

NOWE BIODEGRADOWALNE MATERIAŁY OPARTE NA PLAZMOWEJ MODYFIKACJI SKROBI

MARIUSZ KACZMAREK*, HIERONIM SZYMANOWSKI*, MACIEJ GAZICKI - LIPMAN*, LESZEK KLIMEK*, BOGUSŁAW WOŹNIAK**, JACEK JÓŹWIAK**

*INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA ŁÓDZKA, ŁÓDŹ, POLSKA

**INSTYTUT PRZEMYSŁU SKÓRZANEGO, ŁÓDŹ, POLSKA

Streszczenie

Praca ta przedstawia zastosowanie skrobi ziemniaczanej jako napełniacza w celu wytworzenia materiałów kompozytowych z wysokiej gęstości polietylenem. Należy przypuszczać, że nastąpi poprawa mieszalności skrobi z polietylenową matrycą, po procesie modyfikacji skrobi i jej powierzchnia stanie się bardziej hydrofobowa. W tym celu został zastosowany obrotowy reaktor plazmowy w.c.z. do powierzchniowej modyfikacji ziaren skrobi.

Reaktor w.c.z. jest układem pojemnościowo sprzężonym, wykorzystującym zewnętrzne elektrody i metan (CH_4) jako gaz roboczy. Pomiary wysokości kapilarnego wzniesienia wody były wykonane w celu oceny właściwości hydrofilowych powierzchni ziaren. Skrobia po modyfikacji w wyładowaniu jarzeniowym z użyciem metanu, posiada znaczną zmianę właściwości powierzchniowych, które są bardziej hydrofobowe - proces modyfikacji potrafi kilkukrotnie obniżyć efekt kapilarnego wzniesienia cieczy.

Słowa kluczowe: skrobia ziemniaczana, procesy plazmowe, hydrofobizacja, polietylen, materiały kompozytowe.

[Inżynieria Biomateriałów, 43-44, (2005), 5-8]

Wprowadzenie

Odpady polimerowe stanowią obecnie duży ekologiczny problem. Istotną ich część stanowią jednorazowe materiały opakowaniowe posiadające bardzo długi czas rozkładu, szacowany na setki lat. W takich okolicznościach, poszukiwania materiałów ulegających biodegradacji są w pełni uzasadnione. Jednym z możliwych rozwiązań jest zastosowanie materiałów kompozytowych. W takich kompozytach biodegradowalne napełniacze takie jak skrobia mogą być użyte jako wypełniacz matrycy wykonanej z typowych polimerów takich jak polietylen czy polipropylen [1]. Jednakże pojawia się pewien problem z wykonaniem takich kompozytów. A mianowicie poliolefiny posiadają bardzo niską składową polarną energię powierzchniową i nie zwilżają w sposób wystarczający powierzchni ziaren skrobi, charakteryzujących się stosunkowo wysoką składową polarną energią powierzchniową. Oczywiście rozwiązaniem jest obniżenie energii powierzchniowej na granicy faz polimer/skrobia [2]. Jedną z dróg realizacji tego procesu jest obniżenie części składowej polarnej energii powierzchniowej skrobi. Procesy plazmy niskotemperaturowej są od dawna używane w celu modyfikacji powierzchni polimerów. Trudności modyfikacji materiału użytego jako napełniacz są związane z jego stosunkowo dużym

NEW BIODEGRADABLE MATERIAL BASED ON RF PLASMA MODIFIED STARCH

5

MARIUSZ KACZMAREK*, HIERONIM SZYMANOWSKI*, MACIEJ GAZICKI - LIPMAN*, LESZEK KLIMEK*, BOGUSŁAW WOŹNIAK**, JACEK JÓŹWIAK**

*INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ, ŁÓDŹ, POLAND

**LEATHER RESEARCH INSTITUTE, ŁÓDŹ, POLAND

Abstract

The work presents an application of potato starch as a filler in a fabrication of a composite material with high density polyethylene. It had been assumed that, in order to improve miscibility of starch with polyethylene matrix, its surface should be made more hydrophobic. Therefore, radio frequency plasma rotary reactor has been applied to the surface modification of grains of starch.

The RF system is capacitively coupled, it utilizes external electrodes and methane (CH_4) is used as working medium. Measurements of a height of water capillary rise have been applied to assess the hydrophilic properties of the grain surface. Starch, when modified with methane RF glow discharge, possesses considerably altered surface properties, being more hydrophobic - the modification process is able to lower capillary rise effect several times.

Key words: potato starch, plasma processing, hydrophilicity, polyethylene, composite.
[Engineering of Biomaterials, 43-44, (2005), 5-8]

Introduction

Polymer wastes constitute today a large ecological problem. A substantial part of them is comprised of disposable packaging materials, having very long composting times that are counted in year-hundreds. Under these circumstances, a search for materials of a much better biodegradability is underway. One of the possible approaches concerns a use of composite systems. In such systems, biodegradable fillers, such as starch, can be used to fill out a matrix made of typical thermoplastic polymers, such as polyethylene or polypropylene [1]. There is, however, one major problem with these composites. A polyolefines, with a very low polar component of its surface energy, does not sufficiently wet the surface of starch grains, characterized with a relatively high polar component. An obvious solution is a minimization of the surface energy of the interface polymer/starch [2]. One way to realize this process is to lower the polar component of surface energy of starch. Low temperature plasma processes have been long used to modify polymer surfaces [3-5]. A difficulty with the modification of a material used as a filler is its high surface to volume ratio. Particularly, the modification of starch requires a plasma system able to work with substrates in a highly particulate form. Fluidal bed plasma reactor constitutes one possibility [6]. Another one comprises all solutions, in which the powdered substrate is set in motion, either vibration or rotation.

rozdrobnieniem [3-5]. A więc modyfikacja skrobi wymaga specjalnego plazmowego systemu mogącego pracować z materiałami będącymi w wysokim stopniu rozdrobnienia[6].

Niniejsza praca przedstawia zastosowanie obrotowego reaktora w.cz. do plazmowej modyfikacji ziaren skrobi przy użyciu metanu jako gazu roboczego.

Zmodyfikowana skrobia tym sposobem, wykazuje znaczną poprawę właściwości powierzchniowych. Pomiar kapilarnego wzniesienia wody były wykonane w celu oceny stopnia zwilżania ziaren skrobi. Wyniki badań wykazały, że zastosowane procesy modyfikacji mogą obniżyć ten efekt kilkakrotnie.

Zmodyfikowana skrobia, była użyta jako napelniacz w celu wykonania materiałów kompozytowych z polietylenem. Zostały również wykonane badania wytrzymałościowe materiałów kompozytowych a mianowicie: wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu i moduł Younga. Uzyskane wyniki badań pokazują znaczną poprawę tych parametrów w porównaniu z polietylenem napelnionym skrobią niemodyfikowaną.

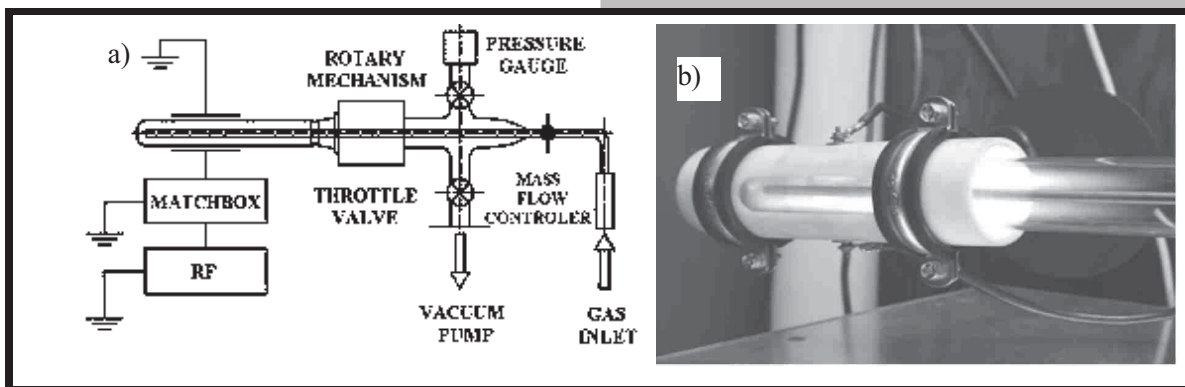
The present work reports an application of radio frequency plasma rotary reactor to the surface modification of grains of starch, using methane as a working medium.

Modified in this manner, starch possesses considerably altered surface properties. Measurements of the height of water capillary rise were used to assess the moistening effect of grain surface. It has been shown that the applied modification process is able to lower this effect several times.

Starch, modified in such a way, has been used as a filler to prepare composite materials with polyethylene. Tensile strength, elongation on break and Young modulus of the composites have been measured. Results show a substantial improvement of these parameters compared with polyethylene filled with unmodified starch. In addition, other properties of the composite, such as their DSC characteristic, are also presented.

Experimental

Plasma processing of starch grains was carried out with the help of a rotating RF plasma reactor. The schematic



RYS. 1. Schemat plazmowego obrotowego reaktora w.cz. (a), reaktor podczas pracy (b).
FIG. 1. Schematic representation of the rotating RF plasma reactor (a), the reactor at work (b).

Część doświadczalna

Plazmowa modyfikacja ziaren skrobi była wykonana przy pomocy obrotowego reaktora plazmowego w.cz. Schemat tego reaktora przedstawiony jest na RYS. 1. Głównym elementem tego reaktora jest jego komora, szklana rura o długości 450 mm, średnicy 40 mm, która może obracać się z częstotliwością z zakresu od 0 do 60 obr./min.

Głównym celem procesu modyfikacji jest hydrofobizacja powierzchni ziaren skrobi, tj. znaczne zmniejszenie jej zwilżalności. Ocena efektywności zwilżania określana jest poprzez pomiar kapilarnego wzniesienia wody w szklanej kapilarze (o średnicy 1.8 mm) napelnionej skrobią.

Wyniki badań

Hydrofobizacja

Pomiary maksymalnego kapilarnego wzniesienia cieczy dla skrobi niemodyfikowanej wyniosły w przybliżeniu ok. 60 mm. Na RYS. 2 pokazane są wyniki kapilarnego wzniesienia wody dla skrobi modyfikowanej przy przepływie metanu równym 2 sccm i 6 sccm. Modyfikacja ziaren skrobi przy użyciu metanu znacznie obniża maksymalne, kapilarne wzniesienie wody dla tych ziaren.

view of this reactor is presented in FIG. 1. The major part of this reactor is a chamber, 450 mm long tubular element, 40 mm diameter, that may be rotated with frequency ranging from 0 to 60 RPM.

The main aim of the modification process is a surface hydrophobization of starch, i.e. a substantial decrease of its water contact angle. Therefore, an assessment of the process efficiency is comprised of measurements of capillary rise of water in glass tubes (1.8 mm in diameter) filled with starch.

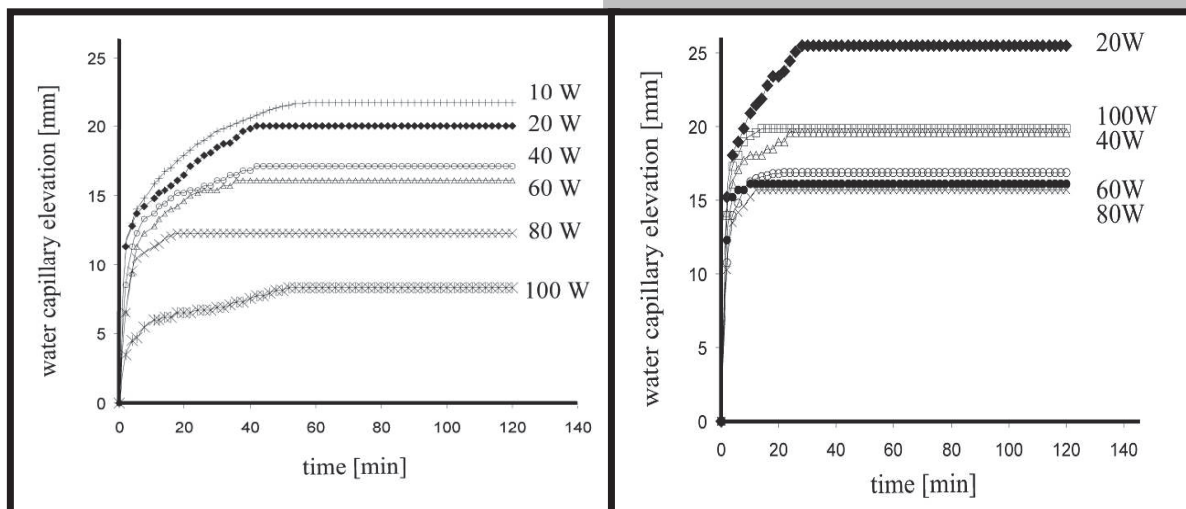
Results

Hydrophobization

The measured maximum water capillary elevation for native starch exhibits approximately 60 mm. FIG. 2 presents results of water capillary elevation, for starch modified with methane plasma at the flow rate of methane equal 2 sccm and 6 sccm. As seen in the figures, modification of starch grains with methane plasma substantially decreases the maximum water capillary elevation by these grains.

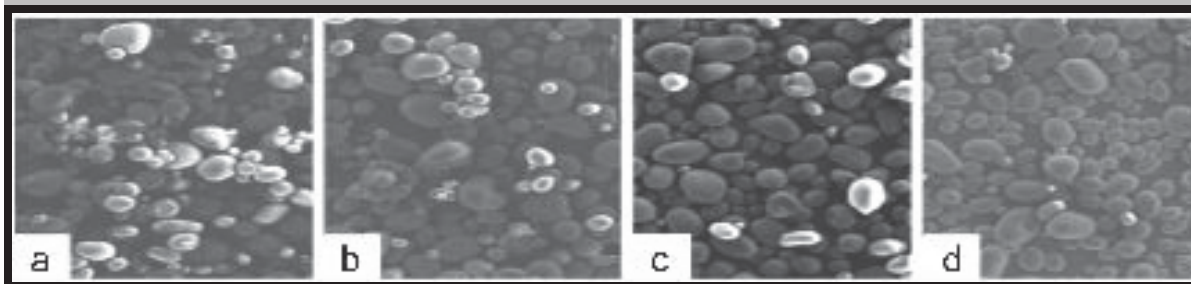
As seen in the micrographs, the unmodified starch grains have a tendency towards agglomeration (FIG. 3a). Plasma modification of its grains reduces this tendency substantially (FIGs. 3b, 3c and 3d).

Composite materials with PE as a matrix and starch (both unmodified and modified with methane plasma) have been



RYS. 2. Wyniki pomiarów kapilarnego wzniesienia wody dla skrobi modyfikowanej przy przepływie metanu 6 sccm (a) i 2 sccm (b).

FIG. 2. Results of capillary elevation measurements for starch modified with methane plasma at the flow rate of 6 sccm (a), at the flow rate of 2 sccm (b).

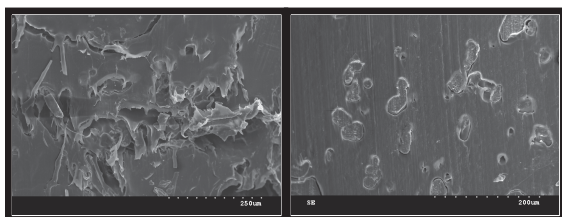


RYS. 3. Obrazy mikroskopowe SEM ziaren skrobi: niemodyfikowanej (a), modyfikowanej przy użyciu metanu i różnych mocy wyładowania w.cz.: 20 Wat (b), 100 Wat (c), 40 Wat (d). Przepływ metanu wyniósł 6 sccm.

FIG. 3. SEM micrographs of starch grains: unmodified (a), and modified with methane plasma at different RF power values: 20 Watt (b), 40 Watt (c), 100 Watt (d). Flow rate of methane equal 6 sccm.

Jak widać na fotografiach (RYS. 3a), ziarna skrobi niemodyfikowanej mają tendencję do tworzenia aglomeratów. Plazmowa modyfikacja tych ziaren znacznie redukuje tę tendencję (RYS. 3b,c,d).

Materiały kompozytowe oparte na matrycy polietyleno-



RYS. 4. Obrazy mikroskopowe SEM przekrojów kompozytów polietylen/skrobia wykonanych z niemodyfikowanej skrobi (a) i skrobi modyfikowanej przy użyciu metanu z przepływem 6 sccm i mocy wyładowania 100 Wat (b).

FIG. 4. SEM micrographs of cross-sections of composite polyethylene/starch material prepared from unmodified starch (a), and from starch modified with methane plasma at the flow rate of methane 6 sccm and RF power of 100 Watt (b).

prepared by means of extrusion. FIG. 4 presents SEM micrographs of the cross-section of these materials. Not only are the grains of starch much more uniformly distributed in the matrix when they are plasma modified, but, first of all, they have remained in the matrix in the preparation process of the cross-section (see FIG. 4b). This is an indication of a partial formation of an interphase between polyethylene matrix and starch filler.

An existence of the interphase can also explain results of mechanical tests. Mechanical properties of PE filled with 15 % of starch, both unmodified and methane plasma modified, are presented in the table below. As seen in the table, all strength parameters are considerably higher for samples containing modified starch.

Also DSC measurement, presented in FIG. 5, reveals a presence of interphase between the grains of starch and the polythene matrix. All endothermic minima above 143°C do not exist in the samples containing unmodified starch. Their presence is very likely connected with various phase transformations of this interphase.

Conclusions

1. RF plasma modification of potato starch may be effectively carried out in a rotating plasma reactor, presented

Rodzaj kompozytu Type of composite material	Maksymalne napięcie Maximum stress [Mpa]	Wydłużenie przy zerwaniu Elongation at break [%]	Maksymalne wydłużenie Maximum elongation [mm]
polietylen + skrobia niemodyfikowana polyethylene + unmodified starch	5.90	9.30	4.66
polietylen + skrobia modyfikowana przy użyciu metanu polyethylene + starch modified with methane plasma	7.04	16.6	8.33

TABELA 1. Porównanie właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych zawierających niemodyfikowaną i modyfikowaną skrobię.
TABLE 1. Comparison of mechanical properties composite material with unmodified starch and modified starch.

wej i skrobi (zarówno niemodyfikowanej jak i modyfikowanej przy użyciu metanu) zostały wykonane metodą wyłuszczenia. RYS. 4 przedstawia obrazy mikroskopowe SEM przekrojów poprzecznych materiałów kompozytowych.

Ziarna skrobi zmodyfikowanej są równomiernie rozmieszczone w całej objętości kompozytu oraz nie wykuszają się z matrycy polietylenowej po wykonaniu przekrojów (RYS. 4b). Jest to oznaką wytworzenia się oddziaływań adhezyjnych pomiędzy polietylenową matrycą i skrobią jako napelniaczem.

Właściwości mechaniczne polietylenu napelnionego 15% skrobi, zarówno niemodyfikowanej jak i modyfikowanej przy użyciu metanu przedstawione są w TABELI 1. Jak widać, wszystkie parametry wytrzymałościowe są znacznie wyższe dla próbek zawierających skrobię modyfikowaną.

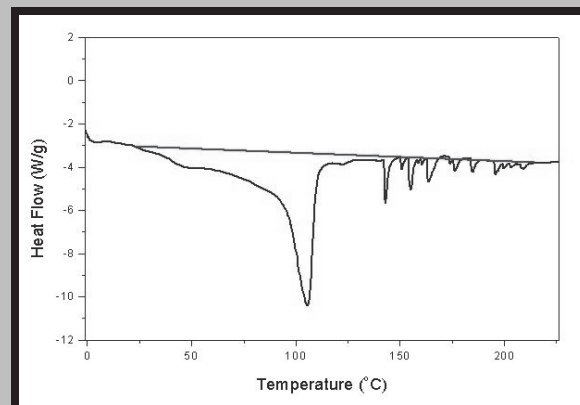
Również DSC, pokazane na RYS. 5, ujawniają obecność oddziaływania pomiędzy ziarnami skrobi i matrycą polietylenową. Wszystkie endotermiczne minima powyżej 143°C nie występują w próbkach zawierających niemodyfikowaną skrobię. Ich obecność jest najprawdopodobniej związana z różnorodnym przetwarzaniem na granicy faz polietylen/skrobia.

Podsumowanie

1. Plazmowa modyfikacja skrobi ziemniaczanej może być skutecznie przeprowadzona w obrotowym reaktorze plazmowym, przedstawionym w niniejszej pracy.
2. Opisane procesy, stosujące modyfikację metanem, mogą być użyte jako procesy modyfikacji skrobi zapobiegające aglomeracji jej ziaren i poprawiające jakość mieszanek z polietylenem.
3. Polepszenie kompozytów polietylen/skrobia prawdopodobnie wynika z częściowego tworzenia się międzyfazy pomiędzy ziarnami skrobi i matrycą polietylenową.

Podziękowania

Prezentowana praca była finansowana przez Polski Komitet Badań Naukowych, numer projektu T 08 E 049 23.



RYS. 5. Wyniki pomiarów DSC dla kompozytu skrobia/polietylen. Endotermiczne minimum 105,5°C odpowiada matrycy polietylenowej.
FIG. 5. Results of DSC measurement for composite material starch/polyethylene. The endothermic minimum at 105.5°C is due to

in this work.

2. The described process, with an application of methane plasma, may be used for such modification of starch that prevents agglomeration of its grains and improves the quality of its composites with polyethylene.
3. An improvement of polyethylene/starch composite is very likely due to a partial formation of an interphase between starch grains and polyethylene matrix.

Acknowledgements

This work has been supported by the Polish Committee for Scientific Studies (Komitet Badań Naukowych) under the project code T 08 E 049 23.

Piśmiennictwo

References

- [1] D.K. Owens, R.C. Wendt: J. Appl. Polym. Sci. 13, (1969), 1741.
- [2] A.W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publishers INC., New York 1960.
- [3] C. Bamford, K. Al-Lamee: Polymer 37, (1996), 4885.
- [4] A. Nihlstrand, T. Hjertberg, K. Johanson: Polymer 38, (1997), 3581.
- [5] J. Gancarz, G. Poźniak, M. Bryjak: Europ. Polym. J. 35, (1999), 1419.
- [6] W.J. Van Ooij, A. Chityala: in: Polymer Surface Modification; Relevance to Adhesion, vol. 2 (K.L. Mittal, ed.), 234, VSP Utrecht, 2000.