

WYKORZYSTANIE METODY RF PECVD DO MODYFIKACJI DITLENKU TYTANU JAKO NAPEŁNIACZA FOTO-DEGRADOWALNYCH POLIMERÓW SYNTETYCZNYCH STOSOWANYCH W MEDYCYNIE

ANNA SOBCZYK-GUZENDA*, MACIEJ GAZICKI-LIPMAN,
HIERONIM SZYMANOWSKI

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

*E-MAIL: ANNA.SOBCZYK-GUZENDA@P.LODZ.PL

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu modyfikacji plazmo-chemicznej sproszkowanego ditlenku tytanu (TiO_2) na zmianę jego zwilżalności, właściwości mechanicznych oraz szybkości fotodegradacji polimeru syntetycznego z dodatkiem TiO_2 .

Użyto komercyjny ditlenek tytanu - Aeroxide P25. Modyfikacja przeprowadzona była w plazmie metanowej w zakresie mocy wyładowania jarzeniowego od 20 do 200 W, przy stałym przepływie metanu i czasie trwania procesu. Badania zwilżalności dowiodły, że proszki modyfikowane wykazują zmniejszającą się tendencję do sorpcji wody, osiągając wartość progową przy mocy 100 W, po przekroczeniu której ich zdolność do pochłaniania wody znacznie wzrastała. Mieszanki polistyrenu (PS) wykonane zostały przy dwóch stężeniach TiO_2 2 i 6%. Do badań użyto TiO_2 modyfikowanego przy mocy 40 i 100 W. Zaobserwowano zwiększenie wytrzymałości na zerwanie dla kompozytu TiO_2 +PS w porównaniu do czystego PS. Z kolei modyfikacja przy mocy 100 W poprawiła znacznie właściwości mechaniczne w porównaniu do niemodyfikowanego TiO_2 . Przeprowadzony proces fotodegradacji dowiódł, że mieszanina modyfikowanego TiO_2 +PS przy mocy 100W wykazała najsilniejszy efekt degradacji ujawniający się największym ubytkiem masy po naświetlaniu światłem z zakresu UV-B w stosunku do niemodyfikowanego TiO_2 +PS.

Słowa kluczowe: ditlenek tytanu, metoda RF PECVD, foto-degradacja, zwilżalność proszku
[Inżynieria Biomateriałów, 122-123, (2013), 26-29]

Wprowadzenie

Gwałtowny wzrost produkcji tworzyw sztucznych na całym świecie stał się z jednej strony ważnym impulsem rozwojowym dla wielu różnych gałęzi przemysłu, a z drugiej doprowadził do zalegania na wysypiskach milionów ton śmieci polimerowych [1]. Rozwiązaniem tego poważnego problemu stały się biodegradowalne polimery. Przykładem takiego polimeru jest polilaktyd [2,3]. Polilaktyd wykazuje potencjalnie masowe wykorzystanie, głównie do produkcji opakowań jednorazowego użycia. Polilaktyd o wysokiej czystości może być także wykorzystywany w medycynie, jako materiał na wszczepialne protezy o czasowym działaniu oraz jako nośnik leków. Niestety jego cena rynkowa pozostaje nadal wysoka [2].

RF PECVD MODIFICATION OF TITANIUM DIOXIDE FILLER OF PHOTO-DEGRADABLE SYNTHETIC POLYMERS USED FOR MEDICAL PURPOSES

ANNA SOBCZYK-GUZENDA*, MACIEJ GAZICKI-LIPMAN,
HIERONIM SZYMANOWSKI

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

*E-MAIL: ANNA.SOBCZYK-GUZENDA@P.LODZ.PL

Abstract

The aim of the work was an assessment of the effect of plasma chemical modification of titanium dioxide (TiO_2) powder on its wettability as well as on mechanical properties and rate of photodegradation of TiO_2 filled synthetic polymer.

As a filler, a titanium dioxide powder Aeroxide P25 was used. Filler modification was carried out in methane plasma using the glow discharge power of 20-200 Watt and a constant methane flow rate and process duration. Wettability measurements showed that plasma modified powders had a decreasing tendency towards water sorption, however, only to a power threshold of 100 Watt, above which their sorption ability substantially increased. Polystyrene blends (PS) with TiO_2 at two concentrations, namely those of 2% and 6%, were prepared. Titanium dioxide filler samples modified at the power level of either 40 Watt or 100 Watt were used for testing. An increase of tensile strength of a TiO_2 /PS composite, with respect to plain PS, was observed. On the other hand, plasma modification of the filler, carried out at 100 Watt, substantially improved mechanical properties of the composites, compared to those filled with a non-modified material. Photodegradation studies showed the strongest effect, consisting in the largest loss of mass following an exposure to UV-B radiation, for the samples of PS filled with TiO_2 modified at 100 Watt.

Keywords: titanium dioxide, RF PECVD, photo-degradation, powder wettability
[Engineering of Biomaterials, 122-123, (2013), 26-29]

Introduction

A rapid increase of a word production of synthetic polymers, being an important factor stimulating progress on one hand, on the other has created a tremendous waste problem [1]. One solution to the problem comprises a use of biodegradable polymers. Having a potential mass application, namely as disposable packaging material, polylactide is a good example of such a polymer [2,3]. High purity polylactide may also be used in medicine as a biodegradable material for implanted prosthetic devices as well as a medicament carrier. Unfortunately, a market price of this material is still very high [2]. This is a reason why other research directions in this field comprise blending of, difficult to degrade, synthetic plastics with different degradable polymers such as starch, cellulose or, more and more often, polylactide [4].

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 coraz częściej polilaktynu [4]. Kolejną próbą rozwiązania problemu degradacji polimerów, opisywanym coraz częściej w najnowszej literaturze jest tworzenie materiałów kompozytowych na bazie polimeru syntetycznego z TiO_2 [5]. Udowodniono także, że TiO_2 posiada nie tylko zdolność silnego utleniania małych cząsteczkowych związków nieorganicznych i organicznych, a ale także zdolność do fotokatalizacyjnej degradacji matrycy polimerowej. Takie zjawisko zaobserwowano w przypadku takich polimerów jak polietylen PE, polipropylen PP, polistyren PS, polichlorek winylu PCW, poliuretan PU. Są to polimery, które znajdują dość szerokie zastosowanie w medycynie. Niestety podczas wytwarzania kompozytów z zastosowaniem TiO_2 obserwuje się zjawisko aglomeracji fotoaktywnego napelnacza w matrycy polimeru syntetycznego. Zjawisko to nie tylko wpływa na opóźnienie procesów degradacji, ale także co jest bardzo istotne na pogorszenie właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych [5,6].

W niniejszej pracy sproszkowany TiO_2 poddano modyfikacji powierzchniowej metodą RF PECVD (radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition). Zarówno na niemodyfikowanym jak i modyfikowanym proszku przeprowadzono badania zwilżalności powierzchni metodą wzniesienia kapilarnego. Mieszanki polistyren/ TiO_2 wykonane zostały przy dwóch stężeniach TiO_2 2 i 6 %, które wykorzystano do badań właściwości mechanicznych oraz fotodegradacji.

Materialy i metody

Jako materiały do badań wykorzystano: TiO_2 w postaci sypkiej, o nazwie handlowej Aeroxide P25 (78% anatazu, 14% rutyli i 8% fazy amorficznej) oraz PS o nazwie handlowej KRASTEN 137 o średnicy granulatu od 2,5 do 6 mm.

Proces modyfikacji był przeprowadzany w obrotowym reaktorze RF PECVD przedstawionym w pracy A. Sobczyk-Guzenda i wsp. [6]. W skład niniejszej aparatury wchodziły następujące układy: obrotowa komora reaktora w.cz., układ zasilania polem elektrycznym w.cz., układ zasilający reaktor w gaz roboczy, układ próżniowy wraz z systemem rejestracji ciśnienia. Długość komory reaktora wynosiła 400 mm, a średnica 40 mm.

Jako gaz roboczy został wykorzystany metan, którego przepływ ustalono na 15 sccm. Ciśnienie wyjściowe przed modyfikacją (bez gazu) wynosiło 0.15 mTorr. Moc wyładowania jarzeniowego była zmieniana w zakresie od 20 do 200 W (skok co 20 W). Optymalny czas trwania procesu modyfikacji ustalony został na poziomie 4 minut.

Pomiary sorpcji wody badanych materiałów wykonano na tensjometrze K100 MK2/SF/C firmy Krüss GmbH, który sterowany jest przez oprogramowanie KRÜSS LabDesk™.

Mieszanki TiO_2 +PS sporządzono w termostatowanym mieszalniku zamkniętym W50H w temperaturze 180°C przy obrotach mieszalnika 40 obr/min w czasie 5 minut.

Próbki do badań wytrzymałości na zerwanie wycięto zgodnie z polską normą PN-ISO 37: 1998. Zostały poddane statycznej próbie rozciągania przy wykorzystaniu maszyny wytrzymałościowej firmy Luis Schopper. Rozciąganie odbywało się ze stałą prędkością wynoszącą 500 mm/min.

Still another attempt to solve the problem of polymer degradation, recently described in the literature, is comprised of blending synthetic polymers with titanium dioxide [5]. It has been proven that, apart from a strong potential to oxidize low molecular weight inorganic and organic compounds, TiO_2 exhibits the ability to photocatalytically degrade polymers. Among others, this effect has been observed in such polymers broadly used in medicine as polyethylene PE, polypropylene PP, polystyrene PS, poly(vinyl chloride) PVC and polyurethane PU. Unfortunately, in the process of blending TiO_2 filled composite materials an agglomeration of photoactive filler in the polymer matrix is observed. This effect not only decreases the rate of composite degradation, but also worsens its mechanical and chemical properties [5,6].

In the present work, powdered TiO_2 was subjected to surface modification using the radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition (RF PECVD) technique. Water wettability measurements were carried out on both unmodified and modified powder using the capillary elevation method. Modified at optimum conditions, titanium dioxide powder was then used to produce (for two different filler concentrations of 2 and 6 %) the TiO_2 /PS blends that were later subjected to mechanical and photodegradation testing.

Materials and methods

The following materials were used in the study: Aeroxide P25 powdered TiO_2 , containing 78% anatase, 14% rutile and 8% of amorphous phase, and KRASTEN 137 polystyrene of granulate size of 2,5 to 6mm. Surface modification of the filler was carried out in a tumbler rotary RF PECVD reactor, presented in Reference [6]. The reactor consists of the following subsystems: a rotary reactor chamber, an RF field supply system, a gas supply system and a vacuum and pressure monitoring system. The chamber length is 400 mm with its diameter equal 40 mm. Methane at the flow rate of 15 sccm was used as the working medium. The glow discharge power was adjusted within a range of 20 Watt to 200 Watt with a 20 Watt step. The time of modification was set at 4 minutes.

The water sorption measurements of the TiO_2 filler were carried out using the Krüss GmbH K100 MK2/SF/C tensiometer equipped with the KRÜSS LabDesk™ software.

PS/ TiO_2 blends were manufactured in a closed W50H mixer, thermostated at 80°C and working for 5 minutes at 40 RPM.

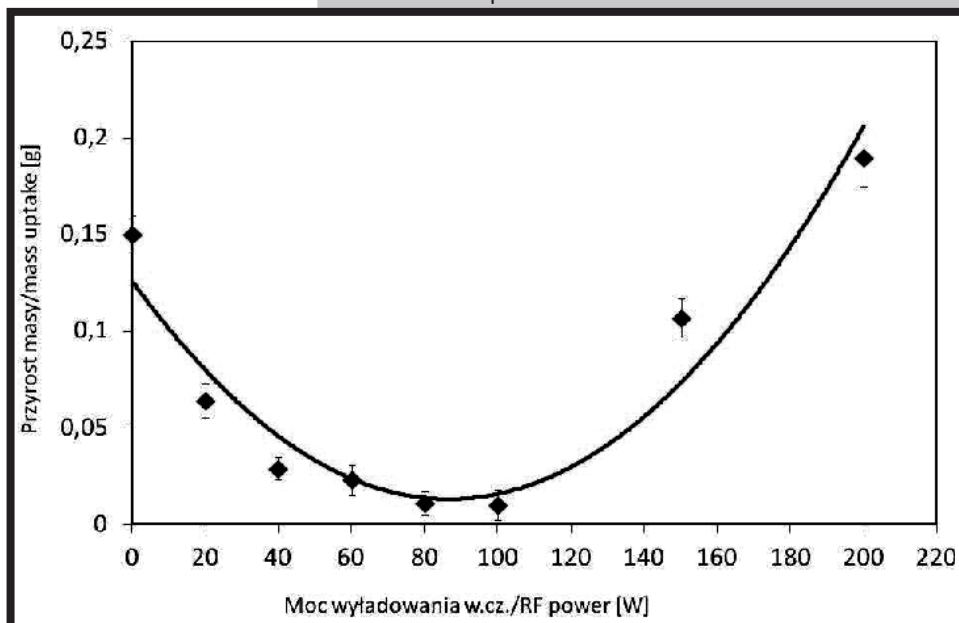
Samples for tensile strength testing were prepared according to the Polish standard PN-ISO 37:1998. They were subjected to a static tensile test using a Luis Schopper tensile strength machine working at a constant expansion rate of 500 mm/min.

Prior to degradation testing the samples had been dried at 60°C to a constant weight in order to avoid a measurement error due to water desorption. The blends were then placed on a ceramic table, at a distance of 20 cm from the Polam UV, model ZWLE-ZPL UV-B source of an intensity of 16 mW/cm². Mass measurements were performed using Radwag analytical balance, model AS 220AX. The measurement temperature was 21°C with the relative humidity of 40%.

Przed przystąpieniem do procesu degradacji, mieszaniki były suszone w suszarce do stałej masy w temperaturze 60°C. Miało to na celu uniknięcie błędu pomiarowego spowodowanego desorpcją wody z próbek w trakcie przeprowadzenia procesu degradacji. Następnie próbki były umieszczane w odległości 20 cm od źródła promieniowania, na ceramicznym stolczku. Źródłem promieniowania była lampa UV-B firmy Polam UV, model ZWLE-ZPL o intensywności 16 mW/cm². Pomiar masy wykonywany był na wadze analitycznej firmy Radwag model AS 220AX. Doświadczenie wykonywano było w temperaturze 21°C i przy wilgotności powietrza 40%.

Wyniki i dyskusja

Zmiany zwilżalności wyznaczone w oparciu o przyrosty masy proszków modyfikowanych w zakresie od 20 do 200 W przedstawiono na RYS.1. W zakresie mocy od 20 do 100 W proszek chłonił coraz mniej polarnej wody. Świadczy to o tym, że w strukturę TiO₂ zaczynają wbudowywać się grupy niepolarne pochodzące od metanu. Przy mocy równej 80-100 W zależność ta osiąga maksimum i sytuacja się odwraca tzn. TiO₂ ponownie zaczyna pochłaniać znacznie więcej wody, co może świadczyć o postępującej degradacji TiO₂ pod wpływem temperatury jaka jest generowana przy wyższych mocach w trakcie wyładowania jarzeniowego.



RYS. 1. Zmiany sorpcji wody dla sproszkowanego TiO₂, niemodyfikowanego oraz modyfikowanego przy różnych mocach wyładowania jarzeniowego.
FIG. 1. Water sorption results of powdered TiO₂, both unmodified and methane plasma modified at different glow discharge power values.

TAB. 1. Wartości maksymalnej siły zrywającej dla czystego PS i otrzymanych kompozytów TiO₂+PS.
TAB. 1. Maximum tensile load data for plain PS and TiO₂+PS composites.

Rodzaj próbki Type of sample	Maksymalna siła zrywająca Maximum tensile load [N]
Czysty PS/Plain PS	355,2
2% niemodyf. TiO ₂ +PS 2% unmodif. TiO ₂ +PS	418,9
6% niemodyf. TiO ₂ +PS 6% unmodif. TiO ₂ +PS	570,0
2% modyf. (40 W) TiO ₂ +PS 2% modif. (40 W) TiO ₂ +PS	410,0
6% modyf. (40 W) TiO ₂ +PS 6% modif. (40 W) TiO ₂ +PS	550,2
2% modyf. (100 W) TiO ₂ +PS 2% modif. (100 W) TiO ₂ +PS	554,5
6% modyf. (100 W) TiO ₂ +PS 6% modif. (100 W) TiO ₂ +PS	603,3

TAB. 2. Wyniki ubytków masy czystego PS i otrzymanych kompozytów TiO₂+PS w trakcie naświetlania światłem z zakresu UV-B
TAB. 2. Weight loss data for plain PS and TiO₂/PS composites in the course of UV-B illumination.

Rodzaj próbki/ Type of sample	Czas naświetlania UV/ UV irradiation time		
	2h	4h	6h
Czysty PS Plain PS	0,0000g	0,0000g	0,0000g
2% niemodyf. TiO ₂ +PS 2% unmodif. TiO ₂ +PS	0,0000g	0,0001g	0,0001g
6% niemodyf. TiO ₂ +PS 6% unmodif. TiO ₂ +PS	0,0001g	0,0002g	0,0002g
2% modyf. (40 W) TiO ₂ +PS 2% modif. (40W) TiO ₂ +PS	0,0001g	0,0002g	0,0003g
6% modyf. (40 W) TiO ₂ +PS 6% modif. (40W) TiO ₂ +PS	0,0002g	0,0003g	0,0004g
2% modyf. (100 W) TiO ₂ +PS 2% modif. (100W) TiO ₂ +PS	0,0001g	0,0002g	0,0003g
6% modyf. (100 W) TiO ₂ +PS 6% modif. (100W) TiO ₂ +PS	0,0002g	0,0003g	0,0004g

Próby wytrzymałościowe przeprowadzone zostały dla próbek wykonanych z czystego polistyrenu oraz kompozytów zawierających różne udziały (2 i 6%) TiO_2 niemodyfikowanego i modyfikowanego. Wyniki z testów wytrzymałościowych zostały przedstawione w TABELI 1. Z otrzymanych wyników można wywnioskować, że dodatek napelnacza w postaci TiO_2 w każdym przypadku zwiększa wytrzymałość na zerwanie, w porównaniu z czystym polistyrenem. Niezależnie od tego czy mamy do czynienia z niemodyfikowanym, czy modyfikowanym TiO_2 , to zwiększenie jego udziału z 2 do 6% w kompozycji poprawia jego właściwości mechaniczne. Modyfikacja plazmowa wykonywana przy 40 W nie wpływa na poprawę wytrzymałości na zerwanie w porównaniu z niemodyfikowanym TiO_2 . Przy czym użycie mocy równej 100 W poprawia już znacznie wytrzymałość. Zależność ta pokrywa się z wynikami otrzymanymi z pomiarów zwilżalności TiO_2 w formie sproszkowanej.

Wyniki z badań fotodegradacji przedstawiono w TABELI 2. Postęp degradacji jest już widoczny po dwóch godzinach od rozpoczęcia naświetlania. Przy czym większe ubytki w masie zaobserwowano dla kompozytów z TiO_2 modyfikowanym i przy większym jego udziale procentowym (6%). W czystym polimerze nie zaobserwowano żadnych zmian związanych z ubytkiem masy podczas naświetlania światłem z zakresu UV.

Wnioski

Z przedstawionych powyżej wyników można sformułować następujące wnioski:

1. Najbardziej optymalnym zakresem mocy wyładowania jarzeniowego służącym do modyfikacji powierzchniowej TiO_2 jest przedział 70-100 W, ze względu na najsilniejsze jego właściwości hydrofobowe
2. Dodatek TiO_2 do matrycy PS poprawia jego wytrzymałość na zerwanie
3. Dodatek modyfikowanego TiO_2 do PS wpływa na znaczne przyspieszenie procesu fotodegradacji

Podziękowania

Praca ta była finansowana z grantu wewnętrznego nr I.7/3 pl.3 /2013 Funduszu Młodych Naukowców na Wydziale Mechanicznym PŁ realizowanej w 2013 roku.

Tests of tensile strength were performed for plain polystyrene as well as for the samples manufactured of TiO_2 /PS composites and containing 2 and 6% of the filler, both modified and surface modified. The results are presented in TABLE 1. It is evident from the data that an admixture of the filler in each case increases the tensile strength of polystyrene. Independent of whether it is a modified or a non-modified TiO_2 , an increase of its content from 2% to 6% always improves the strength, as well. Compared to an unmodified filler, its methane plasma modification at the power of 40 Watt does not affect the tensile strength of the composite. In contrast to that, an application of 100 Watt of the RF power substantially improves that parameter. This result remains in a close agreement to the water wettability data of the powdered TiO_2 .

The results of photodegradation tests are presented in TABLE 2. In contrast to a plain polymer, which does not exhibit any loss of weight, a development of a degradation process is observed in the case of composite materials. This process begins to take place approximately two hours after the beginning of UV-B illumination, and it is more intensive for the blends containing plasma modified TiO_2 and for those characterized by its higher content of 6%.

Conclusions

The following conclusions can be drawn from the results presented above:

1. Because of the best hydrophobic properties of the product, an optimum glow discharge power range for the surface modification of titanium dioxide powder using the tumbler reactor, presented in this work, is the range of 70-100 Watt.
2. An addition of TiO_2 filler to a PS matrix improves its tensile strength.
3. An admixture of surface modified TiO_2 to PS substantially increases the rate of its degradation.

Acknowledgements

The work has been supported by an internal grant No I.7/3 pl.3 /2013 of the Young Scientist Fund, by the Faculty of Mechanical Engineering of the Lodz University of Technology, realized in 2013.

Piśmiennictwo

- [1] Van Volkenburgh W.R., White M.A.: Overview of Biodegradable Polymers and Solid-Waste Issues. *Tappi Journal* 76 (1992) 193-197.
- [2] Chen Ch., Pan G.L.C., Song M., Wu Ch. Guo D., Wang X., Chen B., Gu Z., Poly(lactic acid) (PLA) based nanocomposites—a novel way of drug-releasing. *Biomed. Mater.* 2 (2007) L1–L4.
- [3] Liao R., Yang B., Yu W., Zhou Ch.: Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents. *Journal of Applied Polymer Science* 104 (2007) 310–317.

References

- [4] Miyauchi M., Li Y., Himidu H.: Enhanced Degradation in Nanocomposites of TiO_2 and Biodegradable Polymer. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4551–4554.
- [5] Zhou H., Chen Y., Fan H., Shi H., Luo Z., Shi B.: Water vapor permeability of the polyurethane/ TiO_2 nanohybrid membrane with temperature sensitivity. *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008) 3002-3007.
- [6] Sobczyk-Guzenda A., Kaczmarek M., Grzywacz J., Szymanowski H., Gazicki-Lipman M., Woźniak B.: Napelnicza wspomagające proces foto-bio-degradacji medycznych odpadów polimerowych. *Inżynieria Biomateriałów XV* (2012) 62-65.