

CZESŁAW KRAWIECKI^{*)}, WIESŁAWA WYBÓR^{*)},
TERESA MIKOŁAJCZYK^{**)}, TADEUSZ SKWARSKI^{**)}

Opracowanie metody syntezy włóknotwórczego kopolimeru żelatyna-g-poliakrylonitryl

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FIBER-GRADE GELATIN-g-POLY-ACRYLONITRILE GRAFTED COPOLYMERS

Summary — Gelatins boiled out from chrome-tanned waste leathers (Table 1) were grafted with polyacrylonitrile (PAN) in an aqueous 60% ZnCl₂ in the presence of K₂S₂O₈ as initiator. The content of fiber-forming polymers in the post-reaction solutions, the degree of conversion of the monomer, the degree of grafting of PAN onto the gelatin, the content of homopolymer AN uncombined with the gelatin, and the dynamic viscosity of the resulting solutions were studied in relation to AN/gelatin initial ratio that was varied from 1 : 1 to 2.5 : 1 and to gelatin concentration (2.6—2.8%; 3.00—3.15%) (Tables 2, 3; Figs. 1—4). The grafting conditions most advantageous in terms of the copolymer-into-fiber processing properties, are: AN/gelatin weight ratio, 1.75 or 1.78; the corresponding gelatin concentration, 2.6 or 2.8%; K₂S₂O₈ concentration, 4% (dry gelatin basis); reaction temperature, 65°C; reaction time, 150 min; pH, 2.5. Repeatability of the grafting process was studied (Table 4).

Key words: waste gelatin, conditions and course of grafting with polyacrylonitrile, spinning solution, grafting in aqueous 60% ZnCl₂.

Badania nad szczepieniem poliakrylonitrylu (PAN) na żelatynie zmierzają do syntezy kopolimerów, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako tworzywo włóknotwórcze do wytwarzania włókien o zwiększonej higroskopijności i lepszej wybarwialności. W naszych dotychczasowych, wstępnych pracach [1, 2] nad szczepieniem żelatyny opracowaliśmy metodę otrzymywania roztworów przędzalniczych z włóknotwórczych kopolimerów żelatyna-g-PAN na podstawie taniej żelatyny technicznej uzyskanej z odpadów skór garbowanych chromowo, stanowiących bezużyteczny materiał, uciążliwy dla środowiska naturalnego. Problem wykorzystania tych odpadów został już omówiony w [2]. Żelatynę, będącą produktem częściowej destrukcji i denaturacji białka kolagenowego, otrzymano metodą wytapiania z odpadów skór garbowanych chromowo. Sposób przygotowania strużyn chromowych do procesu wytapiania żelatyny jest chroniony zgłoszeniem patentowym [3].

Kopolimeryzację szczepioną prowadziliśmy w 60-proc. roztworze wodnym ZnCl₂, wobec K₂S₂O₈ jako inicjatora. Użyty stężony roztwór wodny ZnCl₂ pełnił funkcję zarówno rozpuszczalnika otrzymywanego kopolimeru, jak i odczynnika liotropowego, rozry-

wającego wiązania wodorowe, dzięki czemu przeciwdziałał procesom agregacji i denaturacji białka.

W wytypowanych wstępnie warunkach syntezy uzyskaliśmy ok. 8-proc. roztwory przędzalnicze kopolimeru o lepkości dynamicznej 28 Pa·s i stopniu szczepienia 150% [1]. Sposób otrzymywania roztworów przędzalniczych z włóknotwórczych kopolimerów szczepionych białkowo-poliakrylonitrylowych jest przedmiotem kolejnego zgłoszenia patentowego [4].

Z roztworów tych uzyskano włókna klasyczną metodą w procesie mokrego formowania, potwierdzając w ten sposób właściwości włóknotwórcze uzyskanych roztworów przędzalniczych kopolimeru żelatyna-g-PAN.

Wstępna charakterystyka sorpcyjnych właściwości tych włókien wykazała, że zgodnie z oczekiwaniami odznaczają się one większą niż tekstylne włókna PAN sorpcją wilgoci oraz retencją wody [1].

Wyniki porównawczych badań właściwości termicznych i powierzchniowych włókien z omawianego kopolimeru szczepionego oraz włókien PAN zawiera publikacja [2].

Celem obecnych badań było opracowanie takiego sposobu prowadzenia procesu kopolimeryzacji szczepionej PAN na żelatynie, który umożliwi otrzymanie roztworu przędzalniczego o założonej lepkości dynamicznej i o stężeniu zapewniającym możliwość jego przerobienia na włókna.

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

**) Politechnika Łódzka, Katedra Włókien Sztucznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zakres badań stanowiących przedmiot niniejszego artykułu obejmował:

— Określenie wpływu udziałów masowych monomeru i żelatyny oraz stężenia żelatyny na zawartość otrzymywanego w wyniku reakcji szczepienia tworzywa włóknotwórczego w roztworze przędzalniczym oraz na charakterystykę utworzonych produktów (stopień przemiany monomeru, stopień szczepienia żelatyny, ilość i ciężar cząsteczkowy niezwiązanego z żelatyną homopolimeru — PAN). Pozostałe warunki kopolimeryzacji szczepionej (temperatura i czas szczepienia, stężenie roztworu $ZnCl_2$ stosowanego jako środowisko reakcji, stężenie inicjatora — $K_2S_2O_8$) zostały ustalone w toku prób wstępnych i były stałe.

— Ocenę zależności pomiędzy składem chemicznym produktów szczepienia a lepkością dynamiczną uzyskanych roztworów.

— Przeprowadzenie syntez wybranego typu kopolimeru żelatyna-g-PAN w większej skali i dokonanie oceny powtarzalności reakcji szczepienia.

Materiały

Do przygotowania roztworów żelatyny (w reakcjach szczepienia oraz do analizy) stosowano:

- żelatynę techniczną uzyskiwaną w sposób opisany w [3], który nazwano umownie "wytopem";
- akrylonitryl (AN) firmy Fluka A.G., destylowany przed użyciem;
- chlorek cynku bezw. techn. firmy Organika;
- $K_2S_2O_8$ cz. firmy Reachim;
- dimetyloformamid (DMF) cz. firmy Reachim;
- aseptinę A oraz M (chlorowcopochodne fenolu); producent: Spółdzielnia Pracy "Synteza", Poznań.

Otrzymywanie roztworów żelatyny

Zgodnie ze sposobem wg [3] wykonano 6 serii wytapiania żelatyny, otrzymując roztwory o stężeniu 6—18%. Z roztworów tych sporządzano następnie roztwory robocze żelatyny w 5-proc. roztworze wodnym $ZnCl_2$ (wytop I) lub 60-proc. roztworze wodnym $ZnCl_2$ (wytopy II, IV, V i VI). Roztwór wodny żelatyny z wytopu III (bez $ZnCl_2$) zabezpieczono przed działaniem bakterii Aseptiną A i M (1:1) w ilości 0,01% w odniesieniu do masy żelatyny. Roztwory robocze przechowywano w temp. 10°C. Roztwory te przed reakcją szczepienia uzupełniano bezwodnym $ZnCl_2$ bądź też rozcieńczano 60-proc. roztworem $ZnCl_2$, tak aby uzyskać wymagane stężenie żelatyny. Przygotowane w ten sposób roztwory stosowano do reakcji szczepienia PAN na żelatynie, co prowadziło od razu do roztworu przędzalniczego.

Kopolimeryzacja szczepiona PAN na żelatynie

Wstępne próby szczepienia w wodnych roztworach rodanków lub chlorku cynku wykazały, że najkorzystniejsze wyniki szczepienia PAN na żelatynie uzyskuje się w roztworze $ZnCl_2$ w temp. 65°C. Zastosowanie w reakcji jako rozpuszczalnika 60-proc. wodnego roztworu $ZnCl_2$ umożliwia bezpośrednio uzyskanie roztworu przędzalniczego o lepkości dynamicznej zapewniającej właściwy przebieg jego przerobu na włókna w procesie mokrego formowania. Reakcję szczepienia prowadzono wobec redoksowego układu inicjującego $K_2S_2O_8$ /grupy redukujące żelatyny w sposób następujący:

Do roztworu żelatyny o odpowiednim stężeniu w 60-proc. roztworze $ZnCl_2$ wprowadzano $K_2S_2O_8$ w ilości 4% mas. w stosunku do suchej żelatyny. Roztwór intensywnie mieszano, dodawano określoną ilość AN i, stale mieszając, ogrzewano do temp. 65°C. W tej temperaturze układ utrzymywano w ciągu 2,5 h, po czym reakcję szczepienia przerywano w wyniku schłodzenia mieszaniny do temp. 20°C.

Analiza roztworów żelatyny

Otrzymane w procesie wytapiania odpadów skór garbowanych stężone roztwory żelatyny charakteryzowano, określając suchą pozostałość, zawartość popiołu i lepkość zredukowaną.

Oznaczanie suchej pozostałości

Odważkę roztworu żelatyny o masie 1—2 g umieszczano w naczynku wagowym i suszono do stałej masy w temp. 105°C.

Oznaczanie zawartości popiołu

Odważkę roztworu żelatyny o masie ok. 5 g suszono w temp. 105°C, a następnie spalano w tyglu na palniku i prażono w piecu muflowym w temp. 600°C do stałej masy. Wyniki obliczano w odniesieniu do suchej masy żelatyny.

Oznaczanie lepkości zredukowanej

Lepkość właściwą $\eta_{\text{wł}}$ i lepkość zredukowaną $\eta_{\text{zr}} = \eta_{\text{wł}}/c$ rozcieńczonego 0,5-proc. roztworu żelatyny oznaczano za pomocą wiskozymetru Ostwalda w temp. 30°C.

Analiza produktów reakcji szczepienia

Oznaczanie stężenia tworzywa włóknotwórczego (C_T)

Próbkę roztworu poreakcyjnego o masie ok. 20 g poddawano koagulacji w wodzie. Wytrącony produkt płukano wielokrotnie wodą aż do zaniku jonów Cl^- i suszono go początkowo w temp. 20°C, a następnie w temp. 105°C do stałej masy. Wartość C_T określano jako

stosunek masy próbki po wysuszeniu do masy pobranej próbki roztworu poreakcyjnego.

Oznaczanie zawartości i ciężaru cząsteczkowego homopolimeru — PAN

Ilość niezwiązanego z żelatyną PAN oznaczano w wyniku ekstrakcji próbek produktu reakcji szczyepienia wysuszonych w temp. 105°C. Ekstrakcję prowadzono za pomocą DMF w temp. 20°C w ciągu 4 dób. Wyekstrahowany PAN wytrącano wodą i suszono do stałej masy w temp. 105°C. Oznaczoną ilość homopolimeru w produkcie reakcji wyrażano w procentach w stosunku do ilości żelatyny użytej do reakcji szczyepienia.

Lepkościowo średni ciężar cząsteczkowy (\bar{M}_η) PAN oznaczano metodą wiskozymetryczną w roztworze DMF w temp. 30°C przy użyciu wiskozymetru Ostwalda. Wartość \bar{M}_η obliczano ze wzoru Marka—Houwinka [5]

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_\eta^\alpha \quad (1)$$

gdzie: $[\eta]$ — graniczna liczba lepkościowa (określona tu metodą ekstrapolacji lepkości zredukowanej do stężenia zerowego), $K = 29,6 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,74$.

Oznaczanie stopnia szczyepienia PAN na żelatynie i stopnia przemiany monomeru

Stopień szczyepienia PAN na żelatynie (S) i stopień przemiany AN (P) oznaczano z przyrostu masy szczyepionej żelatyny po ekstrakcji homopolimeru.

W obliczeniach korzystano z następujących zależności:

$$S = \frac{M_p \cdot C_T - (m_H + m_B)}{m_B} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$P = \frac{M_p \cdot C_T - m_B}{m_M} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie: m_M — masa monomeru, g; m_B — masa żelatyny użytej do reakcji szczyepienia, g; m_H — masa homopolimeru (PAN), g; M_p — masa roztworu produktu reakcji, g; C_T — stężenie tworzywa włóknotwórczego w roztworze poreakcyjnym, %.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka żelatyny

W wyniku procesu wytapiania żelatyny z odpadów skór garbowanych otrzymano w sześciu kolejnych wytopach roztwory żelatyny, których charakterystykę zawiera tabela 1. Z tabeli tej wynika, iż zawartość żelatyny w roztworach mieściła się w zakresie od 7 do 18%, zawartość popiołu (soli nieorganicznych) od 0,25 do 3%, a lepkość zredukowana wahała się od 0,12 do 0,96 (100 ml/g). Różnice te wynikają prawdopodobnie ze zmiennego charakteru pierwotnego surowca, którym były odpady skór garbowanych. Różnice w zawartości

T a b e l a 1. Charakterystyka wytopów żelatyn uzyskiwanych z kolejnych partii odpadów skór garbowanych

T a b l e 1. Characteristics of the gelatin crops boiled out from successive waste chrome-tanned leathers

Numer wytopu	Sucha pozostałość, %	Zawartość popiołu, %	Zawartość żelatyny, %	η_{sp} , roztworu w temp. 30°C 100 ml/g
I	16,90	—	—	—
II	6,50	—	—	0,267
III	16,90	0,25	16,65	0,230
IV	7,20	0,47	6,73	0,960
V	20,83	2,97	17,86	—
VI	12,60	1,30	11,30	0,115

popiołu mogą być ponadto związane z intensywnością płukania surowca przygotowanego do wytapiania żelatyny.

Uzyskaną żelatynę zabezpieczano przed działaniem bakterii, sporządzając, jak już wspomniano, stężone roztwory robocze w 5-proc. roztworze $ZnCl_2$ (wytop I) lub bezpośrednio w 60-proc. roztworze $ZnCl_2$ (wytopy II, IV, V i VI), ewentualnie, bez stosowania roztworu $ZnCl_2$, dodając 0,01% Aseptiny A i M (1:1), jak to miało miejsce w przypadku wytopu III. Szczególnie dogodnym sposobem zabezpieczenia roztworów żelatyny wydaje się sporządzanie roztworów roboczych w 60-proc. roztworze $ZnCl_2$; roztwory takie po rozcieńczeniu mogą być bezpośrednio używane w reakcji szczyepienia. Tak właśnie postępowano w większości przypadków, rozcieńczając roztwory robocze 60-proc. roztworem $ZnCl_2$, aby uzyskać stężenie żelatyny na poziomie 2,5—4,0% w roztworze używanym w procesie szczyepienia.

Szczyepienie PAN na żelatynie

Dążąc do uzyskania w wyniku szczyepienia PAN na żelatynie roztworów przędzalniczych o założonej lepkości dynamicznej i wymaganym stężeniu polimeru w roztworze, zbadano wpływ wyjściowego stosunku masowego AN:żelatyna na stężenie produktu szczyepienia w roztworach, stopień przemiany AN, stopień szczyepienia PAN na żelatynie, zawartość niezwiązanego z żelatyną homopolimeru AN oraz lepkość dynamiczną roztworów. W tym celu wykonano 4 serie reakcji szczyepienia, w których zmieniano stosunek masowy AN:żelatyna w zakresie od 1 do 2,5, zachowując stałe stężenie żelatyny (w zakresie 2,6—3,3%), stałe stężenie $K_2S_2O_8$ i stałą temperaturę. Do szczyepienia zastosowano roztwory żelatyny pochodzące z różnych wytopów (I, II, III i IV). Wyniki tych badań zestawiono w tabeli 2 oraz na rys. 1.

O wyborze podanego zakresu zmian udziału AN (od 1 do 2,5 w stosunku do żelatyny) w reakcjach szczyepienia zdecydowały dwie następujące przesłanki:

— dążenie do uzyskania stosunkowo znacznego udziału żelatyny w badanych kopolimerach szczyepio-

T a b e l a 2. Wpływ wyjściowego stosunku AN/żelatyna na charakterystykę roztworów po reakcji szczeplenia inicjowanej przez $K_2S_2O_8$ w ilości 4% mas. w przeliczeniu na żelatynę

T a b l e 2. Characteristics of the $K_2S_2O_8$ initiated (4%, gelatin wt. basis), grafted solutions in relation to initial AN/gelatin weight ratio

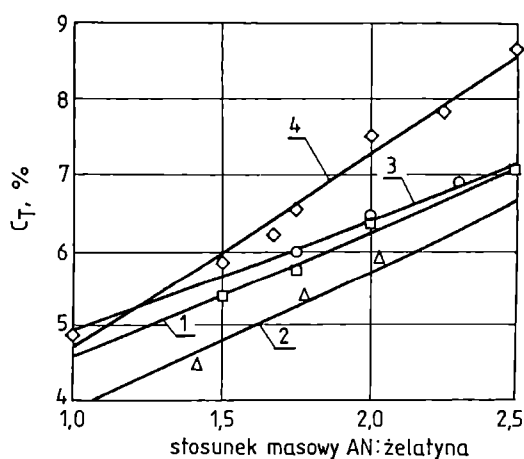
Symbol ¹⁾ roztworu	Stężenie żelatyny, %	Stosunek masowy AN:żelatyna	Stopień przereagowania AN (P), %	Stopień szczeplenia (S), %	Zawartość homopolimeru, %	Stężenie produktu szczeplenia (CT), %	Lepkość dynamiczna ²⁾ , Pa·s
I/1	3,30	1,00:1	50,80	18,50	28,23	4,89	1,55
I/2		1,50:1	57,40	9,50	72,10	5,86	10,05
I/3		1,67:1	59,80	19,69	76,25	6,25	18,90
I/4		1,75:1	62,90	64,67	42,57	6,55	35,60
I/5		2,00:1	71,40	69,89	74,50	7,51	87,27
I/6		2,25:1	68,80	86,55	64,38	7,82	195,00
I/7		2,50:1	73,60	23,01	157,20	8,65	447,74
II/8	2,60	1,50:1	74,70	112,10	śląd	5,41	17,20
II/9		1,75:1	71,50	99,76	25,43	5,76	38,10
II/10		2,00:1	75,95	82,80	69,07	6,40	84,23
II/11		2,50:1	72,54	32,56	149,70	7,03	288,23
III/12	2,66	1,42:1	49,30			4,50	7,02
III/13		1,78:1	61,15			5,44	30,79
III/14		2,03:1	64,61			5,94	72,40
III/15		2,54:1	68,67			6,61	317,43
IV/16	2,89	1,75:1	65,02			5,99	28,50
IV/17		2,00:1	63,36			6,47	38,20
IV/18		2,30:1	75,72			6,89	77,20
IV/19		2,50:1	70,70			7,09	119,00

¹⁾ Cyfra rzymska w symbolu oznacza wytop żelatyny.

²⁾ Lepkość dynamiczna roztworów I/1—I/7 oznaczano w temp. 25°C a roztworów II/8—II/11, III/12—III/15 i IV/16—IV/19 w temp. 15°C.

nych warunkującego korzystne właściwości higroskopijne i znaczną sorpcję wilgoci otrzymanych z nich włókien,

— możliwość pogorszenia właściwości wytrzy-



Rys. 1. Zależność stężenia tworzywa włóknotwórczego (C_T) od wyjściowego stosunku masowego AN:żelatyna w warunkach różnych stężeń żelatyny: 1 — 2,60%, 2 — 2,66%, 3 — 2,89%, 4 — 3,39%

Fig. 1. Fiber-forming polymer concentration (C_T) in relation to AN/gelatin initial weight ratio at gelatin concentrations of: 1 — 2.60, 2 — 2.66, 3 — 2.89, 4 — 3.39%

małościowych włókien formowanych z kopolimeru uzyskanego w reakcji szczeplenia w warunkach małego (<1) stosunku masowego AN:żelatyna.

Z tabeli 2 oraz rys. 1 widać, iż w reakcjach szczeplenia w miarę powiększania stosunku masowego AN:żelatyna stężenie tworzywa włóknotwórczego w roztworze oraz stopień przemiany monomeru rosną, zwiększając się odpowiednio w przedziale: $C_T = 4,5—8,65\%$ i $P = 49—76\%$. Stosunki masowe AN:żelatyna w zakresie od 1,75 do 2,5 pozwalają na uzyskanie stopni przemiany AN w granicach 60—70%.

W reakcjach szczeplenia, w których stosunek AN:żelatyna wynosi 1—1,5 wartości P są mniejsze i nie przekraczają 57%. Wyjątek stanowi seria szczeplień z udziałem żelatyny z wytopu II, kiedy to w warunkach stosunku AN:żelatyna = 1,5 uzyskano nieoczekiwanie wysoki stopień przemiany dochodzący do 75%.

Stężenie tworzywa włóknotwórczego w roztworach poreakcyjnych na poziomie 7—8%, korzystne z punktu widzenia właściwości przerobowych na włókna, uzyskano tylko w reakcjach szczeplenia prowadzonych w 3,3-proc. roztworach żelatyny w warunkach stosunku AN:żelatyna zawartego w granicach 1,75—2,5 (wytop I, rys. 1, linia 4). W pozostałych seriach (wytopy II, III i IV) było możliwe uzyskanie jedynie stężenia 7,0% i to tylko w warunkach największego stosunku AN:żelatyna wynoszącego 2,5 (rys. 1, linie 1—3).

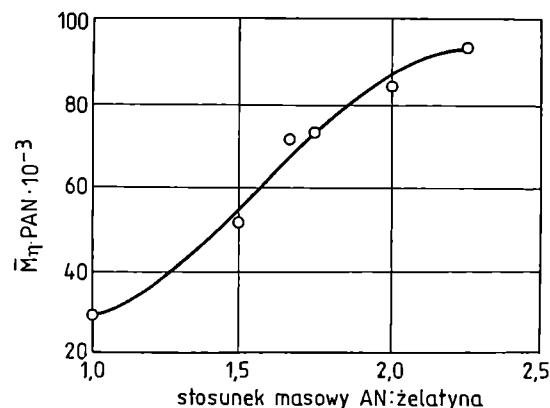
Tabela 2 zawiera również dane dotyczące wpływu stosunku masowego AN:żelatyna na stopień szczeplenia PAN na żelatynie (S) i zawartość niezwiązanego PAN w produktach reakcji. Były to serie szczeplień przeprowadzone przy użyciu żelatyny z wytopów I i II. Zatem, w miarę powiększania stosunku AN:żelatyna od 1 do 2,25 wartość S w przypadku wytopu I rośnie do 87%, natomiast po osiągnięciu stosunku 2,5 następuje znaczny spadek stopnia szczeplenia.

W całym zakresie wzrostu stosunku masowego AN:żelatyna obserwuje się natomiast zwiększenie udziału niezwiązanego PAN w produktach reakcji, przy czym w przypadku przejścia od stosunku 2,25 do 2,50 następuje zwłaszcza gwałtowny wzrost ilości homopolimeru — niemal do 160%. Zatem, w warunkach tak dużej ilości użytego AN reakcja homopolimeryzacji wyraźnie przeważa nad reakcją szczeplenia, czego dowodzi również wspomniany spadek stopnia szczeplenia.

Omawiając wyniki oceny udziału homopolimeru należy wspomnieć, iż analiza jakościowa produktów ekstrakcji za pomocą DMF na obecność żelatyny (reakcja z ninhydryną) wykazała w niektórych próbkach występowanie tego białka. Świadczyć to może o tym, iż DMF zastosowany do ekstrakcji homopolimeru nie jest w tym układzie rozpuszczalnikiem w pełni selektywnym i może ekstrahować również cząsteczki kopolimeru szczeplonego, prawdopodobnie związane z krótkimi fragmentami żelatyny. Obecnie nie znamy jednak rozpuszczalnika bardziej selektywnego i musimy pogodzić się z faktem, iż ocena ilości niezwiązanego PAN może być obciążona pewnym błędem.

Z zamieszczonych w tabeli 2 danych wynika, że tylko roztwory kopolimerów szczeplonych otrzymanych w warunkach stosunków masowych AN:żelatyna w zakresie od 1,75 do 2 charakteryzują się korzystnymi z punktu widzenia właściwości przerobowych na włókna wartościami lepkości dynamicznej na poziomie 30—80 Pa·s. W razie większych wyjściowych udziałów AN w reakcjach szczeplenia, następuje znaczny wzrost lepkości roztworów — nawet do 450 Pa·s. Wynika to najprawdopodobniej ze wzrostu ilości niezwiązanego z żelatyną homopolimeru obecnego w produktach reakcji. Zbyt mały wyjściowy udział AN jest natomiast przyczyną za małej lepkości, prawdopodobnie ze względu na niski stopień szczeplenia PAN.

Na podstawie serii szczeplień żelatyny z wytopu I zbadaliśmy wpływ stosunku masowego AN:żelatyna na ciężar cząsteczkowy homopolimeru określany metodą wiskozymetryczną wg równania (1) (rys. 2). W zakresie zmian tego stosunku od 1,0 do 2,5 następuje zwiększenie ciężaru cząsteczkowego PAN od ok. $30 \cdot 10^3$ do ok. $94 \cdot 10^3$; wartości \bar{M}_η PAN są więc stosunkowo nieduże. Można to wytłumaczyć wpływem małej wartości pH środowiska reakcji ($\text{pH} \approx 2,5$), przez analogię do rodnikowej homopolimeryzacji AN inicjowanej układem redoksy, kiedy to w podobnym zakresie



Rys. 2. Zależność ciężaru cząsteczkowego (\bar{M}_η) homopolimeru od wyjściowego stosunku masowego AN:żelatyna (żelatyna z wytopu I)

Fig. 2. Homopolymer's molecular weight (\bar{M}_η) in relation to AN/gelatin initial weight ratio (melt I gelatin)

pH uzyskuje się PAN o ciężarze cząsteczkowym $(60-70) \cdot 10^3$.

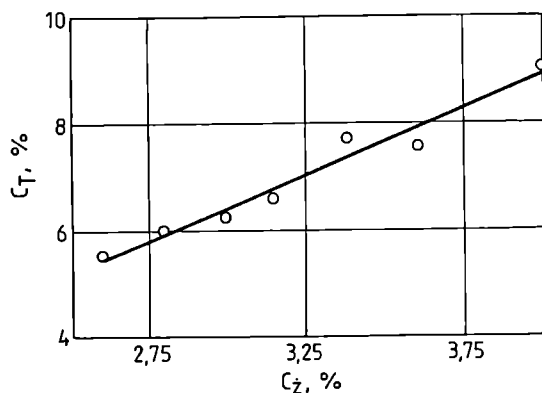
Określiłiśmy również wpływ wyjściowego stężenia żelatyny na przebieg omawianej reakcji, zachowując przy tym stały stosunek masowy AN:żelatyna = 1,78 oraz stałą ilość inicjatora w przeliczeniu na żelatynę, równą 4% mas., a zmieniając stężenie żelatyny w wyjściowym roztworze od 2,6 do 4,0%. Taki właśnie zakres zmian stężenia żelatyny wynikał z pożądanych właściwości przerobowych roztworów przedzalnicznych, które, jak już wspomnieliśmy, powinny charakteryzować się możliwie dużym stężeniem oraz odpowiednią lepkością dynamiczną na poziomie 50—60 Pa·s. Badania wstępne wykazały, iż wyjściowe stężenia żelatyny mniejsze od 2,5% nie zapewniają tych właściwości roztworu przedzalnicznego, natomiast szczeplenie żelatyny w roztworach o stężeniu przekraczającym 4% prowadzi do roztworów przedzalnicznych o bardzo dużej lepkości dynamicznej (>200 Pa·s).

W tej serii doświadczeń zastosowano żelatynę z wy-

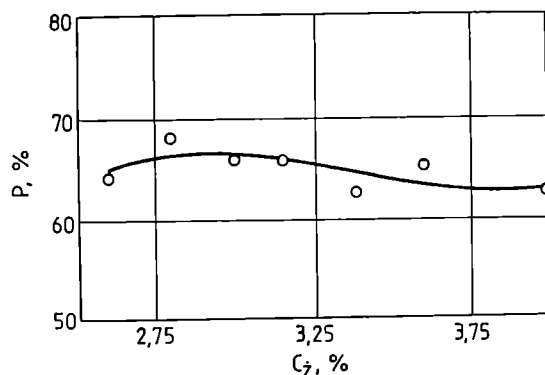
T a b e l a 3. Wpływ wyjściowego stężenia żelatyny (z wytopu III) na przebieg reakcji szczeplenia inicjowanej przez $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ w ilości 4% mas. w przeliczeniu na żelatynę (stosunek AN:żelatyna = 1,78)
T a b l e 3. The grafting reaction course, initiated by $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (4%, gelatin wt. basis), in relation to initial gelatin concentration (AN/gelatin (melt III) initial weight ratio = 1.78)

Stężenie żelatyny, %	Stopień szczeplenia żelatyny, %	Zawartość homopolimeru, %	Lepkość dynamiczna, Pa·s (temp. 15°C)
2,60	20,59	93,60	31,55
2,80	32,40	88,40	62,50
3,00	42,60	74,40	202,50
3,15	50,80	68,60	145,20
3,38	24,98	86,34	206,10
3,60	41,18	72,53	330,00
4,00	68,60	54,65	1037,38

topu III; uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3 oraz na rys. 3 i 4. Zatem, w miarę zwiększania wyjściowego stężenia żelatyny od 2,6% do 4,0%, stężenie produktu szczipienia w roztworze rośnie od 5,5 do 9,0%, podczas gdy stopień przemiany monomeru zmienia się



Rys. 3. Zależność stężenia tworzywa włóknotwórczego (C_T) od stężenia żelatyny (C_z) w mieszaninie reakcyjnej
Fig. 3. Fiber-forming polymer concentration (C_T) in relation to gelatin concentrations (C_z) in the reaction mixture



Rys. 4. Zależność stopnia przemiany AN (P) od stężenia żelatyny (C_z) w mieszaninie reakcyjnej
Fig. 4. The degree of monomer conversion, AN (P), in relation to gelatin concentration (C_z) in the reaction mixture

bardzo nieznacznie w przedziale 63—68%. Jednocześnie następuje wyraźny wzrost stopnia szczipienia żelatyny od ok. 21 do ok. 69% i równie wyraźne zmniejszenie ilości powstającego homopolimeru od ok. 94 do ok. 55%. Rozpatrując uzyskane wyniki trzeba zauważyć, iż wraz ze wzrostem stężenia żelatyny w roztworze rośnie również stężenie inicjatora i stężenie wprowadzanego AN, co może wywoływać zwiększenie liczby powstających na żelatynie centrów aktywnych powodujące wzrost stopnia szczipienia i zmniejszenie zawartości homopolimeru. Ponadto, jak wykazały badania, wzrost stężenia monomeru prowadzi do zwiększenia efektu cieplnego reakcji objawiającego się wzrostem temperatury o 8—15 deg, co może stanowić drugą przyczynę obserwowanych zjawisk na skutek zwiększenia udziału reakcji rekombinacji makrorodników żelatyny z rosnącymi łańcuchami homopolimeru.

Na podstawie pomiarów lepkości dynamicznej roztworów poreakcyjnych stwierdzono, że w warunkach stałego stosunku masowego AN:żelatyna = 1,78 najkorzystniejszy z punktu widzenia właściwości przerobowych roztworu jest kopolimer szczipiony otrzymywany wówczas, gdy wyjściowe stężenie żelatyny wynosi 2,6—2,8%. Lepkość dynamiczna jego roztworów mieści się w zakresie 31—62 Pa·s, zawartość polimeru włóknotwórczego w roztworze wynosi 5,55—6,01%, a stopień przemiany AN w reakcji szczipienia — od 64 do 68%.

Dążąc jednak do zwiększenia zawartości kopolimeru szczipionego w roztworze oraz uzyskania lepkości dynamicznej na poziomie 50—60 Pa·s zwiększyliśmy wyjściowe stężenie żelatyny do 3,00—3,15% oraz nieco zmniejszyliśmy — do 1,75 — stosunek AN:żelatyna. Odpowiednie próby zostały wykonane w większej skali, co umożliwiło uzyskanie dużej partii roztworu przędzalniczego. Ilość inicjatora ($K_2S_2O_8$) wynosiła przy tym 4% mas. w stosunku do żelatyny, pH roztworu 2,5, temperatura reakcji 65°C, jej czas 150 min. Ta seria doświadczeń objęła ocenę powtarzalności szczipień oraz oznaczanie stężenia produktu włóknotwórczego w roztworze poreakcyjnym, stopnia przemiany AN i lepkości dynamicznej roztworów. Uzyskane wyniki przedstawia

T a b e l a 4. Analiza powtarzalności procesu szczipienia (warunki reakcji w tekście)
T a b l e 4. Repeatability of grafting (see text reaction conditions)

Nr serii ¹⁾	Nr wytopu (stężenie żelatyny)	X = stężenie produktu szczipienia (%)			X = stopień przemiany monomeru (%)			X = lepkość dynamiczna roztworów (Pa·s) w temp. 15°C		
		\bar{X} ²⁾	S_x ³⁾ , %	V_x ³⁾ , %	\bar{X}	S_x , %	V_x , %	\bar{X}	S_x , %	V_x , %
I	Wytop V (3%)	6,09	0,23	3,8	62,78	4,31	6,86	52,165	6,58	12,62
II	Wytop V (3,15%)	6,45	0,16	2,5	63,17	2,35	3,73	53,181	12,13	22,80
III	Wytop VI (3,15%)	6,45	0,14	2,2	64,35	3,29	5,11	63,381	10,98	17,33

¹⁾ Każda seria dotyczy 8—9 reakcji szczipienia.

²⁾ \bar{X} — średnia arytmetyczna wartości mierzonej X, S_x — odchylenie standardowe, V_x — współczynnik zmienności.

tabela 4. Zawarte w tej tabeli dane dotyczące powtarzalności reakcji szczepienia (współczynnik zmienności stężenia produktu mieszczący się w granicach 2,2—3,8% i współczynnik zmienności stopnia przereagowania AN wynoszący od 3,73 do 6,86%) świadczą o dobrej powtarzalności tego procesu. Większy jest natomiast współczynnik zmienności lepkości dynamicznej, który waha się w zakresie od 12,6 do 22,8%.

WNIOSKI

1) Prowadzenie reakcji szczepienia w 60-proc. wodnym roztworze $ZnCl_2$ wobec $K_2S_2O_8$ jako inicjatora umożliwia wykorzystanie odzyskanej z odpadów skór garbowanych żelatyny do otrzymywania roztworów kopolimeru żelatyna-g-PAN, nadających się do bezpośredniego formowania włókien.

2) Badania wpływu warunków procesu szczepienia na charakterystykę powstającego kopolimeru szczepionego wykazały iż:

— zwiększanie stosunku masowego AN:żelatyna w zakresie od 1:1 do 2,5:1 prowadzi do wzrostu zawartości tworzywa włóknotwórczego w roztworze poreakcyjnym, stopnia szczepienia białka oraz ilości homopolimeru (PAN),

— zwiększanie stężenia żelatyny w roztworze w zakresie 2,6—4,0% powoduje wzrost zawartości tworzywa włóknotwórczego, niewielką zmianę stopnia przemiany monomeru, wyraźny wzrost stopnia szczepienia i zmniejszanie się udziału niezwiązanego PAN w produkcji.

3) Przyjmując za kryterium oceny właściwości przetworzonych (na włókna) lepkości dynamicznej uzyskiwa-

nych roztworów oraz zawartości w nich polimeru włóknotwórczego, jako najkorzystniejsze wytypowano następujące warunki prowadzenia reakcji szczepienia:

— wyjściowy stosunek masowy AN:żelatyna = 1,75 lub 1,78 i, odpowiednio, stężenie żelatyny 3,00—3,15% lub 2,6—2,8%;

— stężenie $K_2S_2O_8$ = 4% (w przeliczeniu na masę suchej żelatyny);

— temperatura reakcji: 65°C;

— czas reakcji: 150 min;

— pH = 2,5 (60-proc. wodny roztwór $ZnCl_2$).

W takich warunkach uzyskuje się roztwory porealizacyjne zawierające 5,5—6,5% polimeru włóknotwórczego, o lepkości dynamicznej 40—70 Pa·s.

Praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych, projekt badawczy Nr 7 T08E 023 11.

LITERATURA

1. Mikołajczyk T., Wybór W., Krawiecki Cz.: *Fibres & Textiles East. Europe* 1996, 4, nr 2, 61.
2. Wybór W., Zaborski M., Włochowicz A., Ślusarczyk Cz.: *Polimery* 2000, 45, 172.
3. *Polskie zgłosz. pat.* 306 855 (1995).
4. *Polskie zgłosz. pat.* 312 996 (1996).
5. Praca zbiorowa: "Poradnik fizykochemiczny", WNT, Warszawa 1974, str. 394.
6. Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L.: "Chemia związków wielkocząsteczkowych", WNT, Warszawa 1974, str. 271.

Otrzymano 16 III 1999 r.