

## **WYZNACZANIE MODUŁU SPRĘŻYSTOŚCI BIODEGRADOWALNYCH FOLII ZE SKROBI TERMOPLASTYCZNEJ**

Adam Prószyński<sup>1</sup>, Bożena Gładyszewska<sup>2</sup>, Anna Ciupak<sup>2</sup>,  
Leszek Mościcki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Katedra Fizyki Stosowanej, Politechnika Lubelska,  
ul. Nadbystrzycka 38, 20-618 Lublin,

<sup>2</sup> Katedra Fizyki, Wydział Inżynierii Produkcji, Uniwersytet Przyrodniczy  
w Lublinie, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin

<sup>3</sup> Katedra Inżynierii Procesowej, Wydział Inżynierii Produkcji,  
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Doświadczalna 44, 20-236 Lublin

**Streszczenie.** W artykule zaprezentowano metodę wyznaczania odkształceń cienkich warstw opartą na losowym rozkładzie punktów odniesienia na powierzchni badanego materiału. Zaletą metody jest brak konieczności osadzania próżniowego znaczników i stosowania skomplikowanych metod przygotowania próbki. Znaczniki nanoszone są na materiał w temperaturze pokojowej. Metoda może być stosowana dla materiałów o różnej wilgotności. Metodę zastosowano do wyznaczenia modułu Younga i siły zerwania biodegradowalnych folii ze skrobi termoplastycznej podczas przechowywania ich w powietrzu oraz w glebie. Folie ze skrobi termoplastycznej uzyskano z mieszaniny skrobi ziemniaczanej, gliceryny z dodatkiem alkoholu poliwinylowego (PVA) i keratyny. Zaobserwowano, że wartość modułu Younga po przygotowaniu próbki jest większa dla próbek o większej zawartości PVA i keratyny. Stwierdzono również, że po dwóch tygodniach przechowywania badanego materiału wartość modułu Younga uległa znacznemu zmniejszeniu w przypadku wszystkich próbek przechowywanych w powietrzu. Dla próbek przechowywanych w glebie moduł Younga wzrastał. Współczynnik krystalizacji nie zależy od prędkości obrotowej ślimaka ekstrudera podczas wytwarzania próbek.

**Słowa kluczowe:** skrobia termoplastyczna, moduł Younga, folie biodegradowalne, ekstruzja

---

Adres do korespondencji – Corresponding author: Adam Prószyński, Katedra Fizyki Stosowanej, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 38, 20-618 Lublin, e-mail: a.proszyński@pollub.pl

© Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, Lublin 2017

## WSTĘP

W ostatniej dekadzie obserwowany jest ogromny postęp w rozwoju biodegradowalnych polimerów i tym samym wzrasta zainteresowanie wykorzystaniem tych materiałów [Du i in. 2008, Belgacem i Gandini 2009, Schlemmer i Sales 2010]. Jednakże komercyjne zastosowanie biodegradowalnych polimerów jest nadal niewystarczające. Przyczyną tego są wyższe koszty ich wytwarzania oraz gorsze właściwości użytkowe niż sztucznych polimerów. Aktualnie większość materiałów stosowanych w przemyśle opakowaniowym to tworzywa sztuczne ulegające jedynie częściowej degradacji. Dodatkowo zwiększająca się produkcja materiałów trudno biodegradowalnych prowadzi do ogólnoswiatowego problemu z zagospodarowaniem odpadów. Zatem wyzwaniem staje się wytworzenie materiałów biodegradowalnych o właściwościach porównywalnych z właściwościami polimerów obecnie produkowanych przemysłowo.

Skrobia termoplastyczna (TPS) jest jednym z biodegradowalnych polimerów, które mogłyby zastępować materiały syntetyczne. TPS jest tanim w wytworzeniu i biodegradowalnym polimerem naturalnym. Skrobia termoplastyczna może być wytwarzana ze skrobi z różnych roślin i różnego typu substancji użytych jako plastyfikatory [Xiaofei i in. 2004, Xiaofei i Jiugao 2004, Rejak i Mościcki 2006, Schlemmer i in. 2007, Shi i in. 2007, Zhang i in. 2007, Cyras i in. 2008].

Moduł sprężystości jest jednym z podstawowych parametrów określających właściwości mechaniczne materiałów. Wielu badaczy uważa, że określenie modułu sprężystości jest ważne, ponieważ jego wartość jest wiarygodna i nie zależy od rozmiarów próbki oraz można go porównać jako cechę materiałów [Anazodo i Chikwendu 1983, Chikwendu i Anazodo 1984, Sherif i in. 1994, Dobrzański 1998]. Każdy badany materiał charakteryzuje się pewnymi wartościami sił międzycząsteczkowych, po przekroczeniu których traci swoją spójność i ulega zniszczeniu [Dobrzański 1998]. Ponadto techniki pomiaru zastosowane do badania próbek opartych na materiałach biologicznych mogą znacząco wpływać na ich właściwości mechaniczne.

W wielu technikach pomiarowych do obserwacji odkształcenia używa się różnych układów linii, które są osadzone na powierzchni próbki [Gładyszewska i Chocyk 2004, Moulart i in. 2007]. Najczęściej stosowane są periodyczne siatki, do których osadzania wykorzystywane są dwie metody. Pierwsza, metoda litograficzna, polega na wygrawerowaniu linii przy użyciu wiązki elektronów [Kishimoto i in. 2000] lub jonów bezpośrednio na powierzchni próbki lub na dodatkowej warstwie osadzonej na badanej powierzchni [Xie i in. 2003]. Pozwala to uzyskać siatki o okresie od kilkudziesięciu nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów. Niestety ta metoda nie może być zastosowana do próbek o dużych powierzchniach. Druga metoda polega na fotolitografii [Moulart i in. 2007]. W tym przypadku siatki pomiarowe uzyskuje się przez ich nanoszenie przy użyciu maski fotograficznej [Sciammarella i in. 2003, Gładyszewska i Chocyk 2004]. Obie metody wymagają specjalnego sposobu przygotowania próbki. Niemniej metody oparte na wzorach siatkowych mają pewne ograniczenia. Ich zastosowanie jest ograniczone do suchych próbek, natomiast badania materiałów biologicznych niejednokrotnie przeprowadza się na próbkach o różnej wilgotności. Ponadto opisane metody ingerują w pewien sposób w powierzchnię próbki, co może mieć wpływ na uzyskane wyniki pomiarowe.

W pracy zaprezentowano metodę opartą na zastosowaniu losowych znaczników w celu zbadania materiału polimerowego. Proponowana metoda nie wymaga konieczności osadzania próżniowego znaczników, jak również stosowania zaawansowanych metod przygotowania próbki. Znaczniki osadzone są w naturalnych warunkach otoczenia, a metoda może być stosowana dla materiałów o różnej wilgotności. Metoda jest więc dobrze dostosowana do doświadczalnego wyznaczenia modułu Younga i siły zerwania biodegradowalnych warstw wytworzonych z termoplastycznej skrobi (TPS) podczas ich przechowywania w powietrzu oraz glebie.

## METODY I MATERIAŁ

Metoda znaczników losowych polega na określeniu odkształcenia próbki przez analizę zmian względnego położenia znaczników na powierzchni próbki pod wpływem działania siły rozciągającej. Rozważmy sytuację przedstawioną na rysunku 1. Parę punktów (A i B) przed odkształceniem zapiszemy jako:

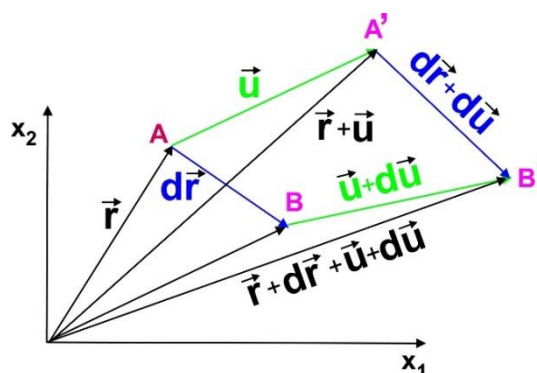
$$A(\vec{r}) = A(x_1, x_2) \quad (1)$$

$$B(\vec{r} + d\vec{r}) = B(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2) \quad (2)$$

pozyccje punktów po odkształceniu możemy zapisać jako:

$$A'(\vec{r} + \vec{u}) = A'(x_1 + u_1, x_2 + u_2) \quad (3)$$

$$B'(\vec{r} + d\vec{r} + \vec{u} + d\vec{u}) = B'(x_1 + dx_1 + u_1 + du_1, x_2 + dx_2 + u_2 + du_2) \quad (4)$$



Rys. 1. Współrzędne punktów A i B (znaczników) przed i po odkształceniu próbki  
Fig. 1. Coordinates of A and B points before and after the sample deformation

Przed deformacją kwadrat odległości pomiędzy punktami A i B wynosi:

$$ds_o^2 = dr^2 = (dx_1)^2 + (dx_2)^2 \quad (5)$$

Kwadrat odległości pomiędzy punktami A i B po odkształceniu można zapisać jako:

$$ds^2 = (d\vec{r} + d\vec{u})^2 = (dx_1 + du_1)^2 + (dx_2 + du_2)^2 \quad (6)$$

Biorąc pod uwagę, że całkowita różnica zmian przemieszczeń składowych wektora wynosi:

$$du_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} dx_2 \quad (7)$$

$$du_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} dx_2 \quad (8)$$

możemy zapisać:

$$ds^2 = \left( dx_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} dx_2 \right)^2 + \left( dx_2 + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} dx_2 \right)^2 \quad (9)$$

Z równań (5) i (9) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} ds^2 - ds_0^2 = & \left( 2 \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) dx_1 dx_1 \\ & + \left( 2 \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \right) dx_2 dx_2 \\ & + \left( 2 \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + 2 \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + 2 \frac{\partial u_2}{\partial x_1} + 2 \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \right) dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (10)$$

Zastępując wyrażenia w nawiasach w równaniu 10 symbolami  $2\varepsilon_{11}$ ,  $2\varepsilon_{22}$  i  $4\varepsilon_{12}$ , otrzymujemy następującą zależność:

$$ds^2 - ds_0^2 = 2\varepsilon_{11} dx_1 dx_1 + 2\varepsilon_{22} dx_2 dx_2 + 4\varepsilon_{12} dx_1 dx_2 \quad (11)$$

Wprowadźmy zależność pomiędzy wydłużeniem względnym elementu liniowego i składnikami tensora odkształceń dla płaszczyzny odkształcenia. Tensor odkształceń posiada trzy niezależne elementy, ze względu na fakt, że jest on tensorem symetrycznym. Odległość między dwoma punktami A i B przed odkształceniem obliczana jest z równania 5. Odległość pomiędzy dwoma dowolnymi punktami A' i B' po odkształceniu obliczana jest z równania 6. Wydłużenie względne elementu liniowego (odcinek łączący dwa punkty) ułożone pod kątem w stosunku do osi układu współrzędnych jest równe:

$$\lambda = \frac{ds - ds_0}{ds_0} \quad (12)$$

Cosinusy kierunkowe (cosinus kąta między osiami układu współrzędnych a kierunkiem badanych punktów zawiera element liniowy) wyrażone są w następujący sposób:

$$\mu_1 = \frac{dx_1}{ds_o} \quad (13)$$

$$\mu_2 = \frac{dx_2}{ds_o} \quad (14)$$

Z równania 12 otrzymujemy:

$$ds^2 - 2dsds_o + ds_o^2 = \lambda^2 ds_o^2 \quad (15)$$

Z równania 15 uzyskujemy zależność:

$$2\varepsilon_{11}dx_1dx_1 + 2\varepsilon_{22}dx_2dx_2 + 4\varepsilon_{12}dx_1dx_2 - 2dsds_o + 2ds_o^2 = \lambda^2 ds_o^2 \quad (16)$$

Dzieląc równanie (16) przez  $ds_o^2$ , otrzymujemy:

$$2\varepsilon_{11}\frac{dx_1}{ds_o}\frac{dx_1}{ds_o} + 2\varepsilon_{22}\frac{dx_2}{ds_o}\frac{dx_2}{ds_o} + 4\varepsilon_{12}\frac{dx_1}{ds_o}\frac{dx_2}{ds_o} - 2\frac{ds_o}{ds_o}\frac{(ds - ds_o)}{ds_o} = \lambda^2 \quad (17)$$

Możemy więc zapisać następującą zależność:

$$\varepsilon_{11}\mu_1^2 + \varepsilon_{22}\mu_2^2 + 2\varepsilon_{12}\mu_1\mu_2 = \lambda\left(\frac{1}{2}\lambda + 1\right) \quad (18)$$

To równanie łączy elementy tensora odkształceń z względnym wydłużeniem dowolnego odcinka. W celu określenia składników tensora, konieczna jest znajomość względnego wydłużenia co najmniej dla trzech elementów liniowych ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ), które nie leżą w linii prostej. Próbka jest odkształcana podczas rozciągania w kierunku prostopadłym i równoległym do kierunku siły rozciągającej. Nie ma więc znaczenia, jak poszczególne pary punktów są usytuowane oraz jaki jest ich kierunek względem kierunku rozciągania. Otrzymujemy w ten sposób układ trzech niezależnych równań z trzema niewiadomymi ( $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_{xy}$ ):

$$\lambda_1\left(1 + \frac{1}{2}\lambda_1\right) = \varepsilon_x(\mu_{1x})^2 + \varepsilon_y(\mu_{1y})^2 + 2\varepsilon_{xy}\mu_{1x}\mu_{1y} \quad (19)$$

$$\lambda_2\left(1 + \frac{1}{2}\lambda_2\right) = \varepsilon_x(\mu_{2x})^2 + \varepsilon_y(\mu_{2y})^2 + 2\varepsilon_{xy}\mu_{2x}\mu_{2y} \quad (20)$$

$$\lambda_3\left(1 + \frac{1}{2}\lambda_3\right) = \varepsilon_x(\mu_{3x})^2 + \varepsilon_y(\mu_{3y})^2 + 2\varepsilon_{xy}\mu_{3x}\mu_{3y} \quad (21)$$

Na ogół składniki tensora określone z powyższych równań nie muszą być wyrażone w kierunku osi głównej. Zależność pomiędzy składnikami tensora odkształceń wyrażonych w dwóch różnych układach odniesienia obracanych o kąt  $\varphi$  jest wyrażona równaniami [Gładyszewska i Chocyk 2004]:

$$\varepsilon'_x = \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y}{2} + \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{2} \cos 2\varphi + \frac{\varepsilon_{xy}}{2} \sin 2\varphi \quad (22)$$

$$\varepsilon'_{xy} = -\frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{2} \sin 2\varphi + \frac{\varepsilon_{xy}}{2} \cos 2\varphi \quad (23)$$

$$\varepsilon'_y = \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y}{2} - \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{2} \cos 2\varphi - \frac{\varepsilon_{xy}}{2} \sin 2\varphi \quad (24)$$

zakładając, że odkształcenie  $\varepsilon'_{xy}$  jest równe zero, to znaczy obrócone osie pokrywają się z osiami głównymi. Następnie, uwzględniając kierunki odkształcenia, możemy obliczyć wartości kąta  $\varphi$  między układami, korzystając ze wzoru:

$$0 = -\frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{2} \sin 2\varphi + \frac{\varepsilon_{xy}}{2} \cos 2\varphi \quad (25)$$

Wówczas:

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_x - \varepsilon_y} \quad (26)$$

Znajomość kąta  $\varphi$  i odkształcenia w układzie obróconym w stosunku do osi głównej pozwala obliczyć odkształcenie  $(\varepsilon'_x, \varepsilon'_y)$  pokrywające się z głównymi kierunkami naprężeń. Dzięki temu moduł Younga  $E$  można wyrazić jako:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_x} \quad (27)$$

Zaprezentowana metoda została zastosowana w urządzeniu zaproponowanym w pracy [Gładyszewska 2006, 2007]. Próbkę umieszczano pomiędzy dwoma uchwytami, z których jeden był podłączony do tensometru. Oprogramowanie tensometru rejestrowało bieżącą wartość siły rozciągającej. Sygnał z tensometru przekazywany był bezpośrednio przez przetwornik analogowo-cyfrowy do komputera. Drugi uchwyt był ruchomy i była do niego przyłożona siła rozciągająca. Kierunek przyłożonej siły był tak dobrany, żeby próbka była rozciągana dokładnie w jej płaszczyźnie. Obraz ze znacznikami na powierzchni próbki rejestrowano kamerą CCD wyposażoną w obiektyw mikroskopu. Na podstawie analizy położeń znaczników na zarejestrowanych obrazach obliczano odkształcenie próbki, które skorelowano z wartościami siły rozciągającej. Z wytłaczanych folii wycinano próbki w kształcie prostokąta o długości 4 cm i szerokości 1 cm, na które nanoszono znaczniki z proszku grafitowego.

Badane były próbki termoplastycznej skrobi uzyskane z mieszaniny skrobi ziemniaczanej i gliceryny jako plastyfikatora z dodatkiem alkoholu poliwinylowego (PVA) i keratyny wytworzone przy różnych prędkościach obrotowych ślimaka ekstrudera.

Materiał do badań pozyskano z granulatów skrobi wytworzonych metodą wytłaczania z rozdmuchem. Granulat skrobi otrzymano w procesie ekstruzji ze skrobi ziemniaczanej zmieszanej z glicerolem, PVA i keratyną. Skrobia ziemniaczana (73,11% amylopektyny i 26,89% amylozy) została dostarczona przez ZPZ Łomża. Jako plastyfikatora użyto gliceryny o czystości 99,9%. W badaniach zastosowano ekstruder jednoślimakowy [Janssen i Mościcki 2009, Mościcki i in. 2012]. Do badań wykorzystano próbki wytworzone przy prędkości obrotowej ślimaka odpowiednio 50 obr./min i 70 obr./min.

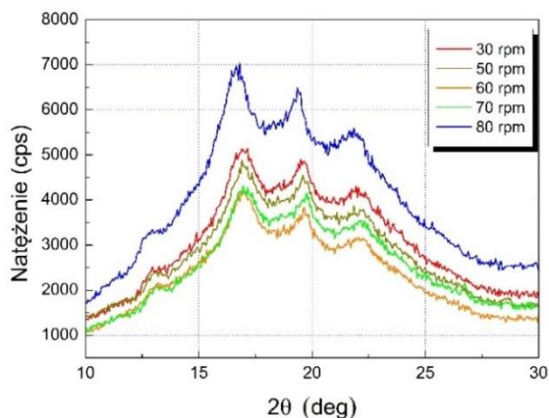
Próbki przygotowano z 1,5% PVA i 1,5% keratyny oraz 20% glicerolu. W celu określenia wpływu czasu przechowywania na wartość modułu Younga otrzymanych próbek były one przechowywane w warunkach pokojowych, w temperaturze 21°C oraz w ziemi ogrodowej o pH = 4,5. Pomiary modułu Younga i siły zerwania folii wykonano bezpośrednio po ich wytworzeniu i w kilku kolejnych tygodniach.

Pomiary XRD wykonywano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PANalytical Empyrean z miedzianą katodą i promieniowaniem  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ) oraz generatorem wytwarzającym prąd o napięciu 40 kV i natężeniu 30 mA. Ponadto zastosowano monochromator grafitowy w celu wyselekcjonowania promieniowania  $\text{K}_\alpha$ . Do zbierania widm użyto detektora proporcjonalnego. Profile dyfrakcyjne zmierzone zostały w geometrii  $\theta$ - $2\theta$  w zakresie od 10° do 30° z krokiem 0,01° i czasem zliczania ustawionym na 5 sekund na punkt.

## ANALIZA WYNIKÓW I Dyskusja

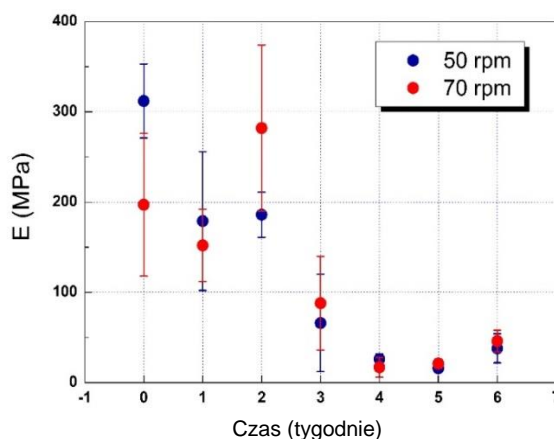
Skrobia naturalna wykazuje dwa typy struktury krystalicznej. Pierwszym z nich jest typ A charakterystyczny dla skrobi zbożowych. Drugim – typ B cechujący skrobię bogatą w amylozę i skrobię roślin bulwiastych [Schlemmer i in. 2007]. Stopień krystaliczności skrobi naturalnej wynosi około 26%. Stopień krystaliczności termoplastycznej skrobi uzależniony jest od procesu produkcji i dodatków. W celu określenia stopnia krystaliczności dokonano pomiarów rentgenowskich typu  $\theta$ - $2\theta$ . Pomiary przeprowadzono w ciągu kilku dni po wytworzeniu próbek. Przykłady widm  $\theta$ - $2\theta$  dla próbek wytworzonych przy różnych prędkościach obrotu ślimaka ekstrudera pokazano na rysunku 2.

Widma ujawniają bardzo szeroki wierzchołek pochodzący od fazy amorficznej i wierzchołki pochodzące od fazy krystalicznej. Dla wszystkich próbek, wierzchołki fazy krystalicznej uzyskano w następujących położeniach  $2\theta = 13,2^\circ, 17,0^\circ, 19,8^\circ, 22,2^\circ$ . Taki wynik pokazuje niezależność typu krystaliczności od prędkości obrotowej ślimaka ekstrudera. Pochodzą one od struktury typu B oraz struktury krystalicznej typu VH. Stopień krystaliczności oznaczano metodą podaną w pracy [Hullemana i in. 1999], a otrzymane wartości mieszczą się w zakresie 20–22%. Wyniki pokazują, że stopień krystalizacji nie jest uzależniony od prędkości ślimaka ekstrudera. Obecność struktury krystalicznej typu B można przypisać szybkiej rekrytalizacji amylozy [Forssel i in. 1999] podczas chłodzenia próbki po jej wytworzeniu. Obecność struktury typu VH jest związana z reakcją między skrobią i gliceryną użytą jako plastyfikator [Schlemmer i in. 2007, Girones i in. 2012].



Rys. 2. Widma dyfrakcyjne dla próbek z dodatkiem 1,5% alkoholu poliwinylowego i 1,5% keratyny wytworzonych przy prędkościach obrotowych ślimaka ekstrudera 30, 50, 60, 70 i 80 rpm (obr./min)

Fig. 2. X-ray diffraction profiles for samples with 1.5% polyvinyl alcohol and 1.5% keratin of total weight prepared at the speed of screw rotation set to 30, 50, 60, 70 and 80 rpm, respectively



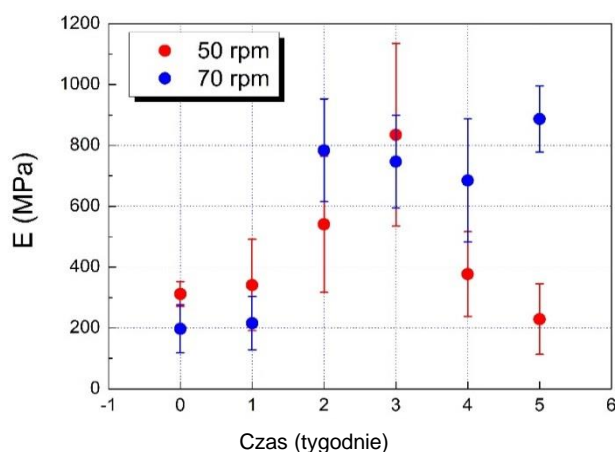
Rys. 3. Moduł Younga zależnie od czasu przechowywania próbek z dodatkiem 1,5% alkoholu poliwinylowego i 1,5% keratyny, wytworzonych przy prędkościach obrotowych ślimaka ekstrudera 50 i 70 rpm (obr./min). Materiał przechowywany był w warunkach pokojowych w temperaturze 21°C

Fig. 3. Young's modulus versus time of storage for samples with 1.5% polyvinyl alcohol and 1.5% keratin of total weight prepared at the speeds of screw rotation set to 50 rpm and 70 rpm. The tested materials were stored in room conditions at temperature 21°C

Rysunek 3 przedstawia zależność między modułem Younga a okresem przechowywania dla próbek uzyskanych z prędkością ślimaka ekstrudera 50 i 70 obr./min. Wartość modułu Younga jest znacznie większa dla próbek uzyskanych z prędkością 50 obr./min.



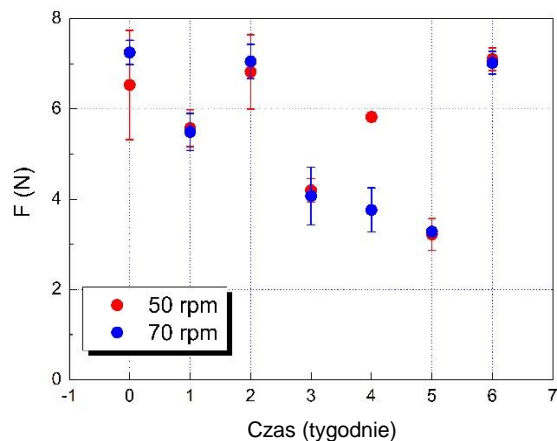
Dla obu próbek obserwuje się znaczne zmniejszenie modułu Younga po tygodniowym okresie składowania. Ponadto po drugim tygodniu moduł Younga zwiększa się dla obu próbek. Większy wzrost obserwuje się dla próbek uzyskanych przy prędkości 70 obr./min. Po trzech tygodniach przechowywania wartość modułu Younga dla wszystkich próbek, niezależnie od prędkości obrotowej ślimaka ekstrudera, była od 3 do 5 razy mniejsza niż wartość modułu Younga dla próbek badanych bezpośrednio po ich wytworzeniu. W przeciwieństwie do próbek przechowywanych w warunkach pokojowych próbki przechowywane w glebie wykazują znaczne zwiększenie modułu Younga w ciągu pierwszych trzech tygodni przechowywania. Przykład zależności pomiędzy modułem Younga a czasem przechowywania próbek w glebie przedstawiono na rysunku 4. Po trzech tygodniach przechowywania próbki uzyskane przy prędkości ślimaka ekstrudera 50 obr./min ujawniają drastyczne zmniejszenie modułu Younga. Jego wartość jest porównywalna z wartością wyznaczoną bezpośrednio po wytworzeniu próbek. Jednak w przypadku próbek uzyskanych przy prędkości ślimaka ekstrudera 70 obr./min obserwujemy zmniejszenie wartości modułu Younga.



Rys. 4. Moduł Younga zależnie od czasu przechowywania próbek z dodatkiem 1,5% alkoholu poliwinylowego i 1,5% keratyny, wytworzonych przy prędkościach obrotowych ślimaka ekstrudera 50 i 70 rpm (obr./min). Próbki przechowywane były w ziemi ogrodowej (pH 4,5)

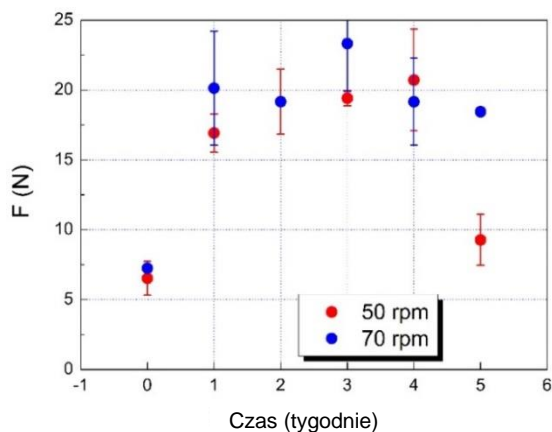
Fig. 4. Young's modulus versus time of storage for samples with 1.5% polyvinyl alcohol and 1.5% keratin of total weight prepared at the speed of screw rotation set to 50 rpm and 70 rpm. The tested materials were stored in garden soil (pH 4.5)

Zaobserwowane różnice w module Younga próbek przechowywanych w powietrzu i w ziemi ogrodowej można wyjaśnić poprzez zmianę ich struktury krystalicznej. Soest i in. [1996] wykazali, że wzrost krystaliczności TPS prowadzi do zwiększenia modułu sprężystości próbek z zawartością wody. Ponadto zmiany w strukturze krystalicznej skrobi termoplastycznej są zwykle połączone z retrogradacją amylozy lub oddziaływaniem między skrobią i plastyfikatorem. W naszym przypadku jako plastyfikatora użyto



Rys. 5. Zależność siły zerwania od czasu przechowywania dla próbek z dodatkiem 1,5% alkoholu poliwinylowego i 1,5% keratyny, wytworzonych przy prędkościach obrotowych ślimaka ekstrudera 50 i 70 (obr./min). Materiał przechowywany był w warunkach pokojowych w temperaturze 21°C

Fig. 5. Breaking force versus time of storage for samples with 1.5% polyvinyl alcohol and 1.5% keratin of total weight prepared at the speed of screw rotation set to 50 rpm and 70 rpm. The tested materials were stored in room conditions (solar lighting and temperature 21°C)



Rys. 6. Zależność siły zerwania od czasu przechowywania dla próbek z dodatkiem 1,5% alkoholu poliwinylowego i 1,5% keratyny, wytworzonych przy prędkościach obrotowych ślimaka ekstrudera 50 i 70 rpm (obr./min). Próbki przechowywane były w ziemi ogrodowej (pH 4,5)

Fig. 6. Breaking force versus time of storage for samples with 1.5% polyvinyl alcohol and 1.5% keratin of total weight prepared at the speed of screw rotation set to 50 rpm and 70 rpm. The tested materials were stored in garden soil (pH 4.5)

glicerolu. Jednakże równie często jako plastyfikator używana jest woda. Dla próbek przechowywanych w ziemi ogrodowej absorpcja wody z gleby podczas przechowywania uwidacznia się w zmianie proporcji masy skrobi i plastyfikatora. Zmiana w udziale masowym prowadzi do podwyższenia wskaźnika krystalizacji, a więc wartości modułu Younga. Jednakże Mai i in. [2005] zaobserwowali znaczne zmiany na początku okresu przechowywania, które korelują ze zmianami składu. Autorzy wykazali, że zmiany zawartości wody w TPS są najszybsze w okresie pierwszego tygodnia przechowywania. Ponadto różnice w module Younga próbek uzyskanych przy 70 obr./min wskazują, że dla dużych prędkości obrotu ślimaka folie TPS utrzymują większą wartość modułu Younga ze względu na fakt, że wymagają one długiego czasu, aby osiągnąć stan równowagi absorpcyjnej.

Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie próbek przechowywanych w powietrzu i w ziemi ogrodowej przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Zmiany siły niszczącej korelują ze zmianami modułu Younga. Wynik ten sugeruje, że zerwanie próbek odbywa się w obszarze elastycznym.

## PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy opisano metodę określania odkształceń podczas jednoosiowego rozciągania i zastosowano tę metodę do wyznaczenia modułu Younga folii TPS podczas przechowywania próbek w powietrzu i glebie. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że:

1. Wartość modułu Younga jest największa dla próbek uzyskanych z prędkością obrotową ślimaka ekstrudera 50 obr./min i wynosi 312 MPa.
2. Po trzech tygodniach przechowywania w powietrzu wartość modułu Younga wszystkich próbek znacznie się zmniejsza i jest niezależna od prędkości obrotowej ślimaka ekstrudera. Jest to 66 MPa dla próbek uzyskanych z prędkością obrotową ślimaka ekstrudera 50 obr./min i 88 MPa dla próbek uzyskanych z prędkością 70 obr./min.
3. W przypadku przechowywania próbek w glebie wartość modułu Younga wzrasta w ciągu pierwszych dwóch tygodni przechowywania. Jest to 541 MPa dla próbek uzyskanych z prędkością obrotową ślimaka ekstrudera 50 obr./min i 784 MPa dla próbek uzyskanych z prędkością obrotową ślimaka ekstrudera 70 obr./min.
4. Zmiany modułu Younga mogą być spowodowane zmianą stopnia krystalizacji badanego materiału.

## PIŚMIENNICTWO

- Anazodo, U.G.N., Chikwendu, S.C. (1983). Poisson's ratio and elastic modulus of radially compressed biomaterials – II: Small deformation approximation. *Trans. ASAE*, 26, 923–929.
- Belgacem, M.N., Gandini, A. (2009). *Polymers and composites from renewable resources*. Elsevier, Amsterdam.
- Chikwendu, S.C., Anazodo, U.G.N. (1984). Poisson's ratio and elastic modulus of radially compressed biomaterials – II: Large deformation approximation. *Trans. ASAE*, 27, 1563–1572.

- Cyras, V.P., Manfredi, L.B., Ton-That, M.-T., Vázquez, A. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/ montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydr. Polym.*, 73, 55–63.
- Dobrzański, B., jr. (1998). Mechanizmy powstawania uszkodzeń nasion roślin strączkowych. *Acta Agrophys.*, 13, 1–96.
- Du, Y.-L., Cao, Y., Lu, F., Li, F., Cao, Y., Wang, X.-L., Wang, Y.-Z. (2008). Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions. *Polym. Test.*, 27, 924–930.
- Forsell, P., Hulleman, S.H.D., Myllärinen, P., Moatss, G., Parker, R. (1999). Aging of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydr. Polym.* 39, 43–51.
- Girones, J., Lopez, J.P., Mutje, P., Carvalho, A.J.F., Curvelo, A.A.S., Vilaseca, F. (2012). Natural fibre-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. *Compos. Sci. Technol.*, 72, 858–863.
- Gładyszewska, B. (2006). Testing machine for assessing the mechanical properties of biological materials. *Tech. Sci.*, 9, 21–31.
- Gładyszewska, B. (2007). Metoda badania wybranych mechanicznych właściwości cienkowarstwowych materiałów biologicznych. *Rozprawy naukowe AR w Lublinie 325*, Wydział Inżynierii Produkcji, Lublin.
- Gładyszewska, B., Chocyk, D. (2004). Applying Fourier numerical analysis to determination of tensor elements of the deformations of seed covers. *Opt. Appl.*, 34, 133–143.
- Hulleman, S.H.D., Kalisvaart, M.G., Janssen, F.H.P., Feil, H., Vliegthart, J.F.G. (1999). Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. *Carbohydr. Polym.*, 39, 351–360.
- Janssen, L.P.B.M., Mościcki, L. (2009). Thermoplastic starch. A green material for various industries. *WeinheimWiley-VCH*, Weinheim.
- Kishimoto, S., Xie, H., Shinya, N. (2000). Electron moiré method and its application to micro-deformation measurement. *Opt. Laser Eng.*, 34, 1–14.
- Mai, X., Yu, J., Kennedy, J.F. (2005). Studies on properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydr. Polym.*, 62, 19–24.
- Mościcki, L., Mitrus, M., Wójtowicz, A., Oniszczuk, T., Rejak, A., Janssen, L. (2012). Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). *Food Res. Int.*, 47, 291–29.
- Moultart, R., Rotinat, R., Pierron, F., Lerondel, G. (2007). On the realization of microscopic grids for local strain measurement by direct interferometric photolithography. *Opt. Laser Eng.*, 45, 1131–1147.
- Rejak, A., Mościcki, L. (2006). Biodegradable foil extruded from thermoplastic starch. *Teka Kom. Mot. Energ. Rol.*, 6, 123–130.
- Schlemmer, D., Oliveira, R.A., Sales, M.J.A. (2007). Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 87, 635–658.
- Schlemmer, D., Sales, M.J.A. (2010). Thermoplastic starch films with vegetable oils of Brazilian Cerrado. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 99, 675–679.
- Sciammarella, C.A., Sciammarella, F.M., Kim, T. (2003). Strain measurements in the nanometer range in a particulate composite using computer aided moiré. *Exp Mech.*, 43, 341–347.
- Sherif, S.M., Segerlind, I.J., Frame, J.S. (1994). An equation for the modulus elasticity of the radially compressed cylinder. *Trans. ASAE*, 76, 782–785.
- Shi, R., Liu, Q., Ding, T., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., Tian, D. (2007). Ageing of Soft Thermoplastic Starch with High Glycerol Content. *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 574–586.

- Soest, J.J.G., Hulleman, S.H.D., de Wit, D., Vliegthart, J.F.G. (1996). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydr. Polym.*, 29, 225–232.
- Xiaofei, M., Jiugao, Y. (2004). Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 1769–1773.
- Xiaofei, M., Jiugao, Y., Jin, F. (2004). Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Polym. Int.*, 53, 1780–1785.
- Xie, H., Li, B., Geer, R., Xu, B., Castracane, J. (2003). Focused ion beam moiré method. *Opt. Lasers Eng.* 40, 163–177.
- Zhang, Q.-X., Yu, Z.-Z., Xie, Z.-L., Naito, K., Kagawa, Y. (2007). Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer*, 48, 7193–7200.

### **DETERMINATION OF THE ELASTIC MODULUS OF BIODEGRADABLE THERMOPLASTIC STARCH FOILS**

**Summary.** In this work, we present a method for strain determination. This method is based on random points sprayed on the surface of the examined material. The method does not require vacuum deposition or the use of any difficult sample preparation method. Markers are embedded under room conditions. Another advantage of this method is that it can be used for materials with different moisture contents. This method was applied to observe Young's modulus and the breaking force of biodegradable films produced from thermoplastic starch (TPS) during their storage in air and in soil. In our study, we consider the samples of thermoplastic starch obtained from a mixture of potato starch and glycerol with added polyvinyl alcohol (PVA) and keratin. We observed that the value of Young's modulus after sample preparation is higher for the samples with a higher content of PVA and keratin. It was found that after two weeks of storage, the value of Young's modulus significantly decreased for all samples stored in air. Young's modulus increases for storage in the soil. The crystallinity does not depend on the screw rotational speed.

**Key words:** thermoplastic starch, Young's modulus, biodegradable foils, extrusion, mechanical properties