

Analiza zmian strukturalnych w spoiwie skrobiowym sieciovany na drodze fizycznej

K. Kaczmarśka^{a*}, B. Grabowska^b

^{a,b}AGH University of Science and Technology, Department of Casting Process Engineering,
Faculty of Foundry Engineering, Reymonta 23 St, 30-059 Krakow, Poland

*Contact in writing: e-mail: karolina.kaczmarśka@agh.edu.pl

Otrzymano 22.10.2013; zaakceptowano do druku 12.12.2013

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę widm FT-IR dla spoiwa polimerowego na bazie modyfikatu skrobiowego. Widma zarejestrowano dla spoiwa przed i po usieciovaniu. Sieciovanie prowadzono na drodze fizycznej w podwyższonej temperaturze oraz w polu mikrofal.

Na podstawie otrzymanych widm FT-IR stwierdzono, że podczas działania czynników fizycznych dochodzi do procesu odparowania wody rozpuszczalnikowej oraz powstawania międzycząsteczkowych sieciovujących wiązań wodorowych. Zaobserwowano, że w warunkach otoczenia również następuje powolne odparowanie rozpuszczalnika, jak też tworzenie się mostków wodorowych.

Słowa kluczowe: innowacyjne materiały i technologie odlewnicze, spoiwa polimerowe, modyfikat skrobiowy, sieciovanie, spektroskopia FT-IR.

1. Wprowadzenie

Skrobia naturalna (natywna) nie jest powszechnie stosowana jako główny i jedyny czynnik wiążący w masie formierskiej. Znajduje zastosowanie jako substancja pomocnicza poprawiająca twardość i wytrzymałość np. mas formierskich z bentonitem. Wprowadzenie skrobi naturalnej w postaci krochmalu gotowanego pozwala zapobiec wadom odlewów związanym z rozszerzalnością, ponieważ przy w wysokiej temperaturze towarzyszącej wypalaniu masy możliwe jest zajście procesu deformacji piasku bez deformacji formy. Ubocznym skutkiem obecności skrobi w składzie masy formierskiej jest pogorszenie płynności masy formierskiej oraz odporności na erozję i na penetrację metalu w głąb formy [1].

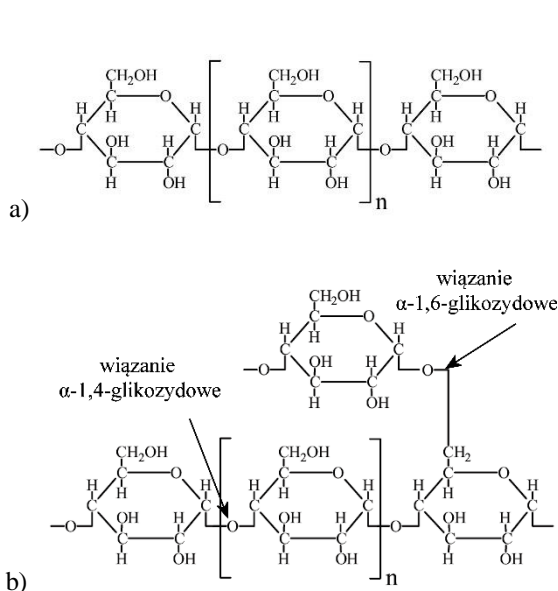
Skrobia natywna zbudowana jest z merów glukozydowych połączonych wiązaniami α -1,4–glikozydowymi w amylozie, a w amylopektynie α -1,4– i α -1,6–glikozydowymi. Pod względem składu chemicznego skrobia nie jest jednorodna i składa się z amylozy (20-25%, $(C_6H_{10}O_5)_n$ o $n=5000$) i amylopektyny

(75-80%, $(C_6H_{10}O_5)_n$ o $n=50000$) (rys. 1 a, b) [2]. Amyloza tworzy w temperaturze 90 °C lepkie roztwory, a amylopektyna w temperaturze 70 °C tworzy hydrożel. Wadą skrobi natywnej jest jej nierozpuszczalność w zimnej wodzie i dopiero w temperaturze ok. 70 °C zaczyna się częściowo rozpuszczać i pęcznieć [3].

Aby polepszyć rozpuszczalność skrobi w wodzie przeprowadza się jej modyfikację. Według Polskiej Normy PN-87/A-74820 skrobia modyfikowana to skrobia naturalna, w której na drodze odpowiedniej obróbki zmianie uległa jedna lub więcej jej początkowych właściwości fizycznych lub chemicznych. Modyfikowanie skrobi ma na celu poprawę właściwości funkcjonalnych skrobi lub nadanie jej nowych cech. Skrobia modyfikowana nie jest produktem modyfikacji genetycznej [4].

Właściwości skrobi można zmieniać w szerokim zakresie, wpływając na nią czynnikami chemicznymi, fizycznymi, jak również enzymatycznie [5].

W grupie modyfikatów skrobiowych najszersze zastosowanie w przemyśle znajdują preparaty skrobi modyfikowanej na drodze



Rys. 1. Wzór strukturalny: a) amylozy i b) amylopektyny [5]

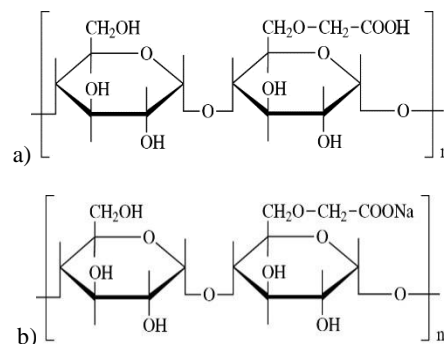
chemicznej, o zmienionych właściwościach, takich jak: masa molowa, temperatura kleikowania, rozpuszczalność, lepkość, zdolność wiązania wody, stabilność temperaturową oraz odporność na kwasy i enzymy. Estryfikacja, eteryfikacja i utlenienie to główne reakcje wykorzystywane w chemicznej modyfikacji skrobi [3].

Modyfikacja skrobi stwarza możliwości do zastosowania tego biopolimeru nie tylko jako substancji pomocniczej do mas formierskich, ale również jako samodzielnego spoiwa. Przykładem pochodnej skrobi, stosowanej w odlewnictwie jako główny składnik spoiwa jest skrobia eteryfikowana [6-8]. Eteryfikowanymi skrobiami są te, które zawierają grupy hydroksyetylowe, hydroksypropylowe, lub karboksymetylowe, np. karboksymetyloskrobia (CMS) (rys. 2a) lub sól sodowa karboksymetyloskrobi (CMS-Na) (rys. 2b). Otrzymuje się ją na drodze eteryfikacji zawiesiny skrobi w alkoholu etylowym kwasem monochlorooctowym (lub solą sodową kwasu chlorooctowego) w tzw. syntezie Williamsona [5, 9].

W zależności od warunków prowadzenia reakcji otrzymywania karboksymetyloskrobi otrzymywane są substancje o różnych właściwościach. Zmiany zachodzące w cząsteczce skrobi określa się na podstawie stopnia podstawienia (DS), który określa średnią liczbę grup karboksymetylowych ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$) lub sodowo-karboksymetylowych ($-\text{CH}_2\text{-COONa}$) przypadających na pojedyncze ogniwo skrobi w każdym pierścieniu glukopiranozowym. Również lepkość, rozpuszczalność w wodzie i trwałość CMS i CMS-Na wzrasta proporcjonalnie do stopnia podstawienia [9-12].

Sieciowanie fizyczne skrobi i jej pochodnych ma na celu wiązanie amylozy i amylopektyny oddziaływaniami porzecznymi poprzez wymuszenie powstawania mostków wodorowych, dzięki czemu skrobia zyskuje odporność na zmienne warunki otoczenia, obróbkę mechaniczną oraz niskie wartości pH [13-14].

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę zmian strukturalnych zachodzących w spoiwie skrobiowym pod



Rys. 2. Wzór strukturalny: a - karboksymetyloskrobi (CMS) i b- soli sodowej karboksymetyloskrobi (CMS-Na)

wplywem sieciowania fizycznego w oparciu o wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni (FT-IR).

2. Metodyka badań

2.1. Materiały

W badaniach wykorzystano następujące materiały:

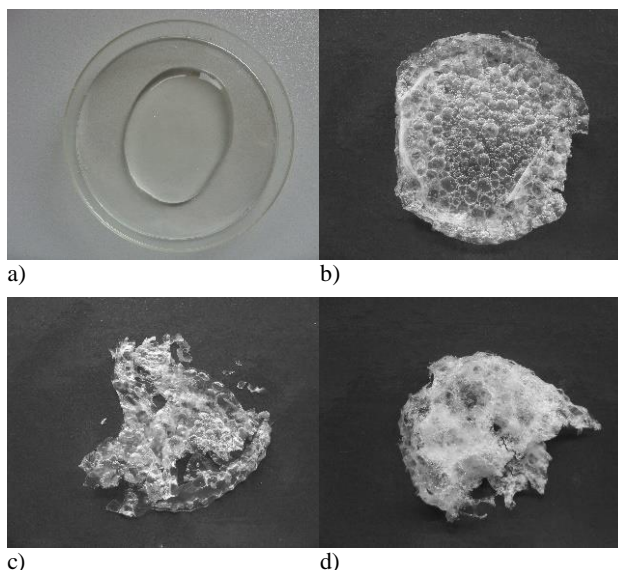
- sproszkowana sól sodowa karboksymetyloskrobi (CMS- Na) Polvitex Z firmy Xenon, DS ok. 0,2, niesieciowana.
- nowe odlewnicze spoiwo skrobiowe w postaci wodnego roztworu skrobi modyfikowanej (Polvitex Z, firmy Xenon). Lepkość 5-cio % roztworu CMS-Na wynosi ok. 18000 cP, a pH =10,6.

2.2. Sieciowanie spoiwa

Sieciowanie próbek spoiwa w postaci roztworu wodnego (rys. 3a) przeprowadzono przy użyciu czynników fizycznych:

- promieniowania mikrofalowego o mocy 800 W. Proces sieciowania prowadzono w urządzeniu mikrofalowym INOTEC MD 10940 z możliwością ustawienia mocy i czasu działania mikrofal. Czas napromieniowania próbek spoiwa wynosił 60 s, a temperatura w urządzeniu mikrofalowym 100 °C (rys. 3. b);
- temperatury. Proces sieciowania prowadzono w suszarce laboratoryjnej typu SUP-65 przez 1 h w temperaturze 100 °C (rys. 3c).

Ponadto roztwór spoiwa skrobiowego suszono w warunkach otoczenia w temperaturze 25 °C przy 40% wilgotności powietrza przez 48 h (rys. 3d).



Rys. 3. Próbkki: a - 5-cio % roztworu spoiwa skrobiowego, b – spoiwa wysuszonego w warunkach otoczenia, c- usieciowanego w podwyższonej temperaturze i d - usieciowanego w polu mikrofal

2.3. Badania strukturalne

Badania strukturalne przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru FT-IR Thermo Scientific Nicolet™ 6700 FT-IR. Zdolność rozdzielcza +/- 4 cm⁻¹.

2.4. Sporządzenie masy formierskiej

Sporządzanie masy formierskiej przeprowadzono w następujący sposób: do mieszarki wstępowej (LM-R1) wprowadzono piasek kwarcowy, następnie dodano spoiwo skrobiowe w ilości 3% wag. i całość mieszano 3 minuty. Masę formierską przygotowano przy zachowaniu stałej proporcji spoiwa do osnowy (3:100 w częściach wagowych).

Utwardzanie masy przeprowadzono na drodze fizycznej w polu mikrofal w urządzeniu mikrofalowym INOTEC MD 10940 (moc mikrofal 800 W, 120 s, 100 °C).

2.5. Badania mikroskopowe

Do badań mikroskopowych mas formierskich wiązanych spoiwem skrobiowym wykorzystano ultra wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy z działem z emisją polową (FEG – emiter SCHOTKYEGO) – NOVA NANO SEM 200.

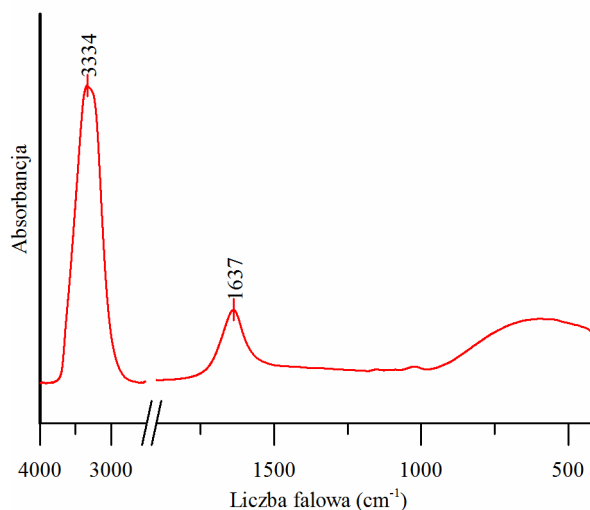
3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Badania strukturalne FT-IR

Analizę strukturalną przeprowadzono przy zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni FT-IR na próbkach spoiwa przed i po usieciowaniu oraz dla niesieciowanego 5-cio % wodnego roztworu modyfikatu skrobiowego (CMS-Na).

Na rysunku 4 przedstawiono widmo FT-IR dla próbki spoiwa skrobiowego w postaci sproszkowanej i wodnego roztworu 5-cio % soli sodowej karboksymetyloskrobi.

Duża zawartość wody w próbce (aż 95 %) powoduje, że pasma pochodzące od modyfikatu skrobiowego są przysłonięte przez pasma pochodzące od wody rozpuszczalnikowej, tj. szerokie pasmo dla drgania v-O-H rozciągającego z maksimum w 3334 cm⁻¹ oraz drganie deformujące H₂O w rejonie liczby falowej 1637 cm⁻¹. Widmo FTIR dla roztworu nie będzie zatem brane po uwagę w analizie zmian strukturalnych zachodzących w spoiwie skrobiowym.



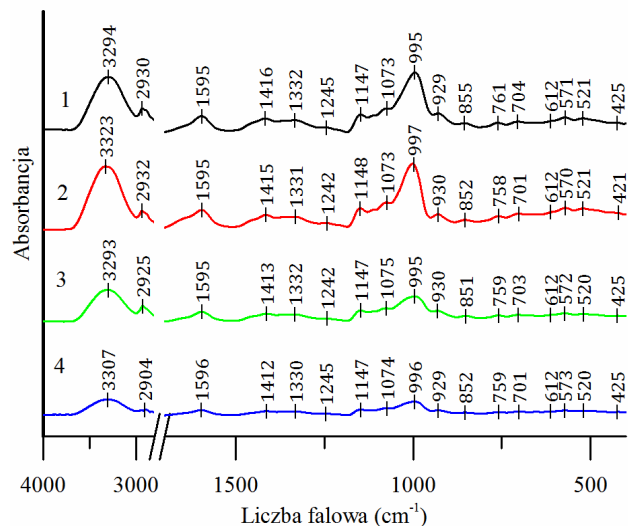
Rys. 4. Widmo FT-IR spoiwa w postaci 5-cio % roztworu wodnego CMS-Na

Na rysunku 5 przedstawiono widma FT-IR dla próbki spoiwa skrobiowego w postaci sproszkowanej karboksymetyloskrobi i spoiwa sieciowanego w podwyższonej temperaturze i w polu promieniowania mikrofalowego. Na rysunku przedstawiono również widmo próbki suszonej w warunkach otoczenia.

W celu przeprowadzenia efektywnej interpretacji i charakterystyki kluczowych pasm, widma FT-IR modyfikatu podzielono na cztery główne rejony. Otrzymane widma podzielono na następujące regiony: poniżej 800 cm⁻¹, 800-1500 cm⁻¹ („zakres daktyloskopowy”), obszar pomiędzy 2800 i 3000 cm⁻¹ (obszar rozciągającego drgania C-H), a na końcu obszar między 3000 i 3600 cm⁻¹ (rejon rozciągającego drgania O-H).

Widma CMS-Na wykazywały złożone tryby wibracji atomów w cząsteczkach przy niskich liczbach falowych (poniżej 800 cm⁻¹) wywołane drganiami szkieletowymi pierścieni glukopiranozowych [15-18]. To właśnie pasma w rejonie liczb falowych 612 i 571 cm⁻¹ oraz słabsze pasma między 521 i 425 cm⁻¹ w widmie

w podczerwieni (rys. 5) w postaci wyjściowej modyfikatu skrobi zostały przypisane szkieletowym drganiom pierścienia piranozowego w jednostce glukozy.



Rys. 5. Widma FT-IR próbek spoiwa skrobiowego: 1 – niesiecianego (sproszkowana CMS-Na), 2 – suszonego w warunkach otoczenia, 3 – usiecianego w podwyższonej temperaturze, 4 – usiecianego w polu mikrofal

Pasma występujące przy 761, 857 i 929 cm^{-1} potwierdzają konfigurację α wiązania glikozydowego typowego dla skrobi naturalnej [18]. Na wszystkich widmach FT-IR badanych próbek zauważono obecność pasm w okolicy maksimum przy liczbie falowej 995, 1073 i 1147 cm^{-1} , które dotyczą ugrupowań drgań charakterystycznych dla skrobi natywnej, są to odpowiednio drgania: C-O rozciągające, C-H zginające, C-O i C-C rozciągające. Natomiast pasma zaobserwowane przy maksimach w 1332, 1416 i 1595 cm^{-1} są związane z obecnością grup karboksylowych w badanym modyfikacie skrobiowym.

Na widmach FT-IR skrobi modyfikowanej w zakresie liczb falowych 2800-3000 cm^{-1} zaobserwowano pasma pochodzące od drgań rozciągających CH_2 . Intensywność drgań w tym obszarze może być związana z ilością amylozy i amylopektyny (np. skrobia ziemniaczana zawiera ok. 20% amylozy). Na widmie FT-IR w obszarze liczb falowych 3000 - 3600 cm^{-1} stwierdzono obecność charakterystycznych dla drgań rozciągających O-H.

Nie odnotowano znaczących przesunięć pasm, a wszelkie różnice są nieznaczne i mieszczą się w granicach błędu pomiarowego zastosowanej metody badawczej (rozdzielczość spektrometru FT-IR: $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$), z wyjątkiem przesunięcia pasm pochodzących od drgań rozciągających O-H w kierunku wyższych liczb falowych (widma 2 i 4) oraz przesunięcia do niższych liczb pasm falowych związanych z drganiami deformującymi CH_2 (widmo 4).

Natomiast porównując kształt widm zauważono zmiany intensywności zidentyfikowanych pasm. Pasma przy liczbach falowych 930 i 995 cm^{-1} ulegają wyraźnemu zmniejszeniu w przypadku sieciowania spoiwa zarówno w podwyższonej temperaturze (widmo 3), jak i w polu promieniowania

mikrofalowego (widmo 4). Związane jest to prawdopodobnie z pękaniem wiązań α -1,4-glikozydowych wskutek działania czynnika sieciującego.

W zakresie liczb falowych 3000 – 3600 cm^{-1} szerokie pasmo odpowiadające drganiom wolnej grupy O-H (H_2O) i wiązań wodorowych nie zanika po sieciowaniu. Następuje natomiast widoczne zmniejszenie jego intensywności oraz przesunięcie maksimum w kierunku wyższych liczb falowych. Zmiany te związane są z procesem odparowywania wody rozpuszczalnikowej. Przy czym obecność tego pasma wynika najprawdopodobniej z obecności wiązań wodorowych w usiecianym spoiwie oraz wody związanej. To samo pasmo w przypadku próbki sieciowanej w warunkach otoczenia ze względu na niecałkowite odparowanie wody z próbki jest intensywniejsze w porównaniu do materiału wyjściowego (widmo 1).

Tabela 1 zawiera wyniki szczegółowej identyfikacji charakterystycznych pasm absorpcyjnych dla otrzymanych widm FT-IR dla spoiwa niesiecianego i usiecianego fizycznie oraz widma pochodzącego od próbki wysuszonej w warunkach otoczenia.

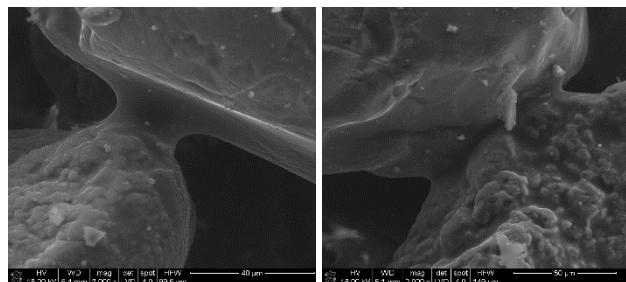
Tabela 1. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w widmach FT-IR spoiwa skrobiowego nieusiecianego i usiecianego działaniem czynników fizycznych

Widmo FT-IR				Przypisanie drgania
1	2	3	4	
425	421	425	425	
521	521	520	520	drgania szkieletowe
571	570	572	573	pierścienia
612	612	612	612	glukopiranozowego
704	702	703	702	
761	758	759	759	C-C rozciągające
855	852	851	852	C-H, CH_2 deformujące
929	930	930	929	szkieletowe drgania wiązania α -1,4- glikozydowego (C-O-C)
995	997	995	996	C-O rozciągające
1073	1073	1075	1074	C-H zginające
1148	1148	1147	1147	C-O, C-C rozciągające
1245	1242	1242	1245	CH_2 -OH łańcuch boczny
1332	1331	1332	1330	C-O-H zginające, C-O-O skręcające
1416	1415	1413	1412	CH_2 zginające, C-O-O symetrycznie rozciągające
1595	1595	1595	1596	C-O-O asymetrycznie rozciągające
2930	2932	2925	2903	CH_2 deformujące
3294	3323	3293	3307	O-H rozciągające

3.2. Morfologia mas formierskich związanych spoiwem skrobiowym

Podjęto próbę wykorzystania spoiwa do wiązania ziaren osnowy.

Na rysunku 6 przedstawiono morfologię utwardzonej masy z spoiwem skrobiowym sporządzonej na osnowie kwarcowej.



Rys. 6. Morfologia utwardzonej masy ze spoiwem skrobiowym na osnowie piasku kwarcowego.

Widoczne są ziarna piasku przylegające do siebie, otoczone warstewką spoiwa, które tworząc mostki wiążą ziarna piasku. Tworzące się wskutek działania czynnikiem fizycznym zespolenie ziaren osnowy wymagają dalszych badań trwałości tych wiązań, m.in. badań wytrzymałościowych mas formierskich ze spoiwem skrobiowym.

4. Podsumowanie

Rodzaj zastosowanego czynnika sieciującego (mikrofała, temperatura), przebieg oraz warunki prowadzenia procesu wywierają wpływ na strukturę spoiwa, co objawia się zmianami intensywności pasm na widmach FT-IR.

Uzyskane wyniki pokazują, że istotne zmiany odnotowuje się w przypadku sieciowania spoiwa w polu mikrofał. Zauważono, że ten czynnik powoduje najefektywniejsze odparowanie wody ze spoiwa (zmniejszenie intensywności pasma w obszarze 3600-3000 cm^{-1}), wtedy też sieciowanie przebiega najefektywniej. Szybki przebieg skutkuje również pękaniem wiązań α -1,4 – glikozydowych w sieciowanej pochodnej skrobi.

Podobny efekt otrzymuje się w procesie sieciowania w podwyższonej temperaturze, jednak, mimo znacznie dłuższego czasu oddziaływania czynnika sieciującego, intensywność charakterystycznych pasm (drżania O-H, szkieletowe drżania wiązania α -1,4 – glikozydowego) jest nieco większa.

Ekspozycja próbki spoiwa w warunkach otoczenia z ekonomicznego punktu widzenia wydaje się być niekorzystna. Zmiany w strukturze świadczą o niecałkowitym odparowaniu wody rozpuszczalnikowej ze spoiwa, mimo, że czas odparowania w porównaniu do zaproponowanych czynników fizycznych jest znacznie dłuższy.

Przeprowadzona analiza strukturalna FT-IR wymaga uzupełnienia i potwierdzenia wysuniętych wniosków poprzez zastosowanie innych metod badawczych.

Badanie mikroskopowe przeprowadzono jako uzupełnienie badań strukturalnych w odniesieniu do możliwości zastosowania spoiwa skrobiowego jako materiału wiążącego do mas formierskich. Morfologia sporządzonej masy formierskiej po utwardzaniu czynnikiem fizycznym (mikrofała) wskazuje na tworzenie się mostków łączących ziarna osnowy, co daje podstawę do prowadzenia dalszych badań właściwości otrzymanego

materiału formierskiego, tj. wytrzymałości, osypliwości, przepuszczalności itd.

Praca badawcza zrealizowana w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.170.318/13

Literatura

- [1] Lewandowski, J.L.(1997). *Tworzywa na formy odlewnicze*, Wydawnictwo AKAPIT, Kraków.
- [2] Sikora, M., Izak, P. (2006). *Starch and its derivatives in ceramic processing*. Polski Biuletyn Ceramiczny. Prace Komisji Nauk Ceramicznych – Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Ceramika. 93, 1-16.
- [3] Zdybel, E. (2006). *Właściwości preparatów skrobi ziemniaczanej poddanej modyfikacjom chemicznym i prażeniu*. Żywność, 4(49), 18-31.
- [4] Norma PN-87/A-74820 - *Skrobia, pochodne i produkty uboczne – Słownictwo* (ISO 1227-1979).
- [5] Finch, K.A. (1983). *Chemistry and technology of water-soluble polymers*. New York: Plenum Press, 321-329.
- [6] Zhou, X., Yang, J., Guohui, Q. (2007). *Study on synthesis and properties of modified starch binder for foundry*. Journal of Materials Processing Technology. 18. 407-411. DOI: 10.1016/j.jmatprotec. 2006.11.001.
- [7] Zhou, X., Yang, J., Qu, G. (2004). *Adhesive Bonding and Self-Curing Characteristics of α -Starch Based Composite Binder for Green Sand Mould/Core*. Journal Of Materials Science And Technology –Shenyang. 20 (5), 617-621.
- [8] Yu, W., He, H., Cheng, N., Gan, B., Li X. (2009). *Preparation and experiments for a novel kind of foundry core binder made from modified potato starch*. Materials and Design, 30, 210-213.
- [9] Spychaj, T. Wilpiszewska, K., Zdanowicz, M. (2013). *Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application*. Starch – Stärke. 65 (1-2), 22–33, DOI: 10.1002/star.201200159.
- [10] Dong-fang, Z., Ben-zhi, J., Shu-fen, Z., Jin-zong, Y. (2005). *Progress in the synthesis and application of green chemicals, carboxymethyl starch sodium*. Proceeding of the 3rd International Conference on Functional Molecules, 25-30.
- [11] Gołębiowski, J., Gibas, E., Malinowski, R. (2009). *Selected biodegradable polymers – preparation, properties, applications*, Polimery. 53. 11 – 12, 799.
- [12] Nattawat, N., Purkkao, N., Suwithayapan, O. (2009). *Preparation and application of carboxymethyl yam (Dioscorea esculenta) starch*, AAPS PharmSciTech. 10(1), 193–198. DOI: 10.1208/s12249-009-9194-5.
- [13] Grabowska, B. (2009). *Cross-linking of polyacrylan compositions with biopolymers with use of selected chemical and physical agents*. Polimery. 54. 7-8. 19-20.
- [14] Grabowska B. (2013). *Nowe spoiwa polimerowe w postaci wodnych kompozycji z udziałem poli(kwasu akrylowego) lub jego soli i modyfikowanego biopolimeru*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT.
- [15] Kizil R, Irudayaraj J, Seetharaman K.J. (2002). *Characterization of irradiated starches by using FT-Raman*

- and FT-IR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 3912-8.
- [16] Tu A. T., Lee, J., Milanovich F. P. (1979) *Laser-Raman spectroscopic study of cyclohexamylose and related compounds; spectral analysis and structural implications*. *Carbohydrate Research*. 76, 239-244.
- [17] Dolmatova L., Ruckebusch C.; Dupuy N., Huvenne, J.-P., Legrand, P.. (1998). *Identification of modified starches using infrared spectroscopy and artificial neural network processing*, *Applied Spectroscopy*. 52, 329-338.
- [18] Sekkal, M.; Dincq, V.; Legrand, P.; Huvenne, J. P. (1995). *Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT-Raman spectroscopies*. *Journal of Molecular Structure*. 349, 349-352

Analysis of Structural Changes in the Starch-Based Binder Cross-Linked by Physical Agents

Abstract

The paper presents an analysis of FT-IR spectra for the polymeric binder based on a starch derivative. Spectra were recorded for the binder before and after cross-linking. Cross-linking was carried out by physical means at elevated temperature and under microwave irradiation.

On the basis of FT-IR spectra, it was found the evaporation of solvent (water) and the formation of cross-linking intermolecular hydrogen bonds were occurred after the use of physical factors. It was observed that under ambient conditions the solvent was evaporated (in slow process of evaporation), and formation of hydrogen bridges was also occurred.