

**Tesista:** Rodrigo Ariel Demoor

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** Desarrollo y Aplicación de modelos de permeabilidad y difusión en nanocompuestos poliméricos

**Director de tesis:** Juan Pablo Tomba

**Co-directora:** Vera Alejandra Alvarez

**Lugar de Trabajo:** Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMdP)

**Fecha de Defensa:** 13 de junio de 2024

**Jurados:**

Dr. Marcelo Daniel Failla (UNS-PLAPIQUI)

Dr. Diana Alejandra Estenoz (Univ. del Litoral - INTEC)

Dra. Norma Esther Marcovich (CDS-UNMDP-CONICET)

**RESUMEN**

El control de las propiedades de barrera en matrices poliméricas es fundamental en aplicaciones de envasado y almacenamiento de alimentos y otros compuestos orgánicos. Aunque estos materiales tienen varias ventajas, como bajo costo y facilidad de procesamiento, presentan la desventaja de una alta permeabilidad a gases que podrían descomponer o dañar los productos almacenados. Esta tesis abordó esta problemática utilizando partículas esbeltas que actuaron como obstáculos a la difusión.

El trabajo comenzó con un análisis de la permeabilidad de moléculas a través de una membrana y las expresiones matemáticas que la gobiernan. Este análisis condujo a la presentación de modelos analíticos que predecían la reducción de permeabilidad de un material teniendo en cuenta la geometría, el orden y la orientación de las partículas que actuaban como obstáculos. Se utilizaron los primeros y más simples modelos y finalmente uno desarrollado por el grupo, que mantenía esta simpleza pero mejoraba su precisión a partir de simulaciones que lo calibraban. Posteriormente, a partir de nuevas simulaciones, se modificó este modelo para que tuviera en cuenta fenómenos que ocurren en materiales reales, como la polidispersidad de tamaños y la presencia de zonas de difusión más rápida que la matriz.

El control de las propiedades de barrera en matrices poliméricas es fundamental en aplicaciones de envasado y almacenamiento de alimentos y otros compuestos orgánicos. Aunque estos materiales tienen varias ventajas, como bajo costo y facilidad de

procesamiento, presentan la desventaja de una alta permeabilidad a gases que podrían descomponer o dañar los productos almacenados. Esta tesis abordó esta problemática utilizando partículas esbeltas que actuaron como obstáculos a la difusión. El trabajo comenzó con un análisis de la permeabilidad de moléculas a través de una membrana y las expresiones matemáticas que la gobiernan. Este análisis condujo a la presentación de modelos analíticos que predecían la reducción de permeabilidad de un material teniendo en cuenta la geometría, el orden y la orientación de las partículas que actuaban como obstáculos. Se utilizaron los primeros y más simples modelos y finalmente uno desarrollado por el grupo, que mantenía esta simpleza pero mejoraba su precisión a partir de simulaciones que lo calibraban. Posteriormente, a partir de nuevas simulaciones, se modificó este modelo para que tuviera en cuenta fenómenos que ocurren en materiales reales, como la polidispersidad de tamaños y la presencia de zonas de difusión más rápida que la matriz.

Posteriormente se seleccionaron matrices poliméricas y se les agregaron partículas esbeltas, como arcillas o grafeno, para evaluar su comportamiento como barreras a la difusión. Inicialmente se utilizaron matrices amorfas, ya que en los polímeros semicristalinos los cristales actúan como obstáculos junto con las cargas, y se quiso estudiar el comportamiento de dichas partículas aisladas. A la matriz anterior se le agregaron arcillas y grafeno, manteniendo la especie penetrante. Con estos ensayos se estudió cómo se comportaban estas partículas, encontrándose que en materiales reales la aglomeración de cargas es un fenómeno muy común que provoca una sobreestimación de las propiedades de barrera si esto no es tenido en cuenta en los modelos. Luego se utilizó una matriz epoxi cargada con grafeno, en la cual se encontró que el agregado de partículas aumentaba la permeabilidad. Estos resultados permitieron evaluar una de las modificaciones del modelo utilizado, al cual se le agregó un factor que tenía en cuenta zonas de difusión acelerada que eventualmente aumentan la permeabilidad. Finalmente, se utilizó una matriz epoxi con un copolímero en bloque de PE-b-PEO que actúa como obstáculo. Este obstáculo tiene la particularidad que el PE actúa como barrera y el PEO se acomoda alrededor de este formando una zona con propiedades difusivas distintas a la matriz. Esto permitió validar tanto experimental como computacionalmente (mediante simulaciones) la modificación antes mencionada.

Para concluir, se utilizó Policaprolactona (PCL) y se la cargó con arcillas y grafeno. Esta matriz es semicristalina y biodegradable, y se está intentando utilizarla en reemplazo de otras más comunes como el polietileno o el polietilentereftalato. Como los cristales actúan como obstáculos en conjunto con las cargas, se estudió cómo el agregado de estas modificaba su tamaño, distribución y/o cantidad. Se observó que en general estas partículas actuaban como agentes nucleantes, aumentando la cantidad de cristales y modificando su distribución. Finalmente, se evaluó cómo estos fenómenos modificaban la permeabilidad y otras propiedades de la PCL. Se encontró una mejora de las propiedades de barrera producto de la contribución de ambos obstáculos (carga y cristales), donde los modelos analíticos, incluso con nuevas modificaciones, no predecían el comportamiento observado. Por ello, el trabajo finalizó con ensayos de difracción que buscaron información de las interacciones entre la carga y la matriz, que pudieran explicar dichos resultados.

## **ABSTRACT**

The control of barrier properties in polymer matrices is essential in packaging and storage applications for food and other organic compounds. While these materials offer several advantages such as low cost and ease of processing, they are disadvantaged by high gas permeability, which could decompose or damage the stored products. This thesis aims to address this issue by using slender particles that act as diffusion barriers.

After presenting the experimental techniques, the work begins with an analysis of the permeability of molecules through a membrane and the mathematical expressions that govern it. This analysis leads to the presentation of analytical models that predict the reduction of a material's permeability by considering the geometry, order, and orientation of the particles acting as barriers. The initial and simplest models are presented, and finally, a model developed by the group, which maintains this simplicity but improves its accuracy through simulations that calibrate it. Subsequently, this model is modified through new simulations to account for phenomena occurring in real materials, such as size polydispersity and the presence of faster diffusion zones than the matrix.

Next, diffusion tests are conducted, and permeability changes in different systems are evaluated. Firstly, a matrix/penetrant species system of polydimethylsiloxane/1-hexadecanol is selected, where the obstacles are micrometrically precise carved voids. This allows for the study of the penetrant species' behavior in the vicinity of the obstacles, evaluating how different geometries affect the flow, and experimentally validating the model with all its modifications.

Subsequently, polymer matrices are selected, and slender particles such as clays or graphene are added to evaluate their behavior as diffusion barriers. Initially, amorphous matrices are used since, in semicrystalline polymers, the crystals act as barriers along with the fillers, and the behavior of these isolated particles needs to be studied. Clays and graphene are added to the previous matrix while maintaining the same penetrant species. These tests study how these particles behave, finding that in real materials, filler agglomeration is a very common phenomenon that causes an overestimation of the barrier properties if not considered in the models. Then, an epoxy matrix loaded with graphene is used, where the addition of particles was found to increase permeability. These results allow for the evaluation of one of the model's modifications, which added a factor to account for accelerated diffusion zones that eventually increase permeability. Finally, an epoxy matrix with a PE-b-PEO block copolymer acting as a barrier is used. This obstacle has the peculiarity that the PE acts as a barrier and the PEO accommodates around it, forming a zone with different diffusive properties than the matrix. This allowed for the experimental and computational validation (through simulations) of the modification.

To conclude, polycaprolactone (PCL) is used and loaded with clays and graphene. This matrix is semicrystalline and biodegradable, and efforts are being made to use it as a replacement for more common ones like polyethylene or polyethylene terephthalate. Since the crystals act as barriers along with the fillers, the first step is to study how the addition of these modifies their size, distribution, and/or quantity. It is observed that, in general, these

particles act as nucleating agents, increasing the number of crystals and modifying their distribution. Finally, it is evaluated how these phenomena modify the permeability and other properties of the PCL. An improvement in barrier properties was found due to the contribution of both obstacles (filler and crystals), where the analytical models even with new modifications do not predict the observed behavior. Therefore, the work concludes with diffraction tests that seek information on the interactions between the filler and the matrix, which may explain these results.