

Proces wiązania poprzez polimeryzację metakryloamidu prowadzony *in situ*
na osnowie mineralnej

The process of bonding by methacrylamide polymerization conducted *in situ*
on a mineral matrix

Beata Grabowska¹

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, Katedra Inżynierii
Procesów Odlewniczych, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

¹ AGH University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering, Department of Foundry Processes
Engineering, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: beata.grabowska@agh.edu.pl

Received: 17.10.2016. Accepted in revised form: 30.06.2017.

© 2017 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2017.11

Streszczenie

Proces wiązania poprzez polimeryzację metakryloamidu prowadzono *in situ* na osnowie kwarcowej w temperaturze 25°C oraz w polu mikrofal (150°C; 800 W; 2,45 GHz). Skład mieszaniny reakcyjnej, oprócz metakryloamidu – jako monomeru, zawierał: inicjator (nadsiarazan amonu), aktywator (N,N,N',N'-tetrametyloetylenodimina), upłynniacz (sorbitol) oraz osnowę kwarcową. Zmiany strukturalne powstałe wskutek oddziaływań makromolekularnych w mieszaninie reakcyjnej podczas procesu polimeryzacji metakryloamidu, a dalej konsolidacji ziaren osnowy, określono metodą spektroskopii w podczerwieni przy użyciu spektrometru z transformacją Fouriera (FTIR). Stwierdzono, że podczas sieciowania powstają nowe wiązania w obrębie grup polarnych, typu: -OH, >NH, >C=O oraz silanolowych (Si-O). Ponadto przeprowadzono termoanalizę układu reakcyjnego w zakresie temperatury 25–500°C z zastosowaniem metody spektroskopii rozproszonego odbicia (FTIR-DRS). Badania te miały na celu określenie zakresu temperatury, w którym dochodzi do zmian związanych z sieciowaniem układu, a jeszcze nie jego termodestrukcją. Dla otrzymanego układu poreakcyjnego wykonano badania mikroskopowe metodą SEM. Uzyskana wiedza na temat procesu wiązania, poprzedzonego polimeryzacją metakryloamidu prowadzoną *in situ* na osnowie kwarcowej, pozwoli na podjęcie dalszych prac w obszarze technologii formowania i konsolidacji układów polimerowo-krzemianowych metodą druku 3D.

Abstract

The process of bonding by polymerization of methacrylamide was performed *in situ* on a quartz matrix at 25°C as well as in a microwave field (150°C; 800 W; 2.45 GHz). The composition of the reaction mixture, beside methacrylamide as the monomer, was: the initiator (ammonium persulfate), the activator (N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine), the fluidizer (sorbitol) and the quartz matrix. The structural changes occurring as a result of macromolecular reactions in the reaction mixture during the process of methacrylamide polymerization and then consolidation of the matrix grains, were determined by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It was found that during the cross-linking, new bonds are formed within the polar groups, of the following types: -OH, >NH, >C=O and silanol (Si-O). Also, a thermoanalysis of the reaction system was performed in the temperature range of 25–500°C with the use of dispersed reflection spectroscopy (FTIR-DRS). These studies aimed at determining the temperature range in which we can observe changes connected with the cross-linking of the system, and not its thermodestruction. For the obtained post-reaction system, SEM microscopic examinations were performed. The obtained knowledge of the bonding process, preceded by methacrylamide polymerization performed *in situ* on a quartz matrix, will make it possible to conduct further research in the scope of the technology of forming and consolidating polymer-silicate systems with the method of 3D printing.

Słowa kluczowe: gelcasting, polimeryzacja, sieciowanie, utwardzanie, polimetakryloamid, osnowa mineralna

Keywords: gelcasting, polymerization, cross-linking, hardening, polymethacrylamide, mineral matrix

1. Wprowadzenie

W reakcji polimeryzacji ze związków małowcząsteczkowych (monomerów) powstaje związek wielkowcząsteczkowy (makrowcząsteczka). Zbiór łańcuchów makrowcząsteczek stanowi polimer. Polimeryzację można prowadzić w masie, roztworze lub w zawiesinie, a jej przebieg może mieć różny charakter (m.in. mechanizm rodnikowy, jonowy) [1]. W literaturze można również odnaleźć wiele prac nad wykorzystaniem polimeryzacji prowadzonej *in situ* do konsolidacji materiałów ziarnistych, w tym materiałów ceramicznych (np. węgiel krzemu, tlenek glinu, krzemionka) [2–9]. Pierwsze opublikowane prace dotyczące procesu formowania tworzyw ceramicznych poprzez polimeryzację *in situ* (proces *gelcasting*) sięgają początku lat 90. XX wieku, kiedy to poszukiwano nowych dróg prowadzących do produkcji precyzyjnych odlewów ceramicznych [2]. Podstawą procesu *gelcasting* jest formowanie proszku ceramicznego za pomocą przeprowadzonej *in situ* reakcji polimeryzacji, w wyniku której wskutek oddziaływań makromolekularnych dochodzi, w końcowym efekcie, do usieciowania strukturalnego w układzie polimer-proszek ceramiczny (rys. 1).

W skład mieszaniny reakcyjnej, oprócz materiału ceramicznego i monomeru organicznego, wchodzi inicjator, aktywator oraz czynnik sieciujący. Jako monomery stosuje się wielofunkcyjne pochodne kwasu akrylowego (akryloamid, obecnie głównie metakryloamid).

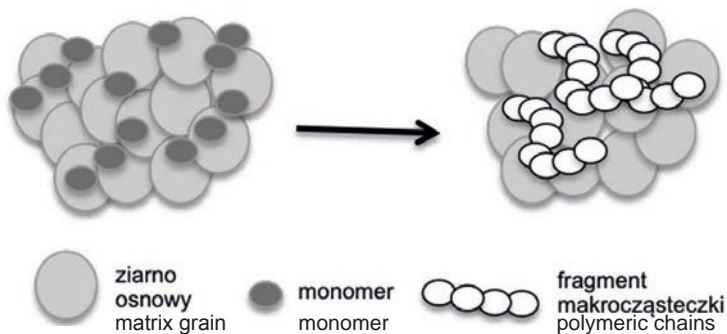
Na rysunku 2a przedstawiono schemat przebiegu reakcji polimeryzacji akryloamidu, w której powstaje poliakryloamid. Ze względu na toksyczność i właściwości kancerogenne akryloamidu obecnie ten monomer zastępuje się metakryloamidem (rys. 2b). Reakcja polimeryzacji metakryloamidu prowadzona jest w roztworze, a jej przebieg zależy od rodzaju i ilości użytego rozpuszczalnika, jak też stężenia poszczególnych składników w mieszaninie reakcyjnej [2–4]. Istotną jest przy tym temperatura układu reakcyjnego, gdyż sieciowanie w tym przypadku jest aktywowane termicznie [3,9].

1. Introduction

In the reaction of polymerization, a macromolecular compound (macromolecule) is formed from micromolecular compounds (monomers). A set of macromolecular chains is a polymer. Polymerization can be conducted in a mass, a solution or a suspension, and its course can have different characters (e.g. radical, ionic mechanism etc.) [1]. The literature also includes many studies of the use of *in situ* polymerization for the consolidation of granular materials, including ceramics (e.g. silicon carbide, aluminium oxide, silica) [2–9]. The first published papers concerning the process of forming ceramics by *in situ* polymerization (*gelcasting*) appeared at the beginning of 1990s, when new ways of producing ceramic precision casts were pursued [2]. The basis of the *gelcasting* process is the formation of ceramic sand by means of an *in situ* polymerization reaction, as a result of which, because of macromolecular interactions, in the final effect, we observe structural cross-linking in the polymer-ceramic sand system (Fig. 1).

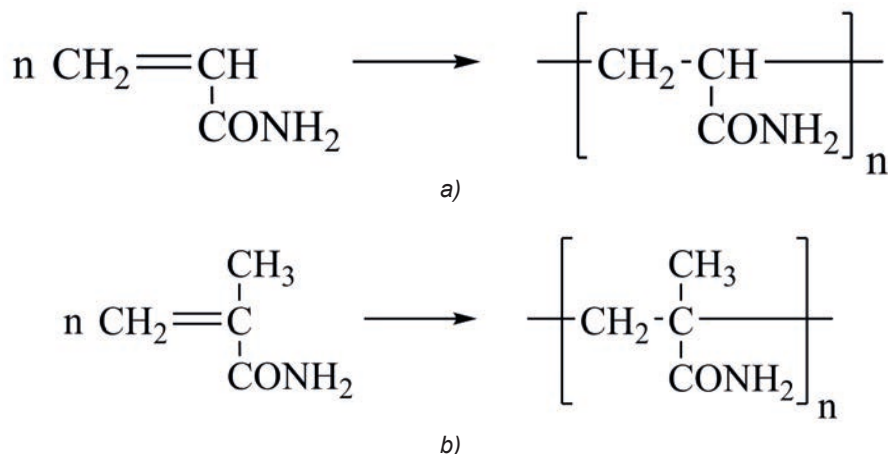
The reaction mixture, beside the ceramic material and the organic monomer, contains also an initiator, an activator and a cross-linking agent. As monomers, multifunctional derivatives of acrylic acid are used (acrylamide, presently mainly methacrylamide).

Figure 2a shows a diagram of the polymerization reaction of acrylamide, in which polyacrylamide is formed. Due to the toxicity and carcinogenic properties of acrylamide, presently, this monomer is replaced by methacrylamide (Fig. 2b). The reaction of methacrylamide polymerization is conducted in a solution, and its course depends on the type and amount of the used solvent as well as the concentration of the particular components of the reaction mixture [2–4]. Here, the temperature of the reaction system is important, as in this case, the cross-linking is activated thermally [3,9].



Rys. 1. Schemat procesu gelcasting

Fig. 1. Diagram of the gelcasting process



Rys. 2. Schemat reakcji polimeryzacji: a) akryloamidu, b) metakryloamidu

Fig. 2. Diagram of the polymerization reaction of: a) acrylamide, b) methacrylamide

Proces polimeryzacji prowadzony jest bez dostępu tlenu, w podwyższonej temperaturze (50–160°C) w przedziale czasowym od 5 do 60 minut w zależności od składu mieszaniny reakcyjnej i warunków jego prowadzenia [2–4]. W trakcie polimeryzacji prowadzonej w zadanych warunkach procesowych wobec czynnika sieciującego dochodzi do oddziaływań wiążących w układzie polimer-proszek ceramiczny.

Prowadzone są też badania nad zastosowaniem nowych wodorozpuszczalnych monomerów o niskim stopniu toksyczności niezawierających atomów azotu w strukturze, a także nad zastosowaniem w procesie *gelcasting* polisacharydów i ich pochodnych [3]. Monomery te zawierają w swej strukturze grupy hydroksylowe, co daje możliwość tworzenia sieci wiązań wodorowych w powstałym polimerze (np. monoakrylan glicerolu, agarosa) [3,10]. Można w ten sposób otrzymać silnie usieciowaną strukturę bez stosowania dodatkowych środków sieciujących, co przekłada się korzystnie na ekonomię procesu, tj. obniża jego koszt. Prace badawcze w tym zakresie skoncentrowane są głównie na opracowaniu nowych, nietoksycznych monomerów, przy zachowaniu właściwości wytrzymałościowych otrzymanych w procesie formowania kształtek na odpowiednim poziomie (wytrzymałość na zginanie kształtek po spiekaniu w granicach 350–400 MPa).

Aspekt badawczy związany z możliwością prowadzenia *in situ* procesu polimeryzacji do konsolidacji materiałów ziarnistych stał się przyczynkiem do rozpoczęcia prac nad przeprowadzeniem tego procesu w układzie spoiwo polimerowe - osnowa mineralna. W niniejszym artykule zaprezentowano cykl badań strukturalnych stanowiących część prac prowadzonych pod kierunkiem autorki w zakresie opracowania nowego sposobu wiązania w układzie spoiwo polimerowe - osnowa mineralna [11–15]. Rozwijany obszar badań nakierowany jest na zastosowanie opracowanych rozwiązań w technologii warstwowego wiązania układów niejednorodnych, w tym utwardzania form piaskowych w technologii druku

The process of polymerization is performed without oxygen access, at an elevated temperature (50–160°C), in the time range from 5 to 60 minutes, depending on the composition of the reaction mixture and the conditions under which it is run [2–4]. During the polymerization performed under the pre-set process conditions, we observe bonding interactions with the cross-linking agent in the polymer-ceramic sand system.

Also, studies are being performed of the use of new water-soluble monomers of low toxicity which do not contain nitrogen atoms in their structure, as well as of the use of polysaccharides and their derivatives in the *gelcasting* process [3]. These monomers contain in their structure hydroxyl groups, which enable the formation of hydrogen bond networks in the formed polymer (e.g. glycerol monoacrylate, agarose) [3,10]. In this way, we can obtain a strongly cross-linked structure without the use of additional cross-linking agents, which positively translates to the economy of the process, i.e. lowers its costs. The research performed in this scope concentrates mainly on elaborating new, non-toxic monomers, while maintaining the proper level of strength properties of the profiles obtained in the moulding process (the bending strength of the profiles after sintering – within 350–400 MPa).

The research aspect connected with the possibility of applying *in situ* polymerization for the consolidation of granular materials has become the stimulus for the initiation of studies of this process being conducted in a polymer binder-mineral matrix system. This article presents a series of structural studies constituting a part of the research led by the author in the scope of elaborating a new way of bonding in a polymer binder-mineral matrix system [11–15]. The developed area of research is directed towards the use of the elaborated solutions in the technology of laminar bonding of non-homogeneous systems, including hardening of sand moulds in the 3D printing technology. The publication discusses the results of the structural tests (FTIR, FTIR-

3D. W publikacji przedstawiono wyniki badań strukturalnych (FTIR, FTIR-DRS). Na podstawie otrzymanych wyników badań rozpatrzono przebieg procesu wiązania zachodzącego wskutek prowadzonej *in situ* polimeryzacji metakryloamidu, a dalej procesu jego sieciowania na ziarnach osnowy kwarcowej. Praca eksperymentalna obejmowała w pierwszym etapie sporządzenie mieszaniny reakcyjnej, a następnie przeprowadzenie procesu polimeryzacji i sieciowania w układzie spoiwo polimerowe - osnowa mineralna. W drugim etapie prac określono zmiany strukturalne zachodzące w mieszaninie reakcyjnej w trakcie prowadzenia procesu polimeryzacji, a dalej sieciowania. Przeprowadzono również termooanalizę układu w zakresie temperatury 25–500°C.

2. Metodyka badań

2.1. Materiały

W badaniach zastosowano następujące materiały:

- N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina, 99% czda, POCH;
- sorbitol, 80% r-r wodny, Kemikals;
- nadsiarczan amonu, 10% r-r wodny, POCH;
- metakryloamid, 98% czda, POCH;
- piasek kwarcowy, BK D 0,16–0,32 MM, Sibelco Europe;
- woda destylowana, POCH.

2.2. Układ reakcyjny

Skład jakościowy i ilościowy układu reakcyjnego sporządzono w oparciu o analizę literatury przedmiotu przeprowadzoną pod kątem prac badawczych związanych z metodą *gelcasting* [2–9]. Układ reakcyjny zawierał następujące składniki:

- monomer: metakryloamid, 2 cz.w. w stosunku do osnowy mineralnej;
- aktywator: N,N,N',N'-tetrametyloetylanodimina, 0,2 cz.w. w stosunku do monomeru;
- upłynniacz: sorbitol w postaci 80% roztworu wodnego, 2 cz.w. w stosunku do osnowy mineralnej;
- inicjator: nadsiarczan amonu w postaci 10% roztworu wodnego, 0,5 cz.w. w stosunku do aktywatora;
- osnowa mineralna: piasek kwarcowy, 100 cz.w.

DRS). Based on the obtained results, the study considers the course of the bonding process taking place as a result of *in situ* polymerization of methacrylamide, and then the process of its cross-linking on the quartz matrix grains. The experimental studies, in their first stage, included the preparation of the reaction mixture and then conducting the process of polymerization and cross-linking in the polymer binder-mineral matrix system. In the second stage, the structural changes taking place in the reaction mixture during the polymerization and then cross-linking were determined. Also, a thermoanalysis of the system was performed in the temperature range of 25–500°C.

2. Test methodology

2.1. Materials

The following materials were used in the research:

- N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, 99%, extra pure, POCH;
- sorbitol, 80 wt. % aqueous solution, Kemikals;
- ammonium persulfate, 10 wt. % aqueous solution, POCH;
- methacrylamide, 98%, extra pure, POCH;
- quartz sand, BK D 0.16–0.32 MM, Sibelco Europe;
- distilled water, POCH.

2.2. Reaction system

The qualitative and quantitative composition of the reaction system was developed based on the literature analysis performed in the scope of research related to the *gelcasting* method [2–9]. The reaction system contained the following elements:

- a monomer: methacrylamide, 2 parts by weight in respect of the mineral matrix;
- an activator: N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, 0.2 parts by weight in respect of the monomer;
- a fluidizer: sorbitol used in the form 80 wt. % aqueous solution, 2 parts by weight in respect of the activator;
- an initiator: ammonium persulfate used in the form 10 wt. % aqueous solution, 0.5 parts by weight in respect of the activator;
- a mineral matrix: quartz sand, 100 parts by weight.

Wszystkie składniki układu reakcyjnego mieszano przez 15 minut przy użyciu mieszadła magnetycznego. Podczas mieszania układ odtleniano argonem. Następnie uformowany i odtleniony układ reakcyjny poddano procesowi wiązania poprzez polimeryzację metakryloamidu. Proces wiązania prowadzono *in situ* na osnowie kwarcowej w dwojaki sposób:

- 1) w temperaturze 25°C w zadanym przedziale czasu: 10 min oraz 20 min;
- 2) w polu mikrofal (2 min, 150°C, 800 W, 2,45 GHz).

Uformowany układ w temperaturze 25°C poddano działaniu temperatury w zakresie 25–500°C (metoda FTIR-DRIFT, podrozdział 2.3).

2.3. Badania strukturalne

Badania FTIR przeprowadzono za pomocą spektrometru typu Digilab Excalibur FTS 3000 Mx z detektorem DTGS, chłodzonym elektrycznie. Widma badanych próbek w temperaturze pokojowej wykonano techniką transmisyjną (pastylki z KBr). Widma transmisyjne rejestrowano w zakresie liczb falowych 4000–400 cm⁻¹ przy rozdzielczości 4 cm⁻¹. Liczba skanów mieściła się w zakresie 32. Korekcji linii bazowej dokonano przy użyciu programu Merlin (FTS 3000).

Badania FTIR-DRS wykonano techniką DRIFT za pomocą spektrometru typu Digilab Excalibur FTS 3000 Mx z użyciem przystawki połączonej z urządzeniem do kontrolowania temperatury i systemem chłodzenia wodą. Widma temperaturowe (widma DRIFT) rejestrowano w zadanym reżimie temperatury w zakresie liczb falowych 4000–600 cm⁻¹ przy rozdzielczości 8 cm⁻¹. Czas nagrzewania próbki do zadanej temperatury trwał 3 minuty. Widmo rejestrowano po 1 minucie od osiągnięcia zadanej temperatury. Normalizację widm wykonano przez porównanie widma otrzymanego z widmem tła (KBr).

Badania mikroskopowe przeprowadzono za pomocą ultrawysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego NOVA NANO SEM 200 (producent FEI EUROPE COMPANY) współpracującego z analizatorem EDS firmy EDAX.

3. Wyniki i ich analiza

Na [rysunku 3](#) przedstawiono widma IR w zakresie 4000–400 cm⁻¹ dla układu reakcyjnego zarejestrowane w temperaturze 25°C (widma 1–3) oraz dla układu poddanego działaniu mikrofal (widmo 4). Na podstawie otrzymanych widm IR stwierdzono, że w układzie reakcyjnym w ciągu 10 minut dochodzi do zmian świadczących o zachodzeniu reakcji polimeryzacji (widmo 2). Zmiany w rejonie liczb falowych: 3300–3100 cm⁻¹,

All the elements of the reaction system were mixed for 15 minutes with the use of a magnetic mixer. During the mixing, the system was deoxidized with argon. Next, the formed and deoxidized reaction system underwent the process of bonding by of methacrylamide polymerization. The bonding process was conducted *in situ* on a quartz matrix in two ways:

- 1) at 25°C in the pre-set time range: 10 min and 20 min;
- 2) in a microwave field (2 min, 150°C, 800 W, 2.45 GHz).

The system formed at 25°C was exposed to the operation of temperature in the range of 25–500°C (FTIR-DRIFT method, subsection 2.3).

2.3. Structural tests

The FTIR tests were performed by means of a spectrometer of the Digilab Excalibur FTS 3000 Mx type with a DTGS detector, electrically cooled. The spectra of the samples tested at room temperature were elaborated by the transmission technique (the KBr pellet). The transmission spectra were recorded in the wavenumber range of 4000–400 cm⁻¹ with the resolution of 4 cm⁻¹. The number of scans was within the range of 32. The correction of the base line was performed with the use of the Merlin software (FTS 3000).

The FTIR-DRS tests were conducted by the DRIFT technique by means of a spectrometer of the Digilab Excalibur FTS 3000 Mx type coupled with a unit for temperature and water cooling system control. The temperature spectra (DRIFT spectra) were recorded in the pre-set temperature regime and the wavenumber range of 4000–600 cm⁻¹ with the resolution of 8 cm⁻¹. The time of sample heating to the pre-set temperature was 3 minutes. The spectrum was recorded 1 minute after the pre-set temperature was reached. The spectrum normalization was performed by way of comparing the obtained spectrum with the background spectrum (KBr).

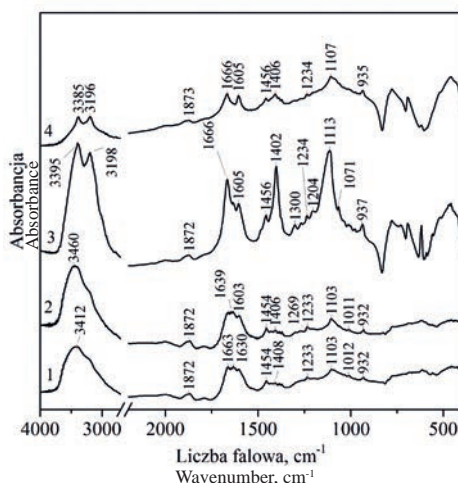
The microscopic tests were conducted with the use of an ultra-high resolution scanning electron microscope NOVA NANO SEM 200 (produced by FEI EUROPE COMPANY) working with an EDS analyzer by EDAX.

3. Results and discussion

[Figure 3](#) shows the IR spectra in the range of 4000–400 cm⁻¹ for the reaction system recorded at 25°C (spectra 1–3) and for the system which underwent the operation of microwaves (spectrum 4). Based on the obtained IR spectra, it was established that in the reaction system, within the time of 10 minutes, we observe changes proving the occurrence of a polymerization reaction (spectrum 2). The changes in the region of the wavenumbers: 3300–3100 cm⁻¹, 1660–1630 cm⁻¹

1660–1630 cm^{-1} i 1200 cm^{-1} związane są z drganiami rozciągającymi: N-H (w grupie aminowej C-NH_2 i amidowej CONH_2), C=O w grupie karbonylowej oraz C-O-H. Na widmie zarejestrowanym po 20 minutach od momentu stworzenia układu reakcyjnego w rejonie liczb falowych 3300–3100 cm^{-1} wyłaniają się dwa pasma (widmo 3). W przypadku analizy widma układu poddanego działaniu mikrofal można również zauważyć dwa pasma w tym rejonie. Pasma te są przesunięte w kierunku niższych liczb falowych i charakteryzują się niższą intensywnością (widmo 4). Widoczne zmiany związane są z udziałem grup aminowych i amidowych w procesie wiązania. Podobny efekt wywołany reakcją polimeryzacji można zaobserwować na widmach 1–4 w rejonie liczb falowych 1660–1630 cm^{-1} . W tym rejonie pojawiają się też dwa pasma związane z drganiami atomów w obrębie grup karbonylowych, natomiast widoczne na widmie 3 pasmo o małej intensywności, przy liczbie falowej 1204 cm^{-1} ulega zanikowi. Zmiany w rejonie liczb falowych 1100–930 cm^{-1} można przypisać aktywności w układzie reakcyjnym ugrupowań atomów związanych z osnową kwarcową (Si-O).

and 1200 cm^{-1} are connected with the stretching vibrations: N-H (in the amine group C-NH_2 and amide group CONH_2), C=O in the carbonyl group and C-O-H. On the spectrum recorded 20 minutes after the creation of the reaction system, in the region of the wavenumbers 3300–3100 cm^{-1} , two bands are revealed (spectrum 3). In the case of the analysis of the spectrum from the system exposed to the operation of microwaves, two bands can be seen in this region. These bands are shifted towards lower wavenumbers and they are characterized by a lower intensity (spectrum 4). The visible changes are connected with the participation of the amine and amide groups in the bonding process. A similar effect caused by the polymerization reaction can be observed on spectra 1–4 in the region of the wavenumbers 1660–1630 cm^{-1} . In this region, two bands connected with the vibrations of the atoms within the carbonyl groups can also be observed, whereas the low-intensity band visible on spectrum 3, with the wavenumber of 1204 cm^{-1} , fades. The changes in the region of the wavenumbers 1100–930 cm^{-1} can be attributed to the activity of the atom groups connected with the quartz matrix (Si-O) in this system.



Rys. 3. Widma IR układu reakcyjnego: 1 – wyjściowa forma, 2 – po 10 min od sporządzenia, 3 – po 20 min od sporządzenia, 4 – po napromienieniu w zakresie mikrofal

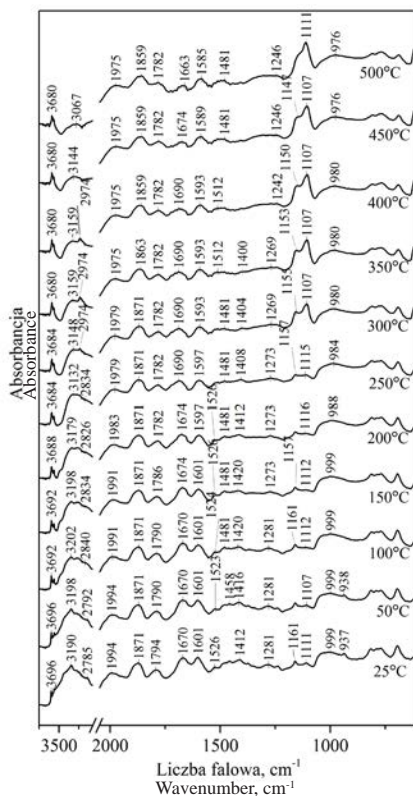
Fig. 3. IR spectra of the reaction system: 1 – initial form, 2 – 10 min after preparation, 3 – 20 min after preparation, 4 – after microwave radiation

Na rysunku 4 przedstawiono widma temperaturowe (widma DRIFT) dla układu reakcyjnego otrzymane metodą FTIR-DRS (metoda DRIFT). Technika spektroskopii w podczerwieni FTIR-DRS pozwala na rejestrację temperaturowych widm DRIFT on-line. Droga promieniowania podczerwonego padającego na próbkę badaną, przebieg wzbudzenia próbki oraz zbieranie sygnału przebiega w odmienny sposób, niż jest to w przypadku metody transmisyjnej FTIR. Stąd też widma IR wykonane dla tego samego układu, a otrzymane przy użyciu dwóch metod: FTIR i FTIR-DRS różnią się przebiegiem (por. rys. 2, widmo 1 i rys. 4, widmo zarejestrowane

Figure 4 shows the temperature spectra (DRIFT spectra) of the reaction system obtained by the FTIR-DRS method (DRIFT method). The infrared spectroscopy technique FTIR-DRS enables on-line recording of the DRIFT temperature spectra. The path of the infrared radiation operating on the examined sample, the course of the sample excitation and the collection of the signal proceed differently than in the case of the FTIR transmission method. That is why the spectra made for the same system but obtained by means of the two different methods, FTIR and FTIR-DRS, differ in their courses (cf. Fig. 2, spectrum 1 and Fig. 4, spec-

w temperaturze 25°C), przy czym widma temperaturowe DRIFT charakteryzują się większą ilością pasm. Maksima szerokiego pasma w rejonie 3690–3680 cm^{-1} ($\nu_s\text{-NH}_2$), 3190 cm^{-1} ($\nu_s\text{-NH}_2$) oraz 1670–1660 cm^{-1} ($\nu\text{-C=O}$) pochodzą od ugrupowań akryloamidowych. Szerokie pasmo w rejonie w 3200–3100 cm^{-1} jest związane z obecnością wody rozpuszczalnikowej ($\nu\text{-OH}$ od wody). Powyżej temperatury 100°C intensywność szerokiego pasma jest mniejsza (efekt odparowania rozpuszczalnika). Pasma 1526 cm^{-1} i 1601–1585 cm^{-1} , 1450–1480 cm^{-1} są wynikiem drgań rozciągających od akrylanowych grup karbonylanowych. Pasma w okolicy 1790 cm^{-1} jest związane z obecnością w próbce niewielkiej ilości grup COOH, które nie zostały w pełni zneutralizowane podczas syntezy metakryloamidu. W rejonie 1670–1660 cm^{-1} na wszystkich widmach pojawiają się drgania rozciągające C=O pochodzące od akryloamidu. W tym zakresie liczb falowych jest aktywne również drganie deformacyjne charakterystyczne dla grup OH pochodzących wody, co też potwierdza jej obecność w grupie karboksylowej (drgania C-OH). Pasma w zakresie 1161 cm^{-1} oraz 1111 cm^{-1} można przypisać asymetrycznym drganiom rozciągającym Si-O-Si. Obecność grup silanolowych można stwierdzić poprzez identyfikację pasm w rejonie liczb falowych 990–970 cm^{-1} oraz pasma w okolicy 938 cm^{-1} – od Si-OH. Wszystkie pasma IR w tym rejonie potwierdzają obecność w strukturze próbki wiązań Si-O-Si.

trum recorded at 25°C), while the DRIFT temperature spectra are characterized by a larger number of bands. The bands at 3690–3680 cm^{-1} ($\nu_s\text{-NH}_2$), 3190 cm^{-1} ($\nu_s\text{-NH}_2$) and 1670–1660 cm^{-1} ($\nu\text{-C=O}$) are characteristics of the acrylamide unit. The presence of water can be seen by the broad band at region 3200–3100 cm^{-1} ($\nu\text{-OH}$ of water). Above the temperature of 100°C we can observe that the intensity of this band, connected with a solvent is less (evaporation of the solvent). Bands at 1526 cm^{-1} and 1601–1585 cm^{-1} , 1450–1480 cm^{-1} are due to carboxylate group stretching of acrylate. The presence of a band at about 1790 cm^{-1} indicates a small fraction of the COOH group not totally neutralized in the synthesis process of methacrylamide. At 1670–1660 cm^{-1} , a stretching of the C=O group from the acrylamide unit appears in all spectra. At this wavenumber there is also the OH angular deformation from water or which explains the existence of this band in the carboxyl group (vibrations C-OH). The peaks at around 1161 cm^{-1} and 1111 cm^{-1} , which are associated with the Si-O-Si asymmetric bond stretching vibration. The presence of silanol groups is evidenced by the appearance of the hydroxyl peaks at 990–970 cm^{-1} and the Si-OH stretching peak at about 938 cm^{-1} . These all IR peaks confirm the formation of structural units of Si-O-Si in the sample.



Rys. 4. Widma DRIFT układu reakcyjnego w zakresie temperatury 25–500°C
Fig. 4. DRIFT spectra for the reaction system in the temperature range 25–500°C

Na widmach DRIFT powyżej temperatury 150°C praktycznie w całym zakresie liczb falowych 3600–900 cm⁻¹ można zaobserwować zmiany związane z reakcją polimeryzacji, a następnie sieciowania. Widoczne przesunięcia pasm są wynikiem nałożenia się drgań związanych z powstawaniem podczas reakcji sieciowania nowych wiązań typu C-O-Si związanych z wbudowywaniem się atomów węgla w grupy silanolowe (Si-OH). Ponadto w badanym zakresie można również zaobserwować charakterystyczne pasma absorpcyjne dla krzemianów związane z drganiami Si-O-Si w zakresie liczb falowych 1100–900 cm⁻¹.

Charakterystyczne pasma zarejestrowane na widmach IR dla rozpatrywanego układu zestawiono w tabeli 1.

On the DRIFT spectra, above 150°C, practically in the whole wavenumber range 3600–900 cm⁻¹, one can observe changes connected with the reaction of polymerization and then cross-linking. The visible band shifts are a result of the superposition of the vibrations connected with the formation of new C-O-Si type bonds during the cross-linking, this being related to the carbon atoms being embedded in the silanol groups (Si-OH). Also, in the examined range, one can observe the absorption bands characteristic for silicates, connected with the vibrations of Si-O-Si in the wavenumber range of 1100–900 cm⁻¹.

Characteristic bands observed in the IR spectra of the investigated system are given in Table 1.

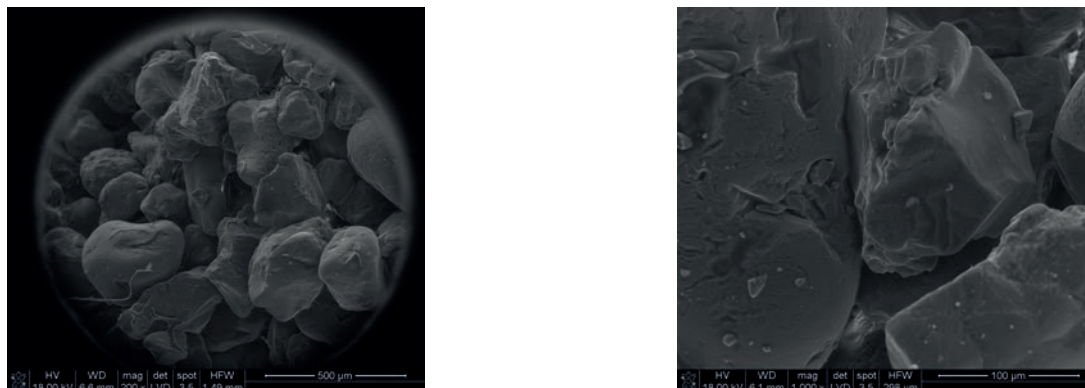
Tabela 1. Zestawienie charakterystycznych pasm IR [16–19]

Table 1. Characteristic bands in the IR spectra [16–19]

Liczba falowa, cm ⁻¹ / Wavenumber, cm ⁻¹			Przypisanie/Assignment
25°C	150°C	500°C	
3696	3692	3680	ν_s -NH ₂ grupa od akryloamidu / ν_s -NH ₂ of acrylamide unit
3190	3198	3067	ν_s -NH ₂ grupa od akryloamidu / ν_s -NH ₂ of acrylamide unit
2800–2900	2834	–	ν -CH i ν -CH ₂ drgania rozciągające symetryczne i asymetryczne / ν -CH and ν -CH ₂ stretching vibrations asymmetric and symmetric
1994 1871	1991 1871	1975 1859	C=C drgania rozciągające / C=C stretching vibrations
1794	1786	1782	ν -C=O grupy karboksylowa (od kwasu) / ν -C=O of acrylic acid
1670	1674	1663	ν -C=O grupa od akryloamidu / ν -C=O of acrylamide
1601	1601	1585	ν -C=O grupa od akryloamidu / ν -C=O of acrylamide δ -C-O-H δ -OH od wody / δ -OH of water
1526	1526	–	ν_{as} -COO ⁻ drgania rozciągające asymetryczne do grupy karboksylanowej / ν_{as} -COO ⁻ vibrations asymmetric of carboxylate group
1481	1481	1481	ν_s -COO ⁻ drgania rozciągające symetryczne do grupy karboksylanowej / ν_s -COO ⁻ vibrations symmetric of carboxylate group
1412	1420	–	δ -(CH ₂) _n drgania symetryczne / δ -(CH ₂) _n shearing symmetric vibrations
1281	1273	1246	C-O-H drgania deformujące / C-O-H deforming vibrations
1161 1111	1157 1112	– 1111	Si-O-Si / Si-O-Si asymmetric bond stretching C-O-Si
999 937	999 –	976 –	Si-OH grupy silanolowe / Si-OH silanol groups

Otrzymanie usieciowanej struktury wynika z tworzenia się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy polarnymi ugrupowaniami powstałego polimeru a grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni osnowy mineralnej (ziaren kwarcu). Rysunek 5 przedstawia przykładowe zdjęcia morfologii powstałego w polu mikrofal układu poreakcyjnego na osnowie kwarcowej. Na zdjęciach SEM można zauważyć przylegające do siebie niejednorodne ziarna kwarcu, między którymi widoczne są mostki polimeru wiążące ziarna osnowy.

The obtained cross-linked structure results from the formation of intermolecular hydrogen bonds between the polar groups of the formed polymer and the silanol groups present on the surface of the mineral matrix (quartz grains). Figure 5 shows exemplary images of the morphology of the post-reaction system formed in the microwave field on the quartz matrix. In the SEM images, one can notice adhering inhomogeneous quartz grains, between which polymer bridges binding the matrix grains are visible.



Rys. 5. Zdjęcia SEM powstałego w polu mikrofal układu poreakcyjnego na osnowie kwarcowej
Fig. 5. SEM images of the post-reaction system formed in the microwave field on the quartz matrix

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania dowiodły, że istnieje możliwość przeprowadzenia procesu wiązania poprzez polimeryzację metakryloamidu *in situ* na osnowie kwarcowej w temperaturze 25°C oraz w polu mikrofal. Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopowych (FTIR, FTIR-DRS) stwierdzono, że wskutek oddziaływań makromolekularnych w mieszaninie reakcyjnej podczas procesu polimeryzacji, a dalej konsolidacji ziaren osnowy dochodzi do usieciowania układu poreakcyjnego (badania mikroskopowe SEM). Dochodzi przy tym do powstania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy polarnymi ugrupowaniami powstałego polimeru a grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni osnowy mineralnej. Uzyskana wiedza na temat procesu wiązania poprzedzonego polimeryzacją metakryloamidu prowadzoną *in situ* na osnowie kwarcowej pozwoli na podjęcie dalszych prac dotyczących formowania i konsolidacji układów polimerowo-krzemianowych z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania w technologii druku 3D.

Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach pracy statutowej AGH nr 11.11.170.318/13.

Literatura/References

1. Rabek J.F. 2013. *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
2. Bednarek P., D. Jach, M. Szafran, T. Mizerski. 2008. „Monomery akrylanowe w formowaniu tworzyw ceramicznych metodą gelcasting”. *Ceramika/Ceramics* 103 : 845–852.
3. Szafran M., P. Bednarek, D. Jach. 2007. „Formowanie tworzyw ceramicznych metodą gelcasting”. *Materiały Ceramiczne* 59 (1) : 17–25.
4. Pochwała T., B. Psiuk. 2015. „Tworzywa ceramiczne z węgla krzemu otrzymanywane metodą gelcasting”. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* 8 (20) : 58–67.
5. Szudarska A., D. Guryniuk, T. Mizerski, M. Szafran. 2013. „Gelcasting of alumina with application of new monomer synthesized from xylitol”. *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (4) : 1299–1303.

4. Conclusions

The conducted studies prove that it is possible to perform a bonding process by polymerization *in situ* of methacrylamide on a quartz matrix at 25°C and in a microwave field. Based on the conducted spectroscopic tests (FTIR, FTIR-DRS) it was established that as a result of the macromolecular interactions in the reaction mixture during polymerization, followed by consolidation of the matrix grains, cross-linking of the post-reaction system occurs (SEM microscopic tests). Here, we can observe the formation of intermolecular hydrogen bonds between the groups of the formed polymer and the silanol groups present on the surface of the mineral matrix. The obtained knowledge of the bonding process preceded by polymerization of methacrylamide performed *in situ* on the quartz matrix will make it possible to undertake further research on the formation and consolidation of polymer-silicate systems from the point of view of their potential application in 3D printing technology.

Acknowledgements

The research has been conducted within the AGH statutory work no. 11.11.170.318/13.

6. Stempkowska A., A. Kochanowski, P. Izak. 2009. „Otrzymywanie folii ceramicznych z zawiesin żelowych”. *Materiały Ceramiczne* 61 (2) : 97–101.
7. Sharifi L., S. Ghanbarnezhad, S. Ghofrani, S.H. Mirhosseini. 2014. „High Porous Alumina Bodies: Production and Properties via Gelcasting Technique”. *International Journal of Advanced Science and Technology* 65 : 59–70.
8. Stampfl J., H.-C. Liu, S.W. Nam, K. Sakamoto, H. Tsuru, S. Kang, A.G. Cooper, A. Nickel, F.B. Prinz. 2002. „Rapid prototyping and manufacturing by gelcasting of metallic and ceramic slurries”. *Materials Science and Engineering A334* : 187–192.
9. Lungu A.M., A. Sarbu, V. Fruth, F. Constantin, M. Teodorescu, N. Petrov. 2012. „New inorganic/organic composite obtained by gelcasting process as precursors for porous ceramics materials”. *Romanian Journal of Materials* 42 (2) : 172–178.
10. Santacruz I., M.I. Nieto, R. Moreno. 2005. „Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions”. *Ceramics International* 31 (3) : 439–445.
11. Grabowska B., M. Holtzer. 2007. „Zastosowanie promieniowania mikrofalowego do sieciowania układu poli(akrylan sodu)/żel krzemionkowy stosowanego jako spoiwo w masach odlewniczych”. *Polimery* 52 (11–12) : 841–847.
12. Grabowska B. 2009. „Sieciowanie mikrofalami kompozycji poliakrylowych z udziałem dekstryny i wykorzystanie ich jako spoiw do mas odlewniczych”. *Polimery* 54 (7–8) : 507–513.
13. Grabowska B., M. Holtzer, R. Dańko, M. Górny, A. Bobrowski, E. Olejnik. 2013. „New BioCo binders containing biopolymers for foundry industry”. *Metalurgija* 52 (1) : 47–50.
14. Grabowska B. 2013. *Nowe spoiwa polimerowe w postaci wodnych kompozycji z udziałem poli(kwasu akrylowego) lub jego soli i modyfikowanego biopolimeru do zastosowania w odlewnictwie*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT.
15. Grabowska B., M. Sitarz, E. Olejnik, K. Kaczmarska, B. Tyliszczak. 2015. „FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with Ca²⁺ ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – In moulding sands, Part II”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 151 (December 2015) : 27–33.
16. Magalhães A.S.G., M.P.A. Neto, M.N. Bezerra, R.M.P.S. Nágila, J.P.A. Feitosa. 2012. „Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-CO-acrylamide) superabsorbent hydrogels”. *Química Nova*, 35 (7) : 1464–1467.
17. Gallardo A., J.S. Román. 1993. „Synthesis and characterization of a new poly(methacrylamide) bearing side groups of biomedical interest”. *Polymer* 34 (2) : 394–400.
18. Jang J., H. Park. 2002. „Formation and structure of polyacrylamide-silica nanocomposites by sol-gel process”. *Journal of Applied Polymer Science* 83 (8) : 1817–1823.
19. Bertoluzza A., C. Fagnano, M.A. Morelli, Gottardi V., M. Guglielmi. 1982. „Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass”. *Journal of Non-Crystalline Solids* 48 (1) : 117–128.