



Doctoral Thesis

Physical and chemical gels

Author(s):

Lazzari, Stefano

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010175691> →

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. 22010

PHYSICAL AND CHEMICAL GELS

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. Sc. ETH Zurich)

Presented by
Stefano Lazzari

M.Sc. in Chemical Engineering, Politecnico di Milano,
born on 24.06.1985
Citizen of Italy

Accepted on the recommendation of

Prof. M. Morbidelli, examiner

Prof. G. Storti, co-examiner

Prof. D. Schlüter, co-examiner

2014

Abstract

In the present thesis the formation of chemical and physical gels is deepened. Chemical gels are constituted by polymeric macromolecules of large enough sizes to become insoluble. Such chains are formed in the presence of a multi-functional monomer (crosslinker) which causes the linking of chains, leading to a significant increase in the molecular weight. Once a critical size of the chain is reached, a new phase, termed gel, precipitates out of the reactive mixture. Such new phase can be visualized as a single, highly crosslinked macromolecule spanning the entire reaction locus. The formation of physical gels instead is mediated by the aggregation of pre-formed colloidal particles which build up macro-aggregates spanning throughout their vessel.

In the first part of the thesis, free-radical crosslinking copolymerization, which typically leads to the formation of chemical gels, has been studied employing different modelling approaches. Initially, a statistical/kinetic model has been employed to estimate the kinetic parameters for the industrially relevant copolymerization of acrylamide and N'N'-methylene-bisacrylamide, allowing to describe their gel properties such as their swelling and crosslinking density. Successively, a deterministic model has been developed to clarify the role of multiple active sites (multiradicals) in crosslinking copolymerization. Based on the methyl-methacrylate/ethylene-glycol dimethacrylate system, a new quantitative criterion was proposed to decide whether or not such multiple active sites should be accounted for. The latter two models were then compared with a Kinetic Monte Carlo and another deterministic model, in order to clarify their strength and weaknesses and provide guidelines for their application.

In the second part of the thesis, the shear-stability of Inverse Latexes, i.e. polymer particles suspended in an oil phase, has been investigated experimentally by means of a rheometer. In these conditions the Inverse Latexes undergo gelation as a result of irreversible shear-induced particle aggregation, characterized by a significant increase in viscosity: a physical gel is formed. The experimental studies allowed identifying the key parameters affecting the shear-stability of Inverse Latexes both during as well as after the polymerization. It turned out that a competition between aggregation and coalescence regulates the gelation process. Finally, a deterministic model accounting for both aggregation and coalescence of such particles has been developed in order to provide a tool for quantifying their role.

Sommario

Nel presente lavoro di tesi si é approfondita la formazione di gel fisici e chimici. I gel chimici sono costituiti da macromolecole polimeriche di dimensione tali da risultare insolubili. Tali catene possono formarsi in presenza di un monomero multifunzionale (crosslinker) che causa l'interconnessione delle catene, provocando un significativo incremento del peso molecolare. Raggiunta una dimensione critica di catena, funzione del solvente e del polimero, si assiste alla formazione di una nuova fase, detta gel, che precipita dalla miscela di reazione. Tale nuova fase può essere visualizzata come una singola macromolecola estremamente crosslinkata che si estende per tutto il luogo di reazione. La formazione di gel fisici invece é mediata dalla formazione di macroaggregati di particelle colloidali che si estendono per tutta la grandezza del vessel che li contiene.

Nella prima parte della tesi é stata studiata, mediante differenti approcci modellistici, la copolimerizzazione crosslinkata free-radical, che porta tipicamente alla formazione di gel chimici. Inizialmente si é utilizzato un modello statistico/cinetico per stimare i parametri cinetici della copolimerizzazione di acrilamide e metilen-bisacrilamide, che ha permesso di descrivere le proprietà di tali gel quali il loro swelling o la loro densità di crosslinking. Successivamente si é adoperato un modello deterministico per chiarire il ruolo di catene radicaliche aventi più siti attivi (multiradicali). Sulla base del sistema metil-metacrilato/etilen-glicole-dimetacrilato é stato proposto un nuovo criterio quantitativo mediante il quale decidere se trascurare o meno i multiradicali. I due modelli summenzionati sono stati poi confrontati con un approccio Monte Carlo cinetico e con un ulteriore modello deterministico in modo da chiarirne punti di forza e proporre delle linee guida per il loro utilizzo.

Nella seconda parte della tesi, la stabilità in shear di lattici inversi, ossia di particelle polimeriche sospese in una fase oleosa, è stata investigata sperimentalmente mediante un reometro. Sotto shear i lattici inversi aggregano, formando cluster di particelle che causano la gelazione del sistema, evidenziata da un significativo incremento di viscosità: nel momento in cui le particelle formano un cluster percolante (che si estende cioè per tutto il vessel) si ha la formazione di un *gel fisico*. Lo studio sperimentale ha permesso di individuare i parametri chiave che influenzano al stabilità in shear dei lattici inversi sia durante, sia dopo la polimerizzazione. Dallo studio si evince che è la competizione fra aggregazione e coalescenza a regolare il processo di gelazione. Da ultimo si è perciò sviluppato un modello deterministico che contemplasse aggregazione e coalescenza di particelle colloidali, che rappresenta uno strumento per la quantificazione dei tempi caratteristici di aggregazione e coalescenza.