

Diss. ETH No. 12127

**Absolute Coagulation Rate Constants and Dimer
Form Factors: A Light Scattering Study of
Colloidal Particles**

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

presented by
HELMUT HOLTHOFF
Dipl. Phys. University of Freiburg i. Br., Germany
born Mai 17, 1967
Citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H. Sticher, examiner
Prof. Dr. P. Schurtenberger, co-examiner
PD Dr. M. Borkovec, co-examiner

Zürich 1997

Summary

Coagulation of colloidal particles has important implications for industrial processes as well as for many phenomena in environmental sciences. In the past the development in this area was characterized by the attempt to explain the discrepancies between theoretical predictions and experimental results of coagulation rate measurements, which can differ by many orders of magnitude. On the experimental side a wide range of different techniques exists for the determination of coagulation rate constants. A direct comparison of the experimental data thus appears necessary to judge the quality of the experimental results and to exclude existing ambiguities. Beside the characterization of different colloids by their coagulation behavior, the main emphasis of this thesis was thus put on the careful examination of coagulation kinetics at the early stage of the coagulation by different methods.

Since controversial assessments exist about the dynamic light scattering technique as methods for determining absolute rate constants, considerable attention was paid to the comparison of this technique with the more common and accepted static light scattering method. Provided a correct evaluation of the data, good agreement was found for the absolute coagulation rate constants obtained by the two methods.

As model system latex suspensions were used with different sizes and surface charges, where the interaction between the particles was governed by the amount of added salt. The measurements of the static and dynamic light scattering at different angles were simultaneously

performed on a multiangle light scattering instrument.

Additionally, a new method was developed, where the information obtained from the static and dynamic light scattering are combined and used together for the evaluation of the data. The absolute rate constants are determined by this combined evaluation without any reference to the optical and hydrodynamic properties of the colloidal particles, as it was necessary so far. The combined evaluation can thus overcome limitations of light scattering methods in the determination of the absolute coagulation rate constant, caused by the fact that a reliable calculation of the required dimer form factor is not currently possible without assumptions and approximations. Therefore, this new technique allows for the measurement of absolute rate constants of larger and irregularly shaped colloidal particles.

The extension to larger particles has enabled the comparison in the determination of absolute rate constants with other techniques like the single particle light scattering method. In a comparative study it has been shown that for latex particles both the single and multi-particle light scattering techniques, which are based on two different measurement principles, lead to the same results in determining absolute coagulation rate constants justifying the assumptions made in each case.

Finally, a linear relationship between the static light scattering results as function of the dynamic light scattering results at the early stage of the coagulation allows for the simultaneous determination of the absolute rate constant and dimer properties like form factors and hydrodynamic radii. The comparison of the resulting hydrodynamic dimer radius with the theoretical value for spherical monomers results in good agreement for small particles but also in significant discrepancy for larger ones. For the description of the dimer form factors, which were determined for the first time by light scattering methods, the results were compared with new elaborate numerical light scattering theories for form factor of clusters.

Zusammenfassung

Aggregation von kolloidalen Teilchen ist nicht nur von großer Bedeutung für die Prozeßindustrie, sondern auch für viele Phänomene in den Umweltwissenschaften. In der Vergangenheit war die Entwicklung in diesem Bereich durch den Versuch gekennzeichnet, eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen den theoretischen Vorhersagen und den experimentellen Ergebnissen von Aggregationsratenmessungen zu finden, die um mehrere Größenordnungen differieren können. Auf der experimentellen Seite findet man eine Vielzahl von Techniken für die Bestimmung von Aggregationsraten. Ein direkter Vergleich experimenteller Daten erscheint daher notwendig, um die Qualität der Ergebnisse beurteilen und vorhandene Unsicherheiten ausschließen können. Neben der Charakterisierung verschiedener Kolloide durch ihr Aggregationsverhalten lag denn auch der Schwerpunkt dieser Arbeit bei der sorgfältigen Untersuchung der Aggregationskinetik im frühen Stadium der Aggregation.

Da bezüglich der dynamischen Lichtstreuung als Methode zur Bestimmung absoluter Aggregationsraten kontroverse Einschätzungen vorliegen, wurde am Beginn der Arbeit erhöhte Aufmerksamkeit dem Vergleich dieser Methode mit der gebräuchlicheren und weit mehr akzeptierten statischen Lichtstremethode geschenkt. Eine korrekte Auswertung der Daten vorausgesetzt wurde eine gute Übereinstimmung beider Methoden in den Ergebnissen bezüglich der Ratenbestimmung gefunden.

Als Modellsystem wurden dabei Latexsuspensionen mit verschiedenen Teilchengrößen und Oberflächenladungen verwendet, wobei die Wech-

selwirkung zwischen den Teilchen durch die Menge an zugesetztem Salz gesteuert wurde. Die Messung der statischen und dynamischen Lichtstreuung wurde simultan an einer Vielwinkelanlage durchgeführt.

Darüberhinaus ist eine neue Methode entwickelt worden, bei der die Information aus der statischen und dynamischen Lichtstreuung kombiniert und gemeinsam für die Auswertung der Daten genutzt wird. Die absolute Aggregationsrate wird durch diese kombinierte Auswertung ohne Bezugnahme auf optische und hydrodynamische Eigenschaften der Kolloidteilchen bestimmt, wie bei optischen Methoden bisher notwendig. Deswegen ist diese kombinierte Auswertung in der Lage Limitierungen in der Anwendung der Lichtstremethoden bei der Bestimmung von absoluten Aggregationsraten zu überwinden. Diese Limitierungen werden durch die bisher zur Verfügung stehenden, mit Annahmen und Näherungen verbundenen Berechnungsmethoden für die geforderten optischen Dimerformfaktoren verursacht. Eine unmittelbare Folge dieser Erweiterung ist die Möglichkeit nun auch absolute Raten von großen, unregelmäßig geformten kolloidalen Teilchen zu bestimmen.

Die Ausdehnung zu größeren Teilchen ermöglicht dabei nun auch den Vergleich der absoluten Aggregationsrate mit anderen Methoden wie den Einzelteilchenlichtstreuung. In einer Vergleichsstudie wurde gezeigt, daß für Latexteilchen die auf verschiedenen Meßprinzipien basierenden Einzel- und Vielteilchenlichtstreutechniken zu gleichen Ergebnissen in der absoluten Ratenbestimmung führen, wodurch die in den jeweiligen Methoden gemachten Annahmen verifiziert wurden.

Schließlich erlaubte eine im frühen Stadium der Aggregation gültige lineare Beziehung zwischen den statischen und dynamischen Lichtstreuungsergebnissen die gleichzeitige Bestimmung der absoluten Aggregationsrate und Eigenschaften der Dimerteilchen wie dem Formfaktor und dem hydrodynamischen Radius. Der Vergleich der daraus gewonnene hydrodynamischen Dimerradien mit theoretischen Werten für sphärische Monomere ergab neben guter Übereinstimmung bei kleiner Teilchengrößen auch signifikante Unterschiede bei den größeren

Teilchen. Für die Beschreibung der Dimerformfaktoren, welche zum ersten Mal überhaupt mit optischen Methoden bestimmt werden konnten, wurden die Resultate mit aufwendigen numerischen Lichtstreuungsmethoden zur Berechnung von Clusterformfaktoren verglichen.