

KOMPOZYCJE BIOPOLIMEROWE Z UDZIAŁEM POLISACHARYDÓW JAKO SPOIWA ODLEWNICZE

1. WPROWADZENIE

Mieszanki polimerów syntetycznych z naturalnymi znajdują różnorodne zastosowania ze względu na zwiększoną ich podatność na biodegradację, jak i na ich wyjątkowe cechy (zwłaszcza moduł sprężystości), co prowadzi w konsekwencji do obniżenia ceny uzyskiwanego kompozytu w porównaniu z wyjściowymi składnikami [1]. Biorąc pod uwagę dane literaturowe oraz światowy kierunek badań nad spoiwami odlewniczymi Pracownia Ochrony Środowiska Katedry Inżynierii Procesów Odlewniczych Wydziału Odlewnictwa AGH od kilku lat zajmuje się wykorzystaniem polimerów jako ekologicznych spoiw do mas odlewniczych [2-4]. Zespół Pracowni opracował, jako ekologicznie alternatywne dla innych spoiw organicznych, ekologiczne spoiwo poliakrylanowe oraz jego sposób utwardzania (zgłoszenie patentowe nr P-378 512, 2005). Obecnie w Pracowni prowadzone są badania nad opracowaniem nowych biopolimerowych spoiw odlewniczych [5-10]. Spoiwa te stanowią kompozycje polimerowe złożone z polimerów naturalnych z grupy polisacharydów oraz polimerów syntetycznych z grupy poliakrylanów. W artykule przedstawiono wybrane zagadnienia badawcze związane z projektowaniem nowych ekologicznych spoiw odlewniczych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 Materiały

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano następujące materiały:

- polimery akrylowe, firmy BASF;

¹ dr, Pracownia Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, Wydział Odlewnictwa, AGH

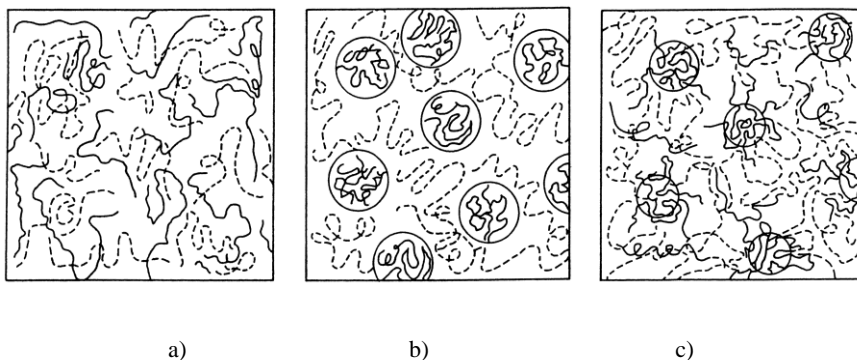
- skrobia modyfikowana, firmy Xenon;
- dekstryna, firmy Fluka.

2.2 Aparatura

- reaktor mikrofalowy „RM 2001 Pc” firmy Plazmatronika. Urządzenie mikrofalowe było wyposażone w elektroniczny system regulacji temperatury wewnątrz reaktora oraz czasu i mocy działania mikrofal. Próbkę została poddana działaniu mikrofal o mocy 800 W przy zachowaniu stałego czasu napromieniania 60 s, a temperatura wewnątrz urządzenia podczas napromieniowania wynosiła ok. 150°C.
- spektrometr typu Digilab Excalibur FTS 3000 Mx z detektorem DTGS, chłodzonym elektrycznie. Spektrometr jest wyposażony w przystawki: ATR z kryształem ZnSe do wielokrotnego odbicia oraz w przystawkę transmisyjną.

2.3 Sporządzenie termodynamiczne stabilnych kompozycji bio-polimerowych

Termodynamicznym warunkiem rozpuszczalności, jak też mieszalności polimerów ze sobą, jest ujemna wartość energii swobodnej Gibbsa rozpuszczania/mieszania, ΔG , określona równaniem: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, przy czym $\Delta G < 0$, gdzie: ΔH – zmiana entalpii mieszania/rozpuszczania, ΔS – zmiana entropii mieszania/rozpuszczania, T – temperatura mieszania/rozpuszczania. W przypadku procesu mieszania polimerów, na ogół istnieje mieszalność częściowa, a przyczyną tego zjawiska jest niezdolność kłębków polimerowych do przenikania jeden w drugi (rys. 1), przy czym im większa jest masa molowa obu polimerów tym trudniejsza jest ich mieszalność, jak też ich rozpuszczalność w rozpuszczalniku [11, 12].

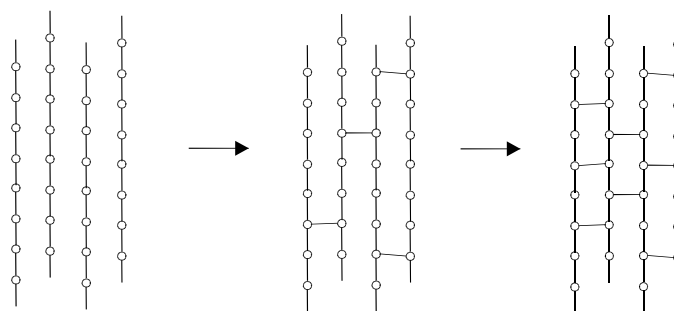


Rys. 1 Model mieszaniny dwóch polimerów A (---) i B (—): a) mieszalnych ze sobą, b) niemieszalnych, c) mieszalnych częściowo [11].

Mieszanki dwóch polimerów w roztworze mogą tworzyć skomplikowane układy jedno- lub wielofazowe w zależności od budowy polimerów, stężenia oraz temperatury. W tym złożonym przypadku istnieją dwie wartości temperatury rozpuszczalności (górną i dolną krytyczną temperaturę rozpuszczalności), które przedstawione w funkcji składu w postaci wykresów fazowych mogą dać szereg informacji na temat możliwości tworzenia roztworów jednorodnych jako układów stabilnych [11, 13]. Biorąc pod uwagę wyżej wymienione zależności sporządzono kompozycje biopolimerowe złożone z polimerów syntetycznych z grupy polimerów akrylowych i biopolimerów z grupy polisacharydów. Skład kompozycji opracowano uwzględniając właściwości fizykochemiczne samych składników polimerowych (masa cząsteczkowa, polarność, lepkość, pH, stężenie), jak też ich powinowactwo do wody. Po wymieszaniu składników otrzymano mieszaniny, przy czym część z nich stanowiła termodynamicznie stabilne mieszaniny jednorodne (homogeniczne kompozycje biopolimerowe) [9], które następnie były przedmiotem dalszych badań.

2.4 Opracowanie sposobu sieciowania

sieciowanie należy do reakcji, które prowadzą do powstania sieci przestrzennej, zmniejszającej ruchliwość łańcuchów polimerowych i uniemożliwiającej przesuwanie się ich względem siebie (rys. 2). Utworzenie sieci przestrzennej może nastąpić między innymi przy zastosowaniu substancji sieciującej (sieciowanie chemiczne), bądź w wyniku zastosowania czynnika fizycznego (sieciowanie fizyczne).



Rys. 2 Sieciowanie układu makrocząsteczek łańcuchowych [12]

Istnieje wiele możliwości i modyfikacji procesu sieciowania polimerów akrylowych ze względu na obecność reaktywnych grup karboksylowych, co w konsekwencji może prowadzić do otrzymania nowych usieciowanych struktur [11-14].

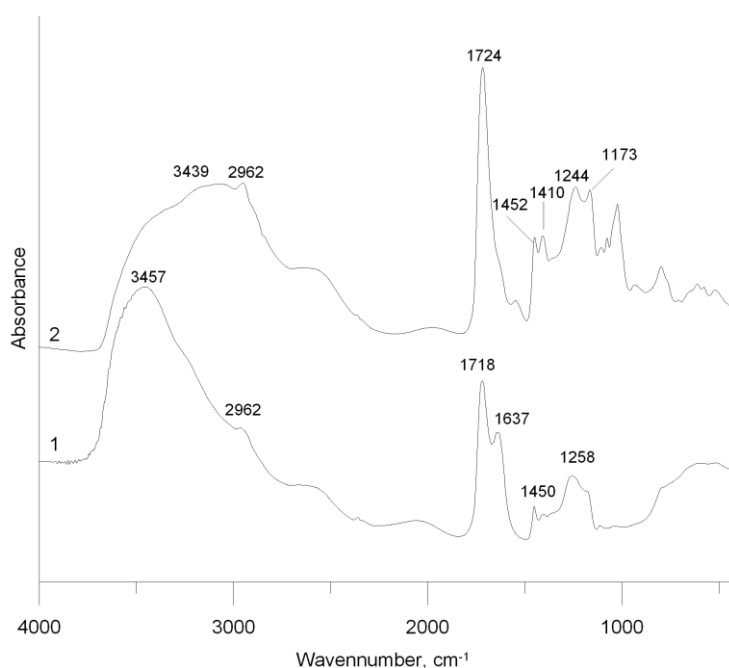
W badaniach opracowano i zastosowano kilka metod sieciowania sporządzonych kompozycji biopolimerowych. Prowadzono procesy sieciowania na drodze chemicznej stosując substancję sieciującą z grupy aldehydów oraz procesy sieciowania stosując czynniki

fizyczny, tj. promieniowanie elektromagnetyczne (mikrofale, UV). Po usieciowaniu próbek kompozycji biopolimerowych przeprowadzono ich badania strukturalne metodą FTIR. Celem badań spektroskopowych FTIR było poznanie zjawisk zachodzących podczas procesu wiązania (sieciowania) samych kompozycji biopolimerowych, co ma istotne znaczenie w odniesieniu do układów bardziej złożonych (mas odlewniczych).

2.5 Badania spektroskopowe w podczerwieni FTIR

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe widma FTIR dla kompozycji biopolimerowej z udziałem poli(kwasu akrylowego) i modyfikowanej skrobi przed i po usieciowaniu promieniowaniem mikrofalowym.

Działanie mikrofal wywołuje istotne zmiany w strukturze kompozycji biopolimerowych, co uwidacznia się w zmianie intensywności i w położeniu charakterystycznych pasm.

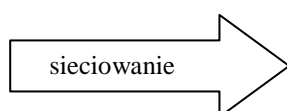


Rys. 3 Widma FTIR kompozycji bio-polimerowej z udziałem poli(kwasu akrylowego) i modyfikowanej skrobi: 1 – kompozycja bio-polimerowa, 2 – kompozycja bio-polimerowa po oddziaływaniu mikrofal.

Pasma absorpcyjne w zakresie liczb falowych 1718 cm⁻¹ i 1637 cm⁻¹ (widmo 1) odpowiadające drganiom C=O i C-O-H ulegają zanikowi z utworzeniem nowego pasma w rejonie 1724 cm⁻¹ (widmo 2), co świadczy o pełnym udziale w reakcji sieciowania grup karbonylowych i hydroksyloowych. Zmiany te mogą być wynikiem nałożenia się drgań

związanych z powstawaniem podczas reakcji sieciowania nowych wiązań z udziałem grupy karbonylanowej C=O (typu bezwodnikowego). Ponadto można zaobserwować przesunięcie pasma 1258 cm^{-1} (widmo 1) w kierunku niższych liczb falowych 1244 cm^{-1} (widmo 2).

Usieciowanie kompozycji biopolimerowej jest konsekwencją tworzenia się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych oraz powstawania nowych wiązań w obrębie grupy karbonylowej, czy też karboksylanowej jak również hydroksylowej:



W celu potwierdzenia możliwości wykorzystania otrzymanych kompozycji polimerowych jako spoiw, sporządzono z ich udziałem odpowiednie masy odlewnicze, które utwardzono mikrofalami. Masy te poddano badaniom wytrzymałościowym na ściskanie R_c'' [7].

3. Podsumowanie

W pracy wykazano, że istnieje możliwość sporządzania termodynamicznie stabilnych kompozycji polimerowych opartych na polimerach syntetycznych i naturalnych na przykładzie kompozycji biopolimerowej z udziałem poli(kwasu akrylowego) i modyfikowanej skrobi. Przedstawiono możliwość usieciowania opracowanej kompozycji biopolimerowej za pomocą promieniowania mikrofalowego oraz omówiono zmiany strukturalne jakie zachodzą pod wpływem działania mikrofal.

Literatura

- [1] Chanda M., Roy S. K.: Industrial Polymers, Specialty Polymers and Their Applications, CRC Press, (2009);
- [2] Grabowska B., Holtzer M.: Acta Metallurgica Slovaca, 3/2001, (1/2), rocznik 7, s. 56;
- [3] Grabowska B. Holtzer M., Dańko R., Bilka M.: Przegląd Odlewnictwa, 2006, vol. 56 nr 10–11 s. 578–583.
- [4] Grabowska B., Holtzer M.: Polimery, 2007, vol. 52, nr 11/12, s. 841-847.
- [5] Grabowska B., Holtzer M.: Przegląd Odlewnictwa, 2008, vol. 58, nr 4, s. 212-215.
- [6] Grabowska B., Holtzer M.: Polimery, 2008, vol. 53, nr 7/8, s. 531-537.

- [7] Grabowska B.: Polimery, 2009, vol. **54**, nr 7/8, s. 507-513.
- [8] Grabowska B.: Archives of Foundry Engineering, 2009 vol. 9 iss. 1 s. 41–44.
- [9] Grabowska B.: Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji (w druku),
- [10] Grabowska B.: Materiały Konferencyjne, 52. Zjazd PTChem i SITPCChem : Łódź, 12–16 września 2009 :s. 128.
- [11] Rabek J. F.: Współczesna wiedza o polimerach, PWN, Warszawa (2008).
- [12] Floriańczyk Z., Penczek St.: Chemia polimerów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (1995).
- [13] Belgacem M. N., Gandini A.: Monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier (2008).
- [14] Kaczmarek H., Ołdak D., Szalla A.: J. Appl. Polym.Sci. 86, 3725 (2002).

Publikacja finansowana w ramach projektu badawczego nr N N 507 326 836 (2009-2011).