

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE TWORZYWA BIODEGRADOWALNEGO WYZNACZONE NA PODSTAWIE CYKLICZNEGO TESTU RELAKSACJI NAPRĘŻEŃ

Adam Figiel

Instytut Inżynierii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Streszczenie. Tworzywo biodegradowalne stanowiące połączenie skrobi ziemniaczanej i polietylenu poddano badaniom reologicznym. Zastosowano cykliczny test relaksacji naprężeń przy dwóch poziomach obciążenia ściskającego. Właściwości reologiczne badanego tworzywa przedstawiono przy użyciu modelu Maxwella złożonego z dwóch elementów lepko-sprężystych i elementu sprężystego. Stwierdzono, że w kolejnych cyklach testu relaksacji naprężeń następuje zmniejszenie wartości parametrów lepko-sprężystych i zwiększenie ogólnej sprężystości tworzywa. Wzrost naprężenia ściskającego spowodowało zwiększenie wartości wyznaczanych parametrów reologicznych.

Słowa kluczowe: tworzywo biodegradowalne, obciążenie cykliczne, relaksacja naprężeń

Wprowadzenie

Tworzywo biodegradowalne wytworzone z udziałem skrobi i polimerów syntetycznych może służyć jako materiał opakowaniowy [Leszczyński 1999; Psomiadou i in. 1997; Stepaniak 1999]. Właściwości hydrofilowe skrobi powodują, że wystawione na działanie środowiska tworzywo traci swoje pierwotne cechy wytrzymałościowe i łatwiej ulega destrukcji pod wpływem sił zewnętrznych [Goheen i in. 1991]. Ponadto skrobia, ulegając w tworzywie rozkładowi np. w czasie jego kompostowania [Zięba i in. 2002], powoduje rozluźnienie struktury nierozkładalnej części tworzywa i tym samym zwiększenie powierzchni jego kontaktu z otoczeniem, ułatwiając degradację chemiczną. Skrobia ziemniaczana jest surowcem naturalnym, odnawialnym w corocznym cyklu produkcji rolniczej [Leszczyński 2001].

Dotychczas w badaniach wytrzymałościowych [Figiel i in. 2002; Figiel i in. 2004] i reologicznych [Figiel i in. 2001] folii biodegradowalnych stanowiących mieszaninę skrobi ziemniaczanej i polietylenu stosowano obciążenia rozciągające. Poznanie właściwości reologicznych tworzywa biodegradowalnego poddanego cyklicznym obciążeniom ściskającym może dostarczyć cennych informacji umożliwiających projektowanie elementów, które po okresie użytkowania nie byłyby uciążliwe dla środowiska naturalnego.

Cel pracy

Celem pracy było wyznaczenie zmian parametrów reologicznych tworzywa biodegradowalnego wytworzonego z udziałem skrobi ziemniaczanej i polietylenu na podstawie cyklicznego testu relaksacji naprężeń przy zastosowaniu dwóch poziomów obciążenia ściskającego.

Metodyka badań

Próbki tworzywa w kształcie walców o średnicy i wysokości 10 mm zostały wykonane przy użyciu wtryskarki z surowca, w którym udział polietylenu i kompozytu skrobi stanowiły po 50%. Kompozyt skrobi był mieszaniną skrobi ziemniaczanej, kwasu akrylowego i gliceryny w stosunku 8:2:2 [Golachowski i in. 1997]. Badania reologiczne przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 5566 wyposażonej w głowicę tensometryczną o zakresie pomiarowym do 1kN. Próbki tworzywa poddane zostały cyklicznemu testowi relaksacji naprężeń, w którym po okresie spadku naprężeń trwającym 30 sekund następowało ściskanie próbki między dwiema równoległymi płytami z prędkością $30 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ aż do osiągnięcia poprzedniego poziomu obciążenia. Zastosowano dwa poziomy obciążenia ściskającego 100 oraz 200 N. Poziomom tym odpowiadały wartości naprężenia maksymalnego 1,26 oraz 2,52 MPa znajdujące się poniżej granicy plastyczności, która była wyznaczona wcześniej na podstawie testu wytrzymałości na ściskanie. Doświadczenie wykonano w trzech powtórzeniach. Do punktów pomiarowych uzyskanych w każdym z 10-ciu cykli dopasowano funkcję relaksacji naprężeń (równanie 1) i tym samym wyznaczono wartości parametrów elementów sprężystych oraz lepkich modelu reologicznego. Wartości umownych modułów sprężystości wyznaczone zostały metodą siecznych [Sitkei 1986].

$$\sigma_n(t) = \sum_{i=1}^k \varepsilon_n E_{i_n} e^{-\frac{t}{T_{i_n}}} + \varepsilon_n E_0 \quad (1)$$

przy czym

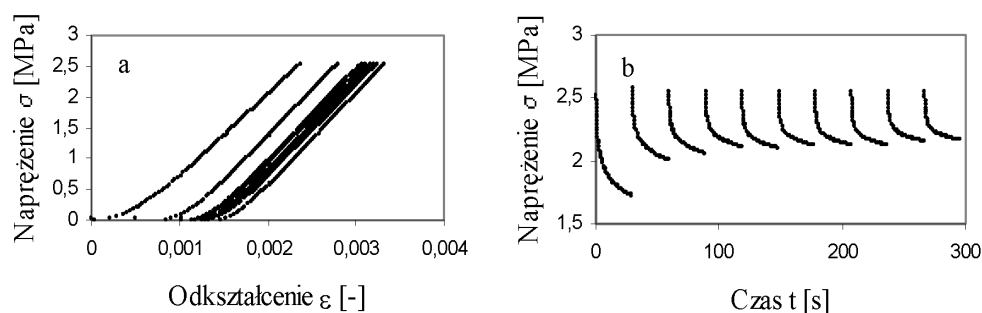
$$\eta_{i_n} = E_{i_n} \cdot T_{i_n} \quad (2)$$

gdzie:

- σ – naprężenie [MPa],
- E – umowny moduł sprężystości [MPa],
- η – współczynnik lepkości [MPa·s],
- ε – odkształcenie względne [-],
- t – czas [s],
- T – stała czasowa [s],
- i – numer elementu lepko-sprężystego,
- k – ilość elementów lepko-sprężystych,
- n – numer cyklu relaksacji naprężeń,
- e – podstawa logarytmu naturalnego.

Analiza wyników badań

Przykładowy pęk krzywych ściskania do poziomu naprężenia maksymalnego 2,52 MPa uzyskany w fazie obciążania próbki w cyklicznym teście relaksacji naprężeń przedstawiono na rys. 1a, natomiast sekwencję następujących potem spadków naprężeń na rys. 1b.



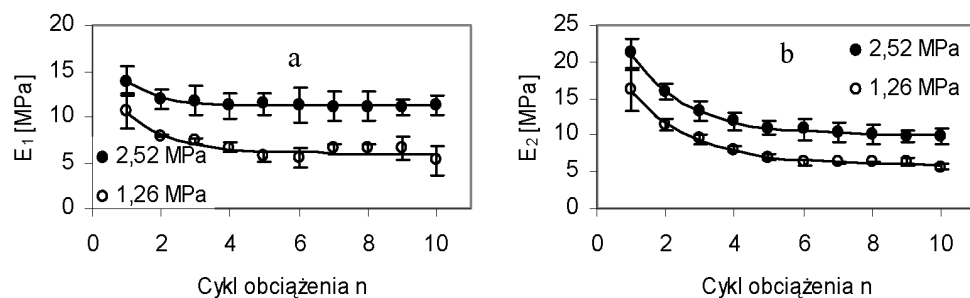
Rys. 1. Przykład cyklicznego testu relaksacji naprężeń przy naprężeniu maksymalnym 2,52 MPa (a – pęk krzywych ściskania, b-relaksacja naprężeń w kolejnych cyklach)

Fig. 1. An example of a cyclic stress relaxation test at the maximum stress of 2.52 MPa (a – pencil of compression curves, b – stress relaxation in successive cycles)

Na podstawie funkcji relaksacji naprężeń dopasowanej do punktów eksperymentalnych zaproponowano uogólnioną postać modelu Maxwella opisującego właściwości reologiczne badanego tworzywa. Model ten złożony był z dwóch elementów lepko-sprężystych oraz jednego elementu sprężystego. Identyczną postać modelu zaproponowano na podstawie wyników badania relaksacji naprężeń w rozciąganej folii biodegradowalnej o takim samym składzie, ale wytworzonej metodą wylączania [Figiel i in. 2001].

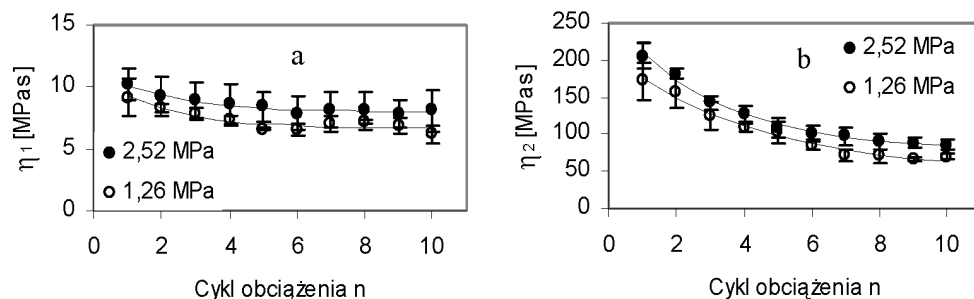
Wartości parametrów reprezentujące lepko-sprężystość, czyli umowne moduły sprężystości E_1 (rys. 2a) i E_2 (rys. 2b) oraz współczynniki lepkości η_1 (rys. 3a) i η_2 (rys. 3b) malały w kolejnych cyklach relaksacji naprężeń zgodnie z zależnością wykładniczą:

$$Y = a + b \cdot e^{-\frac{n}{c}} \quad (3)$$



Rys. 2. Wartości umownych modułów sprężystości E_1 (a) oraz E_2 (b)

Fig. 2. Values of apparent elasticity modules E_1 (a) and E_2 (b)



Rys. 3. Wartości współczynników lepkości η_1 (a) oraz η_2 (b)
 Fig. 3. Values of viscosity coefficients η_1 (a) and η_2 (b)

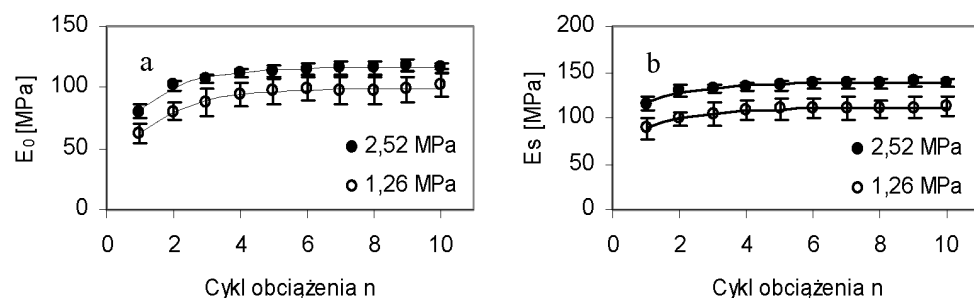
Jednocześnie wartość umownego modułu sprężystości E_0 (rys.4a) wzrastała w kolejnych cyklach relaksacji naprężeń także zgodnie z zależnością wykładniczą, jakkolwiek o innej postaci:

$$Y = a + b \cdot (1 - e^{-\frac{n}{c}}) \quad (4)$$

Parametry a , b oraz c obu funkcji zawarto w tabeli 1.

Kierunek zmian wartości umownych modułów sprężystości E_1 , E_2 oraz E_0 należy wiązać z położeniem asymptoty, do której dążą wartości naprężenia w kolejnych cyklach relaksacji (rys. 1b). Mianowicie, im wyżej położona jest asymptota (składnik $\varepsilon \cdot E_0$ równania 1), tym mniejszy jest zakres spadku naprężeń i tym samym wartość umownego modułu sprężystości elementu sprężystego jest większa kosztem wartości umownych modułów sprężystości elementów odpowiedzialnych za lepko-sprężystość [Steffe 1996], które z kolei bezpośrednio wpływają na wartości współczynników lepkości (równanie 2).

Wzrost wartości wypadkowego modułu sprężystości E_s (rys.4b) będącego sumą umownych modułów sprężystości E_1 , E_2 oraz E_0 opisano przy użyciu zależności 4.



Rys. 4. Wartości umownych modułów sprężystości E_0 (a) oraz E_s (b)
 Fig. 4. Values of apparent elasticity modules E_0 (a) and E_s (b)

Wartość E_s można także wyznaczyć na podstawie fazy zadawania obciążenia bezpośrednio poprzedzającej proces relaksacji naprężeń. Analiza pęku krzywych ściskania (rys. 1a) pozwala zauważyć, że w kolejnych cyklach testu malał udział nieliniowego charakteru zależności naprężenia od odkształcenia występującego w początkowej fazie obciążania próbki. Dalszemu obciążaniu próbki towarzyszył liniowy wzrost naprężenia w tym samym kierunku niezależnie od cyklu ściskania. Biorąc pod uwagę to, że przy wyznaczaniu umownych modułów sprężystości zastosowano metodę siecznej, uwzględniającą także nieliniowy zakres przyrostu naprężenia, można stwierdzić, że wzrost ogólnej sprężystości badanego materiału w kolejnych cyklach obciążania wynika przede wszystkim ze zmiany charakteru krzywej ściskania w początkowym okresie obciążania. Wzrost sprężystości materiału biologicznego poddanego cyklicznym obciążeniom został również zaobserwowany w badaniach cech mechanicznych bocznych pędów kapusty brukselskiej [Bohdziewicz 2006] oraz drewna bukowego [Czachor 2002].

Okazało się, że przy zastosowaniu poziomu naprężenia maksymalnego 2,52 MPa w cyklicznym teście relaksacji naprężeń wartości wszystkich parametrów modelu reologicznego były większe niż przy zastosowaniu poziomu 1,26 MPa. Różnica ta mogła także wynikać ze wspomnianego wcześniej nieliniowego przebiegu krzywej ściskania w początkowej fazie obciążania próbek. Mianowicie udział nieliniowego charakteru zależności naprężenia od odkształcenia w całym przebiegu krzywej ściskania jest tym mniejszy im większy jest poziom obciążenia próbki.

Tabela 1. Parametry a , b i c funkcji opisujących zmiany wartości parametrów uogólnionego modelu Maxwella w cyklicznym teście relaksacji naprężeń przy zastosowaniu dwóch poziomów naprężenia maksymalnego 1,26 oraz 2,52 MPa (R^2 – współczynnik determinacji)

Table 1. Parameters a , b and c of the functions describing changes in the values of parameters of the generalized Maxwell model in the cyclic stress relaxation test with the use of two levels of maximum stress 1.26 and 2.52 MPa (R^2 – coefficient of determination)

Parametry modelu Maxwella	Jednostka	Parametry funkcji							
		Poziom naprężenia 1,26 MPa				Poziom naprężenia 2,52 MPa			
		a	b	c	R^2	a	b	c	R^2
E_1	MPa	6,00	9,60	1,33	0,89	11,21	8,44	0,88	0,98
E_2	MPa	5,90	5,90	1,83	0,99	9,96	30,30	1,67	0,99
E_0	MPa	30,30	30,30	1,62	0,99	45,50	71,20	1,43	0,99
E_s	MPa	68,90	68,90	1,60	0,99	93,40	44,60	1,39	0,98
η_1	MPa·s	6,59	6,59	2,19	0,89	7,88	3,41	2,39	0,96
η_2	MPa·s	49,29	49,29	1,16	0,98	78,05	183	3,03	0,99

Wnioski

1. Właściwości reologiczne tworzywa biodegradowalnego, będącego połączeniem skrobi ziemniaczanej i polietylenu, ujawnione na podstawie cyklicznego testu relaksacji naprężeń można przedstawić przy użyciu modelu Maxwella złożonego z dwóch elementów lepko-sprężystych i elementu sprężystego.

2. W kolejnych cyklach testu relaksacji naprężeń następuje zmniejszenie wartości parametrów lepko-sprężystych i zwiększenie ogólnej sprężystości tworzywa biodegradowalnego.
3. Wzrost naprężenia ściskającego materiał biodegradowalny powoduje wzrost jego parametrów reologicznych.

Bibliografia

- Bohdziewicz J.** 2006. Wpływ zróżnicowania morfologicznego na właściwości mechaniczne bocznych pędów kapusty brukselskiej. *Inżynieria Rolnicza*. Nr 2. s. 165-173.
- Czachor G.** 2002. Efekt umocnienia drewna buka w warunkach wolnozmiennych cyklicznych obciążeń. *Inżynieria Rolnicza*. Nr 5. s. 261-268.
- Figiel A., Zięba T.** 2001. Właściwości reologiczne tworzywa biodegradowalnego wyznaczone na podstawie testu relaksacji naprężeń. *Inżynieria Rolnicza*. Nr 13 (33). s. 140-144.
- Figiel A., Zięba T., Golachowski A.** 2002. Właściwości wytrzymałościowe tworzywa biodegradowalnego wytworzonego metodą wytłaczania i prasowania. *Inżynieria Rolnicza*. Nr 5 (38). s. 361-367.
- Figiel A., Zięba T., Leszczyński W.** 2004. The effect of moisture content and composition on tensile properties of the synthetic polymer/starch composition. *POLIMERY*. Nr 49 (7-8). s. 547-550.
- Goheen S.M., Wool R.P.** 1991. Degradation of polyethylene-starch blends in soil. *Journal of Applied Polymer Science*. Nr 42. s. 2691-2701.
- Golachowski A., Leszczyński W.** 1997. Właściwości tworzywa sporządzonego z polietylenu i skrobi modyfikowanych chemicznie. *Żywność, Technologia, Jakość*. Nr 4 (13). s. 16-25.
- Leszczyński W.** 1999. Biodegradowalne tworzywa opakowaniowe. *Biotechnologia*. Nr 2 (45). s. 50-64.
- Leszczyński W.** 2001. Tworzywa opakowaniowe z udziałem skrobi. *Cukiernictwo*. Nr 5 (3). s. 16-17.
- Psomiadou E., Arvanitoyannis I., Biliaderis C.G., Ogawa H., Kawasaki N.** 1997. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. *Carbohydrate Polymers*. Nr 33. s. 227-242.
- Sitkei G.** 1986. *Mechanics of Agricultural Materials*. Akademiai Kiado. Budapest. ISBN 0-444-99523-4.
- Steffe J.K.** 1996. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press. East Lansing, MI. ISBN 0-9632036-1-4. [dostęp 22.09.2007]. Dostępny w Internecie: <http://www.egr.msu.edu/~steffe/>
- Stepaniak L.** 1999. Opakowania biodegradowalne na bazie skrobi. *Przemysł Spożywczy*. Nr 10. s. 18-19.
- Zięba T., Leszczyński W., Gryszkin A.** 2002. Degradacja w środowiskach naturalnych tworzywa sporządzonego ze skrobi ziemniaczanej i tworzyw syntetycznych. *Materiały II Sesji Naukowej "Ziemniak spożywczy i przemysłowy oraz jego przetwarzanie"*. AR Wrocław. Polanica. s. 141-142.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE MATERIAL DETERMINED ON THE BASIS OF A CYCLIC STRESS RELAXATION TEST

Abstract. Biodegradable material, being a combination of potato starch and polyethylene, was subjected to rheological tests. A cyclic stress relaxation test at two levels of compression load was applied. The rheological properties of the tested material were presented with the use of the Maxwell model consisting of two viscoelastic elements and an elastic element. It has been found that in successive cycles of the stress relaxation test the values of viscoelasticity parameters decrease and the general elasticity of the material increases. An increase in the compression stress affected an increase in the values of the rheological parameters.

Key words: biodegradable material, cyclic load, stress relaxation

Adres do korespondencji:

Adam Figiel; e-mail: figiel@imr.ar.wroc.pl
Instytut Inżynierii Rolniczej UP Wrocław
ul. Chełmońskiego 37/41
51-630 Wrocław