

# Zastosowanie PLA jako spoiwa w masach formierskich i rdzeniowych

J. Kozłowski <sup>a\*</sup>, A. Kochański <sup>a</sup>, M. Perzyk <sup>a</sup>, M. Tryznowski <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instytut Technik Wytwarzania, Politechnika Warszawska, ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

<sup>b</sup> Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

\*Kontakt korespondencyjny: e-mail: jkozlows@wip.pw.edu.pl

Otrzymano 20.06.2014; zaakceptowano do druku 12.07.2014

## Streszczenie

Rosnąca popularność polimerów biodegradowalnych, możliwości ich wytwarzania, przetwarzania, i wykorzystania, stwarzają szansę opracowania nowych materiałów wiążących, do zastosowania w przemyśle odlewniczym. Nowe spoiwa biopolimerowe, spełniające wymagania z zakresu ochrony środowiska, mogą stanowić alternatywę dla dotychczas stosowanych spoiw do mas formierskich i rdzeniowych, w przypadku uzyskania wymaganych właściwości wytrzymałościowych i technologicznych.

Prezentowane rozwiązanie, alternatywne do dotychczas opisywanych w literaturze, obejmujące badania mas otrzymywanych z piasków otaczanych spoiwem biodegradowanym PLA, dotyczy optymalizacji właściwości wytrzymałościowych, w odniesieniu do procentowej zawartości biopolimeru, temperatury i czasu wytwarzania form i rdzeni metodą HOT-BOX.

Uzyskane wyniki pozwalają sądzić, że biopolimery mogą być skutecznym zamiennikiem dotychczas stosowanych spoiw mas formierskich i rdzeniowych, a metoda wytwarzania z użyciem piasków otaczanych, może być równie skuteczna jak metody alternatywne.

**Słowa kluczowe:** innowacyjne materiały i technologie odlewnicze, biopolimery, spoiwa, piasek otaczany, hot-box.

## 1. Wprowadzenie

We współczesnym przemyśle wytwórczym, w tym odlewniczym, obserwuje się rosnące wymagania dotyczące jakości gotowego wyrobu oraz wydajności i ekonomiczności produkcji. Ochrona środowiska i energochłonność stanowią przy tym coraz większy udział w kosztach wytwarzania. Opracowanie alternatywnych materiałów i technologii wytwarzania, zapewniających oczekiwaną jakość i właściwości gotowego wyrobu, przy spełnieniu wymagań środowiskowych i niskich kosztach, wydaje się być szczególnie uzasadnione [1].

Między materiałami formy i rdzenia (masą formierską i rdzeniową), a samym odlewem i jego właściwościami i w efekcie, jakością gotowego wyrobu istnieją bardzo silne interakcje. Jest to związane ze złożoną strukturą procesu, w którym występuje ok. 100 parametrów mogących mieć wpływ na jego przebieg, i ok. 50 wad odlewniczych, decydujących o jakości gotowego wyrobu [2, 3].

W odniesieniu do materiałów formierskich, tymi parametrami są:

- właściwości wytrzymałościowe, pozwalające uzyskać odpowiednią wytrzymałość i sztywność formy, a w rezultacie zachowanie dokładności wymiarowej i kształtowej,
- właściwości technologiczne (zagęszczalność, przepuszczalność, osypliwość, gazotwórczość, itd.), będące przyczynami wad odlewniczych,
- właściwości termiczne, wpływające na dokładność wymiarową i kształtową, stan warstwy wierzchniej odlewu oraz emisję zanieczyszczeń,
- właściwości regeneracyjne, wpływające na koszty procesu odlewniczego, ze względu na możliwości ponownego wykorzystania materiału osnowy (piasku), przy jak najmniejszym jego zużyciu w procesie regeneracji i przy zachowaniu wymaganych właściwości wytrzymałościowych,

- właściwości ekologiczne, związane z emisją zanieczyszczeń zarówno na etapie przygotowania materiałów formierskich, wykonania formy, zalewania czy regeneracji [4].

Wytwarzanie odlewów w formach piaskowych jednorazowych, ze względu na najniższy koszt przygotowania i inne korzystne uwarunkowania, jest wiodącą metodą wykorzystywaną w produkcji odlewów. Odlewnie, w większości, samodzielnie przetwarzają i przygotowują materiały formierskie wykorzystywane w procesie formowania.

Zgodnie z ostatnimi publikacjami wyróżnia się podział na 4 generacje mas formierskich w zależności od materiału wiążącego [5]:

- I generacja, gdzie materiałem wiążącym jest lepiszcze,
- II generacja, gdzie materiałem wiążącym jest spoiwo,
- III generacja, gdzie materiałem wiążącym jest czynnik fizyczny (np. próżnia, temperatura)
- IV generacja, gdzie materiałem wiążącym są spoiwa oparte na biopolimerach, uzyskane metodami biotechnologicznymi.

Ochrona środowiska, opłacalność, technologia i właściwości, są głównymi kryteriami decydującymi o przydatności i funkcjonalności spoiw. W ramach niniejszej pracy postanowiono skupić się na badaniach w odniesieniu do właściwości mas z nowo opracowanymi spoiwami i technologii ich wytwarzania. Stąd też podjęto wstępne badania mające na celu ocenę przydatności nowej metody wytwarzania form i rdzeni z wykorzystaniem piasków otaczanych spoiwem biodegradowalnym oraz określenie zakresu zmienności parametrów procesu.

## 2. Wytwarzanie mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwem biopolimerowym PLA

W gronie polimerów biodegradowalnych wyróżnia się poliestry biodegradowalne, a w szczególności poli(laktyd) (PLA), poli(kaprolakton), poli(hydroksymaślan) oraz poli(glikolid). Biodegradacji ulegają również poli(bursztynian butylenu), poli(sebacynian butylenu) czy kopolimer poli(bursztynian-co-adypinian butylenu). Wśród poliestrów biodegradowalnych najtańszy jest PLA, którego obecna cena sprzedaży hurtowej wynosi 2-6 EUR/kg. Istnieją realne przesłanki, że przy ciągle rosnącym zapotrzebowaniu związanym z coraz większym obszarem zastosowań, cena PLA w przyszłości będzie maleć. Tworzywa oparte na PLA posiadają dobre właściwości fizyczne i mechaniczne, co czyni go dobrym kandydatem do zastępowania chemoutwardzalnych żywic w produkcji mas dla odlewnictwa [6].

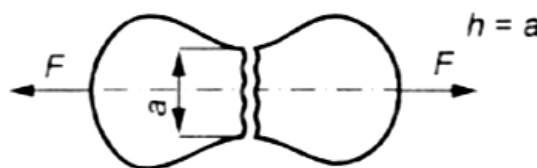
W procesach wytwarzania mas formierskich i rdzeniowych mogą być stosowane dwie metody otrzymywania masy z wykorzystaniem biopolimerów. Metoda pierwsza polega na wytworzeniu piasku otaczanego polimerem w oddzielnym procesie. W drugim etapie piasek otaczany jest zagęszczany w rdzennicy lub na płycie modelowej i następnie w wyniku oddziaływania chemicznego i/lub termicznego dochodzi do tworzenia się mostków polimerowych łączących ziarna masy. W drugiej metodzie kształt rdzenia lub formy jest odtwarzany z mieszaniny piasku z roztworem polimeru, a następnie w wyniku odparowania lotnego rozpuszczalnika dochodzi do utrwalenia kształtu [7,

8]. Porowata struktura masy wpływa korzystnie na proces odparowania lotnego rozpuszczalnika, który podczas odparowywania może być wykraplany. Zabieg ten obniża emisję szkodliwych dla środowiska lotnych rozpuszczalników. Druga metoda charakteryzuje się większą prostotą oraz niższymi: kosztami aparaturowymi oraz zapotrzebowaniem energetycznym. Wadą tej metody jest konieczność stosowania lotnego rozpuszczalnika w chwili wytwarzania formy lub rdzenia, zwykle niebezpiecznego dla zdrowia ludzi i środowiska.

Wyniki badania mas ze spoiwami biopolimerowymi opublikowano w pracy [5]. W produkcji próbek do badań zastosowano drugą z omówionych metod, a do uzyskania roztworu polimeru użyto  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – chloru metylenu. Przykłady zastosowań innych materiałów biodegradowalnych, jako spoiw, przedstawiono w pracach [9, 10].

## 3. Badania własne mas z 2% zawartością spoiwa biopolimerowego PLA

Badania wytrzymałości na rozciąganie zostały wykonane na próbkach ósemkowych (rysunek 1).



Rys. 1. Rysunek próbki ósemkowej do badań wytrzymałościowych

Przygotowanie próbek obejmowało: pobranie określonej porcji piasku otaczanego biopolimerem, zagęszczenie przez trzykrotne uobicie na ubijaku standardowym, a następnie stapianie w określonej temperaturze i zadanym czasie.



Rys. 2. Przykłady próbek dla których uzyskano wytrzymałość niewystarczającą do przeprowadzenia badania.

Tabela 1.

Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie mas ze spoiwem PLA

Nr próbki	Zawartość PLA [%]	Temp. stapiania [°C]	Czas wygrzewania [min]	Wytrzymałość próbek $R_m$ [MPa]		UWAGI
				Max	średnia	
1	2,0	225	10	0,00	0,00	Próbek nie można wyjąć z formy
2	2,0	225	15	0,00	0,00	Zerowa wytrzymałość po wyjęciu
3	2,0	225	20	0,17	0,13	
4	2,0	225	25	0,20	0,18	
5	2,0	275	10	0,00	0,00	Próbka rozsypuje się
6	2,0	275	15	0,18	0,16	
7	2,0	275	20	0,24	0,22	
8	2,0	275	25	0,33	0,28	
9	2,0	325	10	0,18	0,16	
10	2,0	325	15	0,28	0,25	
11	2,0	325	20	0,43	0,40	
12	2,0	325	25	0,40	0,24	

W przygotowaniu eksperymentu posłużono się planem, dla którego ustalono: dwa poziomy zawartości biopolimeru – 1,5 oraz 2,0%; trzy temperatury stapiania – 225, 275 oraz 325 °C; cztery poziomy czasu stapiania – 10, 15, 20 oraz 25 minut. Dla niskich temperatur i krótkich czasów stapiania wykonanie pomiarów wytrzymałości okazało się niemożliwe. Dla temperatury 225 °C i czasu stapiania równego 10 minut niemożliwe było wyjęcie próbek, zaś dla czasu równego 15 minut próbki można było wyjąć, lecz pękały po zamocowaniu w aparacie do badania wytrzymałości.

Czas 10 minut okazał się za krótki również dla wyższej temperatury, równej 275 °C. Zdjęcia próbek przedstawiono na rysunku 2, a zależność wytrzymałości masy w funkcji czasu i temperatury stapiania, przedstawiono na rysunku 3.

W badaniach wytrzymałości na rozciąganie zaobserwowano liczne przypadki zrywania próbek wytrzymałościowych poza strefą najmniejszego przekroju. Próbki zerwane poza przewężeniem stanowiły ponad 30% wszystkich badanych próbek. Taki charakter pęknięcia występował dla wszystkich temperatur i czasów stapiania. Przykładowe próbki zerwane poza przewężeniem przedstawia rysunek 4 a i b.

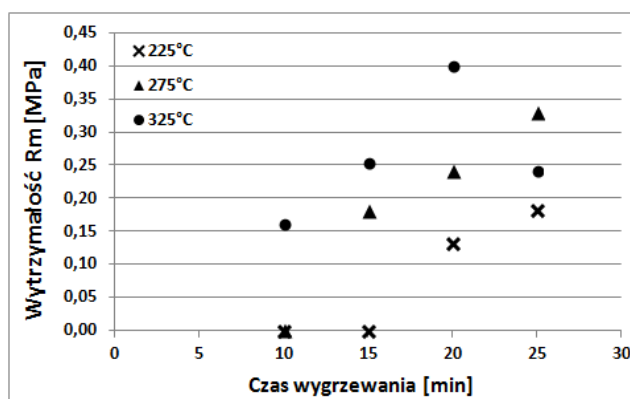
## 4. Podsumowanie

Z dwóch mechanizmów tworzenia mostków łączących ziarna piasku w masie dotychczas opublikowane były wyniki badań, gdzie wytrzymałość masie nadawano przez odparowanie lotnego rozpuszczalnika, z którym utworzono roztwór biopolimeru.

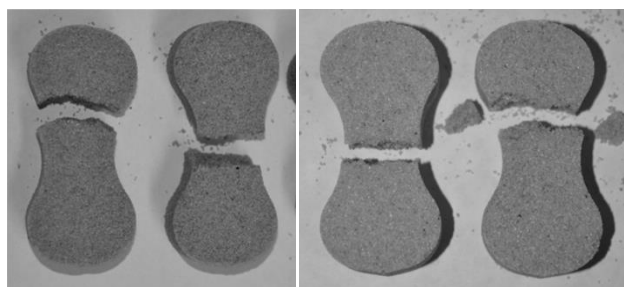
Uzyskane wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie potwierdzają możliwość uzyskiwania dostatecznych własności wytrzymałościowych form i rdzeni wykonywanych z mas na spoiwie PLA z wykorzystaniem piasku pierwotnie otaczanego poddawanego stapianiu. Przeprowadzone wstępne badania potwierdzają konieczność optymalizacji parametrów procesu, tj. czasu i temperatury stapiania w funkcji procentowej zawartości polimeru z uwzględnieniem wielkości, jednorodności i współczynnika kształtu użytego piasku.

Charakter pęknięcia próbek wytrzymałościowych (pęknięcie poza przewężeniem próbki ósemkowej) zwraca uwagę na nierównomierność stopnia zagęszczenia masy. Powoduje to nierównomierne rozłożenie mostków wiążących poszczególne ziarna masy. Prawdopodobną

przyczyną tego zjawiska są własności otoczki biopolimerowej na ziarnie, która odkształca się sprężysto pod wpływem obciążenia ubijaka.



Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie mas ze spoiwem PLA w funkcji temperatury i czasu stapiania

Rys. 4. Próbki po badaniu wytrzymałości  $R_m$  dla: a) temperatury stapiania  $T_{st} = 325$  °C i czasu  $t_{st} = 15$  min. b) temperatury stapiania  $T_{st} = 225$  °C i czasu  $t_{st} = 25$  min.

Masa wykorzystana do wytwarzania form i rdzeni w procesie stapiania piasku otaczanego, w zależności od zastosowanego spoiwa, może być regenerowana na kilka sposobów. Polistry alifatyczne oraz

alifatyczno-aromatyczne wykazują największą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach chlorowanych, takich jak np. di chlorek metylenu lub chloroform. Poliestry rozpuszczają się również w tetrahydrofuranie, dioksanie, acetonie, octanie etylu i butylu.

Autorzy zdają sobie sprawę, że stosowanie tego typu substancji (wybuchowych, palnych lub rakotwórczych) jest niebezpieczne dla zdrowia i życia ludzi, zwłaszcza w warunkach odlewni, jak i niezgodne z zasadami ochrony środowiska. Stąd, jako kolejne etapy badań przewidziano (we współpracy z Katedrą Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Warszawskiej) poszukiwanie rozpuszczalników lub spoiw biodegradowalnych oraz metod ich wytwarzania i przetwarzania, bezpiecznych dla ludzi i środowiska.

Wypłukanie spoiwa polimerowego, wydaje się racjonalną metodą regeneracji pod warunkiem wykorzystania rozpuszczalników spełniających restrykcyjne normy bezpieczeństwa i ochrony środowiska. Jedną z metod może być zastosowanie wodnego roztworu węglaanu sodu lub wodorowęglanu sodu, gdzie w podwyższonej temperaturze następuje hydrolytyczny rozkład polilaktydu, do niższych oligomerów rozpuszczalnych w wodzie. Ostatecznie w wodzie powstaje mieszanina kwasu mlekowego i oligomerów polilaktydu, które można wykorzystać do ponownego wytworzenia polimeru. Uzyskane w ten sposób organiczne popłuczyny mogą zostać ponownie wykorzystane. W wyniku płukania, w relatywnie krótkim czasie, odzyskuje się czysty piasek oraz spoiwo polimerowe. Po zakończonym okresie użytkowania, przy dużym stopniu degradacji polimeru w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury, spoiwo lub masę można poddać kompostowaniu. Powyższa metoda regeneracji wydaje się atrakcyjna ekonomicznie.

W Katedrze Chemii i Technologii Polimerów PW, trwają też badania [11] nad wykorzystaniem nadkrytycznego dwutlenku węgla jako alternatywnej i bezpiecznej metody rozpuszczania pochodnych polilaktydu.

## Literatura

- [1] Hundal, M.S. (1997). Systematic Mechanical Designing: A Cost And Management Perspective. *ASME Press*, ISBN 0-7918-0042-3; TS 171.H83.
- [2] Perzyk, M., Kochański, A., Biernacki, R., Kozłowski, J., Soroczyński, A. (2009). Modelowanie procesów produkcyjnych w odlewni, *Postępy teorii i praktyki odlewniczej*, wyd. PAN, Oddział w Katowicach, 325-344, ISBN: 978-83-929266-0-3.
- [3] Ignaszak, Z., Sika, R. (2012). Specificity of SPC procedures application in foundry in aspect of Data Acquisition and Data Exploration, *Archives of Foundry Engineering, Vol.12*, Issue 4/2012, 65-70.
- [4] Grabowska, B., Holtzer, M. (2008). Możliwości zastosowania biopolimerów jako spoiw mas formierskich i rdzeniowych, *Przegląd Odlewnictwa nr 4*, 212-215.
- [5] Dobosz, S.M., Major-Gabryś, K. (2010). Biopolimery jako spoiwa mas IV generacji, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji*, vol. 30 nr 1, 13-18.
- [6] Sato, S., Gondo, D., Wada, T., Kanehashi, S., Nagai, K. (2013). Effects of Various Liquid Organic Solvents on Solvent-Induced Crystallization of Amorphous Poly(lactic acid) Film, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129, 1607-1617.
- [7] Grabowska, B. (2008). Biopolimers – structure, properties and applicability in the foundry industry, *Archives of Foundry Engineering*, 8, 1/2008, 51-54.
- [8] Grabowska, B., Holtzer, M., Dańko, R., Bobrowski, A. (2011). Nowe spoiwa BioCo z udziałem biopolimerów dla odlewnictwa, *Wydział Odlewnictwa AGH 5 maja 2014*, <http://www.1odlewnictwo.agh.edu.pl/jubileusz60/streszczenia/data/Grabowska.pdf>.
- [9] Eastman, J. (2000). Protein-based binder update: performance put to the test, *Modern Casting*, 32-34.
- [10] Patterson, M., Thiel, J. (2010). Developing Bio-urethanes for No-Bake, *FOUNDRY Mangement &Technology*, 14-17.
- [11] Tryznowski, M., Tomczyk, K., Fraś, Z., Gregorowicz, J., Rokicki, G., Wawrzyńska, E., Parzuchowski, P. (2012). Aliphatic Hyperbranched Polycarbonates: Synthesis, Characterization, and Solubility in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, 45, 6819-6829.

# Application of PLA as a Binder in Molding and Core Sands

Currently moulding sand with biopolymers as a binding agent appears to be probably the most interesting achievement in the mould production from ecology point of view. New biopolymer materials offer the parameters comparable to those which have been in use up to now.

Moulding sands with a biopolymer binder were produced. The moulding process of 2% PLA sandmix involving different fusion temperatures and times was studied and the results presented. The results of observations and ultimate tensile strength tests were offered. The obtained results point to the fact that the new sandmix moulding method offered similar results that obtained in the literature. The issue is viewed as requiring further research.