano terpolimer ABS przez koagulację 25-proc. roztworem chlorku sodu (solanki) z dodatkiem 5-proc. kwasu siarkowego. Wydzielone ziarno terpolimeru poddawano aglomeracji, wygrzewając produkt koagulacji (serum i ziarno) w ciągu 1 h w temperaturze 75–90°C.

W dalszym etapie procesu terpolimer odsączano, przemywano wodą i suszono w temperaturze ok. 80°C przez 10 h. Wysuszony i dodatkowo bezpośrednio przed uplastycznianiem podgrzany (2 h, 80°C) terpolimer ABS wytłaczano w wytłaczarce ślimakowej typu

Gottferta, stosując ślimak o sprężeniu 3:1, średnicy $D = 30$ mm i długości $L = 20 D$ (600 mm). Próbkę przetłaczano przez dyszę o przekroju kołowym o średnicy $d = 3$ mm i długości $l = 30$ mm. Temperatura poszczególnych stref cylindra wytłaczarki: I – 195°C, II – 106–200°C i III – 205–210°C; obroty ślimaka 70–110 obr/min. Wytłoczoną nitkę terpolimeru ABS schładzano powietrzem i granulowano.

Z otrzymanego granulatu terpolimeru ABS sporządzano metodą prasowania (temperatura prasowania 200°C, ciśnienie 150 atm, czas 20 min) kształtki do oznaczeń udarności z karbem i temperatury mięknienia wg Vicata. Kształtki do pomiaru innych podstawowych właściwości terpolimerów ABS sporządzano metodą wtrysku zgodnie z PN-EN ISO 294.

2.4. Kontrola analityczna (metody oceny)

- Oznaczanie zawartości suchej substancji w lateksach – PN-ISO 124/2000
- Oznaczanie pH lateksu – PN-ISO 976
- Oznaczanie napięcia powierzchniowego – PN-ISO 1409
- Oznaczanie zawartości nieprzereagowanego butadienu – Metoda chromatografii gazowej
- Oznaczanie lepkości Mooneya – PN-ISO-289/1:1998
- Oznaczanie zawartości żelu (rozpuszczalności) – PN-78/C-05053
- Oznaczanie temperatury zeszklenia – PN-EN ISO 11357-1
- Oznaczanie wielkości cząstek lateksu – wykonywano za pomocą aparatu Zeta-Plus firmy Brookhaven Instruments Corporation metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS)
- Oznaczanie gęstości usieciowania – wyznaczano metodą pęcznienia w toluenie
- Oznaczanie mikrostruktury kauczuku butadienowego prowadzono metodą spektrofotometrii w podczerwieni
- Oznaczanie udarności z karbem wg Charpy’ego (temperatura pokojowa) – ISO 179-1 (kształtki sporządzano metodą prasowania)
- Oznaczanie temperatury mięknienia wg Vicata – ISO 306B (kształtki sporządzano metodą prasowania)
- Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) – ISO 1133
- Wagowo średni ciężar cząsteczkowy (M_w) kopolimeru SAN (rozpuszczalnej w tetrahydrofuranie frakcji terpolimeru ABS) – oznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC).

3. Omówienie wyników

■ Syntezę szczepionych lateksów butadienowych prowadzono dwuetapowo.

Tabela 1. Właściwości zarodkowych lateksów kauczuków butadienowych
Table 1. Properties of seed butadiene rubber latices

Lateks	PB-16	PB-27	PB-26	PB-55
Emulgator*	10,0 B	5,5 B	5,5 A	6,0 A
Merkaptan III-rz. dodecyłu*	0,15	0,15	0,1	0,2
Diwinylobenzen*	—	0,40	0,36	—
Właściwości lateksu:				
— zawartość suchej substancji, % wag.	37,5	36,4	36,9	31,9
— pH	9,0	10,4	8,1	8,1
— średnia wielkość cząstek, nm	66	96	105	65
— napięcie powierzchniowe, mN/m	64,0	63,3	65,2	68,0
— zawartość nieprzereagowanego butadienu, % wag.	0,13	0,04	0,03	0,09
Właściwości kauczuku butadienowego:				
— zawartość żelu (toluen), % wag.	82	92	90	90
— lepkość Mooneya ML (1+4/100°C), M	178	b. kruchy	b. kruchy	159
— gęstość usieciowania, mol/cm ³	$2,95 \times 10^{-5}$	$7,45 \times 10^{-5}$	$6,81 \times 10^{-5}$	$4,18 \times 10^{-5}$
— zawartość izomerów, % wag.				
— 1,4 (<i>cis</i> , <i>trans</i>)	81,4	78,8	77,4	80,2
— 1,2 winyl	18,6	21,2	22,6	19,8

A – oleinian potasu, B – sól sodowa dysproporcjonowanej kalafonii balsamicznej
* – cz.wag./100 cz.wag. butadienu

W pierwszym etapie otrzymywano lateksy zarodkowe (zaczynowe) przeznaczone do procesów szczepienia w etapie drugim. Syntezę lateksu zaczynowego prowadzono w obecności 5,5–10,0 cz.wag./100 cz.wag. butadienu emulgatorów anionowych, takich jak: sól sodowa dysproporcjonowanej kalafonii balsamicznej lub oleinian potasu. W charakterze inicjatora wolnorodnikowego stosowano nadszarczan potasu, regulatorem ciężaru cząsteczkowego był merkaptan III rz. dodecyłu. Pozostałymi składnikami mieszaniny reakcyjnej były: monomer sieciujący – diwinylobenzen (0–0,4 cz.wag./100 cz.wag. butadienu) oraz elektrolity – chlorek potasu lub fosforan trójsodowy.

Właściwości otrzymywanych zaczynowych lateksów butadienu i zawartych w nich kauczuków przedstawiono w tabeli 1. Lateksy te charakteryzowały się zawartością suchej substancji 32–38% wag. i średnią wielkością cząstek 65–105 nm. Średnia wielkość cząstek lateksu zależy głównie od ilości zastosowanego emulgatora, a nie od jego rodzaju. Wprowadzony do syntezy lateksów butadienowych monomer sieciujący – diwinylobenzen zwiększał, zgodnie z oczekiwaniami, gęstość usieciowania kauczuku i obniżał jego plastyczność określaną lepkością Mooneya. Otrzymywane kauczuki miały mikrostrukturę typową dla kauczuku butadienowego otrzymywanego metodą polimeryzacji emulsyjnej w temperaturze ok. 50°C w obecności inicjatora nadtlenowego [12].

■ Drugi etap otrzymywania szczepionych lateksów butadienowych to etap wzrostu cząstek lateksu polegający na polimeryzacji butadienu w obecności wcześniej otrzymanego lateksu zaczynowego. Etap ten

prowadzono z dodatkiem małych ilości emulgatora, co zapewniało prawidłowy przebieg szczepienia butadienu na cząstkach lateksu zaczynowego użytego w ilości 3,6 – 20% wag.

Otrzymywano szczepione lateksy butadienowe o zawartości suchej substancji ok. 40% wag. i wielkości cząstek 140–245 nm (tabele 2–4). Stanowiąc podstawę lateksu kauczuk butadienowy charakteryzował się zawartością żelu 52 – 86% wag., lepkością Mooneya 50 do 170 M, gęstością usieciowania $9,0 \cdot 10^{-6}$ do $4,7 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³. Analogicznie jak kauczuk w lateksie zarodkowym, tak i kauczuk w lateksie szczepionym charakteryzował się zawartością izomerów 1,4 (*cis*, *trans*) na poziomie ok. 80% wag. i 1,2-winyłu ok. 20% wag. Właściwości kauczuku butadienowego, takie jak: zawartość żelu, plastyczność i gęstość usieciowania, zależą od ilości i sposobu wprowadzenia diwinylobenzenu, a także ilości regulatora ciężaru cząsteczkowego (merkaptanu III-rz. dodecyłu), temperatury i czasu polimeryzacji.

Otrzymywane szczepione lateksy butadienowe stosowano w charakterze fazy kauczukowej w ilości 20% wag., na której jednoetapowo, metodą emulsyjną, szczepiono mieszaninę styrenu i akrylonitrylu z równoczesną syntezą kopolimeru SAN. Kopolimer SAN spełniał rolę twardej fazy terpolimeru ABS.

Mieszanina monomerów zawierała: 75% wag. styrenu i 25% wag. akrylonitrylu.

■ Syntezę lateksów terpolimerów ABS prowadzono w temperaturze 60 – 80°C w ciągu 10 h z udziałem emulgatora – stearynianu potasu, nadszarczanu potasu jako inicjatora i merkaptanu III-rz. dodecyłu

Tabela 2. Wpływ ilości lateksu zaczynowego na właściwości szczepionego lateksu butadienowego i terpolimeru ABS
Lateks zaczynowy PB-55. Emulgator – oleinian potasu w ilości 2,0-2,5 cz.wag./100 cz. wag. butadienu.
Table 2. Influence of seed latex on properties of grafted butadiene latex and ABS terpolymer

Szczepiony lateks butadienowy	PB-56	PB-21	PB-57
Udział lateksu zaczynowego, % wag.	5,0	14,0	20,0
Właściwości lateksu:			
— zawartość suchej substancji, % wag.	43,0	41,2	43,3
— średnia wielkość cząstek, nm	160	130	136
Właściwości kauczuku butadienowego:			
— zawartość żelu (toluen), % wag.	64,0	62,7	76,0
— lepkość Mooneya ML (1+4/100°C), M	70,6	72,7	86,0
— gęstość usieciowania, mol/cm ³	8,71 × 10 ⁻⁶	1,01 × 10 ⁻⁵	2,69 × 10 ⁻⁵
— zawartość izomerów:			
— 1,4 (cis, trans)	80,2	79,6	80,6
— 1,2 winyl	19,8	20,4	19,4
Właściwości terpolimerów ABS:			
— udarność z karbem wg Charpy'ego, kJ/m ²	16,0	17,3	15,7
— MFR (220 °C, 10 kg), g/10 min	2,4	4,2	2,7
— temperatura mięknięcia wg Vicata, °C	101	103	100
— M _w kopolimeru SAN	110 800	107 500	111 500

Tabela 3. Wpływ ilości lateksu zaczynowego otrzymanego w obecności monomeru sieciującego – diwinylobenzenu – na właściwości szczepionego lateksu butadienowego i terpolimeru ABS. Lateks zaczynowy PB-27, emulgator – sól sodowa dysproporcjonowanej kalafonii balsamicznej w ilości 2,5 – 5,5 cz. wag./100 cz. wag. butadienu.
Table 3. Influence of seed latex obtained in presence of divinylbenzene as crosslinking monomer on properties of grafted butadiene latex and ABS terpolymer

Szczepiony lateks butadienowy	PB-46	PB-38	PB-39	PB-29
Udział lateksu zaczynowego, % wag.	3,6	6,2	10,2	20,0
Właściwości lateksu:				
— zawartość suchej substancji, % wag.	40,2	41,4	39,5	40,1
— średnia wielkość cząstek, nm	205	245	210	198
Właściwości kauczuku butadienowego:				
— zawartość żelu (toluen), % wag.	88,0	52,2	59,6	64,0
— lepkość Mooneya ML (1+4/100°C), M	150	49,5	51,5	62,2
— gęstość usieciowania, mol/cm ³	4,63 × 10 ⁻⁵	9,03 × 10 ⁻⁶	1,26 × 10 ⁻⁵	1,48 × 10 ⁻⁵
— zawartość izomerów:				
— 1,4 (cis, trans)	80,7	81,9	82,9	80,5
— 1,2 winyl	19,3	18,1	17,1	19,5
Właściwości terpolimerów ABS:				
— udarność z karbem wg Charpy'ego, kJ/m ²	13,9	15,4	19,8	16,4
— MFR (220 °C, 10 kg), g/10 min	3,5	12,3	4,8	3,4
— temperatura mięknięcia wg Vicata, °C	103	99	100	101
— M _w kopolimeru SAN	107 800	114 000	117 900	129 000

jako regulatora ciężaru cząsteczkowego. Z syntezowanych lateksów wydzielano proszki terpolimerów

ABS metodą koagulacji z zastosowaniem solanki i kwasu siarkowego.

Tabela 4. Wpływ warunków syntezy lateksów butadienowych na właściwości terpolimerów ABS
Table 4. Influence of parameters of synthesis of butadiene latices on properties of ABS terpolymers

Szczepiony lateks kauczukowy	—	PB-46	PB-38	PB-40	PB-49
Lateks zaczynowy	PB-27	PB-27	PB-27	PB-27	PB-27
Udział, % wag.	—	3,6	6,2	6,8	10,4
Emulgator*, cz.wag./100 cz.wag. butadienu	5,5 B	2,5 B	2 B	2,5 B	2,5 B
Merkaptan III-rz. dodecyłu, cz.wag./100 cz.wag. butadienu					
— w lateksie zaczynowym	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
— w lateksie szczepionym	—	0,50	0,81	0,50	0,3
Diwinylobenzen, cz.wag./100 cz.wag. butadienu					
— w lateksie zaczynowym	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
— w lateksie szczepionym	—	0,16	—	—	—
Temperatura polimeryzacji, °C	55–61	48–55	52–53	50–57	50–57
Czas polimeryzacji, h	23	44	52	47	40,5
Właściwości lateksu:					
— zawartość suchej substancji, % wag.	36,8	40,2	41,4	41,8	40,5
— średnia wielkość cząstek, nm	105	205	245	165	217
Właściwości kauczuku butadienowego:					
— zawartość żelu (toluen), % wag.	90,0	88,0	52,2	86,0	84,0
— lepkość Mooneya ML (1+4/100°C), M	b.kruchy	150	49,5	100	167
— gęstość sieciowania, 10 ⁻⁵ mol/cm ³	6,81	4,63	9,03 · 10 ⁻⁶	2,96	1,97
— zawartość izomerów, % wag.					
— 1,4 (cis, trans)	77,4	80,7	81,9	80,9	80,0
— 1,2 winyl	22,6	19,3	18,1	19,1	20,0
Właściwości terpolimerów ABS:					
— udarność z karbem wg Charpy'ego, kJ/m ²	6,8	13,9	15,4	15,9	14,7
— MFR (220 °C, 10 kg), g/10 min	4,5	3,5	12,3	3,5	16,4
— temperatura mięknięcia wg Vicata, °C	103	103	99	102	100
— M _w kopolimeru SAN	102 800	107 800	114 000	113 700	96 700

* B – sól sodowa dysproporcjonowanej kalafonii balsamicznej

Należy zaznaczyć, że używane w syntezie terpolimerów ABS emulgatory (będące solami kwasów tłuszczowych lub żywicznych) w czasie koagulacji przechodzą w postać kwasową i pozostają niemal całkowicie w końcowym produkcie, spełniając rolę smaru wewnętrznego przy jego uplastycznianiu i dalszym przetworstwie. Ponadto stosowanie tego typu emulgatorów gwarantuje większe bezpieczeństwo ekologiczne technologii, dzięki zmniejszeniu obciążenia wód ściekowych emulgatorami.

W związku z obecnością kwasów tłuszczowych do terpolimeru nie wprowadzano dodatkowego środka smarującego, a jedynie stabilizator fenolowy (Vulkanox BHT + Atlen 1:1). Następnie produkt poddawano uplastycznianiu i granulacji.

Z przedstawionych danych w tabelach 2 – 4 wynika, że właściwości terpolimerów ABS są ściśle związane z morfologią cząstek lateksu szczepionego kauczuku butadienowego, tj. z ich średnią wielkością oraz stosun-

kiem rdzenia do otoczki (udziałem lateksu zaczynowego). Najwyższe wartości udarności z karbem wykazywały terpolimery ABS otrzymywane z udziałem lateksu szczepionego zawierającego 5 – 20% wag. lateksu zaczynowego. Lateksy butadienowe o większych średnicach cząstek zapewniały uzyskanie terpolimerów ABS o polepszonych właściwościach reologicznych charakteryzowanych wzrostem wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR).

Właściwości terpolimerów ABS związane są również z właściwościami zawartego w lateksie kauczuku butadienowego.

Przy zbliżonej mikrostrukturze kauczuku butadienowego o jakości terpolimeru ABS przede wszystkim decydują: zawartość żelu, lepkość Mooneya i gęstość usieciowania. Zastosowanie kauczuków butadienowych o zawartości żelu 50 – 86% wag., lepkości Mooneya 50 – 167 M i wyższych (brak danych z powodu kruchości próbek) i gęstości usieciowania 8,7 · 10⁻⁶ do

Tabela 5. Wpływ właściwości szczepionych lateksów butadienowych na właściwości terpolimerów ABS. Skład wyjściowy: butadien-styren-akrylonitryl – 20-60-20% wag.

Table 5. Influence of grafted butadiene latices on properties of ABS terpolymer

Właściwości	Jednostka	Metoda	Nr próby		
			VI	I	IX
Typ lateksu szczepionego	—	—	PB-38	PB-46	PB-56
Właściwości lateksu:					
— Średnia wielkość cząstek	nm	DLS	245	205	160
— Zawartość żelu (toluen)	% wag.	PN-78/C-05053	52,2	88,0	64,0
— Lepkość Mooneya ML (1+4/100°C)	M	PN-ISO-289/1	49,5	150,0	70,6
— Gęstość usieciowania	mol/cm	spektrofotometria IR	$9,03 \cdot 10^{-6}$	$4,63 \cdot 10^{-5}$	$8,71 \cdot 10^{-6}$
Właściwości terpolimeru ABS:					
— Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	PN-EN ISO 527	2157	2156	2039
— Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	PN-EN ISO 527	34,7	37,4	37,2
— Wydłużenie względne przy maks. naprężeniu	%	PN-EN ISO 527	2,5	2,6	2,8
— Naprężenie przy zerwaniu	MPa	PN-EN ISO 527	27,4	32,4	29,9
— Wydłużenie względne przy zerwaniu	%	PN-EN ISO 527	13,0	3,7	6,1
— Strzałka ugięcia	mm	PN-EN ISO 178	6,6	6,9	7,0
— Wytrzymałość na zginanie	MPa	PN-EN ISO 178	50,6	59,3	57,6
— Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	PN-EN ISO 178	1970	2216	2338
— Wskaźnik szybkości płynięcia, MFR	g/10 min	PN-ISO 1133	7,7	5,8	2,6
— Udarność bez karbu met. Charpy'ego	kJ/m ²	PN-EN ISO 179	147	124	154
— Udarność z karbem met. Charpy'ego	kJ/m ²	PN-EN ISO 179	13,8	20,3	21,3
— Udarność z karbem met. Charpy'ego, temp. (-30°C)	kJ/m ²	PN-EN ISO 179	9,5	13,2	14,9
— Udarność z karbem met. Izoda	kJ/m ²	PN-EN ISO 180	10,7	20,6	23,7
— Temperatura mięknięcia wg Vicata A/50	°C	ISO-306	101,3	99,1	99,3
— Temperatura mięknięcia wg Vicata B/50	°C	ISO-306	93,1	91,3	90,6
— Temperatura ugięcia pod obciążeniem, HDT	°C	ISO 75-2	76,7	78,2	77,8
— Twardość metodą wciskanej kulki, HK	N/mm ²	PN-EN ISO -2039-1	51	52	69
— M _w kopolimeru SAN	—	GPC	125 900	115 700	106 300

$4,7 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ pozwoliło otrzymać terpolimery ABS charakteryzujące się udarnością z karbem 12 – 20 kJ/m², masowym wskaźnikiem szybkości płynięcia 1,5 do 16 g/10 min i temperaturą mięknięcia wg Vicata 98 – 103°C.

W tabeli 5 przedstawiono właściwości terpolimerów ABS otrzymanych ze szczepionych lateksów butadienowych charakteryzujących się średnią wielkością cząstek 160 – 245 nm i obecnym w nich kauczukiem o zawartości żelu 52 -88% wag. i lepkości Mooneya 50 – 150 M. Przedstawione wyniki badań świadczą, że ze wzrostem średniej wielkości cząstek lateksu butadienowego ulegają poprawie właściwości reologiczne terpolimeru ABS, charakteryzowane zwiększeniem wskaźnika szybkości płynięcia (MFR). Największe wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu terpolimerów ABS uzyskano stosując kauczuk o małej zawartości żelu i małej gęstości usieciowania, a tym samym o dużej plastyczności określanej małą wartością lepkości Mooneya. Jednocześnie zastosowanie tego typu kauczuku

butadienowego obniża odporność na uderzenie terpolimerów ABS (oznaczoną metodą udarnością z karbem metodą Charpy'ego, a szczególnie metodą Izoda) oraz jego właściwości wytrzymałościowe i odporność termiczną (określona na podstawie temperatury ugięcia pod obciążeniem – HDT). Zastosowanie kauczuków butadienowych o zwiększonej zawartości żelu (64 – 88% wag.) i mniejszej plastyczności (lepkość Mooneya 70 – 150 M) pozwala uzyskać terpolimery ABS o podwyższonej udarności z karbem w temperaturze pokojowej, która nieznacznie pogarsza się w niskiej temperaturze (-30°C) oraz o dobrych właściwościach wytrzymałościowych.

Korzystny wpływ na cechy użytkowe terpolimerów ABS ma stosowanie mieszanin szczepionych lateksów butadienowych o zróżnicowanej morfologii ich cząstek oraz różnych właściwościach samego kauczuku butadienowego (tabela 6). Dobierając odpowiednio lateksy można uzyskać terpolimer ABS o polepszonych właściwościach, głównie udarności z karbem.

Tabela 6. Właściwości terpolimerów ABS otrzymywanych z zastosowaniem wybranych szczepionych lateksów butadienowych i ich mieszanin. Lateks zarodkowy PB-26

Table 6. Properties of ABS terpolymers obtained by using selected grafted butadiene latices and their mixtures

Szczepiony lateks butadienowy	PB-41	PB-35	PB-41 + PB-35 (1:1)
Udział lateksu zaczynowego, % wag.	6,8	7,0	
Emulgator	Sól sodowa dysproporcjonowanej kalafonii balsamicznej	Oleinian potasu	
Właściwości lateksu:			
— zawartość suchej substancji, % wag.	42,5	41,0	
— średnia wielkość cząstek, nm	206	140	
Właściwości kauczuku butadienowego:			
— zawartość żelu (toluen), % wag.	72	49	
— lepkość Mooneya ML (1+4/100°C), M	89	45	
— gęstość usieciowania, mol/cm ³	1,42 · 10 ⁻⁵	1,89 · 10 ⁻⁵	
Właściwości terpolimerów ABS:			
— udarność z karbem wg Charpy'ego, kJ/m ²	12,8	14,3	18,9
— MFR (220 °C, 10 kg), g/10 min	12,0	8,3	8,8
— temperatura mięknięcia wg Vicata, °C	100,5	100,0	99,5
— M _w kopolimeru SAN	102 700	105 800	107 500

Należy podkreślić, że właściwości terpolimeru ABS zależą również od wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego (M_w) kopolimeru SAN. Ze zwiększaniem M_w kopolimeru SAN wzrasta udarność i odporność termiczna terpolimeru ABS, a pogarszają się jego właściwości przetwórcze (obniżenie MFR).

4. Podsumowanie

Właściwości terpolimerów ABS otrzymywanych metodą emulsyjną ściśle związane są:

- z morfologią cząstki szczepionego lateksu butadienowego, tj. ich średnią wielkością oraz udziałem lateksu zaczynowego. Korzystnym emulgatorem syntezy lateksu butadienowego jest sól sodowa dysproporcjonowanej kalafonii balsamicznej, ponieważ pozwala uzyskać lateksy o większych cząstkach (powyżej 200 nm), zapewniających lepsze właściwości użytkowe terpolimeru ABS. Optymalna zawartość lateksu zaczynowego w lateksie szczepionym mieści się w zakresie 5 – 20% wag.
- ze strukturą kauczuku butadienowego określonego zawartością żelu, lepkością Mooneya, gęstością usieciowania i zawartością izomerów 1,4 (*cis*, *trans*) i 1,2-winyłu. Struktura kauczuku butadienowego zależna jest od warunków polimeryzacji, tj. temperatury i czasu syntezy, ilości regulatora ciężaru cząsteczkowego i obecności monomeru sieciującego.

Właściwości terpolimerów ABS można regulować poprzez stosowanie mieszanin szczepionych lateksów znacznie różniących się morfologią i strukturą kauczuku butadienowego.

Literatura

1. *Chemical Week*, 2003, 221, s. 24
2. Karasek B.: *Polimery* 1988, 33, 1, 1-8
3. Dasch J.: *Kunststoffe* 1967, 57, 328-337
4. Schuster H.: *Angew. Makromol. Chem.* 1969, 9, 35-46
5. Kämpf G.: *Angew. Makromol. Chem.* 1970, 14, 111-129
6. Zitek P.: *Angew. Makromol. Chem.* 1969, 6, 116-126
7. Morbitzer L.: *Angew. Makromol. Chem.* 1972, 27, 57-80
8. Kämpf G.: *Angew. Makromol. Chem.* 1972, 27, 81-89
9. Stabenow J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1973, 29/30, 1-23
10. Lednický F., Pelzbauer Z.: *Angew. Makromol. Chem.* 1986, 141, 151-160
11. Berry V.K.: *Polymeric Material Encyklopedia*, Salamone J.C., CRC Press, Boca Raton, 1996, 82-101
12. Dreyfuss P.: *Polymeric Material Encyklopedia*, Salamone J.C., CRC Press, Boca Raton, 1996, 5658-5663