

Piśmiennictwo

- [1] Elsner W. J., Turbulencja przepływu, PWN, Warszawa, 1987.
 [2] Józwick K., Niedzielski P., "Warstwa nanokrystalicznego diamentu dla zastawki serca". *Materialove Inzenyrstvi se zamerenim na NOVE MATERIALY A TECHNOLOGIE*, Liberec, 2000, s. 90-97.
 [3] Józwick K., "Bakteryjne zapalenie wsierdza a zastawki serca", *Nowa Klinika*, Vol. 7, No 10, 2000, s. 1052-1056.
 [4] Józwick K., Medical Overview - Invited Lecture, CD-ROM Proceedings of the 2nd Annual Symposium of the Tissue and Cell Engineering Society, Nottingham, 18-19 September, 2000, S17.
 [6] Józwick K., Moll J.J., "Modyfikacja powierzchni implantów metalowych dla kardiochirurgii". *Materiały X Jubileuszowej Konferencji Naukowej "Biomateriały w Medycynie i Weterynarii" Strzeszczenia, Dział - Sesja Plenarna*, s. 5, Ryto, Październik 2000.

References

- [7] Józwick K., Nawrat Z., Eksperymentalne badania przepływu przez dyskową zastawkę serca z warstwą NCD, *Ciepłne Maszyny Przepływowe*, 2000, nr 117, s.317-322. *Materiały XIV Krajowej Konferencji Mechaniki Płynów*. Łódź, 2000.
 [8] Nawrat Z., Józwick K., Małota Z., Moll J., "In Vitro Evaluation of the Mechanical Disc Heart Valve with an NCD Coating", *Proceedings of the 2nd Annual Symposium of the Tissue and Cell Engineering Society*, Nottingham, 18-19 September, 2000, P35.
 [9] Recum von A.F., (edytor), *Handbook of Biomaterial Evaluation: Scientific, Technical and Clinical Testing of Implant Materials*, Macmillan Publishing, New York, 1986.
 [10] Moll J.: patent USA 4.661.106, 1987.
 [11] Moll J.: patent USA 4.725.275, 1987.
 [12] Witkowski D., Raport z projektu badawczego KBN Nr 7 T11E 042 20., "Wpływ zmiany geometrii dysku mechanicznej zastawki serca na właściwości hemodynamiczne przepływu", Łódź, 2002.

PLAZMOCHEMICZNY SPOSÓB MODYFIKACJI SKROBI ZIEMNIACZANEJ

ARIUSZ KACZMAREK*, ANNA SOBCZYK*, MACIEJ GAZICKI-LIPMAN*, HIERONIM SZYMANOWSKI*, LESZEK KLIMEK**, DARIUSZ BIELIŃSKI**

*INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ, STEFANOWSKIEGO 1, ŁÓDŹ POLSKA

** INSTYTUT POLIMERÓW POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ, STEFANOWSKIEGO 12, ŁÓDŹ POLSKA

Streszczenie

Do powierzchniowej modyfikacji skrobi ziemniaczanej, polegającej na hydrofobizacji jej ziaren, zastosowany został obrotowy reaktor plazmochemiczny (PECVD) wysokiej częstotliwości. Czynnikiem roboczymi użytymi w procesie modyfikacji był metan lub mieszanina tetrametylosilanu i argonu (TMS/Ar). Wydajność procesu hydrofobizacji badana była w zależności od takich parametrów procesu jak: typ gazu roboczego, szybkość przepływu gazu, wyjściowa moc wyładowania jarzeniowego.

Słowa kluczowe: skrobia ziemniaczana, PECVD, hydrofobizacja

Wstęp

Skrobia należy do najbardziej rozpowszechnionych polimerów naturalnych. W obecnych czasach znajduje ona użycie głównie jako składnik żywności. Jednak dzięki takim jej właściwościom jak biodegradowalność, powszechna dostępność oraz niskie koszty pozyskiwania trwają intensywne badania nad zastosowaniem skrobi jako składnika tworzyw termoplastycznych [1]. Układy kompozytowe, w których poliolefiną tworzy matrycę, zaś skrobia spełnia rolę wypełniacza, stanowią bowiem potencjalne materiały do biodegradowalnego opakowania foliowe.

PLASMA PROCESSING SYSTEM FOR MODIFICATION OF POTATOE STARCH

MARIUSZ KACZMAREK*, ANNA SOBCZYK*, MACIEJ GAZICKI-LIPMAN*, HIERONIM SZYMANOWSKI*, LESZEK KLIMEK**, DARIUSZ BIELIŃSKI**

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

**INSTITUTE OF POLYMERS, TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ ŁÓDŹ POLAND

Abstract

A rotating Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) reactor has been used for surface modification of potatoe starch, aimed at the hydrophobization of its grains. Two working media, such as tetramethylsilane (TMS)/argon mixture, or methane have been used as working media. The results of the efficiency of surface hydrophobization of potatoe starch grains, as a function of such process parameters as: type of working gas, gas feed-in rate and RF power input, are presented in this work.

Key Words: potatoe starch, plasma enhanced CVD, hydrophobization

Introduction

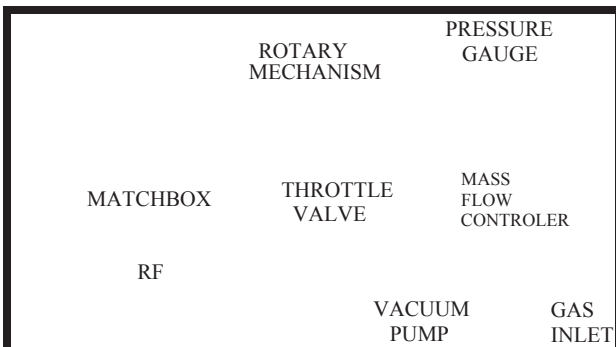
Starch belongs to the most abundant natural polymers. At the present time, starch is primarily used as a food ingredient. However, because of its known biodegradability, availability and low cost it is also considered a component in certain thermoplastic applications [1]. A composite material where a polyolefine makes a matrix and starch plays the role of a filler should constitute a good candidate for a biodegradable packaging foil.

Technologie kompozytów często wymagają mieszania substancji o znacznie różniących się właściwościach powierzchniowych. Szczególnie ważny jest rozkład, zarówno w poliolefinie, jako matrycy, jak i w skrobi, jako wypełniaczu, pomiędzy dyspersyjnymi a polarnymi składnikami swobodnej energii powierzchniowej, od którego silnie zależy proces zwilżania. Poliolefina taka jak polietylen, z bardzo niską wartością polarnego składnika energii powierzchniowej [2], powoduje niewystarczające zwilżanie ziaren skrobi, która charakteryzuje się wysokimi wartościami tego składnika. Skutkiem tego w kompozycie, w procesie jego wytłaczania, tworzą się aglomeraty skrobi. Rozwiązaniem problemu jest minimalizacja energii na powierzchni rozdziału polimer/skrobia [3]. Drogą zaś prowadzącą do tego rozwiązania jest taka modyfikacja skrobi, która znacznie obniży wartość polarnego składnika jej energii powierzchniowej i w konsekwencji poprawi warunki wzajemnego oddziaływania matryca - wypełniacz. Procesy plazmochemiczne są powszechnie uznane jako sposób efektywnej hydrofobizacji powierzchni polimerów [4-6]. Niniejsza praca przedstawia zastosowanie obrotowego reaktora PECVD w celu zwiększenia hydrofobowości skrobi ziemniaczanej.

Część doświadczalna

Główną częścią zastosowanego reaktora PECVD jest rurowy element o długości 450 mm i o średnicy 40 mm, który może obracać się z częstością od 0 do 60 RPM. Reaktor ten jest wyposażony w układ zewnętrznych elektrod, do których energia wysokiej częstotliwości (13.56 MHz) dostarczana jest z generatora w.cz. firmy Plasma Products RF5S poprzez ręcznie regulowany układ dopasowania mocy. Do kontroli szybkości przepływu gazowych mediów roboczych zastosowano regulatory przepływu typu MKS 1179. Szybkość przepływu par ciekłego medium (TMS) jest kontrolowana zarówno przez temperaturę jak i ciśnienie w zbiorniku, a technika rate-of-rise jest użyta do jej pomiaru. Cykl modyfikacji skrobi zaczyna się od ustalenia przepływu medium roboczego oraz szybkości obrotów elementu rurowego, po czym w reaktorze inicjowane jest wyładowanie jarzeniowe wysokiej częstotliwości. Zawarta w reaktorze skrobia jest efektywnie mieszana, umożliwiając depozycję plazmową oraz modyfikację każdego ziarna. Opisany reaktor obrotowy jest przedstawiony schematycznie na RYSUNKU 1a, zaś zdjęcie reaktora podczas pracy pokazane jest na RYSUNKU 1b.

Jako media robocze użyte zostały gazy reaktywne takie jak metan oraz mieszanina TMS/Ar. Modyfikacja plazmo-



RYS. 1a. Schemat obrotowego reaktora plazmowego w.cz.

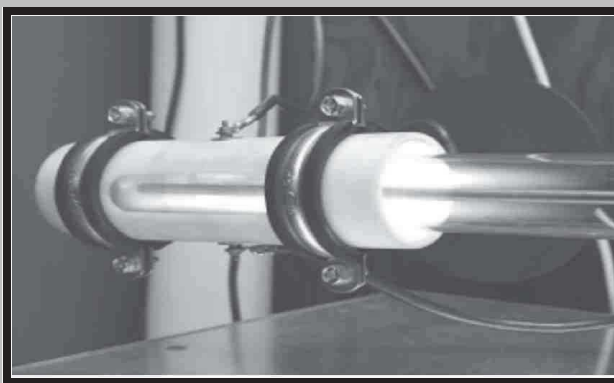
FIG. 1 a. Schematic representation of the rotating RF plasma reactor.

Technologies of composite materials often require mixing substances of significantly differing surface properties. Particularly important is the distribution of the free surface energy, of both a polyolefine as a matrix and starch as a filler, between dispersive and polar components, on which the process of wetting is strongly dependent. A polyolefine, such as polyethylene, with a very low polar component of its surface energy [2], does not sufficiently wet the surface of starch grains, characterized by a relatively high polar component. As a result, agglomerates of starch in polymer are easily formed in the extrusion process. An obvious solution to this problem is a minimization of the surface energy of the interface polymer/starch [3]. One way to realize this process is through such a modification of the surface energy of starch, which will significantly lower the polar component of this energy and, consequently, improve the conditions of matrix-filler interactions. Plasma processes are well known to be effective in hydrophobization of polymer surfaces [4-6]. This work describes an application of a rotating RF plasma reactor for that purpose, and particularly for the purpose of hydrophobizing potatoe starch.

Experimental

The main part of the reactor is a 450 mm long tubular element, 40 mm in diameter, that may be rotated with the frequency ranging from 0 RPM to 60 RPM. The reactor is equipped with a set of external electrodes, to which the RF power is supplied from the Plasma Products RF5S power generator through a self-designed matching circuit. MKS 1179 AX mass flow controllers are used to control the flow rates of gaseous media. The flow rate of a vapour of liquid medium (TMS) is controlled by both the temperature and the pressure of a liquid container, and the rate-of-rise technique is used to measure its magnitude. A starch modification cycle starts with setting the flows of working media, then the rotation of the tubular element with a selected RPM value is introduced, and finally radio frequency plasma is generated in the reactor. Powdered starch contained in this reactor is stirred effectively, thus enabling an effective plasma deposition or modification of the surface of each grain. A schematic representation of the rotary reactor is shown in the FIGURE 1a and a photograph of the reactor at work are presented in the FIGURE 1b.

Reactive gases such as methane, and TMS/Ar mixture have been used as working media. Methane plasma modification was performed at two different magnitudes of flow rate, namely at 2 sccm and 6 sccm, while TMS/Ar plasma modification was carried out at the total flow rate of 7 sccm,



RYS. 1b. Reaktor podczas pracy.
FIG. 1b. Reactor at work.

wa przy użyciu metanu wykonana została dla dwóch różnych szybkości przepływu wynoszących 2 i 6 sccm, podczas gdy modyfikacja plazmowa za pomocą mieszanki TMS/Ar została przeprowadzona przy całkowitej szybkości przepływu 7 sccm oraz stosunku TMS do Ar wynoszącym 1:6. W każdym z przypadków moc wyładowania była użyta jako parametr operacyjny, dobierany w taki sposób aby zoptymalizować proces hydrofobizacji. Ciśnienie procesu było utrzymywane na poziomie 400-420 mTorr.

Głównym celem procesu modyfikacji jest uzyskanie hydrofobowości powierzchni ziaren skrobi tj. zmniejszenie kąta zwilżania jej powierzchni przez wodę. Ponieważ pomiar kąta zwilżania jest w tych warunkach znacznie utrudniony, efektywności procesu modyfikacji oceniana była z zastosowaniem pomiaru wzniesienia kapilarnego wody w wypełnionej skrobią szklanej rurce o średnicy 1,8 mm. Dodatkowo, zawartość wilgoci w próbkach skrobi została zmierzona gravimetrycznie po dwutygodniowym ich przechowywaniu przy względnej wilgotności atmosfery wynoszącej 70%.

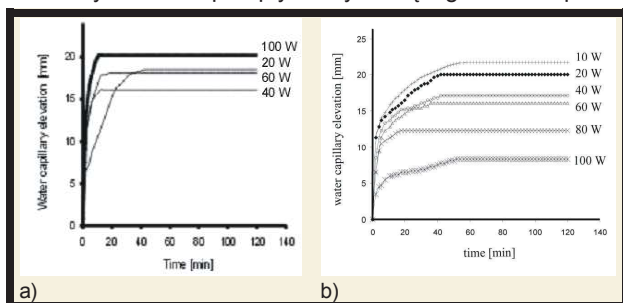
Analizy FTIR wybranych próbek skrobi (zarówno niemodyfikowanej jak i modyfikowanej) zostały wykonane za pomocą spektrometru FTIR firmy BioRad, model 175C wyposażonego w przystawkę firmy Harric Sci. do badań próbek w postaci sproszkowanej. System ten pozwala zarejestrować widmo absorpcyjne z warstwy powierzchniowej ziaren skrobi, na głębokość 200-1800nm, w zależności od długości fali promieniowania. Obrazy SEM ziaren skrobi wykonane zostały przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi F3000N.

Wyniki badań

Hydrofobizacja i aglomeracja skrobi

Wzniesienie kapilarne zmierzone dla skrobi nie modyfikowanej wyniosło w przybliżeniu 60 mm. RYSUNEK 2 przedstawia wyniki tego wzniesienia dla skrobi modyfikowanej metanem, przy przepływie metanu wynoszącym 2 oraz 6 sccm, w funkcji czasu, przy czym parametrem jest moc wyładowania w.c. Wszystkie uzyskane wyniki mieszczą się w zakresie od 7 do 25 mm, co wskazuje na znaczny wzrost hydrofobowości skrobi modyfikowanej.

Maksymalne wartości wzniesienia kapilarnego z wykresów 2 a i 2 b, przedstawione zostały na RYSUNKU 3 w funkcji mocy wyładowania. Jak widać na tym rysunku, wyniki otrzymane dla przepływu wynoszącego 2 sccm prze-



RYS. 2. Wyniki pomiarów wzniesienia kapilarnego wody skrobi modyfikowanej w plazmie metanu dla prędkości przepływu metanu wynoszących: 2 sccm (a), oraz 6 sccm (b) przy różnych wartościach mocy wyładowania.

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

with the TMS to Ar ratio amounting to 1:6. In each case the RF power was used as an operational parameter in the process optimization. Process pressure was maintained at the 400-420 mTorr level.

The principal 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. In addition, moisture content in the starch samples was measured gravimetrically after 2 weeks of their storage under conditions of 70% of relative humidity.

FTIR studies of selected starch samples (both native and modified) were performed with the help of a BioRad, model 175C, FTIR spectrometer, equipped with a Harric Sci. split-pea attachment and a silicon crystal. Such an experimental configuration allows one to record IR absorption spectra from the surface layer of starch grains, down to the depth of approximately 200 - 1800 nm, depending on the radiation wavelength. SEM imaging of starch particles was carried out, using a Hitachi F 3000 N scanning electron microscope.

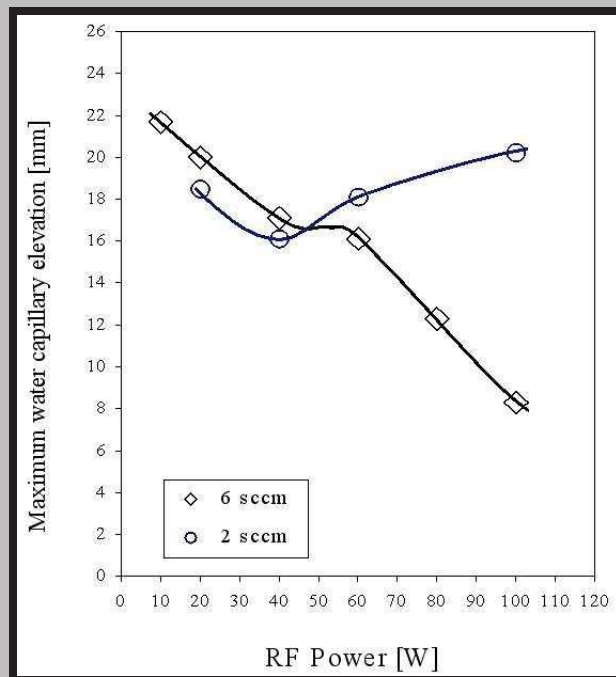
Results

Hydrophobization and agglomeration

The measured water capillary elevation of native starch exhibits approximately 60 mm. FIGURE 2 presents a set of water elevation results for starch modified with methane plasma, for the methane flow rate of: 2 sccm (a) and 6 sccm (b) and as a function of the RF power of modification. Since they all remain within the range of 7- 25 mm, the water capillary elevation results shown in this figure indicate much higher hydrophobicity than those obtained for an unmodified starch.

es of RF power

In FIGURE 3, the maximum values of water capillary



RYS. 3. Maksymalne wzniesienie kapilarne wody dla skrobi modyfikowanej metanem w funkcji mocy wyładowania jarzeniowego.

FIG. 3. Maximum water capillary elevation.

chodzą przez minimum, podczas gdy dla wyższego przepływu, wynoszącego 6 sccm, wykazują one zależność malejącą w całym zakresie zastosowanych wartości mocy. Należy przypuszczać, że przebieg tej krzywej stanowi lewe skrzydło zależności, osiągającej minimum przy wartościach mocy wyższych niż 100 W. Stosowanie wartości mocy przewyższających ten poziom było jednak niecelowe ze względu na degradację skrobi.

Pomiary zawartości wilgoci wskazują na znaczną różnicę pomiędzy niemodyfikowaną, a modyfikowaną skrobią. Zawartość wody wynosi 15% dla niemodyfikowanej skrobi, oraz 1,5% dla skrobi modyfikowanej plazmowo w metanie przy mocy wynoszącej 40 W i szybkości przepływu metanu wynoszącej 6 sccm.

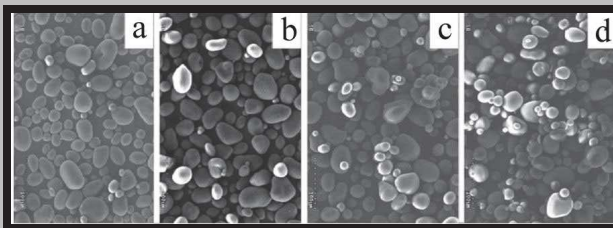
Obrazy mikroskopowe SEM skrobi niemodyfikowanej i modyfikowanej w metanie przedstawione są na RYSUNKU 4. Jak widać na zamieszczonych fotografiach, ziarna wykazują tendencję do aglomeracji. Tendencja ta jest coraz mniejsza ze wzrastającą mocą wyładowania w.c.z. użytego do modyfikacji skrobi w plazmie metanu, i zgodnie ze wzrastającą hydrofobowością skrobi.

Wyniki wzniesienia kapilarnego wody dla skrobi modyfikowanej plazmowo przy użyciu mieszaniny TMS/Ar pokazane są na RYSUNKU 5, przy czym zależność maksymalnego wzniesienia kapilarnego od mocy wyładowania jarzeniowego przedstawia Rysunek 5b. Zależność ta charakteryzuje się ewidentnym i ostrym minimum w pobliżu 20 W, dla którego praktyczna wartość wzniesienia kapilarnego wynosi zero. Stanowi to najlepszy z uzyskanych wyników, przy czym należy podkreślić, że dążność do tworzenia aglomeratów jest w tym przypadku znacznie niższa niż zaobserwowana dla skrobi niemodyfikowanej. Taką tendencję zaobserwowano na poziomie mikroskopowym, pokazanym na RYSUNKU 6 w formie obrazu SEM.

Jak widać na powyższych obrazach mikroskopowych, najlepszą separację ziaren uzyskano dla próbki modyfiko-

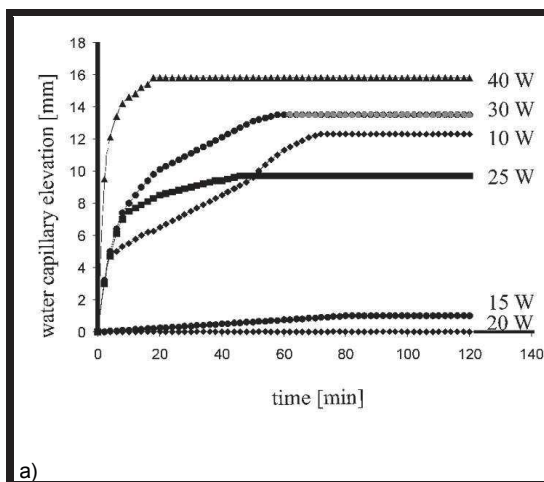
elevation from Figure 2a and 2b are plotted against the RF power. As seen in the figure, the results obtained at the lower value of flow rate pass a minimum, while those obtained for the higher one exhibit a decreasing tendency within the entire range of power values used. The course of this line very likely constitutes a left wing of another minimum reaching dependence, which cannot be tracked along higher RF power values due to starch degradation. In other words, under these conditions the RF power of 100 Watt is the highest power level at which no visible signs of degradation take place.

Moisture content measurements show a large difference between native and modified starch. The content of water amounts approximately to 15% for native starch and to 1.5% for starch plasma modified with methane at 40 Watt of RF power and 6 sccm of methane flow rate. SEM micrographs of unmodified and methane plasma modified starch are

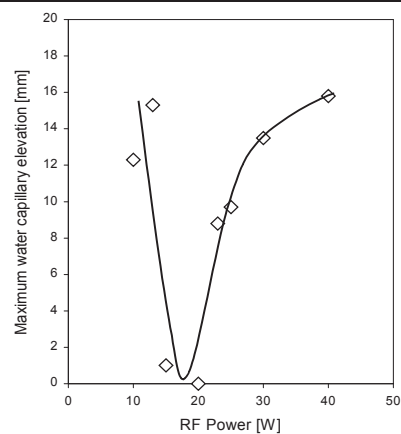


RYS. 4. Obraz mikroskopowy SEM ziaren skrobi niemodyfikowanej (a), i modyfikowanej w plazmie metanu przy różnych wartościach mocy: 20 W (b), 40 W (c) oraz 100 W (d).

FIG. 4. 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).



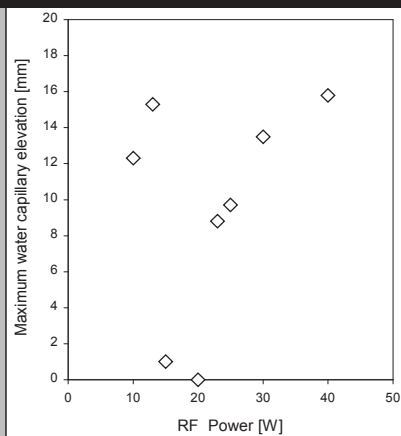
a)



b)

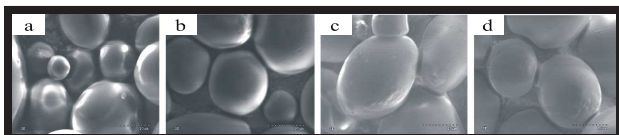
RYS.5. Wyniki wzniesienia kapilarnego skrobi modyfikowanej w plazmie TMS/Ar: przy prędkości przepływu wynoszącej 7 sccm (6:1) i przy różnych wartościach mocy (a), maksimum wzniesienia kapilarnego w funkcji mocy wyładowania jarzeniowego (b)

FIG.5. Results of water capillary elevation for starch modified with TMS/Ar plasma: at the flow rate 7 sccm (6 : 1) and different values of RF power (a), maximum water capillary elevation for starch as a function of the RF power of modification (b)



unmodified starch grains agglomeration. This tendency is most pronounced at the lowest RF power of starch modification, and it decreases along the line of in-

crease of water capillary elevation for starch modified with TMS/Ar plasma on the line of in- crease of RF power. The sharp minimum at 20 W is the best result of this work, as it shows the best separation of starch grains for the purpose of agglomerate for-



RYS. 6. Obraz mikroskopowy SEM ziaren skrobi modyfikowanej w plazmie TMS/Ar przy różnych wartościach mocy wyładowania jarzeniowego: 10 W (a), 20 W (b), 25 W (c) oraz 30 W (d).

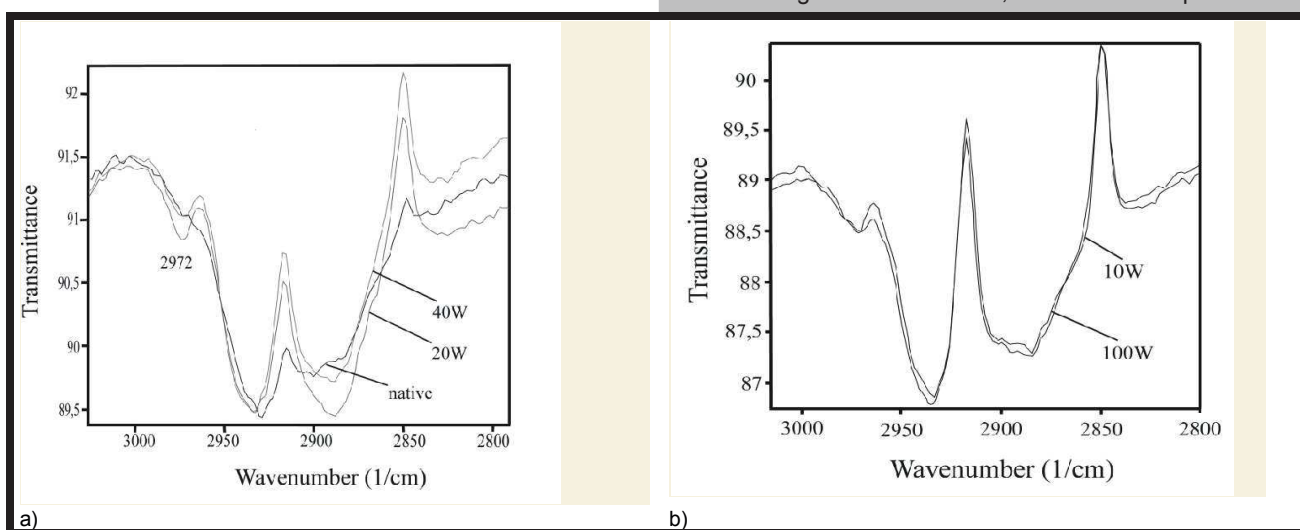
FIG. 6. SEM micrographs of starch grains modified with TMS/Ar plasma at different RF power values: 10 Watt (a), 20 Watt (b), 25 Watt (c) and 30 Watt (d).

TMS/Ar plasma modified starch is much lower than that observed for the native material. What this tendency looks like at the microscopic level, is presented in Figure 6 in the form of SEM micrographs.

As seen in the above micrographs, it is the starch sample modified with TMS/Ar plasma at RF power of 20 Watt (sample b), that exhibits the best separation of its grains. It is the same sample that shows practically no water capillary elevation in the hydrophobicity measurements.

FTIR studies

IR absorption spectra have been recorded for selected samples. Principal structural features that constituted a subject of interest were: 1) potential changes in the carbonous network of starch (in both cases: methane and TMS/Ar plasma modification) and 2) grafting of any silicon containing surface functions, reflected in the presence of



wanej w plazmie TMS/Ar przy mocy wyładowania jarzeniowego wynoszącej 20 W. W pomiarach hydrofobowości ta sama próbka wykazuje praktycznie brak jakiegokolwiek wzniesienia kapilarnego wody.

Analiza FTIR

Wybrane próbki skrobi poddane zostały analizie przy użyciu absorpcyjnej spektrofotometrii w podczerwieni FTIR. Zasadnicze cechy strukturalne, które były przedmiotem zainteresowania to: 1) zmiany stopnia usieciowienia skrobi (w obu przypadkach: dla plazmowej modyfikacji w metanie i w mieszaninie TMS/Ar) oraz 2) możliwość szczepienia zawierających atomy krzemu grup funkcyjnych, ujawniająca się w ewentualnej obecności takich wiązań jak Si-C, Si-O, Si-H (w przypadku plazmowej modyfikacji w mieszaninie TMS/Ar).

Przy porównaniu przedstawionych widm ujawniają się podobieństwa pomiędzy wynikami plazmowej modyfikacji skrobi z zastosowaniem obydwu mediów roboczych. Podobieństwa te znaleźć można głównie w strukturze węglowej powierzchni skrobi i polegają one na podobnych zmianach proporcji zintegrowanej absorpcji drgań rozciągających wiązania C-H znajdującego się w różnych otoczeniach chemicznych. Inne zakresy widma pozostają w znacznej mierze niezmienione. W szczególności charakterystyczny jest brak widmie IR próbek modyfikowanych mieszaniną TMS/Ar pasm absorpcji odpowiadających zawartości związanego krzemu. Skoro jednak cząsteczka tetrametylosilanu zawiera cztery grupy metylowe, to oderwanie tych grup od atomu krzemu może mieć podobny efekt jak przerwanie wiązania C-H w metanie, prowadząc w rezultacie do

RYS. 7. Absorpcja IR w obszarze drgań rozciągających wiązania C-H dla: skrobi niemodyfikowanej i skrobi modyfikowanej w plazmie TMS/Ar (a) oraz skrobi modyfikowanej w plazmie metanu przy różnych wartościach mocy wyładowania (b).

FIG. 7. C-H bond stretching IR absorption region for: native and TMS/Ar (a) and methane (b), plasma modified starch.

such bonds as Si-C, Si-O or Si-H bonds (in the case of TMS/Ar plasma modification).

A brief comparison of the presented spectra reveals extended similarities between the results of plasma modification of starch with both types of working media. These similarities are predominantly present in the structure of carbon bonding, reflected in the proportions between integrated absorption of stretching vibrations of C-H bonds in different environment. Other absorption ranges remain to a large extent unaltered and, in particular, no silicon containing bonding has been found in the IR spectra of TMS/Ar plasma modified samples. Since a molecule of tetramethylsilane contains four methyl groups, splitting these groups off the silicon atom should have similar effect as breaking a C-H bond in methane. The fact that silicon carbon bond has a lower bond energy (301 kJ/mole) than hydrogen-carbon bond (416 kJ/mole) [7] explains why the respective magnitudes of RF power necessary to introduce required changes in the starch structure are substantially lower for TMS than for methane.

In FIGURES 7a and 7b the band at 2972 cm^{-1} is as-

modyfikacji struktury węglowej powierzchni skrobi. Fakt, że wiązanie krzem-węgiel posiada niższą energię wiązania (301 kJ/mol) niż wiązanie węgiel-wodór (416 kJ/mol) [7], wyjaśnia dlaczego wartości mocy potrzebne do wprowadzenia obserwowanych zmian w jest znacznie niższa dla TMS niż dla metanu.

Na RYSUNKACH 7 a i 7 b pasmo absorpcji przy 2972 cm^{-1} przypisane jest asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązania C-H w grupach metylowych, pasma absorpcji przy 2940 cm^{-1} i 2927 cm^{-1} asymetrycznym drganiom rozciągającym tego wiązania w grupach metylenowych, zaś pasma absorpcji przy 2906 cm^{-1} i 2883 cm^{-1} jego drganiom rozciągającym w systemach metinowych. Rejestrowane zmiany polegają na wzrastającej liczbie zarówno grup metylowych jak i trójfunkcyjnych ugrupowań metinowych w porównaniu do zawartości grup metylenowych. Podczas gdy szczepianie grup metylowych na powierzchni prowadzi bezpośrednio do wzrostu jej hydrofobowości, to zwiększanie się stosunku liczby grup metinowych do liczby grup metylenowych świadczy o procesie powierzchniowego usieciowienia. Współzależność pomiędzy wzniesieniem kapilarnym wody a stosunkiem zawartości ugrupowań CH/CH₂ w badanych próbkach pokazuje, że powierzchniowe usieciowanie skrobi odnosi podobny skutek, zmniejszając efekt wzniesienia kapilarnego wody tzn. podwyższając hydrofobowość skrobi.

Wnioski

Z przedstawionych powyżej wyników wysnuć można następujące wnioski:

1. Modyfikacja plazmowa materiałów sproszkowanych może być efektywnie prowadzona w przedstawionym obrotowym reaktorze plazmowym w.c.z.,
2. Opisany proces dobrze nadaje się do hydrofobizacji skrobi ziemniaczanej,
3. Najlepszy efekt hydrofobizacji uzyskany został w przypadku modyfikacji skrobi przy użyciu mieszaniny tetrametylosilanu/argonu w łagodnych warunkach mocy w.c.z., wynoszącej 20 W,
4. Zmianą strukturalną skrobi odpowiedzialną za jej hydrofobizację jest prawdopodobnie jej powierzchniowe usieciowanie połączone ze szczepieniem niepolarnych grup metylowych.

Podziękowania

Niniejsza praca była wspierana przez Polski Komitet Badań Naukowych, numer projektu T08E 049 23, oraz przez Centrum Doskonałości NANODIAM V FP EU, numer projektu G5MA-CT-2002-04050.

signed to asymmetric stretching vibrations of C-H bond in methyl groups, the bands at 2940 cm^{-1} and at 2927 cm^{-1} to asymmetric stretching vibrations of the same bond in methylene groups, and those at 2906 cm^{-1} and at 2883 cm^{-1} to the stretching vibrations of this bond in methine systems. Changes consist in an increase of a number of both methyl groups and trifunctional methine moieties, as compared to the content of methylene groups. While grafting methyl groups leads directly to an increased hydrophobicity of the surface, an increase of methine/methylene ratio suggests a process of surface cross-linking. The correlation between the water capillary elevation of starch, and the CH/CH₂ ratio in the samples suggests that an increase of this ratio, most likely connected with an enhancement of surface cross-linking of starch, has an effect of lowering its water capillary elevation potential, i.e. of increasing its hydrophobicity.

Conclusions

Out of the presented results the following conclusions may be drawn:

1. RF plasma modification of particulate materials may be effectively carried out in the rotating plasma reactor, presented in this work.
2. The described process is well suited for the purpose of surface hydrophobization of potatoe starch.
3. The best hydrophobizing effect has been achieved in the case of tetramethylsilane/argon plasma modification of starch under relatively mild conditions of RF power (20 Watt).
4. An alteration of starch structure responsible for its hydrophobization appears to be its surface cross-linking combined with grafting of non-polar methyl groups.

Acknowledgements

This work has been supported by the Polish Committee for Scientific Studies (Komitet Badań Naukowych), under the project code of 4 T08E 049 23 and by the Centre of Excellence NANODIAM of the V FP of EU, under the project code of G5MA -CT - 2002 - 04050

Piśmiennictwo

References

- [1] R. Mani, M. Bhattacharya, *Europ. Polym. J.* 34, 1467 (1998).
- [2] D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 1741 (1969).
- [3] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience Publishers Inc., New York 1960.
- [4] C. Bamford, K. Al-Lamee, *Polymer* 37, 4885 (1996).
- [5] A. Nihlstrand, T. Hjertberg, K. Johanson, *Polymer* 38, 3581 (1997).
- [6] J. Gancarz, G. Poźniak, M. Bryjak, *Europ. Polym. J.* 35, 1419 (1999).
- [7] J. Bullot, M.P. Schmidt, *Phys. Stat. Sol.(b)* 143, 345 (1987).