

Título de la Tesis: “Estudio de Nanocompuestos basados en polietileno y montmorillonita”

Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Autor: Horst, María Fernanda

Directores: Dra. Lidia Quinzani - Dr. Marcelo Villar

Resumen

Los nanocompuestos poliméricos son una clase de materiales preparados con bajas concentraciones de cargas con dimensiones de escala nanométrica. Entre los minerales más utilizados como carga y de interés comercial se encuentran aquellos basados en arcillas tanto sintéticas como naturales, y dentro de esta familia se destaca la montmorillonita (MMT). El objetivo principal de esta Tesis es preparar nanocompuestos basados en polietileno de alta densidad (PE) y MMT por mezclado en fundido con el propósito de modificar algunas de las propiedades del polímero de manera de mejorar su desempeño.

Los compuestos se prepararon empleando tres MMTs organofílicas (o-MMT) de manera que dos de ellas comparten la base inorgánica y poseen distinto modificador, y dos tienen el mismo modificador y difieren en la estructura del aluminio-silicato. Estas arcillas son: una comercial de *Nanocor Inc.* (N44) cuyo modificador es un halogenuro de di-metil di-sebo hidrogenado amonio, y dos o-MMTs obtenidas por modificación de una arcilla nacional usando cloruro de octadecilamonio (B18) y cloruro de dimetil di-sebo hidrogenado amonio (B2T).

Como agentes compatibilizantes se utilizaron dos polímeros funcionalizados con anhídrido maleico, un polietileno (PEg) y un copolímero de etileno-vinilacetato (EVAg). Estos polímeros fueron sintetizados por procesamiento reactivo a partir del PE y de un copolímero EVA, respectivamente. Los grados de injerto de anhídrido maleico logrados son de 0,17 y 0,67% p/p, respectivamente.

Se prepararon compuestos de PE con concentraciones entre 2 y 15% p/p de N44 y relación 2:1 de PEg/o-MMT, así como relaciones 1:1 y 3:1 de compatibilizante/o-MMT para 5% p/p de esta arcilla. Los compuestos con PEg y las arcillas B18 y B2T, y los basados en EVAg y N44 se prepararon con 2, 5 y 8% de arcilla y relación 2:1 del compatibilizante/o-MMT. De todos los compuestos se estudiaron las características estructurales combinando microscopía electrónica y difracción de rayos-X, la estructura química usando espectroscopía de infrarrojo, las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría, y las propiedades viscoelásticas lineales a través de reometría rotacional y la permeabilidad al oxígeno.

Título de la Tesis: “Estudio de Nanocompuestos basados en polietileno y montmorillonita”

Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Autor: Horst, María Fernanda

Directores: Dra. Lidia Quinzani - Dr. Marcelo Villar

Todos los compuestos presentan estructuras de fase con partículas y tactoides de arcilla homogéneamente distribuidos. El sistema PE/PEg/N44 es el que presenta mayor grado de exfoliación y/o delaminación con menor cantidad de partículas micrométricas. Por otro lado, los sistemas basados en PEg/B2T y EVAg/N44 presentan partículas con espaciado basal mayor que las arcillas originales, indicando la formación de compuestos intercalados y mayor grado de interacción polímero-arcilla.

El análisis térmico revela que los nanocompuestos son estables a las temperaturas de procesado y caracterización y que la carga inorgánica prácticamente no afecta el rango de temperatura en la que ocurre la degradación del polietileno, aún cuando en todos los casos ocurre una etapa inicial de degradación asociable al modificador de la arcilla, y al EVAg en el caso de los compuestos basados en este compatibilizante.

El estudio reológico, por otra parte, muestra que los compuestos presentan viscosidad dinámica y módulo elástico mayores que los de sus respectivas matrices, sobre todo si se los compara a baja velocidad de deformación y a concentraciones de arcilla mayores al 2% p/p. Esta diferencia se incrementa cuando los materiales se someten a un proceso de añejamiento en estado fundido. En particular, en el caso del sistema PE/PEg/N44, que fue estudiado en un rango amplio de concentraciones de arcilla, los resultados señalan que a partir del uso de 9% p/p de o-MMT existe un comportamiento reológico tipo-sólido correspondiente a una estructura percolada.

Todos los compuestos presentan permeabilidad al oxígeno menor que la del PE, siendo el sistema basado en la arcilla modificada con octadecilamonio el que presenta permeabilidades más altas, similares a las de sus matrices. En el resto de los compuestos la permeabilidad decrece con el aumento en la concentración de arcilla, siendo el sistema basado en EVAg el que presenta las menores permeabilidades. El valor mínimo lo tiene, por lo tanto, el compuesto con 8% p/p de arcilla, que llega a ser de ~50% de la permeabilidad de la matriz PE/EVAg.

Considerando la posibilidad de ampliar las aplicaciones del HDPE en áreas en las que se suele requerir buenas propiedades barrera, y a la vista de los resultados encontrados para los distintos sistemas estudiados en esta tesis, se concluye que el sistema basado en HDPE, EVAg y arcilla modificada con una sal de amonio con dos cadenas alquílicas, resulta el más promisorio ya que presenta una importante mejora en las propiedades barrera al oxígeno a concentraciones relativamente bajas de arcilla con propiedades reológicas semejantes a las del PE, con lo que no se perjudicaría el procesamiento del mismo.

Título de la Tesis: “Estudio de Nanocompuestos basados en polietileno y montmorillonita”

Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Autor: Horst, María Fernanda

Directores: Dra. Lidia Quinzani - Dr. Marcelo Villar

Abstract

Polymeric nanocomposites are a class of materials prepared with low concentrations of fillers with nano-scale dimensions. Both synthetic and natural clays are among the minerals of commercial interests used as fillers, and Montmorillonite (MMT) is the clay most frequently used. The main objective of this thesis is to prepare nanocomposites based on high density polyethylene (PE) and MMT in order to improve some of the properties of the polymer and enhance its performance.

The compounds were prepared by melt blending using three organophilic MMTs (o-MMT). Two of them share the inorganic base-clay with different organic modifier, and two have the same surfactant and different aluminum-silicate structure. These clays are: a commercial one from *Nanocor Inc.* (N44), whose modifier is a di-methyl di-hydrogenated tallow ammonium, and two o-MMTs obtained by modification of a national clay with octadecylammonium (B18) and di-methyl di-hydrogenated tallow ammonium (B2T).

Two polymers functionalized with maleic anhydride, the polyethylene (PEg) and an ethylene-vinylacetate copolymer (EVAg) were used as compatibilizers. These polymers were synthesized by reactive processing from the PE and an EVA copolymer, respectively. The degrees of maleic anhydride grafted were 0.17 and 0.67 wt%, respectively.

Compounds were prepared with concentrations between 2 and 15 wt% of N44 and 2:1 ratio of PEG/o-MMT, as well as with 5 wt% of N44 and 1:1 and 3:1 ratios of compatibilizer/o-MMT. The compounds with PEG and the clays B2T and B18, and those based on EVAg and N44 were prepared with 2, 5 and 8 wt% of clay and 2:1 ratio of compatibilizer/o-MMT. All compounds were studied analyzing: the structural characteristics combining electron microscopy and X-ray diffraction, the chemical structure using infrared spectroscopy, thermal properties by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, linear viscoelastic properties through rotational rheometry, and oxygen permeability.

All compounds show phase structures of clay particles and tactoids homogeneously distributed. The PE/PEG/N44 system is the one with higher degree of exfoliation and/or delamination with fewer particles with micrometric size. Furthermore, the systems based in EVAg/N44 and PEG/B2T present particles with basal spacing greater than the original clay,

Título de la Tesis: “Estudio de Nanocompuestos basados en polietileno y montmorillonita”

Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Autor: Horst, María Fernanda

Directores: Dra. Lidia Quinzani - Dr. Marcelo Villar

which indicates the formation of intercalated compounds and higher degree of polymer-clay interactions.

Thermal analysis reveals that the nanocomposites are stable at processing and characterization temperatures, and that the inorganic filler hardly affects the temperature range in which the degradation of polyethylene occurs, even though an initial stage of degradation takes place in all cases, which can be associated to the degradation of the clay modifier, and the EVAg when it corresponds.

The rheological study shows that the compounds exhibit dynamic viscosity and elastic modulus greater than those of their respective matrices, especially when compared at low frequencies and clay concentrations higher than 2 wt%. This difference is increased when the materials are subjected to an aging process in the molten state. In particular, in the case of the PE/PEg/N44 system, which was studied in a wider range of clay concentrations, the results indicate that the use of 9 wt% of o-MMT or more produces a solid-like rheological behavior corresponding to a percolating structure.

All compounds have oxygen permeability lower than that of PE, being those based on the clay modified with octadecylammonium the ones with higher permeabilities, similar to those of the respective matrices. In the rest of the compounds, the permeability decreases with increasing clay concentration, being the system based in EVAg the one that presents the lower values. The minimum permeability is, therefore, the one presented by the compound with 8 wt% of clay, which has a value that is ~50% of the permeability of the PE/EVAg matrix.

Given the possibility of extending the applications of HDPE in areas that usually require good barrier properties, and in view of the results obtained with the different systems studied in this thesis, it can be concluded that the system based on HDPE, EVAg and the clay modified with an ammonium salt with two alkyl chains, is the most promising. This system is the one that presents the largest improvement in oxygen barrier properties at relatively low concentrations of clay with rheological properties that are not far from those of PE, which is an advantage from the processing point of view.