

УДК 541.64:536.7:532.135

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ СИСТЕМЫ: ТЕРМОДИНАМИКА, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОКОРРОЗИЯ¹

© 2008 г. А. И. Суворова, И. С. Тюкова

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

Поступила в редакцию 13.05.2007 г.
Принята в печать 28.01.2008 г.

Исследованы системы, полученные из смесей крахмала и хитозана с синтетическими полимерами и производными целлюлозы (полиэтиленоксидом и метилцеллюлозой разной ММ, ПА, сополимеров этилена и винилацетата с различным содержанием винилацетатных групп). Определены термодинамические характеристики образования смесей. Изучены реологические свойства, характеризующие возможность формования смесей из расплавов. Разными методами оценена способность полученных смесей к биокоррозии после использования. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения компонентов (изменение энергии Гиббса, энталпии, энтропии) в широкой области составов изменяют знак, что отражает сложность смешения жесткоцепных природных полисахаридов с синтетическими полимерами. Исследование реологических характеристик смесей, в которых крахмал или хитозан играют роль модификаторов биоразложения, показало, что они представляют собой неньютоновские жидкости. Абсолютные значения вязкости и активационные параметры расплавов увеличиваются с ростом содержания полисахарида в системе. Полученные значения вязкости соответствуют величинам, характерным для промышленно перерабатываемых полимеров. Полученные смеси являются биоразлагаемыми во влажной и водно-почвенной среде при наличии 15–30 мас. % природного компонента.

ВВЕДЕНИЕ

Биоразлагаемые полимеры и материалы на их основе приобретают возрастающее значение, так как избыток отходов синтетических материалов, используемых в виде упаковочных и сельскохозяйственных пленок, изделий санитарно-игиенического назначения и т.д. создает проблему загрязнения окружающей среды. Эта проблема усугубляется учащющимся неконтролируемым уничтожением отходов полимеров бытового назначения путем сжигания, которое ведет к загрязнению окружающей среды опасными продуктами горения. При захоронении в почву синтетические полимеры требуют для разложения очень длительного времени, измеряемого десятилетиями. В то же время природные полимеры, такие как полисахариды (целлюлоза, крахмал и другие), в течение нескольких месяцев разлагаются в

окружающей среде, превращаясь в безопасные для человека и природы низкомолекулярные вещества.

Для создания биоразлагаемых полимерных материалов в последние два десятилетия активно используют смеси природных и синтетических полимеров. В качестве природного компонента наиболее часто применяют крахмал, а в последние годы и хитозан – продукт щелочного гидролиза природного азотсодержащего полисахарида хитина [1–3]. Возобновляемые запасы этих двух продуктов жизнедеятельности растений (картофель, кукуруза, рис и другие) и животных организмов (панцири ракообразных, покровные ткани членистоногих, насекомых и т.д.) на Земле огромны. В биоразлагаемых смесях в качестве матричного компонента выступает синтетический полимер, который определяет основные эксплуатационные свойства материала, а природный полимер обеспечивает способность материала к биоразложению при захоронении в почву или водную среду.

¹ Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: Anna.Suvorova@usu.ru (Суворова Анна Исааковна), Irina.Tukova@usu.ru (Тюкова Ирина Степановна).

Сложность создания материалов, содержащих природные полимеры, связана с их неспособностью при нагревании переходить без разложения в вязкотекущее состояние, в котором, как правило, перерабатывают синтетические полимеры. Поэтому обычный прием при создании смесей состоит во введении 20–50 мас. % природного полимера в качестве наполнителя или модификатора свойств синтетического полимера. Вопросы совместимости компонентов в таких системах изучены недостаточно. Однако структурные особенности смесей, а также их технологические и эксплуатационные характеристики обусловлены именно совместимостью или несовместимостью компонентов.

В настоящей работе рассмотрена термодинамика совместимости компонентов в смесях на основе синтетических полимеров, содержащих полисахариды – крахмал и хитозан; изучены их реологические свойства, определяющие возможность переработки созданных смесей; оценена их способность взаимодействовать с водой, без участия которой в природных условиях не могут протекать процессы биоразложения под влиянием микроорганизмов во влажной почве, проведена количественная оценка способности систем к биоразложению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили природные полимеры: картофельный крахмал ($[\eta]$ в воде равна 0.68), водорастворимый крахмал ($[\eta] = 0.23$, содержание амилозы 23.9%), метилцеллюлоза ($M = 9.0 \times 10^4$ и 1.8×10^5), хитозан ($M = 3.6 \times 10^5$ и 1.2×10^5), а также синтетические полимеры: тройной сополиамид ПА-6/66/610 ($[\eta]$ в муравьиной кислоте 0.49), сополимер этилена и винилацетата СЭВА-5, СЭВА-15, СЭВА-20 и СЭВА-25 ($[\eta]$ в хлороформе составляла 0.68 для СЭВА-15 и 0.72 для СЭВА-25), полиэтиленоксид ($M = 4.4 \times 10^3$, 2.0×10^4 , 2.7×10^5 и 1.0×10^6).

Образцы для термодинамических исследований, изучения набухания полимеров в воде и оценки способности к биоразложению готовили в виде тонких (50–70 мкм) пленок методом полива из растворов на гладкую тефлоновую или ПЭ-подложку с последующим испарением растворителя на воздухе, а затем в вакууме. Для реологических измерений образцы готовили методом горячего прессования при температурах, на

20–30 градусов превышающих температуру плавления синтетического компонента, и давлении 15 МПа.

Термодинамические исследования проводили традиционно сорбционным методом [4] и термохимически на микрокалориметре типа Кальве [5]. Реологические измерения выполняли с помощью капиллярного микровискозиметра MB-2 [6]. Биоразложение полученных полимерных композиций изучали хроматографически – по выделению углекислого газа из пленок, находящихся в водно-почвенной суспензии, используя газовый хроматограф "Shimadzu GC-14A". Газ-носитель – гелий. Количественную калибровку выделения CO_2 осуществляли по газовыделению в процессе разложения бикарбоната натрия. Для ряда пленок биоразложение оценивали путем измерения кинетики потери массы пленок, помещенных во влажную сероземную почву, при постоянной температуре (37°C) и постоянной влажности испытательной камеры [7]. Структуру пленок изучали с помощью поляризационного микроскопа "Olympus-BX 51". Степень кристалличности полимеров определяли рентгенографически по площади пика под кривой рассеяния, отнесенной к общему рассеянию (за вычетом фонового рассеяния) в диапазоне углов 5°–30°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамика совместимости компонентов в биоразлагаемых смесях полимеров

Ранее было показано [8], что метод термодинамического цикла [9] может быть успешно применен для оценки совместимости компонентов в биоразлагаемых смесях полимеров. При изучении совместимости крахмала с производными целлюлозы термодинамическое рассмотрение, проведенное с подробным анализом сорбционных и термохимических данных, позволило выявить роль энергетики взаимодействия полимеров и изменения их структуры [10, 11]. Продолжением этих исследований явилось изучение совместимости компонентов в смесях крахмала с метилцеллюлозой.

Особенностью этой системы является то, что растворимость компонентов противоположным образом изменяется с температурой: растворимость крахмала в воде улучшается при нагревании, а метилцеллюлозы, напротив, ухудшается.

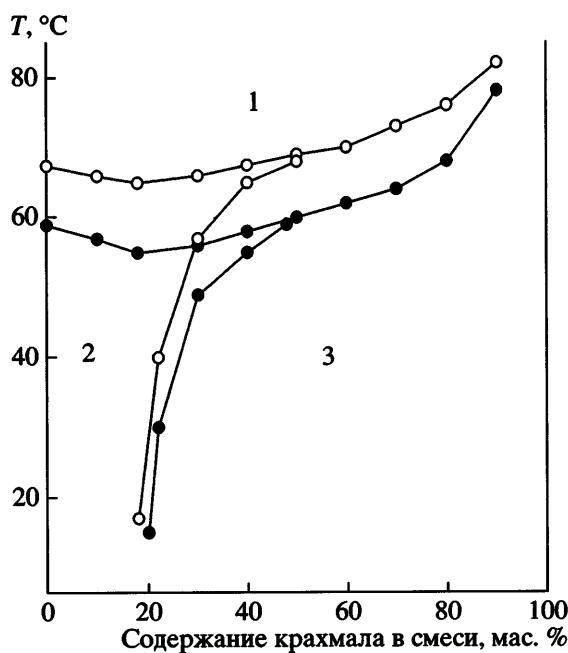


Рис. 1. Фазовые переходы в системе метилцеллюлоза–крахмал–вода. Пояснения в тексте.

Фазовые диаграммы систем метилцеллюлоза–крахмал–вода показаны на рис. 1 для двух образцов метилцеллюлозы, различавшихся по ММ [12]. Содержание полимерных компонентов в воде во всех смесях составляло 2 мас. %, а соотношение между ними изменялось. Это позволяло представлять диаграмму трехкомпонентной системы как квазибинарную. Фазовые диаграммы состоят из трех зон, поведение систем в которых различно. В зоне 1 в системе существуют мутные гели, образованные смесями полимеров в воде; в зоне 2 наблюдаются прозрачные растворы, в зоне 3 – мутные системы, обладающие достаточно высокой подвижностью, несмотря на высокое содержание в них полимеров. Последнее может быть связано с существованием не разрушенных растворителем (водой) слабо набухших при низких температурах гранул крахмала. Для образца метилцеллюлозы с большей ММ (светлые точки на фазовой диаграмме) зона гомогенности сужена, а фазовое разделение начинается при более низкой температуре, что характерно для систем с НКТР [13]. Малые добавки крахмала к метилцеллюлозе не вызывают разделения фаз, которое наступает лишь при высоких (выше 50°C) температурах.

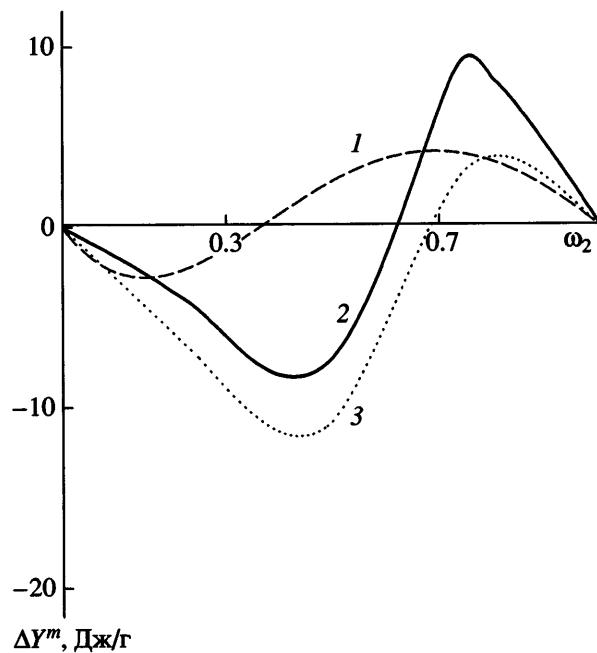


Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии Гиббса (1), энталпии (2) и энтропии (3) смешения метилцеллюлозы с крахмалом при 25°C. ω_2 – крахмал (мас. доли).

Концентрационная зависимость термодинамических функций смешения полимерных компонентов в бинарной системе, определенная сорбционным и калориметрическим методами и рассчитанная по термодинамическому циклу [9], приведена на рис. 2. Для всех термодинамических функций эта зависимость имеет знакопеременный характер. Термодинамически устойчивы системы с малым содержанием крахмала в его смесях с метилцеллюлозой, что полностью коррелирует с данными фазовой диаграммы тройной системы (рис. 1). Характер изменения с составом энталпии, энтропии и энергии Гиббса смешения смесей полимер–полимер отражает влияние различной способности полимерных компонентов к самоассоциации [14]. Молекулы крахмала сильно ассоциированы благодаря водородным связям между гидроксильными группами. Метилцеллюлоза ассоциирована в меньшей степени из-за замены части гидроксильных групп на гидрофобные метоксильные группы, что приводит к уменьшению роли водородных связей и ослаблению самоассоциации. При образовании бинарной системы крахмал–метилцеллюлоза в области низкого (до ~25%) содержания крахмала смешение компонентов сопровождается небольшим по-

величине экзотермическим эффектом, и энергия Гиббса в указанной области составов отрицательна. Напротив, в смесях с преобладающим содержанием крахмала требуется затратить энергию на разрывы связей в его самоассоциированных структурах, поэтому энталпия образования таких смесей положительна. Образование смесей в данной области составов характеризуется положительными значениями изменения энергии Гиббса, т.е. термодинамически невыгодно. Именно в этой концентрационной области трехкомпонентных смесей (рис. 1) система метилцеллюлоза–крахмал–вода представляет собой мутную жидкость. Таким образом, данные по фазовому равновесию и результаты определения термодинамических функций смешения полимеров согласуются друг с другом.

С помощью тех же методик [4, 5, 9] была изучена термодинамика смешения другого полисахарида – хитозана с сополиамидом ПА-6/66/610 [15]. Выбор компонента в данной паре обусловлен возможностью смешения компонентов вследствие межмолекулярного взаимодействия аминных и ацетамидных групп хитозана с амидными группами тройного сополиамида. Невысокая степень кристалличности сополиамида (~10%) должна была облегчить смешение полимерных компонентов. Для сорбционных и термохимических исследований использовали общий растворитель – муравьиную кислоту, способную разрушить водородные межмолекулярные связи в индивидуальных полимерах и их смесях.

Особенность вида кривых сорбции муравьиной кислоты пленками рассматриваемых полимеров и их смесей, связанная с высокой активностью сорбата, позволила применить ряд допущений, которые упростили процедуру расчета изменения химического потенциала полимерного компонента $\Delta\mu_2$, исходя из данных по сорбции, как это было подробно рассмотрено в работе [15]. В целом полученная концентрационная зависимость важнейших термодинамических функций образования системы сополиамид–хитозан имела четко выраженный знакопеременный характер (рис. 3), подобно случаю пары метилцеллюлоза–крахмал. В области малых содержаний сополиамида в системе смешение компонентов термодинамически выгодно, в то время как при добавлении малых количеств жесткоцепного хитозана к гибкоцепному сополиамиду, напротив,

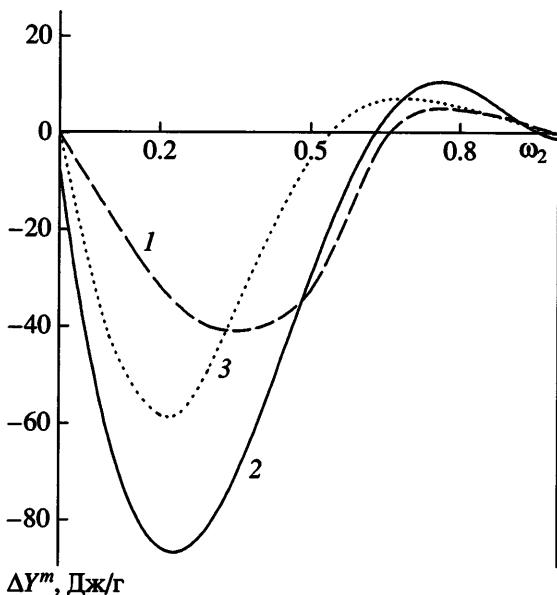


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии Гиббса (1), энталпии (2) и энтропии (3) смешения сополиамида с хитозаном при 25°C. ω_2 – СПА (мас. доли).

процесс становился термодинамически невыгодным и сопровождался эндотермическими эффектами – затратой энергии на разрушение частично кристаллической структуры сополиамида при введении его в аморфный по рентгенографическим данным хитозан.

Сравнение термодинамики смешения двух полисахаридов – крахмала и хитозана, различающихся по конфигурации скелета цепи (α - и β -формы 1,4-D-полиглюканов соответственно), с синтетическим полимером было проверено на примере их смесей с кристаллическим ПЭО [16]. Влияние конфигурации скелета цепи полисахарида на термодинамику смешения с синтетическим полимером было изучено на примере систем крахмал (α -форма 1,4-D-полиглюкана)–ПЭО и хитозан (β -форма 1,4-D-полиглюкана)–ПЭО [16]. Наличие кристаллического компонента в смеси позволяло проследить влияние особенностей строения двух различных полисахаридов на кристаллическую структуру ПЭО. На рис. 4 показано изменение температуры плавления четырех образцов ПЭО с разными значениями ММ при введении крахмала или хитозана в пленки смесей [16]. Видно, что на образец ПЭО с меньшей ММ полисахариды оказывают наиболее сильное влияние, понижая $T_{\text{пл}}$ в широкой области составов. На высокомолекулярные образцы ПЭО они вли-

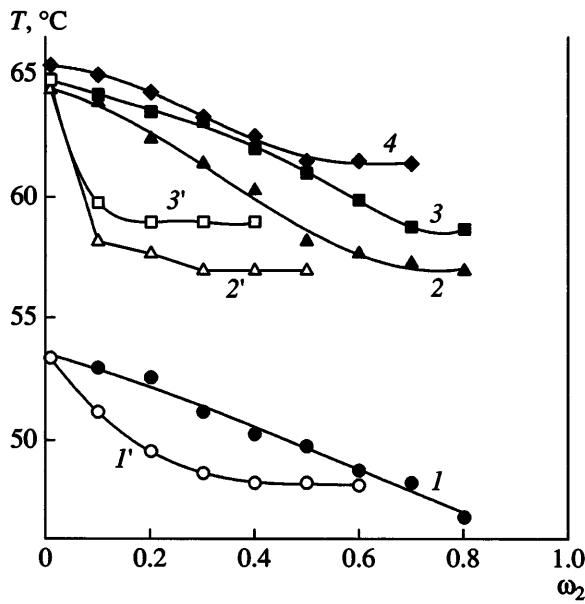


Рис. 4. Зависимости температур плавления смесей крахмала (1–4) и хитозана (1'–3') с ПЭО разных ММ от содержания полисахарида ω_2 (мас. доли). Возрастание номера кривой соответствует увеличению молекулярной массы ПЭО.

яют слабее, понижая $T_{\text{пл}}$ лишь на 3–5°C. При этом влияние крахмала во всех случаях проявляется в более широкой области составов.

Сорбцию паров воды смесями ПЭО–крахмал и ПЭО–хитозан исследовали в стандартных условиях. Однако хорошо известно, что в кристаллических полимерах лишь аморфные части структуры доступны для взаимодействия с молекулами сорбата [17]. Поэтому при анализе результатов сорбции вводили поправку на степень кристалличности всех изученных образцов. Как показали полученные ранее результаты [18], такой метод прост, но эффективен для систем с кристаллическим компонентом. Количество сорбата, погло-

Значения средней удельной энергии Гиббса смешения полимеров

Система	Значения Δg^m при содержании ПЭО в смеси, %				
	90	70	60	50	40
ПЭО–крахмал	–	-10.2	-14.9	-12.7	-7.0
ПЭО–хитозан	-11.7	–	–	+37.5	–

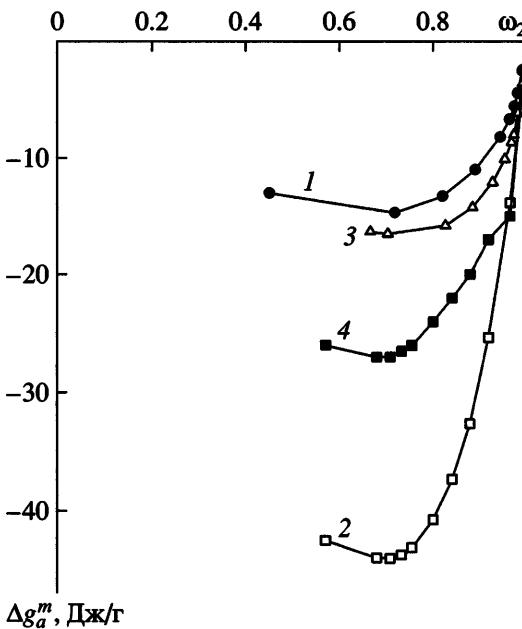


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса смешения воды с аморфной частью пленок смесей ПЭО–хитозан от содержания полимерного компонента ω_2 (мас. доли): 1 – ПЭО, 2 – 50% ПЭО, 3 – 90% ПЭО, 4 – хитозан.

щенного аморфной частью структуры полимера, при таком расчете представляют как

$$x/m_a = x/m \times 1/(1 - \alpha),$$

где m – масса исследуемого образца, m_a – масса аморфной части образца, α – степень кристалличности, x – количество сорбата, поглощенного при заданном давлении пара. Такой подход позволяет более корректно представлять сорбционные данные для аморфно-кристаллических систем.

На рис. 5 показаны концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения Δg^m с водой индивидуальных полимеров и композиций ПЭО–хитозан разного состава. Видно, что лучше всего взаимодействует с водой хитозан, кристалличность ПЭО значительно ухудшает его сродство к воде, несмотря на известную гидрофильность этого полимера. Кривые для смесей ПЭО–хитозан занимают промежуточное положение, энергии их взаимодействия с водой монотонно изменяются при увеличении содержания в них хитозана. Аналогичный вид имели зависимости энергии Гиббса смешения с водой для систем ПЭО–крахмал разного состава.

Данные по величинам Δg^m взаимодействия смесей с водой были использованы для расчета

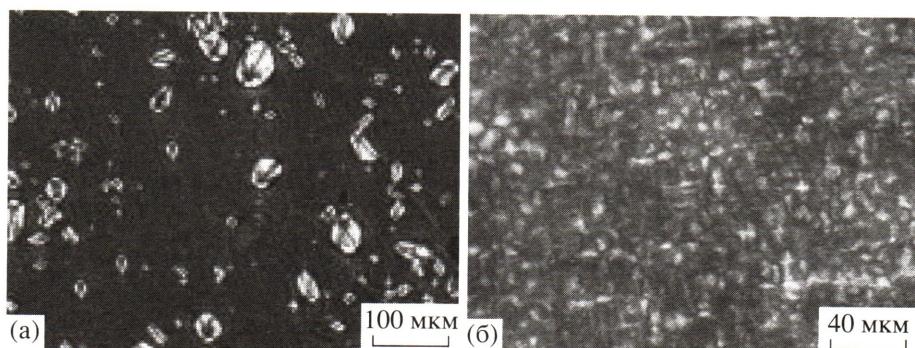


Рис. 6. Микрофотография систем СЭВА-25–крахмал состава 80 : 20 (а) и сополиамид–хитозан состава 90 : 10 (б).

энергии Гиббса смешения полимеров друг с другом [16]. Результаты расчета термодинамических функций смешения ПЭО с обоими полисахаридами приведены в таблице, из которой следует, что крахмал лучше совмещается с ПЭО, в то время как хитозан образует совместимую систему лишь при малом (до 10%) его содержании в смеси.

Такое различие в поведении полисахаридов при смешении с полиэфиром ПЭО может быть обусловлено как образованием большего числа межцепных связей OH...O с крахмалом, энергетически более выгодных по сравнению со связями NH₂...O в системе хитозан–ПЭО, так и благоприятствующей смешению α -1,4-D-конфигурацией полимерной цепи крахмала.

Рассмотренные результаты оценки совместимости синтетических полимеров с полисахаридами показывают, что для совместимости компонентов предпочтительно введение небольшого количества полисахаридов (~10–30%) в матрицу синтетического полимера. Как будет показано ниже, такое количество биоразлагаемого компонента достаточно для эффективного биоразложения подобных систем.

Реологические свойства биоразлагаемых смесей полисахаридов с синтетическими полимерами

Для ответа на вопрос о практической возможности переработки смесей полисахаридов с синтетическими полимерами необходимы знания об их реологическом поведении в расплавах, из которых формируют пленки и другие потенциально биоразлагаемые изделия.

Во всех опытах по изучению термодинамики смешения синтетических полимеров с биоразла-

гаемыми природными полимерами использовали пленочные образцы, полученные методом смешения компонентов в растворе, который неудобен в технологическом отношении. В этой связи реологические свойства смесей синтетических полимеров с крахмалом и хитозаном были изучены на образцах, в которые полисахариды вводили путем прямого смешения компонентов при горячем прессовании. Содержание полисахаридов при этом составляло 5–50 мас. % в матрице синтетического полимера [19–21]. Полученные смеси представляли собой типичные наполненные системы, в которых в полимерной матрице содержалась фаза полисахарида, что вполне согласовалось с результатами изучения термодинамики совместимости компонентов.

На фотографиях, полученных с помощью поляризационного микроскопа (рис. 6), показаны структуры некоторых из изученных систем (СЭВА-25–крахмал, сополиамид–хитозан). Смеси представляют собой коллоидные гетерогенные системы. Хорошо видны деформированные или частично разрушенные при формировании гранулы крахмала в матрице СЭВА-25, а также включения аморфных участков, обусловленных присутствием хитозана и аморфных частей сополиамида среди двулучепреломляющих кристаллов ПА.

На рис. 7 приведены кривые течения образцов СЭВА-15 и СЭВА-25 в их смесях с картофельным крахмалом [19, 20]. В обоих случаях наблюдали неньютоновский характер течения расплавов смесей. Текучесть смесей СЭВА-15 с крахмалом ниже, чем текучесть соответствующих по составу систем СЭВА 25–крахмал, что связано с большей степенью кристалличности сополимера ЭВА-15,

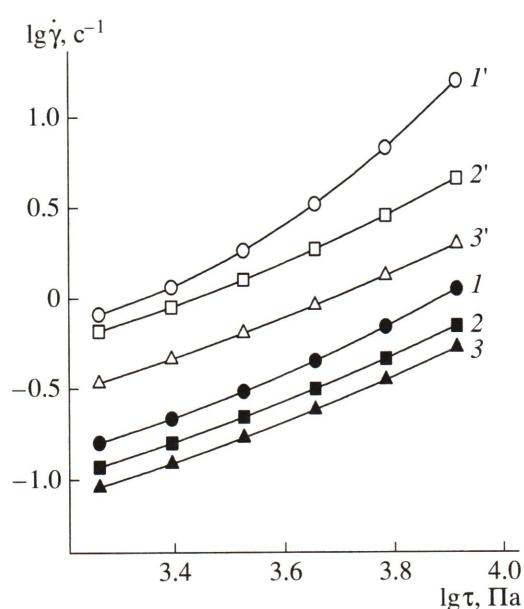


Рис. 7. Кривые течения СЭВА-15 (1), СЭВА-25 (1') и их смесей с 10 (2, 2') и 50 мас. % (3, 3') крахмала. $T = 110^\circ\text{C}$.

длина регулярных этиленовых звеньев в котором больше, чем в СЭВА-25. Более высокая кристалличность сополимера обуславливает повышенную температуру его плавления, что в изотермических условиях измерения вязкости приводит к разной удаленности систем от $T_{\text{пл}}$, что и объясняет меньшую текучесть СЭВА-15 и его смесей. На рис. 8 показана зависимость вязкости расплавов от состава смесей крахмала с обоими сополимерами. Увеличение содержания крахмала – высокомолекулярного и жесткоцепного полисахарида, приводит к монотонному росту вязкости обеих систем.

Реологические исследования, выполненные при различных температурах, позволили рассчитать энергию активации вязкого течения, которая для изученных систем изменялась в диапазоне 60–85 кДж/моль и практически мало зависела от содержания полярных групп в сополимере [20].

Аналогичные исследования системы сополиамид–хитозан [21], в которой содержание хитозана изменялось от 5 до 15 мас. %, показали, что, как и для системы крахмал–СЭВА, с повышением содержания природного полимера вязкость и энергия активации вязкого течения возрастили. Однако систему сополиамид–хитозан отличала

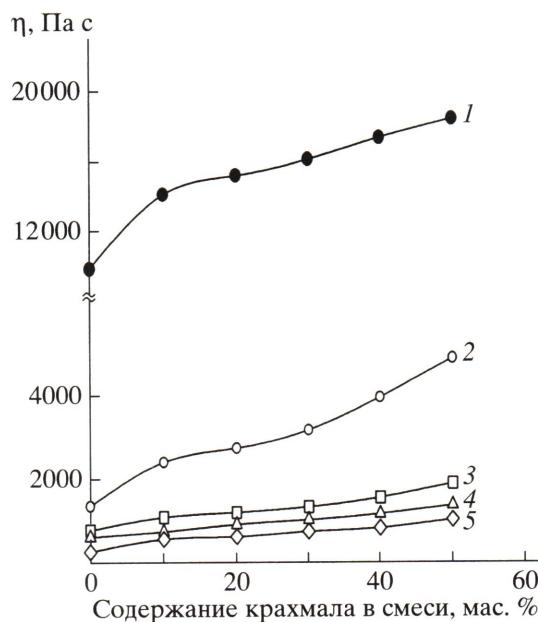


Рис. 8. Зависимость от содержания крахмала вязкости смесей СЭВА-15–крахмал при 110°C (1) и СЭВА-25–крахмал при 110°C (2), 120°C (3), 130°C (4) и 140°C (5). $\tau \sim 5$ кПа.

нелинейная зависимость вязкости расплавов от содержания полисахарида в системе. На рис. 9 представлены соответствующие данные, полученные при различных температурах. Сопоставление этих результатов с рассмотренными выше данными изучения термодинамики совместимости полимеров (рис. 3) показывает, что именно

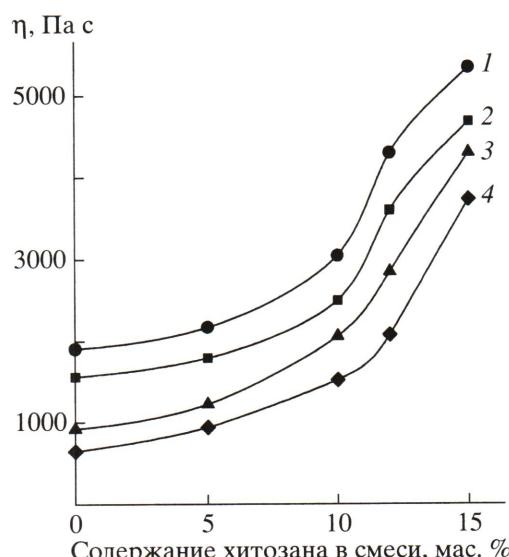


Рис. 9. Зависимость вязкости смесей сополиамид–хитозан от содержания хитозана при 150°C (1), 155°C (2), 160°C (3) и 170°C (4). $\tau \sim 5$ кПа.

при содержании хитозана ~15 мас. %, введенного в матрицу ПА, наблюдается переход от несовместимых систем к совместимым. Можно полагать, что переход от смесей коллоидного типа к гомогенным высоко концентрированным системам, в расплавах которых образуется сетка зацеплений благодаря межмолекулярным водородным связям между амидными группами сополиамида и амино- и ацетамидными группами хитозана, обуславливает более резкое увеличение вязкости и ее нелинейной зависимости от состава.

Результаты реологических измерений подтверждают возможность использования методов прямого введения биоразлагаемого компонента в смеси с синтетическими полимерами. Численные значения реологических параметров исследованных смесей природного и синтетического полимеров находятся на уровне, характерном для обычных перерабатываемых из расплавов смесей полимеров, а изменения вязкости и активационных параметров течения подчиняются типичным для полимерных смесей закономерностям. Все это позволяет сделать заключение о возможности практического применения таких систем.

Оценка способности к биоразложению систем полисахарид–синтетический полимер

Известны различные методы оценки способности полимеров разлагаться под влиянием микроорганизмов влажной почвы [7]. В настоящей работе были использованы методы контроля результатов биоразложения по итоговому выделению углекислого газа микроорганизмами почвы, содержащей пленки смесей полимеров, и по потере массы пленок при их биокоррозии во влажной почве. На рис. 10 представлены результаты исследования выделения газообразного CO_2 микроорганизмами почвы, содержащей смеси крахмала с образцами СЭВА, различающимися по количеству групп ВА в макромолекуле (согласно работе [22]). При одинаковых условиях и равных концентрациях полимерных композиций смеси СЭВА-25–крахмал оказались наиболее активными в процессе биоразложения.

Измерения потери массы пленок этих же смесей, захороненных во влажную почву (изотермические условия, постоянная влажность во время опыта – в соответствии со стандартами [7]), показали, что одинаковые по составу смеси СЭВА-15

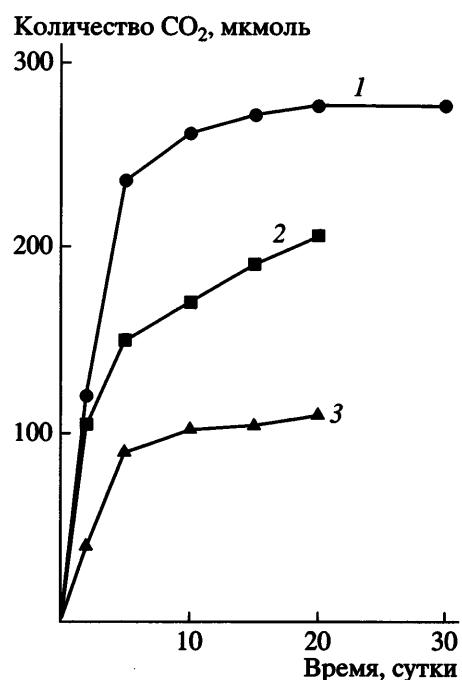


Рис. 10. Выделение CO_2 из пленок СЭВА-25–крахмал (1), СЭВА-20–крахмал (2), СЭВА-5–крахмал (3) при биодеградации во влажной почве. Содержание крахмала во всех смесях 20%.

и СЭВА-25 с крахмалом (60 : 40) различались в ~4 раза [23]. Данный факт свидетельствует о роли гидрофильности полимерного материала в проявлении его способности к биоразложению. СЭВА-25 – более гидрофильный полимер из-за наличия в его цепи большого числа полярных групп COOCH_3 , способных взаимодействовать с водой. Это облегчает набухание материала во влажной почве, способствует проникновению в него микроорганизмов и ускоряет биоразложение. Многочисленные количественные данные по оценке степени набухания и коэффициентов диффузии воды в пленки смесей, содержащих наряду с синтетическим полимером крахмал, хитозан, пектины [23], суммированные на диаграмме (рис. 11), показывают, что эти полисахариды активны при биокоррозии во влажной среде и могут быть использованы для создания разлагаемых в естественных условиях материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биоразлагаемые, экологически безопасные полисахариды, такие как рассмотренные в работе крахмал и хитозан, могут успешно применяться для получения толерантных к природе материа-

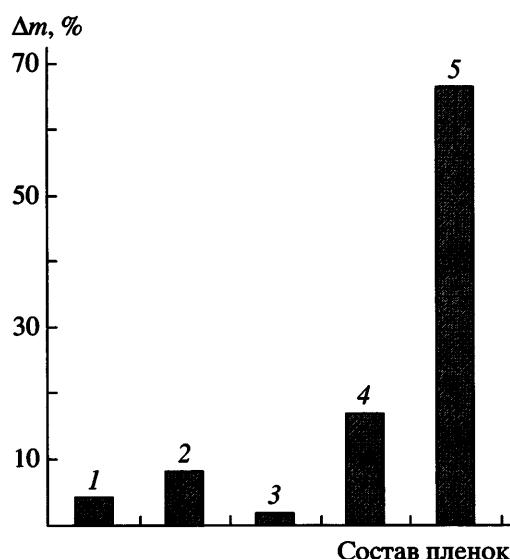


Рис. 11. Потеря массы пленок Δm смесей синтетических полимеров с природными полисахаридами при биокоррозии в водно-почвенной суспензии: 1 – СЭВА-25 : крахмал = 80 : 20, 2 – СЭВА-25 : крахмал = 60 : 40, 3 – СЭВА-15 : крахмал = 60 : 40, 4 – СЭВА-24 : арбузный пектин = 80 : 20, 5 – сополиамид : хитозан = 90 : 10.

лов. При этом возможно использование как смесей, в которых преобладают природные полисахариды, а синтетический полимер выступает главным образом в качестве модификатора его механических свойств, так и систем с добавками природного полимера. Смеси с малыми добавками синтетического полимера обычно гомогенны и термодинамически устойчивы, но их получение связано с использованием растворов, что не во всех случаях (из-за природы используемых растворителей) экологически целесообразно. Смеси с преобладанием синтетического полимера, в которых природный полимер является инициатором биоразложения, в большинстве случаев – коллоидные, гетерогенные системы. Однако и они могут быть успешно применены для создания биоразлагаемых материалов, поскольку их реологические характеристики подтверждают возможность переработки таких смесей обычными для технологии полимеров методами. Приведенные результаты, как и литературные данные о механических и реологических свойствах подобных материалов [3, 24, 25], показывают, что исследованные системы могут найти широкое практическое применение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-96454 и 04-03-96087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arvanitoyannis I. // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 39. № 2. P. 205.
2. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 494.
3. Briassoulis D. // J. Polym. Environ. 2004. V. 12. № 2. Р. 65.
4. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
5. Сафронов А.П., Суворова А.И., Королева Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 275.
6. Суворова А.И., Тюкова И.С., Санникова Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 797.
7. Salmon-Decriand A., Bellon-Maurel V., Silvestre F. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 135. P. 208.
8. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova E.I. // J. Polym. Degrad. Environ. 1999. V. 7. № 1. P. 35.
9. Tager A.A., Sholochovich T.I., Bessonov Yu.S. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. № 2. P. 323.
10. Суворова А.И., Сафронов А.П., Мельникова О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 98.
11. Суворова А.И., Сафронов А.П., Мельникова О.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 822.
12. Суворова А.И., Тюкова И.С., Мельникова О.А., Гарипова И.И. // Сб. Физикохимия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2003. Вып. 9. С. 65.
13. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
14. Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.
15. Safronov A.P., Suvorova A.I., Tyukova I.S., Smirnova E.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2007. V. 45. № 18. P. 2603.
16. Тюкова И.С., Суворова А.И., Кленова Н.Н., Александрова Ю.В. // Сб. Физикохимия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2006. Вып. 12. С. 263.
17. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.

18. Суворова А.И., Тюкова И.С., Хасанова А.Х. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2135.
19. Смирнова Е.А., Суворова А.И., Тюкова И.С., Пайкова Т.А. // Сб. Физикохимия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2005. Вып. 11. С. 93.
20. Суворова А.И., Смирнова Е.А., Тюкова И.С., Пайкова Т.А. // Пласт. массы. 2006. № 7. С. 45.
21. Суворова А.И., Тюкова И.С., Смирнова Е.А., Тымчшина Н.М. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 78. № 6. С. 989.
22. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Smirnova E.A., Toropova S.M., Khandojan V.F. // Starch: from Starch Containing Sources to Isolation of Starches and their Applications/Ed. by V.P. Yuyev, P. Tomasik, H. Ruck. New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2004. P. 193.
23. Смирнова Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2006. С. 145.
24. Bastioli C. // The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology/Ed. by A.L. Brody, K.S. Marsh. New York: Wiley, 1997.
25. Ramkumar D.S.H., Bhattacharya M. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 2565.

Biodegradable Systems: Thermodynamics, Rheological Properties, and Corrosion

A. I. Suvorova and I. S. Tyukova

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: Anna.Suvorova@usu.ru; Irina.Tyukova@usu.ru*

Abstract—Systems based on starch and chitosan blends with synthetic polymers and cellulose derivatives (poly(ethylene oxide) and methyl cellulose of various molecular masses, PA, and ethylene–vinyl acetate copolymers containing different amounts of vinyl acetate groups) have been studied. The thermodynamic characteristics of the formation of blends have been determined. The rheological properties characterizing formation of blends from melts have been investigated. The biocorrosion ability of the blends after their use has been estimated by various methods. The concentration dependences of the thermodynamic functions of mixing of components (change in the Gibbs energy, enthalpy, and entropy) change sign in a wide composition range, indicating the complexity of mixing of rigid-chain natural polysaccharides with synthetic polymers. The rheological study of blends in which starch or chitosan plays the role of a biodegradation modifier shows that they are non-Newtonian fluids. The absolute values of viscosity and the activation parameters of melts increase with the content of polysaccharide in the system. The values of viscosity correspond to those typical for commercially processable polymers. The blends under study are biodegradable in a wet and water–soil medium with the content of the natural component being in the range 15–30 wt %.