



Doctoral Thesis

Shear Driven Colloidal Aggregation and Its Application in Nanocomposites

Author(s):

Meng, Xia

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010342929> →

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 NO. 22258

***Shear Driven Colloidal Aggregation and Its
Application in Nanocomposites***

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

presented by

Xia Meng

Master of Science in Inorganic Chemistry, Fudan University

born on 10.05.1983

citizen of People Republic of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Massimo Morbidelli (ETH Zurich), examiner

Prof. Dr. Wendelin Stark (ETH Zurich), co-examiner

Dr. Hua Wu (ETH Zurich), co-examiner

2014

Abstract

The intense shear-driven aggregation kinetics, cluster structure evolution and phase transition behaviours have been systematically investigated for single colloidal systems that are well stabilized at rest. The obtained results and the methodologies are then applied to study shear-driven aggregation of binary colloidal systems—a new approach proposed in this thesis to prepare composite materials with homogenous distribution of one colloid in another.

In the first part of the thesis, we investigate the shear-driven aggregation of polystyrene (PS) colloids that are stabilized by both fixed and surfactant charges, using a microchannel (MC) device, at various particle volume fractions. The time evolutions of the primary particles to big clusters and cluster morphology along the shear-driven process are monitored, which are featured by an induction time followed by an explosive increase when the cluster size reaches a certain critical value. These observations confirm the self-acceleration kinetics developed in the literature. The critical size of the clusters that lead to the self-acceleration kinetics has been quantified for the first time, and its scaling with the shear rate follows well the literature prediction. Moreover, along the shear-driven aggregation, we have observed rich phase transition phenomena. Depending on the particle concentration, besides a liquid-like fluid of clusters and a solid-like gel, there is another solid-like state: Wigner glass of clusters.

The Wigner glass occurs in a large range of the particle concentration. A phase diagram is proposed that describes how the three phases evolve at the aggregation steady-state in the colloidal interactions vs particle concentration plane.

In the second part, we have performed intense shear-driven (hetero-) aggregation of binary colloidal dispersions in the MC, a general methodology proposed here for preparing composite materials with the different components homogeneously distributed at nano-scale. To demonstrate its feasibility, we have applied it to stable binary colloidal dispersions that are composed of 43 nm PS particles and 280 nm poly-methyl methacrylate (PMMA) particles. The PS particles are shear-active, i.e., undergoing the shear-driven aggregation, and the PMMA particles are shear-inactive. The result demonstrates that the shear-driven hetero-aggregation of the binary colloidal system does occur, and the formed clusters are composed of both the PS and PMMA particles. The SEM picture shows that the PMMA particles are homogeneously and randomly distributed among the PS particles in the clusters. A capture mechanism is proposed to explain the hetero-aggregation process in the MC, where the extremely high shear drives the particles to aggregate within extremely short time, such that the homogeneously mixed colloids are “frozen” into solid. The obtained nanocomposites can be in the form of either clusters or gels.

In the last part of the thesis, a methodology is proposed to investigate the effect of dispersed nanoparticles (NPs) on bulk polymerization of methyl methacrylate (MMA), based on DSC experiments and modelling of the bulk polymerization kinetics. We have applied it to polymer (PTFE and PS) NPs, which have been surface-modified by cross-linked PMMA (cPMMA). To quantify the net effect of the NPs on the bulk polymerization, we have first quantified the effect of the cPMMA without the NPs, and then subtracted the effect of the cPMMA to get that of the NPs. The presence of

dissolved linear PMMA during the MMA bulk polymerization has also been studied. It was found that the effect of the linear PMMA on the MMA bulk polymerization is as if the system was pre-polymerized at a conversion equal to the dissolved amount of the linear PMMA. With respect to the linear PMMA, the cPMMA retards the MMA polymerization kinetics, and such retardation increases as the cross-linker in the cPMMA increases. After subtracting the role played by the cPMMA, we found that the PS NPs behave like (inert) dead volume, changing only the effective concentrations of the components in the system. The CryoSEM image of the bulk PMMA indicates that grain-like microstructure is formed in the presence of the NPs.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Kinetik der scherungsinduzierten Aggregation, die zeitliche Veränderung der Aggregatmorphologie und der Phasenübergang im Fall von stabilen, kolloidalen Dispersionen systematisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und die daraus resultierenden Methoden wurden dann zur Studie von der scherungsinduzierten Aggregation binärer kolloidaler Systeme angewandt, und damit einen neuen Weg zur Synthese von Kompositmaterialien vorgeschlagen, welche eine homogene Verteilung des einen Kolloids in das andere aufweisen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die scherungsinduzierte Aggregation tensid- oder ladungsstabilisierter kolloidaler Polystyrenpartikeln (PS) mithilfe eines Mikrokanals (MK) bei verschiedenen Partikelkonzentrationen untersucht. Die Entwicklung von Aggregaten aus primären Partikeln sowie die zeitliche Entwicklung der Aggregatmorphologie konnte beobachtet werden. Letztere ist gekennzeichnet durch eine Induktionsphase, und sobald die Aggregatgröße einen gewissen Schwellenwert erreicht hat, ist sie gefolgt von einer explosionsartigen Wachstumsphase der Aggregate. Diese Beobachtungen stimmen mit der selbstbeschleunigten Kinetik aus der Literatur überein. Der Schwellenwert der Aggregatgröße konnte hiermit zum ersten Mal quantifiziert werden, und deren Skalierung mit der Scherung stimmt mit der in der

Literatur bestehenden Theorie überein. Ausserdem konnten während des scherungsinduzierten Aggregationsprozesses mehrere Phasenübergänge beobachtet werden: Zusätzlich zu dem Aggregate beinhaltenden Fluid und dem gelierten, feststoffartigen Zustand konnte eine weitere feste Phase beobachtet werden, die in der Literatur als Wigner Glas von Aggregaten bezeichnet wird. Es konnte gezeigt werden, dass das Wigner Glas in einem breiten Bereich der Partikelkonzentration entsteht. Abschliessend wird in diesem Teil der Arbeit ein Phasendiagramm vorgeschlagen, das das Phasenverhalten am steady-state der Aggregation in Abhängigkeit der Partikelkonzentration beschreibt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die intensive scherungsinduzierte Aggregation im MK für binäre kolloidale Systeme bearbeitet. Um deren Funktionsweise aufzuklären wurde die Methode auf eine stabile Dispersion von 43 nm PS Partikeln und 280 nm Polymethylmethacrylat (PMMA) Partikeln angewandt. Die PS Partikeln sind scherungsaktiv, dh. bilden unter intensiver Scherung Aggregate, während die PMMA Partikeln scherungsinaktiv sind. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) konnte gezeigt werden, dass die so gebildeten Aggregate PS und PMMA Partikeln enthalten und desweiteren eine homogene Verteilung der PS Partikeln innerhalb der PMMA Partikeln vorliegt. Dazu wird ein Einfangmechanismus zur Erklärung dieser scherungsinduzierten Hetero-Aggregation vorgeschlagen, wobei die extrem starke Scherung einen sehr schnellen Aggregationsvorgang verursacht, so dass die homogen dispergierten Partikeln wie „schockgefroren“ in den Aggregaten fixiert werden. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass das so gebildete Material sowohl in der Form von Aggregaten als auch in Gelform gebildet werden kann.

Im letzten Teil dieser Arbeit wird eine Methode entwickelt um die Effekte von dispergierten Nanopartikeln auf die Massenpolymerisation

Methylenmethacryls äureester (MMA) mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DKK) und kinetischen Modellen zur Massenpolymerisation zu untersuchen. Die Methode wurde auf polymerische Partikeln bestehend aus Poly(styren) und Poly(tetrafluoroethylen) (PS/PTFE) deren Oberfläche mit quervernetztem PMMA (qPMMA) modifiziert wurde. Um den Effekt der Nanopartikeln zu quantifizieren wurde zuerst der Effekt des qPMMA allein festgehalten, welches dann vom Effekt der modifizierten Partikeln subtrahiert werden konnte. Die MMA Massenpolymerization in der Gegenwart von linearem, gelöstem PMMA wurde auch untersucht. Man konnte zeigen, dass das Polymerisationsverhalten dem MMA Massenpolymerisationsprozess mit prepolymerisiertem MMA gleicht, und zwar bei einem Umsatz, der dem gelösten, linearen PMMA entspricht. Desweiteren resultiert aus diesen Untersuchungen, dass qPMMA im Vergleich zu gelöstem, linearem PMMA, auf die Kinetik des Polymerisationsprozesses retardierend wirkt, und dass dieser retardierende Effekt mit der Konzentration an qPMMA zunimmt. Nach Subtrahieren des Effektes von qPMMA allein konnte festgestellt werden, dass die verwendeten PS/PTFE Nanopartikeln als (inerte) Totvolumina fungieren, und deshalb lediglich auf die effektive Konzentration der Komponenten wirken. Anhand von CryoSEM Bildern konnte gezeigt werden, dass die addierten Nanopartikeln eine granuläre Struktur der Polymermasse verursachen.