

УДК 541.64.532.13:547.458.61

ВЯЗКОСТЬ СМЕСЕЙ СОПОЛИАМИДОВ С КРАХМАЛОМ¹

© 2003 г. А. И. Суворова, И. С. Тюкова, Л. Н. Санникова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 29.07.2002 г.
Принята в печать 02.12.2002 г.

Изучены реологические свойства расплавов смесей тройных сополиамидов, полученных соконденсацией капролактама, солей адипиновой и себациновой кислот с гексаметилендиамином, а также ε-капролактама, ω-додекалактама с солью адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, и картофельного крахмала. Содержание крахмала в смесях составляло 5–20 мас. %. В качестве пластификаторов при получении полимерных систем использовали смеси триацетина и воды. Оценена способность к биоразложению пленок, полученных из смесей сополиамидов с крахмалом. Показано, что расплавы смесей ведут себя как сильно структурированные псевдопластичные системы: их течение начинается при приложении предельного напряжения сдвига ~10³ Па и является неиньютоновским. Увеличение содержания крахмала повышает вязкость обеих систем, что может быть связано с образованием прочных межмолекулярных контактов между амидными группами сополиамидов и гидроксильными группами крахмала. Показано, что полученные смеси сочетают типичные реологические свойства синтетических полимеров со способностью к биодеградации.

Проблемы загрязнения окружающей среды отходами синтетических полимеров бытового и медицинского назначения (упаковочные пленки, различная тара, изделия одноразового пользования и т.д.) привели в экономически развитых странах к возрастанию интереса к нового типа материалам, изделия из которых способны после применения разлагаться под влиянием факторов окружающей среды (вода, свет, кислотность почвы, аэробные и анаэробные бактерии и другие), превращаясь в безопасные для человека и природы вещества [1, 2]. Важное место среди таких материалов начинают занимать термопласти на основе крахмала, а также содержащие этот природный полимерный полисахарид смеси с синтетическими полимерами [3–6]. Ряд материалов уже нашел широкое практическое применение в некоторых странах [4, 5].

Многие годы переработка крахмала относилась к пищевой индустрии, поэтому влияние изменения условий переработки, наличия влаги и различных добавок, облегчающих экструзию крахмала, бы-

ло изучено ранее применительно к этому полимеру только как к пищевому сырью [7–11]. Лишь на рубеже 70–80 годов XX века крахмал стал рассматриваться в качестве перспективного полимера для производства экологически безопасных полимерных материалов [12–14].

Обычно термопластичные биоразлагаемые материалы на основе крахмала получают из пластифицированного глицерином или полиолами крахмала, выделенного из кукурузы, картофеля, риса и других растений [2, 3]. Однако термопласти на основе крахмала имеют существенный недостаток, связанный с их высокой гигроскопичностью. Уменьшить ее можно различными путями, одним из которых является смешение крахмала с синтетическими полимерами. Такие смеси сохраняют комплекс физико-механических свойств синтетических термопластов, но в отличие от крахмала более устойчивы к действию влаги, а после использования способны разлагаться в окружающей среде.

Реологические свойства термопластов крахмала, представляющих собой набухшие в воде и содержащие гидрофильные пластификаторы системы (обычно – триэтиленгликоль, эфиры глицерина или полиолы), подробно исследованы в работе [15]. Было показано, что реологические

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96454) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант REC005, 2000).

E-mail: Anna.Suvorova@usu.ru (Суворова Анна Исааковна).

свойства изученных ими термопластичных крахмалов подобны свойствам ПЭВД, что явилось подтверждением возможности применения к этим материалам методов переработки, обычных для технологии полимеров. Для практического применения композиций на основе крахмала необходимо накопление данных по реологии этих систем, поскольку они являются основой технологии переработки материала в изделие. Однако исследования реологических свойств систем, содержащих крахмал, малочисленны [16–20]. Объектами исследования в указанных работах являлись полимерные системы, в которых преобладал крахмал. Тем не менее интересны и, очевидно, имеют будущее такие полимерные системы, в которых крахмал содержится в меньшем, чем синтетические компоненты, количестве. Они должны обладать лучшими по сравнению с термопластами на основе пластифицированного крахмала физико-механическими свойствами, а вследствие наличия крахмала в своем составе не терять способности к разложению в окружающей среде при захоронении в почву.

В этой связи настоящая работа посвящена изучению реологических свойств биоразлагаемых смесей сополиамидов с крахмалом. Как известно [21], полиамиды и сополиамиды широко применяют при производстве пленок, в том числе упаковочных, используемых однократно. Однако такие пленки очень медленно разлагаются в естественных природных условиях. Наличие крахмала в смеси с полиамидами может сделать их разлагаемыми под влиянием среды и микроорганизмов почвы за более короткое время. Крахмал и сополиамиды содержат в составе макромолекул соответственно гидроксильные и амидные группы, способные к межмолекулярному взаимодействию, что должно облегчить смешение компонентов. Смеси сополиамидов с крахмалом могут быть основой экологически безопасных материалов для различных областей применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили низкоплавкие сополиамиды, полученные в Закрытом акционерном обществе “Уралпластик” при взаимодействии ϵ -капролактама, солей адииновой и себациновой кислот с гексаметилендиамином (сополиамид СПА-1) и ϵ -капролактама, ω -додекалактама и соли адииновой кислоты и гексаметилендиамина

(сополиамид СПА-2) методом поликонденсации в расплаве.

Сополиамиды были охарактеризованы при 25°C по величинам характеристической вязкости растворов полимеров $[\eta]$ в смеси растворителей этанол–гексан (взятых в соотношении 3 : 1). Величины $[\eta]$ растворов СПА-1 и СПА-2 были равны соответственно 0.4 и 0.7 дL/g, т.е. ММ образца СПА-2 выше, чем СПА-1. Температуры плавления сополиамидов были близки и составляли 135–137°C.

Второй компонент смеси – картофельный крахмал с характеристической вязкостью в воде $[\eta] = 1.1$ дL/g. В качестве пластифицирующего компонента в смесь добавляли триацетин – эфир глицерина и уксусной кислоты, который применяется как пластификатор в различных полимерных материалах, используемых в контакте с пищевыми продуктами [22]. Второй пластифицирующей добавкой в исследованных системах являлась вода, которая обеспечивала набухание крахмала перед смешением полимеров. Вода часто применяется при переработке термопластов крахмала или пищевых продуктов на его основе [15, 23]. Содержание крахмала в смеси с СПА варьировали от 5 до 20 мас. %. Во всех изученных системах содержалось 10% триацетина и 20 или 40% воды (от общей массы полимеров в смеси). Общее содержание пластификаторов (триацетин–вода) в смесях составляло 23 и 33%, что соответствует обычному количеству пластификаторов в композициях, используемых при получении упаковочных пленок из различных пластифицированных полимеров. Точные навески полимеров, воды и триацетина тщательно перемешивали в ступке и оставляли в бюксе на 1 сутки при комнатной температуре для набухания компонентов. Затем при 180°C и давлении 150 MPa в форме прессовали таблетки (высота 0.02, диаметр 0.005 м). Потери пластификатора при формировании не превышали 1–1.5%. Полученные образцы были гомогенны, прозрачны, слегка окрашены в желтовато-зеленоватый и светло-фиолетовый цвет, присущий образцам из чистых СПА-1 и СПА-2 соответственно. Йодная проба [24] со сколов и срезов таблеток дала отрицательный результат, что подтверждало отсутствие свободной фазы крахмала в образцах.

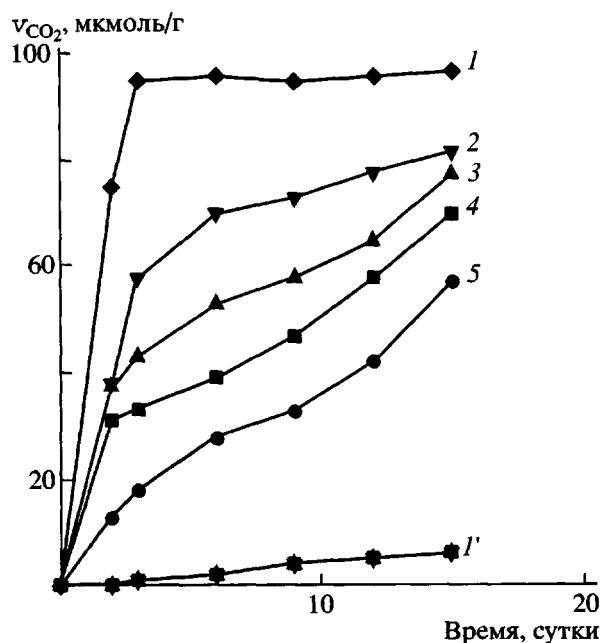


Рис. 1. Кинетика биодеградации системы СПА-2-крахмал с содержанием последнего 100 (1), 30 (2), 20 (3), 10 (4) и 0 % (5). I' – эталон-водная супензия почвы. v_{CO_2} – скорость выделения CO_2 .

Вязкость расплавов сополиамидов и их смесей с крахмалом измеряли на капиллярном микровискозиметре МВ-2 с использованием капилляра с отношением длины к его диаметру, равным 25; это давало возможность не вводить поправку на входовой эффект при расчетах вязкости [25]. Напряжение сдвига при течении задавали, помещая на поршень вискозиметра различные нагрузки. За смещением поршня вискозиметра следили с помощью катетометра КМ-8, что позволяло фиксировать изменение положения поршня с точностью до 10^{-5} м. Истинную скорость сдвига полимерного образца на стенках капилляра вискозиметра рассчитывали по методу [25]. Опыты проводили при температуре 170°C, которая была на 30° выше T_g использованных в работе сополиамидов. Такая температура обычно применяется при производстве термопластичного крахмала [15], так как в этих условиях пластифицированный крахмал находится в вязкотекучем состоянии. Погрешность при измерении вязкости не превышала 5–7%.

Биоразложение смесей СПА с крахмалом проводили, определяя на хроматографе "Shimadzu" количество углекислого газа, выделяемого микроорганизмами сероземной почвы в замкнутом

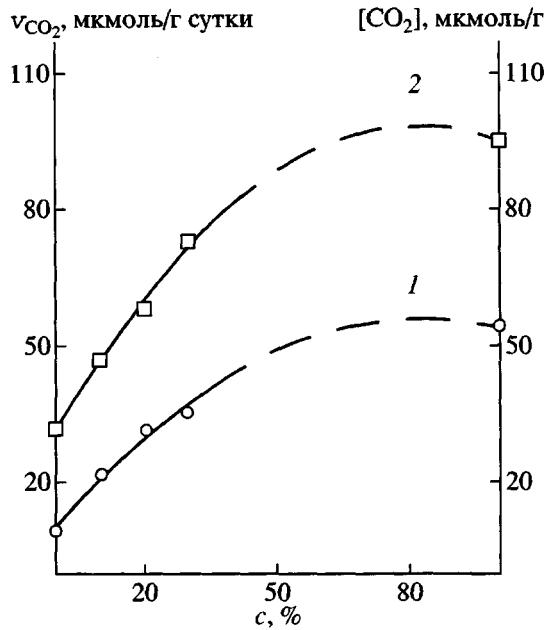


Рис. 2. Скорость биодеградации (1) и количество углекислого газа (2), выделившегося за 10 суток из смесей СПА-1-крахмал и СПА-2-крахмал, в зависимости от состава системы. c – содержание крахмала в системе.

объеме водно-почвенной супензии, содержащей точные навески пленок смесей полимеров. Через определенные промежутки времени из ампул отбирали газовую пробу и вводили в хроматограф. По величине площади хроматографического пика находили количество диоксида углерода, отражающее интенсивность биодеградации смесей. Эталоном в хроматографических опытах служила водно-почвенная супензия, не содержащая навесок смеси полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кинетические кривые выделения углекислого газа из водной супензии почвы, содержащей точные навески пленок полимеров и их смесей, для одной из исследованных систем СПА-2-крахмал. Такие кривые используют для характеристики биоразложения полимерных материалов [26–28]. Они имеют характерный вид Г-образных кривых с насыщением [26–28]. Существенного различия в склонности систем на основе СПА-1 и СПА-2 к биоразложению обнаружено не было. На рис. 2 приведены зависимости скорости газовыделения и количества CO_2 , выде-

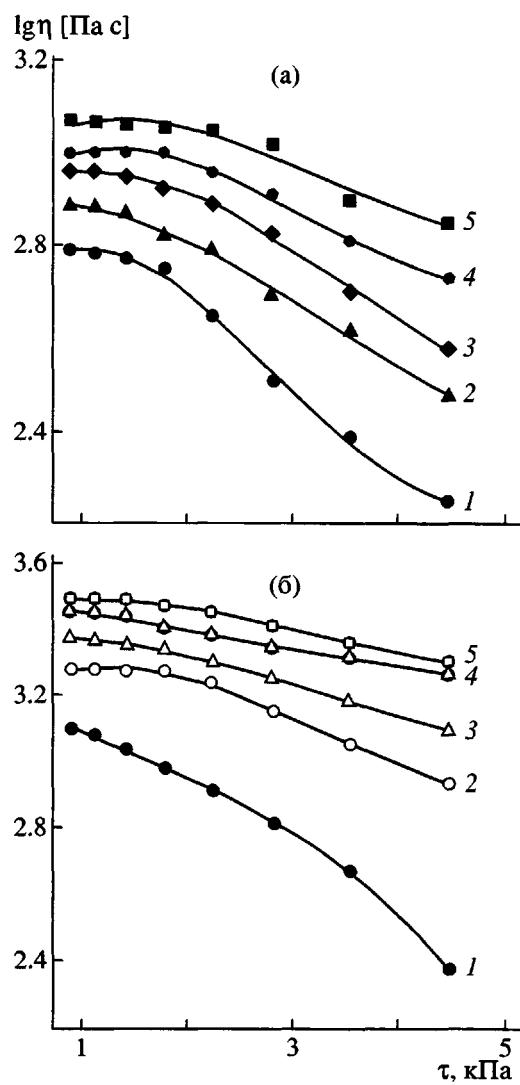


Рис. 3. Кривые течения смесей СПА-1-крахмал (а) и СПА-2-крахмал (б), содержащих 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20% крахмала (5). Смеси содержат 10% триацетина и 20% воды в качестве пластификатора. $T = 170^{\circ}\text{C}$.

ленного за 10 суток, в зависимости от содержания крахмала в подвергнутых биоразложению пленках. Видно, что введение крахмала ускоряет биоразложение, так как при этом повышается скорость выделения CO_2 (о чем можно судить по увеличению наклона кривых на их начальном участке) и возрастает его количество, приближаясь к величинам, характеризующим выделение углекислого газа из водно-почвенной суспензии в присутствии одного пластифицированного крахмала (кривая 2). Аддитивности свойств при изменении состава системы не наблюдается, что можно было бы ожидать при простом механическом смешении компонентов. Последнее свидетельст-

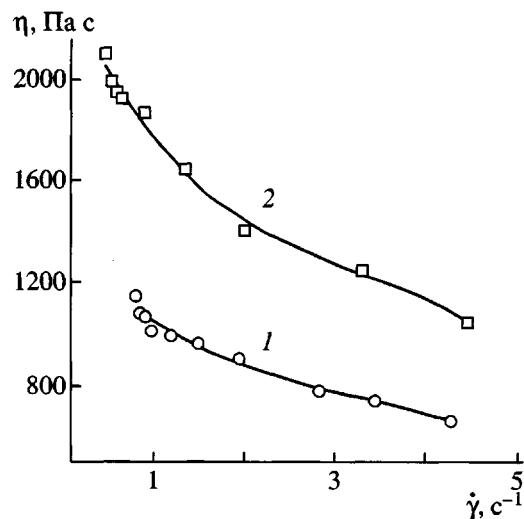


Рис. 4. Начальные участки кривых течения смесей СПА-1 (1) и СПА-2 (2) с крахмалом (20%). Смеси содержат 10% триацетина и 20% воды в качестве пластификатора. $T = 170^{\circ}\text{C}$.

вует о наличии взаимодействий между СПА и крахмалом, которое приводит к увеличению способности смесей к биоразложению. Введение 5–30% крахмала в смесь с сополиамидаами делает пленки биоразлагаемыми, что необходимо для полимерных материалов одноразового или кратковременного применения.

На рис. 3 для смесей СПА-1 и СПА-2 с крахмалом приведены кривые установившегося течения расплавов в координатах вязкость $\lg \eta$ – напряжение сдвига τ . В отличие от индивидуальных сополиамидов (рис. 3, кривая 1), течение которых устанавливается уже под действием веса поршня ($\tau \sim 60$ Па), заметное течение систем, содержащих крахмал, начиналось лишь с определенного значения приложенного напряжения ($\sim 10^3$ Па). На рис. 4 показана зависимость вязкости от скорости сдвига в образцах систем СПА-1-крахмал и СПА-2-крахмал, содержащих максимальное для изученных систем количество крахмала (при равном количестве пластификатора). При малых скоростях сдвига на кривых обнаружен подъем значений вязкости, характерный для систем с предельным напряжением сдвига. Наличие предела текучести также наблюдали авторы работ [16, 17] при исследовании реологических свойств смесей крахмала с другими полимерами.

Абсолютные значения вязкости исследованных образцов, приведенные на рис. 3, характерны

для систем, содержащих крахмал [15–17], и отвечают значениям, известным для обычных синтетических термопластов [29]. Характер влияния крахмала на реологические характеристики обоих сополиамидов, как видно на рис. 3, однотипен, различие состоит лишь в больших значениях вязкости систем на основе СПА-2, что обусловлено более высокой ММ этого сополиамида.

Кривые течения обеих исследованных смесей типичны для ненейтоносовых систем. Такое поведение характерно для сильно структурированных систем. Рассматриваемые системы были гомогенными и не обнаруживали признаков гетерофазности как в приготовленных для измерений образцах, так и в струе, вытекающей из капилляра вискозиметра. Причиной структурирования систем является возникновение межмолекулярной сетки водородных связей между гидроксильными группами, находящимися главным образом у C_6 углеродного атома в глюкозидных звеньях молекул крахмала, и атомом кислорода карбонила амидной группы в молекулах СПА-1 и СПА-2. Существование такого типа связей было обнаружено ранее [4] спектроскопически в системах, содержащих крахмал и синтетический сополимер, который имел, как и исследованные сополиамиды, карбонильные группы в составе макромолекулы. Картофельный крахмал, который использовали в настоящей работе, содержит в своем составе большое количество амилопектина, обладающего сильно разветвленной структурой [30]. Поэтому возникновение межмолекулярной сетки в исследованных системах еще более облегчено вследствие образования связей $\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ между гидроксильными группами боковых цепей макромолекул крахмала и кислородным атомом карбонильной группы звена цепи сополиамида. В целом характер реологического поведения смесей сополиамидов с крахмалом позволяет отнести их к ненейтоносовым псевдопластичным системам, реологические свойства которых могут быть описаны уравнением

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^m,$$

где τ – измеряемое напряжение сдвига, τ_0 – предельное напряжение сдвига, необходимое для начала течения системы, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, m – индекс, изменяющийся в пределах $0 < m \leq 1$. В работах [16, 15] для термопластичного крахмала и смесей крахмала с сополимером этилена и

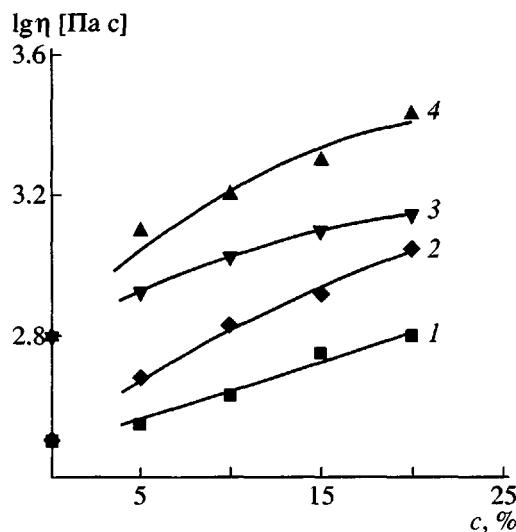


Рис. 5. Зависимость вязкости смесей крахмала с сополиамидами СПА-1 (1, 2) и СПА-2 (3, 4), содержащих в качестве пластификаторов 10% триацетина и 20% воды (2, 4) или 10% триацетина и 40% воды (1, 3). Напряжение сдвига 3×10^3 Па.

винилового спирта наблюдали значение индекса $m = 0.4\text{--}0.6$. В исследованных смесях индекс m изменялся в пределах $0.5\text{--}0.9$, увеличиваясь с ростом содержания крахмала в системе. Поэтому смеси, содержащие 15–20% крахмала (рис. 3, кривые 4, 5), проявляли меньшую зависимость от напряжения сдвига (m варьировался от 0.78 до 0.9), чем исходные сополиамиды ($m \sim 0.5$). Предельное напряжение сдвига τ_0 при течении расплавов СПА-1 и СПА-2 отсутствовало ($\tau_0 = 0$). Очевидно, межмолекулярная сетка, образующаяся в исследованных смесях между полимерными компонентами, упрочняется при увеличении количества крахмала в системе, а ее распад в условиях деформирования при течении затрудняется. Вязкость смеси возрастает, она течет с практически неразрушенной структурой, приближаясь по своему поведению к ненейтоносовым системам (рис. 3, кривые 4 и 5).

Анализ данных рис. 3 показывает, что введение крахмала повышает вязкость расплава. Наглядно зависимость вязкости систем от количества крахмала при фиксированном значении напряжения сдвига показана для всех изученных систем на рис. 5. С повышением содержания крахмала вязкость возрастает в $\sim 5\text{--}7$ раз. Увеличение количества пластификаторов в системе, как обычно, приводит к снижению вязкости. Поэтому вязкость смесей, содержащих большое количество пластификаторов (рис. 5, кривые 1 и 3), оказывается

ется меньше как в системе СПА-1–крахмал, так и в системе СПА-2–крахмал.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные смеси сополиамидов с крахмалом по своим реологическим характеристикам подобны описанным в литературе обычным синтетическим полимерам и системам с большим количеством крахмала [16, 17]. Сочетание способности к биоразложению с типичными для полимерных систем реологическими параметрами позволяет отнести смеси изученных низкотемпературных сополиамидов с небольшим (5–20%) содержанием крахмала к полимерным системам нового поколения, пригодным для создания экологически безопасных материалов.

Авторы благодарят Е.И. Труфанову за оценку биоразложения пленок исследованных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Swift G.* // Biodegradable Plastics / Ed. by Doi Y., Fukuda K. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 228.
2. *Albertsson A.-C., Karlsson S.* // Acta Polymerica. 1994. V. 46. № 2. P. 114.
3. *Röper H., Koch H.* // Starch/Stärke. 1990. B. 42. № 4. S. 123.
4. *Bastioli C.* // Degradable Polymers. Principles and Applications / Ed. by Scott G., Gi D. London: Chapman and Hall, 1995. P. 112.
5. *Ielovich M.* // Sci. Israel. Technol. Adv. 1999. V. 1. № 2. P. 75.
6. *Bastioli C., Bellotti C.G., Gilli M., Del Giudice L.* // Polym. Degrad. 1993. V. 1. № 2. P. 181.
7. *Anderson R.A., Conway H.F., Pfeifer V.F., Griffin E.L.* // Cereal Sci. Today. 1969. V. 14. № 1. P. 4.
8. *Mercier C., Feillet P.* // Cereal Chem. 1975. V. 52. № 3. P. 283.
9. *Erdemir M.M., Edwards R.H., McCarthy K.L.* // Food Sci. and Technol. 1992. V. 25. № 6. P. 502.
10. *Chinnaswamy R., Hanna M.A.* // Cereal Chem. 1990. V. 67. № 5. P. 490.
11. *Colona P., Mercier C.* // Carbohydr. Polym. 1983. V. 3. P. 87.
12. *Griffin G.J.L.* // Pat. 4 016 117 USA. 1977; Pat. 4 125 495 USA. 1978.
13. *Otey F.H., Westhoff R.P., Mahltretter C.L., Russell C.R.* // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1974. V. 13. № 2. P. 90.
14. *Weidmann W., Strobel E.* // Starch. 1991. V. 43. № 2. P. 138.
15. *Willet J.L., Jasberg B.K., Swanson C.L.* // Polymers from Agricultural Coproducts / Ed. by Fishman M.L., Freedman R.B., Huang S.J. ACS Symp. Ser. 575. Washington, 1994. P. 50.
16. *Bastioli C., Bellotti C., Rallis A.* // Rheol. Acta. 1994. V. 33. № 4. P. 307.
17. *Seethamraju K., Bhattacharya M., Vaidya U.R., Fulcher R.G.* // Rheol. Acta. 1994. V. 33. № 6. P. 553.
18. *Yang Z., Bhattacharya M., Vaidya U.R.* // Polymer. 1996. V. 37. № 11. P. 2137.
19. *Ramkumar D., Vaidya U.R., Bhattacharya M., Hakkarainan M., Albertsson A.-C., Karlsson S.* // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 8. P. 999.
20. *Ramkumar D.S.H., Yang Z., Bhattacharya M.* // Polym. Networks Blends. 1977. V. 7. № 1. P. 31.
21. *Schaaf S.* Polyamides: Termoplastic Materials for High-Tech Applications and Modern Life. EMS Chemie. Landsberg/Lech, 1997.
22. *Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е.* Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982.
23. *Tomka I.* Water Relationships in Food / Ed. by Levin H., Slade L. New York: Plenum Press, 1991. P. 627.
24. *Lansky S., Kooi M., Schoch T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 4066.
25. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений. М.: Химия, 1979.
26. *Muller R.-J., Augusta J., Pantke M.* // Mater. and Organismen. 1992. B. 27. № 3. S. 179.
27. *Bastioli C.* // Degradable Polymers: Principles and Application / Ed. by Scott G., Gilead D. London: Chapman and Hall, 1995. P. 112.
28. *Vikman M.M., Itävaara M., Poutanen K.* // J. Environ. Polym. Degrad. 1995. V. 3. № 3. P. 23.
29. Основы переработки пластмасс / Под ред. Кулезнева В.Н., Гусева В.К. М.: Химия, 1995.
30. *Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 494.

Viscosity of Copoly(amides) and Starch Blends**A. I. Suvorova, I. S. Tyukova, and L. N. Sannikova***Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract—The rheological behavior of melt blends of ternary copoly(amides) synthesized by the cocondensation of caprolactam, salts of adipic and sebatic acids, and hexamethylenediamine, as well as ϵ -caprolactam, ω -dodecalactam with the salt of adipic acid, and hexamethylenediamine, and potato starch was studied. The content of starch in the blends ranged from 5 to 20 wt %. Polymer systems were prepared using triacetin–water mixtures as plasticizing agents. The biodegradation ability of films prepared from the blends of copoly(amides) and starch was estimated. It was shown that the melts of the blends behave as strongly structured pseudo-plastic systems: their flow begins under a yield shear stress of $\sim 10^3$ Pa and appears to be non-Newtonian. An increase in the content of starch brings about a rise in the viscosity of both systems. This may be associated with the formation of strong intermolecular contacts between amide groups of copoly(amides) and hydroxyl groups of starch. It was found that the blends obtained combine the typical rheological properties of synthetic polymers and the ability to biodegradation.