

Comportarea reologică a unor materiale compozite biodegradabile pe baza de poli(alcool vinilic) și amidon

NIDĂ TUDORACHI*

Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, Aleea Grigore Ghica Vodă, Nr. 41A, 700487, Iași, România

The study presents rheological behaviour of some solution mixtures from poly(vinyl alcohol) (PVA) and starch in water, with addition of glycerol as plasticizer and urea (nitrogen source for microorganisms). These solutions were used to obtained biodegradable films. The effect of temperature and concentration on the rheological behaviour of poly(vinyl alcohol) and starch solutions in water, was studied in the temperature range of 20-60 °C and concentration 10-20 % at different gravimetric ratio PVA/starch (3.00, 1.66, 1.00, 0.60, 0.33). The rheological behaviour was studied to gradient of shear rate which varied between 3 and 1310 s⁻¹. From experimental data it was established that concentrated solutions of PVA/starch blends exhibit a non-newtonian rheological behaviour of pseudoplastic type. The flow activation energies versus temperature are situated in range of 11.86-49.92 kJ/mol, while against the concentration between 1.61-4.54 kJ/mol. The consistency index increased with decrease of temperature and recording great values in the concentrated solutions case. The solutions with PVA/starch subunitary gravimetric ratio have great values of consistency index, to compare those with supraunitary ratio. This fact shows that the starch is the polymer which confers solutions a great viscosity, but low temperatures determines even their jellification.

Keywords: biodegradable materials, rheological behaviour, poly(vinyl alcohol), starch

Materialele compozite polimerice și nanocompozitele având la bază polimeri sintetici și polimeri naturali sau materiale lignocelulozice sunt intens studiate din punct de vedere al caracterului lor biodegradabil [1-9]. Materiile prime din resurse vegetale (amidon, celuloză, lignină, proteină, colagen etc) reprezintă o alternativă viabilă pentru obținerea produselor biodegradabile, întrucât sunt ieftine, regenerabile și au un grad ridicat de biodegradare. Cu toate acestea, caracteristicile de prelucrare și proprietățile fizico-mecanice ale unor astfel de produse naturale nu sunt satisfăcătoare pentru a înlocui în totalitate polimerii și materialele compozite pe bază de hidrocarburi. Produsele având la bază amidon au proprietăți mecanice scăzute și prezintă solubilitate ridicată în apă, dar unele din proprietăți pot fi îmbunătățite prin compoundare cu polimeri sintetici. Compoundarea din topitură conduce la obținerea unor materiale compozite neomogene din cauza caracterului hidrofob/hidrofil al polimerilor sintetici, respectiv naturali.

Creșterea gradului de omogenizare a componentelor are loc prin obținerea *microcompozitelor* din soluție [10], permițând o amestecare a componentelor la un nivel structural foarte înalt, respectiv o îmbunătățire a caracteristicilor materialelor compozite. Pentru a înțelege fenomenele care apar la amestecarea soluțiilor de polimeri este necesar să se cunoască și comportarea reologică a acestora. În funcție de modul în care materialele polimere răspund la solicitări de forfecare, ele pot fi caracterizate din punct de vedere al comportării reologice [11]. Controlul efectiv al proprietăților finale a materialelor compozite depinde atât de structura componentelor utilizați (polimeri, solvenți, aditivi), cât și de comportarea la curgere a acestor amestecuri.

În alte lucrări s-au studiat proprietățile fizico-mecanice și comportarea la biodegradare a unor materiale compozite (filme) obținute din soluții de amidon și poli(alcool vinilic) (PAV) la care s-au introdus glicerina (cu rol de plastifiant) și ureea drept sursă nutritivă de azot pentru microorganisme [12, 13]. Proprietățile de curgere ale

soluțiilor concentrate de PAV au fost investigate în condițiile în care acestea au fost obținute într-un singur solvent (dimetilsulfoxid, apă) [14] și în amestecuri de solvenți (dimetilsulfoxid/apă) [15].

În lucrare se studiază comportarea reologică a amestecurilor de soluții concentrate de poli(alcool vinilic) și amidon în apă cu diferite adaosuri de glicerina și uree, pe intervalul de temperatură cuprins între 20 și 60 °C. S-au studiat curbele de curgere (efort de forfecare funcție de gradientul vitezei de forfecare) pentru soluții de concentrație 10, 15, 20 %, la diferite rapoarte gravimetrice PAV/amidon (3,00; 1,66; 1,00; 0,60; 0,33) și la un gradient al vitezei de forfecare variind între 3 și 1310 s⁻¹.

Partea experimentală

Materiale

Poli(alcool vinilic) de proveniență industrială (Romacril SA-Râșnov, România) cu următoarele caracteristici: grad de hidroliză 88 %, grad de polimerizare 1200, indice de saponificare 140 ± 3 mg KOH/g. Amidon de porumb (Amidex SA-Tg. Secuiesc, România) cu umiditate 2%, aciditate 2,0 cm³ soluție NaOH 0,01N și 1% proteine și lipide. Glicerina și ureea de puritate analitică au fost utilizate fără alte purificări.

Obținerea soluțiilor

Soluțiile s-au obținut prin dizolvarea cantităților corespunzătoare de amidon în apă distilată, sub agitare la temperatură de 70-75 °C. După dizolvarea acestuia s-au introdus poli(alcoolul vinilic), glicerina și ureea conform datelor prezentate în tabelul 1 și s-a continuat agitarea timp de 3-4 h la aceeași temperatură până la dizolvarea completă a componentelor. Soluțiile s-au filtrat la cald printr-un creuzet filtrant tip G₁ și s-au menținut la temperatura de 20 °C, timp de 24 h înainte de testare.

Măsurători

Determinările reologice ale soluțiilor s-au efectuat cu ajutorul unui vâscozimetru tip Rheotest-2.1 (Germania)

* Tel.: (+40) 0232 260 332

Tabelul 1
COMPOZIȚIA AMESTECURILOR UTILIZATE PENTRU TESTARE

Soluția	Raport gravimetric PAV/amidon	Concentrația componentelor (g)			
		PAV	Amidon	Glicerină	Uree
A	3,00	6	2	1,8	0,2
B	1,66	5	3	1,6	0,4
C	1,00	4	4	1,4	0,6
D	0,66	3	5	1,2	0,8
E	0,33	2	6	1,0	1,0

prevăzut cu cilindri coaxiali, pe un domeniu al gradientului vitezei de forfecare cuprins între 3 și 1300 s⁻¹. Temperatura de testare a fost menținută constant cu ajutorul unui aparat de termostatare, pe domeniul de temperatură 20-60 °C. Înainte de efectuarea măsurătorilor reologice soluțiile au fost introduse în cilindrul de testare și menținute timp de 20 min într-o etuvă de vid la temperatura de lucru, pentru eliminarea eventualelor bule de aer înglobate. Măsurătorile s-au efectuat în sens crescător și descrescător al gradientului vitezei de forfecare, cu menținerea unui timp de staționare între determinări de minimum 5 min.

Rezultate și discuții

Vâscozitatea aparentă reprezintă unul dintre principalii factori ce caracterizează soluțiile de polimeri concentrate și poate fi calculată cu relația:

$$\eta_{ap} = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

unde:

τ - reprezintă efortul de forfecare (Pa);

$\dot{\gamma}$ - gradientul vitezei de forfecare.

Datele experimentale reprezentând variația logaritmică a efortului de forfecare funcție de gradientul vitezei de forfecare pentru soluțiile apoase PAV/amidon de concentrație 15 % și temperaturi de testare 20, 40, 60 °C sunt prezentate în figurile 1-3. Se observă că, pentru toate rapoartele PAV/amidon datele experimentale se aliniază după o serie de drepte relativ paralele, grupate în două domenii distincte funcție de valoarea rapoartelor PAV/amidon (supraunitar, respectiv subunitar).

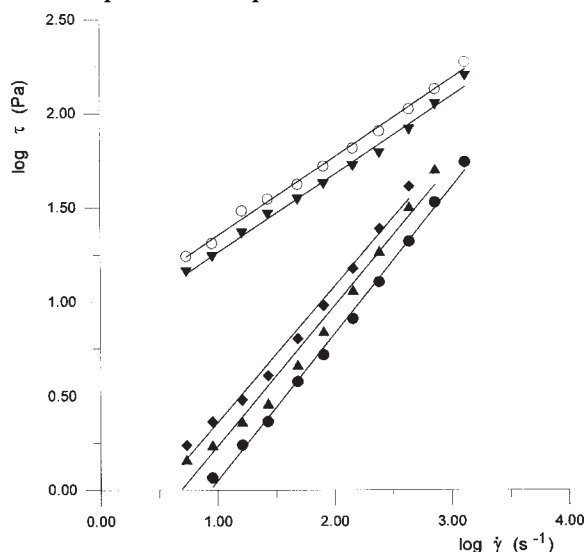


Fig. 1. Variația efortului de forfecare în funcție de gradientul vitezei de forfecare pentru soluții (c = 15 %, T = 20 °C), raport PAV/amidon: ♦ 3,00; ▲ 1,66; • 1,00; ▼ 0,60; ○ 0,33

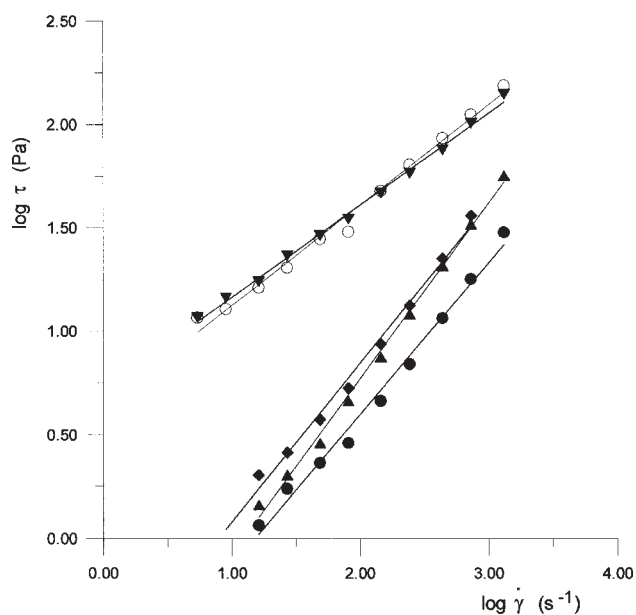


Fig. 2. Variația efortului de forfecare în funcție de gradientul vitezei de forfecare pentru soluții (c = 15 %, T = 40 °C), raport PAV/amidon: ♦ 3,00; ▲ 1,66; • 1,00; ▼ 0,60; ○ 0,33

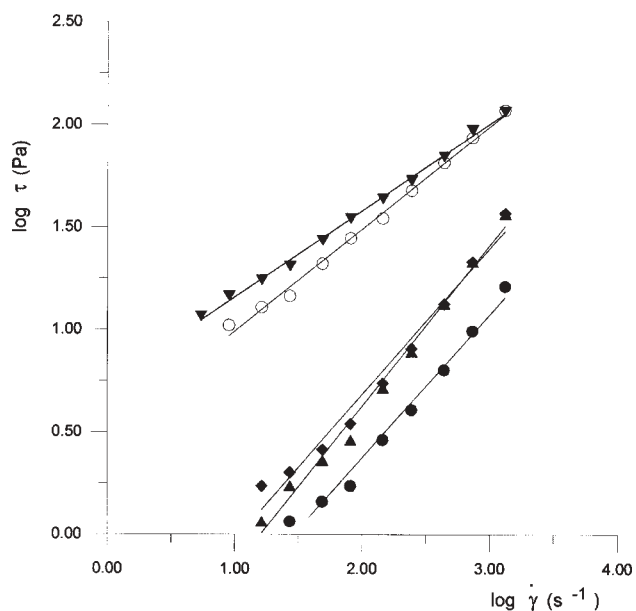


Fig. 3. Variația efortului de forfecare în funcție de gradientul vitezei de forfecare pentru soluții (c = 15 %, T = 60 °C), raport PAV/amidon:

♦ 3,00; ▲ 1,66; • 1,00; ▼ 0,60; ○ 0,33

În figura 4 se prezintă variația efortului de forfecare funcție de gradientul vitezei de forfecare pentru soluțiile PAV/amidon (raport gravimetric 3,00) la cele trei concentrații (10, 15, 20 %) și pe același domeniu de

temperatură. Efortul de forfecare crește cu creșterea concentrației soluțiilor și a vitezei de forfecare, variația fiind în toate cazurile liniară. Datele experimentale se aliniază după o serie de drepte relativ paralele sugerând faptul că, aceste soluții au o comportare reologică nenenewtoniană, aproximând bine modelul reologic al lui Ostwald de Waele numit și "legea puterii":

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

unde:

K reprezintă indicele de consistență;
n - indicele de curgere.

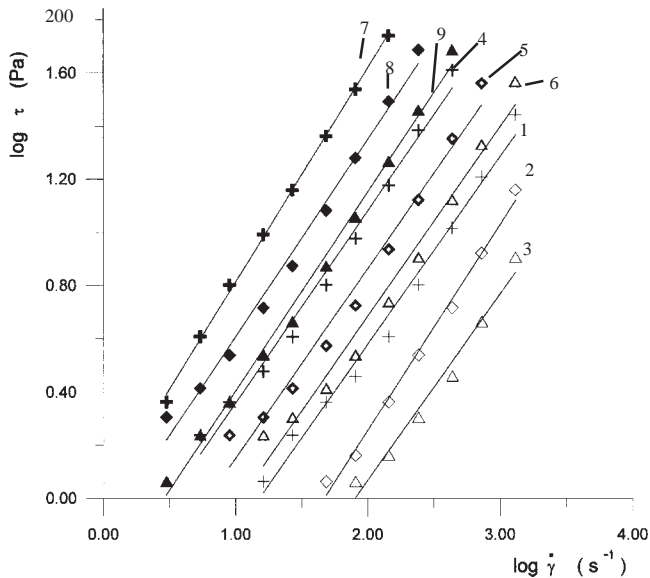


Fig. 4. Variația efortului de forfecare în funcție de gradientul vitezei de forfecare pentru soluții c = 10 %: + 20 °C, 40 °C, 60 °C; c = 15 %: + 20 °C, 40 °C, 60 °C; c = 20 %: 20 °C, 40 °C, 60 °C

Din analiza acestor grafice se mai observă că vâscozitatea soluțiilor este influențată puternic de raportul PAV/amidon. La rapoarte supraunitare, vâscozitatea aparentă este mai mică decât cea corespunzătoare

rapoartelor subunitare. Acest fapt sugerează că amidonul este polimerul ce conferă consistență ridicată soluțiilor, iar la temperaturi scăzute determină chiar gelefierea acestora. Modificarea vâscozității la rapoarte PAV/amidon subunitare a fost observată la toate concentrațiile și temperaturile de testare ale soluțiilor.

Din panta dreptelor reprezentând variația logaritmică a efortului de forfecare funcție de gradientul vitezei de forfecare al soluțiilor s-a calculat indicele de curgere care este o măsură a comportării reologice, iar din intersecția dreptelor cu axa y la valoare nulă a gradientului vitezei de forfecare s-a obținut indicele de consistență care este echivalentul vâscozității. Valorile indicelui de curgere și ale celui de consistență pentru cele trei concentrații ale soluțiilor sunt prezentate în tabelul 2. Indicele de consistență scade cu creșterea temperaturii și înregistrează valori mai ridicate în cazul soluțiilor concentrate. La rapoarte PAV/amidon subunitare indicele de consistență are valori mai mari (cu unul sau două ordine de mărime) decât în cazul rapoartelor supraunitare. Indicele de curgere, cel care caracterizează tipul de comportare reologică, are valori subunitare indiferent de tipul soluției. Valorile subunitare ne sugerează o comportare reologică nenenewtoniană de tip pseudoplastic, fapt confirmat și de scăderea vâscozității funcție de gradientul vitezei de forfecare.

Datorită faptului că vâscozitatea scade relativ liniar cu temperatura, se poate calcula, respectând o relație de tip Arrhenius, energia de activare a curgerii. Ecuația (3), permite printr-o reprezentare semilogaritmică (figurile 5, 6) obținerea energiei de activare a curgerii funcție de temperatură.

$$\eta = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

unde:

A reprezintă factorul preexponențial,
E_a - energia de activare a curgerii,
R - constanta universală a gazelor,
T - temperatura de testare .

Folosind același tip de relație se poate calcula și energia de activare a curgerii funcție de concentrație (fig. 7, 8).

Raport PAV/amidon	Concentrația soluțiilor (%)	Temperatura, °C					
		20		40		60	
		K	n	K	n	K	n
3,00	10	0,149	0,704	0,052	0,773	0,047	0,699
	15	0,435	0,722	0,274	0,714	0,183	0,712
	20	1,026	0,804	0,737	0,741	0,457	0,747
1,66	10	0,066	0,791	0,034	0,801	0,029	0,751
	15	0,381	0,702	0,119	0,848	0,115	0,785
	20	0,795	0,799	0,474	0,840	0,447	0,770
1,00	10	0,067	0,720	0,022	0,778	0,018	0,773
	15	0,188	0,777	0,137	0,732	0,096	0,697
	20	2,420	0,537	0,658	0,675	0,206	0,747
0,60	10	0,098	0,734	0,041	0,760	0,020	0,827
	15	9,970	0,359	5,248	0,445	5,449	0,423
	20	11,324	0,365	6,281	0,429	4,786	0,449
0,33	10	1,115	0,443	0,290	0,548	0,148	0,577
	15	8,798	0,412	4,340	0,487	3,127	0,499
	20	6,852	0,553	2,862	0,657	1,939	0,694

Tabelul 2
VARIATIA PROPRIETĂȚILOR REOLOGICE
FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ,
CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR ȘI RAPORTUL
PAV/AMIDON

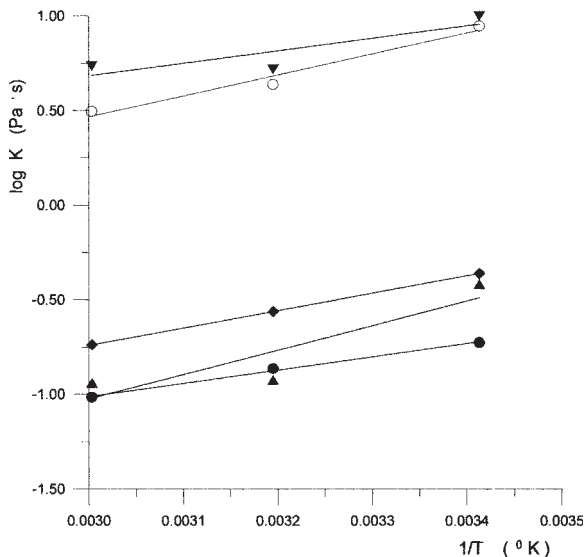


Fig. 5. Variația indicelui de consistență în funcție de temperatură în cazul soluțiilor $c=15\%$, raport PAV/amidon: ♦ 3,00; ▲ 1,66; ● 1,00; ▼ 0,60; ○ 0,33

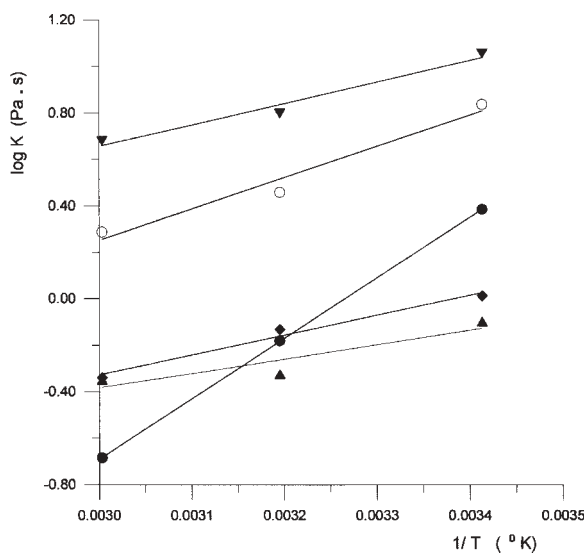


Fig. 6. Variația indicelui de consistență în funcție de temperatură în cazul soluțiilor $c=20\%$, raport PAV/amidon: ♦ 3,00; ▲ 1,66; ● 1,00; ▼ 0,60; ○ 0,33

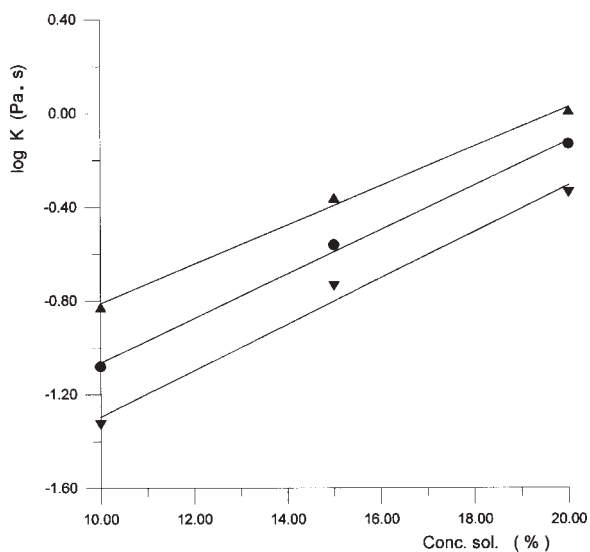


Fig. 7. Variația indicelui de consistență în funcție de concentrația soluțiilor cu raport PAV/amidon = ♦ 3,00; ▲ 20°C; ● 40°C; ▼ 0,60°C

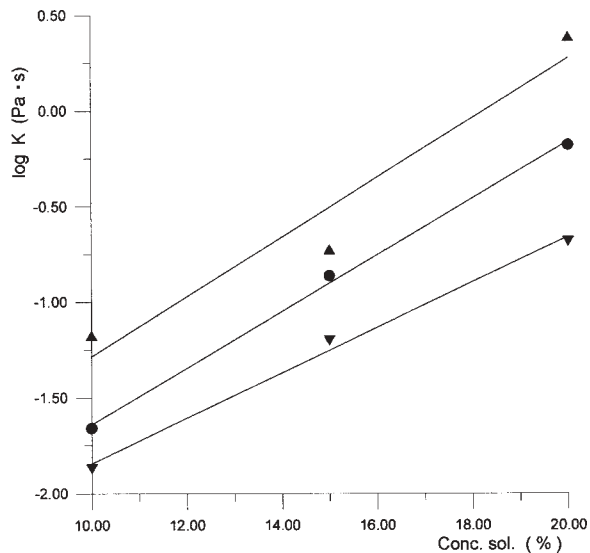


Fig. 8. Variația indicelui de consistență în funcție de concentrația soluțiilor cu raport PAV/amidon = 1,00: ▲ 20°C; ● 40°C; ▼ 0,60°C

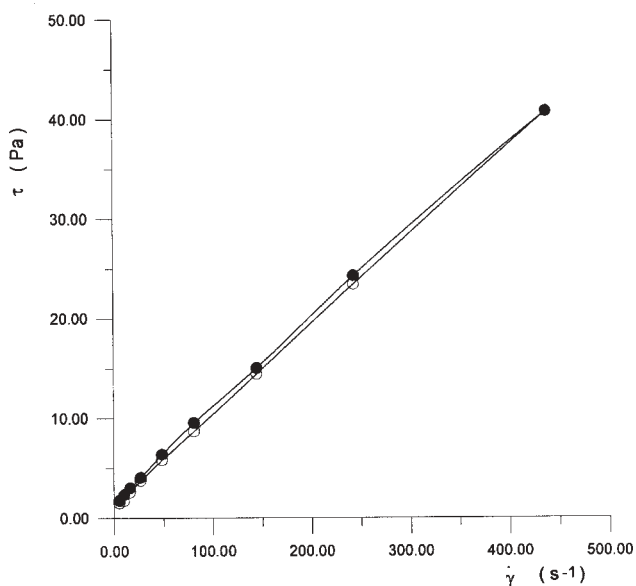


Fig. 9. Variația efortului de forfecare în funcție de viteza de forfecare în cazul soluțiilor $c = 15\%$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, raport PAV/amidon = 3,00: ● sens crescător; ○ sens descrescător.

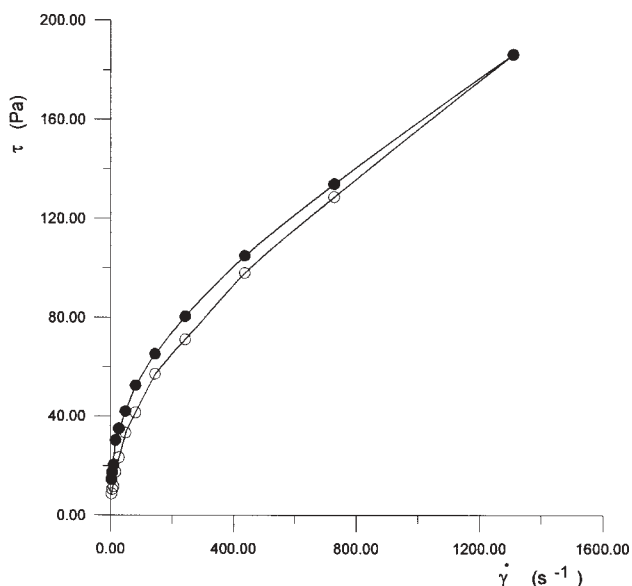


Fig. 10. Variația efortului de forfecare în funcție de viteza de forfecare în cazul soluțiilor $c = 15\%$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, raport PAV/amidon = 0,33: ● sens crescător; ○ sens descrescător

Tabelul 3
VARIATIJA ENERGIEI DE ACTIVARE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI CONCENTRAȚIE

Raport PAV/amidon	Concentrația soluției (%)	Energia de activare a curgerii pe intervalul de temperatură 20-60°C (kJ/mol)	Temperatura (°C)	Energia de activare a curgerii pe intervalul de concentrație 10-20 % (kJ/mol)
3,00	10	23,78	20	1,61
	15	17,53	40	2,21
	20	16,30	60	1,89
1,66	10	16,61	20	2,07
	15	24,80	40	2,20
	20	11,86	60	2,27
1,00	10	26,48	20	2,98
	15	13,57	40	2,83
	20	49,91	60	2,01
0,60	10	31,94	20	3,94
	15	12,53	40	3,04
	20	17,57	60	4,54
0,33	10	41,19	20	1,51
	15	21,11	40	1,90
	20	25,76	60	2,14

Datele obținute din cele două reprezentări grafice sunt prezentate în tabelul 3. Se poate observa că, energiile de activare ale curgerii funcție de temperatură au valori cuprinse în intervalul 11,86-49,91 kJ/mol, iar cele obținute în funcție de concentrație au valori cuprinse între 1,61 și 4,54 kJ/mol.

Efectuând experimentele în sens crescător și descrescător al gradientului de viteză pentru soluțiile cu rapoarte gravimetrice PAV/amidon de 3,00, respectiv 0,33 (fig. 9, 10) s-a constatat că, dreptele prezintă histerezis ceea ce sugerează o comportare reologică de tip tixotrop. Acest lucru se poate datora structurilor ce se pot forma prin interacțiuni între grupările OH de pe catenele celor doi polimeri și grupele OH din apa și glicerina prezentă în sistem.

Concluzii

Soluțiile apoase concentrate de PAV/amidon în prezența glicerinei (plastifiant) și a ureei, utilizate pentru obținerea de filme biodegradabile au comportare reologică nenewtoniană.

Indicele de consistență crește cu scăderea temperaturii și înregistrează valori mari în cazul soluțiilor concentrate. La rapoarte PAV/amidon subunitare indicele de consistență are valori mai mari decât în cazul rapoartelor supraunitare, determinând o creștere a vâscozității aparente a soluțiilor. Acest fapt sugerează că amidonul este polimerul ce conferă consistență ridicată soluțiilor, iar la temperaturi scăzute determină chiar gelefieria.

Indicele de curgere, cel care caracterizează tipul de comportare reologică, are valori subunitare indiferent de tipul soluției. Faptul că, valorile acestuia sunt subunitare

ne sugerează o comportare reologică nenewtoniană de tip pseudoplastic, lucru confirmat de scăderea vâscozității funcție de gradientul vitezei de forfecare.

Bibliografie

1. NOGATA, M., MACHIDA, W., SAKAI, W., TSUTSUMI, N., *Macromolecules*, **31**, 1998, p. 6450
2. THAYER, A. M., *Agricultural and Synthetic Polymers. Biodegradability and Utilization*, Glass J. E, Swift G. (eds), ACS Symposium Series 433, Washington DC, 1990
3. ALBERTSSON, A. C., LJUNQUIST, O., *Acta Polymerica*, **39**, 1988, p. 95
4. TUDORACHI, N., RUSU, M., *Materiale Plastice*, **33**, nr. 2, 2001, p. 74
5. BORYNIEC, S., CELUSARCZYK, C. Z., AKOWSKA, Z., STOBINSKA, H., *Polimery*, **6**, 2004, p.424
6. JIN, S., GONSALVES, K. E., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **76**, 1997, p. 15
7. TUDORACHI, N., *Materiale Plastice*, **41**, nr. 4, 2004, p. 245
8. DIMONIE, D., RADOVICI, C., ZAHARIA, C., VASILIEVICI, G., STOLERIU, A., *Materiale Plastice*, **43**, nr. 2, 2006, p. 132
9. FIGIEL, A., ZIĘBA, T., LESZCZYŃSKI, W., *Polimery*, **7/8**, 2004, p. 547
10. YOSHIIYUKI, N., *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, Richard D. G., (ed.), Hanser Publishers, Munich, 1994, p. 95
11. TUDOSE, Z. R., *Engineering of Physical Processes in Chemical Industry vol. I. Transfer Phenomena*, Romanian Academy Publishing House, 2000
12. TUDORACHI, N., CASCAVAL, N. C., RUSU, M., PRUTEANU, M., *Polymer Testing*, **19(7)**, 2000, p.785
13. TUDORACHI, N., RUSU, M., CASCAVAL, N. C., *Rev. Chim. (București)*, **51(6)**, 2000, p. 453
14. TUDORACHI, N., MUSTATA F., *Rev. Chim. (București)*, **52**, nr. 11, 2001, p. 656
15. TUDORACHI, N., MUSTATA F., *Materiale Plastice*, **39**, nr. 3, 2002, p. 172.

Intrat în redacție: 2.07.2007

