

Diss. ETH No. 13230

**Colloidal Particles:  
Surface Properties, Interactions,  
and Aggregation Kinetics**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH  
for the degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

SVEN HOLGER BEHRENS  
Dipl. Phys. University of Göttingen, Germany  
born July 03, 1968  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Hans Sticher, examiner  
Prof. Michal Borkovec, co-examiner  
Prof. Peter Schurtenberger, co-examiner

Zürich 1999

# Summary

The main goal of the present thesis is to elucidate the mechanisms responsible for the aggregation of charged colloidal particles in aqueous solutions. In particular, the reported study attempts to unravel the serious deficiencies of the existing aggregation theory, which have so far impeded any quantitative prediction of colloidal stability.

The pursued strategy is twofold: A major part of the investigation has been devoted to the accurate measurement of aggregation rate constants by recently developed light scattering techniques. The experiments were performed on a selection of different "model systems" with well-defined morphological and physico-chemical properties, as required for an immediate theoretical interpretation. A thorough experimental characterization of the studied colloidal particles was carried out by scanning and transmission electron microscopy, potentiometric acid-base titrations, and electrophoretic mobility measurements. The obtained information was used to model consistently for each type of particle the charging behavior, the resulting particle interaction, and the aggregation kinetics that follow from this interaction. Predictions of colloidal stability as a function of electrolyte concentration and pH (particle charge) were judged by comparison to the corresponding results from the light scattering experiments.

A second part of the thesis deals in depth with selected

aspects of the theoretical description. A number of suggestions are made concerning an implementation of the approved general concepts that also accounts for commonly neglected material-specific properties.

The most important finding is a strong experimental evidence that, contrary to the so far prevailing opinion, colloidal stability can be predicted quantitatively by classical aggregation theory. This predictive power seems restricted, however, to systems in which the particle charge is exceedingly small and can therefore be efficiently screened by monovalent electrolyte ions in a concentration up to 10 mM. At higher ionic strength, well-known discrepancies between theory and experiments are recovered; they can be related to the short inter-particle distances (of less than 2 nm) that determine the aggregation behavior under these conditions.

Experimental results on sulfate latex particles of different surface charge density are presented in chapter 1; the stability of carboxyl latex dispersions, measured as a function of pH, are discussed in chapter 2. Chapter 3 represents the central part of the present thesis. An extensive set of experimental data on both the charging properties and the colloidal stability of two species of carboxyl latex particles with different size is compared to theoretical predictions.

Whenever the charge of colloidal surfaces is due to the dissociation of weakly acidic or basic headgroups (like in the case of carboxyl latex and most natural colloids), then both the charge and the electrostatic potential of two interacting surfaces depend on the surface separation. The consequences of this "charge regulation" for the interaction force are discussed in chapter 4. A theoretical description is proposed which generalizes an existing treatment for low surface potentials to the

(non-linear) case of arbitrary potentials. Chapter 5 discusses the effect of charge regulation on a variety of measurable properties for different classes of colloidal materials and points out how the regulation properties can be estimated from titration experiments. An exact method to evaluate the electrostatic interaction in the important case of dissimilar surfaces is developed in chapter 6. Chapter 7 considers the potential influence of a secondary minimum in the pair interaction energy on aggregation kinetics. The explicit consideration of secondary aggregates in the analysis of aggregation data proves necessary for the case of large primary particles; the conclusion drawn from the measurements reported in this thesis are, however, unaffected by such corrections of the analysis.

# Zusammenfassung

Das Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung der Mechanismen, die bei der Aggregation geladener kolloidaler Teilchen in wässrigen Lösungen wirken. Insbesondere wird in dieser Studie versucht, bessere Einsicht in diejenigen Mängel der bestehenden Aggregationstheorie zu gewinnen, die bislang jede quantitative Vorhersage kolloidaler Stabilität verhindern.

Dabei wird zweigleisig verfahren: Ein wesentlicher Teil der Untersuchung ist der genauen Messung von Aggregationsraten anhand erst kürzlich entwickelter Lichtstreutechniken gewidmet worden. Durchgeführt wurden die Experimente an einer Reihe verschiedener "Modellsysteme" mit wohldefinierten morphologischen und physico-chemischen Eigenschaften, wie sie im Sinne einer unmittelbaren theoretischen Deutung erforderlich sind. Eine sorgfältige experimentelle Charakterisierung der untersuchten Kolloidteilchen benutzte Raster- und Tunnelelektronenmikroskopie, potentiometrische Säure-Base-Titrationen und elektrophoretische Mobilitätsmessungen. Die daraus erhaltene Information wurde benutzt, um für jede Teilchensorte zu einer konsistenten Modellierung des Ladungsverhaltens, der daraus resultierenden Wechselwirkung zwischen den Teilchen, und der von dieser Wechselwirkung bestimmten Aggregationskinetik zu gelangen. Vorhersagen für die Kolloidstabilität als Funktion der Elektrolytkonzentration und des pH (der Teil-

chenladung) wurden anhand des Ergebnisses der entsprechenden Lichtstreuexperimente beurteilt.

Ein zweiter Teil der Arbeit beschäftigt sich eingehender mit ausgewählten Teilaspekten der theoretischen Beschreibung. Es werden eine Reihe von Vorschlägen für eine Umsetzung der bewährten allgemeinen Konzepte gemacht, die auch üblicherweise vernachlässigten material-spezifischen Eigenschaften Rechnung trägt.

Das unzweifelhaft wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist der experimentelle Nachweis, daß die Stabilität kolloidaler Suspensionen von der klassischen Aggregationstheorie entgegen dem bislang vorherrschenden Eindruck auch quantitativ richtig vorhergesagt werden kann. Diese Vorhersagekraft scheint sich allerdings auf solche Systeme zu beschränken, in denen die Teilchenladung außerordentlich klein ist, und daher von den Ionen der Elektrolytlösung schon in einer Konzentration von bis zu 10 mM deutlich abgeschirmt werden kann. Bei höheren Ionenstärken treten die altbekannten Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment auf; sie können auf die kurzen Teilchenabstände (von weniger als 2 nm) zurückgeführt werden, die unter diesen Umständen für das Aggregationsverhalten ausschlaggebend sind.

Experimentelle Ergebnisse für Sulfat-Latex-Teilchen verschiedener Oberflächenladungsdichten werden in Kapitel 1 vorgestellt; Messungen der pH-abhängigen Stabilität von Carboxyl-Latex-Suspensionen werden in Kapitel 2 diskutiert. Kapitel 3 stellt den Kern der vorliegenden Arbeit dar. Ein umfangreicher Satz experimenteller Daten, sowohl über das Ladungsverhalten, als auch über die kolloidale Stabilität zweier Sorten ungleich großer Carboxyl-Latex-Teilchen wird theoretischen Vorhersagen gegenübergestellt.

Wann immer die Ladung kolloidaler Oberflächen auf der Dissoziation schwach saurer oder basischer Gruppen beruht (wie im Fall des Carboxyl-Latex und der meisten natürlichen Kolloide), dann hängen sowohl die Ladung, als auch das elektrostatische Potential zweier wechselwirkender Oberflächen von deren Abstand ab. Die Konsequenzen solcher "Ladungsregulierung" für die Wechselwirkungskraft werden in Kapitel 4 diskutiert. Es wird eine theoretische Beschreibung vorgeschlagen, die eine bestehende Behandlungsweise für niedrige Oberflächenpotentiale auf den (nicht-linearen) Fall beliebiger Potentiale verallgemeinert. Kapitel 5 diskutiert für verschiedene Klassen kolloidaler Materialien die Auswirkungen der Ladungsregulierung auf eine Reihe meßbarer Eigenschaften und zeigt auf, wie das Regulierungsverhalten anhand von Titrationsexperimenten eingeschätzt werden kann. Eine exakte Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung im wichtigen Fall ungleicher Oberflächen wird in Kapitel 6 entwickelt. Kapitel 7 befaßt sich mit dem möglichen Einfluß eines sekundären Minimums in der Paarwechselwirkungsenergie auf die Aggregationskinetik. Die explizite Berücksichtigung sekundärer Aggregate in der Analyse von Aggregationsdaten erweist sich als unabdinglich im Falle großer Primärteilchen; die Schlußfolgerungen, die zuvor aus den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen gezogen wurden, bleiben von solchen Korrekturen der Analyse jedoch unberührt.