#### **BEATA GRABOWSKA**

Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Odlewnictwa ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków e-mail: beata.grabowska@agh.edu.pl

# Sieciowanie mikrofalami kompozycji poliakrylowych z udziałem dekstryny i wykorzystanie ich jako spoiw do mas odlewniczych<sup>\*)</sup>

**Streszczenie** — Opracowano trzy kompozycje polimerowe stanowiące mieszaniny wodnych roztworów poli(kwasu akrylowego), poli(akrylanu sodu) lub soli sodowej kopolimeru kwas maleinowykwas akrylowy oraz dekstryny (biopolimeru). Kompozycje sieciowano za pomocą promieniowania mikrofalowego i następnie metodą FT-IR oceniano spowodowane tym procesem zmiany budowy chemicznej. Z omawianych nieusieciowanych kompozycji polimerowych użytych w charakterze spoiwa oraz piasku kwarcowego jako osnowy sporządzono masy odlewnicze, które utwardzono pod wpływem mikrofal. Zbadano wytrzymałość na ściskanie ( $R_c^u$ ) utwardzonych mas; największą wytrzymałość wykazują po utwardzeniu mikrofalami masy odlewnicze z udziałem kompozycji (I) poli(kwas akrylowy) + dekstryna. Metodą SEM scharakteryzowano morfologię usieciowanej masy uzyskanej z zastosowaniem kompozycji I.

**Słowa kluczowe**: poliakrylany, biopolimery, dekstryna, masa odlewnicza, spoiwo, sieciowanie, mikrofale, budowa chemiczna, wytrzymałość na ściskanie.

# MICROWAVE CROSSLINKING OF POLYACRYLIC COMPOSITIONS CONTAINING DEXTRIN AND THEIR APPLICATIONS AS MOLDING SANDS BINDERS

**Summary** — Three polymeric compositions being the mixtures of aqueous solutions of either poly(acrylic acid) or poly(sodium acrylate) or sodium salt of maleic acid/acrylic acid copolymer and dextrin (biopolymer) were elaborated. These compositions were crosslinked by microwave radiation and then the changes of chemical structures, caused by radiation, were evaluated by FT-IR method (Table 1—3, Fig. 1—4). Molding sands were prepared from high-silica sand as a matrix and non-crosslinked polymer compositions mentioned above as the binders. Molding sand hardening was carried out under microwave radiation. Compression strength ( $R_c^u$ ) of hardened molding sands was investigated (Fig. 5). The molding sands containing poly(acrylic acid) + dextrin composition (composition I) show the best compression strength. The morphology of crosslinked material prepared with use of composition I was characterized by SEM method (Fig. 6).

Key words: polyacrylates, biopolymers, dextrin, molding sand, binder, crosslinking, microwaves, chemical structure, compression strength.

#### **BIOPOLIMERY W PRZEMYŚLE ODLEWNICZYM**

Odpowiednio przygotowane (często zmodyfikowane) biopolimery pochodzenia naturalnego wykazują, oprócz biodegradowalności, wiele korzystnych właściwości fizykochemicznych. Z tego względu mogą stanowić interesujący surowiec do różnych zastosowań przemysłowych, w tym m.in. jako przyjazne dla środowiska środki wiążące (spoiwa) w masach odlewniczych [1—5].

W latach 90. XX w. opracowano (w firmie General Motors Corp.) nowy system wiązania mas odlewniczych oparty na kompozycji proteinowej GMBOND [8]. Surowce wchodzące w skład tego proteinowego spoiwa pochodzą z odnawialnych źródeł naturalnych i stanowią mieszaninę łańcuchowych polipeptydów. Spoiwo to dobrze rozpuszcza się w wodzie, a proces wiązania zachodzi podczas reakcji dehydratacji w wilgotnej masie odlewniczej. Odwrotny proces — hydratacja — pozwala na częściowe odzyskanie spoiwa. Na podstawie prób technologicznych przy użyciu spoiwa proteinowego GMBOND stwierdzono, że otrzymane odlewy spełniają stawiane im wymagania, takie jak dokładność wymiarowa, brak deformacji termoplastycznych i doskonała jakość powierzchni odlewu. Spoiwo wprowadzono do odlewnictwa w 1996 roku [7].

Roślinnych materiałów wiążących (skrobi, dekstryny) używa się przede wszystkim w odlewniach staliwa w celu zwiększenia wytrzymałości mas odlewniczych

<sup>&</sup>lt;sup>\*)</sup> Artykuł zawiera treść wystąpienia przedstawionego w ramach sekcji polimerowej na 51. Zjeździe PTChem i SITPChem, który odbył się w Opolu w dniach 7—11 września 2008 r.

z udziałem bentonitu [8, 9]. Skrobia zapobiega wadom odlewów związanym z rozszerzalnością osnowy (piasku) dzięki temu, że w toku nagrzewania umożliwia zachodzenie procesu deformacji piasku bez jednoczesnej deformacji formy. Produktem częściowej hydrolizy skrobi jest dekstryna, charakteryzująca się większą niż skrobia rozpuszczalnością w wodzie i tworząca z nią roztwory koloidalne. Skrobia jest spoiwem II lub III klasy, wiążącym masę podczas procesu dehydratacji (temperatura suszenia 160—180 °C) [4, 9]. Zastosowanie w odlewnictwie znajduje również tzw. krochmal gotowany, wprowadzany do masy odlewniczej przede wszystkim w celu zwiększenia jej wytrzymałości przed utwardzeniem; dodatek krochmalu może jednak zmniejszać płynność produktu.

Dekstrynę dodaje się do mas odlewniczych przede wszystkim po to, aby zmniejszyć osypliwość masy i zwiększyć jej wytrzymałość przed utwardzeniem lub wysuszeniem, a do powłok ochronnych jako materiał wiążąco-stabilizujący [4].

Zgodnie ze światowym kierunkiem badań nad spoiwami odlewniczymi Pracownia Ochrony Środowiska Katedry Inżynierii Procesów Odlewniczych Wydziału Odlewnictwa AGH od kilku lat zajmuje się wykorzystaniem polimerów akrylowych w charakterze ekologicznych spoiw do mas odlewniczych [10-14]. W zespole opracowano - alternatywne pod względem ekologicznym dla innych syntetycznych spoiw organicznych spoiwo poliakrylanowe oraz sposób jego utwardzania [15]. Najnowsze prace prowadzone w naszym zespole dotyczą oceny możliwości zastosowania kompozycji poliakrylanowych z udziałem biopolimerów, jako spoiw odlewniczych. Do badań wytypowano polimer naturalny - dekstrynę - oraz trzy polimery akrylowe [poli(kwas akrylowy), poli(akrylan sodu) i sól sodową kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy] wykazujące zarówno pożądane właściwości fizykochemiczne, zwłaszcza rozpuszczalność w wodzie, jak i zawierające w łańcuchach polimerowych reaktywne grupy [13, 15]. Celem było opracowanie składów kompozycji polimerowych z udziałem dekstryny i następne określenie warunków ich usieciowania oraz zbadanie zmian strukturalnych wywołanych tym procesem, a także zastosowanie w charakterze utwardzalnych spoiw do mas odlewniczych. Na obecnym, opisywanym tu etapie badań uwzględniliśmy wyniki naszych wcześniejszych prac nad metodami sieciowania poli(akrylanu sodu), wybierając promieniowanie mikrofalowe jako najbardziej efektywny czynnik sieciujący [13, 15].

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materialy

— Poli(kwas akrylowy) — Sokalan PA80S,  $M = 100\,000$ , roztwór wodny o stężeniu 35 %, pH 1,5 i lepkości 1000 mPa · s, firma BASF;

— poli(akrylan sodu) — Sokalan CP10, M = 4000, roztwór wodny o stężeniu 45 %, pH 8,5 i lepkości 500 mPa  $\cdot$  s, firma BASF;

— sól sodowa kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy — Sokalan CP5,  $M = 70\ 000$ , roztwór wodny o stężeniu 40 %, pH 8 i lepkości 2800 mPa · s, firma BASF;

— dekstryna (Dexstrin from potato), cz.d.a., substancja stała, firma Fluka;

— wzorcowy piasek kwarcowy z kopalni piasku Jaworzna-Szczakowa.

#### Sporządzanie kompozycji polimerowych

Przygotowano trzy dwuskładnikowe kompozycje polimerowe z udziałem 50-proc. wodnego roztworu dekstryny, a różniące się rodzajem użytego polimeru akrylowego, mianowicie: kompozycja I — Sokalan PA80S, kompozycja II — Sokalan CP10, kompozycja III — Sokalan CP5. W każdym przypadku stosunek masowy roztwór dekstryny:roztwór polimeru akrylowego wynosił 1:1; składniki starannie mieszano.

#### Sieciowanie kompozycji polimerowych

Sieciowanie uzyskanych kompozycji prowadzono z zastosowaniem reaktora mikrofalowego RM 2001 Pc Plazmatronika, wyposażonego w elektroniczny system regulacji temperatury oraz czasu i mocy działania mikrofal. Próbki poddawano działaniu mikrofal o mocy 800 W w warunkach stałego czasu napromieniania 90 s i temperatury wewnątrz urządzenia ok. 150 °C. Po usieciowaniu, próbki analizowano spektrofotometrycznie metodą FT-IR.

# Sporządzanie mas odlewniczych i kształtek do badań wytrzymałości na ściskanie

Do odważonej porcji osnowy (piasku kwarcowego) dodawano odpowiednią ilość spoiwa w stosunku masowym 100:2,9 i mieszano w mieszarce przez 3 min.

Sporządzono trzy masy odlewnicze: I, II, III, z kompozycją, odpowiednio I, II, III jako spoiwem.

W celach porównawczych przygotowano również masę odlewniczą IV ze spoiwem poliakrylanowym stanowiącym tu sam poli(akrylan sodu) [20].

Z tak otrzymanych mas wykonano kształtki walcowe o średnicy i wysokości 50 mm, stosując do tego celu specjalną instalację zagęszczającą. Obejmowała ona urządzenie wibracyjne LUZ-1 produkcji zakładów WADAP w Wadowicach, wyposażone w moduł sterujący umożliwiający regulację amplitudy i czasu drgań (częstotliwość drgań była stała i wynosiła 50 Hz) oraz w moduł wykonawczy pozwalający na wykonanie dziewięciu standardowych laboratoryjnych kształtek walcowych o jednakowym stopniu zagęszczenia.

#### Utwardzanie kształtek mas odlewniczych

Kształtki laboratoryjne umieszczano we wspomnianym reaktorze mikrofalowym i utwardzano w takich samych warunkach, w jakich prowadzono sieciowanie próbek kompozycji polimerowych badanych metodą FT-IR.

#### Metody badań

— Widma FT-IR kompozycji I—III rejestrowano za pomocą spektrometru Digilab Excalibur FTS 3000 Mx z detektorem DTGS chłodzonym elektrycznie, wyposażonego w przystawkę ATR z kryształem ZnSe do wielokrotnego odbicia oraz przystawkę transmisyjną.

— Badania wytrzymałości na ściskanie  $R_c^{u}$  utwardzonych mas odlewniczych wykonywano — po 1 h ich składowania — za pomocą aparatu do pomiaru wytrzymałości mas formierskich LRu-2c produkcji firmy Multiserw-Morek.

— Obserwacje mikrostruktury utwardzonych mas prowadzono metodą SEM. Dodatkowo wykonano liniową i punktową analizę składu próbek na podstawie emitowanego promieniowania rentgenowskiego (EDS). Badania przeprowadzono przy użyciu aparatury i oprogramowania Link ISIS firmy Oxford Instruments.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

## Spektroskopia FT-IR

Na rysunkach 1—3 oraz w tabelach 1—3 przedstawiono i scharakteryzowano widma FT-IR w zakresie liczb falowych 4000—400 cm<sup>-1</sup> kompozycji polimerowych, odpowiednio, I, II i III, przed i po sieciowaniu.

W przedziale 3700—3000 cm<sup>-1</sup> we wszystkich omawianych widmach występuje szerokie pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy hydroksylowej (pasmo wolnej grupy OH oraz wiązania wodorowe). Widoczne różnice w kształcie tego pasma w odniesieniu do różnych kompozycji są wynikiem różnego udziału grup -OH w wiązaniach wodorowych. Pasma drgań rozciągających symetrycznych i asymetrycznych C-H mieszczą się w zakresie 3000—2850 cm<sup>-1</sup>, przy czym często pokrywają się z szerokim pasmem drgań rozciągających O-H.

#### Kompozycja I

Analiza widma FT-IR (tabela 1, rys. 1, widmo 1) próbki poli(kwasu akrylowego) [wzór (I)] potwierdziła obecność grup charakterystycznych dla kwasów karboksylowych — pasmo w zakresie 1715 cm<sup>-1</sup> odpowiada drganiom rozciągającym grupy karbonylowej -C=O, na-

$$\begin{bmatrix} CH_2 - CH_2 \\ COOH \end{bmatrix}_n$$
 (I)



Rys. 1. Widma FT-IR kompozycji polimerowej I: 1 — roztwór poli(kwasu akrylowego), 2 — roztwór dekstryny, 3 — nieusieciowana kompozycja polimerowa I, 4 — usieciowana kompozycja polimerowa I

*Fig.* 1. FT-IR spectra of composition I: 1 — poly(acrylic acid) solution, 2 — dextrin solution, 3 — non-crosslinked polymer composition I, 4 — crosslinked polymer composition I

tomiast pasmo w zakresie 1246 cm<sup>-1</sup> — drganiom rozciągającym grupy C-O i deformacyjnym ugrupowania C-O-H.

W widmie 2 (podobnie jak i w odpowiednich widmach 2 na rys. 2 i 3) występuje charakterystyczne dla dekstryny [wzór (II)] pasmo w rejonie 1634 cm<sup>-1</sup> odpowiadające drganiom deformacyjnym C-O-H.



Widmo zaś kompozycji polimerowej I (widmo 3) wykazuje obecność pasm charakterystycznych dla obu składników mieszaniny, a widoczne nieznaczne przesunięcia są związane ze zmianą konformacji w strukturze badanej próbki. Identyfikacyjne pasma komponentów kompozycji ulegają przesunięciu tylko w granicach czułości metody, co świadczy o fizycznym przebiegu procesu jej otrzymywania.

Działanie promieniowania mikrofalowego na kompozycję I wywołuje istotne zmiany w budowie chemicznej polimerów, co uwidacznia się w intensywności i w położeniu charakterystycznych pasm (widma 3 i 4). Pasma absorpcyjne w zakresie 1716 cm<sup>-1</sup> i 1639 cm<sup>-1</sup> odpowiadające drganiom C=O i C-O-H ulegają zanikowi

Widmo 1	Widmo 2	Widmo 3	Widmo 4	Przypisanie	Charakterystyka
3439	3397	3437	3418	v-OH O-H…O-H O-H…O=C	pasmo wolnej grupy OH (woda) wiązania wodorowe
2959	2938	2941	2938	v-C-H	pasma drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych
1715		1716	1723	v <sub>s</sub> -C=O	drgania rozciągające grupy karbonylowej w kwasach karboksylowych
	1634	1639		δ-С-О-Н	drgania deformujące
1450		1450	1450	$\delta (CH_2)_n$	symetryczne drgania nożycowe
1407 1407	1416 1416	1408 słabe	1408 1408	δ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	symetryczne drgania nożycowe
1246		1258	1241	C-O	drgania rozciągające
				С-О-Н	drgania deformujące
1176	1152		1157	C-CH <sub>2</sub>	deformujące drgania skręcające

T a b e l a 1. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w widmach FT-IR kompozycji (I) i ich przypisanie [13, 15—21] T a b l e 1. Characteristic absorption bands in FT-IR spectra of composition I and their ascription [13, 15—21]

T a b e l a 2. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w widmach FT-IR kompozycji II i ich przypisanie [13, 15—21] T a b l e 2. Characteristic absorption bands in FT-IR spectra of composition II and their ascription [13, 15—21]

Widmo 1	Widmo 2	Widmo 3	Widmo 4	Przypisanie	Charakterystyka
3419	3397	3389	3383	v-OH О-H…О-Н О-Н…О=С	pasmo wolnej grupy OH (woda) wiązania wodorowe
2950	2938	2947	2941	v-C-H	pasma drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych
1650	1634	1644	1638	δ-С-О-Н	asymetryczne drgania deformujące
1558		1560	1568	v <sub>as</sub> -COO <sup>-</sup>	asymetryczne drgania deformujące
1455 1409	1416	1447 1408	1450 1408	δ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	symetryczne drgania nożycowe
1326		1329	1331	v <sub>s</sub> -COO <sup>-</sup>	drgania symetryczne
	1152	1152	1152	C-CH <sub>2</sub>	deformujące drgania skręcające

a obserwuje się nowe pasmo 1723 cm<sup>-1</sup>, co może wynikać z nakładania się drgań pochodzących od nowych (powstających podczas reakcji sieciowania) wiązań z udziałem grupy karbonylowej C=O (typu estrowego lub bezwodnikowego). Ponadto jest widoczne przesunięcie pasma 1258 cm<sup>-1</sup> (widmo 3) w kierunku mniejszych wartości liczb falowych do 1241 cm<sup>-1</sup> (widmo 4). Odnotowane zmiany widm świadczą o tym, że w reakcji sieciowania biorą udział wszystkie obecne w składnikach kompozycji grupy karbonylowe i hydroksylowe.

# Kompozycja II

Tabela 2 i rys. 2 dotyczą widma FT-IR kompozycji polimerowej II złożonej z roztworów poli(akrylanu

sodu) [wzór (III)] i dekstryny. Pasmo absorpcyjne roztworu poli(akrylanu sodu) w zakresie 1558 cm<sup>-1</sup> (widmo 1) odpowiada asymetrycznym drganiom deformującym COO<sup>-</sup>, natomiast pasmo 1650 cm<sup>-1</sup> odpowiada drganiom deformującym C-OH.

Po zmieszaniu składników kompozycji można zaobserwować pojawienie się nowego pasma w rejonie 1644 cm<sup>-1</sup> (widmo 3) wynikające z nakładania się pasm absorpcyjnych drgań C-OH poliakrylanu i dekstryny.

Pasma absorpcyjne w widmie nieusieciowanej kompozycji przy 1560 cm<sup>-1</sup> (widmo 3) odpowiadające asymetrycznym drganiom deformującym COO<sup>-</sup>, po usieciowaniu układu mikrofalami przesuwa się w kierunku większych wartości liczb falowych, tj. do 1568 cm<sup>-1</sup> (widmo 4), natomiast pasmo przy 1644 cm<sup>-1</sup> (asymetryczne drgania deformujące C-OH) ulega rozmyciu i przesunięciu, a dodatkowo pojawia się dość szerokie, rozmyte pasmo ok. 1638 cm<sup>-1</sup> (widmo 4). Zmiany te, tak jak w przypadku kompozycji I, mogą być efektem nakłada-



Rys. 2. Widma FT-IR kompozycji polimerowej II: 1 — roztwór poli(akrylanu sodu), 2 — roztwór dekstryny, 3 — nieusieciowana kompozycja polimerowa II, 4 — usieciowana kompozycja polimerowa II

*Fig. 2. FT-IR spectra of composition II: 1 — poly(sodium acrylate) solution, 2 — dextrin solution, 3 — non-crosslinked polymer composition II, 4 — crosslinked polymer composition II* 

nia się drgań pochodzących od powstających podczas sieciowania nowych wiązań z udziałem grupy karbonylowej.

# Kompozycja III

Analiza widm FT-IR kompozycji III potwierdza strukturę soli sodowej kopolimeru kwas maleinowykwas akrylowy [wzór (IV)] oraz dekstryny (widma 1 i 2 na rys. 3 i tabela 3),

charakteryzują się one bowiem obecnością typowych dla obu składników mieszaniny pasm absorpcyjnych. Zmieszanie komponentów nie prowadzi do istotnych przesunięć obserwowanych pasm (widmo 3).

Wskutek działania mikrofal zachodzą natomiast wyraźne zmiany w strukturze kompozycji III (por. widma 3



Rys. 3. Widma FT-IR kompozycji polimerowej III: 1 — roztwór soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy, 2 — roztwór dekstryny, 3 — nieusieciowana kompozycja polimerowa III, 4 — usieciowana kompozycja polimerowa III Fig. 3. FT-IR spectra of composition III: 1 — solution of sodium salt of maleic acid/acrylic acid copolymer, 2 — dextrin solution, 3 — non-crosslinked polymer composition III, 4 crosslinked polymer composition III

T a b e l a 3. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w widmach FT-IR kompozycji III i ich przypisanie [13, 15—21] T a b l e 3. Characteristic absorption bands in FT-IR spectra of composition III and their ascription [13, 15—21]

Widmo 1	Widmo 2	Widmo 3	Widmo 4	Przypisanie	Charakterystyka
3424	3397	3419	3397	v-OH О-H…О-H О-H…O=C	pasmo wolnej grupy OH (woda) wiązania wodorowe
	2938	2924 2856	2924 2853	ν-С-Н	pasma drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych
1639	1634	1634		δ-С-О-Н	asymetryczne drganie deformujące
1567		1568	1574	v <sub>as</sub> -COO <sup>-</sup>	drgania deformujące
		1452	1450	δ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	symetryczne drgania nożycowe
1405	1416	1406	1409	δ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	symetryczne drgania nożycowe
1353				$\nu_s$ -COO <sup>-</sup>	drgania symetryczne
	1152	1153	1153	C-CH <sub>2</sub>	deformujące drgania skręcające



Rys. 4. Porównanie widm FT-IR usieciowanych kompozycji polimerowych I, II i III

Fig. 4. Comparison of FT-IR spectra of crosslinked polymer compositions I, II, and III

i 4), co unaocznia rozmycie pasma 1634 cm<sup>-1</sup> oraz przesunięcie pasma 1568 cm<sup>-1</sup> w kierunku większych wartości liczb falowych (1574 cm<sup>-1</sup>).

Podsumowując można stwierdzić, że działanie promieniowania mikrofalowego wywołuje zmiany w budowie chemicznej wszystkich trzech badanych kompozycji polimerowych a powstające produkty różnią się budową i udziałem poszczególnych grup uczestniczących w reakcji sieciowania. Jest to zależne od składu kompozycji oraz fizykochemicznych właściwości komponentów (ciężaru cząsteczkowego, lepkości, stężenia, pH). Ilustruje to zamieszczone na rys. 4 porównanie przebiegu krzywych 4 z rys. 1, 2 i 3.

Należy przy tym zwrócić uwagę na fakt, że całkowity zanik pasm odpowiadających grupom C=O i C-O-H następuje jedynie w przypadku kompozycji I.

Usieciowanie kompozycji może być wynikiem tworzenia się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (obszar 4500—3000 cm<sup>-1</sup>) oraz powstawania nowych wiązań z udziałem grupy karbonylowej (wchodzącej w skład grupy karboksylowej lub karboksylanowej) i hydroksylowej (obszar 1630—1550 cm<sup>-1</sup>) (schemat A).

Warto podkreślić, że pełną interpretację widm utrudniało nakładanie się pasm pochodzących z drgań innych grup funkcyjnych o zbliżonym zakresie absorpcji.

#### Badania wytrzymałości na ściskanie

Na rysunku 5 przedstawiono wartości wytrzymałości na ściskanie ( $R_c^{u}$ ) trzech mas odlewniczych sporządzanych z piaskiem kwarcowym jako osnową i z jedną spośród kompozycji I—III jako spoiwem.



Rys. 5. Zależność wytrzymałości na ściskanie  $(R_c^u)$  próbek mas odlewniczych na osnowie piasku kwarcowego od rodzaju stosowanego spoiwa: I — masa odlewnicza I, II — masa odlewnicza II, III — masa odlewnicza III, IV — masa odlewnicza porównawcza

Fig. 5. Dependence of compression strength  $(R_c^u)$  of molding sands samples (based on high-silica sand) on the type of binder used: I — molding sand I, II — molding sand II, III — molding sand III, IV — control molding sand

Stwierdzono nieznacznie większą wytrzymałość na ściskanie utwardzonych mas odlewniczych z udziałem spoiwa z kompozycji I---III niż próbki porównawczej masy odlewniczej z samym spoiwem poliakrylanowym (IV), będącej przedmiotem naszych wcześniejszych badań [16, 18]. Największą wartość  $R_c^{\ u}$  uzyskano w przypadku masy odlewniczej (I). Można to tłumaczyć, jak już wspomniano, udziałem wszystkich obecnych grup C=O i C-O-H w reakcji sieciowania wzmacniającego wytrzymałość produktu. Ponadto, promieniowanie mikrofalowe aktywując zarówno cząsteczki polimerów, jak i powierzchnię piaskowej osnowy kwarcowej (grupy silanolowe) doprowadziło do wzajemnej adsorpcji chemicznej i powstania struktury silnie usieciowanej w efekcie utworzenia mocnych wiązań kowalencyjnych typu C-O-Si [13, 15].

### Morfologia

Rysunek 6 przedstawia przykład fotografii SEM morfologii utwardzonej masy z udziałem kompozycji I.



Schemat A. Możliwe ugrupowania powstające w wyniku usieciowania kompozycji I—III

Scheme A. The possible groups formed during of the crosslinking reactions of the compositions I—III



*Rys. 6. Morfologia utwardzonej masy odlewniczej I Fig. 6. Morphology of hardened molding sand I* 

Można tu zauważyć przylegające do siebie niejednorodne ziarna kwarcu (lewa część rysunku) a między nimi warstewkę spoiwa (mostki) wiążącą ziarna osnowy (prawa część rysunku).

#### PODSUMOWANIE

Przedstawione w niniejszym artykule wyniki badań nad wykorzystaniem kompozycji polimerowych z udziałem biopolimerów w charakterze środków wiążących do mas odlewniczych są obiecujące zarówno pod względem technologicznym (odpowiednie właściwości technologiczne masy), jak i ekologicznym (nietoksyczność, biodegradowalność spoiwa) oraz ekonomicznym (stosunkowo niska cena spoiwa). Wykazano, że istnieje możliwość usieciowania za pomocą promieniowania mikrofalowego opracowanych przez nas kompozycji na podstawie różnych polimerów akrylowych z udziałem dekstryny. W wyniku tego procesu uzyskano wykazujące korzystną wytrzymałość na ściskanie masy odlewnicze ze spoiwem stanowiącym dowolną opisaną powyżej kompozycję.

Praca zrealizowana w ramach projeku badawczego KBN nr NN 507 326 836 (2009—2011).

#### LITERATURA

- 1. Grabowska B.: Arch. Foundry Eng. 2008, 8, 51.
- 2. Łukaszczyk J.: Polimery 2004, 49, 79.
- 3. Middleton J., Tipton A.: Biomaterials 2000, 21, 2335.
- 4. Lewandowski J. L.: "Tworzywa na formy odlewnicze", Warszawa 1997.



- 5. Jelinek P.: "Pojivove soustavy slevarenskych formovacich smesi", Ostrava 2004.
- 6. Eastman J.: Modern Casting 2000, October, 32.
- 7. Siak J., Whited W., Schreck R. i in.: *Modern Casting* 1996, October, 24.
- Holtzer M., Podrzucki Cz., Dańko R.: "Dokument Referencyjny: Najlepsze dostępne techniki w kuźnictwie i przemyśle odlewniczym", Komisja Europejska, maj 2005.
- Zhou X., Yang J., Qu G.: J. Mater. Process. Technol. 2007, 183, 407.
- Grabowska B., Holtzer M.: Acta Metall. Slovaca 2001, 3, 56.
- 11. Holtzer M.: Arch. Foundry Eng. 2003, 3, 189.
- 12. Grabowska B., Holtzer M., Dańko R., Bilska M.: *Przegląd Odlewnictwa* 2006, **56**, 578.
- 13. Grabowska B., Holtzer M.: Polimery 2007, 52, 841.
- 14. Grabowska B., Holtzer M.: Przegląd Odlewnictwa 2008, 58, 212.
- 15. Zgłosz. pat. P 378 512 (2005).
- 16. Grabowska B., Holtzer M.: Polimery 2008, 53, 531.
- Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J.: "Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych", PWN 2007.
- 18. Young A. M.: Biomaterials 2002, 23, 3289.
- 19. Young A. M., Rafeeka S. A., Howlett J. A.: *Biomaterials* 2004, **25**, 823.
- 20. Vermöhlen K., Lewandowski H.: *Physicochem. Eng. Aspects* 2000, **170**, 181.
- Tylek E., Polaczek J., Pielichowski J.: *Polimery* 2005, 50, 341.