



Doctoral Thesis

Organic modifications of clay and polymer surfaces for specialty applications

Author(s):

Mittal, Vikas

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005288739> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

ETH Diss. No. 16725

Organic Modifications of Clay and Polymer Surfaces for Specialty Applications

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
VIKAS MITTAL
Master of Technology, Indian Institute of Technology Delhi
born on March 21st, 1979
citizen of the Republic of India

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. M. Morbidelli (ETH Zurich), examiner
Prof. Dr. U. W. Suter (ETH Zurich), co-examiner

Zurich 2006

Abstract

The work reported in the thesis deals with the surface modification of the organic and inorganic substrates in order to achieve special applications. Inorganic montmorillonite layered silicate surfaces were organically modified to generate polymer-clay nanocomposites for permeation-barrier packaging films, whereas surface properties of polymer particles were modified by polymerization of thermally sensitive polymer brushes from the surface to be used for chromatographic separations.

Organic modification of the clay particles was required to improve their compatibility with the polymer matrices, thus, enhancing their uniform distribution. Various polymer matrices like polyurethane (PU), epoxy (EP) and polypropylene (PP) were chosen owing to their extensive use and potential for the permeation barrier films. The oxygen transmission rate decayed asymptotically with increasing aluminosilicate volume fraction. A 30% reduction was achieved for PU nanocomposites at 3 vol %, when the clay was coated with bis(2-hydroxyethyl) methyl hydrogenated tallow ammonium or alkylbenzyltrimethylammonium ions. The permeability coefficient of the epoxy matrix was reduced to one-fourth at 5 vol % benzyltributyl(2-hydroxyethyl) ammonium (Bz1OH) loading. The transmission rate of water vapor through the composites was more influenced by the permeant-composite interactions and hence the hydrophobicity of the monolayer covering the inclusions surface. A decrease in oxygen permeation of 34% and 31% respectively was observed for PP composites containing 3 vol% of the montmorillonites of two different cation exchange capacities modified with dimethyldioctadecyl ammonium (2C18) ions.

The incorporation of small volume fractions of the platelike nanoparticles in the polymer matrix decreased its permeability coefficient when the interface between the two heterogeneous phases was properly designed. Polyurethane composites containing montmorillonite platelets modified with 2C18 ions augmented the oxygen permeation through the films owing to mismatch at the interface and resulting increased free volume. Owing to better match

of the surface energies between the organic montmorillonite and the polymer matrix, epoxy nanocomposites filled with Bz1OH modified montmorillonite were extremely efficient in reducing the oxygen permeation, even though the organic modification did not significantly increase the basal plane spacing of the montmorillonite platelets owing to the absence of long alkyl chains. A mixed morphology, i.e., exfoliated layers and intercalated particles were generally observed in the nanocomposite microstructure. Apart from that, the platelets were observed to be extremely misaligned, folded and bent. X-ray diffraction and electron microscopy supplemented the qualitative picture of the microstructure of the nanocomposites. Only the exfoliated platelets were observed to contribute towards the permeation barrier. A macroscopic volume average aspect ratio of montmorillonite platelets in the nanocomposites was deduced from the relative permeability of the nanocomposites by comparing the measured values to numerical predictions of gas permeation through composites of misaligned disk-shaped inclusions. Increase in chain packing density and in chain length were found to be useful for enhancing exfoliation and generation of gas barrier. Increased basal plane spacings could be achieved when the polymer chains were grafted either to or from the surface, thus, enhancing their possible exfoliation in the polymer matrices.

In the last part of the thesis, generation of thermally responsive surface behavior of the organic polymer particles has been studied. Polystyrene particles synthesized with surfactant free emulsion polymerization were functionalized with a thin shell of atom transfer radical polymerization (ATRP) initiator either present alone or along with polymerized styrene and crosslinker. Extensive microscopic studies revealed the sensitivity of the functionalization process to the changes in the reaction system. Colloidal stability, compatibility, monomer feed ratio as well mode of monomer addition influenced the resulting particle morphology and distribution of the ATRP initiator on the surface. Extremely uniform brushes of the thermally responsive polymer (poly(*N*-isopropylacrylamide)) were achieved from the particle surfaces when the uniform distribution of ATRP initiator on the surface was available. The amount of grafted polymer also correspondingly responded to the increase in the amount of monomer initially added in the reaction system. The change in character from hydrophilic to hydrophobic with temperature and salt was extremely reversible and instantaneous. The adsorption of human serum albumin protein and tobacco mosaic virus could be readily achieved at higher temperatures indicating the potential of the grafted particles for the temperature regulated chromatographic separations of biological media.

Sommario

Il lavoro presentato nella tesi riguarda la modificazione delle superfici di substrati organici ed inorganici finalizzata ad applicazioni speciali. Superfici di silicati stratificati a base di montmorillonite inorganica sono state modificate organicamente in modo da generare nanocompositi polimero-argilla per film da confezionamento ad effetto barriera rispetto alla permeazione, mentre le proprietà superficiali di particelle di polimero da utilizzare per separazioni cromatografiche sono state modificate mediante polimerizzazione superficiale di polimeri "a spazzola" sensibili alla temperatura.

La modificazione organica delle particelle di argilla è servita a migliorare la loro compatibilità con matrici polimeriche, così da aumentarne l'uniformità della distribuzione. Differenti matrici polimeriche quali poliuretani (PU), resine epossidiche (EP) e polipropilene (PP) sono state scelte perché di largo uso e con buone proprietà di barriera rispetto alla permeazione. La velocità di trasporto dell'ossigeno decade asintoticamente al crescere della frazione volumetrica di alluminio-silicati. Una riduzione del 30% è stata ottenuta per nanocompositi PU al 3% in volume, quando l'argilla era ricoperta con bis(2-idrossietil)-metil-idrogenato-grasso di ammonio o ioni alchilbenzildimetilammonio. Il coefficiente di permeabilità della matrice epossidica era ridotto a un quarto al 5% in volume di carica di benzildibutil(2-idrossietil)-ammonio (BzlOH). La velocità di trasporto di vapor d'acqua attraverso il composito era influenzata soprattutto dalle interazioni permeante-composito e quindi dall'idrofobicità del monostrato che ricopre le inclusioni superficiali. Una diminuzione nella permeazione dell'ossigeno rispettivamente del 34% e del 31% è stata osservata per i compositi PP contenenti il 3% in volume di montmorilloniti a due differenti capacità di scambio cationico modificate con ioni dimetildioctadecilammonio (2Cl8).

L'incorporazione di piccole frazioni volumetriche di nanoparticelle piatte nella matrice polimerica ha diminuito il suo coefficiente di permeabilità quando l'interfaccia tra le due fasi eterogenee era opportunamente realizzata. Compositi di poliuretani contenenti particelle

piatte di montmorillonite modificate con ioni $2Cl^-$ hanno mostrato un aumento della permeabilit  all'ossigeno attraverso il film a causa dell'incompatibilit  all'interfaccia e del risultante aumento di volume libero. Grazie alla migliore compatibilit  delle energie superficiali tra la montmorillonite organica e la matrice polimerica, nanocompositi epossidici caricati con montmorillonite modificata Bz/OH sono risultati estremamente efficienti nel ridurre la permeazione dell'ossigeno, anche se la modificazione organica non ha aumentato significativamente la spaziatura del piano basale delle particelle piatte di montmorillonite causa l'assenza di catene alchiliche lunghe. Una morfologia mista, cioe' strati sfaldati e particelle intercalate, e' stata generalmente osservata nella microstruttura dei nanocompositi. A parte questo, le particelle piatte sono state osservate estremamente disallineate, ripiegate e curvate. Diffrazione ai raggi X e microscopia elettronica hanno completato l'immagine qualitativa della microstruttura dei nanocompositi. Solo le particelle piatte che provocano sfaldamento sono risultate contribuire all'effetto barriera rispetto alla diffusione. Il valore medio volumetrico macroscopico dell'aspect ratio delle particelle piatte di montmorillonite nei nanocompositi e' stato ricavato dalla permeabilit  relativa dei nanocompositi confrontando i valori misurati con le predizioni numeriche di permeazione di gas attraverso compositi con inclusioni disallineate a forma di disco. L'aumento della densita' di impaccamento delle catene e della lunghezza di catena sono risultati utili ad aumentare lo sfaldamento.

Nell'ultima parte della tesi, e' stata studiata la produzione di superfici a comportamento termo-sensibile delle particelle di polimeri organici. Particelle di polistirene sintetizzate mediante polimerizzazione in emulsione senza emulsionanti sono state funzionalizzate con un sottile strato di iniziatore di polimerizzazione radicalica a trasferimento di atomi (ATRP) presente sia solo che con stirene e reticolante polimerizzati. Studi microscopici estesi hanno mostrato la sensitivit  del processo di funzionalizzazione ai cambiamenti nel sistema di reazione. Stabilit  colloidale, compatibilit  del copolimero, reattivit  del monomero come pure composizione dell'alimentazione hanno influenzato la morfologia della particella risultante e la distribuzione dell'iniziatore ATRP sulla superficie. Polimeri termo-sensibili con struttura a spazzola estremamente uniforme (poli(N-isopropilammide)) sono stati prodotti sulla superficie delle particelle quando era possibile ottenere una distribuzione uniforme dell'iniziatore ATRP sulla superficie. La quantit  di polimero legato era inoltre legata all'aumento della quantit  di monomero inizialmente aggiunto al sistema di reazione. Il cambiamento di caratteristiche con la temperatura, da idrofiliche a idrofobiche, al variare di temperatura e concentrazione di sale e' risultato estremamente reversibile e istantaneo. L'adsorbimento di proteina

di albumina di siero umano e di virus mosaico del tabacco e' stato facilmente ottenuto a temperature piu' alte, confermando il potenziale delle particelle "grafted" per separazioni cromatografiche regolate dalla temperatura di sistemi biologici.