

STABILNOŚĆ TERMICZNA SPOIW POLIAKRYLANOWYCH NA PRZYKŁADZIE SOLI SODOWEJ KOPOLIMERU KWAS MALEINOWY-KWAS AKRYLOWY

1. WPROWADZENIE

Analiza termiczna stała się podstawową metodą badań właściwości termicznych materiałów polimerowych i znalazła zastosowanie do wyznaczania temperatury topnienia i przemian polimorficznych, temperatury zeszklenia i rozkładu oraz ich zależności od różnych czynników, np. od struktury, stopnia orientacji, usieciowania czy też krystaliczności [1, 2]. Z przebiegu krzywych termicznych można wyciągać wnioski o stabilności termicznej polimeru, procesach sieciowania, degradacji, jak też destrukcji termicznej [1, 2]. W przypadku polimerów do pełnej interpretacji krzywych termicznych tj. w celu wyjaśnienia procesów zachodzących w badanej próbce pod wpływem ogrzewania niezbędne są często dane uzupełniające, z pomiarów wykonanych innymi metodami np. spektroskopii Ramana czy IR [3].

Celem badań analizy termicznej było określenie termicznej stabilności badanych próbek oraz temperatury i efektów cieplnych zachodzących przemian podczas ich ogrzewania. Miało to odpowiadać zmianom jakie mogą zachodzić w masie formierskiej podczas kontaktu z ciekłym stopem odlewniczym.

Celem badań spektroskopowych w podczerwieni było poznanie zjawisk zachodzących podczas procesu wiązania oraz degradacji samego polimeru jak też masy odlewniczej z solą sodową kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy.

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

² prof. dr hab., Pracownia Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, Wydział Odlewnictwa, AGH

³ dr inż., Pracownia Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, Wydział Odlewnictwa, AGH

⁴ mgr inż., absolwentka Wydziału Odlewnictwa AGH

2. METODYKA BADAŃ

Materiały

- ♦ sól sodowa kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy, roztwór wodny, Sokalan CP5, BASF (spoiwo);
- ♦ piasek kwarcowy, Jaworzno–Szczakowa (osnowa).

Przygotowanie próbek mas odlewniczych

Do otrzymania próbek masy odlewniczej wykorzystano roztwór soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy oraz osnowy piaskowej. Składniki te w stosunku wagowym 3 : 100 dokładnie wymieszano.

Utwardzanie próbek mas odlewniczych

Utwardzanie próbek mas odlewniczych zostało wykonane przy użyciu promieniowania mikrofalowego o mocy 800 W i czasie napromieniowania 60 s. Utwardzone próbki mas odlewniczych zostały następnie wykorzystane do badań spektroskopowych w podczerwieni.

Badania analizy termicznej

Badania wykonano w Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego na termoanalyzerze Mettler-Toledo 851^e połączonym *on-line* z kwadropolowym spektrometrem masowym (QMS) termostat Balzers. Próbki o masie 2 mg umieszczano w zamkniętej pokrywką z otworem o średnicy 1 mm korundowym tyglu o pojemności 150 μm . Próbki ogrzewano do temperatury 500°C z szybkością ogrzewania 10°C/min w atmosferze argonu przy przepływie 80 ml/min. Dokładność termoanalyzera wynosi 1 μg .

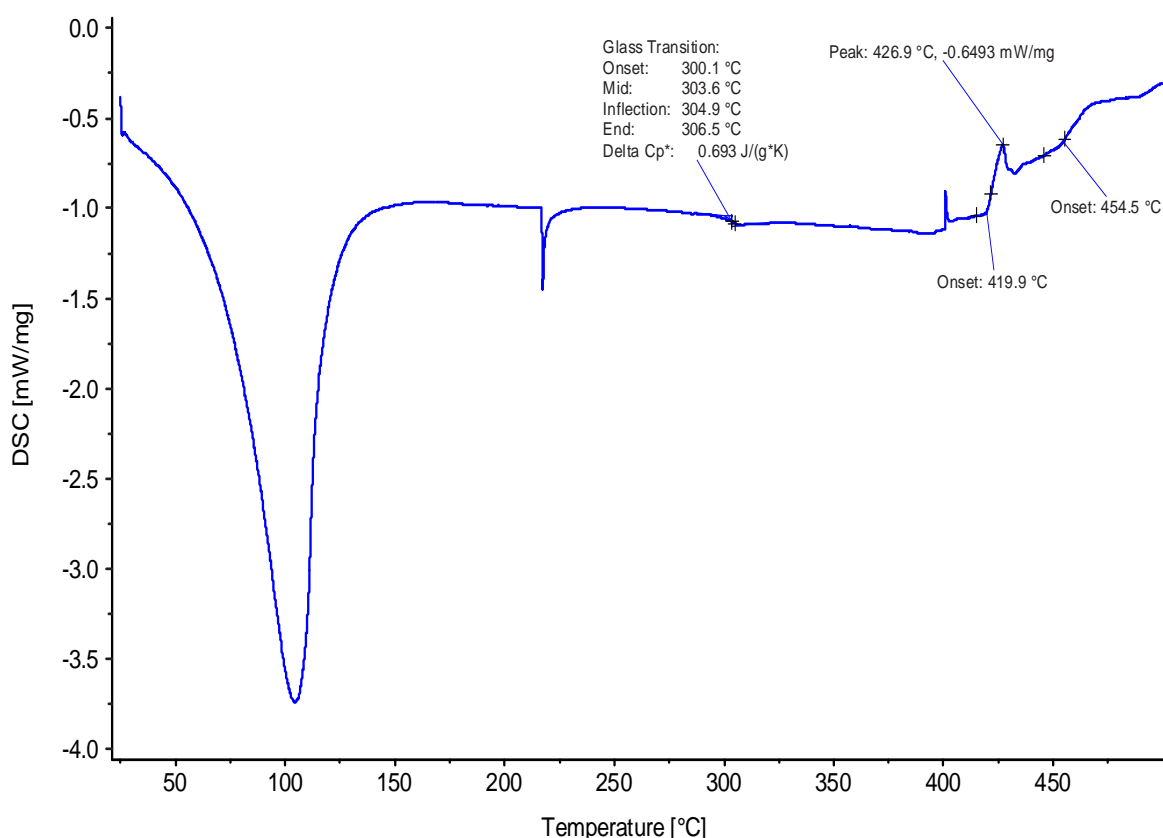
Badania spektroskopowe IR

Badania wykonano w Pracowni Ochrony Środowiska w Katedrze Inżynierii Procesów Odlewniczych Wydziału Odlewnictwa AGH za pomocą spektrometru Digilab Excalibur FTS 3000 Mx z detektorem DTGS, chłodzonym elektrycznie. Spektrometr jest wyposażony w przystawkę ATR z kryształem ZnSe do wielokrotnego odbicia oraz w przystawkę transmisyjną. Do badań utwardzonych mas odlewniczych, prowadzonych w podwyższonych temperaturach: w zakresie 25–450°C, wykorzystano technikę rozproszonego odbicia (DRS), która pozwoliła śledzić *on-line* zmiany strukturalne zachodzące w badanej próbce podczas ogrzewania.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania analizy termicznej pozwoliły na określenie termicznej stabilności próbki soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy oraz temperatury i efektów cieplnych zachodzących przemian podczas ogrzewania. Badania przeprowadzono w zakresie temperatury 25–500°C.

Na rysunku 1 przedstawiono termogramy dla czystego roztworu soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy.



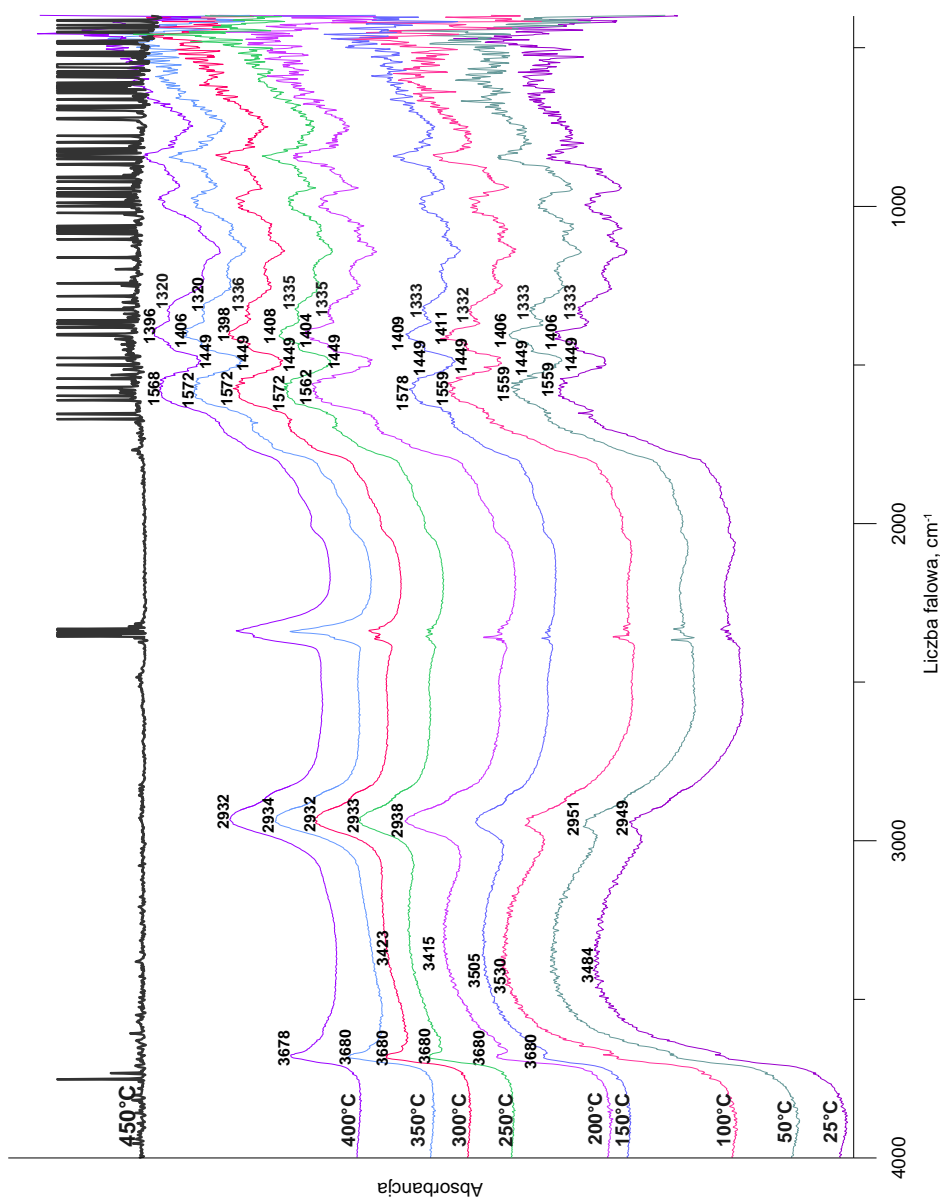
Rys. 1 Krzywa DSC roztworu soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy

Na krzywej DSC można zaobserwować silny efekt endotermiczny w zakresie temperatury 73,9–130°C, który pochodzi albo z usuwania wody fizycznie związanej, lub też z reakcji sieciowania.

Natomiast od temperatury około 410°C można zaobserwować ciąg egzotermicznych efektów (podniesienie linii podstawowej z wyraźnymi zmianami w temperaturze 426,9°C) związanych z degradacją oraz destrukcją badanego polimeru.

Pojawiające się ostre piki w okolicy 217°C i 400°C są to szумы związane z dużą czułością urządzenia rejestrującego na czynniki zewnętrzne.

Rysunek 2 przedstawia widma temperaturowe utwardzonej masy odlewniczej na podstawie piasku kwarcowego z udziałem soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy jako spoiwa.

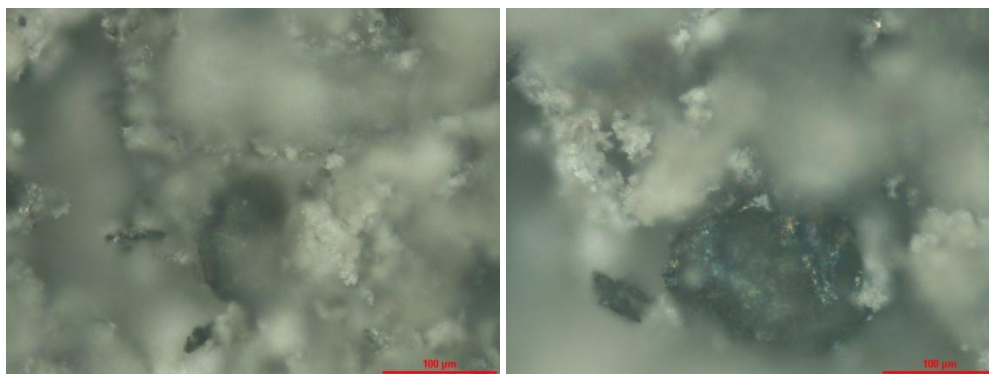


Rys. 2 Widma temperaturowe dla masy odlewniczej

Podczas wygrzewania w temperaturze 150°C pojawia się pasmo absorpcyjne 3680 cm^{-1} odpowiadające wolnej grupie $-\text{OH}$. W zakresie temperatury 25–250°C w rejonie liczb falowych $\bar{\nu}=3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ występuje szerokie pasmo absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym grup $-\text{OH}$, które zanika w temperaturze 300°C. Podobnie jak w pozostałych układach, wraz ze wzrostem temperatury, zmniejsza się intensywność tego pasma, co jest związane z odparowywaniem wody podczas ogrzewania. Pasmo 2949 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym grup C-H , wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku mniejszych liczb falowych $\rightarrow \bar{\nu}=2932\text{ cm}^{-1}$ a jego intensywność maleje. W

rejonie liczb falowych $\bar{\nu}=1559\text{ cm}^{-1}$ występuje pasmo odpowiadające drganiom asymetrycznym grup COO^- , które ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku większych liczb falowych $\rightarrow \bar{\nu}=1568\text{ cm}^{-1}$, natomiast pasmo obecne w zakresie 1404 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym grup $(\text{CH}_2)_n$ wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku mniejszych liczb falowych $\rightarrow 1396\text{ cm}^{-1}$. Ponadto pasmo występujące w zakresie $\bar{\nu}=1333\text{ cm}^{-1}$ (drgania symetryczne grup COO^-) przesuwa się w kierunku mniejszych liczb falowych $\rightarrow 1320\text{ cm}^{-1}$. W temperaturze około 450°C badana próbka uległa praktycznie całkowicie termicznej destrukcji, na co wskazuje przebieg ostatniego widma.

Na rysunku 3 przedstawiono morfologię utwardzonej mikrofalami masy odlewniczej z udziałem soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy jako spoiwem, sporządzonej na piasku kwarcowym po wygrzewaniu w temperaturze 450°C . Widoczne są zwęglenia spoiwa powstałe w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury, co świadczy, że polimer uległ całkowitej lub częściowej destrukcji.



Rys. 3 Morfologia masy odlewniczej z udziałem soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy- kwas akrylowy jako spoiwem, sporządzonej na piasku kwarcowym

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania analizy termicznej DSC i spektroskopowe IR pozwoliły określić termiczną stabilność badanej próbki kopolimeru poprzez ustalenie temperatury i efektów cieplnych przemian zachodzących podczas ogrzewania.

Na podstawie wyników badań termicznych DSC (rys. 1) stwierdzono, że w temperaturze $74\text{--}130^\circ\text{C}$ zachodzą zmiany w strukturze polimeru związane odparowaniem rozpuszczalnika, jak też z reakcjami wewnątrz i zewnątrzcząsteczkowymi (sieciowanie), natomiast w zakresie temperatury $400\text{--}500^\circ\text{C}$ zachodzi proces stopniowej degradacji, a w końcu destrukcji polimeru.

Na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni IR określono zmiany strukturalne zachodzące podczas sieciowania, a następnie degradacji samego polimeru (soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy), jak też podczas utwardzania, a następnie rozkładu spoiwa (soli sodowej kopolimeru kwas maleinowy-kwas akrylowy) w masie odlewniczej. W pierwszym etapie procesu termicznego sieciowania i utwardzania biorą udział następujące grupy atomów: $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{COONa}$, co potwierdzają otrzymane widma IR (rys. 2). Powstały usieciowany polimer w temperaturze 450°C ulega degradacji, a następnie destrukcji (fragmentaryzacja, rozrywanie powstałych wiązań), co przejawia się zanikiem charakterystycznych pasm na widmach IR (rys. 2).

W badaniach określono również zmiany, jakie mogą zachodzić w masie formierskiej z udziałem soli kopolimeru jako spoiwa w warunkach kontaktu z ciekłym metalem.

Ponadto stwierdzono, że połączenie technik analizy termicznej z analizą w podczerwieni daje pełniejszy obraz zmian zachodzących w budowie materiału (stabilność termiczna, sieciowanie, degradacja, destrukcja) podczas ogrzewania.

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., Biliska 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 nr 3, 29/2009, s. 33-40.

Publikacja finansowana w ramach pracy badawczej 10.10.170.343.