

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH SKROBI TERMOPLASTYCZNEJ

Marcin Mitrus

Katedra Inżynierii Procesowej, Akademia Rolnicza
ul. Doświadczalne 44, 20-236 Lublin
e-mail: marcin.mitrus@ar.lublin.pl

Streszczenie. W trakcie badań określano wpływ krotności ekstruzji oraz składu surowcowego przetwarzanej mieszanki na właściwości lepko-sprężyste i mechaniczne uzyskiwanej skrobi termoplastycznej. Stwierdzono, że wzrost udziału procentowego gliceryny w mieszance powodował spadek sprężystości skrobiowych materiałów termoplastycznych. Badania wykazały, że ekstruzja wielokrotna poprawia sprężystość i wytrzymałość mechaniczną skrobi termoplastycznej.

Słowa kluczowe: skrobia termoplastyczna, ekstruzja, właściwości lepko-sprężyste, właściwości mechaniczne

WSTĘP

Z uwagi na narastające zanieczyszczenie środowiska naturalnego oraz rosnącą proekologiczną świadomość społeczeństwa, na całym świecie trwają poszukiwania nowych, ulegających biodegradacji, materiałów opakowaniowych. Duże zainteresowanie budzi tak zwana skrobia termoplastyczna TPS, która może być przetwarzana za pomocą tradycyjnych technologii stosowanych w produkcji tworzyw sztucznych (wyłaczanie, wtrysk wysokociśnieniowy).

W celu uzyskania skrobi termoplastycznej należy zniszczyć półkryształiczną naturę ziarenek skrobi poprzez jej termiczne i mechaniczne przetworzenie. Ponieważ temperatura topienia czystej suchej skrobi jest znacznie wyższa niż temperatura jej rozkładu, podczas przetwarzania potrzebny jest dodatek plastyfikatora takiego jak woda.

Skrobia termoplastyczna uzyskana ze skrobi plastyfikowanej wyłącznie przez zastosowanie wody staje się bardzo krucha w temperaturze pokojowej. W celu zwiększenia elastyczności materiału oraz ułatwienia jego przetwarzania stosuje się także inne plastyfikatory takie jak: gliceryna, glikol propylenowy, glukoza,

sorbitol i inne (De Graff i in. 2003, Liu i in. 2001, Moates i in. 2001, Nashed i in. 2003, Van Soest 1996, You i in. 2003).

Celem badań było określenie zmian wybranych właściwości mechanicznych skrobi termoplastycznej uzyskanej z mieszanek skrobi ziemniaczanej o zróżnicowanej zawartości gliceryny. Dodatkowo określono wpływ ekstruzji wielokrotnej na właściwości mechaniczne wybranych skrobi termoplastycznych.

METODYKA BADAŃ

Jako surowiec do badań wykorzystano skrobię ziemniaczaną typu Superior wyprodukowaną przez Przedsiębiorstwo Przemysłu Spożywczego „PEPEES” S.A. w Łomży. Wilgotność skrobi wynosiła 16%. Jako plastyfikator zastosowano glicerynę techniczną o czystości 99%, dodając ją w ilości od 15 do 30% s.s. skrobi (Mitrus 2004, Mitrus 2005, Mitrus 2006).

Podczas badań wstępnych mieszanki skrobi ziemniaczanej i gliceryny dowilżane były do wilgotności 20%. Ponieważ uzyskiwana skrobia termoplastyczna charakteryzowała się niejednorodną strukturą, z dużą ilością pęcherzy pary wodnej, w późniejszym okresie badań nie stosowano dowilżania mieszanek.

Uzyskane mieszanki skrobi ziemniaczanej i gliceryny poddawano procesowi obróbki ciśnieniowo-termicznej, z wykorzystaniem zmodyfikowanej wersji ekstrudera TS-45, wyposażonego w nowy układ plastyfikujący o L/D = 16/1 oraz dodatkową instalację chłodzącą końcowej części cylindra. Ekstruder wyposażono w szybkoobrotowy nóż, służący do cięcia produktu na granulaty o zadanych, niewielkich wymiarach (Mitrus 2004, Mitrus 2005, Mitrus 2006).

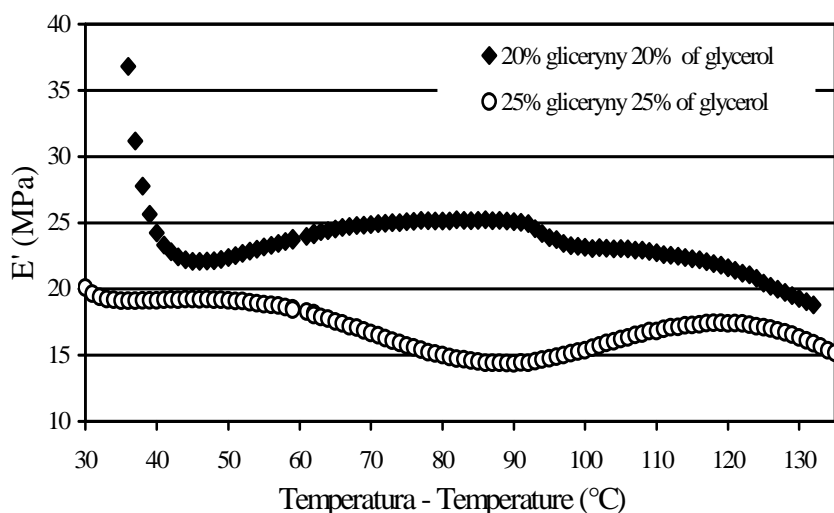
Badania właściwości lepko-sprężystych termoplastycznej skrobi przeprowadzone zostały za pomocą aparatu Rheometrics RSA II Solids Analyzer pracującego w trybie naprężania. Granulat prasowany był w temperaturze 140°C pod ciśnieniem 3 MPa przez 5 minut w celu uzyskania próbek o wymiarach 22×5,2×1,4 mm które poddawane były działaniu sinusoidalnego naprężenia o amplitudzie 0,02% i częstotliwości 1 Hz. W trakcie badania próbka ogrzewana była z szybkością 2°C min⁻¹ w zakresie od 25 do 135°C. Mierzona była sinusoidalna siła, z jaką próbka odpowiada na przyłożone naprężenie, która następnie przeliczana była przez program komputerowy sterujący procesem badania na: składową rzeczywistą współczynnika sprężystości E' , moduł lepkości E'' oraz współczynnik tarcia wewnętrznego $\tan\delta = E''/E'$ (ASTM D5026-01, Luckenbach 1990, Mitrus 2004). Pomiar dokonywano w trzech powtórzeniach.

Badanie właściwości mechanicznych granulatu skrobi termoplastycznej przeprowadzone zostało na urządzeniu wytrzymałościowym Instron model 4200 w teście ściskania. Urządzenie wyposażone było w głowicę 5 kN. Głowica przesuwiała się z prędkością 50 mm·min⁻¹. Badana była maksymalna siła ściskania przy ściskaniu granulatu na drodze 2 mm. Z otrzymanych wyników obliczone zostało odkształ-

cenie ε , naprężenie σ oraz moduł Younga E (Mitrus 2004, Rosenthal 1999). Pomiar dokonywano w 10 powtórzeniach. Przeprowadzono analizę wariancji przy zakładanym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Istotność różnic między średnimi wyznaczono testem Duncana.

WYNIKI BADAŃ

Porównanie wyników badań składowej rzeczywistej współczynnika sprężystości dla materiałów uzyskanych z różną zawartością gliceryny wykazuje, że wraz ze wzrostem udziału procentowego gliceryny w mieszance surowcowej maleje sprężystość uzyskanych materiałów (rys. 1). Obserwowano, że 5% wzrost udziału gliceryny w mieszance powodował spadek sprężystości TPS średnio o 20%. Z powodu dużej ilości plastyfikatora próbki z 30% udziałem gliceryny ulegały zerwaniu w trakcie badań. Plastyfikator działa jak rozcieńczalnik, zwiększając ruchliwość makrocząstek skrobi i jednocześnie obniża siłę wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami. Podobne zależności odkryto badając zmiany E' skrobi termoplastycznej uzyskanej ze skrobi kukurydzianej plastyfikowanej glikolem propylenowym (De Róz i in. 2006).



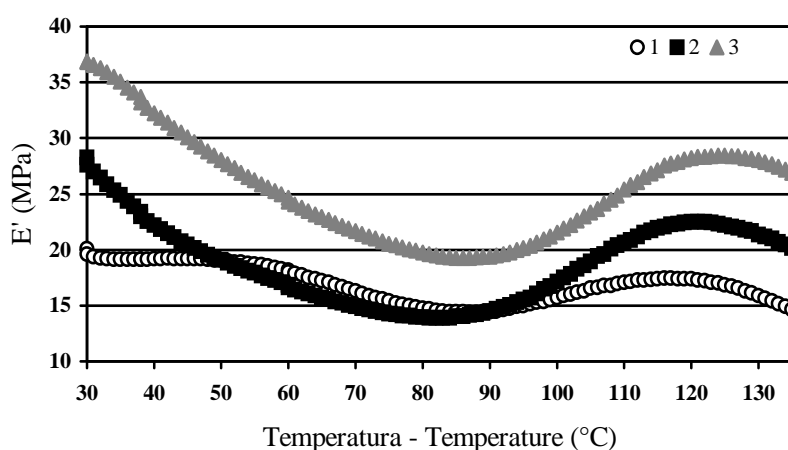
Rys. 1. Zmiany składowej rzeczywistej współczynnika sprężystości w funkcji temperatury skrobi termoplastycznej z różnym udziałem gliceryny

Fig. 1. Changes in storage modulus as a function of temperature of thermoplastic starch with different glycerol content

Kształt krzywych obrazujących zmiany składowej rzeczywistej współczynnika sprężystości w funkcji temperatury obserwowany dla skrobi termoplastycznej za-

wierających 25% gliceryny wskazuje na powstawanie usieciowionej struktury ekstrudatów. Ponieważ w składzie surowcowym materiałów nie występują czynniki mogące spowodować takie zjawisko, najprawdopodobniej mamy tu do czynienia ze zjawiskiem rekrytalizacji skrobi. Stosunkowo duży udział gliceryny i podwyższona temperatura zwiększają ruchliwość łańcuchów polimerowych, ułatwiając w ten sposób powstawanie nowych struktur krystalicznych. Zjawisko to powinno być jeszcze dokładniej zbadane.

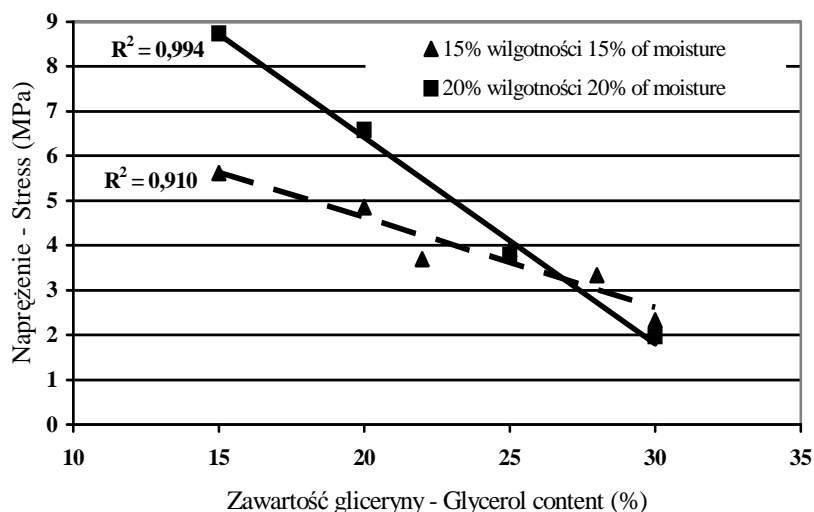
W trakcie badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem krotności ekstruzji wzrasta wartość składowej rzeczywistej współczynnika sprężystości E' oraz następuje spadek wartości $\tan\delta$ skrobi termoplastycznej (rys. 2). W przypadku trzykrotnej ekstruzji wzrost sprężystości uzyskanego materiału wynosił około 30% w stosunku do pierwotnej wartości. Zaobserwowany efekt związany jest z poprawą jakości struktury materiału spowodowaną ponownym przetworzeniem.



Rys. 2. Zmiany składowej rzeczywistej współczynnika sprężystości w funkcji temperatury skrobi termoplastycznej z udziałem 25% gliceryny: 1 – ekstruzja jednokrotna, 2 – ekstruzja dwukrotna, 3 – ekstruzja trzykrotna

Fig. 2. Changes of storage modulus as a function of temperature of thermoplastic starch with 25% glycerol content: 1 – single extrusion, 2 – double extrusion, 3 – triple extrusion

Ocenę własności mechanicznych granulatu skrobi termoplastycznej przeprowadzono za pomocą testu ściskania. Na podstawie badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału procentowego gliceryny w mieszance surowcowej maleje naprężenie powstające podczas ściskania granulatu (rys. 3). Przeprowadzona dla tego parametru analiza wariancji wykazała istotne statystycznie różnice przy założonym poziomie istotności prawie w całym zakresie wykonanych pomiarów.

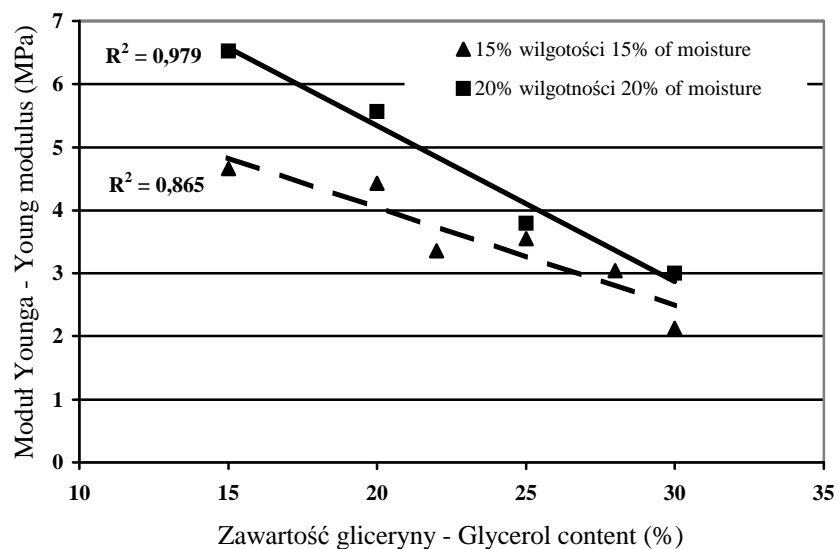


Rys. 3. Wpływ udziału procentowego gliceryny na napężenie maksymalne granulatu uzyskanego ze skrobi ziemniaczanej podczas ściskania w zależności od wilgotności mieszanki surowcowej

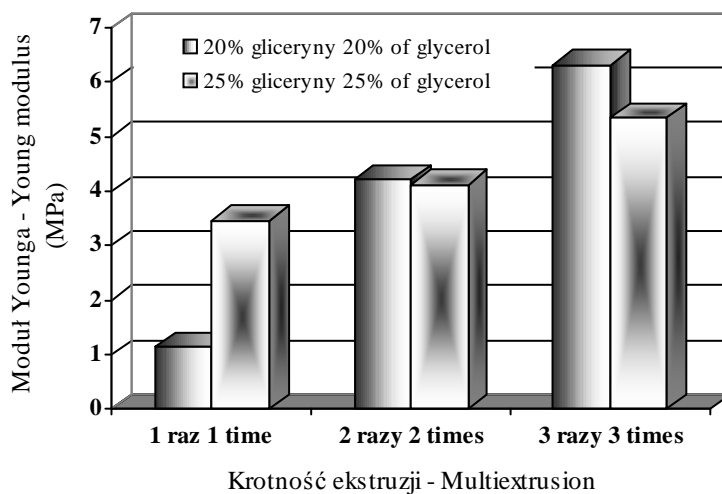
Fig. 3. Influence of glycerol content on maximum stress of granulates from potato starch at compression depending on blend moisture

Jedynie w przypadku skrobi termoplastycznej o 15% wilgotności zaobserwowano nieistotne statystycznie różnice dla prób z udziałem 22% i 28% gliceryny. Gliceryna, działając jak rozcieńczalnik, obniża siłę wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami skrobi obniżając tym samym wytrzymałość mechaniczną i sprężystość skrobi termoplastycznej. Badania wykazały, że wraz ze wzrostem udziału procentowego gliceryny w mieszance surowcowej maleje wartość modułu Younga (rys. 4). Analiza wariancji dla tego parametru wykazała istotne różnice statystyczne przy poziomie istotności 0,05. Wzrost udziału procentowego gliceryny o 15% powoduje spadek wartości modułu Younga o ponad 50%. Jest to równoznaczne z osłabieniem sprężystości materiału i stanowi potwierdzenie wyników uzyskanych w czasie badań własności lepko-sprężystych granulatu.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że krotność ekstruzji ma wpływ na wielkość modułu Younga (rys. 5). Analiza wariancji przeprowadzona dla tego parametru wykazała statystycznie różnice przy założonym poziomie istotności 0,05. Zaobserwowano, że bez względu na udział procentowy gliceryny w mieszance surowcowej wraz ze wzrostem krotności ekstruzji rośnie wartość modułu Younga, czyli wzrasta sprężystość TPS. Wielokrotna ekstruzja powoduje wzrost jednorodności struktury skrobi termoplastycznej a tym samym zwiększa sprężystość uzyskanego materiału. Wyniki te są zgodne z wynikami uzyskanymi podczas badań własności lepko-sprężystych skrobi termoplastycznej.



Rys. 4. Wpływ udziału procentowego gliceryny na wartość modułu Younga granulatu uzyskanego ze skrobi ziemniaczanej podczas ściskania w zależności od wilgotności mieszanki surowcowej
Fig. 4. Influence of glycerol content on Young modulus of granulates produced from potato starch at compression depending on material blend moisture



Rys. 5. Wpływ krotności ekstruzji na wartość modułu Younga podczas ściskania granulatu uzyskanego ze skrobi ziemniaczanej
Fig. 5. Influence of extrusion repetition on Young modulus at compression of granulates from potato starch

WNIOSKI

1. Stwierdzono, że wzrost udziału procentowego gliceryny w mieszance powodował spadek sprężystości skrobiowych materiałów termoplastycznych. W przypadku granulatów z 25% zawartością gliceryny zaobserwowano wyraźne usieciwienie, co prawdopodobnie związane jest ze zjawiskiem retrogradacji skrobi.

2. Wzrost udziału procentowego gliceryny w mieszance surowcowej wpłynął na obniżenie wytrzymałości mechanicznej skrobi termoplastycznej oraz wartości modułu Younga. Stwierdzono ponadto, że ekstruzja wielokrotna poprawia sprężystość i wytrzymałość mechaniczną granulatu, co wynikało z większego ujednorodnienia struktury ekstrudatów.

PIŚMIENNICTWO

- ASTM D5026-01: Standard test method for plastic: Dynamic mechanical properties: in tension.
- De Graaf R.A., Karman A.P., Janssen L.P.B.M., 2003. Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Starch*, 55, 80-86.
- De Róz A.L., Carvalho A.J.F., Gandini A., Curvelo A.A.S., 2006. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63, 417-424.
- Liu Z.Q., Yi X.S., Feng Y., 2001. Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. *Journal of Materials Science*, 36, 1809-1815.
- Luckenbach T.A., DMTA, 1990. Dynamic Mechanical Thermal Analysis, Energy Rubber Group publication.
- Mitrus M., 2004. Wpływ obróbki barotermicznej na zmiany właściwości fizycznych biodegradowalnych biopolimerów skrobiowych. Rozprawa doktorska. Akademia Rolnicza w Lublinie.
- Mitrus M., 2005. Glass transition temperature of thermoplastic starches. *Int. Agrophysics*, 19(3), 237-241.
- Mitrus M., 2006. Microstructure of thermoplastic starch polymers. *Int. Agrophysics*, 20(1), 31-35.
- Moates G.K., Noel T.R., Parker R., Ring S.G., 2001. Dynamic mechanical and dielectric characterisation of amylose – glycerol films. *Carbohydrate Polymers*, 44, 247-253.
- Nashed G., Rutgers R.P.G., Sopade P.A., 2003. The plasticisation effect of glycerol and water on the gelatinisation of wheat starch. *Starch*, 55, 131-137.
- Rosenthal A.J., 1999. Food texture. Measurement and perception, Aspen Publishers Inc., Gaithersburg, Maryland.
- Van Soest J.J.G., 1996. Starch plastics: structure – property relationships. Rozprawa doktorska. Utrecht University, Utrecht.
- You X., Li L., Gao J., Yu J., Zhao Z., 2003. Biodegradable extruded starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 627-635.

INVESTIGATIONS OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC STARCH

Marcin Mitrus

Department of Food Process Engineering, Agricultural University
ul. Doświadczalna 44, 20-236 Lublin
e-mail: marcin.mitrus@ar.lublin.pl

Abstract. The influence of multiextrusion and processed blends composition on visco-elastic and mechanical properties of thermoplastic starch was investigated. It was observed that with glycerol percentage growth in the blend a decrease in the obtained material elasticity was recorded. The investigations showed that multiextrusion improves elasticity and mechanical strength of thermoplastic starch.

Key words: thermoplastic starch, extrusion, visco-elastic properties, mechanical properties