

# Właściwości kompozycji poli(kwas akrylowy)/modyfikowana skrobia stosowanej jako nowe spoiwo polimerowe

Beata Grabowska<sup>1),\*</sup>, Barbara Pilch-Pitera<sup>2)</sup>, Karolina Kaczmarek<sup>1)</sup>, Barbara Trzebicka<sup>3)</sup>, Barbara Mendrek<sup>3)</sup>, Dariusz Drożyński<sup>1)</sup>, Piotr Łątka<sup>4)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.179](https://doi.org/10.14314/polimery.2015.179)

**Streszczenie:** Zbadano stabilność wybranych właściwości fizykochemicznych nowych, ekologicznych spoiw polimerowych w postaci wodorozcieńczalnych kompozycji poli(kwas akrylowy)/sól sodowa karboksymetyloskrobi (PAA/CMS-Na). Wodną kompozycję PAA/CMS-Na przechowywano w zamkniętych naczyniach w temp. 10 °C. Podczas trzymiesięcznego przechowywania badano zmiany zabarwienia, lepkości, kąta zwilżania szkła kwarcowego, struktury oraz rozkładu wymiarów cząstek spoiwa i na tej podstawie dokonano wstępnej oceny stabilności kompozycji. Sporządzono i utwardzono masy formierskie z udziałem wodnej kompozycji PAA/CMS-Na i określono ich wytrzymałość na zginanie. Stwierdzono, że w założonym czasie przechowywania, w warunkach zbliżonych do panujących w odlewni, nowe spoiwo nie traci właściwości wiążących ziarna piasku osnowy w masie formierskiej.

**Słowa kluczowe:** poli(kwas akrylowy), modyfikowana skrobia, kompozycja polimerowa, stabilność, spoiwa odlewnicze.

## Properties of poly(acrylic acid)/modified starch compositions applied as a new polymeric binders

**Abstract:** The selected physicochemical properties of water-thinnable poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch (PAA/CMS-Na) compositions — new environmentally friendly polymer binding agents — were investigated as a function of time. The aqueous composition PAA/CMS-Na was stored in closed vessels in a cooling chamber at 10 °C. During the three-month storage period the changes of coloration, viscosity, wetting angle on quartz glass, structure and size distribution of the binding agent particles were studied. On this basis, the stability of the binder properties was preliminarily evaluated. Additionally, the moulding sands containing an aqueous composition PAA/CMS-Na as a binder (stored for a week or three months) were prepared, hardened and subjected to the bending strength tests. It was found, that after three months of storage under conditions resembling those found in a foundry the new binder did not lose its properties as a binding agent for the moulding sand.

**Keywords:** poly(acrylic acid), modified starch, polymer composition, stability, foundry binders.

W technologii mas formierskich i rdzeniowych jako organiczne środki wiążące stosuje się spoiwa polimerowe, zawierające w swoim składzie jedynie polimery syntetyczne lub naturalne, rozpuszczone we właściwie do-

branym rozpuszczalniku. Spoiwo o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych spełnia ważne zadanie w technologii odlewniczej, ponieważ dzięki zdolności do wiązania ziaren osnowy nadaje masie określoną wytrzymałość mechaniczną, umożliwiającą wykonanie formy, a następnie odlewu o wymaganych parametrach [1].

Do polimerów syntetycznych stosowanych w odlewnictwie zalicza się m.in. polistyren, poliakrylany oraz poliuretany. Polistyren stanowi główny składnik spoiwa używanego w procesie Syncor, opracowanym w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie [1], osnową natomiast jest wyłącznie piasek kwarcowy. Spoiwo w postaci mieszaniny polistyrenu i dodatków substancji zarówno absorbujących, jak i adsorbujących jest rozpuszczone w organicznym rozpuszczalniku, np. octanie etylu lub trichloroetylenie. W składzie masy formierskiej zawartość spoiwa

<sup>1)</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, ul. Reymonta 23, 31-059 Kraków.

<sup>2)</sup> Politechnika Rzeszowska, Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

<sup>3)</sup> Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze.

<sup>4)</sup> Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków.

<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [beata.grabowska@agh.edu.pl](mailto:beata.grabowska@agh.edu.pl)

Syncor wynosi 4–6 cz. mas. Wytrzymałość na zginanie masy po utwardzeniu wynosi 1,2–1,5 MPa. Masa charakteryzuje się dostateczną płynnością oraz bardzo dobrą wybijałością. Jednak ze względu na obecny w składzie spoiwa, szkodliwy dla otoczenia niepolarny rozpuszczalnik (trichloroetylen), w zmodyfikowanej wersji procesu Syncor – w procesie Polcor – zastępuje się trichloroetylen alkoholem etylowym [1].

W zespole BCIRA (*British Cast Iron Research Association*) opracowano proces o nazwie CO<sub>2</sub>-Polidox. Wykorzystuje się w nim rozpuszczalne w wodzie spoiwa poliakrylanowe w postaci soli sodowej, a sieciowanie przeprowadza się w warunkach pokojowych za pomocą związków metali wielowartościowych oraz w wyniku przedmuchiwania CO<sub>2</sub>. Inną metodą wykonywania rdzeni odlewniczych z wykorzystaniem polimerów akrylowych jest proces Arbond, opracowany również przez zespół BCIRA [2–5]. W 2010 r. opracowano i opatentowano technologię sporządzania i utwardzania na drodze fizycznej (w wyniku promieniowania mikrofalowego) mas formierskich wiązanych poli(akrylanem sodu). Otrzymane masy charakteryzują się dobrą wybijałością, zdolnością do recyklingu, małą szkodliwością dla otoczenia, a ich wytrzymałość jest porównywalna z wytrzymałością mas wiązanych szkłem wodnym [6, 7].

Obecnie dąży się do zastępowania spoiw syntetycznych nowymi materiałami wiążącymi, pochodzącymi z odnawialnych źródeł, w tym biopolimerami, które nie tylko cechują się dobrymi właściwościami użytkowymi, ale również są ekologiczne – ulegają biodegradacji pod wpływem czynników naturalnych [8–16]. Przykładowo, w składzie nowych, opracowanych przez Pattersona i Thiela (University of Northern Iowa, USA), spoiwach poliuretanowych zastąpiono wielowodorotlenowe alkohole materiałami pochodzenia naturalnego, pozyskiwanymi z syropu kukurydzianego (polisacharydy) lub lignitu (kwasy humusowe). Jednak sposób utwardzania spoiw poliuretanowych pozostał taki, jak w technologii *cold-box*, tj. z udziałem substancji toksycznych, w tym izocyjanianu i amin. Nowe zmodyfikowane spoiwa poliuretanowe można zastosować, zdaniem autorów, jako alternatywę dla żywic fenolowo-uretanowych lub fenolowo-formaldehydowych w technologii *no-bake* i *cold-box* [11, 12].

Znaną i stosowaną w przemyśle alternatywą dla żywic syntetycznych jest, wprowadzone w 1996 r. przez General Motors, spoiwo proteinowe GMBOND, stanowiące kompozycję polipeptydów pochodzących ze źródeł naturalnych. Wiązanie polipeptydów w masie zachodzi na drodze odparowywania wody fizycznie związanej. Jedną z największych zalet tego spoiwa jest jego rozpuszczalność w wodzie, a ponieważ proces wiązania odwodnionego spoiwa może być odwrócony w wyniku ponownego wprowadzenia wody do masy, zalicza się je do spoiw odnawialnych. Otrzymane odlewy spełniają podstawowe wymagania: dokładności wymiarowej, braku deformacji termoplastycznych oraz dobrej jakości powierz-

chni odlewu mimo zmniejszenia o 45 % udziału spoiwa w porównaniu z zawartością spoiwa w proponowanych rdzeniach *hot-box* ze spoiwem furanowym [13, 14].

Polisacharydy, w tym głównie skrobia i jej pochodne, są używane w odlewniach przede wszystkim w celu zwiększenia wytrzymałości mas formierskich z bentonitem, zmniejszenia osypliwości mas oraz jako materiał wiążąco-stabilizujący powłok ochronnych. Przykładowo, w ostatnich latach w Dalian University of Technology (Chiny) opracowano spoiwo z udziałem modyfikowanej skrobi, stanowiące wieloskładnikową mieszaninę modyfikowanej skrobi, grafitu, kaolinu, krzemianu sodu, wodorofosforanu(V) sodu oraz wody. Masę utwardza się termicznie (wygrzewanie w temperaturze z zakresu 160–200 °C), a proces wiązania w układzie spoiwo-osnowa zachodzi również w podwyższonej temperaturze. Ponadto możliwość modyfikacji skrobi pozwala na wytworzenie nowych materiałów mających zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w tym także w odlewnictwie [1, 15, 16]. Otrzymana na drodze modyfikacji karboksymetyloskrobia charakteryzuje się lepszą rozpuszczalnością w zimnej wodzie i lepszymi właściwościami adhezyjnymi. Sprzyja to rozszerzeniu aplikacji pochodnych skrobi, w tym także jako spoiw do mas formierskich i rdzeniowych. W swoich pracach X. Zhou i J. Yang dowiedli, że utwardzane termicznie masy rdzeniowe wiązane spoiwami skrobiowymi mogą zastąpić masy wiązane żywicą furfurylową. Jakość powierzchni wewnętrznych otrzymanych odlewów jest bardzo dobra, a koszty ich produkcji są znacznie zmniejszone [15, 16].

W ostatnich latach w Katedrze Inżynierii Procesów Odlewniczych WO AGH opracowano nową grupę spoiw polimerowych w postaci wodnych kompozycji modyfikowanych polisacharydów (soli sodowej karboksymetyloskrobi i dekstryny) i polimerów syntetycznych [poli(kwasu akrylowego) i jego soli sodowej] do zastosowania w technologii mas formierskich i rdzeniowych. Otrzymane środki wiążące charakteryzują się wieloma pożądanymi właściwościami zarówno fizykochemicznymi, jak i technologicznymi, są ponadto materiałami przyjaznymi środowisku, dzięki czemu mogą stanowić alternatywę dla spoiw organicznych i nieorganicznych używanych w odlewnictwie. Próby doświadczalne w odlewni potwierdziły wyniki badań laboratoryjnych w zakresie możliwości wykorzystania opracowanych kompozycji polimerowych jako spoiw do mas odlewniczych, a wykonane z ich udziałem odlewy żeliwne spełniały wszystkie wymagania jakościowe [17–20].

Jednak aby dotrzeć z nowym materiałem wiążącym do, w pełni funkcjonującego, cyklu przemysłowego, należy wykonać szereg badań podstawowych. Podejmowane wstępne prace w obszarze technologii mas odlewniczych obejmują opracowanie składu spoiwa i określenie mechanizmu jego sieciowania, z uwzględnieniem zdolności do wiązania ziaren osnowy (utwardzanie w masie). Wyznaczenie termostabilności nowego materiału jest istotne ze względu na zjawisko degradacji termicznej

zachodzącej na granicy forma-odlew podczas kontaktu utwardzonej masy z ciekłym metalem. Opracowaną kompozycję polimerową należy ponadto poddać ocenie ekologicznej, w tym też dokonać analizy gazowych produktów destrukcji. Wskazane są badania środowiskowe związane z biodegradacją spoiw, jak również badania wymywalności substancji szkodliwych z mas odpadów pozostałych po zalaniu ciekłym metalem (tzw. masy zużyte). W kontekście zastosowań nowych spoiw w przemyśle odlewniczym konieczna jest ocena stabilności w czasie ich właściwości fizykochemicznych, istotnych pod względem ich praktycznego użytkowania, tj. w czasie przechowywania w warunkach panujących w odlewni. Katalogi materiałów wiążących używanych w odlewnictwie zawierają dane dotyczące czasu (przechowywania), po którego upływie materiał nie traci właściwości istotnych dla jego zastosowania. Średnio czas ten wynosi trzy miesiące. Celem pracy było określenie czy nowe, opracowane w ramach badań własnych, spoiwo w postaci wodnej kompozycji polimerowej poli(kwas akrylowy)/sól sodowa karboksymetyloskrobi, nie traci właściwości wiążących w masie odlewniczej, w warunkach przechowywania zbliżonych do panujących w odlewni, w okresie 3 miesięcy.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Poli(kwas akrylowy) (PPA, Sokalan PA80S, firmy BASF),  $\bar{M}_n = 100\ 000$  g/mol, roztwór wodny o stężeniu 35 %, pH 1,5 i lepkość 1 Pa · s;

– wodny roztwór skrobi modyfikowanej w postaci soli sodowej karboksymetyloskrobi (CMS-Na, Polvitex Z, firmy Xenon), stopień podstawienia (DS) 0,2, lepkość 5-proc. roztworu wodnego ok. 18 Pa · s, pH 10,6.

### Przygotowanie spoiwa polimerowego

W celu przygotowania nowego spoiwa polimerowego w postaci wodnej kompozycji polimerowej, sporządzono mieszaninę (1:1) wodnych roztworów poli(kwasu akrylowego) i soli sodowej karboksymetyloskrobi. Stosunek masowy poli(kwasu akrylowego) i soli sodowej karboksymetyloskrobi wynosił 7:1. Udział wody w kompozycji stanowił 78 % mas. [19].

Próbki kompozycji PAA/CMS-Na przechowywano w zamkniętych pojemnikach przez 3 miesiące w chłodni termostatycznej w temp. 10 °C.

### Sporządzenie i utwardzanie próbek masy formierskiej

Masę formierską sporządzano w laboratoryjnej mieszalniczej kolumnowej (typ LM-1). Do osnowy z piasku kwarcowego BK (0,16–0,32 mm), firmy SIBELCO EUROPE [21], wprowadzano spoiwo w ilości 3 % mas. w postaci wodnej kompozycji polimerowej PAA/CMS-Na.

Całość mieszano 3 minuty. Układ zagęszczający masę obejmował urządzenie do wibracyjnego zagęszczania LUZ-1, produkcji zakładów WADAP w Wadowicach, wyposażone w moduł sterujący z regulacją amplitudy (2 mm) i czasu drgań. Częstotliwość drgań urządzenia była stała i wynosiła 50 Hz. Moduł wykonawczy umożliwiał uzyskanie maksymalnie pięciu standardowych kształtek podłużnych o jednakowym stopniu zagęszczenia [21], które następnie utwardzano fizycznie za pomocą promieniowania mikrofalowego, przy użyciu urządzenia INOTEC MD 10940 (moc mikrofal 800 W, częstotliwość 2,45 GHz, czas napromieniowania 120 s, temperatura w urządzeniu 100 °C).

### Metody badań

#### Zabarwienie i pH roztworu

Barwę roztworu spoiwa polimerowego oceniano za pomocą spektrofotometru przenośnego spectro-guide 45/0 firmy Byk Gardner, wg PN-ISO 7724: 2003, w układzie współrzędnych przestrzeni CIE LAB:  $L^*$  — jasność (jaskrawość),  $a^*$  — odcień,  $b^*$  — nasycenie. Składowa  $L^*$ , opisująca ilość światła odbitego od badanego materiału, mieści się w granicach: od 100 (kolor biały) do 0 (kolor czarny). Współrzędna  $a^*$  charakteryzuje odcień barwy zmieniający się od zielonego (wartość -60) do czerwonego (wartość +60). Nasycenie barwy wyraża składowa  $b^*$ , której wartość mieści się w przedziale od -60 (barwa niebieska) do +60 (barwa żółta). Badane próbki umieszczano w kuwetach szklanych o wymiarach 20 × 20 × 10 (mm<sup>3</sup>). Chromatyczne współrzędne barwy określano dla próbki o grubości 10 mm. Sumaryczną zmianę barwy ( $\Delta E$ ) obliczono za pomocą równania (1):

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0,5} \quad (1)$$

Pomiaru pH dokonywano cyklicznie przy użyciu pH-metru CP-105.

#### Rozkład wielkości cząstek

Rozkład wielkości cząstek wyznaczano za pomocą Zetasizera Nano ZS90 firmy Malvern, metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Próbki rozcieńczano wodą w stosunku masowym 1:10. Oznaczenia każdej próbki wykonano trzykrotnie.

#### Lepkość

Pomiar lepkości przeprowadzono z wykorzystaniem wiskozymetru rotacyjnego Rotovisco®RV30 firmy Haake, sterowanego za pomocą programu komputerowego RheoWin Pro Job Manager firmy Haake, z układem napędowym M5 i układem pomiarowym złożonym z cylindrów współosiowych NV z podwójną szczeliną — DIN 54453. Wyniki interpretowano przy użyciu programu RheoWin Pro Data Manager firmy Haake.

Parametry pomiarowe: rozpędzanie od szybkości ścinania od 0 do 300 (1/s) w czasie 120 s, pomiar ze stałą szybkością ścinania 300 (1/s) w czasie 60 s, hamowanie od szybkości ścinania 300 do 0 (1/s) w czasie 120 s, temperatura pomiaru 23 °C.

#### Kąt zwilżania

Kąt zwilżania oznaczano z zastosowaniem goniometru optycznego OCA15 Pro firmy DataPhysics. Badane spoiwo, dozowane automatycznie w postaci kropli o objętości  $10^{-3}$  cm<sup>3</sup>, sadwiono na szkłe kwarcowym. Obraz kropli rejestrowano od chwili jej posadowienia do chwili zaobserwowania nieregularnych zmian na powierzchni, związanych z odparowaniem wody i wiązaniem spoiwa.

#### Struktura

Ocenę struktury spoiw polimerowych wykonano na podstawie widm FT-IR rejestrowanych spektrometrem Thermo Scientific Nicolet™ 6700 FT-IR, z przystawką Smart Orbit z kryształem diamentowym, umożliwiającym rejestrację widm IR w zakresie liczb falowych 4000–400 cm<sup>-1</sup> z rozdzielnością  $\pm 4$  cm<sup>-1</sup>. Liczbę skanów dobierano w zależności od poziomu otrzymanego sygnału (32–64 skany).

#### Wytrzymałość na zginanie mas formierskich

Pomiary wytrzymałości na zginanie ( $R_g^u$ ) utwardzonych, znormalizowanych, podłużnych kształtek mas formierskich przeprowadzono cyklicznie w określonych odstępach czasu (czas składowania utwardzonych kształtek): 1 h, 4 h oraz 24 h, z wykorzystaniem urządzenia do LRu-2e firmy Multiserw-Morek, zgodnie z normą PN-85/H-11001. Wartości  $R_g^u$  uzyskane w co najmniej 5 pomiarach uśredniono.

Podczas wykonywania wszystkich czynności związanych ze sporządzaniem masy, przygotowaniem serii znormalizowanych kształtek mas formierskich do badań wytrzymałościowych oraz prowadzeniem prób wytrzymałościowych w pomieszczeniu laboratoryjnym panowała temperatura 20 °C ( $\pm 2$  °C), wilgotność względna powietrza mieściła się w zakresie 45–50 %.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

#### Barwa i pH spoiwa polimerowego

Po upływie pierwszego miesiąca przechowywania wodnej kompozycji PAA/CMS-Na następuje zmiana jej zabarwienia, w porównaniu z próbką odniesienia. Parametr jasności  $L^*$  zwiększył się o ok. 12 jednostek (w kierunku bieli), parametr  $a^*$  zmniejszył się o 2,62 jednostki (w kierunku koloru zielonego) a parametr  $b^*$  zwiększył się o 3,95 jednostek (w kierunku koloru żółtego). Sumaryczna wartość  $\Delta E = 13,06$  (tabela 1).

**T a b e l a 1.** Wartości współrzędnych chromatycznych barwy  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  oraz obliczona zmiana zabarwienia  $\Delta E$  w kolejnych miesiącach trwania cyklu pomiarowego

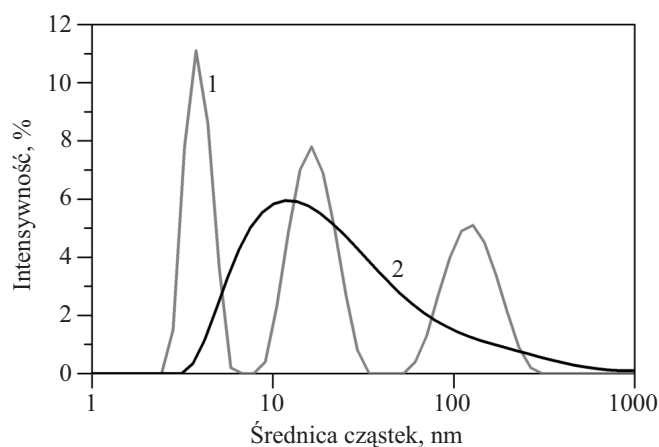
**T a b l e 1.** Chromatic values (color coordinates  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) and the calculated color change  $\Delta E$  in the subsequent months of the measurement cycle

Chromatyczna współrzędna barwy/zmiana zabarwienia	1. tydzień (I)	1. miesiąc (II)	2. miesiąc (III)	3. miesiąc (IV)
$L^*$ (jasność)	21,52	33,69	34,38	33,66
$a^*$ (odcień)	-0,28	-2,91	-2,55	-1,82
$b^*$ (nasycenie)	-0,79	3,16	2,27	0,91
$\Delta E$ (zmiana zabarwienia)	—	II/I 13,06	III/II 1,18	IV/III 1,70
pH	2,1	2,1	2,1	2,1

W kolejnych miesiącach wartości współrzędnych chromatycznych nie ulegają już istotnym zmianom. Wartości parametru jasności utrzymują się na poziomie 33–34 jednostek, odcień zmienia się tylko o 1,09 w kierunku koloru czerwonego, natomiast nasycenie — o 2,25 jednostki w kierunku koloru niebieskiego. Całkowita zmiana barwy  $\Delta E$  po 2 i 3 miesiącach wynosi tylko ok. 1 jednostki, a obliczona różnica barwy mieści się w granicy tolerancji pomiaru i oznacza odchylenie niewidoczne (wg PN-83/H-11073/EN). W czasie 3-miesięcznego cyklu pomiarowego nie zaobserwowano zmian wartości pH (tabela 1).

#### Rozkład wymiarów cząstek

W czasie przechowywania w chłodni wodnej kompozycji PAA/CMS-Na zwiększa się asocjacja makrocząste-



**Rys. 1.** Rozkład wielkości cząstek kompozycji polimerowej PAA/CMS-Na przechowywanej w chłodni: 1 – jeden tydzień, 2 – trzy miesiące

**Fig. 1.** Particle size distribution of polymer composition PAA/CMS-Na stored in a cooling chamber: 1 – one week, 2 – three months

czek spoiwa, w wyniku tworzenia się sieciujących wiązań wodorowych między łańcuchami polimerowymi. Następuje zmiana w rozkładzie wielkości cząstek spoiwa — zanika frakcja o średnicy cząstek 7 nm oraz, częściowo, frakcja o średnicy cząstek 16 nm i 128 nm (rys. 1). Po upływie 3 miesięcy obserwuje się cząstki o wymiarach 3–700 nm. Zanika najmniejsza, stosunkowo wąska frakcja, którą stanowią najprawdopodobniej izolowane łańcuchy PAA. Po 3 miesiącach rozkład wymiarów cząstek jest już bardzo szeroki. Obliczony (za pomocą programu), pozorny średni wymiar wynosi jednak tylko ok. 44 nm.

### Lepkość

Wykreślono krzywe płynięcia i krzywe lepkościowe spoiwa polimerowego w postaci wodnej kompozycji polimerowej PAA/CMS-Na. Do uzyskanych krzywych dopasowano model reologiczny Bingham. W obu przypadkach z pomiarów reologicznych wynika, że badane roztwory koloidalne wykazują cechy charakterystyczne dla cieczy plastycznych z granicą płynięcia podaną w tabeli 2.

**T a b e l a 2.** Parametry reologiczne kompozycji PAA/CMS-Na obliczone na podstawie pomiarów wiskozymetrycznych, z zastosowaniem modelu reologicznego Bingham

**T a b l e 2.** Rheological parameters of PAA/CMS-Na composition calculated from viscometric data using the Bingham rheological model

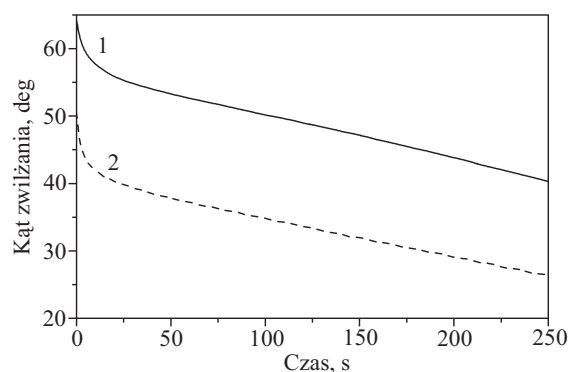
Kompozycja PAA/CMS-Na	Współczynnik dopasowania krzywej ( $r$ )	Lepkość plastyczna $\eta_p, \text{Pa} \cdot \text{s}$	Granica płynięcia $\tau_0, \text{Pa}$
Świeżo sporządzona	0,9993	0,7644	5,453
Po upływie 3 miesięcy	0,9981	0,8017	10,94

W wyniku przechowywania kompozycji polimerowej PAA/CMS-Na w warunkach chłodniczych zwiększyła się jej lepkość plastyczna do 0,8017 Pa · s, przesunęła się też granica płynięcia do wartości 10,940 Pa.

Otrzymane wyniki potwierdzają sformułowane już wnioski, że w kompozycji zachodzi agregacja makrocząsteczek powodująca zmianę rozkładu wymiarów cząstek i lepkości roztworu. Niemniej jednak wzrost lepkości plastycznej o 5 % nie wpływa w istotny sposób na właściwości fizykochemiczne kompozycji.

### Wartość kąta zwilżania

Kąt zwilżania szkła kwarcowego przez kompozycję PAA/CMS-Na, mierzony bezpośrednio po naniesieniu kropli, zmniejsza się bardzo szybko w ciągu pierwszych 10 s (7 deg), a następnie wolniej, prawie liniowo, z szybkością 3–3,5 deg/min (rys. 2). Obserwowane zmniejszanie wartości kąta zwilżania w czasie pierwszych 10 s



**Rys. 2.** Zależność kąta zwilżania szkła kwarcowego kompozycją polimerową PAA/CMS-Na od czasu przechowywania: 1 — jeden tydzień, 2 — trzy miesiące

**Fig. 2.** Influence of storage time on the contact angle of polymer composition PAA/CMS-Na on quartz glass: 1 — one week, 2 — three months

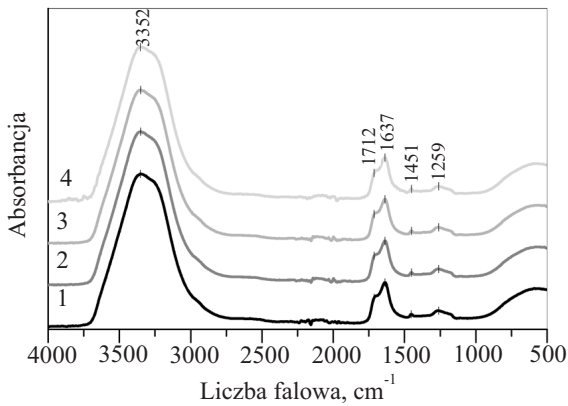
wynika z metastabilności naniesionej kropli, która dąży do stanu równowagi termodynamicznej [23], natomiast dalsze zmiany świadczą o zachodzącym procesie odparowania wody z kompozycji polimerowej.

Po 3 miesiącach przechowywania spoiwa polimerowego, odpowiadająca mu początkowa wartość kąta zwilżania zmniejsza się o 14 deg, w odniesieniu do kąta zwilżania świeżo sporządzonej kompozycji PAA/CMS-Na. Obserwowane zmiany świadczą o wzroście hydrofilowości spoiwa, wpływającym także na lepkość i rozkład wymiarów cząstek. Zmniejszenie wartości kąta zwilżania szkła kwarcowego przez badaną kompozycję prowadzi do lepszego zwilżenia ziaren osnowy piaskowej w masie formierskiej.

### Struktura kompozycji PAA/CMS-Na

Rysunek 3 przedstawia widma IR spoiwa polimerowego, zarejestrowane po tygodniu oraz po upływie 1, 2 i 3 miesięcy od sporządzenia wodnej kompozycji. Nie zaobserwowano zmian kształtu oraz intensywności poszczególnych pasm. Widoczne przesunięcie pasm mieści się w granicach czułości metody ( $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ ).

W zakresie liczb falowych 3700–3000  $\text{cm}^{-1}$  stwierdzono obecność szerokiego pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy hydroksylowej ( $\nu\text{-OH}$ ), związanego także z występującymi w strukturze wiązaniami wodorowymi (O-H...O-H, O-H...O=C). Pasma 1712  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada symetrycznym drganiom rozciągającym grupy karbonylowej ( $\nu_s\text{-C=O}$ ) obecnej w PAA, natomiast pasmo absorpcyjne przy 1637  $\text{cm}^{-1}$  jest związane z asymetrycznymi drganiami  $\nu_{as}\text{-COO}^-$  pochodzącymi od CMS-Na. Pasma 1257  $\text{cm}^{-1}$  jest charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy C-O i deformacyjnych ugrupowania C-O-H. Maksimum przy liczbie falowej 1451  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada symetrycznym drganiom nożycowym ( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub> [24]. Po trzech miesiącach przechowywania w chłodni w widmie badanej kompozycji PAA/CMS-Na



Rys. 3. Widma IR kompozycji polimerowej PAA/CMS-Na przechowywanej w chłodni: 1 – jeden tydzień, 2 – jeden miesiąc, 3 – dwa miesiące, 4 – trzy miesiące

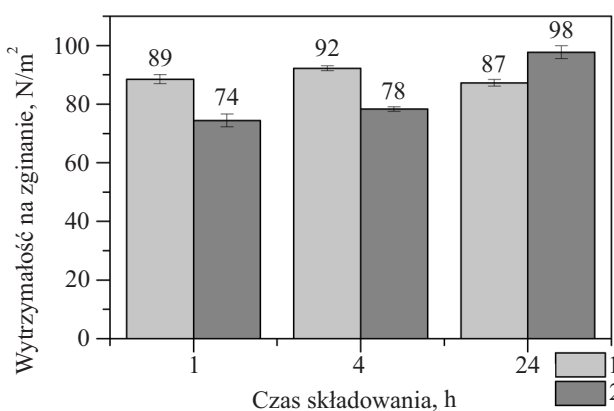
Fig. 3. IR spectra of polymer composition PAA/CMS-Na stored in a cooling chamber for: 1 – one week, 2 – one month, 3 – two months, 4 – three months

nie zaobserwowano zmian świadczących o modyfikacji jej struktury.

#### Wybrane właściwości wytrzymałościowe

Ocenie wytrzymałości na zginanie ( $R_g^u$ ) poddano przygotowane próbki mas formierskich, wiązanych przechowywanym w chłodni spoiwem polimerowym w postaci wodnej kompozycji polimerowej PAA/CMS-Na. Badania wykonano na próbkach mas sporządzonych po tygodniu oraz po upływie 3 miesięcy przechowywania spoiwa.

Stwierdzono, że właściwości wytrzymałościowe tak przygotowanej masy formierskiej utrzymują się na stałym poziomie (rys. 4). Obserwowane niewielkie różnice wartości  $R_g^u$  świadczą o tym, że podczas przechowywa-



Rys. 4. Zależność wytrzymałości na zginanie od czasu składowania mas formierskich wiązanych kompozycją PAA/CMS-Na przechowywaną w chłodni: 1 – jeden tydzień, 2 – trzy miesiące

Fig. 4. Dependence of the bending strength of foundry sands bonded with polymer composition PAA/CMS-Na on the storage time: 1 – one week, 2 – three months

nia kompozycja polimerowa PAA/CMS-Na nie traci zdolności do wiązania ziaren osnowy, co ma istotne znaczenie w technologii mas formierskich. Wytrzymałość na zginanie próbki masy formierskiej przygotowanej z udziałem spoiwa przechowywanego w ciągu 3 miesięcy, utwardzonej i składowanej przez 24 h, w niewielkim stopniu zwiększyła się w porównaniu z  $R_g^u$  próbki odniesienia (sporządzonej z udziałem spoiwa po pierwszym tygodniu przechowywania).

Uzyskane wartości  $R_g^u$  próbek mas formierskich wiązanych spoiwem w postaci wodnej kompozycji polimerowej PAA/CMS-Na są zbliżone do wartości  $R_g^u$  odpowiadających stosowanym w odlewnictwie masom ze szkłem wodnym, bądź masom utwardzanym żywicą rezolową (Carbophen, firmy HA) [25].

#### PODSUMOWANIE

Spoivo polimerowe do mas formierskich, sporządzone w postaci wodnej kompozycji poli(kwasu akrylowego) i soli sodowej karboksymetyloskrobi, w ciągu 3 miesięcy przechowywania w chłodni zachowuje swoje właściwości.

W przyjętym okresie cyklu pomiarowego nie zmieniła się budowa makrocząstek składników kompozycji, natomiast w niewielkim stopniu zmieniły się: barwa, wymiary cząstek oraz lepkość roztworu, a także wartości kąta zwilżania szkła kwarcowego badaną kompozycją, jak również wytrzymałość na zginanie mas formierskich z jej udziałem. Obserwowane niewielkie zmiany świadczą o lepszej zdolności spoiwa polimerowego przechowywanego przez 3 miesiące do zwilżania ziaren osnowy piaskowej masy formierskiej.

#### LITERATURA

- [1] Lewandowski J.L.: „Tworzywa na formy odlewnicze”, WN AKAPIT, Warszawa 1997.
- [2] Burian A., Kristek J.: *Slevarenstvi* **1988**, XXXVI (10), 408.
- [3] Bortel E.: *Environ. Prot. Eng.* **1999**, 3, 91.
- [4] „Fourth report of Institute working group T30”, *The Foundryman* **1995**, 8, 269.
- [5] Nicholas K.E.L.: *Slevarenstvi* **1988**, XXXVI (6), 240.
- [6] Grabowska B., Holtzer M.: *Polimery* **2008**, 53, 531.
- [7] Grabowska B., Holtzer M.: *Polimery* **2007**, 52, 841.
- [8] Atanda P.O., Olorunniwo O.E., Alonge K., Oluwole O.O.: *Int. J. Mater. Chem.* **2012**, 2 (4), 132.
- [9] Burian A.: *Slevarenstvi* **2009**, LVII (1–2), 6.
- [10] Shehu T., Bhatti R.S.: *World Appl. Sci. J.* **2012**, 16, 858.
- [11] Patterson M., Thiel J.: *Foundry Manage. Technol.* **2010**, 6, 14.
- [12] Patterson M., Thiel J.: *Trans. Am. Foundry Soc.* **2011**, 119, 331.
- [13] Eastman J.: *Mod. Cast.* **2000**, 10, 32.
- [14] Eastman J. i in.: *Foundry Manag. Technol.* **2002**, 130, 36.
- [15] Zhou X., Jinzong Yang J., Sua D., Qu G.: *J. Mater. Proc. Technol.* **2009**, 209, 5394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatproc.2009.04.010>

- [16] Zhou X., Yang J., Qian F., Qu G.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 2893.
- [17] Grabowska B., Bulwan M., Zapotoczny Sz., Grabowski G.: *Polimery* **2012**, 57, 529. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.529>
- [18] Grabowska B.: *Polimery* **2009**, 54, 507.
- [19] Grabowska B., Holtzer M., Dańko R. i in.: *Metalurgija* **2013**, 52 (1), 47.
- [20] Grabowska B., Szucki M., Suchy J.S., Eichholz S., Hodor K.: *Polimery* **2013**, 58, 39. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.039>
- [21] Olejnik E., Janas A., Grabowska B., Kawalec M.: *Metalurgija* **2012**, 51 (4), 406.
- [22] [http://archiwum.swiatdruku.eu/archiwum/2000\\_09/01.htm](http://archiwum.swiatdruku.eu/archiwum/2000_09/01.htm) (data dostępu 24.03.2014).
- [23] Żenkiewicz M.: „Modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- [24] Vermöhlen K., Lewandowski H., Narres H.D., Koglin E.: *Colloids Surf., A* **2000**, 170, 181. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00408-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00408-8)
- [25] Katalog wybranych materiałów rdzeniowych, formierskich i pomocniczych, Hüttenes Albertus 2011.

Otrzymano 2 IV 2014 r.



INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH i BARWNIKÓW  
w TORUNIU

ODDZIAŁ FARB i TWORZYW w GLIWICACH

zaprasza do udziału

w XI Międzynarodowej Konferencji

**ADVANCES IN PLASTICS TECHNOLOGY**

(POSTĘPY W TECHNOLOGII TWORZYW POLIMEROWYCH)



Sosnowiec, 13– 15 października 2015 r.

**Tematyka konferencji:**

- **Nowości w zakresie bazy surowcowej dla tworzyw:** materiały polimerowe (żywice, mieszanki do formowania, polimery biodegradowalne, nanopolimery), kompozyty i nanokompozyty polimerowe, pigmenty i barwniki, koncentraty polimerowe, napełniacze i dodatki wzmacniające, środki pomocnicze i modyfikatory
- **Osiągnięcia w zakresie przetwórstwa tworzyw i ich stosowania**
- **Nowoczesne rozwiązania dotyczące maszyn i oprzyrządowania w przetwórstwie tworzyw**
- **Ochrona środowiska naturalnego, recykling, regulacje prawne**
- **Zagadnienia badawcze i rozwojowe oraz kontrolno-pomiarowe**
- **Trendy rynkowe**

Językiem konferencji będzie język angielski i polski z symultanicznym tłumaczeniem.

Opłata konferencyjna dla osoby wygłaszającej referat lub prezentującej plakat wynosi **300 euro** (brutto).

Tytuł referatu lub plakatu wraz z jego skrótem oraz biografią osoby prezentującej powinny być dostarczone **do 30 maja 2015 r.**, natomiast tekst referatu **do 31 sierpnia 2015 r.** na poniżej podany adres.

Jest możliwość promocji firmy w formie wkładki reklamowej do materiałów konferencyjnych, plakatu lub stanowiska promocyjnego.

**Informacje o konferencji** – Instytut Inżynierii Materiałów Polymerowych i Barwników Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach, mgr inż. Anna Pajak, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice, tel. +48 (32) 231 9043; fax: +48 (32) 231 2674; e-mail: a.pajak@impib.pl

[www.impib.pl](http://www.impib.pl)