

BEATA GRABOWSKA, MARIUSZ HOLTZER

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

Zastosowanie promieniowania mikrofalowego do sieciowania układu poli(akrylan sodu)/żel krzemionkowy stosowanego jako spoiwo w masach odlewniczych

Streszczenie — Udowodniono doświadczalnie, że promieniowanie mikrofalowe powoduje usieciowanie układu poliakrylan sodu (PAS)/żel krzemionkowy, potraktowanego w referowanej pracy jako modelowa masa formierska typu poliakrylan (spoiwo polimerowe)/piasek kwarcowy (sypka osnowa). Wyniki analizy spektroskopowej metodami FT-IR i Ramana posłużyły jako podstawa do zaproponowania mechanizmu badanego procesu sieciowania, zgodnie z którym istotną rolę odgrywa aktywowana mikrofalami adsorpcja chemiczna. Prowadzi ona w następstwie do powstawania silnych wiązań wodorowych bądź kowalencyjnych [typu bezwodnikowego lub -C(O)-O-Si] PAS-krzemionka. Sprzyja to polepszeniu właściwości wytrzymałościowych w porównaniu z właściwościami mas formierskich utwardzanych w sposób tradycyjny za pomocą $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CO_2 . Dodatkową zaletę opisanego sposobu utwardzania z zastosowaniem mikrofal stanowi krótki czas (90 s) i stosunkowo niska temperatura (150°C) tego procesu.

Słowa kluczowe: masy formierskie, poliakrylany, żel krzemionkowy, utwardzanie mikrofalami, spektroskopia FT-IR i Ramana, mechanizm sieciowania.

APPLICATION OF MICROWAVE RADIATION FOR CROSSLINKING OF SODIUM POLYACRYLATE/SILICA GEL SYSTEM USED AS A BINDER IN FOUNDRY SANDS

Summary — It was proved experimentally that microwave radiation caused crosslinking of sodium polyacrylate (PAS) / silica gel system, treated in this work as a model molding sand of the type polyacrylate (polymeric binder) / quartz sand (loose matrix). The results of Raman and FT-IR spectroscopic measurements are the base of proposed mechanism of the crosslinking process investigated. According to it, chemical adsorption activated with microwaves plays a significant role. The chemical adsorption leads to formation of strong hydrogen bonds [see equation (1)] or covalent ones [of anhydride type or -C(O)-O-Si, see equations (2) and (3)] PAS — silica. It favors an improvement in tensile properties in comparison with the properties of molding sands hardened traditionally with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CO_2 . Additional advantages of the hardening method described, with use of microwaves, are short time (90 s) and relatively low temperature (150°C) of the process.

Key words: molding sands, polyacrylates, silica gel, hardening with microwaves, FT-IR and Raman spectroscopy, crosslinking mechanism.

POLIAKRYLANOWE SPOIWA DO MAS ODLEWNICZYCH — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Różnorodność zastosowań rozpuszczalnych w wodzie polimerów akrylowych wynika głównie z ich dużej reaktywności chemicznej oraz wielu cennych właściwości fizycznych i chemicznych, często zmieniających się w radykalny sposób w zależności od ciężaru cząsteczkowego a więc i lepkości. Polimery takie stosuje się jako składniki klejów, zagęstniki, napełniacze, dyspergenty, upłynniacze, środki powłokotwórcze bądź składniki kompozycji detergentowych w różnorodnych dziedzinach. Poliakrylany wykorzystuje się

powszechnie w charakterze spoiw usieciowanych materiałów, których sieć powstaje w wyniku przebiegających w środowisku wodnym reakcji grup karboksylowych polimeru (pierwotnych lub utworzonych na drodze hydrolizy grup karboksylanowych) z kationami metali wielowartościowych (Ca^{2+} , Mg^{2+}) [1] pod wpływem działania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie ultrafioletu [2, 3] lub też promieniowania γ [4]. Promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie mikrofal nie było natomiast dotychczas wykorzystywane do sieciowania poliakrylanów. Tego typu usieciowane materiały znajdują praktyczne zastosowanie np. jako cementy, zwłaszcza w stomatologii, albo membrany do

procesów rozdziału substancji (dializa, odwrócona osmoza).

Polimerów akrylanowych używa się również w charakterze spoiw w masach odlewniczych — formierskich (do otrzymywania form) i rdzeniowych (do wytwarzania rdzeni). Procesy, w których poliakrylany służą jako środki wiążące do mas formierskich zostały opisane w literaturze pod różnymi nazwami, mianowicie: akrylowy proces CO₂ [5], procesy CO₂-„Polidox” [1, 6], „Arbond” [1], „Akrofix” [7], bądź technologia „TWIN SET” [7]. Proces akrylowy-CO₂ jest stosowany głównie do wykonywania małych i średnich rdzeni w produkcji odlewów żeliwnych i aluminiowych. W procesach akrylowych-CO₂ („Polidox”, „Akrofix”) wykorzystuje się jako spoiwo roztwór wodny poli(akrylanu sodu) (PaNa, 3 cz. mas.) oraz jako osnowę piasek kwarcowy (100 cz. mas.); utwardzanie masy za pomocą wodorotlenku wapnia (1,4 cz. mas.) oraz przedmuchiwanie CO₂ następuje w temp. ok. 20 °C [3].

Z chemicznego punktu widzenia masa odlewnicza stanowi mieszaninę złożoną z wielu substancji — materiałów formierskich dobranych w odpowiednich proporcjach i wymieszanych w określony sposób. Głównym sypkim składnikiem masy jest tzw. osnowa o określonym uziarnieniu oraz składzie mineralogicznym i chemicznym (najczęściej piasek kwarcowy). Składnik nadający sypkiej osnowie wytrzymałość mechaniczną oraz zdolny do wiązania jej ziaren określa się nazwą spoiwa (materiału wiążącego); może to być materiał pochodzenia mineralnego, nieorganicznego lub organicznego. W celu uzyskania lepszego efektu wiązania do masy formierskiej wprowadza się również dodatkowe składniki, które można traktować jako aktywatory reakcji utwardzania.

Przewiduje się, że rozwój w zakresie spoiw stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych będzie miał charakter bardziej ewolucyjny niż rewolucyjny, ponieważ powinien on dotyczyć raczej wymaganych modyfikacji niż całkowitej zmiany dotychczasowego kierunku ich wytwarzania. Pożądane zmiany będą prawdopodobnie następowały w trzech zasadniczych kierunkach: ochrona środowiska, technologia (np. przedłużenie czasu przechowywania, większa dokładność wymiarowa, poprawa jakości odlewów) oraz wydajności produkcji [8]. Główną siłą napędową rozwoju w dziedzinie spoiw są przepisy o ochronie środowiska — spoiwa muszą odpowiadać coraz ostrzejszym wymaganiom w tym zakresie. Należy tu uwzględnić zarówno skład stosowanych materiałów oraz emisję substancji szkodliwych, jak i możliwość przechowywania zużytych mas a także perspektywy ich dalszego wykorzystania.

Jak już wspomniano, grupa formierskich mas odlewniczych służy do wykonywania form odwzorowujących kształt danego elementu — odlewu. Po utwardzeniu, do wnętrza formy zalewa się ciekły metal (stopy żelaza lub metali nieżelaznych), po czym, po zakrzepnięciu metalu, forma jest wybijana i uzyskuje się odlew. Technika

odlewnicza jest najbardziej rozpowszechnioną metodą otrzymywania elementów metalowych, w szczególności o skomplikowanych kształtach, głównie w przemyśle motoryzacyjnym.

Wzrost wymagań związanych z parametrami technicznymi i ekologicznymi oraz aspekty ekonomiczne dotyczące organicznych spoiw odlewniczych stanowią czynniki zmuszające do badania i wyjaśniania przebiegu procesów towarzyszących reakcjom ich sieciowania. Wiedza ta umożliwia wytwarzanie na końcowym etapie technologicznym wymiarowych odlewów bez wad oraz ułatwia planowanie i sterowanie procesem produkcyjnym.

Tak więc, prace badawcze w obszarze spoiw do mas formierskich i rdzeniowych polegają przede wszystkim na poszukiwaniu nowych lub modyfikacji już znanych środków wiążących, zmniejszeniu ich szkodliwości dla otoczenia, ograniczaniu ilości spoiwa dodawanego do masy odlewniczej oraz poprawie właściwości technologicznych tej masy.

Wspomnieliśmy już, że w literaturze brak wzmianek o zastosowaniu promieniowania elektromagnetycznego w zakresie mikrofal do sieciowania spoiw poliakrylanowych w technologii odlewniczej. Dlatego też w pracy badawczej stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu podjęliśmy próby utwardzania mas formierskich i rdzeniowych właśnie mikrofalami.

Wykonane przez nas wstępne badania nad wykorzystaniem takiego promieniowania jako czynnika sieciującego w masie formierskiej ze spoiwem akrylanowym dały obiecujące wyniki. Zaobserwowaliśmy mianowicie znaczne polepszenie właściwości wytrzymałościowych w porównaniu z odpowiednimi właściwościami mas utwardzanych za pomocą Ca(OH)₂ i CO₂. Niezbędne okazały się przy tym dalsze prace mające na celu poznanie mechanizmu sieciowania polimeru, pozwalające zatem na optymalizację procesu sieciowania oraz na dalszą poprawę właściwości technologicznych masy formierskiej. W niniejszej publikacji przedstawiamy wyniki takich właśnie badań odnoszących się do układu modelowego poli(akrylan sodu) (PAS-spoivo)/żel krzemionkowy (sypka osnowa). W układzie tym żel krzemionkowy stanowi wzorzec stosowanej przez nas użytkowej osnowy mas formierskich jaką jest piasek kwarcowy a PAS to model poliakrylanu (spoiwo).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W opisanych poniżej badaniach wykorzystano następujące materiały:

— PAS w postaci roztworu wodnego „Sokalan CP10” firmy BASF, pH 8,5, stężenie 45 %, lepkość wg Brookfielda 500 mPa · s, średni ciężar cząsteczkowy 4000 g/mol i

— handlowy żel krzemionkowy firmy J. T. Baker o średnim wymiarze cząstek 40 μm.

Sposób postępowania

Sieciovanie mikrofalami próbek czystego poli(akrylanu sodu) oraz mieszaniny PAS z żelom krzemionkowym w stosunku masowym 1:50 prowadzono przy użyciu reaktora mikrofalowego „RM 2001 Pc” firmy Plazmatronica. Był on wyposażony w elektroniczny system regulacji temperatury wnętrza oraz czasu działania i mocy mikrofal. Próbkę poddawano oddziaływaniu mikrofal o mocy 800 W z zachowaniem stałego czasu (90 s) i temperatury wewnątrz reaktora (ok. 150 °C) w procesie napromieniania. Powyższy skład mieszanin oraz warunki sieciovania dobrano na podstawie wyników prób wstępnych.

Metody oceny próbek

Badania spektroskopowe w podczerwieni zrealizowano za pomocą spektrometru typu „Digilab Excalibur FTS 3000 Mx” z detektorem DTGS chłodzonym elektrycznie. Spektrometr był wyposażony w przystawkę z kryształem ZnSe do wielokrotnego odbicia oraz w przystawkę transmisyjną.

W pomiarach metodą spektroskopii Ramana wykorzystywano trójsiatkowy spektrometr firmy Yobin Yvon (model T64000) oraz spektrometr fourierowski firmy Bio-Rad.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badania spektroskopowe FT-IR

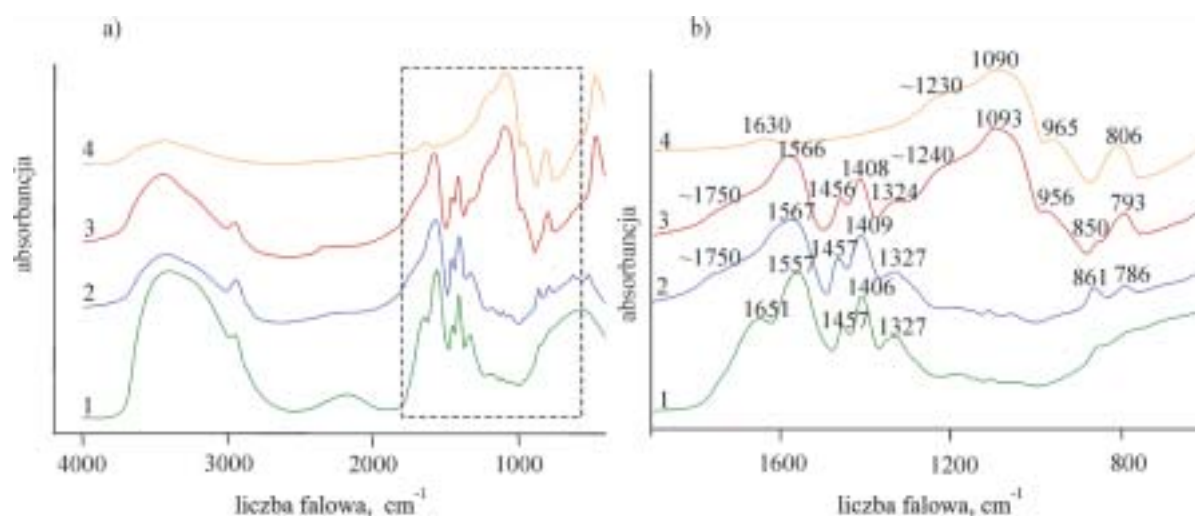
Każda seria widm omawianych układów obejmowała następujące obiekty:

- wyjściowy roztwór poli(akrylanu sodu) przed usieciovaniem;
- roztwór PAS poddany działaniu mikrofal;
- po usieciovaniu z udziałem osnowy — mieszanina roztworu PAS i żelu krzemionkowego poddana działaniu mikrofal;
- wyjściowy żel krzemionkowy.

Rysunek 1a przedstawia widma FT-IR układu modelowego w zakresie liczb falowych (ν) 4000—400 cm^{-1} . W przedziale $\nu = 3700$ —2900 cm^{-1} można zaobserwować zmniejszanie się pasma absorpcyjnego odpowiadającego drganiom rozciągającym grup -OH spowodowane odparowywaniem wody podczas działania mikrofal (widma 1, 2 i 3). W widmie żelu krzemionkowego (4) w zakresie liczb falowych 3700—3000 cm^{-1} występuje pasmo związane z obecnością grup hydroksylowych na powierzchni żelu krzemionkowego.

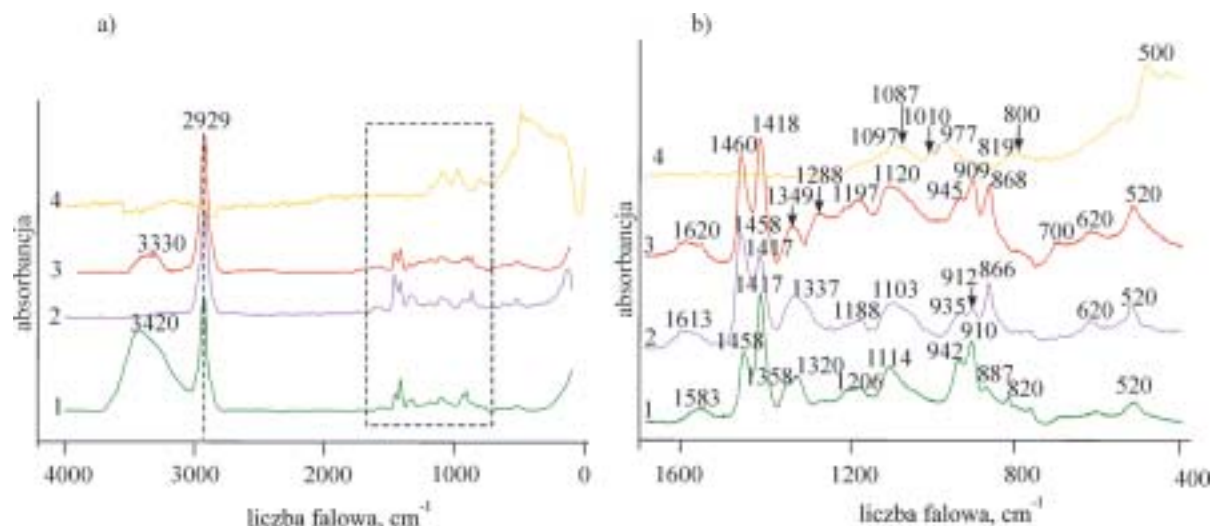
Rysunek 1b zawiera bardziej szczegółowe widma FT-IR omawianych układów w zakresie 1800—600 cm^{-1} . Można tu zauważyć szereg zmian związanych z reakcją sieciovania.

Tak więc, pasmo absorpcyjne odpowiadające $\nu = 1557$ cm^{-1} (widmo 1) przesuwa się w kierunku większych wartości liczb falowych (1567 cm^{-1} — widmo 2), natomiast pasmo 1651 cm^{-1} zanika a dodatkowo pojawia się szerokie, rozmyte pasmo w ok. 1750 cm^{-1} , bez wyraźnego maksimum (widmo 2 i 3). Można przypuszczać, że jest to wynikiem nałożenia się drgań związanych z powstawaniem podczas reakcji sieciovania nowych wiązań z udziałem grupy karboksylanowej oraz wiązań typu C-O-Si. Ponadto, w badanym przedziale można zaobserwować charakterystyczne pasmo absorpcyjne krzemionki (1090 cm^{-1} , widmo 4), natomiast w wyniku działania mikrofal na układ PAS/krzemionka następuje



Rys. 1. Widma FT-IR układu modelowego poli(akrylan sodu) (PAS)/żel krzemionkowy w przedziale 4000—400 cm^{-1} (a) oraz w zakresie zawężonym 1800—600 cm^{-1} (b): 1 — wyjściowy roztwór PAS, 2 — roztwór PAS po oddziaływaniu mikrofal, 3 — roztwór PAS + żel krzemionkowy po oddziaływaniu mikrofal, 4 — wyjściowy żel krzemionkowy

Fig. 1. FT-IR spectra of the model system sodium polyacrylate (PAS)/silica gel in the range 4000 — 400 cm^{-1} (a) and in the range narrowed down to 1800 — 600 cm^{-1} (b): 1 — initial solution of PAS, 2 — PAS solution after microwave radiation, 3 — PAS solution + silica gel after microwave radiation, 4 — initial silica gel



Rys. 2. Widmo Ramana układu modelowego PAS/żel krzemionkowy w przedziale 4000—400 cm^{-1} (a) oraz w zakresie zawężonym 1700—400 cm^{-1} (b); oznaczenia jak na rys. 1

Fig. 2. Raman spectra of the model system PAS/silica gel in the range 4000 — 400 cm^{-1} (a) and in the range narrowed down to 1700 — 400 cm^{-1} (b); denotations as in Fig. 1

przesunięcie pasma ok. 1230 cm^{-1} (widmo 4 żelu krzemionkowego) do ok. 1240 cm^{-1} (widmo 3). Zmiany te mogą wynikać z tworzenia się nielicznych nowych wiązań C-O-Si z powierzchniowymi grupami silanolowymi żelu krzemionkowego. Dodatkowo, pasmo $\nu = 861 \text{ cm}^{-1}$ przesuwa się do 850 cm^{-1} (widma 1 i 3), co może być również spowodowane powstawaniem niewielkiej liczby wiązań C-O-Si.

T a b e l a 1. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w widmach FT-IR badanych próbek (cm^{-1}) i ich interpretacja [9—11] (por. rys. 1)
T a b l e 1. Characteristic absorption bands in FT-IR spectra of the samples investigated (cm^{-1}) and their interpretation [9—11] (see Fig. 1)

Widmo 1	Widmo 2	Widmo 3	Widmo 4	Element struktury
3419	3419	3440	—	ν -OH O-H...O-H O-H...O=C
2950	2947	2965	—	ν -C-H
2200	—	—	—	-OH/dimer
—	~1750	~1750	—	-C=O/estry
—	—	—	1630	H ₂ O nożycowe
1651	—	—	—	δ -C-O-H
1557	1567	1566	—	ν_{as} -COO ⁻
1457	1457	1456	—	δ (CH ₂) _n
1406	1409	1408	—	δ (CH ₂) _n
1327	1327	1324	—	ν_{s} -COO ⁻
—	—	~1240	~1230	ν_{as} Si-O-Si/C-O-Si
—	—	1093	1090	ν_{as} Si-O-Si rozciąg.
—	—	956	—	Si-O-C
—	—	—	965	Si-OH
860	861	—	—	C-COO rozciąg.
—	—	850	—	C-O-Si
—	—	—	806	ν_{s} Si-O-Si rozciąg.
—	—	793	—	Si-O-Si/C-O-Si
—	786	—	—	COO ⁻

W tabeli 1 scharakteryzowano pasma absorpcyjne zaobserwowane przez nas w widmach FT-IR przedstawionych na rys. 1.

Widma Ramana

Widma Ramana dotyczą tych samych obiektów, których widma FT-IR scharakteryzowaliśmy w poprzednim punkcie. Jak to wynika z rys. 2a, w przypadku sieciowania mikrofalami roztworu PAS następuje w zakresie liczb falowych 3700—2900 cm^{-1} zanik pasma absorpcyjnego odpowiadającego drganiom rozciągającym grup -OH (3420 cm^{-1} , widma 1 i 2) oraz ponowne pojawienie się odpowiedniego pasma ($\nu = 3330 \text{ cm}^{-1}$) w wyniku napromieniania tego roztworu w mieszaninie z żelem krzemionkowym (widmo 3). Można więc wnioskować, że uaktywnienie się drgań w omawianym przedziale może być związane z obecnością krzemionki, pasmo to bowiem staje się prawdopodobnie widoczne wskutek możliwości występowania oddziaływań między polimerem a powierzchniowymi grupami hydroksylowymi krzemionki (grupy silanolowe) typu Si-O...O-H oraz Si-O-H...O=C.

Widma Ramana wykazują też widoczne zmiany w zakresie 1700—800 cm^{-1} (rys. 2b). Można mianowicie zauważyć pojawienie się aktywnych drgań, których nie obserwuje się w podczerwieni, oraz przesunięcia pasma w przypadku drgań czynnych również w IR. Wynika to z reguły wzajemnego wykluczania związanej z symetrią cząsteczki.

Tak więc, spektroskopia Ramana odzwierciedla zmiany spowodowane reakcją sieciowania. Pasma absorpcyjne w zakresie 1583 cm^{-1} (widmo 1) przesuwa się w kierunku większych liczb falowych (widmo 2: 1613 cm^{-1} , widmo 3: 1620 cm^{-1}), natomiast pasmo w prze-

dziale $\nu = 1358\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ (widmo 1) ulega przesunięciu do 1337 cm^{-1} w widmie 2 i do 1349 cm^{-1} w widmie 3. Można przypuszczać, że widoczne przesunięcia pasm są wynikiem nałożenia się drgań związanych z powstawaniem podczas reakcji sieciowania nowych wiązań estrowych (widmo 2) oraz dodatkowo wiązań C-O-Si związanych z wbudowywaniem się atomów węgla w grupy silanolowe (widmo 3). Przesunięcie pasma i jego zakres $1206\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1197\text{ cm}^{-1}$ (widma 1 \rightarrow 3) może również być sygnałem, że powstają wiązania typu C-O-Si.

Ponadto, w badanym zakresie występują trzy charakterystyczne pasma absorpcyjne żelu krzemionkowego związane z drganiami Si-O-Si: 1097, 1087 oraz 1010 cm^{-1} (widmo 4), a w wyniku działania mikrofal na układ PAS/żel krzemionkowy pojawia się pasmo 1120 cm^{-1} (widmo 3). I to przesunięcie może także sugerować, że na powierzchni żelu krzemionkowego tworzą się nowe wiązania C-O-Si.

T a b e l a 2. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w widmach Ramana badanych próbek (cm^{-1}) i ich interpretacja [11, 12] (por. rys. 2)

T a b l e 2. Characteristic absorption bands in Raman spectra of the samples investigated (cm^{-1}) and their interpretation [11—12] (see Fig. 2)

Widmo 1	Widmo 2	Widmo 3	Widmo 4	Element struktury
3420	—	3330	—	v-OH O-H...O-H O-H...O=C
2929	2929	2929	—	v-C-H
—	1613	1620	—	-C=O/estry
1583	—	—	—	$\nu_{\text{as}}\text{-COO}^-$
1458	1458	1460	—	$\delta(\text{CH}_2)_n$
1417	1417	1418	—	$\delta(\text{CH}_2)_n$
1358/1320	1337	—	—	$\nu_{\text{s}}\text{-COO}^-$ v-C-O
—	—	1349	—	-C=O/estry
1206	—	—	—	C-O rozciąg.
—	1188	—	—	C-O rozciąg.
—	—	1197	—	C-O-Si
—	—	1120	—	C-O-Si
1114	1103	—	—	C-CH ₂ rozciąg.
—	—	—	1097	$\nu_{\text{as}}\text{ Si-O-Si}$ rozciąg.
—	—	—	1087	$\nu_{\text{as}}\text{ Si-O-Si}$ rozciąg.
—	—	—	1010	$\nu_{\text{as}}\text{ Si-O-Si}$ rozciąg.
—	—	—	977	Si-OH
942	—	—	—	C-COO rozciąg.
—	935	—	—	C-O/bezwodniki
—	—	945	—	C-O-Si
910	912	909	—	C-COO rozciąg.
887	—	—	—	C-COO rozciąg.
—	866	868	—	C-COO rozciąg.

Tabela 2 przedstawia charakterystyczne pasma absorpcyjne obserwowane w widmach Ramana badanych układów.

Próba interpretacji mechanizmu sieciowania układu poli(akrylan sodu)/żel krzemionkowy pod wpływem promieniowania mikrofalowego

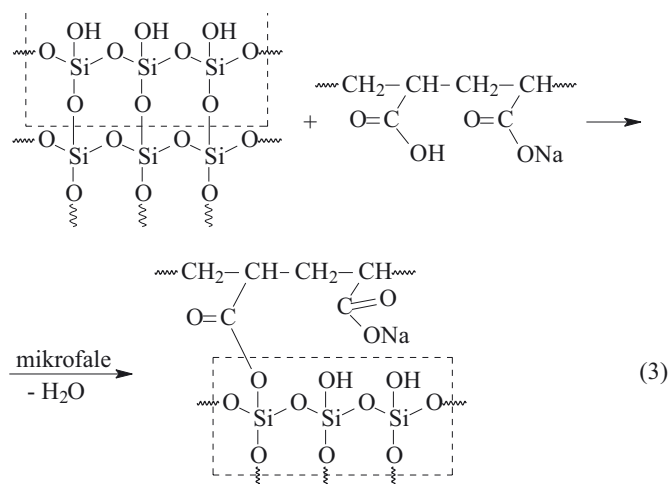
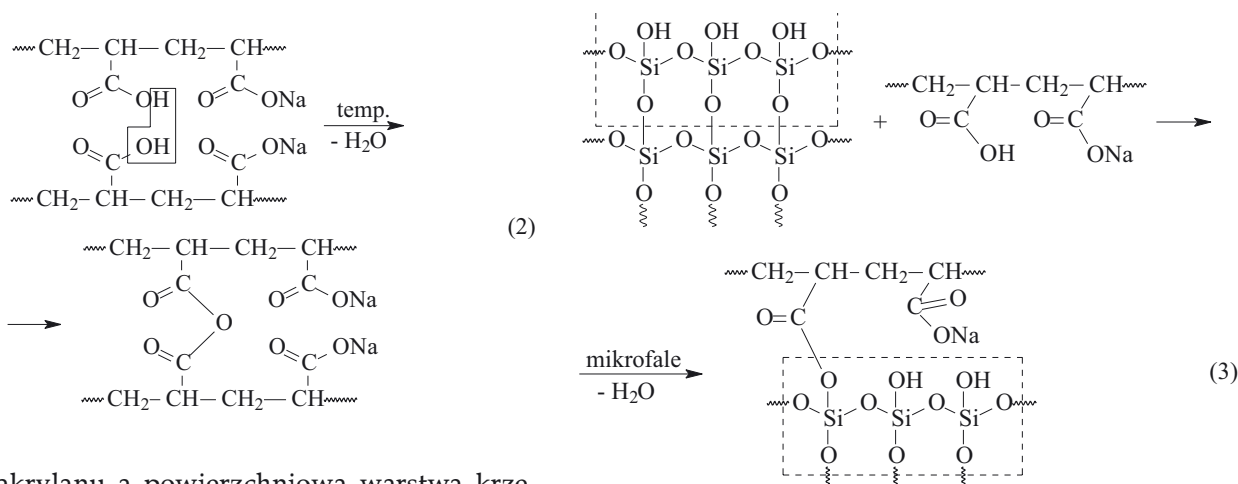
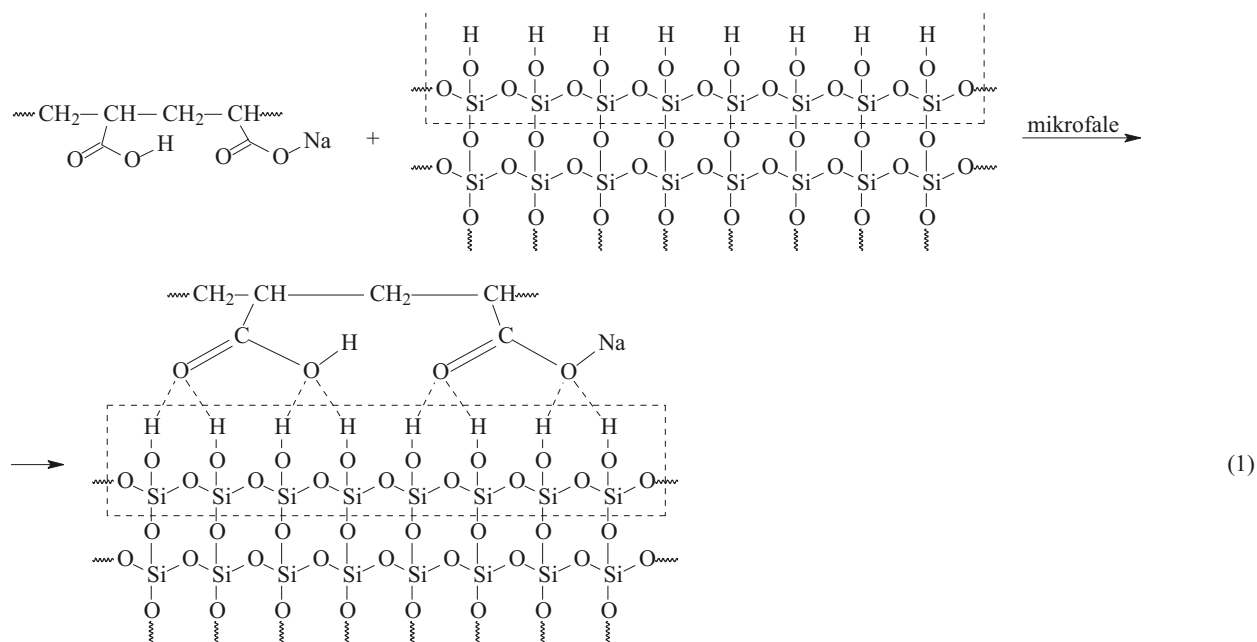
W badanym przez nas układzie oddziaływanie między polimerem a osnową podczas początkowego kontaktu obu tych faz zachodzi na drodze adsorpcji fizycznej, związanej z powstawaniem sił przyciągających: dyspersyjnych, elektrostatycznych bądź van der Waalsa. Znaczny jednak wzrost temperatury wywołany działaniem mikrofal powoduje osłabienie tego typu wiązań oddziaływań między rozpatrywanymi fazami, dlatego też proces adsorpcji fizycznej nie ma w tym przypadku większego znaczenia. Sądzymy natomiast, że istotną rolę w omawianym procesie wiązania odgrywa adsorpcja chemiczna, która prowadzi do utworzenia trwałych wiązań chemicznych między poliakrylanem a osnową. Adsorpcja chemiczna zależy przede wszystkim od dwóch czynników: od temperatury i od budowy oraz właściwości fizykochemicznych zarówno adsorbata, jak i adsorbenta.

Użyty w naszych badaniach żel krzemionkowy to często stosowany adsorbent korzystnie wyróżniający się silnie rozwiniętą powierzchnią, a dzięki temu dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi; zależą one od wzajemnej orientacji tetraedrów, z którymi są związane grupy hydroksylowe, oraz od rozmieszczenia i pochodzenia tych grup.

Adsorpcja chemiczna stanowi proces aktywowany termicznie i może występować w określonym przedziale temperatury. W przypadku adsorpcji w układzie poliakrylan/osnowa kwarcowa zakres ten mieści się w przedziale temp. $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Poniżej tego zakresu szybkość procesu jest zbyt mała, a powyżej stan równowagi zostaje przesunięty na korzyść desorpcji ze względu na termodynamiczne. Dodatkowo, po przekroczeniu temp. $400\text{ }^\circ\text{C}$ następuje całkowita destrukcja PAS [13].

Duże znaczenie w przekształcaniu energii mikrofal w ciepło mają właściwości polarne polimeru. Poli(akrylan sodu) zawiera reaktywne grupy karboksylowe (ich obecność jest prawdopodobna jako skutek możliwej częściowej hydrolizy polimeru) i karboksylanowe. Wskutek działania mikrofal w rozpatrywanych układach powstają centra aktywne zarówno w cząsteczkach polimeru, jak i w żelu krzemionkowym. Bardzo ważne wydaje się przy tym jednoczesne wzbudzenie i wzrost reaktywności powierzchniowej warstwy krzemionki z obecnymi w niej grupami silanolowymi oraz, w następstwie, ich reakcja z grupami karboksylowymi lub karboksylanowymi PAS.

Na podstawie omówionych uprzednio wyników analizy widm FT-IR oraz Ramana można zaproponować prawdopodobny mechanizm reakcji sieciowania poliakrylanów w obecności żelu krzemionkowego pod wpływem mikrofal. Tak więc równanie (1) przedstawia proces tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy łańcu-



chem poliakrylanu a powierzchniową warstwą krzemionki (równ. 1).

Biorą w nim więc udział ugrupowania karboksylowe i karboksylanowe oraz grupy silanolowe. Możliwe jest również powstawanie wiązań wodorowych pomiędzy grupami karboksylowymi oraz karboksylanowymi w cząsteczkach polimeru.

Pomiędzy dwoma grupami karboksylowymi występującymi w obrębie jednego łańcucha polimerowego bądź też grupami należącymi do sąsiednich łańcuchów mogą przebiegać reakcje dehydratacji prowadzące do utworzenia ugrupowań bezwodnikowych (por. tabela 2) (równ. 2).

Wreszcie, możliwe jest też łączenie się łańcuchów polimerowych z powierzchniowymi grupami silanolowymi w wyniku powstawania wiązań kowalencyjnych $-C(O)-O-Si$ (równ. 3).

PODSUMOWANIE

Potwierdziliśmy doświadczalnie możliwość sieciowania układu poli(akrylan sodu)/żel krzemionkowy za pomocą promieniowania mikrofalowego. Na podstawie

wyników analizy widm FT-IR oraz Ramana zaproponowaliśmy mechanizm tego procesu, w którym istotną rolę odgrywa aktywowana mikrofalami adsorpcja chemiczna. Mikrofały aktywują przy tym zarówno cząsteczki polimeru, jak i powierzchnię krzemionki, powodując jednocześnie wzrost temperatury układu. Sprzyja to wspomnianej adsorpcji chemicznej, zatem tworzeniu się silnych wiązań chemicznych, co w konsekwencji powoduje polepszenie właściwości wytrzymałościowych masy odlewniczej po usieciowaniu w porównaniu z właściwościami mas utwardzanych z zastosowaniem do tego celu $Ca(OH)_2$ i CO_2 . Zostało to potwierdzone przez nas w badaniach technologicznych [14, 15].

Z punktu widzenia ekonomiki procesu, dzięki wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego jako czynnika sieciującego, w badanym układzie uzyskuje się ograniczenie czasu trwania procesu technologicznego (krótsze czasy działania mikrofal oraz odstawania masy po utwardzeniu), zmniejszenie o ok. 30 % ilości spoiwa a także uproszczenie sposobu postępowania (brak dodatku aktywatora i przedmuchiwania gazem).

LITERATURA

1. Bortel E.: *Environ. Prot. Eng.* 1999, **3**, 91.
2. Czech Z., Loclair H.: *Polimery* 2005, **50**, 64.
3. Czech Z.: *Polimery* 2005, **50**, 831.
4. Jabbari E., Nozari S.: *Europ. Polym. J.* 2000, **36**, 2685.
5. Morley J. G.: *The Foundryman* 1988, nr 2, 84.
6. Fourth Report of Institute Working Group T30: *The Foundryman* 1995, nr 2, 269.
7. Burian A., Kristek J.: *Slevarenstvi* 1988, **36**, nr 10, 408.
8. Holtzer M.: *Arch. Foundry* 2003, **3**, nr 9, 189.
9. Vermöhlen K., Lewandowski H.: *Physicochem. Eng. Aspects* 2000, **170**, 181.
10. Young A. M., Rafeeka S. A., Howlett J. A.: *Biomaterials* 2004, **25**, 823.
11. Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000, str. 321—350.
12. Young A. M., Sherpa A., Pearson G., Schottlander B., Waters D. N.: *Biomaterials* 2000, **21**, 1971.
13. Sarbak Z.: „Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo Naukowe, Poznań 2000, str. 67—81.
14. Grabowska B.: Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2005.
15. Grabowska B., Holtzer M.: *Acta Metallurgica Slovaca* 2001, **7**, 56.

Otrzymano 28 IX 2006 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Wyładowania koronowe w powietrzu jako metoda modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych
- Kopolimeryzacja etylenu z wyższymi 1-olefinami wobec katalizatora wanadowego osadzonego na modyfikowanym za pomocą $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ nośniku magnezowym (*j. ang.*)
- Polimeryzacja akrylonitrylu w obecności funkcyjnego inicjatora azowego — propionianu 2,2'-azobis[2-metylo- ω -hydroksy-oligo(oksyetylenowego)]
- Synteza i właściwości poliuretanów otrzymanych z glikolizatów uzyskiwanych z odpadowej pianki polieterouretanowej
- Oligomery powstające w wyniku otwarcia pierścienia kwasu parabanowego i węgla propylenu (*j. ang.*)
- Modele plastyczności Eyringa i Robertsona dotyczące tworzywa epoksydowego „EPY®”
- Charakterystyka procesu wytłaczania z tuleją obrotową cylindra
- Określenie priorytetów w zagospodarowaniu odpadów z tworzyw sztucznych na podstawie analizy metodą bilansu masy przepływów materiałowych w Austrii i Polsce (*j. ang.*)