

WIESŁAWA WYBÓR<sup>\*)</sup>, MARIAN ZABORSKI<sup>\*)</sup>,  
ANDRZEJ WŁOCHOWICZ<sup>\*)</sup>,  
CZESŁAW ŚLUSARCZYK<sup>\*\*)</sup>

## Właściwości termiczne i powierzchniowe włókien z kopolimeru szczepionego żelatyna-g-poliakrylonitryl

THERMAL AND SURFACE PROPERTIES OF FIBERS MADE FROM FIBER-FORMING GELATIN-g-POLYACRYLONITRILE GRAFTED COPOLYMERS

**Summary** — Differential thermal analysis and inverse gas chromatography were used to study thermal and surface properties of fibers made from gelatin-g-polyacrylonitrile (PAN) grafted copolymers and to compare them with those of the fibers produced from pure PAN and with those of gelatin (Figs. 1, 2; Tables 1—3). The thermal and surface properties of the grafted copolymer prepared at the AN/gelatin weight ratio equal to 2 (degree of grafting = 150%), are close to those of unmodified PAN. The temperature ranges of oxidation and cyclization of PAN grafted side chains (490—570 K) and of the fundamental destructive changes of the copolymer (740—920 K) were found to be identical with those of pure PAN. The surface properties (dispersive component of the surface energy,  $\gamma_e^D$ , and the energy of specific interactions,  $-\Delta G^{sp}$ ) indicate that, at the degree of grafting equal to 150%, strong interactions of acrylonitrile's C-N groups with gelatin's polar centers make primarily PAN moieties occur on the surface of the fibers made from the copolymer; the grafted PAN chains shielding gelatin's active centers. Wide-angle X-ray scattering (WAXS) studies (Figs. 3—7) showed the copolymer fibers to contain ca. 34% of paracrystalline regions vs. the 53% in the fibres made from pure PAN.

**Key words:** gelatin-PAN copolymers, fibers, thermal and surface properties, paracrystalline regions.

Zagadnienie zagospodarowania odpadów i produktów ubocznych przemysłu skórzanego, zawierających wartościowe białka, jest wciąż aktualne, zwłaszcza ze względu na opłacalność takich działań oraz konieczność zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Główny składnik skór surowych stanowi białko kolagenowe. W procesie technologicznym wyprawy skór prawie 40% masy skór surowych traci się w postaci trudnych do utylizacji odpadów garbowanych i niegarbowanych. Jest to spowodowane m.in. nieregularnym kształtem skóry oraz zróżnicowaniem jej grubości w poszczególnych partiach topograficznych. Odpady niegarbowane, pochodzące z procesów wstępnych wypra-

wy, wykorzystuje się do produkcji żelatyny, kleju, osłon białkowych do wędlin lub na dodatki do pasz i nawozów.

Odpady stałe, których przeważającą część stanowią strużyny skór garbowanych chromowo, to uciążliwy, występujący w dużych ilościach (10—20% masy przerabianych skór surowych) odpad przemysłu garbarskiego. Szczególnie kłopotliwe są odpady garbowane, gdyż trudno ulegają biodegradacji i zawierają 3—5% połączeń chromu (III), zaliczanego do grupy pierwiastków rakotwórczych. Składa się je głównie na wysypiskach śmieci, co stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Powstawanie odpadów skór garbowanych w warunkach stosowanej obecnie technologii garbowania chromowego jest nieuniknione. Wiele ośrodków badawczych na świecie prowadzi badania nad opracowaniem tanich i skutecznych metod utylizacji takich odpadów [1—10]. Strużyny skór garbowanych chromowo zawie-

\*) Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź.

\*\*) Filia Politechniki Łódzkiej w Bielsku Białej, Instytut Włókieniczny, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko Białe.

rające ok. 30–35% kolagenu, po odgarbowaniu i usunięciu chromu, mogą stanowić dostępne w dużych ilościach źródło taniej żelatyny technicznej.

Krawiecki i współpracownicy [11] opracowali metodę odzyskiwania kolagenu oraz chromu z odpadów garbowanych. Otrzymywana z kolagenu żelatyna techniczna, ze względu na jej mały koszt i możliwość utylizacji w postaci stężonych 8–10-proc. roztworów bez potrzeby wyodrębniania i suszenia białka, stanowi atrakcyjny półprodukt do celów technologicznych. Z ekonomicznego punktu widzenia przydatne do tego celu mogą być również odpady z niegarbowanych skór bydlęcych w postaci tzw. klejówki, używane dotychczas do produkcji kleju.

Interesującym kierunkiem utylizacji odpadów białka, m.in. żelatyny, może być jego wykorzystanie do syntezy nowych, hydrofilowych polimerów o potencjalnym zastosowaniu w przemyśle włókienniczym i skórzanym. Jedną z możliwości realizacji tego celu to chemiczna modyfikacja żelatyny poliakrylonitrylem w reakcji kopolimeryzacji szczepionej i zastosowanie otrzymanych kopolimerów jako tworzywa włóknotwórczego.

W dotychczasowych wstępnych badaniach nad szczepieniem żelatyny poliakrylonitrylem opracowano syntezę kopolimerów żelatyna-g-poliakrylonitryl (PAN), w 60-proc. roztworze wodnym  $ZnCl_2$ , który pozwala na stabilizację warunków szczepienia, a jednocześnie stanowi rozpuszczalnik powstającego kopolimeru [12, 13]; jest to ważne z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia, prowadzi bowiem do otrzymania roztworu przedzalniczego o lepkości dynamicznej umożliwiającej jego przetworzenie na włókna. Wstępne próby formowania włókien z roztworu na mokro doprowadziły do wniosku, że powstający w procesie kopolimeryzacji szczepionej w roztworze kopolimer wykazuje właściwości włóknotwórcze. Może on więc stanowić hydrofilowe tworzywo służące do formowania włókien o zwiększonej higroskopijności.

Badania sorpcji i retencji wody wykazały, że włókna z kopolimeru szczepionego odznaczają się w porównaniu z włóknami poliakrylonitrylowymi 8-krotnie większą sorpcją wilgoci w warunkach 100-proc. wilgotności względnej (RH) oraz 5-krotnie większą sorpcją wilgoci w warunkach 65-proc. RH. Retencja wody przez te włókna wynosi 150% i jest 20-krotnie większa od retencji charakterystycznej dla włókien PAN.

Analiza porowatości włókien z omawianego kopolimeru szczepionego oraz włókien PAN metodą porozymetrii rtęciowej wykazała, że rozkład porów małych i średnich (5–150 nm) w obu tych typach włókien jest porównywalny, a łączny udział porów ma wartości zbliżone i wynosi 20%. Udział porów dużych (1875–3750 nm) to ok. 32,5%, udział zaś porów największych (3750–7500 nm) jest dwukrotnie mniejszy w porównaniu z włóknami poliakrylonitrylowymi.

Kształt przekroju poprzecznego włókien z kopolimeru żelatyna-g-PAN jest zbliżony do okrągłego; włókna

te nie wykazują zróżnicowania struktury typu skórka — rdzeń.

Niniejsza praca stanowi kontynuację wcześniej zapoczątkowanych badań [13].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Synteza kopolimerów szczepionych żelatyna-g-poliakrylonitryl oraz sposób formowania z nich włókien

Kopolimeryzację szczepioną wykonywano szczepiąc poliakrylonitrylem 3-proc. roztwory żelatyny w 60-proc. roztworze wodnym  $ZnCl_2$  w następujących warunkach: stosunek masowy monomer : żelatyna = 2, czas 2,5 h, temperatura 343 K. W reakcji szczepienia jako inicjator stosowano  $K_2S_2O_8$  w ilości 4% w przeliczeniu na suchą masę żelatyny. W produktach kopolimeryzacji oznaczano stopień przemiany monomeru i stopień szczepienia żelatyny.

Sposób analizy i metodę formowania omawianych włókien przedstawiono szczegółowo w publikacji [13].

### Sposób przygotowania mieszaniny fizycznej żelatyny z poliakrylonitrylem

W celu otrzymania PAN, wykorzystywanego do sporządzenia jego mieszaniny fizycznej z żelatyną, do kolby czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr wprowadzono 100 g 20-proc. kwasu octowego (pH = 3,2), ogrzewano go do temp. 343 K i dodawano składniki inicjującego układu redoksoowego (0,1 g nadtlenodwusiarczany potasu + 0,1 g siarczynu sodu w 25 cm<sup>3</sup> wody destylowanej) oraz 20 g akrylonitrylu. Całość mieszano w temp. 343 K w ciągu 2,5 h, schładzano do temp. 293 K, odsączano produkt i suszono go w temp. 333 K do stałej masy. Stopień przemiany monomeru wyniósł 79%.

5 g żelatyny technicznej rozpuszczano w 100 ml wody destylowanej w temp. 333 K, dodawano 10 g sproszkowanego PAN i mieszano w ciągu 60 minut. Tak otrzymaną mieszaninę fizyczną żelatyny z PAN wylewano na płytki polietylenowe, suszono wstępnie w temp. 293 K, dokładnie rozdrabniano i następnie suszono do stałej masy w temp. 378 K. Mieszaninę tą wykorzystywano jako wzorzec w badaniach rentgenograficznych.

### Metody oceny włókien z kopolimeru żelatyna-g-poliakrylonitryl

Włókna z kopolimeru żelatyna-g-PAN o stopniu szczepienia 150% charakteryzowano na podstawie oceny następujących właściwości:

- odporności termicznej;
- charakterystyki powierzchniowej, tj. oznaczania składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej i ener-

gii oddziaływań specyficznych sond polarnych z badanymi polimerami (żelatyną, PAN i kopolimerem żelatyna-g-PAN);

— zawartości obszarów parakrystalicznych we włóknach oraz porównania dyfraktogramów kopolimeru szczepionego, homopolimerów i ich mieszaniny fizycznej.

#### Badanie odporności termicznej

Przeprowadzono porównawczą analizę termiczną włókien z kopolimeru żelatyna-g-PAN, żelatyny niemodyfikowanej, włókien PAN i mieszaniny fizycznej żelatyny z PAN. Próbkę w postaci rozdrobnionej o masie 90 mg ogrzewano z szybkością 7,9 deg/min, w atmosferze powietrza. Stosowano derywatograf produkcji węgierskiej MOM, Budapeszt; czułość DTA 1/5, TG 100 w zakresie temperatury przemian 293—1073 K.

#### Oznaczanie właściwości powierzchniowych

Metodą inwersyjnej chromatografii gazowej określono właściwości powierzchniowe nieszczepionej żelatyny, PAN oraz kopolimeru żelatyna-g-PAN. Sposób obliczeń opisano szczegółowo w pracy [14].

Oprócz składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej oznaczano specyficzną energię adsorpcji sond polarnych oraz parametry oddziaływań donorowych i akceptorowych badanych polimerów. Do oznaczeń zastosowano chromatograf typ 900, firmy Perkin-Elmer; jako gazu nośnego użyto helu. Kolumnę chromatograficzną kondycjonowano przed pomiarem w temp. 393 K w ciągu 24 h. Pomiary wykonano w zakresie temp. 333—363 K.

#### Oznaczanie zawartości obszarów parakrystalicznych

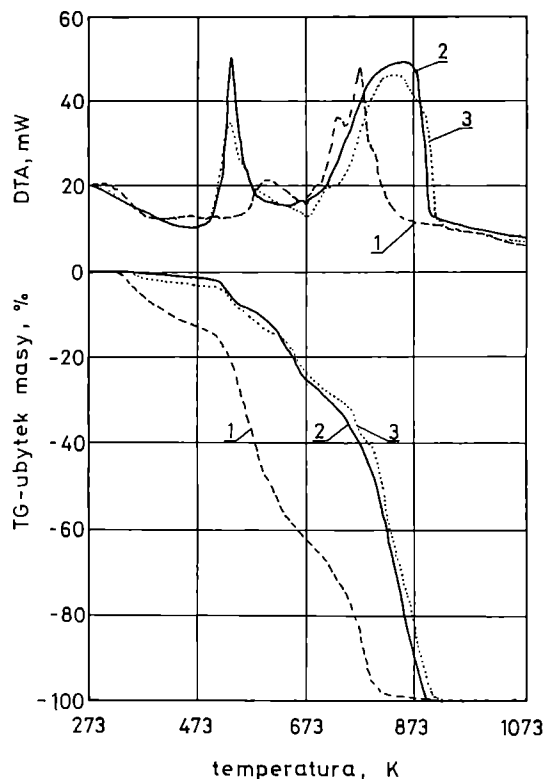
Zawartość obszarów parakrystalicznych włókien PAN i włókien z kopolimeru żelatyna-g-PAN określano metodą szerokokątowego promieniowania rentgenowskiego (WAXS). Dyfraktogramy korygowano ze względu na polaryzację, czynnik Lorenza i promieniowanie niekoherentne. Zakres pomiarowy  $2\theta$  wynosił 0—40° z krokiem 0,1°.

Przeprowadzono ponadto analizę porównawczą dyfraktogramów kopolimeru szczepionego, składowych homopolimerów oraz mieszaniny fizycznej żelatyny z PAN.

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

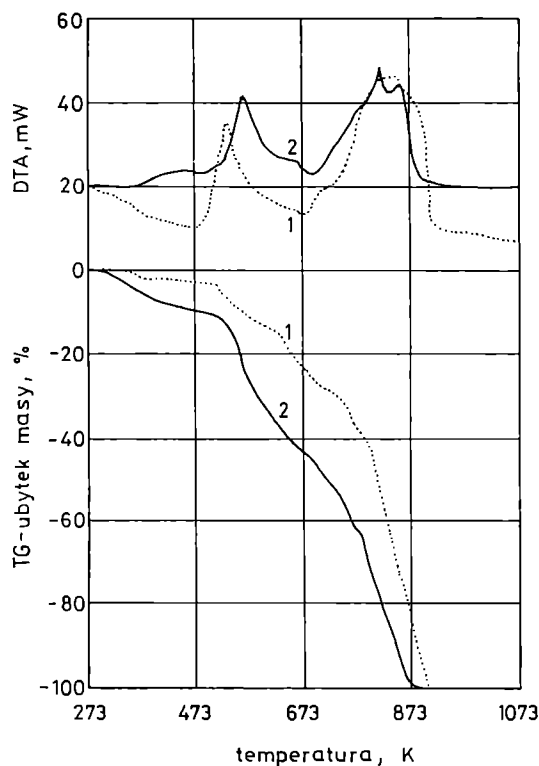
Rysunki 1 i 2 ilustrują wyniki analizy derywatograficznej żelatyny, PAN, kopolimeru żelatyna-g-PAN oraz mieszaniny fizycznej homopolimerów o składzie odpowiadającym składowi wyjściowemu w procesie otrzymywania kopolimeru szczepionego.

Z przebiegu krzywej TG żelatyny (rys. 1, krzywa 1) wynika, że zawiera ona ponad 12% wilgoci. Podczas ogrzewania próbki do temp. 490 K następuje odparowanie



Rys. 1. Analiza derywatograficzna próbek żelatyny (1), PAN (2) i kopolimeru żelatyna-g-PAN (3)

Fig. 1. DTA data of gelatin (1) and PAN (2) and gelatin-g-PAN grafted copolymer fibers (3)



Rys. 2. Analiza derywatograficzna próbek kopolimeru żelatyna-g-PAN (1) oraz mieszaniny fizycznej żelatyny z PAN (2)

Fig. 2. DTA data of gelatin-g-PAN grafted copolymer fibers (1) and physical mixture of gelatin with PAN (2)

wanie wody i rozpoczyna się proces degradacji żelatyny. W temp. ok. 870 K obserwuje się niemal całkowity ubytek masy. Na krzywej DTA występują dwa maksima związane z procesem egzotermicznego rozkładu żelatyny w zakresie temp. 520–650 K i 700–830 K.

Zmiany destrukcyjne homopolimeru PAN w temperaturze niższej niż 510 K są niewielkie (rys. 1, krzywe 2). W zakresie temp. 490–570 K następują procesy utleniania i cyklizacji PAN związane z silnym efektem egzotermicznym. Główne procesy destrukcji, charakteryzowane przez szeroki pik na krzywej DTA oraz gwałtowny ubytek masy polimeru, zachodzą w temp. 710–900 K.

Kopolimer żelatyna-g-PAN otrzymany w warunkach wyjściowego stosunku masowego akrylonitryl : żelatyna = 2 jest pod względem właściwości cieplnych zbliżony do niemodyfikowanego PAN (rys. 1, krzywe 3).

W tym samym zakresie, co w przypadku czystego PAN, przebiegają procesy utleniania i cyklizacji PAN szczepionego na żelatynie (temp. 490–570 K) oraz podstawowe zmiany destrukcyjne kopolimeru (temp. 740–920 K). Efekty termiczne tych zmian są jednak mniejsze.

Z danych zamieszczonych na rys. 2 wynika, że mieszanina fizyczna żelatyny z PAN (krzywe 2) jest mniej odporna termicznie niż odpowiadający jej składem produkt szczepienia. Na krzywej DTA mieszaniny fizycznej występują dwa maksima w zakresie temp. 520–590 K i 670–870 K związane z egzotermicznymi procesami degradacji PAN i żelatyny. Największy ubytek masy mieszaniny obserwuje się w przedziałach temp. 520–620 K i 720–870 K.

Na podstawie przedstawionych danych derywograficznych można przypuszczać, że łańcuchy PAN otaczają makrocząsteczki żelatyny w kopolimerze szczepionym. Przejawem tego jest odporność cieplna kopolimeru zbliżona raczej do odporności PAN niż niemodyfikowanej żelatyny.

T a b e l a 1. Składowe dyspersyjne energii powierzchniowej polimerów  $\gamma_s^D$  (mJ/m<sup>2</sup>) w temp. 343–373 K

T a b l e 1. Dispersive component of the surface energy of copolymers  $\gamma_s^D$  (MJ/m<sup>2</sup>) at 343–373 K

Polimer	Temperatura, K			
	343	353	363	373
PAN	36,9	35,7	35,4	39,8
Żelatyna	68,4	64,9	62,4	61,2
Kopolimer żelatyna-g-PAN	41,4	38,5	37,1	34,5

Tabela 1 zawiera wartości składowych dyspersyjnych ( $\gamma_s^D$ ) energii powierzchniowej żelatyny, PAN i kopolimeru żelatyna-g-PAN. Z danych tych wynika, że w zakresie temp. 343–373 K wartości  $\gamma_s^D$  kopolimeru i czystego PAN są zbliżone, natomiast  $\gamma_s^D$  żelatyny jest prawie dwukrotnie większa. Prawdopodobnie na po-

T a b e l a 2. Energia oddziaływań specyficznych ( $-\Delta G^{sp}$ ) sond polarnych z polimerami w temp. 333 K

T a b l e 2. The energy of specific interactions ( $-\Delta G^{sp}$ ) of polar sondes with polymers at 333 K

Sonda	L <sup>)</sup>	DN <sup>*)</sup>	AN <sup>**)</sup>	$-\Delta G^{sp}$ , kJ/mol		
				PAN	Żelatyna	Kopolimer żelatyna-g-PAN
Acetonitryl	4,7	14,1	18,9	10,84	13,94	8,42
Aceton	5,8	17,0	12,5	6,62	8,81	7,24
Tetrahydrofuran	6,8	20,0	8,0	5,94	9,65	6,48
Eter dietylowy	7,3	19,2	3,9	3,22	3,37	3,21
Chloroform	7,8	0	23,1	3,94	8,39	4,53

<sup>)</sup> L — parametr oddziaływań Londona [15].

<sup>\*)</sup> DN, AN — odpowiednio liczba donorowa i akceptorowa sondy [16].

wierzchni włókien z kopolimeru znajdują się łańcuchy szczepionego na żelatynie PAN.

Tabela 2 dotyczy parametrów oddziaływań Londona, liczb donorowych i akceptorowych oraz obliczonych wartości energii oddziaływań specyficznych ( $-\Delta G^{sp}$ ) sond polarnych z badanymi polimerami w temp. 333 K. Podobnie jak w przypadku  $\gamma_s^D$ , również wartość  $-\Delta G^{sp}$  kopolimeru szczepionego jest bardziej zbliżona do  $-\Delta G^{sp}$  PAN niż do  $-\Delta G^{sp}$  żelatyny. Na uwagę zasługuje duża energia oddziaływań specyficznych acetonitrylu z badanymi polimerami. Świadczyć to może o tym, że grupy CN acetonitrylu adsorbują się na centrach polarnych zarówno PAN, jak i żelatyny. Nie można zatem wykluczyć, że grupy cyjanowe akrylonitrylu podczas kopolimeryzacji szczepionej adsorbują się na centrach aktywnych żelatyny, co może prowadzić do wspomnianego już osłonięcia makrocząsteczek żelatyny przez szczepione łańcuchy PAN.

T a b e l a 3. Parametry oddziaływań donorowo-akceptorowych polimerów

T a b l e 3. Donor—acceptor interactions in polymers

Polimer	$K_D$ <sup>)</sup>	$K_A$ <sup>)</sup>
Żelatyna	0,41	0,30
PAN	0,30	0,16
Kopolimer żelatyna-g-PAN	0,24	0,23

<sup>)</sup>  $K_D$  — parametr oddziaływań donorowych,  $K_A$  — parametr oddziaływań akceptorowych.

Tabela 3 zawiera wartości parametrów oddziaływań donorowo-akceptorowych badanych polimerów. Z wartości tych, jak również z wartości  $-\Delta G^{sp}$  wynika, że żelatyna zawiera grupy funkcyjne o charakterze zarówno akceptorowym, jak i donorowym, z przewagą tych ostatnich. To samo dotyczy też PAN. W przypadku kopolimeru szczepionego, wartości parametrów oddziaływań donorowo-akceptorowych są zbliżone do siebie. Prawdopodobnie grupy cyjanowe tworzą wiąza-

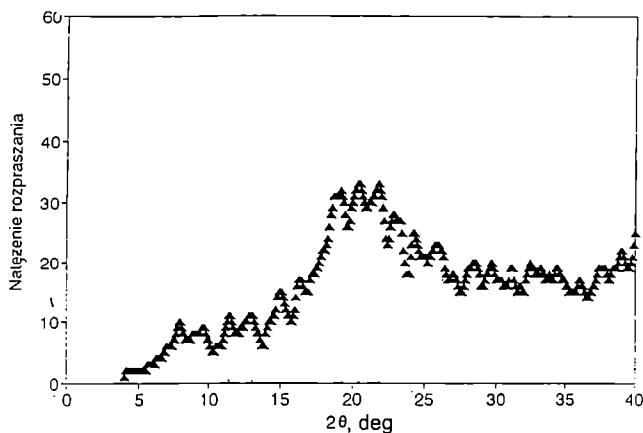
nia wodorowe z grupami funkcyjnymi żelatyny. Pro-wadzi to do zmniejszenia polarności kopolimeru w po-równaniu z polarnością żelatyny.

Zatem, właściwości powierzchniowe kopolimeru żelatyna-g-PAN, otrzymanego w warunkach stosunku masowego akrylonitryl : żelatyna = 2, są zbliżone do właściwości powierzchniowych PAN.

Badania strukturalne metodą WAXS wykazały, że niemodyfikowany PAN zawiera 52,9% obszarów para-krystalicznych o wymiarach 62 Å. W kopolimerze żela-tyna-g-PAN o wspomnianym stopniu szczepienia ok. 150%, zawartość obszarów parakrystalicznych jest mniejsza — ma wartość 34,7%, a wymiar ich wynosi 43 Å.

Zmniejszenie zawartości fazy parakrystalicznej w ko-polimerze jest spowodowane obecnością w nim amorficznej frakcji białkowej (żelatynowej), której udział w produkcji kopolimeryzacji o stopniu szczepienia ok. 150% waha się od 35 do 40%. Rysunki 3—7 przedsta-wiają kolejno dyfraktogramy składowych homopolime-rów (żelatyny technicznej i PAN), włókien z kopolime-ru żelatyna-g-PAN, mieszaniny fizycznej żelatyny z PAN oraz dyfraktogram porównawczy mieszaniny i kopolimeru.

Dyfraktogram niemodyfikowanej żelatyny wykazuje szeroki pik w obszarze kątów dyfrakcji  $2\theta = 16\text{--}25^\circ$  oraz słabe maksimum dyfrakcji w zakresie kątów  $2\theta = 6\text{--}14^\circ$  (rys. 3).

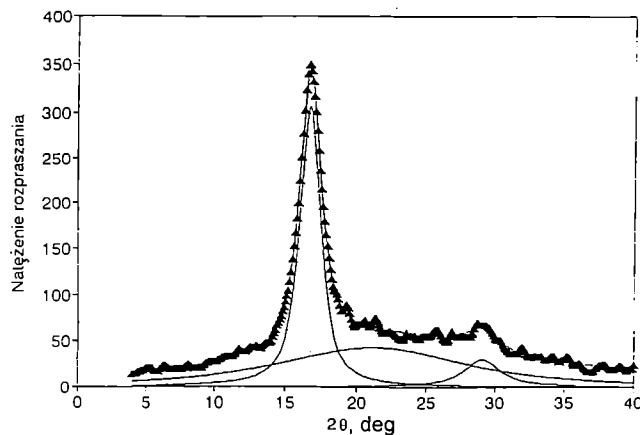


Rys. 3. Dyfraktogram WAXS żelatyny technicznej  
Fig. 3. WAXS diffractogram of a technical-grade gelatin

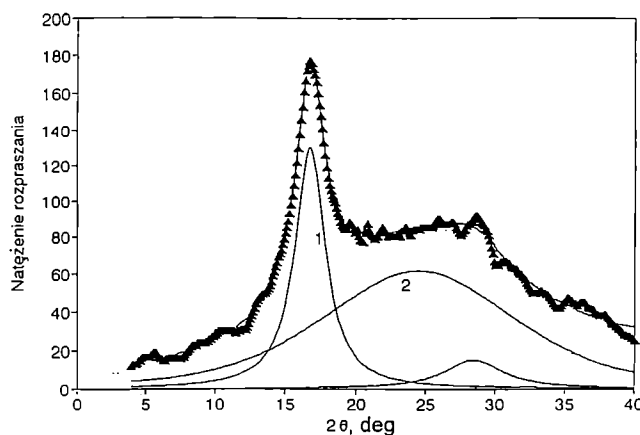
PAN charakteryzuje się natomiast ostrym maksimum odpowiadającym wartości  $2\theta = 16,7^\circ$  oraz maksimum o niewielkiej intensywności, gdy  $2\theta = 29^\circ$  (rys. 4).

W dyfraktogramie kopolimeru żelatyna-g-PAN występuje ostre maksimum PAN ( $2\theta = 16,7^\circ$ ), a także nowy refleks o niewielkiej intensywności w zakresie wartości  $2\theta = 25\text{--}33^\circ$  (rys. 5).

Dyfraktogram mieszaniny fizycznej żelatyny z PAN zawiera trzy maksima charakterystyczne dla składo-wych homopolimerów w zakresie kątów dyfrakcji  $2\theta = 16,7^\circ$ ,  $6\text{--}14^\circ$  oraz  $16\text{--}25^\circ$  (rys. 6).

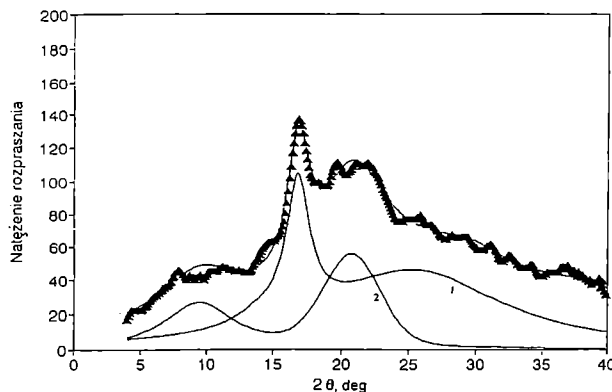


Rys. 4. Dyfraktogram WAXS poliakrylonitrylu (włókna)  
Fig. 4. WAXS diffractogram of PAN fibers



Rys. 5. Dyfraktogram WAXS włókien z kopolimeru żelaty-na-g-PAN (1 — dyfraktogram PAN, 2 — dyfraktogram żelatyny)

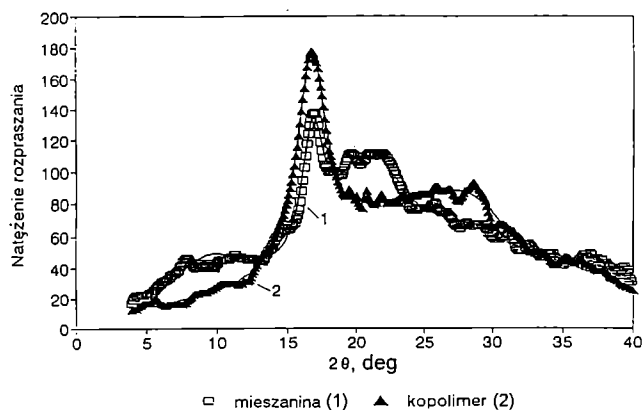
Fig. 5. WAXS diffractogram of gelatin-g-PAN grafted co-polymer fibers (1 — diffractogram of PAN, 2 — diffracto-gram of gelatin)



Rys. 6. Dyfraktogram WAXS mieszaniny fizycznej żelatyny i poliakrylonitrylu (1 i 2 — jak na rys. 5)

Fig. 6. WAXS diffractogram of a physical mixture of gelatin and PAN (1 and 2 as in Fig. 5)

Z analizy porównawczej dyfraktogramów kopolimeru szczepionego oraz mieszaniny fizycznej żelatyny z PAN zamieszczonych na rys. 5, 6 i 7 wynika, że w przypadku kopolimeru zanikają maksima w obszarze wartości kąta  $2\theta = 6-14^\circ$  i  $16-25^\circ$ , a pojawia się bardzo szeroki pik w zakresie  $10-35^\circ$  oraz słabe maksimum w granicach zmian  $2\theta = 25-30^\circ$  (rys. 5, 7). Rośnie intensywność pików charakterystycznych dla PAN, odpowiadającego kątowi  $2\theta = 16,7^\circ$  (rys. 7).



Rys. 7. Dyfraktogramy WAXS mieszaniny fizycznej żelatyny z PAN (1) oraz kopolimeru żelatyna-g-PAN (2)

Fig. 7. WAXS diffractogram of: 1 — gelatin—PAN physical mixture and 2 — gelatin-g-PAN grafted copolymer fibers

Właściwości mechaniczne błon z omawianego kopolimeru, lecz o stopniu szczepienia ok. 40%, nie są zadowalające. Naprężenie zrywające ( $R_r$ ) wynosi 10,45 MPa, moduł Younga  $E = 150$  MPa, zaś wydłużenie przy zerwaniu  $\epsilon_r = 9,4\%$ .

Żelatyna nie poddana modyfikacji charakteryzuje się następującymi właściwościami:  $R_r = 7,53$  MPa,  $E = 100$  MPa oraz  $\epsilon_r = 24,8\%$ .

#### PODSUMOWANIE

Kopolimer szczepiony żelatyna-g-PAN otrzymany w warunkach stosunku masowego akrylonitryl : żelatyna = 2 ma właściwości termiczne i powierzchniowe zbliżone do odpowiednich właściwości niemodyfikowanego PAN. W tym samym zakresie, co w przypadku czystego PAN, przebiegają procesy utleniania i cyklizacji PAN szczepionego na żelatynie (temp. 490—570 K) oraz podstawowe zmiany destrukcyjne kopolimeru (temp. 740—920 K); efekt termiczny tych zmian jest jednak mniejszy. Zbliżone właściwości termiczne kopolimeru szczepionego i czystego PAN świadczą o tym, że szczepione łańcuchy PAN otaczają w kopolimerze makrocząsteczki żelatyny.

Badania właściwości powierzchniowych wykazały, że w zakresie temp. 343—373 K wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej  $\gamma_s^D$  kopolimeru są zbliżone do wartości  $\gamma_s^D$  czystego PAN i prawie dwu-

krotnie mniejsze od  $\gamma_s^D$  niemodyfikowanej żelatyny. Można więc sądzić, że na powierzchni włókien z kopolimeru znajdują się głównie łańcuchy szczepionego PAN. Wszystkie badane polimery (żelatyna, PAN, polimer szczepiony) charakteryzują się dużą energią oddziaływań specyficznych ( $-\Delta G^{\text{sp}}$ ) z acetonitrylem. Nie można zatem wykluczyć, że grupy cyjanowe akrylonitrylu podczas kopolimeryzacji szczepionej adsorbują się na centrach aktywnych żelatyny, powodując jej osłonięcie przez szczepione łańcuchy PAN. Parametry oddziaływań donorowych i akceptorowych kopolimeru szczepionego są do siebie zbliżone. Prawdopodobnie grupy cyjanowe tworzą wiązania wodorowe z grupami funkcyjnymi żelatyny, co prowadzi do zmniejszenia polarności kopolimeru w stosunku do niemodyfikowanej żelatyny.

Badania metodą WAXS wykazały, że włókna z czystego PAN i włókna z kopolimeru szczepionego o stopniu szczepienia 150% zawierają odpowiednio 52,9% i 34,7% obszarów parakrystalicznych. Zmniejszenie zawartości fazy parakrystalicznej PAN w kopolimerze jest spowodowane udziałem w nim amorficznej frakcji żelatyny.

Analiza porównawcza dyfraktogramów składowych homopolimerów, kopolimeru szczepionego oraz mieszaniny fizycznej żelatyny z PAN wykazała, że w kopolimerze zanikają maksima w obszarze kąta  $2\theta = 6-14^\circ$  i  $16-25^\circ$ , a pojawia się szeroki pik w zakresie kąta  $2\theta = 10-35^\circ$  oraz słabe maksimum odpowiadające kątowi  $2\theta = 25-33^\circ$ . Przyczyny tych zmian zostaną omówione w odrębnej publikacji.

#### LITERATURA

1. Heidemann E., Hein A., Molden R.: *Leder* 1991, **42**, 133.
2. Cot J.: JULCTS Congress, Filadelfia 1989.
3. Bolshakov P.: "Spravochnik Kozhevnik", Moskwa 1986.
4. Lynton R.: *JALCA* 1982, **6**, 301.
5. Trommer B.: *Leder* 1993, **44**, 41.
6. Trommer B.: *Leder* 1993, **44**, 1.
7. Okamura A., Imaz T.: *JALCA* 1991, **8**, 96.
8. Veeger L.: *World Leather* 1994, **2**, 7.
9. Krawiecki Cz.: *Przegląd Skórzany* 1997, **52**, nr 1, 13.
10. Hankiewicz J., Krawiecki Cz.: *Przegląd Skórzany* 1997, **52**, nr 1, 18.
11. *Polskie zgł. pat.* 306 855 (1995).
12. *Polskie zgł. pat.* 312 996 (1996).
13. Mikołajczyk T., Wybór W., Krawiecki Cz.: *Fibres Text. East. Europe* 1996, **4**, 61.
14. Bieliński D., Zaborski M., Ślusarski L.: *Arch. Nauki Mat.* 1996, **17**, nr 4, 307.
15. Park S. J., Papirer E., Donnet J. B.: *J. Chim. Phys.* 1994, **91**, 203.
16. Gutmann V.: *Pure Appl. Chem.* 1979, **51**, 2197.

Otrzymano 16 III 1999 r.