

# 淀粉/聚烯烃共混物的增容

侯 哲 于九皋\*

(天津大学理学院 天津 300072)

**摘 要** 详细综述了淀粉/聚烯烃共混物增容的多种方法和研究进展, 包括偶联剂增容、相容剂增容(反应型和非反应型增容剂)。介绍了多种增容方法的研究进展, 最后提出了改善淀粉/聚烯烃共混物增容性的几点设想。

**关键词** 淀粉 共混 增容 生物降解

## Recent Progress in the Compatibility of Starch/Polyolefin Blends

Hou Zhe, Yu Jiugao\*

(School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Polyolefins are widely used for packaging or agriculture items as they are easily produced, convenient, cheap, and long lasting in some properties. But they bring the growing problem of pollution for their resistance to biodegradation. However, the potential biodegradability of current starch/ polyolefin blends is not satisfying. So we must increase the content of starch in the blends. The compatibility between starch and polyolefin may be improved by coupling agent, compatibilizer (reactive or unreactive) and plasticizer. This paper introduces some progresses in the improving compatibility between starch and polyolefin, and proposes several methods to realize this aim.

**Key words** Starch, Blend, Compatibility, Biodegradation

合成材料从物理性能、透明度以及价格方面都是天然聚合物材料所不能够替代的。然而由其带来的污染问题也非常的严重, 全世界都正在考虑如何处理由这些塑料废物带来的污染。人们采用再生使用、焚烧和填埋来处理塑料垃圾, 但效果不是非常理想。因此, 人们更加关注降解塑料的研究工作。

如今已经出现了很多种生物降解塑料, 一类是由微生物生产的聚合物如 PHB 等, 一类是使用天然聚合物材料如淀粉等, 其中淀粉基生物降解塑料, 已经成为生物降解塑料中最为重要的成员。

利用淀粉与聚合物共混制备淀粉基生物降解塑料, 从原理上来说, 属于两种聚合物之间的共混行为, 而两种聚合物之间的相容性是关系到共混物性能的重要因素。由于淀粉中存在大量的羟基因此表现出很强的亲水性, 而聚烯烃不含亲水性基团, 表现为疏水性。这两种物质是不能相容的。提高淀粉与聚烯烃相容性, 成为研究淀粉基生物降解塑料的重要课题。

### 1 淀粉与聚烯烃的相容性

---

侯 哲 男, 30 岁, 博士生, 现从事淀粉共混材料的研究工作。联系人  
2002-11-11 收稿, 2003-04-27 修回

对于共混物的相容性,可以从以下几个方面考虑:溶解度参数、极性相近、结构相近、结晶能力相近。首先,从溶解度参数方面,两种物质的 $|d_1 - d_2|$ 越小越有利于相容,当 $|d_1 - d_2| > 0.5$ 时,聚合物之间就很难相容。淀粉的溶解度参数 $d_{\text{starch}} = 22.8(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{\frac{1}{2}}$ ;而聚烯烃中聚乙烯的溶解度参数 $d_{\text{PE}} = 16.2(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{\frac{1}{2}}$ , $|d_{\text{starch}} - d_{\text{PE}}| = 6.6(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{\frac{1}{2}}$ (以上数值为计算值),远远大于两相容的要求。从极性相近方面考虑,淀粉含有大量的亲水性羟基属于强极性,而聚烯烃是一种弱极性物质。两者之间极性的差异导致它们不能够互容形成均相体系。从结构和结晶能力方面,淀粉与聚烯烃也有很大的差异。因此上,淀粉与聚烯烃这两种物质是完全不能相容的。

对于相容性较差的聚合物之间的共混,往往会导致共混体系难以达到所要求的分散程度。即使借助外力(如机械力的剪切作用)使得两种聚合物实现均匀分散,也会在使用过程中出现分层现象,导致共混物性能不稳定和性能下降。解决这一问题的方法可以采取增容措施。通过增容处理起到两个方面的作用:一是使聚合物之间易于分散以得到宏观上均匀的共混产物;另一方面改善聚合物之间相界面的性能,增加相间的粘合力,从而使共混物具有长期稳定的优良性能。对于淀粉与聚烯烃共混体系,人们对其增容的方法进行了大量的研究工作。

## 2 共混增容的方法

在制备淀粉/聚烯烃共混物时采用的增容方法主要包括:偶联剂法、增容剂法(包括反应性增容剂和非反应型增容剂)。使用这些增容方法的目的就是提高淀粉在聚烯烃中的分散性和淀粉与聚烯烃的界面粘结能力。

### 2.1 偶联剂法

偶联剂是一种表面处理剂,主要用于无机材料和有机材料的混合体系中。偶联剂种类很多,包括硅烷类、钛酸酯、磷酸酯类、硼酸酯类以及铝酸酯类等,一般说来,偶联剂分子两端的官能团能够分别与无机填料和聚合物进行反应,但因填料种类不同,其偶联效果也有差别。这些偶联剂一般是一些分子量较大的有机化合物,其分子结构特征表现为一端为与聚合物能良好亲和的非极性基团,另一端为与无机填充材料有亲和力的极性基团,具有明显的两亲性。通过一端与填料发生作用,而另一端与聚合物作用,使填料与聚合物之间形成某种连接,因而起到了提高填充材料与聚合物之间界面粘结作用。

应用偶联剂对淀粉颗粒表面进行处理制备淀粉/聚烯烃共混物即应用了这一原理。例如 Griffin 发明的方法<sup>[1]</sup>,使用硅氧烷与淀粉和水的悬浮溶液混合,溶液在 80°C 下喷雾干燥,得到的粉末与聚乙烯共混制成母料,该母料可以与聚乙烯共混进行吹塑薄膜的生产。淀粉含量为 7%~20%。其中为了提高共混物之间的相容性,玉米淀粉通过硅烷偶联剂处理,提高了淀粉颗粒与基质树脂(聚乙烯等)之间界面的粘结作用,使淀粉与聚乙烯共混物的性能得以提高。此后,又出现了很多使用偶联剂处理淀粉的实例,包括使用铝酸酯<sup>[2]</sup>、DL 偶联剂<sup>[3]</sup>等。

然而,使用偶联剂处理作用非常有限,该处理方法只是对淀粉颗粒的表面进行处理。淀粉/聚烯烃共混物的分散相形态为单相连续结构,聚烯烃作为连续相,淀粉作为分散相,淀粉以颗粒状分散于聚烯烃的连续相之中,颗粒内部并不包含有聚烯烃的成分。对于单向连续的复相共混物,对共混物性能有重大影响的因素有两个:其一,为各个组分界面之间的结合力;其二是分

散相颗粒的大小与形状。通过偶联剂的作用, 增加组分界面之间的粘合力有利于增加共混物的性能。而偶联剂对于淀粉颗粒的大小和形状没有影响, 因此还要对淀粉进一步处理, 减小颗粒的尺寸。这就无疑会提高工艺的复杂性和产品的制造成本。

从力学强度考虑, 以球状颗粒形式存在于聚烯烃中的淀粉颗粒是应力集中剂, 根据 Griffith 理论,  $s_B = \left( \frac{2gF}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}}$  其中,  $g$  是材料单位面积的表面能,  $E$  为杨氏模量;  $a$  为垂直于应力方向的裂纹长度之半,  $s_B$  为断裂强度。由于淀粉作为应力的集中点, 裂纹的发生主要在淀粉颗粒位置, 淀粉的颗粒大小对共混物的断裂强度有很大的影响, 淀粉颗粒越小则  $a$  越小, 有利于提高强度<sup>[3]</sup>; 而淀粉含量的增加, 会使裂纹的数量增多, 导致断裂强度降低。因此, 当淀粉添加量增加时制品的物理机械性能会下降的很快, 最终造成制品中淀粉含量低。所以使用偶联剂对淀粉进行处理, 没有解决淀粉对基质树脂物理性能的破坏。

## 2.2 相容剂法

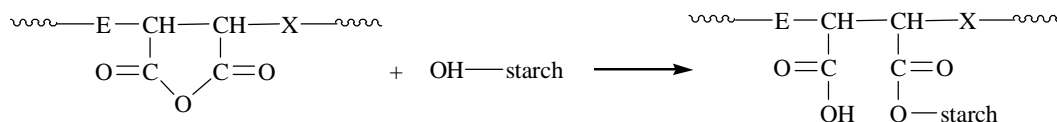
相容剂是指一种能够使不相容的两种聚合物组分相互结合在一起, 从而形成相容共混体系的一类化合物。其作用原理为: (1) 相容剂加入后, 存在于两个界面之间, 使两相的界面增大; (2) 相容剂具有长分子链, 防止分散相的凝聚; (3) 降低界面能。

对于淀粉和合成聚合物聚烯烃来说, 由于它们是非相容的两个组分, 因此在共混物两相之间存在着明显的相界面, 而且其相界面小。相容剂加入后, 存在于两个界面之间, 能够有效地提高两相之间的接触面。同时相容剂的加入能够有效地降低两相界面间的表面张力。相容剂分为反应型和非反应型两种, 在淀粉/聚烯烃的共混增容处理中这两种增容方法都得到应用。

**2.2.1 反应型相容剂** 反应型相容剂一般都伴随着化学反应。通过在每一聚合物上引入一种可起反应的官能团来改善互不相容聚合物的相容性。它与非反应型增容剂有很大的不同, 它与共混的聚合物组分之间形成了新的化学键, 所以也被称为化学增容。反应型增容剂主要是一些含有可与共混组分起化学反应的官能团的共聚物, 它们特别适用于那些相容性很差且带有易反应官能团的聚合物之间共混的增容。反应增容的方法包括: (1) 外加反应型增容剂与共混物组分反应而增容; (2) 将共混聚合物组分官能化, 并凭借相互反应而增容。在淀粉/聚烯烃共混体系中, 这两种反应性增容方法都有所应用。

含羧基的聚烯烃常被用作非极性的聚烯烃与极性聚合物之间的相容剂, 其中, 马来酸酐/聚烯烃共聚物在淀粉/聚烯烃的共混增容处理中被广泛应用。马来酸酐/聚烯烃共聚物可以通过挤出接枝共聚的方法得到<sup>[4]</sup>。采用反应挤出方法进行接枝共聚物的制备时, 马来酸酐含量的增加有利于提高取代度<sup>[5]</sup>。

Chandra 等<sup>[6]</sup>使用马来酸酐与聚乙烯发生接枝共聚反应提高了合成聚合物与淀粉的相容性。通过红外光谱可以观察到, 使用该接枝共聚物可以在淀粉/聚乙烯共混物的界面内发生化学反应增容<sup>[7]</sup>的反应的过程为:



实验表明使用含有马来酸酐官能团的合成聚合物(5%左右)对淀粉/合成聚合物共混体系进行

反应型增容, 淀粉/HDPE 和淀粉/LDPE 共混体系有更好的延展性; 而淀粉/EVA 共混体系具有类似于橡胶的性能, 不使用增容剂的样品比使用增容剂的样品共混物机械性能低 40%~60%<sup>[8]</sup>。表 1 为工业玉米淀粉与聚烯烃共混物的机械性能, 分别对含有酸酐官能团和不含有酸酐官能团的两种共混物的性能进行了对比。

表 1 工业玉米淀粉与聚烯烃共混物的机械性能  
Tab.1 The machinical performance of corn starch/polyolefin blended

样品	拉伸强度/MPa		伸长率/%		挠曲强度/MPa	
	含有马来酸酐基团	不含有马来酸酐基团	含有马来酸酐基团	不含有马来酸酐基团	含有马来酸酐基团	不含有马来酸酐基团
淀粉/EVA	6.95 (0.7)	2.5 (0.23)	13.4 (3.6)	9.43 (2.65)	-	-
淀粉/LDPE	13.7 (0.77)	6.9 (0.56)	4.28 (0.66)	3.01 (0.75)	22 (0.42)	12.9 (1.03)
淀粉/HDPE	22.2 (0.6)	9.95 (1.4)	4.79 (0.65)	3.22 (1.00)	42.4 (1.44)	16.4 (0.25)

表中列出的数据为多次测量的平均值; “-”为未进行检测; 括号内为标准偏差

通过 DSC、动态机械性能分析(DMA)、SEM、TEM、光学显微镜(OM)对使用马来酸酐化合成聚合物作为相容剂的淀粉/聚烯烃共混物进行研究, 发现使用马来酸酐化的聚烯烃与淀粉进行双螺杆挤出加工能够使淀粉颗粒溶解, 同时颗粒减小。通过 DMA 的检测发现共混物具有两个分别为聚烯烃和淀粉的玻璃态转化温度。

共混物中马来酸酐基团含量的增加能够提高淀粉在聚乙烯基质中的分散能力<sup>[9]</sup>。Sailaja 等将马来酸酐接枝聚乙烯作相容剂的淀粉/LLDPE(或 HDPE)共混物中的淀粉分别采用塑化淀粉和普通的干燥淀粉, 结果发现塑化淀粉的性能优于干燥淀粉<sup>[10,11]</sup>。Tudorachi 等对马来酸酐接枝聚乙烯作为相容剂的淀粉/聚乙烯共混物的生物降解行为进行了研究<sup>[12]</sup>。

在淀粉/聚苯乙烯共混材料中也可以将马来酸酐作为相容剂使用<sup>[13]</sup>。以淀粉/聚苯乙烯共混物制备发泡材料时, 如以水作为发泡剂, 加入马来酸酐能够有效提高淀粉与聚苯乙烯基质的相容性。

采用丙烯酸接枝合成聚合物也可以作为淀粉/聚烯烃共混体系的相容剂。采用丙烯酸接枝 LLDPE 可以作为淀粉/LLDPE 共混物的相容剂<sup>[14]</sup>。

使用马来酸酐、甲基丙烯酸酐、马来酰亚胺作为反应型相容剂, 丙烯酸或甲基丙烯酸可以作为酸式引发剂, 同时加入自由基引发剂。通过与淀粉/聚乙烯(聚丙烯、聚苯乙烯)共混物一起进行挤出加工, 使相容剂分别与淀粉和聚乙烯(聚丙烯、聚苯乙烯)发生反应, 就地产生反应型增容剂, 也可以起到增容效果。

对淀粉进行接枝化处理也是提高淀粉与聚烯烃相容性的有效方法。如淀粉接枝聚甲基丙烯酸、淀粉接枝聚丙烯酸甲酯以及淀粉接枝聚苯乙烯等接枝共聚物都可以作为淀粉/聚烯烃共混体系的增容剂使用。于九皋等<sup>[15]</sup>采用天然淀粉与聚乙烯挤出过程中加入十一烯酸和引发剂, 引发天然淀粉与十一烯酸的接枝共聚反应的方法改变淀粉表面的亲水性质, 提高了天然淀粉在聚乙烯的相容性。

使用低分子反应型增容剂对淀粉进行处理, 也可以起到增加淀粉与聚烯烃的相容性的作用。Thakore 等<sup>[16]</sup>使用邻苯二甲酐对淀粉进行处理, 生成淀粉邻苯二甲酸酯, 该物质呈现高结晶并具有明显的熔点, 其与聚烯烃的共混物具有良好的机械性能和生物降解性能。Acaranta 等<sup>[17]</sup>使

用冰醋酸对木薯淀粉进行处理,并将冰醋酸处理后的淀粉作为增容剂加入到淀粉与聚乙烯的共混物中,提高了淀粉在聚乙烯中的相容性,共混物的机械性能较好。同时由于加入淀粉,膜制品的吸水性有所提高。

2.2.2 非反应型相容剂 非反应型增容剂一般为接枝型共聚物或嵌段型共聚物,它们的结构中同时含有共混组分 A 及 B 相同的聚合物链结构,在共混组分界面处起到消除界面张力、加强界面粘结的作用。其结构为 A-b-B(嵌段共聚物)或 A-g-B(接枝共聚物)。在淀粉/聚烯烃的共混物中可以是淀粉的接枝共聚物,也可以是聚烯烃的接枝共聚物。

乙烯-丙烯酸共聚物是一类比较常用的淀粉/聚烯烃共混相容剂。使用乙烯-丙烯酸共聚物作为淀粉/聚乙烯体系的相容剂可有效提高共混物的机械性能和降解性能,包括生物降解性能和低温热氧化降解性能<sup>[18]</sup>。同时也可以直接使用淀粉与乙烯-丙烯酸共聚物共混生产生物降解塑料,然而由于乙烯-丙烯酸共聚物价格非常高,而且该共混材料生产的膜制品物理机械性能较差,造成该生物降解塑料不能够被推广使用。

Jane 等<sup>[19]</sup>使用高分子量的氧化聚乙烯(OPE)成功地提高了聚乙烯和淀粉之间的共混效果,OPE 与淀粉的质量比为 0.3~0.5。这是由于淀粉与 OPE 在加工过程中,淀粉表面的羟基与 OPE 的羰基和羧基形成了氢键的结果。

Zuchowska 等<sup>[20]</sup>对聚乙烯、聚丙烯与淀粉共混时,对相容剂单硬脂醇甘油醚或环氧橡胶作用情况进行了研究,发现对于甘油塑化淀粉与聚乙烯共混体系,单硬脂酸甘油酯和单硬脂醇甘油醚是最好的小分子相容剂。对于甘油塑化淀粉与聚乙烯的共混体系,环氧化天然或合成橡胶是非常好的相容剂。使用其它含有环氧官能团树脂作为相容剂的情况,如使用 poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)对低密度聚乙烯/塑化淀粉共混体系有很好的增容效果<sup>[21]</sup>。

于九皋等<sup>[22]</sup>使用聚合物胶乳、淀粉接枝共聚物和变性淀粉作为相容剂,对共混物的力学性能和生物降解性能进行了研究,结果表明使用聚合物胶乳(乙烯-醋酸乙烯-丙烯酸丁酯共聚胶乳、苯乙烯-丙烯酸共聚胶乳、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚胶乳)、淀粉接枝共聚物(淀粉接枝丙烯酸丁酯、淀粉接枝丙烯酸乙酯、淀粉接枝甲基丙烯酸甲酯丙烯腈共聚物、淀粉接枝丙烯酸和淀粉接枝丙烯酸丙烯酰胺共聚物)和变性淀粉均能有效提高淀粉与聚烯烃相容性。他们<sup>[23]</sup>还对淀粉接枝丙烯酸乙酯在淀粉/聚乙烯共混体系中的增容性进行了研究,提出了一种通过挤出直接生成淀粉接枝共聚物的方法,对该共聚物进行了结构指认,并对共混物进行了一系列的性能检测,结果表明通过该法制备的接枝共聚物能够有效提高共混物的机械性能,起到增容作用。

Krishna 等<sup>[24]</sup>研究了植物油对淀粉/聚乙烯共混物的增容效果,结果表明植物油类不仅能够作为相容剂提高薄膜制品的质量,同时还有加速生物降解的作用。

Graaf 等<sup>[25]</sup>使用聚苯乙烯接枝淀粉共聚物作为淀粉/聚苯乙烯的相容剂,能够提高共混体系的相容性,同时机械性能得以提高。

Videau 等<sup>[26]</sup>使用环糊精作为淀粉与合成聚合物共混体系的相容剂,结果发现环糊精能够有效提高共混物的机械性能。而且不论是 $\alpha$ -环糊精还是 $\beta$ -环糊精都有很好的效果。

### 3 结语

各种增容方法的使用,都是为了提高淀粉/聚烯烃共混物的性能,以利于共混物的应用。同

时有效的增容方法可以提高共混物中淀粉的含量,提高共混物的降解性能。然而,在各种能够提高共混物性能的增容方法中可以应用于实际的并不是很多。许多方法都很难在工业中应用。例如一些淀粉的接枝改性技术,成本较高,后处理复杂,工业化成本也较高。无论偶联剂法或相容剂法,淀粉含量都不会很高。如在偶联剂法增容的实例中,Griffin 的硅氧烷偶联处理,淀粉在制品中的含量为 6%~16%,一般为 10%,因为当制品中淀粉含量大于 10%时,制品的机械性能就不能满足使用的要求;相容剂增容,淀粉含量有了一定程度的提高,如使用乙烯-丙烯酸共聚物作为相容剂,制品淀粉含量可以达到 25%。在高于 25%的情况下,制品的机械性能就很差。然而,通过理论计算和实验数据表明,要使淀粉/聚烯烃共混物中的淀粉达到完全的降解,其淀粉的体积含量要在 30%以上<sup>[27]</sup>,淀粉含量越高降解越快,淀粉含量较低影响了共混物的降解能力。同时,如果将这些淀粉/聚烯烃共混物制成薄膜,其透明性及热封性较差,薄膜的厚度较厚。这两个实例是已经工业化的淀粉增容方法的典型实例。其它的方法,也由于多种原因,工业化的难度很大,因此并未形成工业化的规模。

使用反应型增容剂聚烯烃马来酸酐的接枝共聚物,这些共聚物需要在熔融态进行混合得到,如采取双螺杆反应挤出。由于该反应属于自由基引发剂引发的反应,因此反应条件的控制比较严格,工艺条件不好掌握,反应的影响因素较多,工业化有一定的难度。而淀粉类接枝共聚物需要在溶液中反应得到,工艺复杂,成本高,更是不可取。产生的废液以及共聚物的后处理都非常复杂。

总之,对于淀粉/聚烯烃共混物的增容方法,虽然已经有了很多的实验进展,然而相对于工业化的要求还有很大的差距。迄今为止,对于低成本、高生物降解能力、满足使用要求、符合工业化要求的淀粉/聚烯烃共混物的增容方法还有待研究。在已有的研究中,淀粉类的接枝共聚物一般需要通过溶液反应制备,虽然具有较好的增容效果却由于成本较高不易于工业应用。如果应用脂肪酸或脂肪酸酐类化合物作为增容剂,在一定的引发剂作用下,与淀粉一起通过使用双螺杆挤出机进行反应式挤出混炼。挤出的产物为具有同时含有长链烷烃结构和淀粉亲水性结构的嵌段或接枝共聚物,通过在淀粉/聚烯烃共混物中加入该增容剂,使两种物质发生反应性共混,提高共混物的相容性,使该材料各项性能得以提高。

#### 参考文献

- [1] G J L Griffin. USP: 4,021,388, 1977.
- [2] 戴李宗, 周善康 等. 厦门大学学报(自然科学版), 2000, 39(3): 358~364.
- [3] 于九皋, 高建平, 林 通. 化工进展, 1997, (3): 25~29.
- [4] D Y Lee, S N Kim, W C Lee et al. KP: 20000006774, 2000.
- [5] R A Dionisi, M A Villar, M D Failla. Division of Polymer Chemistry, 1998, 39(2): 134~135.
- [6] R Chandra, R Rustgi. Polymer Degradation and Stability, 1997, 56: 185~202.
- [7] I S Yoo, Y T Lee, J S Yoon et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(4): 767~776.
- [8] R Mani, M Bhattachary. Eur. Polym. J., 1998, 34(10): 1467~1475.
- [9] D Bikiaris, C Panayiotou. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70(8): 1503~1521.
- [10] R R N Sailaja, M Chanda. J. Polym. Mater., 2000, 17(2): 165~176.
- [11] R R N Sailaja, M Chanda. J. Appl. Polym. Sci., 2001, 80(6): 863~872.
- [12] N Tudorachi, M Rusu. Materiale Plastice, 2001, 38(2): 74~82.
- [13] J Pallay, P Kelemen, H Berghmans et al. Macromol Mater. Eng., 2000, 275: 18~25.
- [14] 李 晓, 袁惠根, 唐舜英 等. 中国塑料, 1999, 13(12): 54~57.
- [15] 于九皋, 李新蕊. 天津大学学报, 1997, 30(2): 240~244.

- [16] I M Thakore, S Desai, B D Sarawade et al. Eur. Polym. J., 2001, 37: 151~160.
- [17] O Acaranta, G E Oku. Carbohydrate Polymer, 1997, 34: 403~405.
- [18] D Bikiaris, J Prinos, C Panayiotou. Polymer Degradation and Stability, 1997, 57(3): 313~324.
- [19] J L Jane, W A Schwabacher, S N Ramrattan et al. USP: 5115000, 1992.
- [20] D Zuchowska, K Steller, M Wanda. Polymer Degradation And Stability, 1998, 60: 471~480.
- [21] R R N Sailaja, A P Reddy, M Chanda. Polymer International, 2001, 50(12): 1352~1359.
- [22] 于九皋, 田汝川. 现代塑料加工与应用, 1994, 62: 23~26.
- [23] 于九皋, 李新蕊. 应用化学, 1997, 14(3): 12~15.
- [24] P K Sastry, D Satyanarayana, D V M Rao. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70(11), 2251~2257.
- [25] R A De Graaf, L P B M Janssen. Polym. Eng. Sci., 2001, 41(3): 584~594.
- [26] D Videau. USP:5,696,186, 1997.
- [27] R P Wool, D.Raghavan, G C Wagner et al. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 77: 1643~1657.