



Doctoral Thesis

Stability, aggregation kinetics and aggregates thermal restructuring of polymer colloids

Author(s):

Jia, Zichen

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005335442> →

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](#).

Diss. ETH Nr. 16913

Stability, Aggregation Kinetics and Aggregates Thermal Restructuring of Polymer Colloids

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Technical Science

presented by

Zichen Jia

Master of Science in Tianjin University

born on March 10, 1971

citizen of China

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. M. Morbidelli, examiner

Prof. Dr. K. Hungerbühler, co-examiner

Dr. H. Wu, co-examiner

Zurich 2007

Abstract

Colloidal stability is the centerpiece of colloid science and colloidal aggregation phenomena are widely involved in many natural and industrial processes. Understanding the colloidal stability, the aggregation kinetics and the structure of the resulting aggregates has great importance not only for fundamental researches, but also for their applications. This thesis presents both experimental and theoretical investigations of colloidal stability, aggregation kinetics and the structure of aggregates, focusing on their response to the changes of operating conditions. Industrial polymer colloids have been chosen for the studies in order to have direct connections with practical applications. Light scattering techniques are used to monitor and to characterize the stability, the aggregation kinetics and the structure of aggregates.

In the first part of the thesis, a generalized model has been proposed to describe the stability behavior of colloidal systems. It accounts simultaneously for the interplay among three important physicochemical processes involved in the systems: colloidal interactions, ionic surfactant adsorption equilibrium, and association equilibria of ionic species in the system. The values of the Fuchs stability ratio or the critical coagulant concentration, determined experimentally, are used to estimate the unknown model parameters, such as the surfactant adsorption and counterion association parameters. With the estimated model parameters, the generalized model allows one to monitor the dynamics of surfactant partitioning between the particle surface and the disperse medium, to analyze the variation of surface charge density and surface potential as a function of the electrolyte type and concentration, and to predict the stability of the system at different conditions. Two series of polymer colloids, the fluorinated polymer and styrene-acrylate copolymer latexes, have been used to demonstrate the applicability of the proposed stability model.

In the second part of the work, the effect of temperature and surfactant type on the stability and aggregation behavior of styrene-acrylate copolymer colloids have been investigated through experiments and modeling. The Fuchs stability ratio, the gyration and hydrodynamic radii and the fractal dimension of the clusters, obtained from light scattering measurements, are analyzed and discussed. The temperature and surfactant type independent aggregation

kinetics has been observed and interpreted.

In the third part of the work, the study of thermal restructuring of the fractal clusters generated by a strawberry-like core-shell styrene-acrylate copolymer colloid has been presented. The restructuring experiments have been performed at various temperatures either for growing clusters during aggregation or for pre-formed clusters in the absence of aggregation. The time evolution of the radius of gyration and the fractal dimension during restructuring has been characterized with light scattering. A simple model, based on coalescence theory of liquid droplets, has been developed to interpret the restructuring kinetics, and good agreement between the experiments and modeling results has been obtained.

Zusammenfassung

Die Stabilität von Kolloiden nimmt eine zentrale Stellung in der Kolloidwissenschaft ein und kolloidale Aggregations-Phänomene treten in vielen natürlichen und industriellen Prozessen auf. Die Kenntnis der kolloidalen Stabilität, der Aggregationskinetik und der Struktur der resultierenden Aggregate ist von grosser Bedeutung sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Anwendung. Diese Arbeit behandelt die experimentelle und theoretische Untersuchung der kolloidalen Stabilität, der Aggregationskinetik und die Struktur der Aggregate, und konzentriert sich insbesondere auf den Einfluss der Prozessbedingungen. Industrielle Polymer-Kolloide wurden für diese Arbeit ausgewählt um eine direkte Verbindung zu der praktischen Anwendung zu schaffen. Zur Charakterisierung der Stabilität und der Struktur der Aggregate sowie für kinetische Messungen wurden Lichtstreuetechniken benutzt.

Der erste Teil dieser Arbeit präsentiert ein verallgemeinertes Modell zur Beschreibung der kolloidalen Stabilität. Das Modell berücksichtigt die simultane Wechselwirkung der drei dominanten physikochemischen Prozessen im System. Diese beinhalten die kolloidale Wechselwirkung, das Adsorptionsgleichgewicht der ionischen Tenside und das Dissoziationsgleichgewicht der Ionen im System. Experimentell bestimmte Fuchs'sche Stabilitätskoeffizienten und die kritische Koagulationskonzentration des Koagulationsmittels (Säure oder Elektrolyt) wurden verwendet um die unbekanntenen Modellparameter, d. h., das Adsorptionsgleichgewicht und die Dissoziationskonstanten der Tenside, abzuschätzen. Das verallgemeinerte Stabilitätsmodell erlaubt die Berechnung der Dynamik der Tensidverteilung zwischen der Partikeloberfläche und der flüssigen Phase und die Bestimmung der Oberflächenladungsdichte und des Oberflächenladungspotentials in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration der verschiedenen ionischen Spezies. Desweiteren erlaubt das Modell die Vorhersage der kolloidalen Stabilität bei unterschiedlichen Bedingungen. Verschiedene fluorierte Polymere und Styrol-Acrylat-Copolymere wurden zur Überprüfung des Modells untersucht.

Der zweite Teil widmet sich der experimentellen und theoretischen Untersuchung des Einflusses der Temperatur und der Art der Tenside auf die kolloidale Stabilität und des Aggregationsverhaltens von Styrol-Acrylat-Copolymeren Kolloiden. Der Fuchs'sche Stabilitäts-

koeffizient, der Gyrationradius, der Hydrodynamische Radius und die fraktale Dimension der Aggregate wurden mittels Lichtstreuung gemessen. Die Experimente zeigten keinen Einfluss der Temperatur und der Art der Tenside auf die Aggregationskinetik in Übereinstimmung mit der Aggregationstheorie.

Der dritte Teil behandelt die thermische Restrukturierung von fraktalen Aggregaten bestehend aus Styrol-Acrylat-Copolymer Kolloiden. Diese Kolloide bestehen aus einem weichen Kern der von einer unvollständigen harten Schale umschlossen ist (sogenannte "Erdbeer"-Struktur). Restrukturierungsexperimente bei verschiedenen Temperaturen wurden zum einen während des Wachstums der Aggregate und zum andern für bereits gebildete Aggregate durchgeführt. Die zeitliche Entwicklung des Gyrationradius und der fraktalen Dimension wurde anhand von Lichtstreuung gemessen. Ein einfaches Modell basierend auf der Koagulierung von flüssigen Tropfen wurde für die Beschreibung der Restrukturierungskinetik entwickelt. Das Modell liefert eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten.