



Stanisław M. DOBOSZ¹, Katarzyna MAJOR-GABRYŚ

BIOPOLIMERY JAKO SPOIWA MAS FORMIERSKICH IV GENERACJI

WPROWADZENIE

Znany w literaturze podział mas formierskich zaproponowany przez D. Boenisch [1], dzieli masy na trzy generacje w zależności od rodzaju materiału wiążącego:

- generacja I — masy, w których materiałem wiążącym są lepiszcza,
- generacja II — masy, w których materiałem wiążącym są spoiwa,
- generacja III — masy bez materiałów wiążących, zwane też masami wiązаныmi

czynnikami fizycznymi.

P. Jelinek [2] uzupełnił ten podział o masy:

- generacji IV — masy wiązane czynnikami biotechnologicznymi.

Te właśnie masy są obiektem wstępnych badań zamieszczonych w pracy. Spoiwem wiążącym w tych masach są biopolimery. Stosowane do tej pory spoiwa organiczne, na bazie żywic syntetycznych charakteryzują się dobrymi właściwościami technologicznymi, powodują dużą emisję szkodliwych substancji, dlatego też badania naukowe dążą do stopniowego zastępowania spoiw, otrzymywanych z surowców petrochemicznych biopolimerami, pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Dlatego też prowadzone są prace badawcze dotyczące doboru takiego spoiwa organicznego, które spełniałoby wymagania stawiane mu przez przemysł odlewniczy, a równocześnie nie stwarzało zagrożenia dla środowiska naturalnego i środowiska pracy. Biopolimery stanowiące odtwarzalne polimery naturalne, charakteryzujące się wieloma pożądanymi właściwościami fizykochemicznymi, w tym biodegradowalnością stanowią coraz ciekawszy surowiec przetwórczy skierowany do różnych zastosowań przemysłowych. W tym także jako przyjazne dla środowiska środki wiążące w odlewniczych masach formierskich [3].

1. WSTĘP

W latach 90-tych został opracowany przez Firmę General Motors Corp. nowy system wiązania oparty o kompozycję proteinową GMBOND [4]. Surowce wchodzące w skład spoiwa na bazie protein pochodzą z odnawialnych źródeł naturalnych i stanowią mieszaninę łańcuchów polipeptydowych, nie stwarzając zagrożenia dla środowiska. Spoiwo to jest dobrze rozpuszczalne w wodzie, a proces wiązania zachodzi podczas dehydratacji wilgotnej masy.

¹ Prof. zw. dr hab. inż. Stanisław M. DOBOSZ,

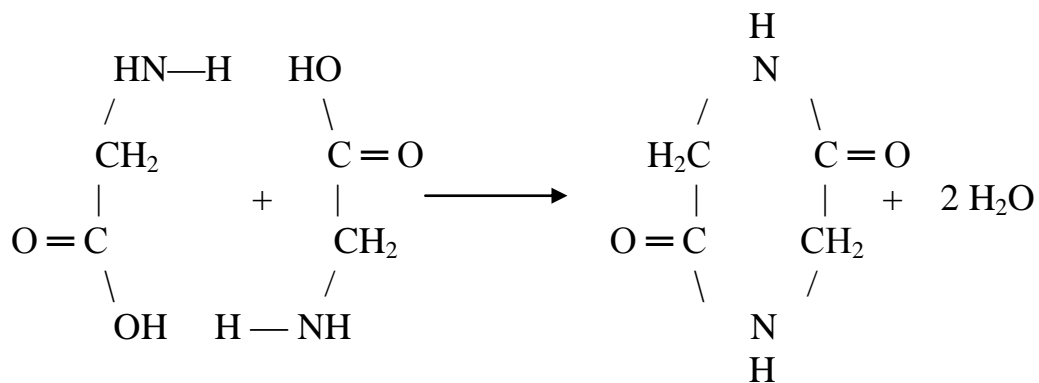
- Katedra Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych, Wydział Odlewnictwa AGH

Dr inż. Katarzyna MAJOR-GABRYŚ,

- Katedra Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych, Wydział Odlewnictwa AGH

Proces odwrotny - hydratacji może prowadzić do częściowego odzyskiwania spoiwa. Po przeprowadzeniu prób technologicznych z użyciem spoiwa proteinowego stwierdzono, że otrzymane odlewy spełniają stawiane im wymagania: wysoką dokładność wymiarową, brak deformacji termoplastycznych, doskonałą jakość powierzchni odlewu pomimo obniżenia o 45% zawartości spoiwa w stosunku do proponowanych rdzeni w technologii hot-box ze spoiwem na bazie żywic furfurylowych. Rodzaj, temperatura oraz wilgotność osnowy nie mają wpływu na właściwości fizykochemiczne i technologiczne masy odlewniczej. Spoiwo zostało wprowadzone do odlewnictwa w 1996 roku.

Dodatkowymi wymogami nowych technologii jest otrzymanie dobrej wybijalności masy i jej dużej zdolności do regeneracji, przy zapewnieniu wystarczających właściwości mechanicznych. Bazą do otrzymania takich spoiw są proteiny. Są one rozpuszczalne w wodzie, a proces utwardzania masy zachodzi w stosunkowo niskich temperaturach, bo w zakresie 70÷120°C. Sposób utwardzania może być przeprowadzony przez przedmuchiwanie rdzennicy gorącym powietrzem, w gorącej rdzennicy czy utwardzaniem mikrofalowym. Proces utwardzania można zapisać równaniem:



Masa o zawartości spoiwa 0,5÷1 części wagowej, osiąga wytrzymałość na zginanie w granicach 3÷6 MPa. Technologia ta stosowana jest głównie w odlewnictwie stopów aluminium.

Zespół pod nadzorem K. Rusina [5], testował możliwość zastosowania spoiw biogenicznych opartych na proteinach pochodzących z pozostałości z produkcji przemysłu farmaceutycznego. Były to rozpuszczalne w ciepłej wodzie nietoksyczne polimery zawierające różne rodzaje molekuł polipeptydów o długich łańcuchach aminokwasów. Do tego roztworu dodawano piasek kwarcowy. Tak sporządzona masa była zagęszczana w rdzennicy a następnie suszona w suszarce w temperaturze 70°C przez 2h. Po ochłodzeniu kształtki przetrzymywano w ekzykatorze. Spoiwo to było dodawane do masy w ilości 0,25÷2%. Mieszanka z tych substancji biopolimerowych może być wcześniej przygotowana i wysuszona w celu późniejszego zastosowania. Niska zawartość wody, poniżej 4%, pozwalana na szybki proces suszenia rdzeni, a masa nie wymaga stosowania rozpuszczalników organicznych.

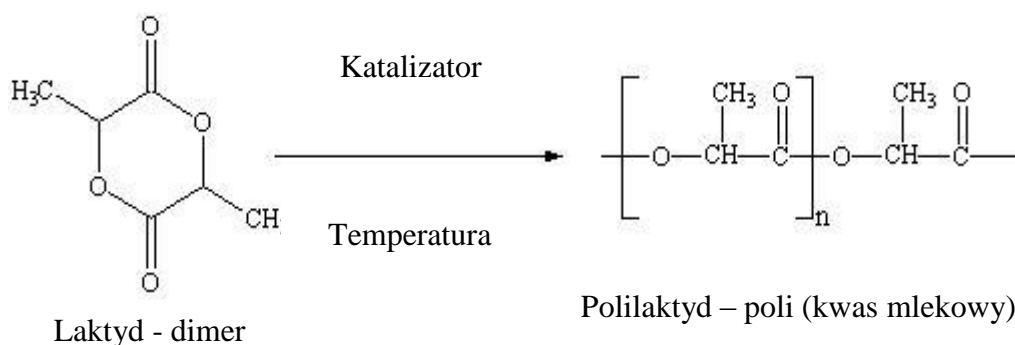
W tym procesie nie zachodzą reakcje chemiczne, a tylko dehydratacja w czasie procesu ogrzewania. Zalecane jest stosowanie piasku o zaokrąglonych ziarnach. Wytrzymałość na rozciąganie masy zależy od ilości spoiwa w masie i może być kontrolowana w wymaganym zakresie około 1 MPa. Powierzchnia próbek masy wykazuje dobrą jakość i jest odporna na ścieranie. Dobra dezintegracja termiczna proteinowego spoiwa stwarza warunki do łatwego recyklingu materiału formierskiego wraz z wykorzystaniem nieużytych resztek mas dzięki dobrej rozpuszczalności spoiw w wodzie. Tak przygotowana masa nadaje się na lekkie odlewy na bazie aluminium.

2. BADANIA WŁASNE

2.1. Materiały użyte do badań

W wyniku poszukiwań pozyskano następujące materiały, które posłużyły do wykonania badań [6-10]:

PLA - polilaktyd, polikwas mlekowy, (z ang. polylactic acid, polylactide), jest biodegradowalnym termoplastycznym poliestrem, wytwarzanym z surowców odnawialnych takich jak np.: mączka kukurydziana. Największym producentem polilaktydu na świecie jest firma Nature Works LLC z USA. W Europie PLA produkuje firma PURAC. Przezroczysty PLA można porównać do termoplastycznych tworzyw konwencjonalnych nie tylko dzięki jego właściwościom, lecz także dzięki temu, że może być przerabiany na typowych urządzeniach do przetwórstwa tworzyw bez ich dodatkowych ulepszeń. Najczęściej spotykany jest w formie granulatów, takim również dysponowaliśmy przy wykonywaniu naszych badań. Jedną z metod produkcji polikwasu mlekowego jest reakcja polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ring opening polymerization, skrót ROP). W procesie fermentacji surowców roślinnych powstaje kwas mlekowy, który jest najpierw oligomeryzowany w reakcji polikondensacji a następnie w reakcji dehydratacji powstaje cykliczny dimer, który jest polimeryzowany w reakcji ROP. Polimeryzacja z otwarciem pierścienia może być prowadzona w roztworze, w masie, w stopie i suspensji, mechanizm tej reakcji polimeryzacji może być kationowy, anionowy, koordynacyjny lub rodnikowy.



Rys. 1. Reakcja polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu [5].

Temperatura topnienia PLA wynosi generalnie 150÷180°C, jest uzależniona od stopnia krystaliczności polimeru, od tego także uzależniona jest szybkość biodegradacji PLA.

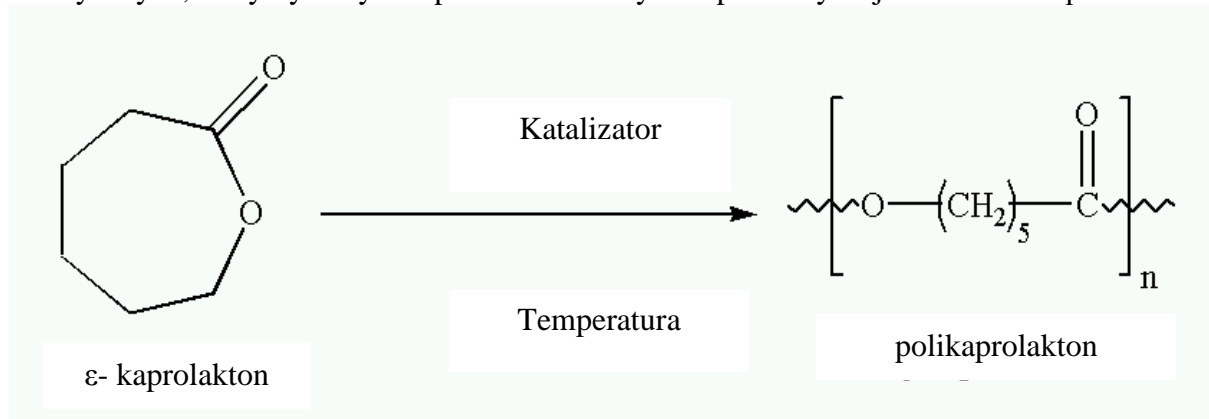
PLA1 - modyfikowany (BIOPLAST GS 2189) – wolny od plastyfikatorów termoplastyczny materiał udostępniony przez firmę Biotec, w postaci granulek cylindrycznych. Produkty wykonane z BIOPLAST GS 2189 są całkowicie biodegradowalne i w zależności od ich grubości nadające się do kompostowania. Materiał jest zarejestrowany przez DIN jako biodegradowalny (w odniesieniu do DIN EN 13432) i nie toksyczny dla procesu kompostowania.

Zastosowanie:

- produkty o krótkiej żywotności,
- formowane termicznie produkty,
- produkty odlewane przez wtrysk,
- produkty rolne,
- opakowania.

Całkowita biodegradowalność i późniejsze funkcjonalne własności umożliwiają „przetwornikowi” na postęp w obszarach produkcji, które nie mogłyby zostać osiągnięte z tradycyjnymi termoplastycznymi materiałami.

PCL – polikaprolakton, polimer biodegradowalny, należący do grupy poliestrów alifatycznych, otrzymywany z kaprolaktonu w wyniku polimeryzacji z otwarciem pierścienia:



Rys. 2. Synteza polikaprolaktonu [9].

Jest to liniowy, wysoko krystaliczny poliester o niskiej temperaturze topnienia 60°C oraz o temperaturze zeszklenia - 60°C. Jest syntetycznym polimerem biodegradowalnym. Polimer ten łatwo miesza się z wieloma innymi polimerami i dlatego jest stosowany jako plastyfikator zwiększający elastyczność tworzyw sztucznych oraz ich biodegradowalność. Jest także używany w połączeniu ze skrobią do wyrobu utwardzalnego tworzywa, z którego produkowane są jednorazowe talerze czy kubki, które można utylizować przez kompostowanie. PCL znalazł wiele zastosowań biomedycznych. Dzięki temu, że w organizmie człowieka ulega on stopniowemu, powolnemu rozkładowi na skutek hydrolizy wiązań estrowych, który trwa około 2 lat, jest on stosowany do produkcji implantów oraz "samoznikających" nici chirurgicznych. Gdy istnieje taka potrzeba jego czas biodegradacji w organizmie można przyspieszać poprzez stosowanie jego kopolimerów polilaktydowych [9].

PGLA – poliglikolidolaktyd, naturalny i syntetyczny biopolimer.

Rozcieńczalnik - dichlorekmetylenu CH₂Cl₂ - organiczny związek chemiczny z grupy halogenków alkilu; chlorowa pochodna metanu. W temperaturze pokojowej, przy ciśnieniu atmosferycznym, jest bezbarwną, szybko parującą cieczą. Posiada charakterystyczny, słodkawy zapach.

2.2. Opis eksperymentów

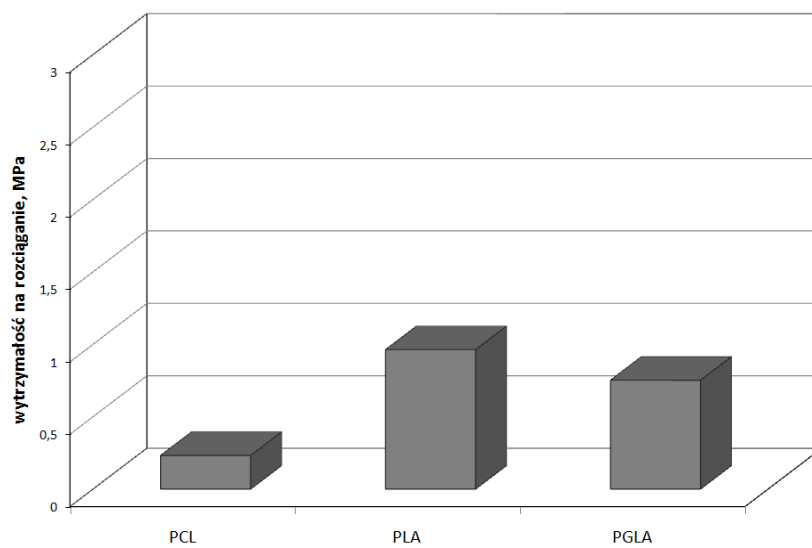
Badaniom poddano masy o następującym składzie:

Piasek kwarcowy	100 cz.wag.
PCL, PLA, PGLA	1,67 cz.wag.
PLA1	1,5 – 5 cz.wag.
CH ₂ Cl ₂	do całkowitego rozpuszczenia biopolimeru.

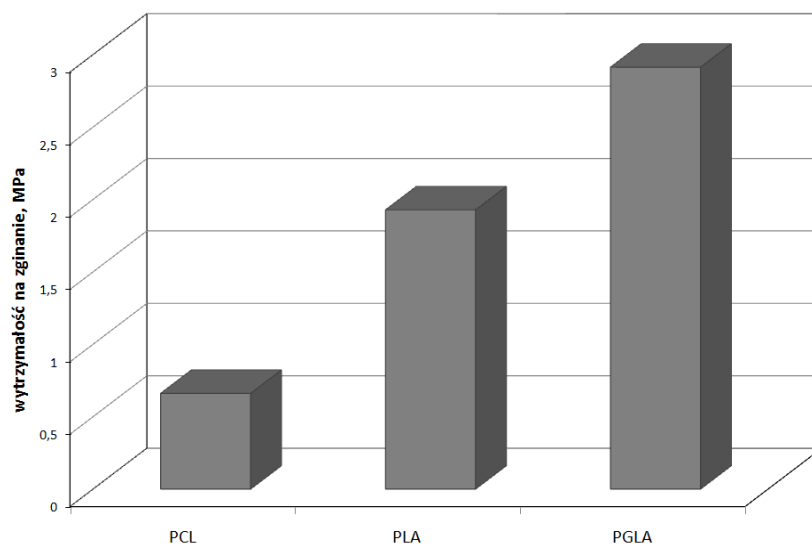
Ze względu na niską temperaturę parowania rozpuszczalnika, masę mieszano ręcznie. Zagęszczanie kształtek następowało przez ręczne prasowanie. Badania wytrzymałości mas prowadzono po ich całkowitym utwardzeniu (odparowaniu rozpuszczalnika).

Na rysunkach 3-6 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań wytrzymałości na rozciąganie i zginanie sporządzonych mas.

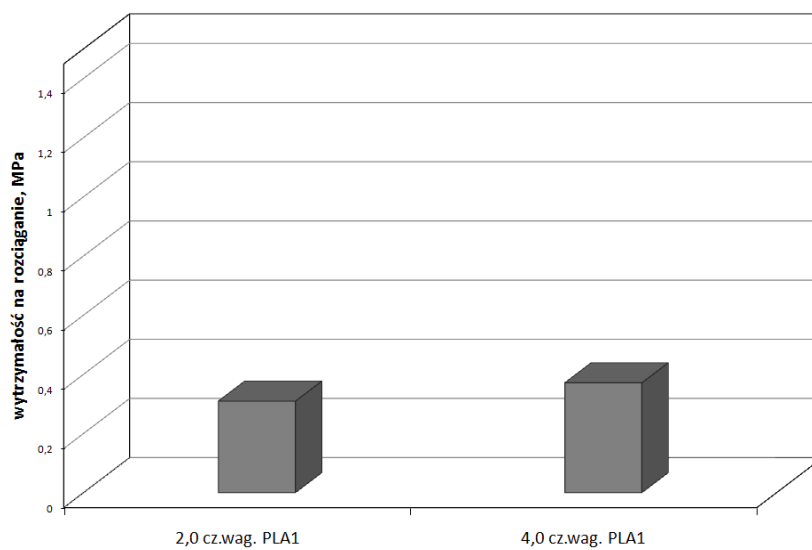
Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono porównanie właściwości wytrzymałościowych mas, w których jako spoiwo zastosowano materiały biodegradowalne: syntetyczny biopolimer PCL oraz naturalne biopolimery PLA i PGLA. Na wykresach widać, że masy z biopolimerami naturalnymi (PLA, PGLA) charakteryzują się wyższą wytrzymałością zarówno na zginanie jak i na rozciąganie od masy z syntetycznym PCL. Uzyskane wytrzymałości dla mas z PLA i PGLA są wystarczające z punktu widzenia mas formierskich.



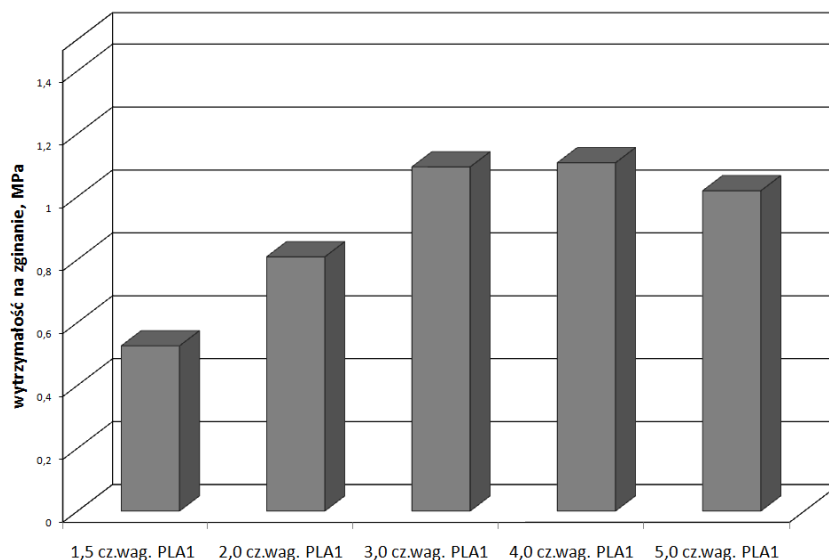
Rys. 3. Porównanie wytrzymałości na rozciąganie mas z PCL, PLA i PGLA jako spoiwem.



Rys. 4. Porównanie wytrzymałości na zginanie mas z PCL, PLA i PGLA jako spoiwem.



Rys. 5. Wpływ ilości PLA1 jako spoiwa na wytrzymałość na rozciąganie masy formierskiej.



Rys. 6. Wpływ ilości PLA1 jako spoiwa na wytrzymałość na zginanie masy formierskiej.

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono wpływ ilości stosowanego jako spoiwo materiału PLA1 na wytrzymałość na zginanie i rozciąganie mas formierskich. Badania wykazały, że dodatek materiału wiążącego powyżej 3,0 cz.wag. nie powoduje wzrostu wytrzymałości masy. Ponadto uzyskane wyniki są niższe od wyników uzyskanych dla mas z dodatkiem niemodyfikowanego PLA.

3. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone wstępne badania właściwości wytrzymałościowych sypkich mas samoutwardzalnych ze spoiwami biopolimerowymi wykazują przydatność tych tworzyw jako spoiw do mas formierskich. Celowym staje się zatem kontynuowanie tych badań tak w zakresie właściwości technologicznych, procesów degradacji biopolimerów w kontekście regeneracji, a także optymalizacji składów.

Literatura

- [1] Dobosz St.M. : Woda w masach formierskich i rdzeniowych, Kraków, 2006.
- [2] Jelínek P.: Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí, Ostrava, 2004.
- [3] Tackes R.: Core Binders: A Look into the Future. Modern Casting, 2001. s. 24-27.
- [4] Eastman J.: Protein – based binder updale: Performance put to the Test. Modern Casting, 2000, s. 32 – 34.
- [5] Kramářová D., Brandštetr J., Rusín K., Henzlová P. : Biogenní polymerní materiály jako pojiva slévárenských forem a jader, Slévárenství 2003, Roc. 60, cis. 2-3, s.71-73.
- [6] Pielichowski J., Puszyński A.: Chemia polimerów, Kraków, 2004.
- [7] Błędzki A.K.: Praca zbiorowa, Recykling materiałów polimerowych, Warszawa
- [8] Połowiński S.: Chemia fizyczna polimerów, Łódź, 1994.2000, s. 32 – 34.
- [9] Middleton, J., Tipton A.: Synthetic biodegradable polymers as medical devices. Medical Plastics and Biomaterials Magazine, 1998.
- [10] Technical information, test product – Bioplast GS 2189.

Praca finansowana z funduszy MNiSzW w ramach projektu badawczego nr NN 508 391 435