

Wpływ dodatku materiału biodegradowalnego jako komponentu dwuskładnikowego spoiwa odlewniczych mas formierskich i rdzeniowych na właściwości spoiwa oraz mas z jego zastosowaniem

Effect of a biodegradable addition as a binary binder component for cast moulding and core sands on the properties of the binder and the sands

Katarzyna Major-Gabryś¹, Aleksandra Grabarczyk¹, Stanisław Marian Dobosz¹, Dariusz Drożyński¹

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, Katedra Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

¹ AGH University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering, Department of Moulding Materials, Mould Technology and Cast Non-Ferrous Metals, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: katmg@agh.edu.pl

Received: 15.09.2016. Accepted in revised form: 31.12.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.27

Streszczenie

Abstract

Rosnące wymagania dotyczące emisji substancji szkodliwych zmuszają przemysł odlewniczy do poszukiwania nowych, bardziej przyjaznych dla środowiska rozwiązań. Do rozwiązań takich mogą należeć: technologie sporządzania mas formierskich i rdzeniowych z zastosowaniem organicznych materiałów biodegradowalnych jako spoiw. Należy jednak pamiętać, że nowe technologie muszą zapewnić wysokie właściwości technologiczne mas formierskich i rdzeniowych. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nowych dwuskładnikowych spoiw formierskich, w których część powszechnie stosowanej w praktyce odlewniczej żywicy fenolowo-furfurylowej zastąpiono materiałem biodegradowalnym w postaci polikaprolaktonu (PCL).

W artykule przedstawiono badania wpływu materiału biodegradowalnego jako komponentu nowego dwuskładnikowego spoiwa na degradację termiczną spoiwa, jego lepkość oraz na wybrane właściwości technologiczne badanych mas z zastosowaniem nowego spoiwa, w tym ich deformację cieplną oraz elastyczność w temperaturze otoczenia. Przeprowadzone badania wykazały, że zastąpienie w spoiwie części żywicy fenolowo-furfurylowej materiałem biodegradowalnym PCL nie wpływa na degradację termiczną nowego spoiwa, zwiększa natomiast jego lepkość. Masy z zastosowaniem dwuskładnikowego spoiwa charakteryzują się zbliżonymi właściwościami technologicznymi do mas zawierających tylko żywicę fenolowo-furfurylową.

The increasing requirements concerning the emission of hazardous substances force the casting industry to search for new, more environment-friendly solutions. Such solutions may include technologies of developing moulding and core sands with the use of organic biodegradable materials as binders. We should, however, remember that the new technologies must ensure high technological properties of the moulding and core sands. This article presents the results of investigations of new binary moulding binders, where part of the phenol-furfuryl resin commonly applied in casting, was replaced by a biodegradable material in the form of polycaprolactone (PCL).

The article discusses the investigations of the effect of the biodegradable material as a component of a new binary binder on the thermal degradation of the binder, its viscosity as well as the selected technological properties of the examined moulding sands, including their thermal deformation and elasticity at ambient temperature. The performed examinations showed that replacing a part of the phenol-furfuryl resin in the binder with the PCL biodegradable material does not affect the thermal degradation of the new binder, while increasing its viscosity. The moulding mixtures with the applied binary binder are characterized by similar technological properties to the moulding sands with the phenol-furfuryl resin only.

Słowa kluczowe: ochrona środowiska, innowacyjne materiały i technologie odlewnicze, masy formierskie, spoiwa, żywica furfurylowa, materiał biodegradowalny

Keywords: environment protection, innovative casting materials and technologies, moulding sands, binders, furfuryl resin, biodegradable material

1. Wprowadzenie

Spoiva organiczne na bazie żywic syntetycznych charakteryzują się dobrymi właściwościami technologicznymi, ale też powodują dużą emisję szkodliwych substancji. Dlatego też współczesne badania naukowe dążą do stopniowego zastępowania spoiw otrzymywanych z surowców petrochemicznych – biokompozytami polimerowymi, pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Tendencja ta jest spójna z koncepcją zrównoważonego rozwoju, będącą jednym z priorytetów polityki Unii Europejskiej.

W zakresie odlewniczych mas formierskich i rdzeniowych problem wpływu na środowisko zużytych, ale nieulegających degradacji termicznej pozostałości materiałów wiążących nie jest rozwiązany [1]. Wprawdzie ilości mas kierowanych na składowiska są coraz mniejsze i odlewnie zaopatrzone są w systemy regeneracji mas, to jednak szkodliwość pozostałych po procesach regeneracji resztek materiałów wiążących stanowi problem.

Nowym problemem technologicznym, pojawiającym się coraz częściej w praktyce odlewniczej, jest zbyt mała zdolność do elastycznych odkształceń mas w temperaturze otoczenia. Problem jest szczególnie widoczny w odlewniach zautomatyzowanych [2]. Wydaje się zatem słuszne wprowadzenie do stosowanych obecnie spoiw plastifikatorów, które zapewnią większą elastyczność masom formierskim i rdzeniowym.

1.1. Poli(ϵ -kaprolakton) – PCL jako komponent spoiw ropopochodnych

Dane literaturowe [3–7] wykazują, że istnieje możliwość zastosowania materiałów biodegradowalnych jako dodatków do spoiw ropopochodnych w celu przyspieszenia biodegradacji materiałów pochodzących z przemysłu petrochemicznego.

Przykład stanowi tu polikaprolakton (PCL), który charakteryzuje się kompatybilnością z wieloma innymi polimerami. PCL jest częściowo zgodny lub mechanicznie kompatybilny z niektórymi polimerami, takimi jak: polioctan winylu (PVAc), polistyren (PS), poliwęglan itp. Ponadto PCL jest kompatybilny z innymi polimerami, takimi jak: polichlorek winylu (PVC), kopolimer styren-akrylonitryl (SAN), poli(eter hydroksy) itp. Ta cecha polikaprolaktonu umożliwia tworzenie różnych „bioniszczalnych” mieszanek z wykorzystaniem go jako składnika biodegradowalnego [5].

Wstępne badania „bioniszczalnych” mieszanek polimerowych z zastosowaniem PCL jako składnika biodegradowalnego związane są z układem mieszaniny PC poliolefiny opartym na poliolefinach, takich jak: LDPE

1. Introduction

Organic binders based on synthetic resins are characterized by good technological properties, yet they also cause high emission of hazardous substances. That is why modern scientific research aims at a gradual replacement of the binders obtained from petrochemical raw materials with polymer biocomposites coming from renewable sources. This tendency is in accordance with the concept of a balanced progress, which is one of the priorities of the European Union's policy.

In the scope of casting moulding and core sands, the problem of the effect of used but thermally non-biodegradable remainders of the binding materials on the environment has not been solved [1]. While the amounts of sands sent out to waste dumps is decreasing and the foundries are equipped with sand regeneration systems, the harmfulness of the remainders of the binding materials which are left after regeneration processes constitutes a problem.

A new technological problem which is occurring more and more frequently in casting is the sands' insufficient ability of undergoing elastic deformation at ambient temperature. This problem is especially visible at automated foundries [2]. And so, it seems justifiable to introduce plasticizers into the currently applied binders, which would ensure a higher elasticity of the moulding and core sands.

1.1. Poly(ϵ -caprolactone) – PCL as an oil-derived binder component

The literature data [3–7] demonstrate that there is a possibility to use biodegradable materials as additions to oil-derived binders to accelerate the biodegradation of the materials coming from the petrochemical industry.

An example is polycaprolactone (PCL), which is characterized by compatibility with many other polymers. PCL is partially in agreement or mechanically compatible with some polymers, such as: vinyl polyoctane (PVAc), polystyrene (PS), polycarbonate, etc. Also, PCL is compatible with other polymers, such as: vinyl polychloride (PVC), styrene-acrylonitrile copolymer (SAN), poly(hydroxyl ether), etc. This characteristic of polycaprolactone enables the creation of various “biodestructable” mixtures with its use as a biodegradable component [5].

The preliminary tests of “biodestructable” polymer mixtures with the use of PCL as a biodegradable component are connected with the system of a PC/polyolefine mixture based on polyolefines, such as: LDPE (low

(polietylen o niskiej gęstości) i PP (polipropylen). Szerze badania dotyczące biodegradowalności mieszanek PCL/poliolefiny, zawierające relacje pomiędzy biodegradowalnością i strukturą fazy, przedstawione zostały przez Iwamoto i Tokiwa [8].

Kolejną korzyścią płynącą z zastosowania dodatku biodegradowalnego w postaci polimeru PCL może być zwiększenie elastyczności mas formierskich z nowym dwuskładnikowym spoiwem. Zastosowanie PCL jako plastyfikatora do tworzyw sztucznych nie jest zagadnieniem nowym. Z technologicznego punktu widzenia zastosowanie do polimerów plastyfikatorów jest bardzo ważne i powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu. W 1966 roku opatentowane zostało zastosowanie PCL jako plastyfikatora do polichloroku winylu (PVC). Polikaprolakton zastosowano jako plastyfikator w mieszankach z: poliestrami alifatycznymi, estrami celulozy, poliestrami aromatycznymi, poliwęglanami, polimerami zawierającymi styreny (np. polistyren), poliolenami, kopolimerami blokowymi, żywicą typu Novolak [9–10].

Przedstawione przykłady wskazują na bardzo dużą wszechstronność zastosowania biodegradowalnego poli(ϵ -kapolaktonu) jako komponentu różnych mieszanek. Wykazują one również kompatybilność tego polimeru z wieloma innymi materiałami.

2. Badania własne

Celem prowadzonych badań jest opracowanie nowych kompozycji polimerowych jako spoiw mas formierskich.

Nowe, wieloskładnikowe spoiwa, zawierające stosowane w przemyśle żywice oraz dodatki w postaci biodegradowalnych polimerów, mogą charakteryzować się mniejszą szkodliwością dla otoczenia zarówno w procesach odlewniczych, jak i poregeneracyjnych [11–12]. Prowadzone badania mają na celu opracowanie kompozycji polimerowych nieodbiegających właściwościami technologicznymi od obecnie stosowanych żywic, jednakże o wiele bardziej przyjaznych dla środowiska.

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania własne obejmowały zastosowanie biodegradowalnego poli(ϵ -kapolaktonu) jako składnika powszechnie stosowanego w praktyce odlewniczej spoiwa fenolowo-furfurylowego.

Do badań wytypowano następujące materiały:

1) żywica furfurylowa

Wykorzystano żywicę furfurylową firmy Hüttenes-Albertus występującą pod nazwą Kaltharz XA-20. Jest to żywica niezawierająca azotu, a zawartość wolnego formaldehydu mieści się w zakresie 0,05–0,15%. Ilość alkoholu furfurylowego wynosi 78%. Jako utwardzacz zastosowano roztwór wodnego kwasu paratoluenosulfonowego firmy Hüttenes-Albertus o nazwie handlowej Aktivator 100T3.

density polyethylene) and PP (polypropylene). More extensive research of the biodegradability of the PCL/polyolefine mixtures, including the relations between the biodegradability and the phase structure, has been presented by Iwamoto and Tokiwa [8].

Another benefit of the use of a biodegradable addition in the form of a PCL polymer can be an increase in the elasticity of the moulding sands with the new binary binder. The application of PCL as a plasticizer for plastics is not a new concept. From the technological point of view, the use of plasticizers for polymers is very important and commonly applied in various branches of industry. In 1966, the application of PCL as a plasticizer for vinyl polychloride (PVC) was patented. Polycaprolactone has been used as a plasticizer in mixtures with: aliphatic polyesters, cellulose esters, aromatic polyesters, polycarbonates containing styrenes (e.g. polystyrene), polyolefines, block copolymers, Novolak-type resin etc. [9–10].

The presented examples point to a very large versatility in the applications of biodegradable poly(ϵ -caprolactone) as a component of various mixtures. They also demonstrate the compatibility of this polymer with many other materials.

2. Authors' own research

The aim of the performed research is the development of new polymer compositions as binders for moulding sands.

The new multicomponent binders containing the resins and additions in the form of biodegradable polymers used in the industry can be characterized by a lower harmfulness to the environment both in the casting processes and the post-regeneration ones [11–12]. The performed investigations aim at the elaboration of polymer compositions with similar technological properties to those presently applied resins, yet ones which are much more environment-friendly.

The authors' own investigations conducted within this study included the use of biodegradable poly(ϵ -caprolactone) as a component, commonly applied in casting, phenol-furfuryl binder.

The following materials were selected for the tests:

1) Furfuryl resin

The furfuryl resin by Hüttenes-Albertus, commercial name Kaltharz XA-20, was applied. It is a resin which does not contain nitrogen, and the content of free formaldehyde is within the range of 0.05–0.15%. The amount of furfuryl alcohol equals 78%. As the hardener, a water solution of paratoluenosulfonic acid by Hüttenes-Albertus, commercial name Aktivator 100T3, was applied.

- 2) polikaprolakton (PCL) – materiał biodegradowalny oraz plastyfikator.

Jako dodatek biodegradowalny i plastyfikator zastosowano sproszkowany polikaprolakton (PCL) firmy Polysciences, Inc. Jest to biodegradowalny polimer o hydroksylowej grupie końcowej [10].

Dane techniczne:

- CAS nr: 24980-41-4
- Wzór: $[-O(CH_2)_5CO-]_n$
- Masa cząsteczkowa: 50 000
- Punkt topienia: 58–60°C.

Wybór powyższych materiałów wynikał z faktu, że PCL rozpuszcza się w żywicy Kaltharz XA-20. Nie ma więc konieczności stosowania dodatkowych rozpuszczalników do rozpuszczenia polimeru biodegradowalnego [10].

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania wpływu dodatku PCL na lepkość nowego dwuskładnikowego spoiwa. Badaniem poddano spoiwo bez dodatku materiału biodegradowalnego (F100%) oraz spoiwo, w którym część żywicy furfurylowej (5%, 10% i 15%) zastąpiono materiałem biodegradowalnym PCL. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na [rysunkach 1–6](#).

Na [rysunku 1](#) przedstawiono krzywe płynięcia wyznaczone dla żywicy furfurylowej, a na [rysunkach 2–4](#) krzywe płynięcia kompozycji żywicy i materiału biodegradowalnego PCL. Na [rysunku 5](#) przedstawiono zależności naprężenia stycznego τ w funkcji szybkości ścinania γ . W oparciu o uzyskane zależności oznaczano wartości parametru lepkości η ([rys. 6](#)).

Uzyskane krzywe płynięcia mają charakter liniowy, gdzie naprężenie styczne τ (ścinające) jest proporcjonalne do szybkości ścinania γ opisanej równaniem Newtona (równanie 1).

$$\tau = \eta \cdot \gamma, \quad \text{Pa} \cdot \text{s} \quad (1)$$

Lepkość postaciową płynu w warunkach prostego ścinania opisuje η [13].

Jak widać na wykresie lepkości badanych spoiw ([rys. 6](#)), wraz ze wzrostem ilości udziału PCL w spoiwie wzrasta jego lepkość. Odpowiednio w stosunku do spoiwa wyjściowego, jakim jest czysta żywica furfurylowa F100%, dla której lepkość wyniosła 0,039 Pa·s, spoiwo zawierające 5%PCL (F95% + 5%PCL) osiągnęło wynik prawie dziesięciokrotnie większy, wynoszący 0,362 Pa·s. Podobną tendencję można zauważyć, porównując spoiwo F95% + 5%PCL z F90% + 10%PCL, tutaj także zauważamy wzrost z 0,362 Pa·s na 3,362 Pa·s. Ostatnia z badanych mieszanek wykazała najwyższą lepkość na poziomie 17,88 Pa·s. Przeprowadzone badania wykazały wzrost lepkości spoiwa wraz ze wzrostem udziału materiału biodegradowalnego w jego składzie. Zwiększona lepkość spoiwa może mieć wpływ na konieczność wydłużenia operacji mieszania masy w celu dokładnego pokrycia ziaren osnowy ma-

- 2) Polycaprolactone (PCL) – a biodegradable material and plasticizer.

As the biodegradable addition and a plasticizer, powdered polycaprolactone (PCL) by Polysciences, Inc. was used. It is a biodegradable polymer with a hydroxylic terminal group [10].

Technical parameters:

- CAS no.: 24980-41-4
- Formula: $[-O(CH_2)_5CO-]_n$
- Molecular mass: 50,000
- Melting point: 58–60°C.

The selection of the above materials resulted from the fact that PCL dissolves in the Kaltharz XA-20 resin. And so, it is not necessary to apply additional solvents for the dissolution of the biodegradable polymer [10].

Within this study, tests were performed of the effect of the PCL addition on the viscosity of the new binary binder. The tests were conducted on a binder without the addition of a biodegradable material (F100%) and a binder in which a part of the furfuryl resin (5%, 10% and 15%) was replaced by the biodegradable PCL material. The results of the performed investigations are presented in [Figures 1–6](#).

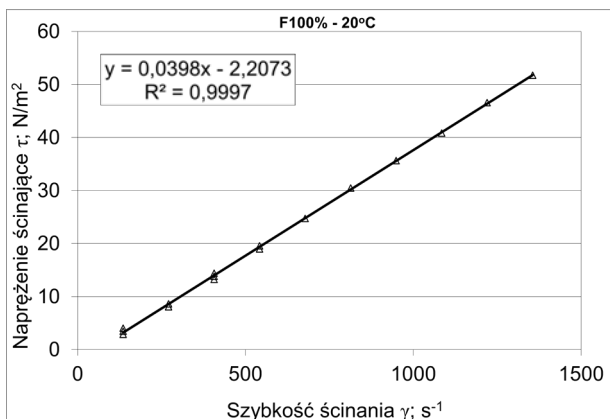
[Figure 1](#) shows the flow curves determined for the furfuryl resin, and [Figures 2–4](#) present the flow curves for the composition of resin and the biodegradable material PCL. [Figure 5](#) shows the dependences of the steady stress τ in the function of the shear rate γ . Based on the obtained dependences, the values of the viscosity parameter η were determined ([Fig. 6](#)).

The obtained flow curves are linear, where the steady (shear) stress τ is proportional to the shear rate γ described by the Newton equation (equation 1).

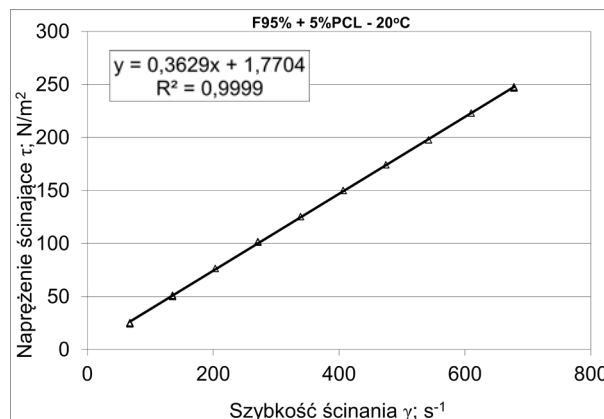
$$\tau = \eta \cdot \gamma, \quad \text{Pa} \cdot \text{s} \quad (1)$$

The bulk viscosity of the fluid under the conditions of straight shearing is described by η [13].

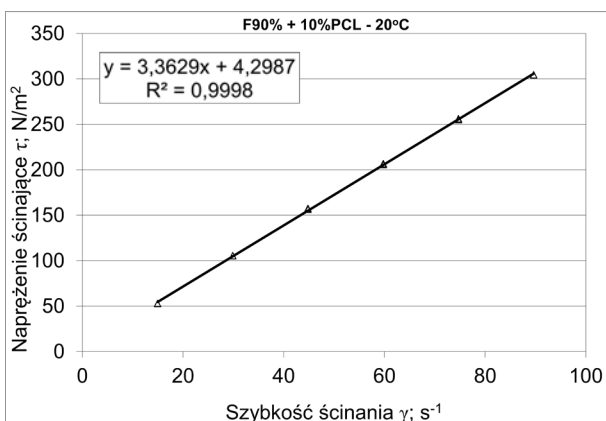
As we can see on the viscosity diagram of the examined binders ([Fig. 6](#)), with an increase of the content of PCL in the binder, its viscosity increases as well. In respect of the initial binder, i.e. pure furfuryl resin F100%, for which the viscosity equaled 0.039 Pa·s, the binder containing 5%PCL (F95% + 5%PCL) reached a result almost ten times higher, that is 0.362 Pa·s. A similar tendency can be observed when we compare the binder F95% + 5%PCL z F90% + 10%PCL, where an increase can be noticed as well, that is from 0.362 Pa·s to 3.362 Pa·s. The last of the examined mixtures exhibited the highest viscosity, at the level of 17.88 Pa·s. The performed tests demonstrated an increase of the binder's viscosity with the increase of the content of the biodegradable material in its composition. The increased viscosity of the binder can prolong the operation of sand mixing, in order to precisely cover the matrix grains with the binding material. In the case of self-hardening mould-



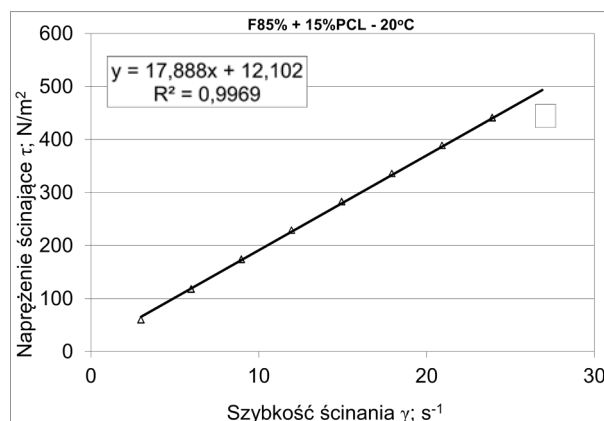
Rys. 1. Krzywe płynięcia dla F100%
Fig. 1. Flow curves for F100%



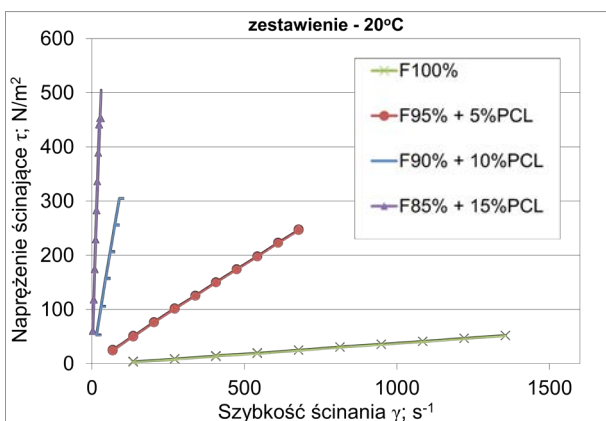
Rys. 2. Krzywe płynięcia dla F95% + 5%PCL
Fig. 2. Flow curves for F95% + 5%PCL



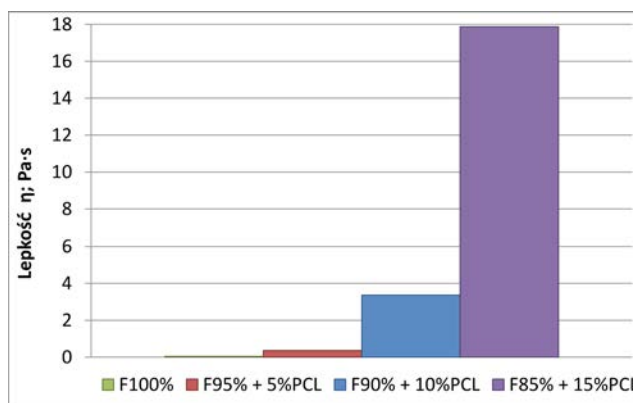
Rys. 3. Krzywe płynięcia dla F90% + 10%PCL
Fig. 3. Flow curves for F90% + 10%PCL



Rys. 4. Krzywe płynięcia dla F85% + 15%PCL
Fig. 4. Flow curves for F85% + 15%PCL



Rys. 5. Krzywe płynięcia dla spoiw ze zmienną zawartością żywicy furfurylowej i PCL
Fig. 5. Flow curves for binders with a changing content of furfuryl resin and PCL



Rys. 6. Wykres lepkości badanych spoiw w funkcji zawartości PCL
Fig. 6. Viscosity diagram for the examined binders in the function of the PCL content

teriałem wiążącym. W przypadku mas samoutwardzalnych, które charakteryzują się krótką żywotnością, może to stanowić utrudnienie.

ing sands, characterized by a short life, this can pose a problem.

Kolejnym etapem badań własnych było określenie wpływu materiału biodegradowalnego, będącego komponentem dwuskładnikowego spoiwa, na deformację cieplną (parametr *hot distortion*) i wytrzymałość na zginanie mas formierskich z nowym spoiwem. Przeprowadzono również badania elastyczności w temperaturze otoczenia mas formierskich z nowym dwuskładnikowym spoiwem. Badanie elastyczności mas jest zagadnieniem stosunkowo nowym i stanowi odpowiedź na pojawiające się problemy zbyt dużej kruchości mas i pęknięcia rdzeni, szczególnie obserwowane przy zautomatyzowanej produkcji [14].

Badaniom poddano masy o następującym składzie:

- piasek kwarcowy 100 cz. mas.
- żywica Kaltharz XA20 0,935–1,1 cz. mas. (85–100%)
- Aktywator 100T3 0,55 cz. mas.
- PCL 0–0,165 cz. mas. (0–15%).

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunkach 7–10.

Badania deformacji cieplnej mas (parametr *hot distortion*) wykazały, że zastąpienie spoiwa dodatkiem biomateriału PCL w ilości 5% (do żywicy) nie wpływa na charakter krzywej *hot distortion* mas z żywicą furfurylową. Deformacja cieplna mas w funkcji temperatury ma typowy przebieg z intensywnym odkształceniem próbki i jej gwałtownym załamaniem. Zmniejszenie ilości żywicy w nowym spoiwie do 95% i zastąpienie go materiałem biodegradowalnym spowodowało obniżenie temperatury zniszczenia kształtki oraz stopnia deformacji (rys. 7) z 306°C i 1,27 mm dla masy F100% do 290°C i 0,89 mm dla masy F95% + 5%PCL. W przypadku masy zawierającej w spoiwie 10%PCL można zaobserwować zwiększenie odporności na działanie temperatury do 329°C z jednoczesnym zmniejszeniem deformacji do 0,23 mm (rys. 7). Należy jednak zauważyć, że w przypadku tej masy wiąże się to także ze zmniejszeniem czasu, po którym badana kształtka ulega zniszczeniu (rys. 8), o 30 sekund w stosunku do masy wyjściowej. Masa zawierająca największy 15% udział materiału biodegradowalnego w spoiwie wykazała najniższą wytrzymałość na działanie temperatury, ulegając odkształceniu już po przekroczeniu 100°C, widoczna jest także zmiana przebiegu krzywych (rys. 7–8).

Badania wytrzymałości na zginanie (rys. 9) mas z żywicą bez PCL (F100%) i z 5%PCL (F95% + 5%PCL) w składzie wykazały niewielkie różnice po 0,5 h i 1 h utwardzania. Po 2 h, 4 h i 24 h utwardzania wartości wytrzymałości mas są zbliżone z maksimum po 24 h utwardzania wynoszącym 3,0 MPa dla masy bez PCL (F100%) i 3,2 MPa dla mas z 5% PCL (F95% + 5%PCL). Zastąpienie 10% żywicy materiałem biodegradowalnym PCL (masa F90% + 10%PCL) oraz 15% żywicy (masa F85% + 15%PCL) spowodowało obniżenie wytrzymałości mas o ok. 32% – odpowiednio

The next stage of the authors' own research was the determination of the effect of the biodegradable material being a component of the binary binder on the thermal deformation (the hot distortion parameter) and the bending strength of the moulding sands with the new binder. Also, elasticity tests of the moulding sands with the new binary binder were performed at ambient temperature. The moulding sand elasticity test is a relatively new concept and constitutes an answer to the occurring problems of excessive brittleness of the moulding sands and cracking of the cores, especially observed in the case of automated production [14].

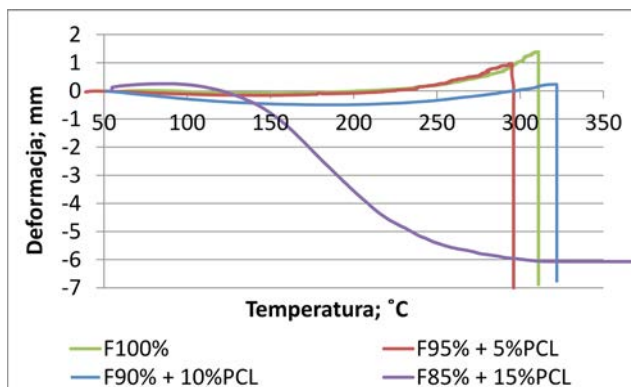
The tests were performed on the moulding sands of the following composition:

- Quartz sand 100 parts by mass
- Kaltharz XA20 resin 0.935–1.1 parts by mass (85–100%)
- Aktywator 100T3 0.55 part by mass
- PCL 0–0.165 part by mass (0–15%).

The results of the performed tests are presented in Figures 7–10.

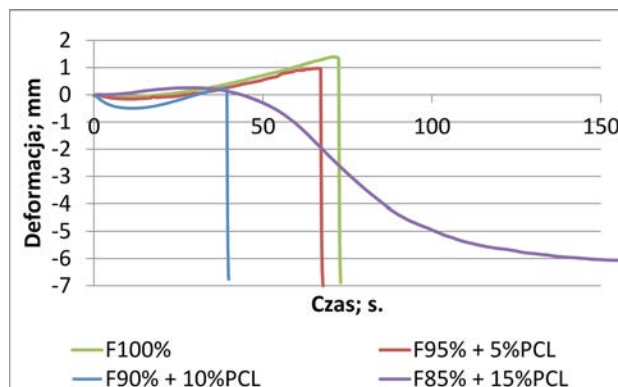
The investigations of the thermal deformation of the moulding sands (the hot distortion parameter) showed that replacing 5% of the binder with the addition of the biomaterial PCL (to resin) does not affect the character of the hot distortion curve with the furfuryl resin. The thermal deformation of the moulding sands as a function of temperature has a typical course, with intense deformation of the sample and its rapid breaking. Reducing the amount of the resin in the new binder to 95% and replacing it by the biodegradable material caused the lowering of the profile's degradation temperature as well as its deformation degree (Fig. 7) from 306°C and 1.27 mm for the moulding sand F100% to 290°C and 0.89 mm for the moulding sand F95% + 5%PCL. In the case of the moulding sand containing 10%PCL in the binder, we can observe an increase in the resistance to the temperature up to 329°C, with a simultaneous decrease of deformation to 0.23 mm (Fig. 7). However, we should point out that, in the case of this sand, this is also connected with the reduction of the time after which the examined profile underwent degradation (Fig. 8) – by 30 seconds in respect of the initial moulding sand. The moulding mixture with the highest content of biodegradable material in the binder, i.e. 15%, exhibited the lowest resistance to the temperature, undergoing deformation already after exceeding 100°C. Also, we can observe a change in the course of the curves (Figs. 7–8).

The bending strength tests (Fig. 9) of the moulding sands with the resin without PCL (F100%) and with 5%PCL (F95% + 5%PCL) in the composition showed slight differences after 0.5 h and 1 h of hardening. After 2 h, 4 h and 24 h of hardening, the values of the moulding sands' strength are similar, with the maximum, after 24 h of hardening, equaling 3.0 MPa for the sand without PCL (F100%)



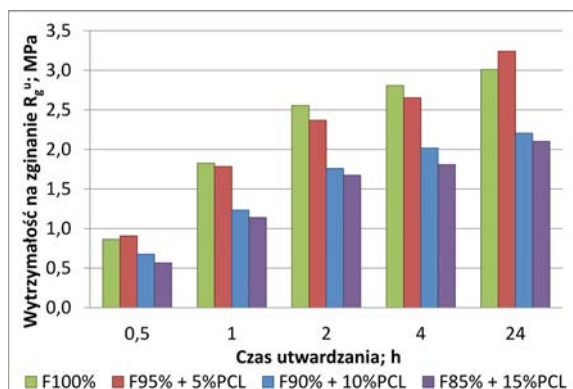
Rys. 7. Wpływ PCL na deformację cieplną w podwyższonej temperaturze (parametr hot distortion) mas z żywicą furfurylową (deformacja w funkcji temperatury) [15]

Fig. 7. Effect of PCL on the thermal deformation at elevated temperatures (hot distortion parameter) of the moulding sands with furfuryl resin (deformation in the function of temperature) [15]



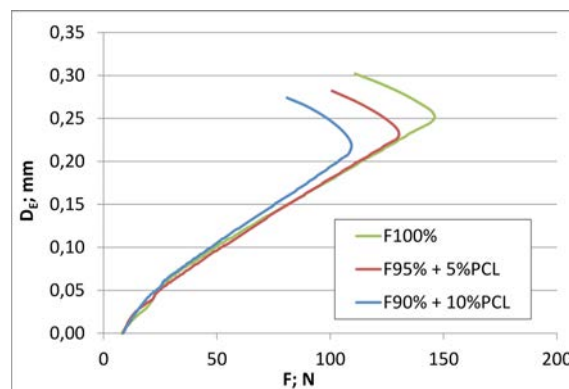
Rys. 8. Wpływ PCL na deformację cieplną w podwyższonej temperaturze (parametr hot distortion) mas z żywicą furfurylową (deformacja w funkcji czasu)

Fig. 8. Effect of PCL on the thermal deformation at elevated temperatures (hot distortion parameter) of the moulding sands with furfuryl resin (deformation in the function of time)



Rys. 9. Wpływ PCL na wytrzymałość na zginanie mas z żywicą furfurylową [15]

Fig. 9. Effect of PCL on the bending strength of the moulding sands with furfuryl resin [15]



Rys. 10. Wpływ PCL na elastyczność w temperaturze otoczenia mas z żywicą furfurylową [15]

Fig. 10. Effect of PCL on the elasticity at ambient temperature of the moulding sands with furfuryl resin [15]

2,2 MPa dla masy zawierającej 10%PCL oraz 2,1 MPa dla masy zawierającej 15%PCL.

Badania elastyczności mas w temperaturze otoczenia (rys. 10) prowadzone zgodnie z metodyką przedstawioną we wcześniejszych pracach autorów [10,13] wykazały, że masa z zastosowaniem 10% dodatku PCL w składzie spoiwa charakteryzuje się większą elastycznością w stosunku do pozostałych mas poddanych działaniu tej samej siły. Odkształcenie mas bez dodatku oraz masy F95% zawierającej 5%PCL wynosi 0,18 mm przy sile 100 N – przy tej samej sile masa F90% + 10%PCL odkształca się o 0,22 mm.

and 3.2 MPa for the moulding sands with 5% PCL (F95% + 5%PCL). Replacing 10% of the resin (sand F90% + 10%PCL) and 15% of the resin (sand F85% + 15%PCL) with the biodegradable material PCL caused the lowering of the moulding sands' strength by about 32% – 2.2 MPa for the moulding sand containing 10%PCL and 2.1 MPa for the moulding mixture containing 15%PCL.

The elasticity tests of the moulding sands at ambient temperature (Fig. 10) performed according to the methodology presented in the authors' earlier studies [10,13] demonstrated that the sand with the application of the 10% PCL addition in the binder's composition is characterized by higher elasticity than the remaining moulding sands exposed to the operation of the same force. The deformation of the sands without the addition and the sand F95% containing 5%PCL equals 0.18 mm with the force of 100 N; with the same force, the moulding sand F90% + 10%PCL deforms by 0.22 mm.

3. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonej analizy danych literaturowych i przedstawionych wyników badań własnych można sprecyzować następujące wnioski:

1. Istnieje możliwość zastosowania biodegradowalnego dodatku PCL jako składnika spoiwa mas formierskich i rdzeniowych z żywicami furfurylowymi.
2. Dodatek PCL w ilości 5% oraz 10% nie zmienia charakteru krzywej deformacji cieplnej mas w podwyższonej temperaturze.
3. Zastąpienie 5% spoiwa dodatkiem PCL nie wpływa znacząco na wytrzymałość badanych mas.
4. Dodatek PCL zwiększa elastyczność mas ze spoiwem furfurylowym.
5. Dodatek PCL znacząco zwiększa lepkość badanych spoiw.

Badania będą kontynuowane, szczególnie pod kątem oznaczenia wpływu nowego dodatku na biodegradowalność odpadów poregeneracyjnych z mas.

Podziękowania

Badania zrealizowane z grantu dziekańskiego AGH, nr pracy 15.11.170.568.

Literatura/References

1. Holtzer M. 2001. *Gospodarka odpadami i produktami ubocznymi w odlewniach*. Kraków: Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH.
2. Gröning P., S. Schreckenberger, K. Jenrich. 2015. „Herstellung von hochkomplexen Zylinderkurbelgehäusen”. *Giesserei* 102 (1) : 42–47.
3. Choi E.-J., J.-K. Park. 1996. „Study on biodegradability of PCL/SAN blend using composting method”. *Polymer Degradation and Stability* 52 (3) : 321–326.
4. Scott G. 2001. Environmentally degradable polyolefins: When, why and how. W *Expert Group Meeting on Environmentally Degradable Plastics, Present Status and Perspectives*, 37–48. Trieste: ICS-UNIDO.
5. Scott G. 2000. „'Green' polymers”. *Polymer Degradation and Stability* 68 (1) : 1–7.
6. Wiles D.M., G. Scott. 2006. „Polyolefins with controlled environmental degradability”. *Polymer Degradation and Stability* 91 (7) : 1581–1592.
7. Shah A.A., F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed. 2008. „Biological degradation of plastics: A comprehensive review”. *Biotechnology Advances* 26 (3) : 246–265.
8. Iwamoto A., Y. Tokiwa. 1994. „Enzymatic degradation of plastics containing polycaprolactone”. *Polymer Degradation and Stability* 45 (2) : 205–213.
9. Eastmond G.C. 2000. „Poly(ϵ -caprolactone) Blends”. *Advances in Polymer Science* 149 : 59–222. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag.
10. Major-Gabryś K. 2016. *Odlewnicze masy formierskie i rdzeniowe przyjazne dla środowiska*. Gliwice: Wydawnictwo Archives of Foundry Engineering, Komisja Odlewnictwa PAN Katowice.

3. Conclusions

On the basis of the performed analysis of the literature data and the presented results of the authors' own studies, we can draw the following conclusions:

1. There is a possibility to apply a biodegradable addition PCL as a component of the binder for moulding and core sands with furfuryl resins.
2. The PCL addition of 5% and 10% does not change the character of the thermal deformation curve of the moulding sands at elevated temperatures.
3. Replacing 5% of the resin with the addition of PCL does not significantly affect the strength of the examined moulding mixtures.
4. The PCL addition increases the elasticity of the moulding sands with the furfuryl binder.
5. The PCL addition increases the viscosity of the examined binders.

The studies will be continued, especially in respect of determining the effect of the new addition on the biodegradability of the moulding sand post-regeneration waste.

Acknowledgements

The research was realized within the AGH Dean's grant, study no. 15.11.170.568.

11. Major-Gabryś K., S.M. Dobosz, D. Drożyński, J. Jakubski. 2015. „The compositions: Biodegradable material – typical resin, as moulding sands’ binders”. *Archives of Foundry Engineering* 15 (1) : 35–40.
12. Major-Gabryś K., A. Grabarczyk, S.M. Dobosz, J. Jakubski. 2016. „New Bicomponent Binders for Foundry Moulding Sands”. *Metalurgija* 55 (3) : 385–387.
13. Hutera B. 2003. „Wpływ temperatury na lepkość wybranego spoiwa odlewniczego”. *Archives of Foundry Engineering* 3 (9) : 203–208,
14. Grabarczyk A., S.M. Dobosz, K. Major-Gabryś, J. Jakubski, J. Morek. 2015. „Elastyczność – nowe kryterium oceny jakości mas formierskich”. *Archives of Foundry Engineering* 15 (sp. is. 4) : 39–42.
15. Dobosz S.M. et al. 2017. „Elasticity of moulding sands – a method of reducing core cracking”. *Archives of Foundry Engineering* 17 (artykuł w druku).

