

**ANALIZA TERMICZNA POLISTYRENEWEGO MODELU
ODLEWNICZEGO****THE THERMAL ANALYSIS OF POLYSTYRENE FOUNDRY MODEL**

Jan Pielichowski^{}, Jerzy J. Sobczak^{**}, Zdzisław Żółkiewicz^{**}, Edyta Hebda^{*},
Aleksander Karwiński^{***}*

^{}Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
^{**}Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków*

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań polistyrenowego modelu odlewniczego za pomocą metody termogravimetrycznej (TG). Badania przeprowadzono dla trzech rodzajów polistyrenu - krajowego Owipianu (Syntos Oświęcim), kopolimeru PS i PSX (Francja). Na podstawie przeprowadzonych badań TG określono przebieg rozkładu termicznego polistyrenowego modelu odlewniczego. Stwierdzono całkowitą degradację PS w zakresie temperatury 321–395°C. Przeprowadzono analizę kinetyki zgazowania i określono zależność wydatku gazów bazowego modelu polistyrenowego od temperatury.

Słowa kluczowe: odlewnictwo, modele, polistyren, polimery, rozkład termiczny

Abstract

The article presents the results of thermogravimetric (TG) investigations of a polystyrene foundry model. The study was conducted for three polystyrenes - Owipian (Syntos Oświęcim), copolymer PS and PSX (France). Next, TG analysis was performed for the prepared PS foundry model and the results obtained show that PS fully degrades in the temperature range of 321–395°C. Finally, kinetics of gasification and intensity of gas volatilization were investigated for PS foundry model.

Key words: casting, foundry models, polystyrene, polymers thermal decomposition

Wstęp

Polimery stosowane do wykonania modeli odlewniczych muszą spełniać szereg wymagań. Muszą być stosunkowo łatwe do formowania i przy tym posiadać odpowiednie właściwości fizyko-mechaniczne, odpowiadające za wytrzymałość mechaniczną modelu. Dalszym problemem jest szybki rozkład w trakcie wykonywania odlewu. Najczęściej stosowany jest styropian (polistyren spieniony), który charakteryzuje się wieloma przydatnymi właściwościami. W trakcie prowadzenia odlewania metalu, model polistyrenowy ulega szybkiemu rozkładowi z wydzieleniem produktów gazowych. Duże znaczenie ma skład tych produktów oraz ich ilość.

Polistyren do wyrobu materiałów spienionych (styropian) przygotowujący jest dwoma sposobami.

Pierwszy sposób polega na prowadzeniu procesu polimeryzacji w obecności poroforu. Proces polimeryzacji prowadzi się metodą suspensyjną lub blokową w obecności nadtlenku benzoilu i 6,5–8% wag. eteru naftowego o temperaturze wrzenia 35–60°C. Polimeryzację prowadzi się w atmosferze azotu przy ciśnieniu 2,5 MPa. W wyniku polimeryzacji otrzymuje się granulki o średnicy 2–3 mm zawierające porofor, które w podwyższonej temperaturze ulegają spienianiu, wielokrotnie zwiększając swoją objętość. Temperatura oraz czas spieniania istotnie wpływają na gęstość i właściwości gotowego wyrobu, najczęściej spienianie prowadzi się w temperaturze 80–100°C.

Drugim sposobem jest mieszanie polistyrenu lub kopolimeru styrenu z poroforem chemicznym z dodatkiem około 0,2 stearynianu butylu lub oleju parafinowego, jako lepiszczy.

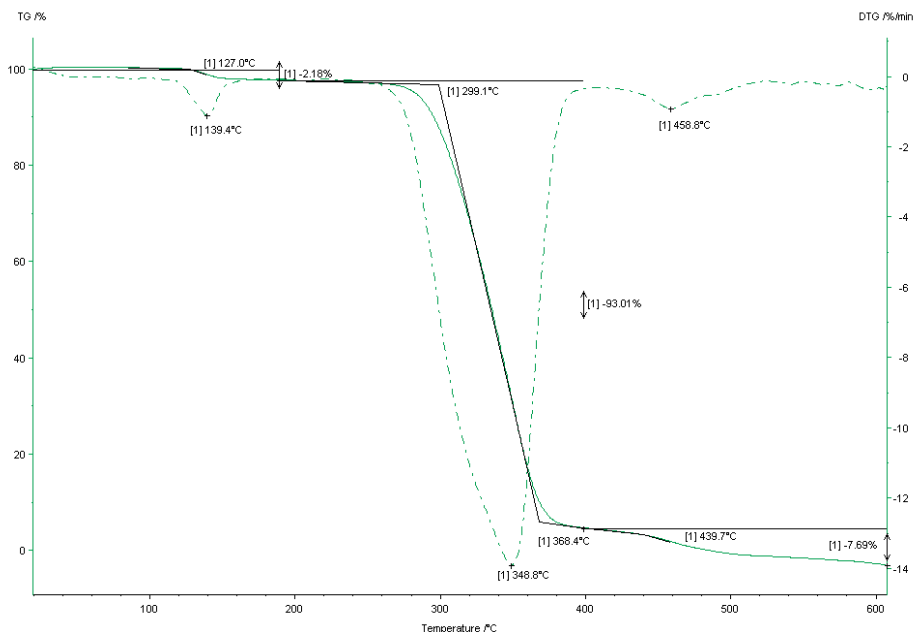
Potencjalnymi materiałami do wykorzystania na modele odlewnicze mogą być spienione kopolimery styrenu z kwasem maleinowym, które posiadają odporność termiczną do 120°C.

Wykonanie badań

Otrzymany model ze spienionego polistyrenu (styropian) w trakcie procesu odlewniczego powinien ulec całkowitemu procesowi zgazowania z wydzieleniem produktów gazowych bez popiołów. Efektywną metodą badania procesu rozkładu polimeru, w tym styropianu, jest jedna z metod analizy termicznej - metoda termograwimetryczna (TG).

Wyniki badań TG wyjściowych próbek styropianu przed spienieniem pokazano na rysunkach 1–3.

Na rysunku 1 pokazano wyniki badań termicznych kopolimeru PS o ziarnistości (frakcja) 0,6, gdzie do temperatury 299,1°C ubytek lotnych składników stanowiących porofor wynosi 2,18% wag.



Rys. 1. Badania termiczne (TG) kopolimeru PS o frakcji 0,6 mm

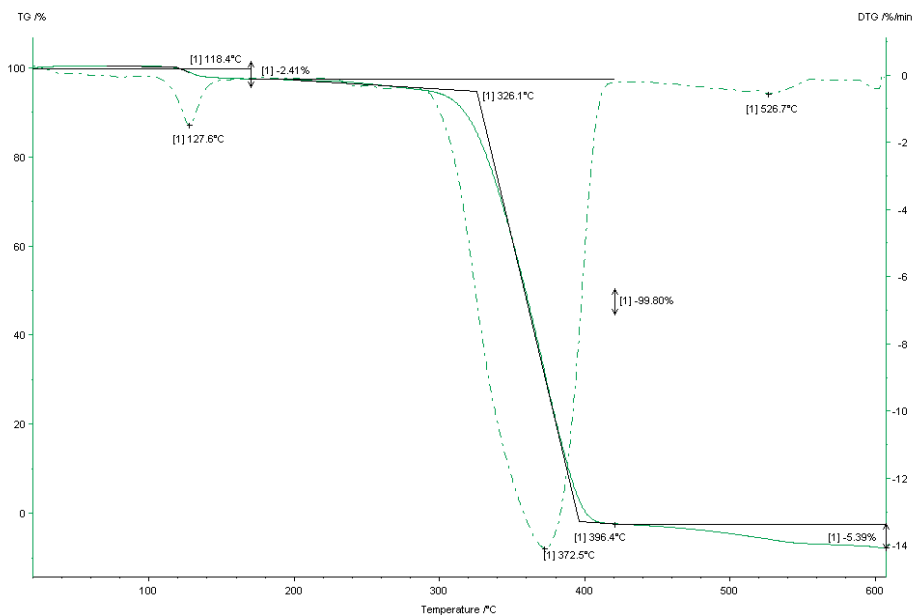
Fig. 1. Thermal studies (TG) of copolymer PS of 0,6 mm fraction

Dalszy rozkład polimeru przebiega do momentu uzyskania temperatury 368,4°C, a ubytek masy wynosi około 93% wag., pozostała część polimeru (7,69% wag.) ulega rozkładowi do temperatury 439,7°C.

Na rysunku 2 pokazano wyniki badań metodą termogravimetryczną TG styropianu X (Francja), gdzie ubytek masy spowodowany odparowaniem poroforu wynosi 5,52% wag. w zakresie temperatury 129,0–281,9°C, następnie całkowity ubytek wynosi 94,34% wag. w temperaturze 352,0°C, a pozostałość rozkłada się do temperatury 600,0°C.

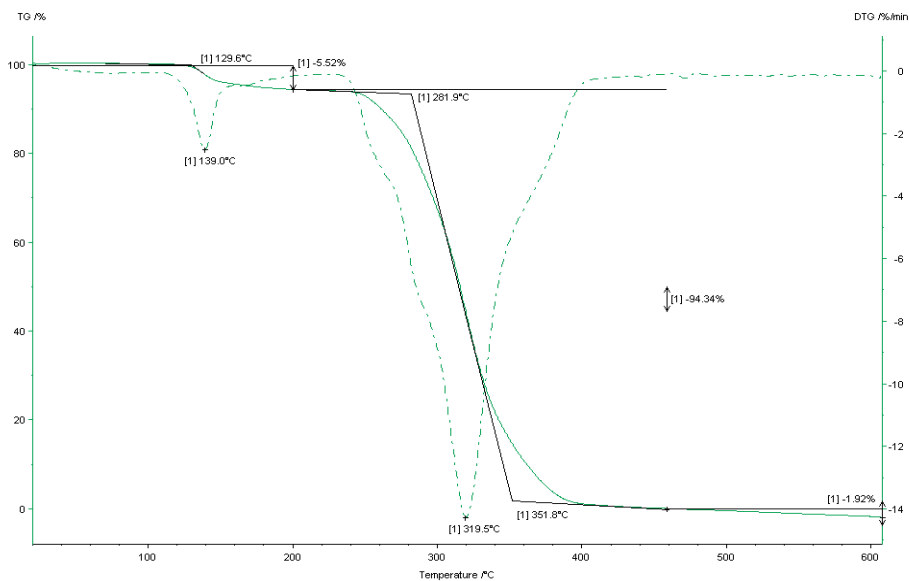
Kolejne badania metodą termogravimetryczną DTG zostały przeprowadzone dla Owipianu FS0308'04 (producent Syntos Oświęcim) – rysunek 3.

Ubytek poroforu wynosi 2,4% wag. w temperaturze 118,4°C. Początek rozkładu polimeru zaczyna się w temperaturze 326,1°C, a całkowity rozkład zachodzi w temperaturze 396,4°C.



Rys. 2. Wyniki badań TG styropianu X (Francja)

Fig. 2. The results of examinations by TG and DTG of X foamed polystyrene (France)

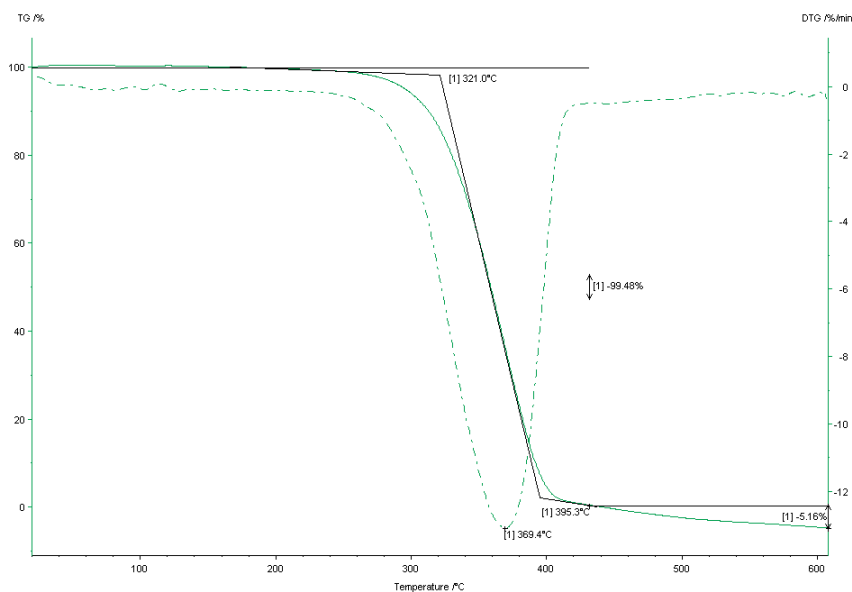


Rys. 3. Wyniki badań TG polistyrenu Owipian FS0308'04

Fig. 3. The results of examinations by TG of Owipian FS0308'04 polystyrene

W ten sposób zostały scharakteryzowane surowce wyjściowe do otrzymywania styropianu. Praktycznie do temperatury 400,0°C styropian ulega rozkładowi na produkty gazowe.

Dalsze badania prowadzono dla styropianu po spienieniu wykorzystanego modelu odlewniczego - wyniki badań metodą termogravimetryczną TG pokazano na rysunku 4.



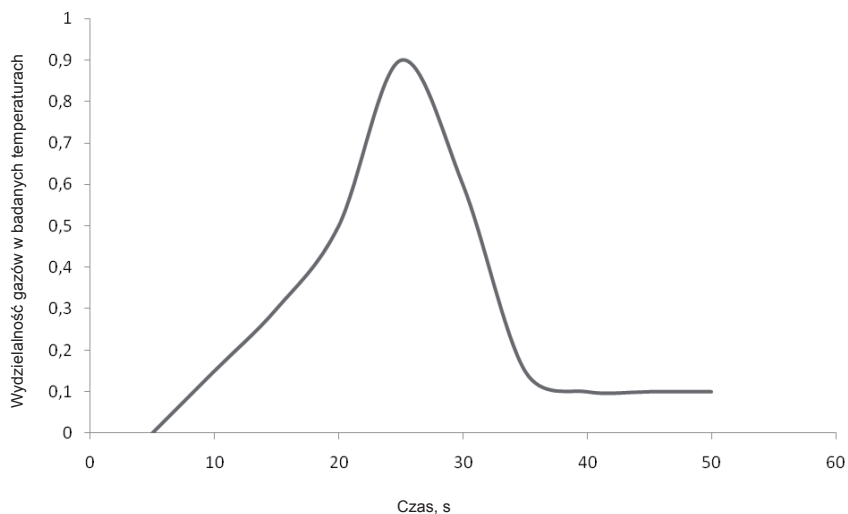
Rys. 4. Wyniki badań doświadczalnego modelu odlewniczego wykonanego z polistyrenu Owipian FS0308'04

Fig. 4. The results of examinations of a test foundry pattern made from Owipian FS0308'04 polystyrene

Na krzywej TG obserwuje się niezmienny ubytek pozostałości poroforu, a właściwy rozkład polimeru rozpoczyna się w temperaturze 321,0°C, a kończy się w temperaturze 395,3°C i wynosi 99,29%. Rozkład styropianu odbywa się w stosunkowo niskiej temperaturze i powoduje wydzielanie się produktów gazowych.

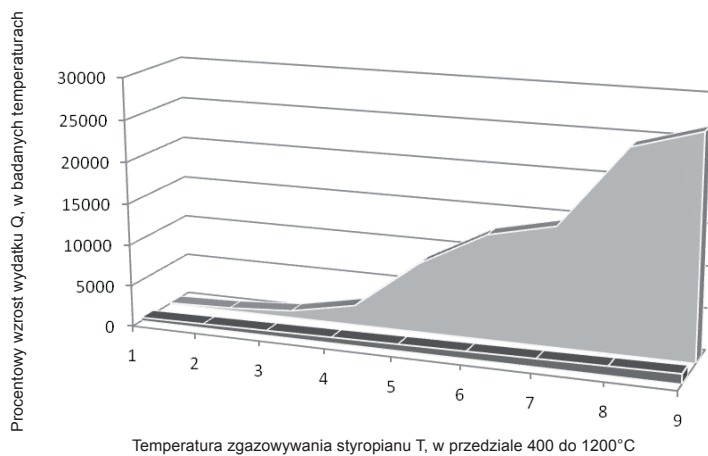
Styropian stanowi nowoczesny i ważny materiał do wykonywania modeli odlewniczych. Zaletą tego materiału jest niski koszt, mała masa objętościowa, duża dokładność wymiarowa modelu i możliwość wykonywania odlewów o skomplikowanych kształtach z pominięciem niektórych operacji technologicznych, np. rdzeniowania. Model usuwany jest z formy poprzez zgazowywanie. Wydzielają się stałe i gazowe produkty zgazowywania. W zależności od temperatury zgazowywania proces ten zachodzi w określonym przedziale czasowym, czas ten skraca się wraz ze wzrostem temperatury.

Na rysunkach 5 i 6 zaprezentowano kinetykę zgazowywania się polistyrenu. Rysunek 5 przedstawia przedział czasowy 20 do 30 s, w którym występuje najwyższa wydzielalność gazów, natomiast rysunek 6 zależność wydzielalności gazów od temperatury zgazowywania. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta wydzielalność gazów.



Rys. 5. Kinetyka zgazowywania modelu polistyrenowego w temperaturze 1000°C w zależności od czasu

Fig. 5. The kinetics of polystyrene pattern evaporation at a temperature of 1000°C in function of time



Rys. 6. Zależność wydatku gazów Q ze zgazowywanego modelu styropianowego w zależności od temperatury zgazowywania, dla gęstości modelu styropianowego: 30 kg/m³

Fig. 6. Gas expenditure Q from the polystyrene pattern of 30 kg/m³ density in function of evaporation temperature

Obecnie prowadzi się intensywne prace nad poszukiwaniem nowych materiałów polimerowych do wykonywania modeli odlewniczych. Do takich materiałów zalicza się m.in. spieniony kopolimer styrenu z bezwodnikiem maleinowym. Jednakże jest to materiał trudniejszy w wykonywaniu modeli odlewniczych i znacznie droższy.

W Instytucie Odlewnictwa trwają badania nad nową grupą materiałów do wykonywania modeli odlewniczych, charakteryzujących się wyższą wytrzymałością mechaniczną i jednocześnie prostszym sposobem stosowania - wyniki badań stanowią przedmiot przygotowanej publikacji.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań TG dokonano analizy właściwości termicznych spienionych polistyrenów (styropianów). Określono warunki rozkładu termicznego oraz całkowity ubytek masy. W oparciu o uzyskane wyniki stwierdzono, że spieniony polistyren produkcji krajowej pod wpływem temperatury, podobnie się rozkłada jak badane styropiany produkcji francuskiej.

Podziękowania

Niniejsza praca naukowa została sfinansowana ze środków na naukę w latach 2009–2012, jako projekt badawczy Nr N N507 270736 pt.: „Wpływ własności materiałów modelowych i formierskich na przebieg procesu odlewania w metodzie modeli gazowywanych”.

Literatura

1. Pielichowski J., Puszyński A.: *Chemia polimerów*, TEZA, Kraków, 2004.
2. Pielichowski J., Puszyński A.: *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa, 2003.
3. Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa, 1995.
4. Pielichowski K, Njuguna J.: *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Rapra Technology Limited, UK, 2005.
5. Saechtling H.: *Poradnik tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa, 2000.
6. Żółkiewicz Z., Żółkiewicz M.: Pattern evaporation process, *Archives of Foundry Engineering*, 2007, Vol. 7, No. 1, pp. 49–52.
7. Żółkiewicz Z., Żółkiewicz M.: Characteristic properties of materials for evaporative patterns, *Archives of Foundry Engineering, Special Issue*, 2010, Vol. 10, No. 3, pp. 289–292.
8. Żółkiewicz Z.: Influence of Thermal Gasification of the Polystyrene Pattern on the Casting Surface, *Archives of Foundry - Archiwum Odlewnictwa*, 2004, Vol. 4, No. 11, pp. 332–33.
9. Żółkiewicz Z., Jankowski W., Waclawik Z.: Effect of temperature on the volume and rate of gas emissions from polystyrene pattern evaporated in the full mould process, *Archives of Metallurgy, Krakow*, 1999, Vol. 44, No. 1, pp. 111–118.

