

NAPEŁNIACZE WSPOMAGAJĄCE PROCES FOTO-BIO-DEGRADACJI MEDYCZNYCH ODPADÓW POLIMEROWYCH

ANNA SOB CZYK-GUZENDA ^{1*}, MARIUSZ KACZMAREK ²,
JUSTYNA GRZYWACZ ¹, HIERONIM SZYMANOWSKI ¹,
MACIEJ GAZICKI-LIPMAN ¹, BOGUSŁAW WOŹNIAK ³

¹POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ, POLSKA

²ŁÓDZKA AGENCJA ROZWOJU REGIONALNEGO,
UL. TUWIMA 22/26, 90-002 ŁÓDŹ, POLSKA

³INSTYTUT PRZEMYSŁU SKÓRZANEGO,
UL. ZGIERSKA 73, 91-462 ŁÓDŹ, POLSKA

*MAILTO: ANNA.SOB CZYK-GUZENDA@P.LODZ.PL

Streszczenie

W niniejszej pracy został omówiony sposób plazmo-chemicznej modyfikacji wypełniaczy do foto-bio-degradowalnych materiałów kompozytowych. W tych materiałach polimer syntetyczny będzie stanowił matrycę, natomiast wypełniaczami będą polimer naturalny (skrobia) oraz ditlenek tytanu (TiO₂), które mają za zadanie znacznie przyspieszyć proces degradacji matrycy. Ponadto założono, że w okresie użytkowania taki kompozyt będzie wykazywał właściwości fotokatalityczne wzbudzone światłem z zakresu UV-B. W pracy został opisany wpływ modyfikacji powierzchniowej wypełniaczy na ich właściwości fizyko-chemiczne. Do oceny wilżalności skrobi wykorzystano zjawisko kapilarnego wniesienia wody. W celu określenia zmian stopnia usieciowienia została wykonana analiza spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).

Słowa kluczowe: metoda RF PECVD, modyfikacja powierzchniowa wypełniaczy, fotodegradacja, biodegradacja, materiały kompozytowe
Inżynieria Biomateriałów, 116-117, (2012), 62-65

Wprowadzenie

W Polsce w porównaniu do najbardziej rozwiniętych krajów UE, odsetek recyklingu odpadów komunalnych, a także zakres ich selektywnej zbiórki jest zdecydowanie niewystarczający. Unia Europejska wymusza na Polsce podjęcie starań w celu poprawy gospodarki odpadami komunalnymi poprzez: rozwój efektywnego systemu selektywnej zbiórki i segregacji odpadów, zwiększenie ilości recyklingu i realizacji wymogów prawnych dotyczących produkcji i stosowania opakowań podlegających biorozkładowi, co umożliwi ich szybką neutralizację.

Identyczna sytuacja ma miejsce w gospodarowaniu odpadami medycznymi. Często odpady medyczne bez odpowiedniego zabezpieczenia trafiają na wysypiska odpadów komunalnych lub spalane są w kotłowniach szpitalnych. Problematyka prawidłowego usuwania i unieszkodliwiania odpadów medycznych stanowi aktualnie jeden z istotnych problemów dostrzeganych przez służby sanitarno-epidemiologiczne i ochrony środowiska [1].

Polimery pod wpływem takich czynników jak: ciepło, woda, promieniowanie słoneczne, naprężenia, tlenki siarki i azotu, tlen, metale, mikroorganizmy ulegają samodegradacji, ale ten proces w wyniku stosowania stabilizatorów jest bardzo długi, co skutkuje rozkładem sięgającym setek

FILLERS ENHANCING PHOTO-BIO-DEGRADATION OF MEDICAL POLYMER WASTES

ANNA SOB CZYK-GUZENDA ^{1*}, MARIUSZ KACZMAREK ²,
USTYNA GRZYWACZ ¹, HIERONIM SZYMANOWSKI ¹,
MACIEJ GAZICKI-LIPMAN ¹, BOGUSŁAW WOŹNIAK ³

¹ TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 1/15 STEFANOWSKIEGO STR., 90-924 LODZ, POLAND

² REGIONAL DEVELOPMENT AGENCY IN LODZ,
22/26 TUWIMA STR., 90-002 LODZ, POLAND

³ LEATHER INDUSTRY INSTITUTE,
73 ZGIERSKA STR., 91-462 LODZ, POLAND

*MAILTO: ANNA.SOB CZYK-GUZENDA@P.LODZ.PL

Abstract

A method of plasma chemical modification of fillers for photo-bio-degradable composite materials is described. In these materials, a synthetic polymer constitutes a matrix, with the fillers being natural polymer (starch) and titanium dioxide (TiO₂), both aimed at a substantial quickening of the matrix degradation process. It has been assumed that such a composite will exhibit photocatalytic properties, stirred by the irradiation with the UV-B light. In this work, the effect of surface modification of the filler on its physical and chemical properties is described. For the determination of starch wettability, the effect of water capillary elevation was used. An assessment of the degree of cross-linking was made on the basis of the Fourier transform infrared (FTIR) absorption analysis.

Keywords: RF PECVD method, surface modification of fillers, photodegradation, biodegradation, composite materials

[Engineering of Biomaterials, 116-117, (2012), 62-65]

Introduction

Compared to the most developed EU countries, the extent of the selective collection of communal wastes and the percentage of their recycling in Poland is definitely not sufficient. The European Union coerces efforts aimed at the improvement of communal waste management through: a development of an effective system of selective waste collection and segregation, an increase of recycling percentage and a reinforcement of legal requirements concerning manufacture and use of biodegradable packaging materials allowing their quick neutralization.

Similar situation concerns a management of medical wastes. Too often, medical wastes are either directed to communal waste depositories without any protection or they are burned in hospital heating appliances. The question of appropriate removal and neutralization of medical wastes constitutes nowadays one of the serious problems of country's sanitary and medical services as well as authorities responsible for environmental issues [1]. Under the effect of such factors as heat, water, sun radiation, stress, sulphur and nitrogen oxides, oxygen, metals, microorganisms, polymers undergo spontaneous degradation but, due to the use of stabilizing additives, the process is very slow and it results in centuries long decomposition. The synthetic biodegradable polymers are, on the other hand, very expensive [2].

This is a reason why one of the preferred directions of research and development is comprised of combining two

lat. Z kolei syntetyczne biodegradowalne polimery są nadal bardzo drogie [2].

Dlatego też jednym z rozwijanych kierunków badań jest łączenie dwóch typów polimerów polimeru syntetycznego (trudno ulegającego biodegradacji) z polimerami biodegradowalnymi (łatwo ulegającym temu procesowi). Obecnie rozwijane technologie najczęściej dotyczą wykorzystania skrobi i celulozy oraz polilaktydu [3]. Obecność biodegradowalnego napełniacza który szybko ulega procesowi biodegradacji prowadzi do zmniejszenia spoistości materiału, co prowadzi do osłabienia i rozdrobnienia całego materiału. Niestety ten sposób wytwarzania napotyka pewne trudności. Polimery naturalne posiadają ugrupowania silnie polarne, co prowadzi do problemów w mieszalności z polimerami tradycyjnymi, które posiadają ugrupowania niepolarne. Objawia się to niedostatecznym zwilżaniem polimeru naturalnego przez ciekły polimer syntetyczny w procesie wytwarzania kompozytu. Prowadzi to do aglomeracji ziaren polimeru naturalnego co ma ogromny negatywny wpływ na właściwości mechaniczne otrzymanego kompozytu [4].

Kolejną próbą rozwiązania problemu degradacji polimerów, opisywanym coraz częściej w najnowszej literaturze jest tworzenie materiałów kompozytowych na bazie polimeru syntetycznego z ditlenkiem tytanu (TiO_2) [5]. TiO_2 znajduje szerokie zastosowanie ze względu na swoją unikatową aktywność fotokatalityczną [6]. Niestety podczas wytwarzania kompozytów z zastosowaniem TiO_2 obserwuje się podobne zjawisko aglomeracji fotoaktywnego napełniacza. Powstające aglomeraty mogą mieć rozmiary kilkunastu mikrometrów. Spowodowane jest to znaczną różnicą w wielkości energii powierzchniowej napełniacza w matrycy węglowej [5].

W niniejszej pracy omówiono modyfikację napełniaczy takich jak skrobia oraz TiO_2 z wykorzystaniem techniki RF PECVD (radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition). Modyfikacja ta ma na celu zmianę energii powierzchniowej ziaren napełniacza, w szczególności zaś zmianę składników polarnego i despersyjnego tej energii. W późniejszym etapie badań zmodyfikowane napełniacze zostaną wykorzystane do wytworzenia mieszanek z polimerami syntetycznymi takimi jak polichlorek winylu czy polistyren, które mają w trakcie użytkowania wykazywać właściwości samoczyszczące, a po upływie tego czasu mają ulegać szybszej degradacji niż sam polimer stanowiący matrycę.

Materiały i metody

Jednym z zastosowanych napełniaczy jest skrobia ziemniaczana Superior Standard wytwarzana przez Zakłady Przemysłu Ziemniaczanego w Pile ZETPEZET o wielkości ziarna od 5÷12 nm. Drugim jest komercyjny proszek ditlenku tytanu o nazwie handlowej Aeroxide P25 wyprodukowany przez firmę Evonik Degussa GmbH o średniej wielkości ziarna 21nm .

Proces modyfikacji był przeprowadzany w obrotowym reaktorze RF PECVD przedstawionym na RYSUNKU 1. W skład niniejszej aparatury wchodzi następujące układy: obrotowa komora reaktora w.c.z., układ zasilania polem elektrycznym w.c.z., układ zasilający reaktor w gaz roboczy, układ próżniowy wraz z systemem rejestracji ciśnienia.

Jako gaz roboczy został wykorzystany metan, którego przepływ był zmieniany w zakresie od 2÷10scm. Ciśnienie wyjściowe przed modyfikacją (bez gazu) wynosiło 0.15Torr. Moc wyładowania jarzeniowego była zmieniana w zakresie od 10÷100W. Optymalny czas trwania procesu modyfikacji został ustalony na poziomie 2 minut.

Do oceny zwilżalności skrobi wykorzystano zjawisko kapilarnego wniesienia wody. W tym celu użyta zo-

types of polymers: a synthetic polymer (difficult to degrade) and a biodegradable polymer (easy to degrade). As far as the latter material is concerned, the technologies developed contemporarily make use of such polymers as starch, cellulose and polylactide [3]. The presence of a biodegradable filler, which decomposes relatively quickly, results in a loss of material's density, and, consequently, it leads to its disintegration. This process certainly accelerates a degradation of the matrix synthetic polymer as well.

Unfortunately, there are certain issues of complicatedness regarding a realization of the above idea. Natural polymers contain strong polar moieties, which results in difficulties with their mixability with synthetic polymers, usually built of non-polar constituents. Low mixability is due to the insufficient wetting of the filler particles with the melt of synthetic polymer during the manufacture of a composite material, and it leads to filler particle agglomeration thus substantially worsening the composite's mechanical properties [4].

Another attempt to address the question of polymer quickened degradation, found in the latest literature, comprises designing composite materials with synthetic polymer as matrix and titanium dioxide (TiO_2) as a filler [5]. Due to its unique photocatalytic properties, the presence of TiO_2 in the material should enhance the process of its photodegradation [6]. Unfortunately, the manufacture process of such composites encounters the same difficulties comprising agglomeration of the photoactive filler. Due to substantial differences in surface energy of filler particles in the carbon matrix [5], the resulting agglomerates may have dimensions as large as several micrometers.

In the present work, a surface modification of such particulate fillers as starch and TiO_2 with the help of radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique is described. The modification is aimed at a substantial change of the filler's surface energy, and of the polar and dispersive components of this energy, in particular. At subsequent stages of the research, such surface modified fillers will be used to form blends with such synthetic polymers as poly(vinyl chloride) and polystyrene. Composite materials, produced in this way, are supposed to exhibit self-cleaning properties and following their designed performance period, they should rapidly decompose.

Materials and methods

One of the fillers used in this work is potato starch Superior Standard, manufactured by ZETPEZET company in Piła, of grain size in the range of from 5÷12 μm . The other one is Aeroxide P25 commercial titanium dioxide powder of an average grain size of 21nm, produced by Evonik Degussa GmbH.

The filler surface modification process was carried out in a PE CVD tumbler reactor, presented in FIGURE 1. The elements of this reactor comprise: rotating reactor chamber, RF field supply system, gas supply system and vacuum system equipped with pressure control and recording. Methane was used as working gas, with its flow rate varying between 2 and 10scm. The background pressure was 0.15Torr and the RF power was varied in the range of 10÷100 Watt. The optimum modification time of 2 minutes was selected.

Capillary elevation of water was used to assess the filler's wettability. For that purpose, a \varnothing 1,8mm capillary was filled, to the height of 80mm, with either starch or titanium dioxide, immersed at one end in water and water capillary elevation was measured. In both cases unmodified filler was used as reference.

Samples of starch and titanium dioxide, both unmodified and modified, were subjected to infrared spectroscopic

stała szklana rurka o średnicy wewnętrznej, 1,8 mm jednym końcem zanurzona w wodzie. Rurka ta do wysokości wynoszącej 80 mm napełniana była skrobią i TiO_2 .

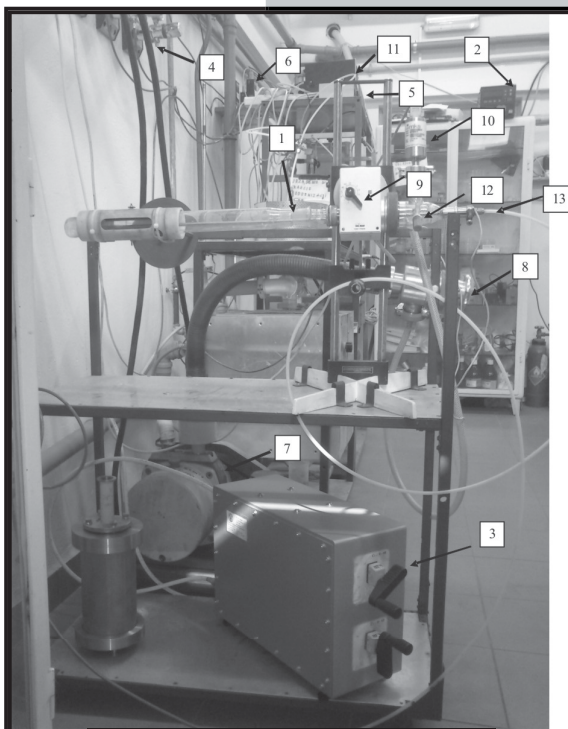
Próbki skrobi oraz ditlenku tytanu niemodyfikowanych oraz modyfikowanych poddane zostały analizie spektroskopowej w podczerwieni. Do tego celu użyto spektrometru FTIR firmy BioRad, model 175C wyposażonego w przystawkę firmy Harric Sci. do badań powierzchni próbek w postaci sproszkowanej.

Wyniki i dyskusja

Modyfikacja plazmochemiczna ma na celu doprowadzić do zmiany charakteru oddziaływań powierzchniowych na granicy faz matryca-napełniacz co umożliwia otrzymanie homogenicznych kompozytów. Modyfikacja skrobi i ditlenku tytanu doprowadziła do zmian właściwości powierzchniowych, polegająca na wzroście hydrofobowości poszczególnych ziaren.

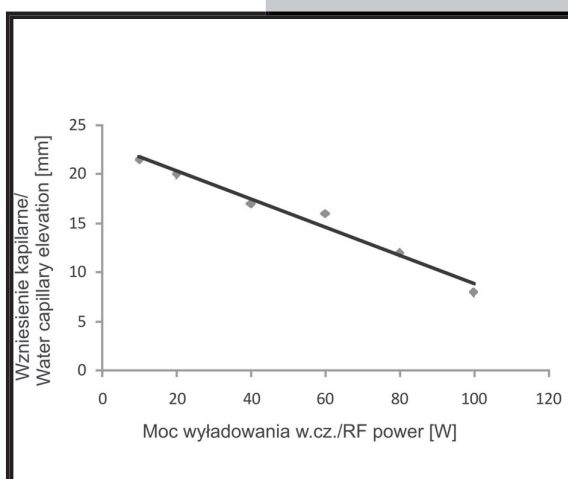
Na RYSUNKU 2 przedstawiono przykładową zależność wzniesienia kapilarnego w funkcji mocy wyładowania jarzeniowego dla przepływu metanu równego 6 sccm. Otrzymane wyniki wykazują zależność malejącą w całym zakresie zastosowanej mocy od 10÷100 W. Zastosowanie wartości mocy przekraczających 100 W było niemożliwe ze względu na postępującą degradację termiczną ziaren skrobi w trakcie procesu modyfikacji. Ponadto otrzymane wyniki dowodzą także, że zwiększenie przepływu gazu roboczego wpływa na intensyfikację efektu hydrofobowego modyfikowanych materiałów.

Efekt zmian jakie zaszły po modyfikacji skrobi w plazmie metanowej widoczne są także w przykładowym widmie FTIR przedstawionym na RYSUNKU 3. Pokazane są na nim zmiany jakie zaszły przed i po modyfikacji przy dwóch zastosowanych skrajnych mocach wyładowania. Jedyne widoczne zmiany w widmie transmisyjnym zarejestrowane zostały w zakresie liczb falowych $2800\div 3000\text{ cm}^{-1}$, odpowiadającym drganiom rozciągającym wiązania C-H. Pasma transmisji przy 2972 cm^{-1} przypisane jest asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązania C-H w grupach metylowych. Z kolei pasma transmisji przy 2940 cm^{-1} i 2927 cm^{-1} odpowiadają asymetrycznym drganiom rozciągającym tego wiązania w grupach



RYS. 1. Zdjęcie stanowiska do plazmo-chemicznej modyfikacji materiałów sypkich: 1-obrotowa komora reaktora, 2-generator w.cz., 3-układ dopasowania mocy, 4-układ zasilania gazami, 5-regulator przepływu gazów, 6-przepływomierze, 7-pompa, 8-zawór główny, 9-mechanizm obrotowy, 10-sonda do pomiaru ciśnienia, 11-panel odczytu ciśnienia, 12 - zawór zapowietrzający, 13 - linia doprowadzająca gaz do komory reaktora.

FIG. 1. Picture of the apparatus of plasma-chemical modification of bulk materials: 1-rotary reactor chamber, 2-RF generator, 3-matching system, 4-gas supply system, 5-gas flow regulator, 6-flowmeters, 7-pump, 8-main valve, 9-rotary mechanism, 10-pressure gauge, 11-pressure panel, 12-aeration valve, 13-gas supply line.



RYS. 2. Wzniesienie kapilarne wody dla skrobi modyfikowanej metanem w funkcji mocy wyładowania jarzeniowego.

FIG. 2. Water capillary elevation for modified starch as a function of glow discharge power.

absorption measurements using BioRad FTIR, model 175C, spectrometer equipped with the Harric Sci. unit for particulate specimens.

Results and discussion

The aim of the plasma chemical surface modification of the filler particles was to change the nature of interface matrix-filler interactions and, therefore, to enable a manufacture of homogeneous composite materials. In both cases, those of starch and titanium dioxide, the modification led to a change of surface properties, consisting in an increase of the particles' hydrophobicity.

An example of a dependence of water capillary elevation of starch modified in methane plasma on the RF Power of discharge, for methane flow rate of 6 sccm, is presented in FIGURE 2. The results show a decreasing relationship in the entire range of power, namely between 10 and 100 Watt. An application of power values higher than 100 Watt resulted in a degradation of starch particles during the modification process. In addition, the results show that an increase of the flow rate of methane working gas brings about an intensification of the hydrophobic effect.

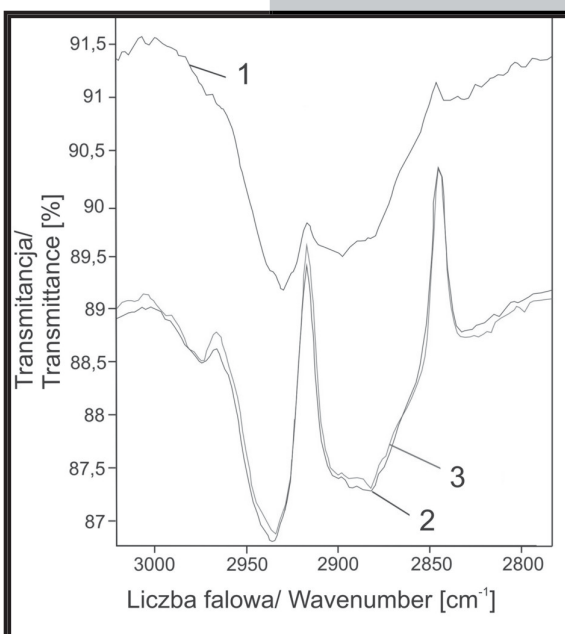
The effects of surface starch modification with methane plasma are also evident when examined with the FTIR spectroscopy. Figure 3 presents the FTIR spectra of starch before and after modification under conditions of two substantially differing RF power levels. All the recorded changes take place in the wavenumber range of $2800\div 3000\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the stretching vibrations of aliphatic C-H bonds. The absorption band at 2972 cm^{-1} is due to stretching vibrations of C-H bond in methyl groups, while the bands at 2940 cm^{-1} and 2927 cm^{-1} correspond asymmetric vibrations of this bond in methylene groups. Finally, the 2906 cm^{-1} and 2883 cm^{-1}

metylenowych, zaś pasma przy 2906 cm^{-1} i 2883 cm^{-1} jego drganiom rozciągającym w grupach metinowych.

Wnioski

Otrzymane wyniki dowodzą, że procesy plazmochemicznej modyfikacji napełniaczy wpływająca zwiększenie hydrofobowości, a przez to prawdopodobnie na obniżenie składowej polarnej. Pozwala to sformułowanie założenia, że tak zmodyfikowane napełniacze będą charakteryzowały się wysokim stopniem zdyspersgowania ich w matrycy polimeru syntetycznego takiego jak polistyren czy polichlorek winylu.

Otrzymane zmiany w zapisie widma FTIR pomiędzy niemodyfikowanym, a modyfikowanym napełniaczem świadczą o wzrastającej liczbie zarówno grup metylo- wych jak i trójfunkcyjnych ugrupowań metinowych w odniesieniu do ilości grup metylenowych. Podczas gdy szczepienie grup metylo- wych na powierzchni prowadzi bezpośrednio do wzrostu hydrofobowości modyfikowanego materiału, to zwiększenie stosunku liczby grup metinowych do liczby grup metylenowych świadczy o istnieniu zjawiska powierzchniowego sieciowania.



RYS. 3. Widmo absorpcyjne IR dla skrobi: 1–niemodyfikowanej, 2–modyfikowanej przy 10W, 3–modyfikowanej przy 100 W.

FIG. 3. IR absorption spectrum for starch: 1-unmodified, 2-modified at 10W, 3-modified at 100 W.

are due to stretching vibrations of C-H bond in methine groups.

Conclusions

The results acquired show that surface modification of a filler with the help of methane plasma results in its increasing hydrophobicity and should, therefore, lower the polar component of its surface energy. This allows one to formulate an assumption that this kind of modification of filler particles will help to manufacture, from a matrix of synthetic polymer such as polystyrene or poly(vinyl chloride), composite materials of high dispersity.

The changes in FTIR spectra between unmodified and modified fillers, recorded in this work, reveal an enrichment of both methyl groups and three-functional methine functions, compared to methylene groups. While surface grafting of methyl groups leads to material's increased hydrophobicity, a growth of methine/methylene ratio is a result of its surface cross-linking.

Piśmiennictwo

- [1] Krajowy plan gospodarki odpadami (KPGO), sporządzony jako realizacja przepisów ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 roku o odpadach (Dz.U. Nr 62, poz.628 oraz z 2002 roku Nr 41, poz. 365 i Nr 113, poz. 984).
- [2] Bordes P., Pollet E., Avérous L.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539-1641.
- [3] Van Volkenburgh W.R., White M.A.: Overview of Biodegradable Polymers and Solid-Waste Issues. Tappi Journal, 76 (1992) 193-197.

References

- [4] Aburto J., Thiebaud S., Alric I., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J., Panayiotou C.: Properties of Octanoated Starch and Its Blends with Polyethylene. Carbohydr. Polym. 34 (1997) 101-112.
- [5] Miyauchi M., Li Y., Himidu H.: Enhanced Degradation in Nanocomposites of TiO_2 and Biodegradable Polymer. Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4551-4554.
- [6] Macwan • Pragnesh D. P., Chaturvedi N.D.S.: A review on nano- TiO_2 sol-gel type syntheses and its applications. J Mater Sci 46 (2011) 3669-3686.