

MICROTRAC
MEB
PARTICLE CHARACTERIZATION

part of **VERDER**
scientific

Messung von Partikelgröße und Zeta Potential von hochkonzentrierten und verdünnten Tinten mit Nanotrac DLS Analysatoren

Einleitung

Microtrac Messgeräte der Nanotrac-Serie zur Dynamischen Lichtstreuung (DLS) eignen sich hervorragend zur Messung der Partikelgröße von Pigmentsuspensionen, die in Druckern verwendet werden. Ein großer Vorteil ist, dass Messungen in hohen Konzentrationen durchgeführt werden können, um Verdünnungseffekte auf die Dispersion zu vermeiden.

Zum Malen und Schreiben verwendeten bereits Steinzeitmenschen farbige und schwarze Substanzen in Verbindung mit verschiedenen Trägermaterialien. Das erste Pigment, von dem angenommen wird, dass es verwendet wurde, war wahrscheinlich Russ, der bereits vor 4000 bis 5000 Jahren bekannt war. Moderne Druckfarben enthalten viele Komponenten, die jeweils einen bestimmten Zweck erfüllen, um Farbe, Intensität, Dispersion, Viskosität aufrechtzuerhalten oder die als Füll- und Hilfsstoff fungieren.

Etwa 50% der Kosten für Inkjet-Tinte sind auf die Färbemittel zurückzuführen. Dieses kann entweder Pigment oder Farbstoff sein. Farbstoffe sind sehr kleine Moleküle unter 1 nm Größe, die in Lösung vorliegen. Pigmente sind größere Partikel und in Suspension (keine Lösung), die organisch oder anorganisch sein können. Schwarze Pigmente, die in der Vergangenheit verwendet wurden, waren Spinell, (eisenhaltiger) Rutil oder Eisen. Heutzutage verwendet man Kohlenstoff (carbon black).



Die Tinte wird durch Mischen der Komponenten in einem Primärmixer hergestellt. Weitere Mischung und Vermahlung erfolgt nach dem ersten, schonenden Mischvorgang und beinhaltet die Zugabe weiterer Komponenten. Die Zugabe von Tensiden reduziert die Oberflächenspannung, um das Mischen aller Komponenten im Wasser zu ermöglichen. Neben Dispergiermitteln helfen Tenside auch bei der Aufrechterhaltung der Dispergierung während des nachfolgenden Schritts, dem Mahlen in Kugel- oder Walzenmühlen. Dispergiermittel können auch verwendet werden, um die für das Mahlen erforderliche mechanische Energie zu senken. Polymere wie Polyacrylate, Polyurethan und Polyester werden verwendet, um die besten Eigenschaften für die Haftung auf einem Substrat zu erhalten. Es ist notwendig, Art und Menge der Zusatzstoffe korrekt einzustellen, da diese miteinander interagieren können, was ihre Wirksamkeit bezüglich Stabilisierung Farbstärke und Anwendbarkeit beeinflusst.

Der Zweck aller Komponenten ist es, schließlich eine kolloidale Suspension von Kristallen oder Partikeln herzustellen, die Licht entsprechend den Eigenschaften des Pigments und anderer vorhandener Materialien streuen. Die resultierende Lichtstreuung beeinflusst die Reflektivität, den Farbton und die Intensität der Tinte auf dem Papier. Moderne Entwicklungen in der Elektronik und Papierbeschichtung ermöglichten die kommerzielle Verfügbarkeit von Farbdruckern in den frühen 1980er Jahren. Von diesen Druckern ist die Inkjet-Technologie wahrscheinlich der beliebteste. Die Tinte für diese Drucker hat die gleiche allgemeine Zusammensetzung, aber kleine Partikelgröße und niedrige Viskosität sind notwendig, um durch die kleine Düse des Druckkopfes zu gelangen. Es gibt drei Arten von Technologien, die für die Übertragung der Tinte verwendet werden: Drop on Demand, Continuous Ink Jet und Piezo Ink Jet DOD. Diese variieren je nach Druckerhersteller.

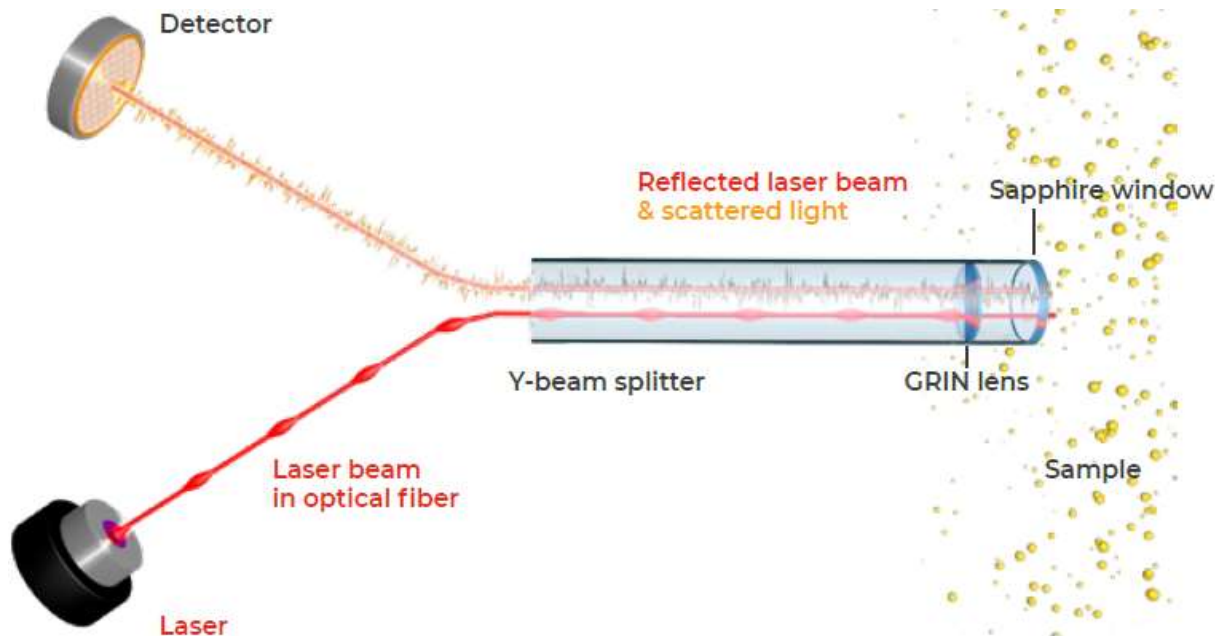
DYNAMISCHE LICHTSTREUUNG DLS

Die NANOTRAC-Produktlinie von Microtrac MRB besteht aus hochflexiblen DLS-Analysatoren, die Informationen über Partikelgröße, Zeta Potential, Konzentration und Molekulargewicht liefern. Das innovative Design der NANOTRAC-Serie ermöglicht schnellere Messungen mit zuverlässiger Technologie, höherer Präzision und bessere Reproduzierbarkeit. Das einzigartige Sonden-Design ermöglicht die Auswahl aus einer breiten Palette von Messzellen, um die Anforderungen jeder Anwendung zu erfüllen. Es ermöglicht auch die Messung von Proben über einen weiten Konzentrationsbereich, sowie monomodaler oder multimodaler Proben, alles ohne vorherige Kenntnis oder Annahme der Partikelgrößenverteilung.

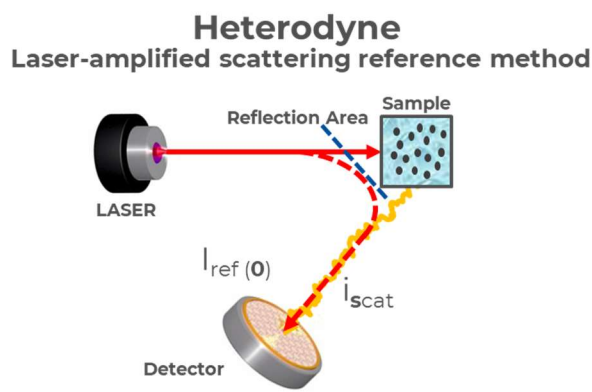
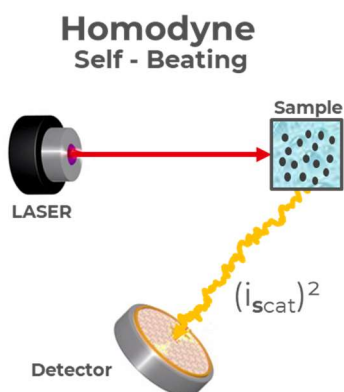


EINZIGARTIGE SONDEntechnologie

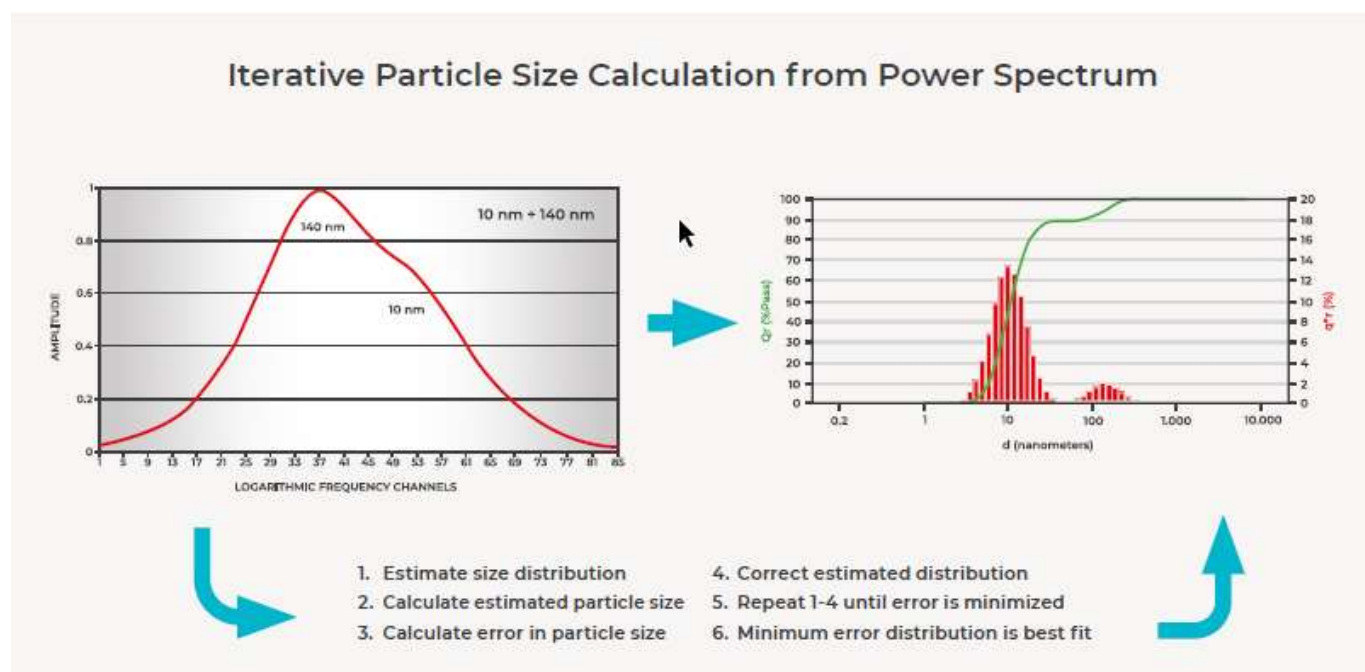
Nanopartikel, die in einer Suspension, unterliegen der Brown'schen Bewegung, die auf zufälligen Kollisionen von Molekülen im flüssigen Medium beruht. Die Geschwindigkeitsverteilung der Partikel, gemittelt über die Zeit, nähert sich einer bekannten funktionellen Form – ihrer Größenverteilung. DLS ist die Technologie, die verwendet wird, um diese Größenverteilung basierend auf der gemessenen.



Die optische Bank der Nanotracer-Serie ist eine Sonde, die einen optischen Faserkoppler mit einem Y-Splitter enthält. Laserlicht wird auf ein Probenvolumen in der Nähe der Grenzfläche des Sondenfensters und der Dispersion fokussiert. Das Saphirfenster reflektiert einen Teil des Laserstrahls zurück zu einem Photodiodendetektor. Das Laserlicht dringt auch in die Dispersion ein und das Streulicht der Partikel gelangt bei 180 Grad zurück zum gleichen Detektor. Das Streulicht der Probe hat ein geringes optisches Signal relativ zum reflektierten Laserstrahl. Der reflektierte Laserstrahl überlagert sich mit dem Streulicht der Probe und addiert die hohe Amplitude des Laserstrahls zur niedrigen Amplitude des Streusignals. Diese laserverstärkte Detektionsmethode bietet ein bis zu 10^6 -fache Signal-Rausch-Verhältnis anderer DLS-Methoden wie Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) und Nanopartikel-Tracking-Analyse (NTA).

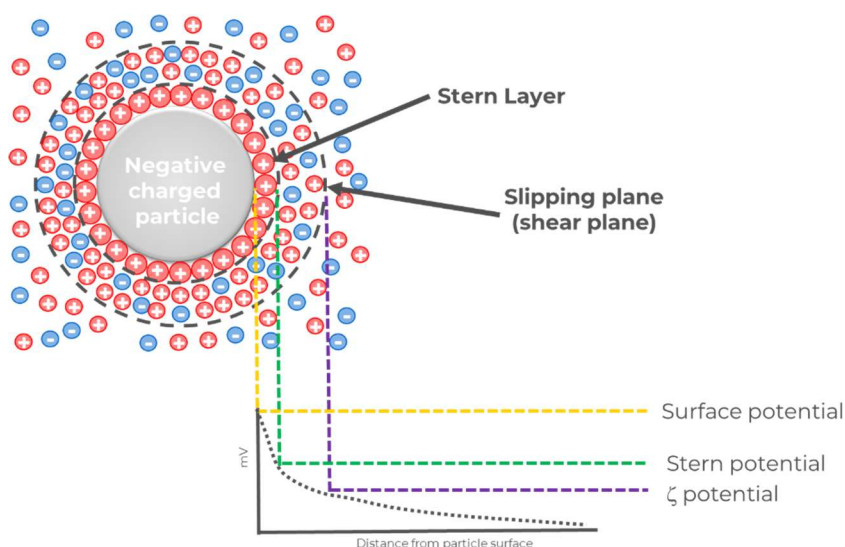


Eine Fast-Fourier-Transformation (FFT) des laserverstärkten Signals führt zu einem linearen Frequenz Power-Spektrum, das dann auf eine logarithmische Skala transformiert und entfaltet wird, um die resultierende Partikelgrößenverteilung zu erhalten. In Kombination mit der laserverstärkten Detektion ermöglicht dieses Power-Spektrum eine robuste Berechnung aller Arten von Partikelgrößenverteilungen – eng, breit, mono- oder multimodal – ohne dass a priori Informationen benötigt werden oder zuvor Rahmenbedingungen für die Auswertung definiert werden müssen, wie dies bei PCS erforderlich ist.

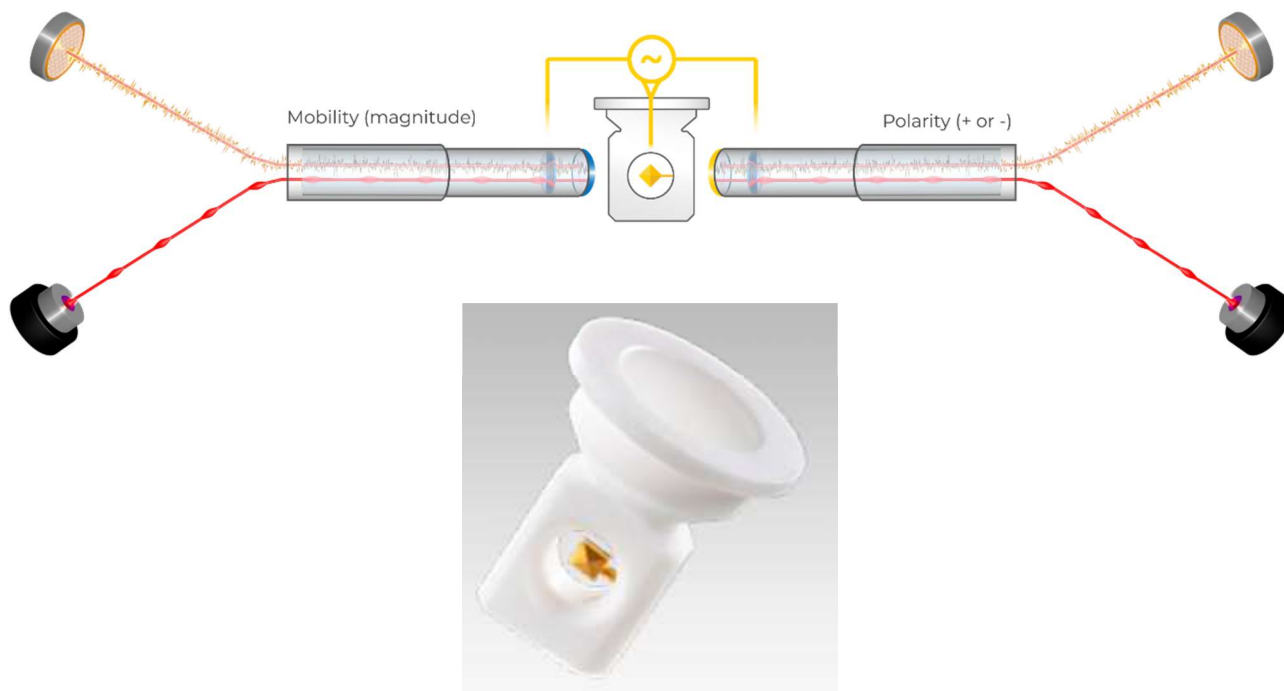


BESTIMMUNG DES ZETA POTENTIALS

Zur Analyse des Zetapotentials verwenden Microtrac DLS-Analysatoren die gleiche Power-Spektrum Methodik, die für die Messung von Nanopartikeln verwendet wird. Die gleiche stabile Optik gewährleistet, dass keine Anpassungen erforderlich sind. Die Rückstreu- und laserverstärkten Detektionssignale werden wie bei der Größenmessung registriert, und die schnelle Sequenzierung der angelegten elektrischen Felder verhindert die Elektrosmose



Die Oberfläche der optischen Sonde, die in Kontakt mit der Probe ist, hat eine Beschichtung, um elektrischen Kontakt mit der suspension herzustellen. Es werden zwei Sonden verwendet, eine zur Bestimmung der Polarität der Partikelladung an der Scherebene und eine zur Messung der Mobilität der Partikel in einem elektrischen Feld. Die Polarität wird in einem gepulsten elektrischen Feld gemessen, während die Mobilität in einer hochfrequenten Sinuswellen-Elektrofeldanregung gemessen wird. Die Zeta-Zelle verfügt über zwei Mess-Sonden auf gegenüberliegenden Seiten, um zuerst Polarität und dann Mobilität zu bestimmen. Mobilität ist proportional zum Zeta Potential.



Aus der linearen Frequenz-Power Spektrum (PSD) kann die Beladung (LI, loading index, Streuintensität) berechnet werden, der proportional zur Partikelkonzentration ist. Loading Index-Werte liefern eine einzige Zahl für die Gesamtstreuung, die verwendet werden kann, um die Partikelmobilität in Mikrometern / Sec / Volt / cm und die Partikelpolarität als + / -, positiv oder negativ zu bestimmen. Die Analyse von Mobilität und Zeta Potential beginnt mit der Messung der PSD und der Bestimmung des LI bei ausgeschalteter Anregung. Dann wird die PSD mit eingeschalteter hochfrequenter Sinuswelle gemessen und ein Verhältnis gebildet. Die Polarität wird durch Messung des LI vor und nach der gepulsten Anregung bestimmt. Ein Verhältnis von LI nach der Anregung dividiert durch LI vor der Anregung von weniger als 1 bedeutet eine positive Polarität (Konzentration abnehmend) und ein Verhältnis größer als 1 bedeutet negatives Vorzeichen (Konzentration steigend) für eine positiv geladene Sondenoberfläche.

$$Mobility = \frac{C * (ratio [PSD(on) - PSD(off)])}{LI(off)}$$

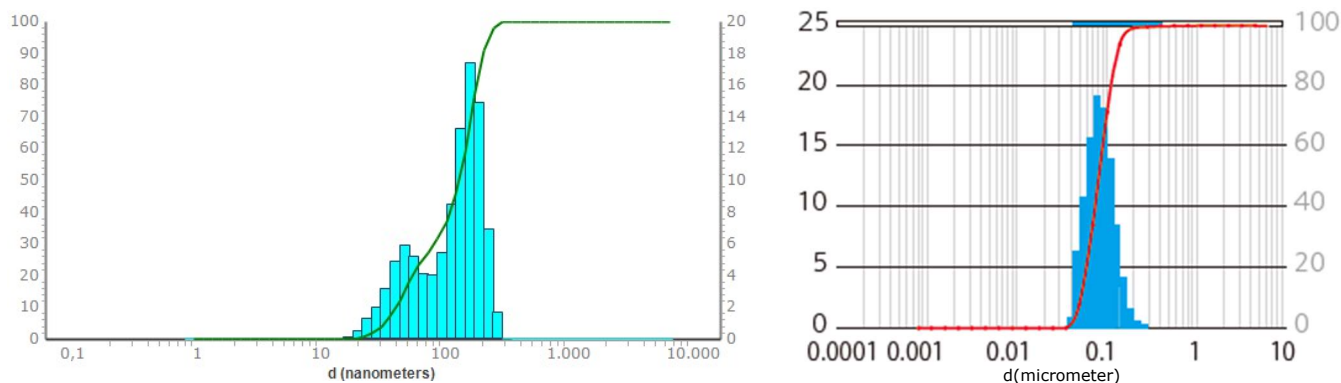
$$Zeta\ Potential \propto Mobility$$

PROBEN UND PROBENVORBEREITUNG

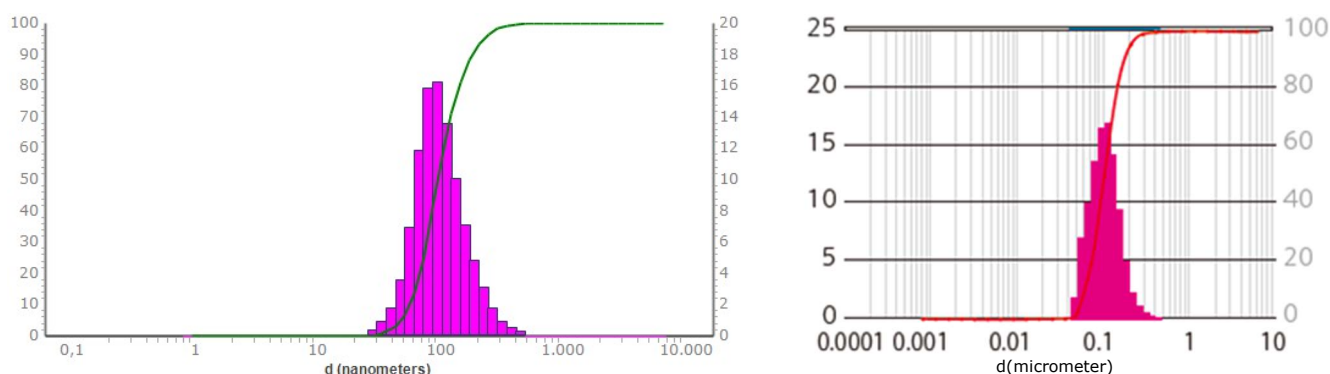
Hier stellen wir die Ergebnisse verschiedener Tintenproben vor, an denen mit dem Nanotrac Flex und Nanotrac Wave II Partikelgröße und Zeta Potential in Originalkonzentration gemessen wurde. Zur Probenvorbereitung werden solche Farbproben oft um den Faktor 1:1000 verdünnt, in den meisten Fällen nur mit deionisiertem Wasser. Diese Verdünnung kann sich auf die Partikelgröße und noch mehr auf das Zeta Potential auswirken. Für die ursprünglichen, hochkonzentrierten Proben wurde zur Auswertung die Viskosität der Originalproben verwendet.

ERGEBNISSE

Die folgenden Grafiken zeigen den Unterschied zwischen konzentrierten Tinten und Tinten, die 1:1000 in deionisiertem Wasser verdünnt wurden.

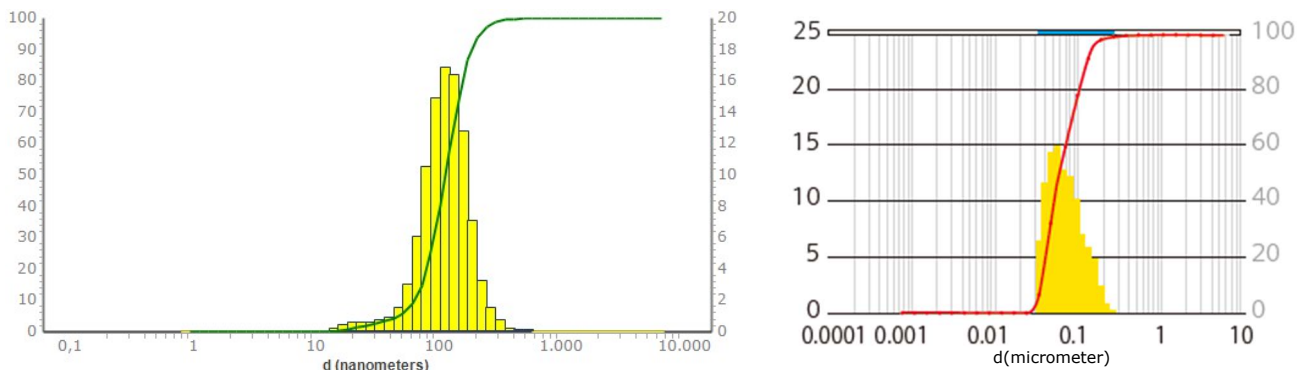


Die Grafik zeigt das Ergebnis der Cyan-Tinte in Originalkonzentration (5 Gew.%) auf der linken Seite und in einer Verdünnung von 1:1000 auf der rechten Seite. Hier ist zu sehen, dass die ursprüngliche Konzentration leicht bimodal ist. Diese Informationen gehen bei der Verdünnung verloren.

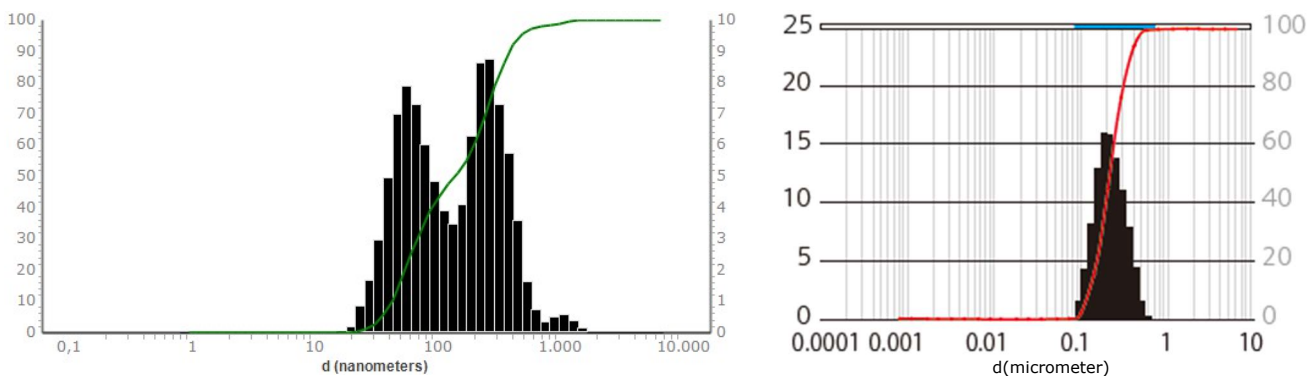


Die Ergebnisse der Magenta-Tinte sind in Originalkonzentration (5 Gew.%) und in 1:1000 Verdünnung in etwa gleich.

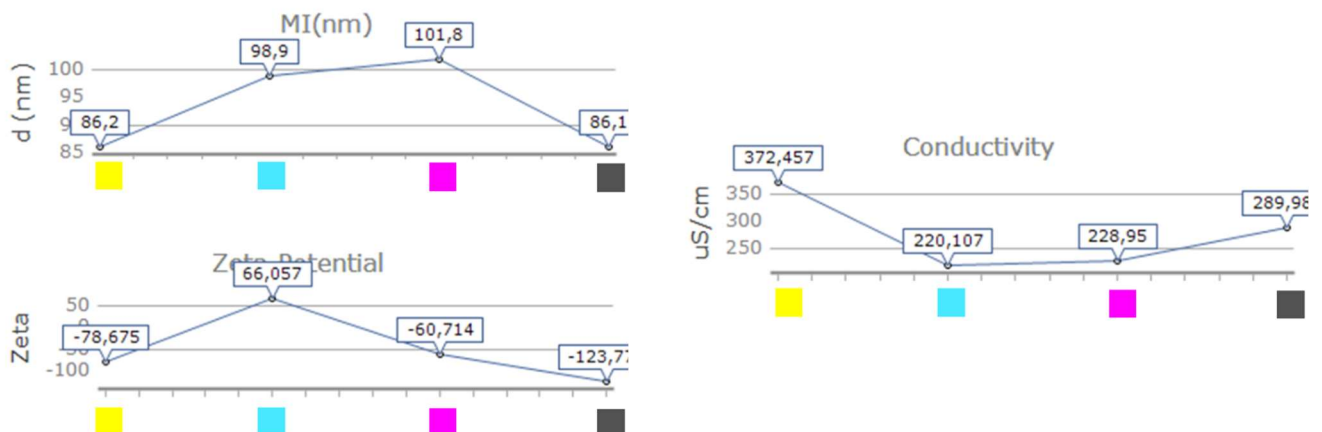
Bei der gelben Tinte ist zwischen Originalkonzentration (5 Gew.%) und verdünnter Probe (1:1000) eine Verschiebung der Größenverteilung feststellbar. Auch die Form der Verteilung ändert sich bei Verdünnung.



Der größte Unterschied zwischen der ursprünglichen (5 Gew.%) Konzentration auf der linken Seite und der Verdünnung von 1:1000 auf der rechten Seite ist bei der schwarzen Tinte feststellbar. Die verdünnte Probe zeigt nur eine monomodale Verteilung bei etwa 170 nm. Das Original zeigt eine Bimodalität und einige Agglomerate über 1 µm, die die Düsen des Druckerkopfes blockieren können.



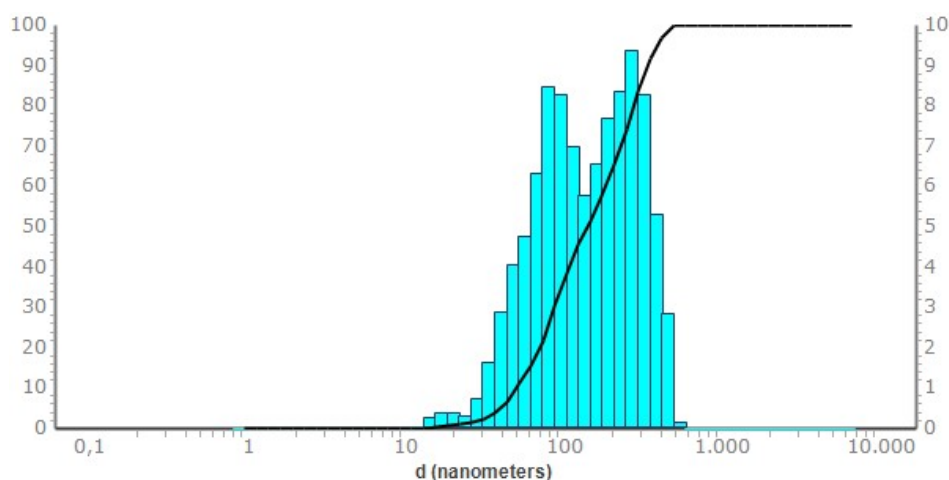
Von den gleichen Proben wurde auch das Zeta Potential in der ursprünglichen Konzentration gemessen. Die Ergebnisse im Vergleich zur mittleren Partikelgröße (intensitätsbasiert), dem Zeta Potential und der Leitfähigkeit sind unten dargestellt.



Die Zeta Potentiale für die gelbe, magentafarbene und schwarze Tinte liegen erwartungsgemäß im negativen Bereich zwischen -60 mV und -125 mV. Die Cyan-Tinte zeigt ein positives Zeta Potential mit +66 mV. Dieser positive Wert war unerwartet, da alle Tinten negativ geladen sein sollten, um besser auf der Oberfläche des Papiers fixiert zu werden. In der 1:1000 Verdünnung zeigt die Cyan-Tinte auch ein negatives Zeta Potential.

Um diesen Effekt des wechselnden Vorzeichens genauer zu untersuchen, wurden einige weitere Experimente mit noch höherer Konzentration durchgeführt. Im ersten Schritt wurde eine Cyan-Tinte mit 15 Gew.% Pigmenten in Originalkonzentration und einer Verdünnung von 1:1000 gemessen. Die Ergebnisse sind unten dargestellt.

Original concentrated cyan ink (15 w%)

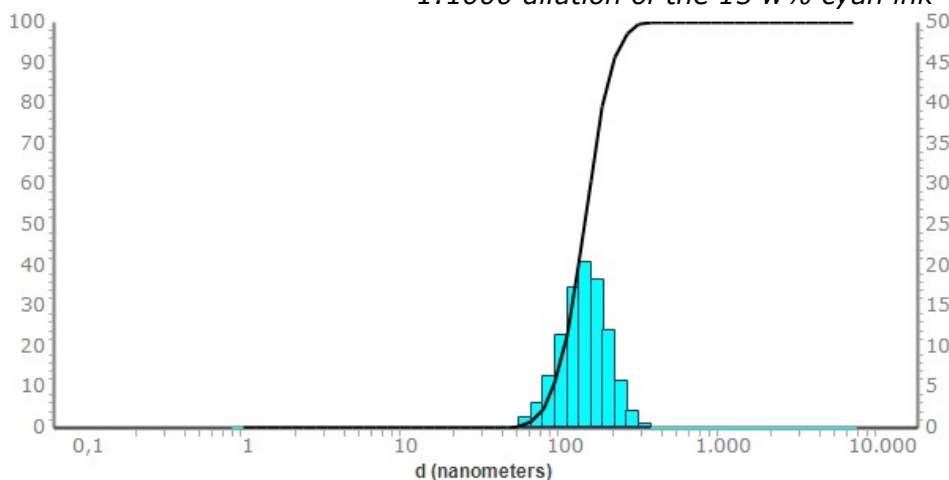


Summary	
Data	Value
MI(nm):	168,4
MN(nm):	33,40
MA(nm):	99,80
CS:	60,12
SD:	115,4
PDI:	0,458

Peaks Summary		
d(nm)	Vol%	Width
237,3	54,4	184,2
73,8	45,6	57,3

Measured Data	
Zeta Potential	24,4 mV
Polarity	Positive
Mobility	1,91 $\mu\text{m/s/V/cm}$
Conductivity	3058 $\mu\text{S/cm}$

1:1000 dilution of the 15 w% cyan ink



Summary	
Data	Value
MI(nm):	137,9
MN(nm):	96,90
MA(nm):	123,0
CS:	48,77
SD:	44,70
PDI:	0,1048

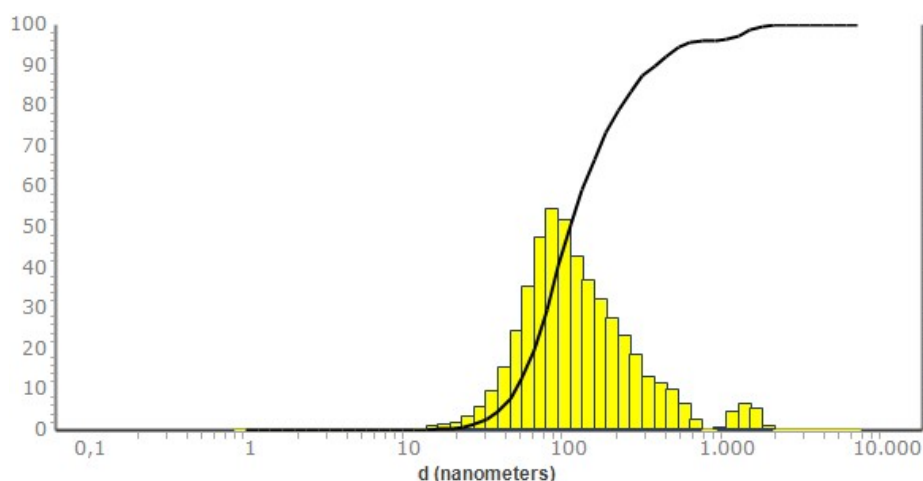
Peaks Summary		
d(nm)	Vol%	Width
131,9	100	89,3

Measured Data	
Zeta Potential	48,5 mV
Polarity	Negative
Mobility	3,79 $\mu\text{m/s/V/cm}$
Conductivity	42 $\mu\text{S/cm}$

Der Unterschied zwischen den Messergebnissen beider Proben ist offensichtlich. Die verdünnte zeigt eine monomodale Verteilung und ein Zetapotential von -48 mV. Auch die Leitfähigkeit ist mit 42 $\mu\text{S cm}^{-1}$ sehr gering. Das ursprüngliche, hochkonzentrierte Probe zeigt auch eine Bimodalität und sogar ein Zeta Potential von +24 mV, wie es auch bei der Messung zuvor bei hoher Konzentration erhalten wurde. Auch die Leitfähigkeit ist mit 3058 $\mu\text{S cm}^{-1}$ deutlich höher. Eine Verdünnung von 1:1000 wirkt sich also dramatisch auf das Verhalten der gemessenen Probe aus. Die verdünnte Probe hat nichts mit der ursprünglichen konzentrierten Probe zu tun.

Um diesen Effekt zu überprüfen und herauszufinden, ob er bei anderen farbigen Tinten ebenfalls auftritt, wurde das gleiche Experiment für eine gelbe Tinte mit 15 Gew.% Pigmenten durchgeführt. Die Ergebnisse der gelben Tinte zeigen den Unterschied zwischen ursprünglicher Konzentration und Verdünnung. Ein wichtiger Punkt wird auch sein, dass die Agglomerate, die in der ursprünglichen Konzentrationsmessung zu sehen sind, in der verdünnten nicht zu sehen sind. Die Agglomerate können die Verstopfung der Düsen des Druckerkopfes führen. Die Ergebnisse sind unten dargestellt.

Gelbe Tinte, Originalkonzentration (15 Gew%)



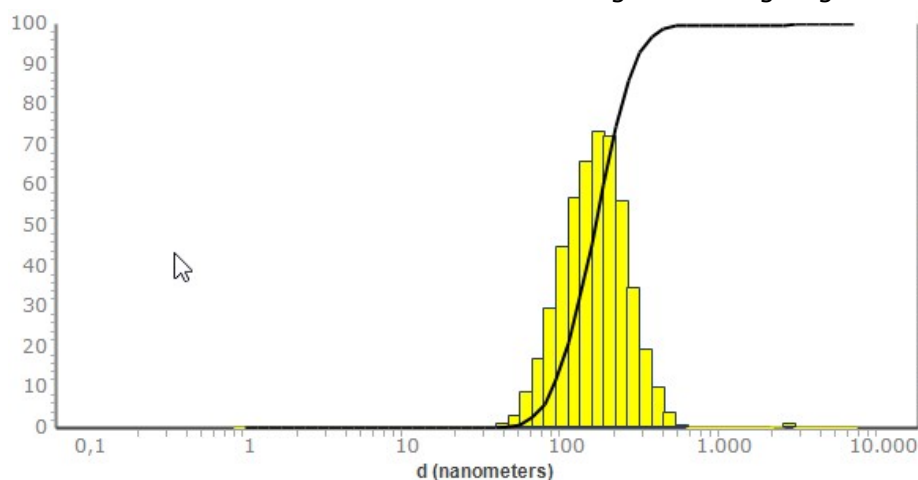
Summary	
Data	Value
MI(nm):	178,9
MN(nm):	35,60
MA(nm):	86,30
CS:	69,52
SD:	95,90
PDI:	0,937

Peaks Summary		
d(nm)	Vol%	Width
1279	3,8	466
97,4	96,2	164,1

Measured Data

Zeta Potential	23,4 mV
Polarity	Positive
Mobility	1,83 $\mu\text{m/s/V/cm}$
Conductivity	4007 $\mu\text{S/cm}$

1:1000 Verdünnung der 15%igen gelben Tinte



Summary	
Data	Value
MI(nm):	170,8
MN(nm):	89,50
MA(nm):	134,8
CS:	44,51
SD:	70,70
PDI:	0,1802

Peaks Summary		
d(nm)	Vol%	Width
152,5	100	141,4

Measured Data

Zeta Potential	48,2 mV
Polarity	Negative
Mobility	3,76 $\mu\text{m/s/V/cm}$
Conductivity	23 $\mu\text{S/cm}$

Das Zetapotential ändert sich hier von -48 mV in der Verdünnung auf +23 mV in Originalkonzentration. Auch die Leitfähigkeit sinkt von 4000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ auf 3,8 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Alle Microtrac DLS-Analysatoren sind in der Lage, Proben bis zu einer sehr hohen Konzentration zu messen, wie in den Beispielen gezeigt. Eine starke Verdünnung kann zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse bezüglich Größe und insbesondere Zeta Potential führen. Dies wird durch die Änderung der Zusammensetzung der Dispersion durch Verdünnung in Bezug auf pH-Wert und Leitfähigkeit verursacht. Diese beiden Eigenschaften haben direkten Einfluss auf das Zeta Potential.

Diese Verdünnungseffekte treten nicht nur bei Tintenproben auf, sondern können in verschiedenen Anwendungsbereichen beobachtet werden. Der beste Weg, eine Dispersion zu charakterisieren, ist daher, so nah wie möglich an der Realität, was mit DLS möglich ist.