ETH zürich

ETH Library

Kinetics of aggregation and gel formation in colloidal dispersions

Doctoral Thesis

Author(s):
Sandkühler, Peter

Publication date:
2004

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-004831087

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. 15625

Kinetics of Aggregation and Gel Formation in Colloidal Dispersions

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH (ETHZ)
for the degree of
Doctor of Sciences

Presented by

Peter Sandkühler

Dipl.-Ing. Verfahrenstechnik, Technische Universität Clausthal,
born on June 20, 1974
Citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. M. Morbidelli, examiner
Prof. Dr. P. Schurtenberger, co-examiner
Dr. J. Sefcik, co-examiner

Zurich 2004

Abstract

Aggregation and gelation processes constitute the core of colloidal science and are of paramount importance in many industrial processes for producing aggregates of desired size and structure. Understanding the kinetics of these processes and providing models that are capable of predicting the aggregate growth and gel formation quantitatively are therefore of great importance both with respect to fundamentals and to applications. The colloidal systems studied in this work consist of aqueous non-sheared dispersions of spherical primary particles in the submicron size range. The modeling framework for the kinetic description of aggregation and gelation are population balance equations supplied with suitable aggregation kinetics models based on the assumption that the formed aggregates exhibit fractal geometry. Experimentally, light scattering techniques are used to characterize the aggregate structure and the aggregation kinetics, and small amplitude oscillatory shear rheology is applied to monitor the gel formation. The thesis is divided in two parts.

The first part deals with aggregation and gelation in rather dilute systems. An original methodology is developed to discriminate between various aggregation kernels based on quantities measurable by light scattering. In this context the models needed to characterize the aggregate diffusion coefficient based on the light scattering measurements have been extended in order to account for internal cluster dynamics, which is particularly important in diffusion-limited cluster aggregation (DLCA). The classical reaction limited aggregation regime (RLCA) has been carefully analyzed and it has been found that crossover from RLCA to DLCA plays a very important role. In particular, in analyzing a set of literature experimental data it has been shown that the identified universal behavior, i.e. the so called aggregation master curves, arises from a temporary balance between crossover and sedimentation. Only in the absence of both such processes the universal behavior obtained for DLCA is found also for RLCA. Finally, the kinetics of gel formation in dilute DLCA conditions is analyzed with a suitable aggregation model and it has been shown that the concept of mathematical gelation previously introduced in the literature does not reproduce the experimental data. In this context a simple model to predict gelation times is developed and experimentally validated.

The second part of this thesis describes a combined experimental and modeling study on aggregation and gel formation in moderately concentrated colloidal systems (less than 10% in volume) of a fluorinated polymer and a polystyrene colloid. In particular, it is shown that the population balance models are applicable even in these rather concentrated conditions

and, if made dimensionless, predict master curves for the aggregation kinetics. These master curves depend on two parameters only, namely the fractal dimension of the aggregates and the exponent of the aggregation rate constant. For both colloidal systems these parameters are determined and the existence of the predicted master curves is demonstrated experimentally. In addition, it is found that master curves exist also for the gelation kinetics. This indicates that second order, mean-field rate equations for describing the aggregation kinetics can be used up to the formation of the gel phase - a result probably unexpected based on the existing speculations in the literature. We demonstrate that the value of the aggregation kernel exponent which parameterizes the aggregation master curves and apparently also the gelation master curves, is strongly dependent on the particular surface chemistry of the colloidal primary particles. Finally, a detailed dynamic light scattering study using the 3D-cross-correlation scheme is reported that focusses on the crossover from aggregation to gelation and shows how this crossover occurs. This technique together with the shear rheology allows the comparison between the macroscopic properties measured with rheology and the microscopic ones detected with light scattering. In particular, this has been used to show that the gelation point measured by the two techniques, i.e. the occurrence of a non-zero elastic modulus and the loss of ergodicity of the scattering signal, are actually coincident.

Zusammenfassung

Aggregations- und Gelationsprozesse nehmen eine zentrale Stellung in der Kolloidwissenschaft ein und sind zudem ein wesentlicher Prozess in der industriellen Herstellung von Aggregaten bestimmter Grösse und Struktur. Es ist daher im Hinblick auf fundamentale und anwendungsbezogene Aspekte von grosser Bedeutung, die Aggregationskinetik und die der Gelbildung besser zu verstehen und quantitativ modellieren zu können. In dieser Arbeit werden kolloide Systeme untersucht, deren kugelförmige Partikel einen Durchmesser von weniger als einem Mikrometer haben und in wässrigen, ungerührten Suspension vorliegen. Die kinetische Modellierung der Aggregation und Gelbildung erfolgt mit Hilfe von Populationsbilanzen, wobei die kinetischen Modelle auf der Annahme beruhen, dass die gebildeten Aggregate eine fraktale Geometrie besitzen. Im experimentellen Teil der Arbeit werden Lichtstreutechniken benutzt, um die Struktur der Aggregate und ihre Kinetik zu charakterisieren. Die Messung der Gelationskinetik wird mit Hilfe von dynamischer Schwingungsrheologie bei geringen Amplituden durchgeführt. Die Arbeit ist in zwei Teile gegliedert.

Der erste Teil behandelt Aggregation und Gelation in verdünnten Suspensionen. Um die Vorhersagen verschiedener Aggregationskonstanten voneinander unterscheidbar zu machen wird eine neue Vorgehensweise vorgeschlagen, die auf der genauen Berechnung verschiedener mittels Lichtstreuung messbarer Grössen beruht. Ein Modell zur Interpretation der dynamischen Lichtstreuung, welches die Berechnung von effektiven Diffusionskoeffizienten ermöglicht, wird zudem weiterentwickelt um den Effekt der internen Aggregatdynamik flexibler Aggregatstrukturen zu berücksichtigen. Dies ist im besonderen wichtig für die diffusions-limitierte Cluster Aggregation (DLCA). Die klassische reaktions-limitierte Cluster Aggregation (RLCA) wird im weiteren sorgfältig untersucht und es wird gezeigt, dass der Übergang von RLCA zu DLCA eine wichtige Rolle spielt. Insbesondere die Analyse von Literaturdaten, bei denen ein universelles Verhalten aufgezeigt wurde, welches sich in generell gültigen Aggregationskurven wiederspiegelt, zeigt, dass dieses generelle Verhalten auf eine temporäre Kompensation des Übergangs von RLCA zu DLCA durch Sedimentation zurückzuführen ist. Nur wenn die beiden letzteren Effekte ausgeschlossen werden, existieren universelle Kurven nicht nur für DLCA sondern auch für RLCA. Im weiteren wird die Kinetik der Gelbildung in verdünnten Suspensionen für DLCA mit einem geeigneten kinetischen Modell untersucht und es wird im Vergleich mit eigenen experimentellen Daten gezeigt, dass das Konzept der mathematischen Gelation, welches in der Literatur vorge-

schlagen wurde, nicht anwendbar ist. In diesem Zusammenhang wird ein einfaches Modell entwickelt und durch den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen validiert.
Der zweite Teil der Arbeit berichtet über eine teils experimentelle, teils modellierende Studie der Aggregations und Gelbildungskinetik zweier relativ konzentrierter Suspensionen (weniger als 10 Volumenprozent), von denen die eine aus fluorinierten Polymerpartikeln und die andere aus Polystyrolpartikeln besteht. Insbesondere von Bedeutung ist, dass die Populationsbilanzmodelle in diesen konzentrierten Suspensionen anwendbar sind und generell gültige Aggregationskurven vorhersagen, nachdem sie dimensionslos gemacht wurden. Diese generellen Aggregationskurven hängen interessanterweise nur von zwei Parametern ab, zum einen der fraktalen Dimension der Aggregate und zum anderen dem Exponenten der Aggregationskonstanten. Diese Parameter werden für beide experimentellen Systeme bestimmt und die Existenz der vorhergesagten generellen Aggregationskurven kann bestätigt werden. Darüber hinaus wird gezeigt, dass derartige generelle Kurven auch für die Gelbildungskinetik existieren. Dies deutet darauf hin, dass die Aggregationsbilanzgleichungen zweiter Ordnung aus der mittleren Feldtheorie bis hin zur Bildung einer Gelphase anwendbar sind - ein Ergebnis, welches im Hinblick auf Spekulationen in der Literatur als überraschend bezeichnet werden kann. Die Ergebnisse lassen darüber hinaus die Schlussfolgerung zu, dass der Wert des Exponenten der Aggregationskonstante, welcher die generellen Aggregations- und Gelationskurven parametrisiert, stark von der Oberflächenchemie der kolloiden Polymerpartikel abhängt. Im letzten Abschnitt der Arbeit wird über eine detaillierte experimentelle Studie des Übergangs von der Aggregations- zur Gelationskinetik berichtet, in der die dreidimensionale Kreuz-Korrelationsspektroskopie auf Basis der dynamischen Lichtstreuung angewendet wird um Mehrfachstreuung zu unterdrücken, und es wird gezeigt, wie dieser Übergang, zumindest für das betreffende Kolloid, abläuft. Die Ergebnisse der Lichtstreuanalyse bezüglich der mikroskopischen, und die der dynamischen Schwingungsrheologie bezüglich der makroskopischen Eigenschaften der Suspension erlauben einen Vergleich der mittels dieser beiden Methoden bestimmten Zeitpunkte der Gelbildung. Im Vergleich zeigt sich, dass die Zeitpunkte der Gelbildung, die in der Suspension einerseits durch das Auftreten einer messbaren Elastizität in der Rheologie und andererseits durch den Verlust der Ergodizität des Signals in der Lichtstreuung gekennzeichnet sind, nahezu identisch sind.