

MARIAN ZABORSKI, MAGDALENA LIPIŃSKA

Politechnika Łódzka  
Wydział Chemiczny  
Instytut Polimerów  
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź  
e-mail: zaborski@ck-sg.p.lodz.pl

## Właściwości kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierającego jako napelniacz strącaną kredę modyfikowaną różnymi aminokwasami

### PROPERTIES OF BUTADIENE-ACRYLONITRILE RUBBER CONTAINING PRECIPITATED AMINOACID MODIFIED CHALK

**Summary** — The effect of modifying precipitated chalk with acidic, basic or neutral aminoacids affecting its surface properties were investigated. Modification reduces the dispersive component of surface energy ( $\gamma_s^D$ ) and the specific interaction parameter ( $S_f$ ) of polar heads. Modification of calcium carbonate with aminoacids increased dibutyl phthalate adsorption. The activity of modified fillers in butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) was studied. Modification of chalk surface by aminoacids, and aminocaproic acid in particular, significantly increases dispersion of the filler in the elastomer matrix. Effect of aminoacid type used for chalk modification on rubber characteristics, crosslink density and mechanical properties of vulcanizates was determined. NBR vulcanizates containing aminocaproic acid modified chalk attained highest crosslink density and better mechanical properties.

**Key words:** butadiene-acrylonitrile rubber, precipitated chalk, aminoacid modification, surface properties, filler activity, vulcanizate properties.

Powszechnie uważa się, że działanie wzmacniające napelniczy w elastomerach zależy w znacznym stopniu od zdolności do tworzenia sieci napelnicza oraz oddziaływań międzyfazowych. Kredę, ze względu na charakter jej powierzchni oraz niewielki tylko efekt wzmacniający, zalicza się do tzw. napelniczy nieaktywnych. Powierzchnia tego napelnicza ma charakter zasadowy i zawiera polarne kationy, które w środowisku bezwodnym mogą być przyczyną silnego oddziaływania ze związkami organicznymi [1, 2]. Strącany węgiel wapnia najczęściej stosuje się jako napelnicz kauczuku naturalnego, chlorosulfonowanego polietylenu i innych poliolefin oraz poli(chloroku winylu) i poliamidów. Wpływa on korzystnie na właściwości PVC i chlorosulfonowanego PE [3]. W przypadku innych elastomerów ten „ekologiczny” napelnicz nie jest jednak stosowany tak powszechnie jak sadza lub krzemionka. Uzasadnione wydaje się podjęcie badań mających na celu zmianę właściwości powierzchniowych kredy oraz zwiększenie jej aktywności w ośrodku elastomerowym.

Zmianę hydrofilowego charakteru kredy na hydrofobowy uzyskuje się na drodze powlekania powierzchni jej cząstek substancjami powierzchniowo czynnymi.

Tradycyjnie, powierzchnię kredy modyfikuje się kwasami tłuszczowymi, w szczególności kwasem stearynowym [4]. Tak powlekana kreda wykazuje powinowactwo do niepolarnych cieczy organicznych i jest trudno zwilżana wodą [5]. W miarę zwiększania stopnia pokrycia powierzchni kwasem zmniejsza się jej energia powierzchniowa [6]. Zmodyfikowana powierzchnia staje się mniej polarna; w efekcie tego następuje zwiększenie stopnia zdyspergowania w ośrodku elastomerowym, zwłaszcza niepolarnym. Modyfikowanie kredy zapobiega aglomeracji jej cząstek w elastomerze.

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie możliwością zastosowania modyfikowanej kredy jako napelnicza polimerów. W technologii plastomerów zauważono, że korzystne wyniki daje nałożenie na powierzchnię kredy kwasów karboksylowych zawierających w cząsteczce kilka bądź kilkanaście atomów węgla; na uwagę zasługuje tu kwas dekanowy [7]. Badano także możliwość zastosowania jako napelnicza nienasyconych żywic poliestrowych strącanego węglanu wapnia modyfikowanego pochodnymi aminowymi, hydroksylowymi oraz bromowymi kwasu dekanowego [8]. Obiecujące wydaje się zastosowanie strącanego  $\text{CaCO}_3$  zmo-

dyfikowanego związkami akrylowymi [9], kwasem maleinowym i jego pochodnymi, jak również związkami krzemooorganicznymi [10].

Stwierdzono, że dobre wyniki w przypadku niektórych elastomerów dają zastosowanie związków dwufunkcyjnych będących pochodnymi kwasów karboksylowych, np. aminokwasów, hydroksykwasów, tiokwasów [11] lub kwasu itakonowego [12], bądź też związków krzemooorganicznych z grupami aminowymi lub metakrylowymi [13].

W Instytucie Polimerów PŁ prowadzono prace nad zastosowaniem kredy modyfikowanej maleinianem monoalilowym i jego pochodnymi jako napelniacza kauczuku etylenowo-propylenowego [14]. Jednak wiele kwestii pozostało tu dotychczas niewyjaśnionych i wyniki prac badawczych dotyczących modyfikatorów innych niż kwas stearynowy nie znalazły zastosowania w praktyce.

W naszej obecnej pracy modyfikowaliśmy powierzchnię kredy aminokwasami. Sądzymy, że tak zmodyfikowane napelniacze powinny wykazywać tendencję do tworzenia „własnej struktury” w ośrodku elastomero- wym.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Obiektem naszych badań był kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy zawierający 21% merów akrylonitrylu (NBR, „Nipol N-41” firmy Nippon Zeon Co). Elastomer sieciowano siarką z dodatkiem disulfidu dibenzotiazolu (MBT). Skład mieszanki przedstawiał się następująco (w częściach masowych): NBR — 100, ZnO — 5, kwas stearynowy — 1, siarka — 2, MBT — 3, napelniacz — 40.

**T a b e l a 1.** Aminokwasy zastosowane do modyfikacji powierzchni kredy „Socal 31”

**T a b l e 1.** Aminoacids used in chalk “Socal 31” surface modification

Aminokwasy kwaśne	Producent
Kwas aminokapronowy	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Niemcy
Asparagina	MERCK KGaA, Niemcy
Aminokwasy zasadowe	
Arginina	Roanal Budapest, Węgry
Lizyna	SAS Scientific Chemicals LTD
Histydyna	Fluka Chemie AG, Niemcy
Aminokwasy obojętne, niepolarne	
Cystyna	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Niemcy
Fenylalanina	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Niemcy
Leucyna	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Niemcy
Tyrozyna	MERCK KGaA, Niemcy

Jako napelniacz zastosowano kredę strącaną o powierzchni właściwej  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  — „Socal 31” firmy Solvay

Alkali GmbH — którą modyfikowaliśmy aminokwasami przedstawionymi w tabeli 1. W każdym przypadku używano 0,02 mola modyfikatora w 300 ml rozpuszczalnika (wody lub alkoholu etylowego) na 100 g kredy. Kredę i roztwór substancji modyfikującej mieszano w ciągu 15 min, następnie odparowywano rozpuszczalnik i zmodyfikowaną kredę suszono w suszarce próżniowej ( $50^\circ\text{C}/0,06 \text{ MPa}$ ) w ciągu 72 h.

### Charakterystyka napelniaczy

Właściwości powierzchniowe napelniaczy określono metodą inwersyjnej chromatografii gazowej (IGC), stosując nieskończenie małe stężenie sond. Wykorzystywano do tego celu aparat firmy Perkin-Elmer wyposażony w detektor jonizacyjno-płomieniowy dużej czułości. Składową dyspersyjną energii powierzchniowej  $\gamma_s^D$  ciała stałego obliczano wg wzoru zaproponowanego przez Dorris i Greya [15], z wykorzystaniem czasów retencji serii *n*-alkanów. Składowe oddziaływań specyficznych ( $-\Delta G_a^{SP}$ ) zostały określone przy użyciu metody zaproponowanej przez Papirera [16, 17].

Stan energetyczny powierzchni zmodyfikowanych napelniaczy scharakteryzowano na podstawie wartości energii powierzchniowej oraz parametru oddziaływań specyficznych *S<sub>f</sub>* zdefiniowanego przez Wanga, Wolffa i Donneta [18] jako stosunek energii adsorpcji sondy polarnej na ciele stałym ( $\Delta G_A$ ) do energii adsorpcji alkanu rzeczywistego lub hipotetycznego o takiej samej powierzchni cząsteczki co użyta sonda polarna ( $S_f = \Delta G_A / \Delta G_{alk}$ ). W tabeli 2 zestawiono liczby donorowe i akceptorowe stosowanych przez nas sond małowczątkowych. Wybraliśmy substancje o przewodze właściwości bądź donorowych (eter dietylowy), bądź akceptorowych (chloroform), bądź też bipolarnych (benzen, acetonitryl).

**T a b e l a 2.** Liczby donorowe (*DN<sub>E</sub>*) i akceptorowe (*AN<sub>E</sub>*) (wg [22]) stosowanych sond polarnych

**T a b l e 2.** Donor (*DN<sub>E</sub>*) and acceptor (*AN<sub>E</sub>*) numbers (acc. to [22]) of polar heads applied

Sonda	<i>DN<sub>E</sub></i>	<i>AN<sub>E</sub></i>	<i>DN<sub>E</sub>/AN<sub>E</sub></i>
Eter dietylowy	18,1	4,2	4,31
Chloroform	0,0	10,0	0
Benzen	3,5	4,1	0,85
Acetonitryl	13,2	18,9	0,70

Metodą IGC oznaczono także indeksy morfologiczne, zdefiniowane jako stosunek objętości retencji alkanu liniowego (oktanu) do alkanu rozgałęzionego — 2,3,4-trimetylopentanu (*Im*) lub 2,5-dimetyloheksanu (*I<sub>m</sub>*). Indeksy te są miarą szorstkości powierzchni cząstek napelniacza. Metodę badań IGC oraz obliczeń opisaliśmy w [19].

Adsorpcję ftalanu dibutyloвого (DBPA) (czyli liczbę olejową) na powierzchni zmodyfikowanych napelnia-

czy wyznaczano zgodnie z normą DIN ISO 787/5 za pomocą aparatu „Plasti-Corder” wyposażonego w biurę automatyczną.

### Otrzymywanie i badanie mieszanek

Mieszanki gumowe sporządzano za pomocą laboratoryjnej walcarki o wymiarach walców  $D = 200$  mm,  $L = 450$  mm; temperatura walców wynosiła 300–310 K (27–37°C). Po wstępnym uplastycznieniu kauczuku (czas 4 min) dodawano do niego pozostałe składniki. Z mieszanek wyciągano płyty grubości 6–8 mm i przechowywano je w temp. 275–279 K (2–6°C).

Kinetykę sieciowania mieszanek gumowych charakteryzowano zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994 za pomocą wulkametriu WG-02 w temp. 423 K (150°C). Próbkę wulkanizowano w tej temperaturze aż do chwili, gdy moment obrotowy reometru zwiększał się o 90%; odpowiadający temu czas wulkanizacji określa się symbolem  $\tau_{0,9}$ . Obliczano też współczynnik aktywności  $\alpha_F$  (por. tabela 9) wg metody zaproponowanej przez Wolffa [20], wykorzystując w tym celu wyniki pomiarów reometrycznych. Wulkanizację prowadzono w formach stalowych umieszczonych między ogrzewanymi elektrycznie półkami prasy.

Zdjęcia mikroskopowe przelomów w ciekłym azocie badanych wulkanizatów wykonywano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) „JEOL” typ 35C.

Gęstość usieciowania wulkanizatów obliczano z pomiarów pęcznienia równowagowego w toluenie, a oddziaływania elastomer/napełniacz szacowano na podstawie pęcznienia wulkanizatów w toluenie, w atmosferze nasyconej amoniakiem.

Właściwości mechaniczne określano zgodnie z normą PN-ISO 37:1998, stosując próbki wiosłkowe typu w-3. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej za

pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej „Zwick” model 1435, połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem.

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

#### Właściwości powierzchniowe kredy modyfikowanej aminokwasami

W wyniku modyfikacji kredy aminokwasami składowe dyspersyjne energii powierzchniowej w temp. 20°C na ogół maleją (tabela 3); wyjątek stanowi kreda zmodyfikowana fenyloalaniną. Największy wpływ na zmniejszenie wartości  $\gamma_s^D$  wywiera kwas aminokapronowy. Modyfikator (z wyjątkiem fenyloalaniny) powoduje spadek współczynnika temperaturowego zmian energii powierzchniowej.

**T a b e l a 3.** Wpływ modyfikacji kredy „Socal 31” różnymi aminokwasami na składową dyspersyjną energię powierzchniową  $\gamma_s^D$  w temp. 25°C oraz na parametr temperaturowy zmian  $\gamma_s^D$  ( $\delta\gamma_s^D/\delta T$ )  
**T a b l e 3.** Effect of chalk “Socal 31” modification by various aminoacids on the dispersive component of surface energy  $\gamma_s^D$  at 25°C and on the  $\gamma_s^D$  change temperature component ( $\delta\gamma_s^D/\delta T$ ).

Rodzaj modyfikatora	$\gamma_s^D$ mJ/m <sup>2</sup>	$\delta\gamma_s^D/\delta T$ mJ · m <sup>-2</sup> · deg <sup>-1</sup>
Niemodyfikowana kreda „Socal 31”	81,94	-0,45
Kwas aminokapronowy	37,46	-0,23
Asparagina	52,76	-0,23
Arginina	55,41	-0,27
Lizyna	68,48	-0,44
Histydyna	59,54	-0,31
Cystyna	48,21	-0,24
Fenyloalanina	93,41	-0,69
Leucyna	39,61	-0,32
Tyrozyna	40,47	-0,15

**T a b e l a 4.** Parametry oddziaływań specyficznych  $S_f$  (-) w temp. 100°C sond polarnych z powierzchnią kredy modyfikowanej różnymi aminokwasami

**T a b l e 4.** Specific interaction parameters  $S_f$  (-) of polar heads with surface of chalk modified with various aminoacids, at 100°C

Rodzaj modyfikatora	Eter dietylowy		Benzen		Chloroform		Acetonitryl	
	$S_f$ (-)	zmiana w stosunku do niemodyfikowanej kredy, %	$S_f$ (-)	zmiana w stosunku do niemodyfikowanej kredy, %	$S_f$ (-)	zmiana w stosunku do niemodyfikowanej kredy, %	$S_f$ (-)	zmiana w stosunku do niemodyfikowanej kredy, %
Niemodyfikowana kreda „Socal 31”	2,27	—	1,35	—	2,24	—	4,63	—
Kwas aminokapronowy	1,23	-45,8	1,19	-11,9	2,03	-9,4	2,73	-41,0
Asparagina	1,38	-39,2	1,26	-6,7	2,22	-0,9	3,43	-25,9
Arginina	1,83	-19,4	1,21	-10,4	2,25	0,4	2,52	-45,6
Lizyna	1,25	-44,9	1,23	-8,9	2,32	3,6	3,28	-29,2
Histydyna	1,23	-45,8	1,19	-11,9	2,01	-10,3	2,72	-41,3
Cystyna	1,17	-48,5	1,31	-3,0	2,08	-7,1	3,07	-33,7
Fenyloalanina	1,24	-45,4	1,25	-7,5	2,06	-8,0	3,88	-16,2
Leucyna	1,24	-45,4	1,43	5,9	1,36	-39,3	2,48	-46,4
Tyrozyna	1,47	-35,2	1,26	-6,7	1,99	-11,2	3,65	-21,2

T a b e l a 5. Składowa specyficzna energii swobodnej adsorpcji sond polarnych w temp. 100°C ( $-\Delta G_a^{SP}$ ) na kredzie modyfikowanej różnymi aminokwasami

T a b l e 5. Specific adsorption free energy of polar heads at 100°C ( $-\Delta G_a^{SP}$ ) of chalk modified with various aminoacids

Rodzaj modyfikatora	Eter dietylowy		Benzen		Chloroform		Acetonitryl	
	$\Delta G_a^{SP}$ kJ/mol	zmiana w stosunku do niemodyfikowanej kredy, %	$\Delta G_a^{SP}$ kJ/mol	zmiana w stosunku do niemodyfikowanej kredy, %	$\Delta G_a^{SP}$ kJ/mol	zmiana w stosunku do niemodyfikowanej kredy, %	$\Delta G_a^{SP}$ kJ/mol	zmiana w stosunku do niemodyfikowanej kredy, %
Niemodyfikowana kreda „Socal 31”	14,4	—	4,4	—	9,5	—	22,5	—
Kwas aminokapronowy	1,9	-86,8	1,8	-59,1	5,9	-37,9	7,9	-64,9
Asparagina	4,9	-66,0	3,4	-22,7	9,5	0	15,3	-32,0
Arginina	9,4	-34,7	2,7	-38,6	9,6	1,1	9,4	-58,2
Lizyna	3,1	-78,5	3,2	-27,3	10,8	13,7	15,1	-32,9
Histydyna	2,4	-83,3	2,2	-50,0	7,1	-25,3	9,8	-56,4
Cystyna	1,7	-88,2	4,6	4,5	8,5	-10,5	12,7	-43,6
Feniloalanina	3,1	-78,5	3,5	-20,5	9,0	-5,3	18,2	-19,1
Leucyna	3,7	-74,3	3,8	-13,6	4,7	-50,5	5,7	-74,7
Tyrozyna	4,8	-66,7	3,2	-27,3	9,9	4,2	14,1	-37,3

Porównując parametry oddziaływań specyficznych  $S_f$  oraz energię specyficzną adsorpcji  $-\Delta G_a^{SP}$  różnych sond polarnych z powierzchnią napełniaczy zmodyfikowanych różnymi aminokwasami (tabela 4 i 5) stwierdziliśmy, że modyfikacja spowodowała istotne zmniejszenie wartości tych parametrów w przypadku sond o dużych wartościach liczby donorowej, mianowicie acetonitrylu i eteru dietylowego.

W przypadku benzenu zawierającego wiązania  $\pi$  efekt ten nie jest tak widoczny, aczkolwiek i tu oddziaływanie zmodyfikowanej kredy są mniejsze niż kredy niepoddanej obróbce aminokwasami. Modyfikacja kredy w niewielkim tylko stopniu zmienia parametr  $S_f$  chloroformu; wykazuje on właściwości akceptora elektronów, więc jego oddziaływanie z powierzchnią ciała stałego o właściwościach donorowych jest dość znaczne. Po działaniu na kredę aminokwasami, powierzchnia zmodyfikowanego napełniacza jest prawdopodobnie obsadzona grupami aminowymi, które silnie oddziałują z  $\text{CHCl}_3$ . Wartości  $S_f$  i  $-\Delta G_a^{SP}$  nie ulegają więc większej zmianie, niezależnie od tego, czy dotyczy to oddziaływań kredy, czy też aminokwasu z  $\text{CHCl}_3$ .

Na uwagę zasługuje duża wartość  $-\Delta G_a^{SP}$  adsorpcji acetonitrylu na kredzie. Porównując wartości  $-\Delta G_a^{SP}$  dotyczące akrylonitrylu i benzenu można sądzić, że kreda powinna oddziaływać silniej z kopolimerem butadienowo-akrylonitrylowym niż z butadienowo-styrenowym.

Kreda zmodyfikowana kwasem aminokapronowym lub leucyną charakteryzowała się na ogół najmniejszymi wartościami składowej specyficznej energii adsorpcji ( $-\Delta G_a^{SP}$ ). Te dwa aminokwasy powinny więc okazać się najbardziej skutecznymi dyspergatorami kredy w środowisku elastomeru. Otrzymane przez nas wyniki świadczą o zmianie charakteru powierzchni modyfikowanej kredy i zmniejszeniu jej tendencji do oddziaływań specyficznych z substancjami polarnymi.

Wartości entalpii adsorpcji ( $-\Delta H_a$ ) sond na modyfikowanej kredzie zawiera tabela 6. Wyniki pomiarów ental-

pii adsorpcji prowadzą do podobnych wniosków jak w przypadku analizy zmian wartości  $-\Delta G_a^{SP}$ . Największą wartością  $-\Delta H_a$  charakteryzuje się niemodyfikowana kreda, a znaczne zmniejszenie entalpii nastąpiło w przypadku modyfikacji jej powierzchni kwasem aminokapronowym lub leucyną — aminokwasem z alifatycznymi grupami bocznymi. Podobny efekt występuje w przypadku tyrozyny lub feniloalaniny, czyli aminokwasów zawierających pierścień aromatyczny.

T a b e l a 6. Wartości entalpii adsorpcji sond ( $-\Delta H_a$  w kJ/mol) kredy modyfikowanej różnymi aminokwasami

T a b l e 6. Head adsorption enthalpies ( $-\Delta H_a$ , in kJ/mol) of chalk modified with various aminoacids

Rodzaj modyfikatora	Rodzaj sondy	Eter dietylowy	Acetonitryl	Benzen	Chloroform
Niemodyfikowana kreda „Socal 31”		32,36	42,30	27,27	32,36
Kwas aminokapronowy		4,99	12,24	11,89	9,03
Asparagina		18,44	17,99	9,86	14,14
Arginina		48,73	18,62	20,87	20,93
Lizyna		19,51	25,86	21,93	21,36
Histydyna		17,09	21,55	19,81	17,97
Cystyna		17,08	27,95	22,26	21,49
Feniloalanina		10,75	16,37	16,18	8,49
Leucyna		9,73	16,37	16,18	3,35
Tyrozyna		10,75	17,08	11,40	8,49

Wiadomo, że powierzchnia kredy ma charakter zasady. Na podstawie danych IGC również dochodzi się do takich samych wniosków: parametr oddziaływań donorowych niemodyfikowanej kredy ( $K_d$ ) jest większy niż jej parametr oddziaływań akceptorowych ( $K_a$ ) (tabela 7). W wyniku modyfikacji powierzchni aminokwasami zmniejszają się właściwości akceptorowe; wyjątek stanowi arginina ( $K_a = 1,465$ ). W przypadku zastosowa-

nia jako modyfikatorów aminokwasów zasadowych i niepolarnych parametr  $K_d$  różnie; przyczyną wzrostu zasadowości jest prawdopodobnie obecność grup aminowych na powierzchni zmodyfikowanej kredy.

**T a b e l a 7.** Wartości parametrów oddziaływań akceptorowych ( $K_a$ ) i donorowych ( $K_d$ ) kredy modyfikowanej różnymi aminokwasami

**T a b l e 7.** Values of acceptor ( $K_a$ ) and donor ( $K_d$ ) interaction parameters for chalk modified with various aminoacids

Rodzaj modyfikatora	$K_a$	$K_d$
Niemodyfikowana kreda „Socal 31”	0,686	0,809
Aminokwasy kwaśne		
Kwas aminokapronowy	0,388	0,760
Asparagina	0,319	0,805
Aminokwasy zasadowe		
Arginina	1,465	1,044
Lizyna	0,560	1,619
Histydyna	0,232	0,919
Aminokwasy obojętne, niepolarne		
Cystyna	0,174	1,439
Fenylalanina	0,149	1,454
Leucyna	0,255	1,493
Tyrozyna	0,194	1,674

**T a b e l a 8.** Wartości indeksów morfologicznych ( $I_m$ ,  $I_m^*$ ) i liczby olejowej (adsorpcja DBPA) kredy modyfikowanej różnymi aminokwasami<sup>1)</sup>

**T a b l e 8.** Values of morphological indices ( $I_m$ ,  $I_m^*$ ) and oil number (DBPA adsorption) for chalk modified with various aminoacids

Rodzaj modyfikatora	$I_m$	$I_m^*$	Liczba olejowa g/100 g
Niemodyfikowana kreda „Socal 31”	1,48	1,47	55,4
Kwas aminokapronowy	1,86	1,97	70,4
Asparagina	1,55	1,53	64,8
Arginina	1,42	1,42	61,3
Lizyna	1,33	1,38	58,8
Histydyna	1,58	1,49	63,8
Cystyna	1,33	1,50	61,4
Fenylalanina	0,95	1,08	51,2
Leucyna	0,87	1,12	50,8
Tyrozyna	1,37	1,31	60,5

<sup>1)</sup>  $I_m$ ,  $I_m^*$  — indeksy morfologiczne zdefiniowane w części doświadczalnej.

W porównaniu z niemodyfikowaną kredą istotne różnice w wartości indeksów morfologicznych (tabela 8) występują w przypadku zastosowania kwasu aminokapronowego, fenylalaniny i leucyny. Kwas aminokapronowy zwiększa wartości tych parametrów, co może sugerować, że morfologia powierzchni kredy staje się bardziej nieregularna i niejednorodna; zastosowanie fenylalaniny i leucyny powoduje natomiast zmniejszenie indeksów morfologicznych, świadczące o większej jed-

norodności powierzchni zmodyfikowanych w ten sposób próbek kredy.

Wyniki te potwierdzają wartości liczby olejowej DBPA (tabela 8), adsorpcja ftalanu dibutyloвого zależy bowiem od objętości warstwy zaadsorbowanej, zaokludowanej i „zapulapkowanej” w strukturze napelnacza. Efekt zwiększenia adsorpcji DBPA był najwyraźniejszy w przypadku zastosowania kwasu aminokapronowego jako modyfikatora. Możemy przypuszczać, że w wyniku takiej modyfikacji uzyskujemy napelniacz o większym stopniu szorstkości, charakteryzujący się większą zdolnością do tworzenia własnej struktury w ośrodku elastomerowym.

### Ocena przebiegu sieciowania

Wyniki pomiarów reometrycznych omawianych tu układów zawiera tabela 9. Zastosowanie aminokwasów jako modyfikatorów powierzchni kredy nie wpłynęło więc w istotny sposób na wartość minimalnego momentu obrotowego ( $M$ ). Największy wzrost  $M$  zaobserwowaliśmy w przypadku zmodyfikowania kredy kwasem

**T a b e l a 9.** Wyniki pomiarów reometrycznych mieszanek kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierających kredę modyfikowaną różnymi aminokwasami

**T a b l e 9.** Results of rheometric measurements of NBR blends containing chalk modified with various aminoacids

Rodzaj modyfikatora	Wyniki pomiaru			
	$M$ dNm	$\Delta M$ dNm	$\alpha_F$ (-)	$\tau_{0,9}$ s
Bez kredy	7,0	30,0	—	492
Niemodyfikowana kreda „Socal 31”	9,0	30,1	0,008	419
Kwas aminokapronowy	11,0	35,6	0,467	416
Asparagina	9,6	32,3	0,192	380
Arginina	9,3	34,0	0,333	533
Lizyna	9,8	33,4	0,283	421
Histydyna	8,3	33,6	0,300	853
Cystyna	8,4	32,0	0,167	527
Fenylalanina	8,5	30,6	0,050	621
Leucyna	9,2	31,0	0,083	437
Tyrozyna	8,2	31,7	0,142	528

<sup>1)</sup>  $M$  — minimalny moment obrotowy,  $\Delta M$  — przyrost momentu obrotowego podczas sieciowania,  $\alpha_F$  — reometryczny współczynnik aktywności napelnacza,  $\tau_{0,9}$  — czas wulkanizacji.

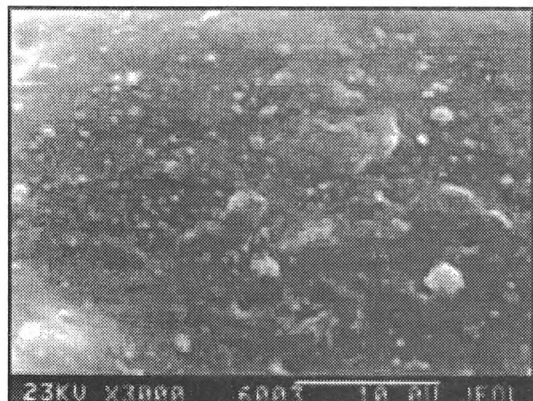
aminokapronowym; histydyna, cystyna, fenylalanina i tyrozyna działają plastyfikująco na mieszaninę elastomerową (zmniejszają  $M$ ). Kwas aminokapronowy powoduje też najbardziej wyraźne zwiększenie  $\Delta M$  (przyrost momentu obrotowego podczas sieciowania) — o 5,6 dNm w porównaniu z mieszaniną elastomerową zawierającą niemodyfikowaną kredę. Natomiast aminokwas ten wywiera tylko niewielki wpływ na optymalny czas wulkanizacji  $\tau_{0,9}$ , podczas gdy zastosowanie niektórych

innych aminokwasów powodowało znaczne przedłużenie (nawet o 104% w przypadku histydyny) czasu wulkanizacji w porównaniu z wartością  $\tau_{0,9}$  próbki zawierającej niemodyfikowaną kredę.

Współczynnik reometryczny aktywności napełniacza  $\alpha_F$  [20] dostarcza informacji na temat zdolności napełniacza do tworzenia własnej struktury, a więc i jego aktywności w ośrodku elastomerowym. Okazało się, że kreda zmodyfikowana aminokwasami jest bardziej aktywnym napełniaczem niż kreda wyjściowa. Można przypuszczać, że aminokwasy przyczyniają się do wzrostu oddziaływań między cząstkami kredy. Największą wartość  $\alpha_F$  zaobserwowaliśmy w przypadku kredy zmodyfikowanej kwasem aminokapronowym, a najmniejszy wpływ na ten parametr wywierały niepolarnie aminokwasy o charakterze obojętnym, czyli cystyna, fenyloalanina, leucyna oraz tyrozyna. Dane te są zgodne z wartościami indeksów morfologicznych  $I_m$  i  $I_m$  oraz liczby olejowej DBPA.

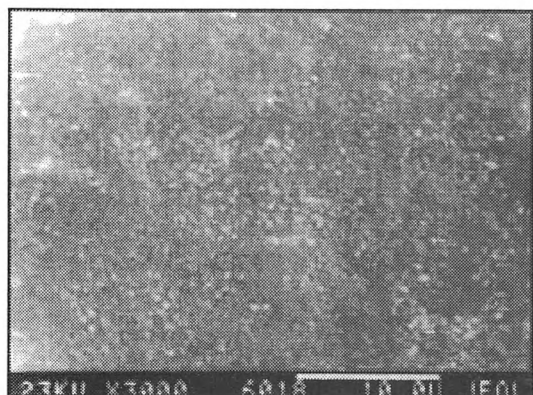
### Stopień zdyspergowania kredy

Jak wynika z badań wykonanych metodą SEM, kreda niemodyfikowana (rys. 1) tworzy duże aglomeraty w ośrodku elastomerowym. Modyfikacja kredy kwasem



Rys. 1. Zdjęcie SEM przelomu wulkanizatu NBR zawierającego niemodyfikowaną kredę

Fig. 1. SEM micrograph of NBR vulcanizate containing unmodified chalk



aminokapronowym spowodowała wzrost stopnia jej zdyspergowania w elastomerze (rys. 2); niewątpliwie przejawia się w ten sposób wpływ energii powierzchniowej napełniacza.

### Gęstość usieciowania wulkanizatów

Tabela 10 zawiera wartości gęstości usieciowania oraz stężenia węzłów sieci rozpadających się pod wpływem amoniaku. Modyfikacja kredy aminokwasami powoduje więc wzrost gęstości usieciowania wulkanizatów w porównaniu z kredą wyjściową. Przyjmuje się, że

T a b e l a 10. Gęstość usieciowania wulkanizatów NBR zawierających kredę zmodyfikowaną różnymi aminokwasami<sup>\*)</sup>  
T a b l e 10. Crosslink density of NBR vulcanizates containing chalk modified with various aminoacids

Rodzaj modyfikatora	$v \cdot 10^5$ mol/cm <sup>3</sup>	$\Delta v \cdot 10^5$ mol/cm <sup>3</sup>	$\Delta v/v$ %
Bez napełniacza	5,36	0,23	4,3
Niemodyfikowana kreda „Socal 31”	4,55	1,12	24,5
Kwas aminokapronowy	7,16	1,22	17,1
Asparagina	5,92	1,89	31,9
Arginina	6,06	0,77	12,7
Lizyna	7,20	2,08	28,9
Histydyna	5,89	1,06	17,9
Cystyna	5,94	1,29	21,7
Fenyloalanina	4,98	0,30	5,9
Leucyna	6,09	0,02	0,4
Tyrozyna	6,24	0,38	6,1

<sup>\*)</sup>  $v$  — gęstość usieciowania liczona z pomiarów pęcznienia równoważowego w toluenie,  $\Delta v$  — stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem par amoniaku.

zmiana gęstości usieciowania pod wpływem amoniaku jest miarą oddziaływań elastomer/napełniacz [21]. W przypadku zastosowania aminokwasów niepolarnych (z wyjątkiem cystyny) zaobserwowaliśmy zmniejszenie wartości  $\Delta v$ , czyli stężenia rozpadających się w tych warunkach węzłów sieci; maleją tu zatem miejsca oddziaływania na granicy faz elastomer/napełniacz. Jedynie osadzona na kredzie cystyna, zawierająca mostek disiarczkowy, zwiększa oddziaływania z wulkanizatem siarkowym. Spośród pozostałych aminokwasów (zasadowych i kwaśnych) niektóre zwiększają, a inne zmniejszają wartość  $\Delta v$ . Największy wzrost stężenia węzłów sieci rozpadających się pod wpływem amoniaku zaobserwowaliśmy w przypadku zastosowania jako modyfikatora lizyny lub asparaginy.



Rys. 2. Zdjęcie SEM przelomu wulkanizatu NBR zawierającego kredę modyfikowaną kwasem aminokapronowym

Fig. 2. SEM micrograph of NBR vulcanizate containing aminocaproic acid modified chalk

### Właściwości mechaniczne wulkanizatów zawierających zmodyfikowaną kredę

W tabeli 11 zamieściliśmy wyniki pomiarów właściwości mechanicznych wulkanizatów NBR. Fenyloalanina jako jedyny spośród zastosowanych do modyfikacji aminokwasów spowodowała zmniejszenie modułów przy wydłużeniu 100, 200 i 300%. Właściwości mechaniczne wulkanizatów zawierających tak zmodyfikowany napelniacz są gorsze niż próbek zawierających kredę zmodyfikowaną innymi aminokwasami.

Tabela 11. Właściwości mechaniczne wulkanizatów NBR zawierających kredę zmodyfikowaną różnymi aminokwasami<sup>1)</sup>

T a b l e 11. Mechanical properties of NBR vulcanizates containing chalk modified with various aminoacids

Rodzaj modyfikatora	$\sigma_{100}$ MPa	$\sigma_{200}$ MPa	$\sigma_{300}$ MPa	Rr MPa	Er %	Gf N/mm
Bez napelniacza	0,97	1,44	2,01	3,33	416	3,06
Niemodyfikowana kreda „Socal 31”	1,04	1,44	1,83	9,08	746	3,69
Kwas aminokapronowy	1,34	1,99	2,86	7,88	555	6,39
Asparagina	1,22	1,73	2,33	7,59	672	8,52
Arginina	1,21	1,68	2,14	5,60	603	4,16
Lizyna	1,22	1,89	2,85	9,91	690	7,48
Histydyna	1,18	1,61	2,13	6,40	661	4,12
Cystyna	1,23	1,68	2,25	8,61	746	6,19
Fenyloalanina	0,98	1,37	1,78	6,21	653	3,92
Leucyna	1,15	1,56	2,01	7,73	653	5,86
Tyrozyna	1,26	1,64	2,04	8,51	692	6,07

<sup>1)</sup>  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{200}$ ,  $\sigma_{300}$  — moduły przy wydłużeniu (100, 200 i 300%);

Rr — wytrzymałość na rozciąganie, Er — wydłużenie przy zerwaniu, Gf — energia rozdzielania.

Pozostałe aminokwasy spowodowały wzrost modułów przy wydłużeniu 100, 200 i 300% oraz energii rozdzielania w porównaniu z wulkanizatem zawierającym niemodyfikowaną kredę, natomiast wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów z reguły zmniejszały się. Wyjątkowe zachowanie wulkanizatu zawierającego kredę zmodyfikowaną fenyloalaniną może być spowodowane gorszym zdyspergowaniem tego napelniacza w elastomerze, na co wskazuje duża wartość jego składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej.

### WNIOSKI

Powierzchnię kredy jako napelniacza kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zmodyfikowaliśmy aminokwasami o charakterze kwasowym, zasadowym lub obojętnym. Tak zmodyfikowane napelniacze mają mniejszą energię powierzchniową. Na skutek obróbki zmniejsza się zdolność oddziaływania sond polarnych z modyfikowaną powierzchnią kredy, chociaż w niektórych przypadkach wzrosła jej zasadowość. Zmodyfikowana kreda charakteryzuje się w większości przypadków bardziej jednorodną i gładką powierzchnią, co znajduje odbicie w wartościach indeksów morfologicznych

(przyjętych za miarę chropowatości) i adsorpcji ftalanu dibutylowego (liczbie olejowej) na powierzchni napelniacza. Wyjątek stanowi kwas aminokapronowy powodujący wzrost chropowatości powierzchni kredy. Modyfikacja kredy kwasem aminokapronowym powoduje poprawę stopnia zdyspergowania tego napelniacza w elastomerze.

Otrzymane przez nas zmodyfikowane kredy zastosowaliśmy jako napelniacze w kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym. Z pomiarów reometrycznych wynika, że modyfikacja zwiększa aktywność napelniacza w elastomerze (rośnie wartość współczynnika  $\alpha_F$ ). Wzrastają też moduły przy wydłużeniu 100, 200 i 300% oraz zwiększa się wytrzymałość na rozdzielanie — w niektórych przypadkach ponad dwukrotnie; świadczy to o zwiększeniu się oddziaływań pomiędzy kauczukiem a napelniaczem.

Serdecznie dziękujemy firmie Solvay Alkali GmbH za nieodpłatne dostarczenie kredy będącej obiektem naszych badań.

### LITERATURA

- Ahsan T., Colenutt B. A., Sing K. S. W.: *J. Chromatography* 1989, 479, 17; 464, 416.
- Holysz L., Chibowski E.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1994, 164, 245.
- Schreiber H. P., Wertheimer M. R., Lambla M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, 27, 2269.
- Solomon D. H., Hawthorne D. G.: „Chemistry of Pigments and Fillers”, Willey, Nowy Jork 1983.
- Schmitt P., Koerper E., Schultz J., Papirer E.: *Chromatographia* 1988, 25, 9.
- Ahsan T., Taylor D. A.: *J. Adhesion* 1998, 67, 69.
- Haworth B., Raymond C. L.: „Processing and fracture characteristics of polypropylene filled with surface modified calcium carbonate”, konferencja Eurofillers '97, Manchester, W. Brytania.
- Balard H., Papirer E.: „Surface modification of calcium carbonates as fillers for unsaturated polyester resins”, konferencja MOFFIS-93, Namur, Belgia.
- Venables R. A., Tabtiang A.: „Reactive surface treatment for calcium carbonate filler in polypropylene”, konferencja Eurofillers '97, Manchester, W. Brytania.
- Demjen Z., Pukanszky B.: *Polym. Composites* 1997, 18, 6.
- Nedev M., Podskokneva I.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1991, 44, 439.
- Furukawa J., Yamashita S., Niwa H., Fukuda M., Kotani T.: *Rev. Gen. Caoutch. Plast.* 1964, 41, 831.
- Scott C., Ishida H.: *Polym. Composites* 1992, 13, 3.
- Zaborski M., Ślusarski L.: *Composite Interfaces* 1995, 3, 9.
- Dorris G. M., Gray D. G.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1980, 77, 353.
- Brendle E., Papirer E.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1997, 194, 207.
- Papirer E., Brendle E.: *J. Chim. Phys.* 1998, 96, 122.
- Wang M. J., Wolff S., Donnet J. B.: *Rubber Chem. Technol.* 1991, 64, 714.
- Zaborski M., Lipińska M., Kosmalska A., Ślusarski L.: *Chem. Anal.* 1999, 44, 505.
- Wolff S.: *Kautschuk Gummi Kunstst.* 1970, 23, 7.
- Vondracek P., Pouchaleon A.: *Rubb. Chem. Technol.* 1990, 63, 202.

Otrzymano 20 III 2001 r.