

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Karoliny Joanny KACZMARSKIEJ**
pt.: „**Sól sodowa karboksymetyloskrobi (CMS-Na) jako materiał do zastosowania w technologii mas formierskich**”, której promotorem jest **dr hab. Beata GRABOWSKA**,
a wykonana została na zlecenie **Dziekana Wydziału Odlewnictwa**
Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie,
dr. hab. inż. Rafała DAŃKO, prof. AGH,
z dnia 10 lipca 2017 roku

1. Ocena tematu i celu pracy

Wśród dodatków do klasycznych mas formierskich i rdzeniowych na osnowie kwarcowej często wymienia się materiały skrobiowe, które zwiększają wytrzymałość mas, szczególnie w strefie przewilżonej, zmniejszając tym samym ich skłonność do powstawania niezgodności odlewniczych w postaci wad typu strup lub żyłki oraz zwiększają odporność mas na erozyjne działanie ciekłego metalu. Wymieniane są głównie krochmal lub dekstryna, które wprowadza się w postaci sypkiej, po zmieszaniu z wodą, a nawet po odpowiednim spreparowaniu (krochmal gotowany).

Skrobia jest polisacharydem zbudowanym z wielu reszt glukozy powstającym w roślinach w wyniku fotosyntezy, otrzymywanym np. z ziemniaków, kukurydzy, ryżu czy soi. Należy do polimerów naturalnych (biopolimerów), do zalet których zalicza się między innymi biodegradowalność i rozpuszczalność w wodzie. Korzystne właściwości technologiczne, ekologiczne i ekonomiczne powodują, że skrobia staje się coraz bardziej interesującym materiałem na samodzielne spoiwo lub jego składnik oraz jako dodatek do mas klasycznych. Przeprowadzona przez Doktorantkę, w recenzowanej pracy, analiza literatury dowodzi zasadności szerszego zastosowania skrobi i jej pochodnych w procesie wytwarzania form i rdzeni odlewniczych, a szczególnie gdy wprowadza się ją do masy w stanie chemicznie zmodyfikowanym. Stosowane w praktyce technologie mas formierskich związane są głównie z modyfikatami skrobi kukurydzianych oraz spoiwami wieloskładnikowymi z udziałem CMS-Na i wymagają wzbogacania składu masy o dodatkowe substancje sieciujące, a często zastosowania stosunkowo dużej ilości wody jako rozpuszczalnika.

Do grupy bardzo interesujących dla odlewnictwa modyfikatorów skrobi wlicza się karboksymetyloskrobię w postaci soli sodowej (CMS-Na) otrzymaną na drodze eteryfikacji. W literaturze nie spotyka się opracowań związanych z zastosowaniem w odlewnictwie eteryfikowanej skrobi ziemniaczanej jako samodzielnego spoiwa, ani danych na temat właściwości fizykochemicznych soli sodowych karboksymetyloskrobi o różnym stopniu podstawienia, tak istotnych dla ewentualnego zastosowania ich jako samodzielnych lub pomocniczych materiałów wiążących w technologii formy i rdzenia. Fizyczne utwardzanie takich mas formierskich bazuje głównie na nagrzewaniu konwencjonalnym. Ze względu na obecność w klasycznych masach formierskich polarnych cząstek wody oraz w modyfikacji skrobi grup hydrofilowych Doktorantka podjęła nowatorskie badania nad możliwością zastosowania ekonomicznego i proekologicznego promieniowania elektromagnetycznego z zakresu mikrofal do fizycznego utwardzania mas z dodatkiem soli sodowej (CMS-Na).

W recenzowanej pracy doktorskiej Autorka podjęła więc działania, które poprzez cykl badań fizykochemicznych i technologicznych, wykazałyby możliwość użycia karboksymetyloskrobi w postaci soli sodowej skrobi ziemniaczanej CMS-Na, o stopniu podstawienia w zakresie

0,20-0,87, jako pełnowartościowego, samodzielnego spoiwa lub dodatku do klasycznych mas formierskich, uzupełniając tym wiedzę o zastosowaniu jej w technologii formy i rdzenia. Brak jednoznacznych wytycznych dotyczących udziału i oddziaływania sypkich dodatków na bazie skrobi ziemniaczanej w masach klasycznych, szczególnie w polu mikrofalowym oraz doniesienia literaturowe o badaniach wpływu na ich właściwości dodatku polisacharydów, również zadecydowały o podjęciu przez mgr inż. Karolinę Joannę Kaczmarską tej interesującej problematyki w rozprawie doktorskiej.

Wysoko oceniam temat, koncepcję i cele pracy oraz jej plan i program oraz prawidłowy dobór do realizacji badań, nowoczesnych metod i technik pomiarowych.

2. Układ pracy, ocena ogólna rozprawy

Praca doktorska mgr inż. Katarzyny Joanny Kaczmarskiej ma charakter pomiarowo-eksperymentalny i stanowi efektywne połączenie specjalistycznych badań, zweryfikowanych laboratoryjnie, podsumowanych analizą możliwości praktycznego zastosowania ich wyników. Układ rozprawy wykazuje całkowitą poprawność dla tego rodzaju prac.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została podzielona na 4 główne rozdziały, stanowiące dwie zasadnicze części: część teoretyczną i doświadczalną, a jej objętość wynosi 141 stron z 57 rysunkami i 21 tabelami. Na początku rozprawy Autorka zamieściła bardzo praktyczny, szczegółowy wykaz skrótów i symboli, streszczenie (również w języku angielskim) oraz wprowadzenie, w którym nakreśliła krótko realizowaną problematykę badawczą, a także związany z nią stan wiedzy oraz potrzebę i możliwości jej uzupełnienia. Po przedstawieniu części teoretycznej i doświadczalnej zamieściła podsumowanie, zwięźle omawiające osiągnięcia przedkładanej rozprawy, nie precyzując wniosków końcowych, które stanowiłyby krótką odpowiedź na postawione tezy. Wprawdzie w pracy kolejne etapy badań kończy cyt.: „Wnioskami z przeprowadzonych prac”, jednak ostateczne uporządkowanie osiągnięć, w postaci wniosków naukowych i użytecznych, a szczególnie przedstawienie kierunków dalszych badań, które w rozprawie uzupełniłyby jej część użyteczną i podkreśliłyby, wysoką wartość recenzowanej rozprawy tak obszernie zrealizowanej pod względem badawczym.

W zakończeniu Autorka zamieściła spis ilustracji i tabel oraz wykaz literatury, z normami i prospektami, który jest wyjątkowo obszerny i stanowi 267 pozycji, w tym 195 w języku angielskim, potwierdzających znaczenie i aktualność podjętej tematyki oraz podkreślających kompletność jej rozpoznania. Warto podkreślić, że mgr inż. Katarzyna Joanna Kaczmarska występuje w wykazie jako współautor 8 artykułów w języku angielskim, zamieszczonych w znaczących czasopismach z Listy ministerialnej grupy A: Spectrochimica Acta (30 pkt.) – 2 poz. i grupy B: Archives of Foundry Engineering (15 pkt.) – 1 poz. oraz Metallurgy and Foundry Engineering (9 pkt.) – 5 poz. Doktorantka kontynuuje prezentację wyników badań, wśród ostatnio opublikowanych przez nią we współautorstwie, znajduje się artykuł w Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (IF=1,953) (dostępny w internecie) "Thermal Decomposition of Binder Based on Etherified Starch to Use in Foundry Industry: TG-DTG-DSC and DRIFT Investigations".

Autorka rozprawy podaje wykaz literatury na bieżąco, nie stosując porządku alfabetycznego. Ogólnie przyjęte jest jednak cytowanie literatury uporządkowanej, gwarantujące uniknięcie między innymi powtórzeń. Wskazane byłoby również przedstawienie cytowanych stron internetowych i norm w odrębnych zestawieniach.

Rozdział 1 części teoretycznej rozprawy poświęcony jest, ściśle związanemu z tematyką pracy, najbardziej rozpowszechnionemu w przyrodzie wielocząsteczkowemu związkowi - skrobi. Doktorantka omówiła znaczenie, występowanie, budowę i właściwości oraz możliwości i metody modyfikacji skrobi natywnej (naturalnej). W dalszej części rozdziału przedstawiła, również wytypowaną do badań w rozprawie jej pochodną, otrzymywaną na drodze eteryfikacji skrobi ziemniaczanej, sól sodową karboksymetyloskrobi (CMS-Na). Opisała metody jej otrzymywania oraz możliwości modyfikacji, prowadzonej w procesie karboksymetylowania skrobi, polegającym na częściowym lub pełnym podstawieniu grup hydroksylowych podstawnikami eterowymi w resztkach glukozy makrocząsteczki skrobi. Sole sodowe karboksymetyloskrobi jako modyfikaty dzieli się na trzy grupy o niskim, średnim

i wysokim stopniu podstawienia (DS) odpowiednio <0.3 , $0.3-0.7$ i >0.7 . Przedstawiciel każdej z tych grup stanowił, poza skrobią naturalną, użyty w badaniach materiał modyfikowany.

Na zakończenie w podrozdziale 1.4 (który z logicznego punktu widzenia powinien znaleźć się na poz. 1.3) Autorka opisała metody badań skrobi i jej pochodnych, szczególnie w aspekcie ich właściwości fizykochemicznych i użytkowych, z punktu widzenia przewidywanego zastosowania technologicznego. W przypadku materiałów polimerowych, finalne właściwości, po odpowiednim procesie przygotowania, decydują między innymi o ich gęstości, nasiąkliwości, odporności na starzenie, trwałości termicznej czy lepkości. Najczęściej używane metody badania skrobi i jej modyfikatów zestawiała w tabeli i ogólnie omówiła, a podsumowując wskazała zastosowane w rozprawie metody badań pochodnych skrobi: spektroskopię w podczerwieni (FTIR), spektroskopię Ramana (FT-Raman), dyfraktometrię rentgenowską (XRD), mikroskopię skaningową (SEM) oraz chromatografię gazową (GC). Uzupełniła je o analizę termiczną (TG-DSC), a w przypadku wodnych roztworów CMS-Na, o badania: lepkości dynamicznej i kąta zwilżania oraz zastosowanie pirolizy sprzężonej z chromatografią gazową i spektrometrią mas (Py-GC/MS).

Rozdział 1 (podrozdział 1.3) zakończyła omówieniem aktualnych kierunków przemysłowego zastosowania skrobi i jej pochodnych, podkreślając problematykę podjętą w przedłożonej rozprawie, związaną z ich aplikacją jako głównego lub pomocniczego materiału wiążącego w masach formierskich stosowanych w procesach wytwarzania form i rdzeni odlewniczych.

Po krótkim, sygnalnym opisie przemysłowego otrzymywania skrobi ziemniaczanej w procesie mechanicznego wyizolowania jej ziaren z komórek roślinnych i przedstawieniu historii praktycznego zastosowania skrobi różnego pochodzenia, Autorka zwróciła uwagę na rozwój badań naukowych nad tym polisacharydem, których znaczny postęp nastąpił po określeniu (przez A. Dubrunfaut'a w 1847 roku) zmian zachodzących w granulach, wynikających z natury i prawdziwej struktury molekularnej, podstawowej jednostki monomerycznej skrobi (glukozy). To wydarzenie znacznie uaktywniło badania strukturalne, dzięki którym możliwe stało się sterowanie właściwościami użytkowymi skrobi na drodze różnego rodzaju modyfikacji.

Właściwości fizykochemiczne skrobi naturalnej, podatność na modyfikację oraz łatwa dostępność sprzyja jej powszechnemu zastosowaniu technicznemu, również w odlewnictwie, między innymi jako materiał wiążący lub dodatek w masach do wytwarzania form i rdzeni.

Pomimo łatwości pozyskania tego typu naturalnego spoiwa i opłacalnej ekonomicznie technologii wytwarzania odlewów, jego znaczna ilość (30%) i nieodzowna z tego powodu obecność zwiększonej ilości wody w masie (duża gazotwórczość, porowatość i pęcherze), negatywnie wpływają na jej przepuszczalność stąd możliwość wytwarzania jedynie form suszonych dla prostych odlewów.

Częściej praktykowane jest stosowanie skrobi naturalnej jako dodatku polepszającego właściwości mas np. klasycznych z bentonitem, natomiast w formie samodzielnego spoiwa może być zastosowana, na co zwraca uwagę Doktorantka, po modyfikacji zapewniającej masie odpowiednie właściwości, oczekiwane w procesach wytwarzania form i rdzeni odlewniczych. W odlewnictwie krajowym stosowana jest przede wszystkim skrobia natywna ziemniaczana, zbożowa lub kukurydziana, które pełnią rolę dodatku, z jednej strony poprawiającego głównie wytrzymałość i zagęszczalność klasycznych mas z bentonitem, zapobiegają obsychaniu powierzchni i deformacji formy oraz zwiększają odporność na erozję ciekłego metalu oraz zapobiegają powstawaniu niezgodności odlewniczych (wady typu strup czy żyłki) związanych z rozszerzalnością temperaturową ziaren osnowy kwarcowej, z drugiej strony jednak ich obecność może wpływać niekorzystnie, ze względu na penetrację metalu w głąb formy, powodując wady powierzchni surowej odlewów.

Omawiając przegląd literatury Autorka zaznacza, że znane jest w odlewnictwie zastosowanie skrobi modyfikowanej, z natywną skrobią ziemniaczaną ($28-30\%_{\text{wag.}}$), rozpuszczalnego w wodzie w postaci spoiwa WMSB (ang. *water-soluble modified starch binder*) opracowanego w Chinach. Odpowiednie zestawienie składu masy z tym spoiwem uzupełnionej $2-3\%_{\text{wag.}}$ bentonitu oraz wysuszonej w $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ umożliwia wykonywanie form dla odlewów stalowych, żeliwnych oraz stopów metali nieżelaznych. Duża higroskopijność skrobi modyfikowanej (zhydrolizowanej), może, przy jej obecności w masie, przyczynić się do powstawania wad odlewów i utrudniać przechowywanie form i rdzeni. Wprawdzie

szkodliwość mas, zawierających to rozpuszczalne w wodzie spoiwo skrobiowe, jest mniejsza niż innych komercyjnych spoiw, jednakże ze względu na pozostałe, zawarte w nim składniki w postaci formaldehydu, mocznika czy kwasu ortofosforowego, trudno spoiwo WMSB zaliczyć do grupy w pełni ekologicznych.

Podobne, opracowane Chinach spoiwo, zawierające modyfikat skrobiowy tzw. α -skrobię w ilości 2.5-4.0 cz. wag. oraz kaolin, krzemianu sodu, dekstrynę, fosforan i wodę, którego utwardzanie poprzez wygrzewanie form w temperaturze 160-200 °C przez 1 h zapewnia dobrą wytrzymałość na rozciąganie masy. Jest ona dodatkowo odporna na podwyższoną temperaturę wygrzewania i nie wykazuje niekorzystnej higroskopijności.

Kontynuacja badań nad powyższym spoiwem doprowadziła do opracowania materiału wiążącego, na bazie modyfikowanej w procesie eteryfikacji skrobi kukurydzianej, w postaci soli sodowej karboksymetyloskrobi (CMS-Na). Ten modyfikat skrobiowy wykazuje zdolność wiązania ziaren osnowy w masie rdzeniowej, co związane jest ze zwiększeniem jego lepkości, rozpuszczalności w wodzie oraz adhezji w porównaniu do skrobi natywnej. Podobnie jak w powyższych przypadkach, dobrym dodatkiem do spoiwa dla mas jest karboksymetyloskrobia kukurydziana o stopniu podstawienia w przedziale 0,3-0,5 połączona z bentonitem, fosforanami, syntetycznymi kwasami tłuszczowymi oraz wodą. Ze względu na ciekłą konsystencję i sposób utwardzania jest zaliczana do spoiw termoutwardzalnych stosowanych do produkcji rdzeni skorupowych. Przy udziale 2,5%_{wag.} CMS-Na masa osiąga wytrzymałość na zginanie około 2,0 MPa, większą niż masy z żywicą furanową.

Daleko zaawansowane, kompleksowe badania prowadzone na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie wykazały, że również łączenie pochodnych skrobi oraz polimerów syntetycznych, ze względu na korzystne właściwości takich mieszanin, stwarza szerokie możliwości stosowania ich jako spoiwa mas formierskich i rdzeniowych w procesach odlewniczych. Znane są, opracowane na Wydziale, biodegradowalne, wodne kompozycje polimerowe typu BioCo, w skład których wchodzi modyfikowane biopolimery w postaci dekstryny lub soli sodowej karboksymetyloskrobi ziemniaczanej oraz polimery akrylowe: poli(kwas akrylowy) lub poli(akrylan sodu), które charakteryzują się wieloma właściwościami fizykochemicznymi i technologicznymi oczekiwanymi w technologii formy i rdzenia. Masy formierskie sporządzone ze spoiwami BioCo mogą być utwardzane zarówno czynnikami chemicznymi jak również fizycznymi poprzez nagrzewanie konwencjonalne, a szczególnie z zastosowaniem ekonomicznego, proekologicznego i efektywnego grzania mikrofalowego. Właściwości wiążące spoiw BioCo w nieprzepalonej masie są odnawialne przez ponowne nawilżenie, o czym informacje spotyka się między innymi w publikacjach, których współautorką jest Doktorantka, a ponadto te zużyte masy cechują się dużą podatnością na procesy regeneracji mechanicznej i termicznej, dużo wyższą niż w przypadku mas z żywicą furfurylową. Spoiwa BioCo są podatne na biodegradację w warunkach zbliżonych do istniejących na składowiskach odpadów, charakteryzują się minimalną emisją produktów gazowych, nie stwarzają zagrożenia dla środowiska, a próby przemysłowe potwierdziły możliwość ich zastosowania do sporządzania mas formierskich w wytwarzaniu odlewów żeliwnych.

Doświadczenie Wydziału w tej tematyce i udział mgr inż. Karoliny Joanny Kaczmarskiej w dotychczasowych pracach zapewnia, że podjęcie prac nad wybranym do badań materiałem, omówionym przez Doktorantkę w części teoretycznej rozprawy, pozwoli na opracowanie nowego biodegradowalnego spoiwa do mas formierskich i rdzeniowych. Nowym materiałem wiążącym, wytypowanym na podstawie analizy wyników badań własnych oraz danych literaturowych, może być pochodna, otrzymywana w procesie eteryfikacji skrobi ziemniaczanej, sól sodowa karboksymetyloskrobi, badania nad którą miałyby udowodnić tezy przedstawione przez mgr inż. Karolinę Joannę Kaczmarską w **Rozdziale 2**, a mianowicie:

1. Sól sodową karboksymetyloskrobi o stopniu podstawienia w zakresie 0,20-0,87 można zastosować jako samodzielne spoiwo;
2. Istnieje zależność pomiędzy stopniem podstawienia soli sodowej karboksymetyloskrobi, jej właściwościami fizykochemicznymi, a technologicznymi mas formierskich sporządzanych z jej udziałem;

3. Promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie mikrofal prowadzi do efektywniejszego utwardzenia masy formierskiej wiązanej solą sodową karboksymetyloskrobi o wysokim stopniu podstawienia w porównaniu do nagrzewania konwencjonalnego.

Sformułowane przez Doktorantkę tezy mają charakter wniosków, (teza, za Słownikiem języka polskiego, PWN cyt.: ..."twierdzenie zawierające treść podstawową dla jakiejś dziedziny, założenie, które ktoś zamierza udowodnić..."), ale z merytorycznego punktu widzenia zawierają właściwy sens i skrótkowo precyzują cele pracy przedstawione bezpośrednio przed ich sformułowaniem we wstępie tego rozdziału.

W Rozdziale 3, rozpoczynającym część doświadczalną rozprawy, Autorka omówiła, wybraną spośród materiałów skrobiowych na spoiwo mas formierskich i rdzeniowych, pochodną skrobi ziemniaczanej - sól sodową karboksymetyloskrobi (CMS-Na) o różnym stopniu podstawienia (DS). Modyfikaty: nisko- (CMS-Na_L) średnio- (CMS-Na_M) i wysoko- podstawione (CMS-Na_H) o DS odpowiednio 0.20, 0.54 i 0.87, wytworzone na bazie skrobi ziemniaczanej w Laboratorium Instytutu Polimerów Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie metodą półsuchą i w zawieszynie.

W celach porównawczych w badaniach została zastosowana natywna skrobia ziemniaczana (Superior Standard) produkowana przez firmę Trzemeszno Sp. z o. o. oraz cyt.: „szeroko dostępny”, polski produkt komercyjny, w postaci soli sodowej karboksymetyloskrobi Polvitex®Z, bazującej na modyfikacji skrobi ziemniaczanej typu Superior Standard (80,0-82,0%_{wag.}), zawierający ponadto (w %_{wag.}): kwas monochlorooctowy (6,0-8,0) i wodorotlenek sodu, węglan sodu i glikol dietylenowy (po 3,0-5,0).

Na osnovę wszystkich mas formierskich Autorka wytypowała płukany piasek kwarcowy firmy Sibelco Poland o frakcji głównej: 0.20/0.32/0.16, a na spoiwo masy klasycznej, przewidzianej do celów porównawczych, aktywowany bentonit sodowy „Specjal” firmy „Zębiec” zawierający około 75% montmorylonitu. Rozpuszczalnikiem materiałów wiążących była destylowana woda firmy Avantor Performance Materials Poland S. A.

Ponadto w badaniach stosowano odczynniki: bromek potasu do spektroskopii IR Uvasol® (badania spektroskopowe techniką transmisyjną), eter dietylowy (ilościowa analiza związków z grupy BTEX metodą chromatografii gazowej) oraz wodę odmineralizowaną (oznaczenie ilości związków z grupy BTEX metodą chromatografii gazowej).

W kolejnej części rozdziału 3 Doktorantka przedstawiła metodykę przygotowania do badań 5% roztworów koloidalnych CMS-Na. Udział natywnej skrobi ziemniaczanej i soli sodowej karboksymetyloskrobi w roztworach przyjęła wg danych literaturowych oraz zaleceń producenta materiału skrobiowego Polvitex®Z oraz uwzględniając ograniczenie zbyt dużej lepkości roztworów, związane z możliwościami dostępnej aparatury przy pomiarach lepkości dynamicznej.

Roztwory skrobi naturalnej przygotowywała podgrzewając je w łaźni termostatycznej w temperaturze początku żelowania skrobi ziemniaczanych (60-70 °C), natomiast CMS-Na i Polvitex®Z sporządzała w temperaturze otoczenia (ok. 20-25 °C). Ze względu na możliwość retrogradacji roztworu skrobi natywnej przygotowane roztwory przechowywane były w temperaturze 20-25 °C nie dłużej niż 3 h, w szczelnie zamkniętych naczyniach.

Badania spektroskopowe Doktorantka prowadziła na próbkach w postaci stałej (w formie wyjściowej) dla skrobi naturalnej i soli sodowej karboksymetyloskrobi oraz ich roztworach wodnych. Badania strukturalne wykonała dla roztworów: skrobi naturalnej, Polvitex®Z i CMS-Na o różnym stopniu podstawienia, na próbkach o masie 10 g umieszczonych na szkiełkach zegarowych, po ich nagrzewaniu konwencjonalnym w suszarce laboratoryjnej SUP-65 w temperaturze 100 °C przez 15 min lub w urządzeniu mikrofalowym INOTEC MD 10940 o mocy 800 W i częstotliwości fali 2,45 GHz przez 60 s, osiągając po tym czasie temperaturę próbki na poziomie 100 °C.

Próbki mas formierskich do badań spektroskopowych (o masie 10 g) sporządzała ręcznie w naczyniu szklanym w proporcji 1:10, tj. 1 cz. wag. 5% roztworu spoiwa do 10 cz. wag. osnowy i jak poprzednie badała przed i po nagrzewaniu konwencjonalnym oraz mikrofalowym na szkiełkach zegarkowych bez uprzedniego zagęszczania.

Przygotowane próbki poddano badaniom spektroskopowym (FTIR, FT-Raman) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), natomiast badaniom termicznym (TG-DSC) oraz pirolizy sprzężonej ze spektrometrią mas (Py-GC/MS) próbki soli sodowej karboksymetyloskrobi w postaci wyjściowej (Polvitex®Z i CMS-Na_H).

W dalszej kolejności opisała metodykę przygotowania do badań technologicznych trzech rodzajów mas formierskich, w których jako spoiwo zastosowano 5% roztwór wodny CMS-Na (masa 1), wprowadzono CMS-Na w postaci stałej (masa 2) i użyto CMS-Na w postaci stałej jako dodatku do mas klasycznych.

Masy formierskie przygotowała w laboratoryjnej mieszarce krążnikowej typu LM-1 o możliwości jednorazowego przygotowania do 6 kg masy. Następnie z przygotowanych mas formowała standardowe próbki, które utwardzała na drodze fizycznej i przechowywała, maksymalnie do 24 h, w warunkach jakie panowały podczas sporządzania mas i kształtek (wilgotność 27-50%, temperatura 23-27 °C).

Procedura przygotowania poszczególnych mas różniła się ze względu m.in. na konsystencję użytego spoiwa. W każdym przypadku do odważonej porcji suchego piasku kwarcowego wprowadzała materiał wiążący.

Do masy (1) porcję roztworu wodnego soli sodowej karboksymetyloskrobi w stosunku wagowym spoiwa do osnowy 3:100 (na podstawie wyników badań wykonanych w macierzystym ośrodku Doktorantki nad spoiwami biodegradowalnymi) i mieszała przez 3 min. Dla porównania przygotowała w taki sam sposób masę z udziałem skrobi natywnej w postaci roztworu.

Sól sodową karboksymetyloskrobi w postaci stałej CMS-Na_H lub Polvitex®Z wprowadzała do masy (2) w proporcji wagowej spoiwa do osnowy 1,5:100 lub 2,5:100. Suche składniki mieszała 1 min, wprowadzała wodę destylowaną, zachowując stosunek wagowy spoiwa do wody 1:2 i mieszała kolejne 3 min. W celach porównawczych sporządzała masę ze skrobią natywną w postaci stałej. Udział materiału skrobiowego został dobrany na podstawie danych literaturowych oraz wyników badań prowadzonych przy współudziale Doktorantki nad utwardzaniem mas ze spoiwami na bazie polisacharydów modyfikowanych.

Ze sporządzonych mas wykonano zgodnie z normą PN-80/H-11072 standardowe kształtki walcowe, podłużne oraz ósemkowe.

Kształtki do badań technologicznych były utwardzane poprzez nagrzewanie konwencjonalne oraz mikrofalowe, z zastosowaniem urządzeń i parametrów takich samych jak dla próbek do badań spektroskopowych w suszarce laboratoryjnej SUP-65 w temperaturze 100 °C przez 30 min lub w urządzeniu mikrofalowym INOTEC MD 10940 o mocy 800 W i częstotliwości 2,45 GHz przez 120 lub 240 s, dobierając czas do stopnia wypełnienia komory i osiągając po tym czasie temperaturę wewnątrz kształtki na poziomie 100 °C.

Podjęte przez Autorkę badania mas klasycznych z dodatkiem soli sodowych karboksymetyloskrobi (masa 3), były reakcją na dane literaturowe informujące o dodatku skrobi natywnych (krochmal, dekstryna) do mas przeznaczonych głównie do wykonywania odlewów staliwnych, zapobiegając w ten sposób powstawaniu niezgodności odlewniczych związanych m.in. z rozszerzalnością materiałów formierskich. Ilość dodatku skrobiowego, wg. tych danych jest uzależniony od pochodzenia botanicznego skrobi i może wynosić od 0,5-0,75%_{wag.} w postaci 10% preparatu roztworu koloidalnego na bazie skrobi zbożowej lub w ilości 3,0-9,0% skrobi kukurydzianej.

Brak, między innymi, jednoznacznych wytycznych dotyczących udziału sypkich dodatków na bazie skrobi ziemniaczanej do mas klasycznych oraz doniesienia literaturowe o badaniach wpływu na ich właściwości dodatku polisacharydów, zdecydowały o podjęciu przez mgr inż. Karolinę Joannę Kaczmańską w rozprawie doktorskiej tego rodzaju badań.

Klasyczne masy z 6% bentonitu oraz w dwóch wersjach ilościowego dodatku soli sodowych karboksymetyloskrobi, mieszała, jak poprzednie, w laboratoryjnej mieszarce krążnikowej zgodnie z procedurą sporządzania mas klasycznych zalewanych na wilgotno.

W pierwszej do 100 cz. wag. suchej osnowy kwarcowej wprowadzała 6 cz. wag. bentonitu i 0,5 cz. wag. materiału skrobiowego w postaci wyjściowej (stałej): SN, CMS-Na_H oraz Polvitex®Z. Następnie wprowadzała wodę destylowaną (porcja 40 ml) i mieszała 3 min.

W drugiej wersji do odważonej porcji 100 cz. wag. osnowy kwarcowej wprowadzała 6 cz. wag. bentonitu i 1,0 cz. wag. soli sodowej karboksymetyloskrobi w postaci wyjściowej (stałej): SN, CMS-Na_H oraz Polvitex®Z i jak poprzednio wprowadzała wodę destylowaną (porcja 40 ml) oraz mieszała przez 3 min.

Po przygotowaniu kształtek standardowych i wykonaniu serii oznaczeń wybranych właściwości mas przy uzyskanej wilgotności (gęstość pozorną, przepuszczalność, płynność swobodna, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na ścinanie, osypliwość), masę ponownie umieszczała w mieszarce, wprowadzała kolejną porcję wody (porcja 20-50 ml) i powtarzała proces mieszania. Masę dowiżyła kilkakrotnie aż do osiągnięcia maksimum, a następnie spadku właściwości wytrzymałościowych.

W kolejnym podrozdziale 3.3 mgr inż. Karolina Joanna Kaczmarek szczegółowo opisuje, w tle prezentacji celu zaplanowanych pomiarów, metodykę tak badań właściwości fizykochemicznych i technologicznych wytypowanych i odpowiednio przygotowanych próbek spoiwa i mas formierskich jak również metodykę statystycznego opracowania wyników w zakresie szacowania niepewności pomiarów dla zbioru.

Cykl prawidłowo dobranych, niezbędnych dla problematyki realizowanej rozprawy, oznaczeń właściwości fizykochemicznych materiałów i mas formierskich Autorka przeprowadziła stosując:

- badania strukturalne - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR),
- badania strukturalne - spektroskopia Ramana z transformacją Fouriera (FT-Raman),
- elektronową mikroskopię skaningową (SEM) i dyfraktometrię rentgenowską (XRD),
- badania lepkości dynamicznej dla wybranych układów wodnych CMS-Na,
- pomiary kąta zwilżania wodnych układów CMS-Na,
- badania termiczne CMS-Na - analiza termiczna (TG-DSC),
- pirolizę sprzężoną z chromatografią gazową i spektrometrią mas (Py-GC/MS),
- chromatografię gazową (GC) z analizą związków z grupy BTEX.

Ponadto wykonała serię badań technologicznych wybranych właściwości mas formierskich:

- wiązanych spoiwem CMS-Na - wytrzymałość na rozciąganie i zginanie w stanie utwardzonym, ścieralność, przepuszczalność,
- mas klasycznych z bentonitem oraz dodatkiem modyfikatu – wilgotność, gęstość pozorną, przepuszczalność, płynność swobodną, wytrzymałość na rozciąganie, ściskanie i ścinanie oraz osypliwość w stanie wilgotnym.

Rozdział 4 poświęcono przedstawieniu wyników badań, ich szczegółowemu omówieniu i dyskusji (ok. 60 stron). Każdy tematyczny podrozdział Autorka kończy cyt.: „Wnioskami z przeprowadzonych prac”, a rozdział 4 i całość rozprawy zakończyła podsumowaniem.

W pierwszym etapie przeprowadziła badania (SEM, FTIR, FT-Raman, XRD) w celu określenia zmian w strukturze skrobi natywnej i soli sodowych karboksymetyloskrobi o stopniu podstawienia w zakresie 0,20-0,87, po przeprowadzeniu modyfikacji na drodze eteryfikacji. Analizując wygląd badanych materiałów za pomocą mikroskopu skaningowego stwierdziła, że kształt granул skrobi natywnej ziemniaczanej jest typowy, zgodny z danymi literaturowymi, o opływowym, sferoidalnym lub elipsoidalnym kształcie i gładkiej powierzchni z ziarnami wyraźnie mniejszymi (12-22 μm) i większymi (27-60 μm).

Eteryfikowanie skrobi natywnej spowodowało deformację i zmianę kształtu aglomeratów oraz topografii powierzchni modyfikatu CMS-Na_L, a wielkość granул była zbliżona do największych ziaren skrobi natywnej. Na ich powierzchni nie dostrzeżono istotnych zmian, a mniejsze granule uległy rozległej modyfikacji i deformacji struktury tworząc lokalnie rozbudowane topograficznie obszary. W próbce modyfikatu CMS-Na_M zidentyfikowano trzy rodzaje granул o wielkości zbliżonej do dużych ziaren skrobi natywnej: niezmienione oraz zaglomerowane, wyraźnie zniekształcone i mocno porowate. Efekt modyfikacji zaobserwowano głównie na powierzchni ziaren, na której tworzyły skupiska pokryte gęstą siecią drobnych porowatości oraz wydzielenia w kształcie podłużnych ostrych płytek rozmieszczonych w niewielkich odległościach, których obecność powiązała Autorka z zastosowanymi w procesie modyfikacji skrobi reagentami. Natomiast na powierzchni, zróżnicowanej wielkości granул skrobi modyfikowanej CMS-Na_H zauważono bruzdy i wgłębienia deformujące kształt ziaren oraz

ostre, podłużne wydzielania podobne do zaobserwowanych dla CMS-Na_M. Prawie wszystkie granule, były zdeformowane i nie wykazywały podobieństwa do typowych ziaren skrobi natywnej, co potwierdza dużą wydajność modyfikacji prezentowaną także w literaturze.

Obserwacje mikroskopowe produktu skrobiowego Polvitex®Z wykazały, że rozmiar i kształt jego granul jest zbliżony do ziaren skrobi natywnej (SN), a ich powierzchnię pokrywają wydzielania związane z procesem eteryfikacji. Widoczne są mniejsze, zmodyfikowane ziarna skrobi oraz niezmodyfikowane, większe granule, z gładkimi obszarami na powierzchni (podobnie jak w przypadku SN) z wyraźnie zmienionymi strefami i „płytkami” o regularnym kanciastym kształcie, jak zauważa Autorka, jako pozostałość chlorku sodu uczestniczącego w reakcji eteryfikacji.

Analizę zmian strukturalnych w skrobi natywnej, spowodowanych jej eteryfikacją, przeprowadziła Doktorantka z zastosowaniem metod spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i Ramana z transformacją Fouriera (FT-Raman).

Rozpoznanie wyjściowej struktury, wytypowanych do badań materiałów skrobiowych, było niezwykle ważne dla oceny wpływu na nią procesu modyfikacji oraz działania mikrofal i nagrzewania konwencjonalnego, w kontekście związanego tematycznie z pracą utwardzania mas formierskich z udziałem CMS-Na i próby wyjaśnienia mechanizmu wiązania w układzie spoiwo skrobiowe–osnowa mineralna.

Przeprowadzona przez mgr inż. Karolinę Joannę Kaczmarską wyjątkowo skrupulatna analiza otrzymanych widm IR wykazała m.in., że im wyższa wartość stopnia podstawienia DS badanego modyfikatu, tym większy jest: udział grup hydrofilowych w powstawaniu mostków wodorowych i udział wiązań polaryzowalnych oraz następują istotne zmiany krystaliczności materiału skrobiowego. Zmniejszenie się stopnia krystaliczności, wykazane badaniami rentgenograficznymi XRD, oszacowano metodą Segal’a. Największym cechowała się próbka SN i Polvitex®Z, mniejszym o połowę modyfikaty CMS-Na_L i CMS-Na_M, natomiast w przypadku próbki CMS-Na_H nie został on określony, co oznacza, że ten materiał skrobiowy można zakwalifikować do całkowicie amorficznych.

Związek zmian intensywności pasm, obserwowany na widmach spektroskopowych poszczególnych modyfikatów CMS-Na, proporcjonalny do stopnia podstawienia DS, stwarza możliwość zastosowania metod spektroskopowych do jego określania, na co zwraca uwagę Doktorantka.

W badaniach wybranych właściwości fizykochemicznych roztworów koloidalnych skrobi natywnej i jej modyfikatów dominował również cel badawczy pracy doktorskiej dotyczący ich zastosowania w technologii odlewniczej, jako materiału wiążącego ziarna osnowy lub dodatku do mas klasycznych. Wyznaczenie lepkości i kąta zwilżania oraz lepkości dynamicznej miało wykazać zależność tych parametrów ze stopniem podstawienia CMS-Na, lepkością tworzonych roztworów wodnych i miarą kąta zwilżania.

Wprawdzie już na etapie sporządzania roztworów Autorka zaobserwowała pewne różnice w możliwości wiązania wody przez próbki CMS-Na, jednak wszystkie wykazywały zdolność do tworzenia lepkich roztworów koloidalnych już w zimnej wodzie. Roztwory wodne skrobi natywnej są cieczami nienewtonowskimi, a w toku badań nad modyfikatami skrobiowymi okazało się, że również taki charakter mają roztwory CMS-Na (ciecze pseudoplastyczne).

Roztwory CMS-Na o wyższym stopniu podstawienia cechują się większą lepkością, jednak o tym, że są to ciecze rozrzedzane ścinaniem świadczą przebiegi krzywych płynięcia i lepkości próbek CMS-Na, z których wynikało, że lepkość (η) badanych cieczy zmniejszała się w miarę narastania szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$), co może mieć istotne znaczenie w procesie przygotowania mas formierskich.

Parametry opisujące płynięcie roztworów wodnych materiałów skrobiowych: współczynnik konsystencji (k) i wskaźnik płynięcia (n) wyznaczone z zastosowaniem modelu reologicznego Oswalda de Waele’a wskazują, że roztwór skrobi CMS-Na_H charakteryzuje się największym, Polvitex®Z mniejszym (o ok. 25%), a roztwór skrobi natywnej ziemniaczanej zdecydowanie najmniej korzystnym spadkiem lepkości wywołanym działaniem sił ścinających.

Pomiar kąta zwilżania, wykonany metodą osadzonej kropli roztworów skrobiowych na powierzchni szkiełka kwarcowego, wykazał, że im wyższy był ich stopień podstawienia, tym większa była wartość tego kąta. Największy określono dla modyfikatu CMS-Na_H ($81,9 \pm 0,4^\circ$),

najmniejszy dla roztworu komercyjnego Polvitex®Z ($56,7 \pm 0,3^\circ$). Dla sporządzonego w gorącej wodzie roztworu skrobi naturalnej natomiast był równy $60,3 \pm 0,5^\circ$. Możliwe, że w takiej próbce niestabilnego reologicznie roztworu, występowały zaglomerowane, spęczniałe, niecałkowicie zżelowane granule skrobi na co zwróciła uwagę Doktorantka.

Przyjmuje się, że przypadek dobrej zwilżalności ciała stałego przez ciecz występuje przy kącie zwilżania $\Theta < 90^\circ$, a zatem wszystkie badane roztwory charakteryzują się dobrą zwilżalnością, co powinno zapewnić skuteczne zwilżanie osnowy masy formierskiej. W nawiązaniu do przedstawionych powyżej wyników badań duża lepkość, jak i kąt zwilżania, podczas mieszania składników masy, ulegną zmniejszeniu jako cieczy rozrzedzane ścinaniem. Parametry te mogą nie mieć znaczenia w ocenie wpływu na jakość sporządzanej masy i wielkość siły adhezji w układzie spoiwo-osnowa stwierdza w zakończeniu Autorka.

W trzeciej części rozdziału 4 mgr inż. Katarzyna Joanna Kaczmarek podjęła problematykę zastosowania promieniowania mikrofalowego w odlewnictwie, podkreślając możliwość jego wprowadzenia do procesu nagrzewania i/lub utwardzania mas formierskich, sporządzonych ze spoiwem w postaci skrobi natywnej i soli sodowych karboksymetyloskrobi lub jako dodatku do klasycznych mas z bentonitem.

W pracy doktorskiej, podaje Autorka, mikrofałe zastosowano w celu odparowania polarnego rozpuszczalnika (wody) i utwardzenia masy formierskiej zawierającej materiały skrobiowe. Dobierając metodykę oraz warunki procesu korzystała z doświadczenia i wyników prac badawczych macierzystego ośrodka (dotyczących spoiw polimerowych), jak również ich zastosowania m.in. w technologii mas ze szkłem wodnym.

Zwraca uwagę na fakt, że rozprzestrzenianie się energii cieplnej podczas konwencjonalnego nagrzewania bazuje na procesach: konwekcji, promieniowania i przewodzenia i postępuje od powierzchni do wnętrza substratu z prędkością, zależną od parametrów fizykochemicznych jego składników. Nagrzewanie mikrofalowe zachodzi natomiast równocześnie w określonej objętości materiału zależnej od parametrów dielektrycznych jego składników (skuteczności pochłaniania i głębokości wnikania fal elektromagnetycznych).

Nagrzewanie mikrofalowe ma charakter selektywny, dlatego największą podatność na jego oddziaływanie, przy częstotliwości 2,45 GHz, mają materiały dielektryczne (substancje o budowie polarnej), określane mianem absorbentów promieniowania mikrofalowego, np. woda. Brak właściwości dielektrycznych powoduje, że nie ulegają one nagrzewaniu, ponieważ odbijają promieniowanie mikrofalowe (np. metale) lub je przepuszczają (np. powietrze, niektóre tworzywa sztuczne, szkło).

Określenia zmian zachodzących w strukturze próbek soli sodowej karboksymetyloskrobi, pod wpływem promieniowania mikrofalowego, podjęła się Autorka, stosując spektroskopową technikę transmisyjną FTIR, której wyniki miały wykazać efekt tego oddziaływania na badane materiały skrobiowe i ich właściwości wiążące. Z danych literaturowych i analizy wyników badań, których współautorem jest Doktorantka wiadomo, że istnieje możliwość zastosowania mikrofał do efektywnego utwardzania mas formierskich ze spoiwami organicznymi i nieorganicznymi, a proces wiązania osnowy, z udziałem wodnych spoiw polimerowych, zachodzi głównie na skutek odparowania wody. Jednak, jak wskazują dane literaturowe, bardzo istotny w tym przypadku jest udział tworzących się w polu mikrofał sieci wiązań wodorowych w układzie spoiwo-osnowa.

Badania strukturalne przeprowadziła techniką transmisyjną FTIR na próbkach roztworów wodnych skrobi natywnej i soli sodowych nagrzewanych konwencjonalnie lub mikrofalowo.

Analizując zarejestrowane widma IR surowych próbek roztworów wodnych: SN, CMS-Na_L, CMS-Na_M, CMS-Na_H oraz Polvitex®Z i porównując je z otrzymanymi po nagrzewaniu konwencjonalnym i mikrofalowym zauważyła w zapisie wyraźne różnice związane ze zmianami strukturalnymi. W przypadku próbek nagrzewanych mikrofałami, zmiany w widmie IR przypisała tworzeniu się sieci między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Po procesie nagrzewania, wskutek odparowania wody, zanikały wiązania wodorowe powstałe z jej udziałem, tworzyły się natomiast sieci wiązań wodorowych, w których powstawaniu uczestniczą przede wszystkim grupy polarne, tj. hydroksylowe (-OH) oraz wprowadzone w wyniku modyfikacji karbonylowe (C=O). Interesującym, zauważa Doktorantka, jest fakt, że

stwierdzone zmiany, w widmie IR próbek SN, Polvitex®Z i CMS-Na_L, wskazują, że w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego otrzymano produkt amorficzny.

Jak wynika z analizy widm IR próbek nagrzewanych konwencjonalnie, większość z nich nie uległa znaczącym przesunięciom, jedynie zmieniała się ich intensywność. Szerokie pasmo odpowiadające wiązaniom wodorowym występujące na widmach wszystkich próbek roztworów wodnych, przed nagrzewaniem konwencjonalnym, ma zawsze jedno maksimum. Świadczyć to może, zgodnie z danymi literaturowymi, o tworzeniu się w przewodzie jednego rodzaju wiązań wodorowych, w tym przypadku międzycząsteczkowych sieci mostków wodorowych między łańcuchami poliglukanów. Nie stwierdziła zależności między przebiegiem widm IR, a stopniem podstawienia CMS-Na dla nagrzewanych konwencjonalnie próbek roztworów wodnych.

Obserwacje za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) materiałów skrobiowych po oddziaływaniu mikrofal uwidoczniły, że powierzchnia próbki SN była gładka z niewielkimi pofałdowanymi obszarami przypuszczalnie związanymi z obecnością granul skrobi częściowo żelowanych, które przemieszczały się z wnętrza próbki na jej powierzchnię tworząc lokalne skupiska. Podobnie w przypadku CMS-Na_L, natomiast, analiza powierzchni modyfikatu CMS-Na_M wykazała, że nie występują na niej lokalne pofałdowane skupiska, ani wydzielenia solne. Powierzchnia próbki o wysokim stopniu podstawienia CMS-Na_H była niejednorodna oraz częściowo chropowata i pokryta regularnymi fałdami oraz obszarami z bardzo drobnymi wydzieleniami (prawdopodobnie NaCl). Powierzchnia próbki Polvitex®Z z pofałdowanymi obszarami podobnymi jak w przypadku CMS-Na_L, pokryta była rozdrobnionymi płaskimi wydzieleniami.

Analiza topografii powierzchni, poddanych działaniu mikrofal, badanych wodnych roztworów CMS-Na wykazała, że stopień modyfikacji ma wyraźny wpływ na morfologię ich powierzchni. Stwierdziła, że wraz ze wzrostem stopnia podstawienia na powierzchni próbek stopniowo zanikają pofałdowane skupiska niezżelowanych fragmentów ziaren skrobi, przy czym na przełomach wszystkich próbek nie zaobserwowała porowatości i nie zidentyfikowała dodatkowych faz. Ponadto zauważyła, że na pofałdowanych obszarach pojawiają się wydzielenia solne i wraz z rosnącym stopniem podstawienia zwiększa się ich ilość.

W celu stwierdzenia zmian strukturalnych, wodnych roztworów badanych materiałów skrobiowych nagrzewanych mikrofalami, Autorka przeprowadziła badania rentgenograficzne XRD pozwalające określić stopień ich krystaliczności. Na dyfraktogramach próbek roztworów skrobi natywnej i soli sodowych karboksymetyloskrobi nie stwierdziła występowania charakterystycznych refleksów dla struktury krystalicznej, a ich przebiegi były typowe dla struktur amorficznych. W badaniach spektroskopowych IR wykazała, że ekspozycja roztworów CMS-Na na działanie promieniowania mikrofalowego sprzyjała tworzeniu się nowych wiązań wodorowych. Jednak powstające sieci wiązań wodorowych nie prowadziły do formowania się uporządkowanych struktur krystalicznych.

W kolejnym, kluczowym dla przedłożonej rozprawy podrozdziale, mgr inż. Karolina Joanna Kaczmarska podjęła próbę wyjaśnienia mechanizmów procesu wiązania w układzie CMS-Na – osnowa mineralna zachodzących w polu mikrofalowym, odnosząc się również do wyników wcześniej przeprowadzonych badań strukturalnych (IR, XRD) dla soli sodowych karboksymetyloskrobi o stopniu podstawienia 0,20-0,87.

Mieszanki roztworów wodnych SN i CMS-Na z osnową kwarcową, przygotowane zgodnie z przyjętą metodyką (p. 3.2.2), nagrzewała konwencjonalnie lub mikrofalowo, a następnie przeprowadziła badania strukturalne FTIR, rejestrując widma IR próbek: nieutwardzonych, poddanych działaniu mikrofal lub nagrzewaniu konwencjonalnemu oraz piasku kwarcowego. Ponieważ głównym składnikiem zastosowanej w masach ziarnistej osnowy mineralnej jest wolna, krystaliczna krzemionka SiO₂ (ditlenek krzemu), szereg parametrów jej powierzchni, z punktu widzenia układu spoiwo-osnowa, determinuje jakość takiego wiązania. Wiadomo, że istotny jest głównie udział grup siloksanowych Si-O-Si oraz silanolowych terminalnych pojedynczych Si-OH i bliźniaczych silanoli Si(OH)₂, wykazujących bardzo różną aktywność powierzchni w procesach chemicznych i adsorpcyjnych. Z danych literaturowych wynika, że obecność skrobi w układzie z SiO₂ ogranicza usuwanie, na skutek oddziaływań termicznych, grup silanolowych z powierzchni. Zatem analizując przebiegi widm mas CMS-Na – osnowa

mineralna Doktorantka zwróciła uwagę na pasma, które mogą wskazywać na interakcję powierzchni osnowy z solą sodową karboksymetyloskrobi w efekcie oddziaływań na nie czynnika fizycznego. Stwierdziła, że pasma związane z powstawaniem sieci wiązań wodorowych, w przypadku mas utwardzanych mikrofalowo, występowały w szerszym zakresie liczb falowych niż utwardzanych konwencjonalnie. Porównując ich przebiegi dla badanych układów stwierdziła, że sieć wiązań wodorowych decydująca o sile wiązania osnowy spoiwami CMS-Na, w próbkach utwardzanych mikrofalowo powstaje efektywniej niż w nagrzewanych konwencjonalnie, a w jej tworzeniu biorą udział liczne grupy hydroksylowe i karbonylowe łańcuchów makrocząsteczki CMS-Na oraz hydroksylowe od Si-OH.

Konwencjonalne suszenie próbek również mogło powodować utworzenie sieci wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami poliglukanów i aktywować powierzchnię ziaren osnowy, jednak sposób rozchodzenia się ciepła w próbce był mniej efektywny niż w przypadku utwardzania mikrofalowego. Przesunięcie rejonu występowania pasma, odpowiadającego drganiom grup hydroksylowych do niższych liczb falowych na widmach IR próbek nagrzewanych konwencjonalnie wskazywało, na mniejszy udział wiązań wodorowych międzycząsteczkowych w układzie spoiwo-osnowa.

Doktorantka stwierdziła również, że wzrost stopnia podstawienia zastosowanego modyfikatu może również mieć znaczenie przy utwardzaniu mas przez nagrzewanie konwencjonalne.

Podsumowując powyższą analizę Autorka przedstawiła schemat ideowy sieci wiązań wodorowych z udziałem grup hydroksylowych, karbonylowych i silanolowych w układzie CMS-Na – SiO₂ (osnowa). Powołując się na źródła literaturowe informujące o możliwości „prostowania” skłębionych łańcuchów makrocząsteczek pod działaniem pola elektromagnetycznego stwierdza, że hipotetycznie w rozpatrywanym przypadku mogło również dochodzić do tego zjawiska, w odniesieniu do łańcuchów polimerowych frakcji amylozy i amylopektyny. Obecność w układzie grup hydrofilowych (-CH₂COONa), które w zmiennym polu promieniowania elektromagnetycznego mogą się orientować umożliwia powstawanie dodatkowych wiązań wodorowych. Zorientowane łańcuchy poliglukanów tworzyłyby także warunki do wydajniejszego oddziaływania powierzchniowego z ziarnami osnowy oraz pomiędzy innymi makrocząsteczkami, co prowadziłoby do powstania korzystniejszych warunków do formowania rozbudowanych sieci mostków wodorowych wiążących osnowę w masie. To stwierdzenie może mieć istotne znaczenie w procesie weryfikacji metod utwardzania mas formierskich z CMS-Na oraz w kontekście oceny wytrzymałości form i rdzeni piaskowych utwardzanych w polu mikrofal. Podczas nagrzewania konwencjonalnego drgania makrocząsteczek skrobi nie są aż tak intensywne, zatem może nie wystąpić możliwość wydajnego rozmieszczenia i usytuowania łańcuchów polimerowych w celu utworzenia sieci wiązań wodorowych.

Ostatecznie, podsumowując wyniki badań uzupełnione danymi literaturowymi, Doktorantka stwierdza, że w polu mikrofal proces wiązania w układzie materiał skrobiowy-osnowa mineralna następuje głównie dzięki aktywności powierzchniowych grup silanolowych osnowy i ich udziale w tworzeniu mostków wodorowych z grupami polarnymi obecnymi w łańcuchach poliglukanów (grupy hydroksylowe -OH i karbonylowe >C=O). Dodaje, że w efekcie wzajemnych oddziaływań, powstają międzycząsteczkowe wiązania wodorowe (między łańcuchami polimerowymi) i wewnątrzcząsteczkowe (w obrębie jednego łańcucha polimerowego) oraz stwierdza, że hipotetycznie w polu mikrofal może dochodzić również do zjawiska częściowego rozplątania łańcuchów polimerowych i powstawania nowych sieci mostków wodorowych, które jednak nie wykazują tendencji do formowania uporządkowanych struktur, co potwierdzają wyniki badań XRD próbek CMS-Na.

Wśród modyfikatorów skrobiowych wodny roztwór CMS-Na_H charakteryzuje się największą lepkością i kątem zwilżania, co może utrudniać adhezję w układzie z osnową. Jednak ze względu na najwyższy stopień podstawienia grupami hydrofilowymi modyfikator ten będzie miał możliwość utworzyć w polu mikrofal bardziej rozbudowane sieci wiązań wodorowych decydując przy tym o sile wiązania w układzie.

Na widmach IR dla próbek CMS-Na poddanych działaniu mikrofal zaobserwowała również, że zakres i intensywność charakterystycznych pasm mas nagrzewanych mikrofalami, przypisanych powstawaniu sieci wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych,

między grupami polarnymi obecnymi w łańcuchach poliglukanów, jest większa niż w przypadku mas poddanych nagrzewaniu konwencjonalnemu. Fakt ten może mieć istotne znaczenie przy wprowadzaniu promieniowania mikrofalowego, wspomagającego proces wiązania poprzez formowanie sieci wiązań wodorowych w układzie z osnową.

Po zakończeniu badań podstawowych właściwości fizykochemicznych materiałów, składników przewidzianych do sporządzania zaplanowanych w rozprawie mas formierskich oraz ich mieszanin, nazywanych „modelowymi masami formierskimi”, w dalszej części rozdziału 4 (punkt 4.4) mgr inż. Karolina Joanna Kaczmarek przystąpiła do prac nad wyjaśnieniem możliwości ich zastosowania w technologii odlewniczej.

Stwierdziła, na podstawie analizy wyników dotychczasowych badań, że nagrzewanie mikrofalowe najbardziej korzystnie wpływa na właściwości masy formierskiej sporządzonej z modyfikatem CMS-Na_H. W celu weryfikacji tego stwierdzenia, przeprowadziła badania technologiczne mas utwardzanych konwencjonalnie i mikrofalowo, sporządzonych z wszystkimi materiałami skrobiowymi: SN, CMS-Na_L, CMS-Na_M, CMS-Na_H i Polvitex®Z, wprowadzonymi w postaci roztworów wodnych, jak również stałej oraz jako dodatek do mas klasycznych z bentonitem.

Bazując na danych literaturowych (w tym publikacji z współudziałem Autorki) sporządziła masy formierskie zawierające 3 cz. wag. spoiwa w postaci roztworu wodnego materiału skrobiowego i 100 cz. wag. osnowy kwarcowej, które utwardzała poprzez nagrzewanie konwencjonalne i mikrofalowe. Pomiary właściwości technologicznych badanych mas: przepuszczalności P^W, P^U oraz w stanie utwardzonym: wytrzymałości R_m, R_g i ścieralności S^u, przeprowadziła uwzględniając metodę nagrzewania oraz czas składowania wykonanych z nich kształtek standardowych.

Autorka analizując wyniki pomiarów stwierdza, że wytrzymałość na rozrywanie i zginanie oraz odporność na ścieranie badanych mas jest tym większa im wyższy jest stopień podstawienia materiału skrobiowego, kąt zwilżania i lepkość, która zauważa, zmniejsza się podczas mieszania i w konsekwencji spoiwa efektywniej pokrywają ziarna osnowy.

Największą wytrzymałością na rozciąganie i zginanie w stanie utwardzonym, niezależnie od metody utwardzania, charakteryzuje się masa formierska z modyfikatem CMS-Na_H o najwyższym stopniu podstawienia, a utwardzanie w polu mikrofal wszystkich mas jest efektywniejsze, ponieważ zapewnia korzystniejsze właściwości niż suszenie klasyczne.

Doktorantka zauważa ponadto, że masy formierskie z udziałem roztworu CMS-Na_L (o niskim stopniu podstawienia), a także z materiałem komercyjnym Polvitex®Z charakteryzują się porównywalnymi właściwościami technologicznymi, a czas składowania nie ma większego wpływu jedynie na właściwości masy formierskiej z roztworem CMS-Na_H. Jego wydłużanie poprawia jednak właściwości pozostałych mas z roztworami wodnymi SN, CMS-Na_L, CMS-Na_M i Polvitex®Z.

Podsumowując wyniki badań stwierdza, że zbyt mała ilość materiału skrobiowego w 5% roztworze była przyczyną niewielkiej skuteczności wiązania ziaren osnowy i w efekcie niezadowolających właściwości wytrzymałościowych i technologicznych badanych mas.

Stwierdzenie podsumowujące badania mas formierskich z udziałem soli sodowej karboksymetyloskrobi w postaci roztworów wodnych i analiza wyników oznaczeń wybranych właściwości wytrzymałościowych i technologicznych, były podstawą do podjęcia decyzji o zwiększeniu udziału wagowego materiału skrobiowego w ich składzie oraz o zastosowaniu do utwardzania mas wyłącznie efektywniejszego nagrzewania mikrofalowego. Doktorantka wytypowała trzy materiały skrobiowe: SN, CMS-Na_H oraz komercyjny Polvitex®Z, które w kolejnych badaniach zostały wprowadzone do składu masy w postaci stałej.

Masa ze spoiwem skrobiowym w postaci stałej SN stanowiła punkt odniesienia dla mas wiązanych solą sodową karboksymetyloskrobi i preparatem komercyjnym, które cechowały się: CMS-Na_H najwyższym stopniem podstawienia i najniższym stopniem krystaliczności, a (Polvitex®Z) najniższym stopniem podstawienia i najwyższym stopniem krystaliczności.

Doktorantka przygotowała po trzy masy formierskie, przy zachowaniu proporcji wagowych spoiwa do osnowy 1,5:100 lub 2,5:100, mieszając suche składniki przez 1 min, a następnie wprowadzała wodę destylowaną w stosunku wagowym spoiwa do wody 1:2 i całość mieszała kolejne 3 min (ilość wprowadzanej do układu wody ograniczona została na

podstawie danych literaturowych do 5 cz. wag.). Udział materiału skrobiowego w masie, sposób jej przygotowania i utwardzania próbek w polu mikrofalowym zaproponowane zostały na podstawie danych literaturowych, w tym jej współautorstwa.

Analizując wyniki badań Autorka stwierdziła, że skrobia natywna ziemniaczana nie jest efektywnym, samodzielnym materiałem wiążącym do zastosowania w masach formierskich, ale zastosowanie jej modyfikatu, soli sodowej karboksymetyloskrobi o wysokim stopniu podstawienia (CMS-Na_H) po utwardzeniu zapewnia najlepsze właściwości wśród badanych mas (wytrzymałość na rozrywanie R_m , zginanie R_g i odporność na ścieranie S^u).

O jakości wiązania tego spoiwa świadczy fakt, że już zastosowanie 1,5 cz. wag. CMS-Na_H nadaje masie właściwości technologicznych (R_m , R_g , S^u) na poziomie zbliżonym do mas zawierających 2,5 cz. wag. firmowego produktu Polvitex®Z o niskim DS. Zwiększenie o 1 cz. wag. udziału modyfikatorów w masie powoduje blisko dwukrotny wzrost wytrzymałości dla spoiwa komercyjnego i prawie półtorakrotny wzrost w przypadku wysokopodstawionej soli sodowej karboksymetyloskrobi CMS-Na_H.

Wydłużenie czasu składowania próbek mas z udziałem 1,5 cz. wag. spoiwa nie wpływa znacznie na zmiany wytrzymałości R_m i R_g , natomiast w przypadku mas z dodatkiem 2,5 cz. wag. powoduje spadek wytrzymałości na zginanie.

Podsumowując, Doktorantka opracowała nowy gatunek masy, ze spoiwem, którym jest modyfikator wysokopodstawionej soli sodowej karboksymetyloskrobi CMS-Na_H, przeznaczonej do utwardzania mikrofalowego, o właściwościach porównywalnych (lub lepszych) do opisywanych w literaturze np. mas formierskich ze spoiwami olejowymi, ze szkłem wodnym, ale również do mas samoutwardzalnych z żywicą furanową. Dalsze szczegółowe badania optymalizacyjne tych mas przy zróżnicowanym składzie i parametrach nagrzewania wykazałyby zapewne między innymi możliwość ich utwardzania mikrofalami bezpośrednio po wykonaniu formy lub rdzenia.

W części teoretycznej rozprawy Doktorantka przedstawiła w przeglądzie literatury, informacje o stosowaniu dodatków skrobiowych w odlewnictwie między innymi jako materiałów pomocniczych w technologii mas klasycznych z bentonitem, opisując ich specyficzne zachowanie i wynikające z tego korzyści. W planowanym kolejnym cyklu badań technologicznych przeprowadziła badania nad wprowadzeniem dodatku modyfikatorów skrobiowych (CMS-Na_H oraz Polvitex®Z), poprzednio użytych jako samodzielne materiały wiążące, do mas klasycznych. Dla porównania ich wpływu, badaniom poddała masę klasyczną z bentonitem bez dodatków oraz z dodatkiem skrobi natywnej (SN).

Do badań wytypowała dwie klasyczne masy z dodatkiem 6 cz. wag. bentonitu i 0,5 lub 1,0 cz. wag. soli sodowej karboksymetyloskrobi w postaci wyjściowej (stałej): SN, CMS-Na_H oraz Polvitex®Z, które przygotowała w laboratoryjnej mieszarce krążnikowej zgodnie z procedurą sporządzania mas klasycznych zalewanych na wilgotno. Do suchych składników dodawała wodę destylowaną (porcja 40 ml) i mieszała przez 3 min. Po przygotowaniu kształtek do badań i wykonaniu serii oznaczeń wybranych właściwości (przepuszczalność, gęstość pozorna, płynność swobodna, wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie i ścinanie oraz osypliwłość), przy uzyskanej wilgotności, masę ponownie mieszała wprowadzając kolejną porcję wody (20-50 ml) i powtarzała proces mieszania. Masę dowilżano i mieszano kilkakrotnie w celu wyznaczenia maksimum lub minimum przebiegu zmian ich właściwości.

Gęstość pozorna (ρ_0) masy klasycznej miała typowy przebieg z minimum przy $W=1,8\%$. Wprowadzenie dodatku skrobiowego powoduje wzrost gęstości pozornej mas i przesunięcie ich minimów do wyższych zakresów wilgotności - największe dla CMS-Na_H ($W=2,5\%$), i podobnie przy 1,0 cz. wag. dodatku, przy czym w przypadku masy z CMS-Na_H odwrotnie, gęstość pozorna z minimum przy W około 2,3% uległa obniżeniu.

Przebiegi zmian przepuszczalności (P^W) mas w zależności od wilgotności są praktycznie „lustrzanym” odbiciem zmian gęstości pozornej. Wprowadzenie dodatku skrobiowego nie wpłynęło znacząco na przebieg zmian P^W za wyjątkiem masy z największym udziałem CMS-Na_H, w przypadku której nastąpił, nieproporcjonalny do zmiany gęstości pozornej, zdecydowany wzrost przepuszczalności P^W , większy o ok. 25% od masy bez dodatku, z maksimum przy wilgotności $W = 2,3\%$.

Oznaczenie płynności przeprowadziła Doktorantka wg. próby J. Gittusa, a analizując wyniki stwierdziła, że mimo spodziewanego niekorzystnego wpływu dodatków skrobiowych na płynność mas, nie tylko nie odnotowano jej pogorszenia, w porównaniu do masy z samym bentonitem, a nawet przy dodatku 0,5% CMS-Na_H jej zmniejszenie ze wzrostem wilgotności było zdecydowanie wolniejsze.

Wyniki oznaczeń parametrów wytrzymałości w stanie wilgotnym na ściskanie (R_c), rozciąganie (R_m) i ścinanie (R_t) wykazały, że wprowadzenie dodatków skrobiowych, niezależnie od stopnia ich podstawienia, powodowały niekiedy znaczące ich obniżenie. Wraz ze wzrostem wilgotności masy nie można stwierdzić logicznych prawidłowości w przebiegach zmian wytrzymałości. Autorka zauważyła, że każdy rodzaj wytrzymałości, masy z dodatkiem 1 cz. wag. modyfikatu CMS-Na_H, nie ulegał praktycznie zmianom ze wzrostem wilgotności, co świadczy o niewielkiej wrażliwości takiej mieszaniny na zmianę zawartości w niej wody.

Przeprowadzone oznaczenia osypliwości (S^W) jednoznacznie wykazują, że, niezależnie od wilgotności, obecność modyfikatu w składzie masy powodowała jej obniżenie. Najlepsze efekty uzyskano wprowadzając 1% materiału Polvitex®Z, a jeszcze korzystniejsze było zastosowanie takiej samej ilości wysokopodstawionego modyfikatu CMS-Na_H, dzięki czemu możliwe było kilkukrotne obniżenie S^W .

Podsumowując Autorka uogólnia, że stopień podstawienia zastosowanego modyfikatu wpływa w zróżnicowany sposób na właściwości mas klasycznych, i tak niskopodstawiony Polvitex®Z nie oddziałuje korzystnie na ich wytrzymałość, a poprawia odporność na erozyjne działanie strugi ciekłego metalu, natomiast dodatek wysokopodstawionego CMS-Na_H poprawia płynność i wytrzymałość masy oraz zmniejsza jej osypliwość.

Kończąc ten cykl badań Doktorantka stwierdza, że zasadnym jest zastosowanie modyfikatu skrobi ziemniaczanej CMS-Na_H, jako materiału pomocniczego w celu zmniejszenia osypliwości masy w całym rozpatrywanym zakresie wilgotności oraz skłonności do powstawania niezgodności odlewniczych takich jak np. wada powierzchni typu żyłki, strup, a szczególnie, co potwierdziły badania, zmniejszenie osypliwości i korzystne zwiększenie wytrzymałości w strefie przewilżonej.

W zakończeniu części doświadczalnej rozprawy mgr inż. Karolina Joanna Kaczmarska podjęła, tak istotne z punktu widzenia jakości wytwarzanych odlewów oraz ochrony środowiska, badania stabilności termicznej oraz analizę jakościową produktów destrukcji modyfikatorów Polvitex®Z i CMS-Na_H, a następnie określiła poziom emisji substancji lotnych wyłącznie z mas, wiązanych największym stosowanym w pracy dodatkiem, 2,5 cz. wag. soli sodowej karboksymetyloskrobi, utwardzanych w polu mikrofal.

Analiza termiczna TG-DSC prowadzona była w atmosferze tlenowej i beztlenowej, w zakresie temperatury 25 – 1000 °C, jednak skupiała się głównie na przebiegu krzywych termicznych z atmosfery beztlenowej, mając na uwadze ograniczony dostęp tlenu w formie.

Na krzywej TG próbki Polvitex®Z wystąpiły trzy stopnie ubytku masy, a materiał nie uległ całkowitej destrukcji (pozostałość próbki 22,4% w 1000 °C). Na krzywej DSC wystąpiły trzy efekty endo- oraz jeden egzotermiczny. Rozkład termiczny próbki CMS-Na_H był bardziej złożony, na krzywej TG zidentyfikowano cztery etapy ubytku masy (pozostałość próbki 9,1% w 1000 °C), którym towarzyszyły dwa efekty endo- oraz trzy egzotermiczne.

Doktorantka analizując wyniki badań opisała i zinterpretowała (powołując się na źródła literaturowe) poszczególne etapy ubytku masy: pierwszy (22-220 °C) związany z usuwaniem wody powierzchniowej oraz dehydratacją materiału powyżej 100 °C, drugi, znaczący (220-600 °C) związany z fragmentaryzacją łańcuchów polimerowych (pękanie wiązań C-O-C w wiązaniu glikozydowym, otwieranie pierścieni glukopiranozy i formowanie się związków lotnych CO, CO₂ i H₂O). W tym ostatnim zachodzą nieodwracalne zmiany w strukturze próbek CMS-Na (ok. 280-290 °C, przy maksimum szybkości zmian masy i efekcie endotermicznym) i przypisany jest powstawaniu lotnych produktów wskutek degradacji termicznej polisacharydów naturalnych oraz modyfikowanych. Trzeci (600 °C) związany jest z odrywaniem grup bocznych oraz dalszym pękaniem słabych wiązań glikozydowych. Powyżej 600 °C następuje zintensyfikowany rozkład próbki CMS-Na_H i obserwuje się, że do temperatury 730 °C wykazuje ona większą odporność termiczną niż Polvitex®Z.

Pozostała w 1000°C część masy próbek prawdopodobnie zawierała skarbonizowany węgiel oraz Na₂CO₃, który, wg. danych z literatury, zaczyna tworzyć się w atmosferze beztlenowej w temperaturze około 600-750 °C.

Wiążąc wyniki badań z danymi literaturowymi Doktorantka stwierdziła, że na przebieg dekompozycji skrobi w CMS-Na może wpływać ilość podstawionych grup OH w łańcuchach amylozy czy amylopektyny w konsekwencji prowadzenia reakcji eteryfikacji, a ponadto obecność kationu sodu w CMS-Na może odgrywać kluczową rolę w procesach termicznych wysokopodstawionych skrobi modyfikowanych, wzmagając rozkład w określonym zakresie temperatury, co zauważono także w przypadku innych materiałów pochodzenia naturalnego.

Analizę jakościową produktów destrukcji modyfikatów skrobiowych CMS-Na_H i Polvitex®Z przeprowadziła Autorka metodą pirolityczną chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (Py-GC/MS). Temperatury rozkładu modyfikatów i pomiarów GC-MS dobrano na podstawie analizy termicznej TG-DSC. W temperaturze 350 °C zachodził rozkład próbki Polvitex®Z z wydzielaniem głównie CO₂ i dopiero w temperaturze 550 °C rozpoczęło się uwalnianie związków cyklicznych 2-hydroksy-2-cyklopenten-1-onu i 2,3-bis(metyleno)-1,4-butanodiolu, ale nie stwierdzono obecności toksycznych związków aromatycznych z grupy BTEX. Węglowodory aromatyczne były formowane na drodze dekompozycji materiału powyżej temperatury 550 °C. W 1000 °C stwierdzono w produktach rozkładu: benzen, toluen, styren, fenol, naftalen oraz ich pochodne, a obecność dwutlenku węgla świadczyła o postępującym procesie destrukcji modyfikatów.

Rozkład próbki CMS-Na_H przebiegał w zbliżony sposób, a jego wyraźne zintensyfikowanie z tworzeniem produktów lotnych następowało również w temperaturze powyżej 550 °C, przy czym w temperaturze 1000 °C formowała się mniej liczna grupa związków aromatycznych.

Określenie poziomu emisji produktów gazowych, wydzielanych z próbek badanych mas w procesie zalewania formy żeliwem szarym o temperaturze 1300 °C, oraz analizę wygenerowanych produktów gazowych, pod kątem oznaczenia stężenia benzenu, toluenu, etylobenzenu i o-, m-, p-ksylenów (BTEX), przeprowadziła Autorka poddając badaniom dwie masy formierskie z udziałem 2,5 cz. wag. modyfikatu CMS-Na_H i Polvitex®Z.

Analizowano poziom emisji i szybkość wydzielania gazów w czasie, poprzez rejestrację zmian objętości uwalnianych gazów z utwardzanych mikrofalowo mas formierskich, począwszy od momentu zalewania formy ciekłym metalem.

Wyniki przeprowadzonych badań porównano z danymi z literatury dla masy zawierającej 1 cz. wag. komercyjnej żywicy moczniowo-furanowej Kaltharz U404 (Hüttenes Albertus), 0,5 cz. wag. kwaśnego utwardzacza (katalizator z 65% kwasu p-toluenosulfonowego; Hüttenes Albertus) i 100 cz. wag. osnowy piaskowej, a ze względu na różny udział materiału wiążącego, ilość wyemitowanych gazów przeliczono na 1 g użytego spoiwa.

Największa ilość gazów, wypłynęła w ciągu pierwszych 100 s (proces odparowania wody rozpuszczalnikowej i konstytucyjnej, a następnie powstawanie gazowych produktów termicznego rozkładu spoiwa skrobiowego) z mas formierskich z udziałem CMS-Na_H i Polvitex®Z. Większą gazotwórczością cechowała się masa ze spoiwem Polvitex®Z - całkowita emisja gazów po 500 s wyniosła 27,4 dm³/kg masy, natomiast z masy wiązanej CMS-Na_H, w tym samym czasie wydzielilo się około 21,5 dm³/kg gazów. Z przyjętej do porównania masy ilość gazów była większa od powyższych odpowiednio o 5,6 i 11,5 dm³, a po przeliczeniu na 1 g spoiwa emisja z niej gazów była jednak 2x większa niż z masy ze spoiwem Polvitex®Z i ok. 3x większa niż z masy z modyfikatem CMS-Na_H.

Oznaczenie przy pomocy techniki chromatografii gazowej (GC) ilości benzenu, toluenu, etylobenzenu i o-, m-, p-ksylenów (BTEX) emitowanych z form wykonanych z materiałów ze spoiwem skrobiowym, niezależnie od stopnia podstawienia, wykazało że wydzielano się benzen w ilości poniżej 10 mg z 1 g spoiwa. Natomiast ilość toluenu i ksylenów była w masach z CMS-Na_H odpowiednio 1,5 i ok. 3 razy mniejsza niż masach ze spoiwem Polvitex®Z. Autorka twierdzi, powołując się na dane literaturowe, że można to powiązać z obecnością w modyfikacie CMS-Na_H większej ilości sodu, który w warunkach wysokiej temperatury, może wpływać na wydajność tworzenia się substancji lotnych o wyższej masie cząsteczkowej. Porównując otrzymane wyniki z rezultatami badań emisji BTEX masy z żywicą Kaltharz U404 zauważyła, że emisja benzenu lub toluenu z mas ze spoiwem CMS-

Na jest odpowiednio 2,7-2,9 i 7,5-12,4 razy mniejsza, a ponadto 3x mniejsza jest także ilość ksylenu w masie z CMS-Na_H. W spoiwie Kaltharz U404 występuje etylobenzen na poziomie 0,02 mg, którego nie wykryła dla próbek spoiwa z modyfikatem skrobiowym CMS-Na. Ostatecznie Doktorantka stwierdziła, że modyfikat skrobiowy CMS-Na o wysokim stopniu podstawienia można ocenić jako materiał wiążący bardziej przyjazny środowisku niż stosowany w odlewniach komercyjny zawierający żywicę furanową.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawione przez Doktorantkę wyniki badań, strukturalnych, reologicznych, zwilżalności, jak też technologicznych w pełni dokumentują, zawarte w tytule rozprawy stwierdzenie, że sól sodowa karboksymetyloskrobi CMS-Na może stanowić materiał do zastosowania w technologii mas formierskich.

Przeprowadzone badania strukturalne materiałów wyjściowych pozwoliły Autorce określić wpływ procesu modyfikacji na zmiany w obrębie makrocząsteczki skrobi modyfikowanych. Określenie zależności pomiędzy stopniem podstawienia soli sodowej CMS-Na, a wybranymi właściwościami fizykochemicznymi i technologicznymi (stopień krystaliczności, lepkość, kąt zwilżania) wskazuje na możliwości jej zastosowania w stanie sypkim w technologii mas formierskich jako samodzielnego spoiwa lub dodatku do klasycznych mas z bentonitem. Analizując wybrane właściwości mas stwierdziła, że sól sodowa karboksymetyloskrobi o najwyższym stopniu podstawienia (DS 0,87), wykazuje największą efektywność wiązania, tak w warunkach utwardzania konwencjonalnego jak i mikrofalowego. Wprowadzona do masy jako samodzielne spoiwo w ilości 2,5 cz. wag., jak również w ilości 1 cz. wag. jako dodatek do klasycznych mas formierskich z bentonitem, poprawia ich wytrzymałość, płynność, oraz odporność na erozyjne działanie strugi ciekłego metalu (osypliwłość). Przesunięcie w masach z bentonitem maksimum wytrzymałości do zakresu wyższych wilgotności zmniejsza niebezpieczeństwo wystąpienia niezgodności odlewniczych w postaci wad typu strup lub żyłki.

Szczególny, dla technologii mas formierskich, charakter poznawczy rozprawy dotyczy wyjaśnienia procesu sieciowania badanych modyfikatów w polu mikrofalowym i wzajemnego ich oddziaływania w zestawieniu z kwarcową osnową i wodą, tworzącymi masę formierską. Autorka dowiodła, że promieniowanie mikrofalowe jest czynnikiem fizycznym prowadzącym do aktywacji grup silanolowych (Si-OH) obecnych na powierzchni osnowy mineralnej, co dalej skutkuje utworzeniem sieci wiązań wodorowych w rozpatrywanym układzie. Analiza strukturalna jednoznacznie potwierdziła obecność wiązań o zwiększonej polaryzowalności w eteryfikowanej makrocząsteczce skrobi, co było kluczowe w odniesieniu do proponowanej metody utwardzania mikrofalowego mas z udziałem CMS-Na.

Zastosowane w badaniach promieniowanie mikrofalowe, stwierdziła Doktorantka, dodatkowo porządkuje łańcuchy polimerowe i sprzyja tworzeniu się między nimi sieciujących wiązań wodorowych oraz zwiększa efektywność i skuteczność jego oddziaływania. W efekcie, taki proces nagrzewania jest skuteczniejszy niż konwencjonalne nagrzewanie i utwardzanie masy z dodatkiem wysokopodstawionego modyfikatu o DS=0,87 i ma wpływ na wzrost jej właściwości wytrzymałościowych i technologicznych.

Dodatkowe obserwacje za pomocą mikroskopu skaningowego budowy mostków wiążących, których powierzchnia kontaktu z osnową, grubość i kształt decydują m.in. o wytrzymałości takich połączeń, powinny uzupełnić i udokumentować powyższe stwierdzenia.

W cyklu badań termicznych CMS-Na określono stabilność termiczną modyfikatu o wysokim stopniu podstawienia oraz dokonano ilościowej i jakościowej oceny produktów lotnych wygenerowanych podczas cieplnej degradacji. Dowiedziono, że eteryfikacja SN nie wpływa negatywnie na aspekt ekologiczny rozpatrywanych mas formierskich z udziałem CMS-Na.

Zastosowanie mikrofal, oddziałujących równocześnie, kompleksowo i pozytywnie na elementy trójskładnikowego układu osnowa - CMS-Na – woda, w procesie nagrzewania i/lub utwardzania mas ze spoiwem skrobiowym jest rozwiązaniem nowatorskim oferującym ekonomiczną, proekologiczną i przyjazną środowisku technologię wytwarzania form i rdzeni.

Podkreślenia wymaga fakt, że Doktorantka opracowała nowy gatunek masy, w której spoiwem jest modyfikat wysokopodstawionej soli sodowej karboksymetyloskrobi CMS-Na_H, przewidzianej do utwardzania mikrofalowego. Jej właściwości są porównywalne do

przedstawianych w literaturze np. mas formierskich ze spoiwami olejowymi, szkłem wodnym, czy mas samoutwardzalnych z żywicą furanową.

Kontynuacja szczegółowych badań, odpowiednio zestawionych jakościowo i ilościowo mas, nagrzewanych mikrofalami przy optymalnie dobranych parametrach procesu, umożliwiłoby ich utwardzanie bezpośrednio po wykonaniu form lub rdzeni odlewniczych. Przykładowo, szybko utwardzane mikrofalami masy zawierające modyfikaty skrobiowe, mogłyby znaleźć zastosowanie w technologii druku 3D, stanowiąc tematykę kolejnych prac badawczych.

W recenzowanej naukowo-eksperymentalnej rozprawie doktorskiej z zakresu inżynierii materiałów formierskich i metodyki badań ich właściwości nie przedstawiono wyników praktycznych prób i efektów zastosowania nowych utwardzanych mikrofalowo mas, zawierających modyfikaty skrobiowe. Wykonano w nich, w ramach współpracy z firmą odlewniczą, jak informuje Doktorantka w podsumowaniu, próbne serie żeliwnych odlewów komercyjnych, których jakość nie odbiegała od wytwarzanych seryjnie, uzasadniając w ten sposób zasadność prowadzenia dalszych prac nad przemysłowym zastosowaniem tych mas.

3. Uwagi ogólne i szczegółowe dotyczące rozprawy

W rozprawie doktorskiej mgr inż. Karoliny Joanny Kaczmarskiej, zawierającej bardzo wielu cennych i pozytywnych aspektów, chciałbym zwrócić uwagę na niektóre zagadnienia o charakterze dyskusyjnym, a także na drobne uchybienia i usterki zauważone w pracy.

L.p.	Str.	Uwagi
1	6	...sposób wprowadzania spoiwa do osnowy... - <i>sposób wymieszania spoiwa z osnową?</i> ...termostabilność.. – <i>odporność termiczna lub trwałość termiczna?</i>
2	19	..klastry amylopektyny z wyróżnionymi.. - <i>klastry amylopektyny (rys. 1.7) z wyróżnionymi;</i>
3	34	...przez 30 minut... dalej ...przez 10 min. – <i>ujednolicić pisanie skrótów, powinno być min;</i> ...szybkość obrotów... - <i>ilość obrotów lub prędkość obrotowa?</i> (30 g; zawierającej 13,6-14,0% wagowych wilgoci) – <i>pisać %_{wag.}- patrz str.4;</i>
4	39	... pęcherze zewnętrzne... - ?
5	40	Praktycznie od str. 38 wymiennie stosuje się % _{wag.} , cz. wag., ...wprowadza się dodatkowo 2-3% dodatku bentonitu...(str. 40), czy ...stosunku wagowego spoiwa do osnowy 3:100...(str. 42) - <i>jak to porównywać ze sobą, odnosić do sumarycznego składu mieszanin?</i>
6	45	...wykorzystaniem promieniowania elektromagnetycznego w zakresie mikrofal do wiązania ziaren osnowy... ?
7	50	...intensywnie mieszając ręcznie przez 5 min do momentu uzyskania transparentnego roztworu o jednorodnej konsystencji żelu... - <i>jak intensywnie, a jak transparentny roztwór utworzy się wcześniej lub dopiero po ponad 5 min mieszania nie będzie transparentny?</i> Całość intensywnie mieszano przez około 2 min do momentu uzyskania roztworu koloidalnego. – <i>w jaki sposób stwierdzono osiągnięcie właściwego stanu koloidalnego?</i>
8	51	...w suszarce laboratoryjnej model SUP-65, w temperaturze 100°C przez czas 15 min; - <i>moc, pojemność komory, wymuszony obieg powietrza, dobór parametrów, ocena efektu suszenia?</i> ... mikrofal o mocy 800 W i częstotliwości 2,45 GHz przez 60 s uzyskując temperaturę próbki po nagraniu na poziomie 100°C. – <i>pojemność komory, obrót wsadu, jak mierzono osiągniętą temperaturę, dobór parametrów, ocena efektu suszenia?</i> Próbki modelowych mas formierskich w ilości 10 g... - <i>co to są próbki modelowe?, może po prostu próbki masy do badań; 1:10 cz. wag. jaka to jest koncentracja produktów skrobiowych po dodaniu 1 cz. wag. roztworu 5%?,</i> ...mieszano ręcznie w naczyniu szklanym. – <i>parametry, ocena jakości mieszaniny?</i>
9	52	...z trzech rodzajów mas formierskich: - <i>dłaczego nie wspomniano o czwartej masie bentonitowej bez dodatków?</i> ...o maksymalnej pojemności misy 6 kg. – <i>nie podano ile masy mieszano jednorazowo w mieszarce (pomiędzy 1 a 6 kg jest różnica w doborze parametrów i końcowym efekcie wymieszania;</i> ...przechowywano maksymalnie do 24 h... - <i>a co z retrogradacją?</i>

10	53	...do odważonej porcji osnowy - ? (patrz uwaga powyżej); ...wprowadzano sól sodową karboksymetyloskrobi w postaci stałej CMS-Na _H i Polvitex®Z ... oraz dalej, W celach porównawczych w analogiczny sposób sporządzono masę wiązaną skrobią natywną... - <i>nie wyjaśniono co stało się z pozostałymi modyfikatami. Jest to efekt wprowadzania <u>szczegółów</u> w ogólnym opisie metodyki, których przedstawienie przy omawianiu wyników badań jest oczywiste i logiczne, wynikające z analizy efektów prowadzonych badań, a kierowanie czytającego aktualne wnioski do opisów metodyki wprowadza zamieszanie i taka sytuacja powtarza się przy innych badaniach;</i>
11	54	...do utwardzania mikrofalowego umieszczano na płytkach ceramicznych... - <i>materiał płytki i jej zdolność do odprowadzania gazów są istotne w nagrzewaniu mikrofalowym;</i>
12	55	...nagrzanej do temperatury 100°C przez 0,5 h. <u>Wszystkie</u> kształtki przeznaczone do badań umieszczono jednocześnie w komorze suszarki... - <i>czy czas suszenia dla takiej ilości nie był za krótki np. dla próbek walcowych, jak sprawdzano efekt wysuszenia? - poprzednie próbki o masie 11 g (ile sztuk?) suszono przez 15 min (patrz str. 51);</i> ...jednorazowo można umieścić w komorze 4 kształtki ósemkowe, 2 kształtki podłużne (jednorazowo, to daje zbliżoną masę do 4 walcowych, ale co z czasem suszenia – patrz tabela 3.6?) lub 4 kształtki walcowe... <i>jak powyżej, sumaryczna masa nagrzewanego pakietu od ok. 300? do 650 g w porównaniu do próbek o masie 11 g - ile?), a czas tylko 2 do 4 razy dłuższy?, jak określono temperaturę we wnętrzu kształtki (patrz tab. 3.6), jak sprawdzano efekt wysuszenia?</i>
13	56	Następnie wprowadzano wodę destylowaną (porcja 40 ml), mieszano przez 3 minuty... - <i>nie mieszano suchych składników?, 40 ml wody dodawano do każdej porcji <u>niezależnie od ilości mieszanej masy?</u>, co wówczas z wilgotnością? (patrz też kolejna masa);</i> ... masę ponownie umieszczano w misie mieszarki, wprowadzano kolejną porcję wody (porcja 20-50 ml) i powtarzano proces mieszania.- <i>jak określano wielkość porcji wody do kolejnego mieszania, ile i jakie kształtki wykonano z jednego procesu mieszania?</i>
14	61	Tabela 3.8 – <i>w jakim celu przetrzymywano 1 – 24 h utwardzone próbki i co stanowiło o doborze czasu składowania?, co z retrogradacją?</i>
15	62	Tabela 3.9 – <i>co znaczy średnia z 2 (podano suszarkę pospieszną trójstanowiskową) lub 3 równoległe przeprowadzonych pomiarów, jak równoległe pomiar realizowano?; w Tabeli 3.8 podano cyt. „Wyniki uśredniano z 3 lub 5 pomiarów dla danej próby.” - OK;</i>
16	63	Badaniom termicznym poddano próbki soli sodowych karboksymetyloskrobi: CMS-Na _H oraz Polvitex®Z. – <i>a pozostałe?, czy ten ostatni stosowany jest w odlewnictwie? – wg. danych internetowych zagęszczanie farb drukarskich, płuczki wiertnicze i ???</i> ...z dwóch mas z udziałem 2,5 cz. wag. skrobi modyfikowanych: 1. CMS-Na _H oraz 2. Polvitex®Z (<i>a pozostałe?</i>), <i>taka informacja podana przy omawianiu rezultatów badań jest oczywista, ponieważ wynika z wniosków podsumowujących poprzedzające badania eliminujących określone spoiwa;</i>
17	64	...standardowe kształtki walcowe, które utwardzano mikrofalowo i przed umieszczeniem w układzie pomiarowym przechowywano <u>do ostudzenia</u> w eksykatorze przez 24 h. – <i>w jakim celu aż przez 24 h, przecież zgodnie z tabelą 3.6 miały tylko 100°C; co z retrogradacją?</i>
18	66	...mieszczących się w zakresie odpowiednio 12-22 μm i większe w zakresie 27-60 μm. – <i>może przeprowadzony rozkład wielkości cząstek i ich selekcja wskazywałby na łatwość lub trudność w przygotowywaniu roztworów wodnych?, a może analiza pierwiastków EDX dałaby więcej informacji o wydzieleniach na powierzchni?</i> ...do zmian kształtu i <u>struktury</u> powierzchni granul... - <i>powierzchnia jest ukształtowana, ma topografię, wygląd, chropowatość itd., a nie ma struktury (patrz Słownik j. polskiego – hasło struktura);</i>
19	82	...daje możliwość szybkiego ogrzewania materii. – <i>szybkiego nagrzewania materii (ogrzewamy np. pomieszczenie);</i> W przypadku ogrzewania mikrofalowego zachodzi <u>konwersja</u> energii elektromagnetycznej w energię cieplną. – <i>to jest termin wyłącznie chemiczny (patrz Słownik j. polskiego), może zamiana (w wyniku)...?</i>
20	86	...na skutek odparowania wody rozpuszczalnikowej. – <i>czy to jest właściwe określenie?; czy tworząc roztwór koloidalny następuje rozpuszczanie? – czy mamy wodę roztworową – gdy tworzymy roztwór?, patrz też tab. 3.3 gdzie podano, że woda destylowana została zastosowana jako: 1. rozpuszczalnik? – kiedy, 2. plastyfikator – OK w masach klasycznych nadaje plastyczność glinom, czy ostatecznie jest materiałem zwilżającym np. suchą osnowę w procesie mieszania mas?</i>

21	88	...wpływu działania mikrofal na <u>strukturę</u> (patrz poz. 19) powierzchni materiałów skrobiowych w zależności od stopnia podstawienia CMS-Na przeprowadzono badania mikroskopowe (SEM). – <i>w jaki sposób i przy zastosowaniu jakich parametrów suszono 5% roztwory do momentu uzyskania stałego materiału osadu stosowanego w badaniach (szczególnie suszenie mikrofalami), może EDX i w tym przypadku byłoby pomocne?</i>
22	99	Bazując na <u>danych literaturowych</u> sporządzono masy formierskie z udziałem roztworów wodnych skrobi natywnej i jej eteryfikowanych modyfikatów. <i>i dalej...</i> 3 cz. wag. spoiwa w postaci roztworu wodnego materiału skrobiowego (...) do 100 cz. wag. osnowy kwarcowej. – <i>ile materiału skrobiowego wprowadzono w 3 cz. wag. 5% roztworu spoiwa?, czy nie było do przewidzenia, że w efekcie wszystkie właściwości takiej masy mogą być niekorzystne, co podkreślano po badaniach poszczególnych parametrów wytrzymałościowych i technologicznych?, dlaczego nie wykonano obserwacji SEM mostków wiążących mas ze spoiwem oraz kolejnych klasycznych z dodatkiem CMS-Na?</i>
23	109	<i>W podrozdziale 4.4.3 nie zaznaczono statystycznego opracowania wyników pomiarów;</i>
24	117	<i>Tabela 4.6 – w jakich jednostkach mierzono czas retencji?</i>
26	118	Na rysunku 4.37 przedstawiono analizę poziomu emisji wydzielanych gazów w czasie - <i>jak wynika z wykresu próbki suszone mikrofalami wyemitowały ponad 20 dm³/kg gazów, przy czym zgodnie z danymi na str.64 badano cyt. „Przygotowano standardowe kształtki walcowe.” – ile 6?, o masie ok. 170 g (patrz tabela 3.6) - 6x170 g = 1020 g;</i>
26	119	<i>...o czym świadczą liczne maksima widoczne na rysunku 4.37. – powinno być rys. 4.36;</i>
27	120	Objętość gazów generowanych z 1 kg masy z komercyjną żywicą Kaltharz U404 w odniesieniu do emisji z mas Polvitex®Z i CMS-Na _H była wyższa odpowiednio o około 5,5 dm ³ i 12,5 dm ³ . – <i>powinno być odpowiednio 5,6 i 11,5 dm³ jeżeli z masa ze spoiwem Kaltharz U404 wyemitowała 33 dm³/kg gazów;</i>

W estetycznie, bardzo dobrze pod względem redakcyjnym opracowanej rozprawie znalazły się pojedyncze usterki, głównie tzw. „literówki” i błędy składniowe, popełniane najczęściej podczas skracania lub dzielenia zbyt długich zdań. Inne drobne uwagi, które zaznaczono w tekście, przekazano Doktorantce.

Mimo przedstawionych uwag, często o charakterze dyskusyjnym, pragnę podkreślić że nie umniejszają one wysokiej wartości merytorycznej recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Joanny Kaczmarskiej.

4. Wniosek końcowy

Po dokładnym zapoznaniu się z przekazaną mi do recenzji rozprawą doktorską stwierdzam, że mgr inż. Karolina Joanna Kaczmarska wykazała się dużą umiejętnością formułowania oraz samodzielnego planowania i rozwiązywania problemów badawczych. Udokumentowała swoją wiedzę w zakresie nowoczesnych, przyjaznych środowisku materiałów i technologii odlewniczych, znajomość związanych z nimi współczesnych technik badawczych i pomiarowych oraz umiejętność posługiwania się nimi. Wykazała, że potrafi łączyć zaczerpniętą z literatury wiedzę z wynikami badań eksperymentalnych. Uważam, że niniejsza rozprawa stanowi oryginalny i istotny wkład w rozwój technologii odlewniczych, szczególnie w zakresie zastosowania proekologicznych, biodegradowalnych materiałów formierskich oraz nowoczesnych, ekonomicznych, przyjaznych środowisku technologii wytwarzania form i rdzeni odlewniczych i mieści się w obszarze dyscypliny „**Metalurgia**”, a przedstawione w niej wyniki stanowią zarówno znaczące osiągnięcie naukowe jak również bogaty materiał do praktycznego zastosowania w technologii odlewniczej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Joanny Kaczmarskiej pt.: „**Sól sodowa karboksymetyloskrobi (CMS-Na) jako materiał do zastosowania w technologii mas formierskich**” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Ponadto wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej do recenzji rozprawy.



/Kazimierz GRANAT/