

MICROTRAC
MEB
PARTICLE CHARACTERIZATION

part of **VERDER**
scientific

Измерение размера частиц и дзета-потенциала высоко и низкоконтцентрированных образцов чернил с помощью серии Nanotrac

Вступление

Приборы динамического светорассеяния света (ДСР) серии Nanotrac компании Microtrac идеально подходят для измерения размера частиц суспензий красителей, используемых в принтерах. Одним из больших преимуществ является то, что измерения можно проводить при высоких концентрациях, чтобы избежать влияния разбавления на дисперсию.

Печать и письмо предполагали использование цветных или черных материалов, содержащихся в различных орудиях и механизмах со времен пещерных людей. Первым пигментом, который, как полагают, использовался, вероятно, была ламповая сажа, датируемая 4000–5000 годами. Современные печатные краски содержат множество компонентов, каждый из которых имеет определенную цель в поддержании цвета, интенсивности, дисперсности, вязкости, а также действует как помощник при измельчении.

Примерно 50% стоимости чернил для струйной печати приходится на краситель. Краситель может быть двух типов: пигмент или краситель. Красители представляют собой очень мелкие молекулы размером менее 1 нм, которые обычно считаются находящимися в полном растворе. Пигменты представляют собой более крупные частицы и находятся в суспензии (не в растворе). Они могут быть как органическими, так и неорганическими по химическому составу. Типом черного пигмента, используемого в прошлом, была шпинель, рутил или железо. Они были заменены в основном техническим углеродом.



стойкости цвета.

Назначение всех компонентов состоит в том, чтобы в итоге получить коллоидную суспензию кристаллов или частиц, которые рассеивают свет в соответствии с характеристиками пигмента и других присутствующих материалов. Возникающее в результате светорассеяние влияет на светостойкость, оттенок и интенсивность цвета. Современные достижения в области электроники и нанесения покрытий на бумагу позволили в начале 1980-х годов начать коммерческую разработку и выпуск цветных принтеров. Из этих принтеров, вероятно, самым популярным является струйная технология. Чернила для этих принтеров имеют одинаковый общий состав, но для прохождения через маленькое сопло печатающей головки необходимы малый размер частиц и низкая вязкость. Существует три типа технологий, используемых для переноса чернил: наплавление с выравниванием слоя летучим резцом, Непрерывная струйная печать и Пьезоструйная струйная печать. Они варьируются в зависимости от производителя принтера.

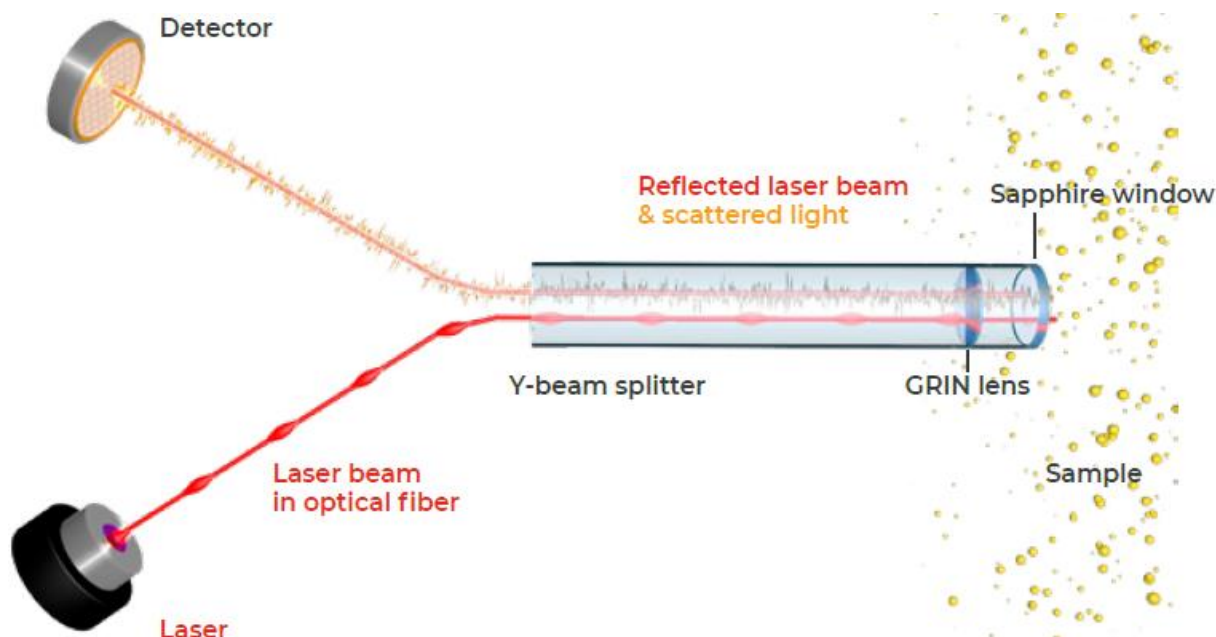
ДИНАМИЧЕСКОЕ СВЕТОРАССЕЯНИЕ

Линейка продуктов Microtrac MRB серии NANOTRAC состоит из гибких анализаторов динамического светорассеяния (ДСР), которые предоставляют информацию о размере частиц, дзета-потенциале, концентрации и молекулярной массе. Инновационный дизайн серии NANOTRAC позволяет проводить более быстрые измерения с использованием надежной технологии, более высокой точности. Уникальная конструкция зонда позволяет выбирать из широкого спектра измерительных ячеек для удовлетворения потребностей любого применения. Она также позволяет измерять образцы в широком диапазоне концентраций, мономодальные или мультимодальные образцы, и все это без предварительного знания распределения частиц по размерам.

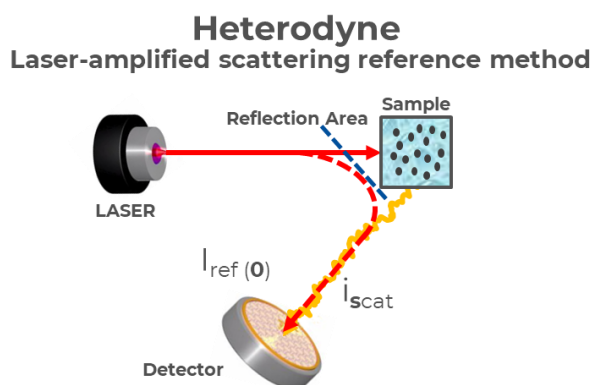
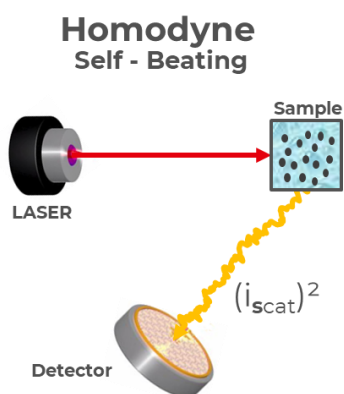


180° ДИНАМИЧЕСКОЕ СВЕТОРАССЕЯНИЕ

Наночастицы, находящиеся в жидкой дисперсии, подвержены броуновскому движению, которое является результатом случайных столкновений молекул в жидкой среде. Распределение скоростей частиц, усредненное по времени, приближается к известной функциональной форме – их распределению по размерам. Динамическое светорассеяние (ДСР) – это технология, используемая для расчета этого распределения по размерам на основе измеренного распределения скоростей частиц.

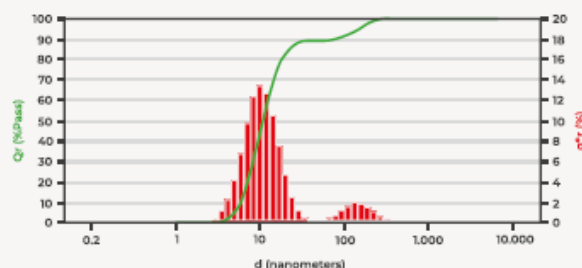
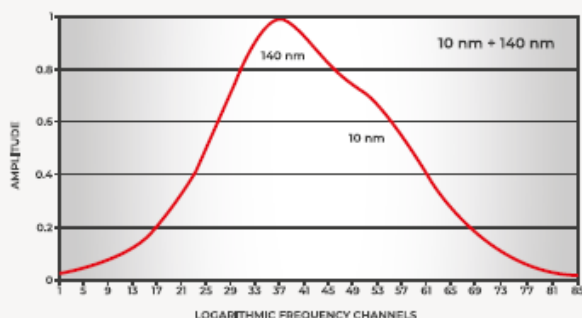


Оптическая система Nanotracs Flex представляет собой зонд, содержащий оптоволоконный соединитель с Y-образным разветвителем. Лазерный луч фокусируется на объеме образца, близком к границе раздела зонда и суспензии. Сапфировое окно с высокой отражательной способностью отражает часть лазерного луча обратно на фотодиодный детектор. Лазерный луч также проникает в суспензию, и рассеянный свет частиц отражается под углом 180 градусов обратно к тому же детектору. Рассеянный свет от образца имеет низкий оптический сигнал по сравнению с отраженным лазерным лучом. Отраженный лазерный луч смешивается с рассеянным светом от образца, добавляя высокую амплитуду лазерного луча к низкой амплитуде необработанного сигнала светорассеяния. Этот метод обнаружения с лазерным усилением обеспечивает в 106 раз лучшее отношение сигнал/шум по сравнению с другими методами ДСР такими как Фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС) и Анализ траектории движения наночастиц (АТДН).



Быстрое преобразование Фурье (БПФ) сигнала обнаружения, усиленного лазером, приводит к линейному частотному спектру мощности, который затем преобразуется в логарифмическую шкалу и деконволютируется для получения результирующего распределения частиц по размерам (Рис. 5). В сочетании с детекцией с лазерным усилением этот частотный спектр мощности обеспечивает надежный расчет всех типов распределения частиц по размерам – узких, широких, моно- или мультимодальных - без необходимости в априорной информации для подгонки алгоритма, как в случае с ФКС.

Iterative Particle Size Calculation from Power Spectrum

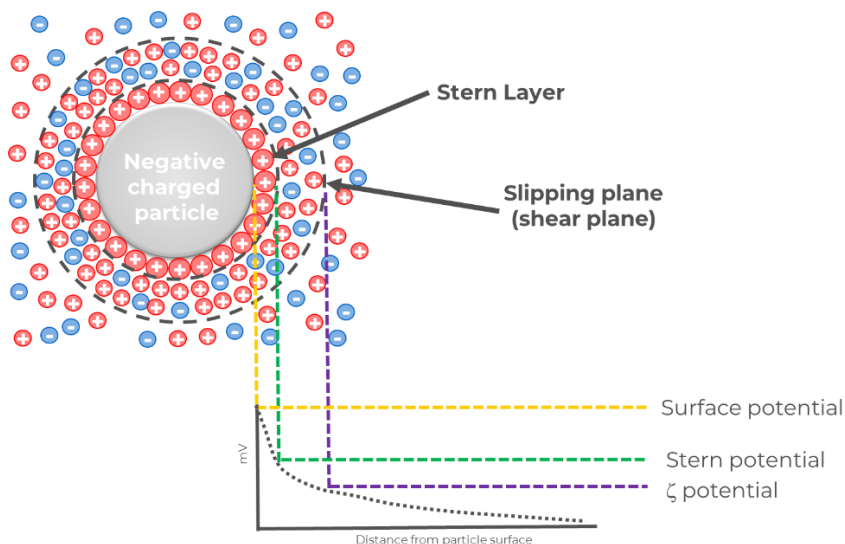


1. Estimate size distribution
2. Calculate estimated particle size
3. Calculate error in particle size
4. Correct estimated distribution
5. Repeat 1-4 until error is minimized
6. Minimum error distribution is best fit

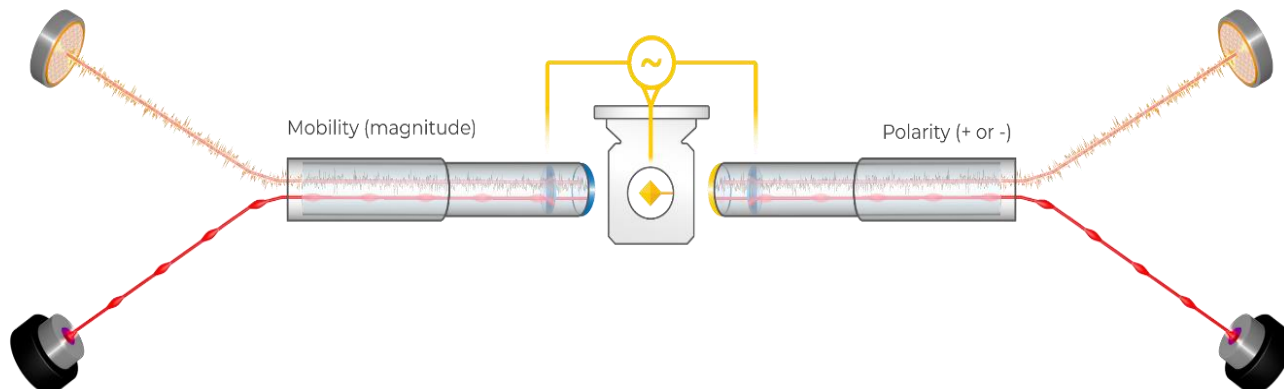


АНАЛИЗ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА

Измерение дзета-потенциала в анализаторах ДСР Microtrac MRB использует ту же методологию спектра мощности, которая используется для измерения распределения наночастиц по размерам. Тот же стабильный интерфейс между оптикой и образцом означает, что никаких настроек дополнительно не требуется. Сигналы обратного рассеяния и усиленные лазером сигналы обнаружения собираются так же, как при измерении размера, а быстрая последовательность приложенных электрических полей предотвращает электроосмос.



Поверхность интерфейса оптического зонда покрыта покрытием для обеспечения электрического контакта с образцом. Используются два датчика, один для определения полярности заряда частиц в плоскости скольжения, а другой для измерения подвижности частиц в электрическом поле. Полярность измеряется в импульсном электрическом поле, тогда как подвижность измеряется при возбуждении высокочастотного синусоидального электрического поля. Ячейка для измерения дзета-потенциала имеет два детекторных



зонда на противоположных сторонах для определения сначала полярности, а затем подвижности.



Из линейного частотного распределения спектра мощности (PSD) можно рассчитать индекс стабильности (LI), который пропорционален концентрации частиц. Значения индекса стабильности дают одно число для полного светорассеяния, которое может быть использовано для определения подвижности частиц в микронах/сек / вольт/см и полярности частиц в виде +/-, положительной или отрицательной. Анализ подвижности и дзета-потенциала начинается с измерения PSD и определения LI при выключенном возбуждении. Затем измеряется PSD при включенной высокочастотной синусоидальной волне и берется соотношение. Полярность определяется путем измерения LI до и после импульсного возбуждения постоянным током. Отношение LI после возбуждения, деленное на LI до возбуждения менее 1, является положительной полярностью (концентрация уменьшается), а отношение, большее единицы, является отрицательным (концентрация увеличивается) для положительно заряженной поверхности зонда.

$$\text{Подвижность} = \frac{C * (\text{соотношение } [PSD(\text{вкл}) - PSD(\text{выкл})])}{LI(\text{выкл})}$$

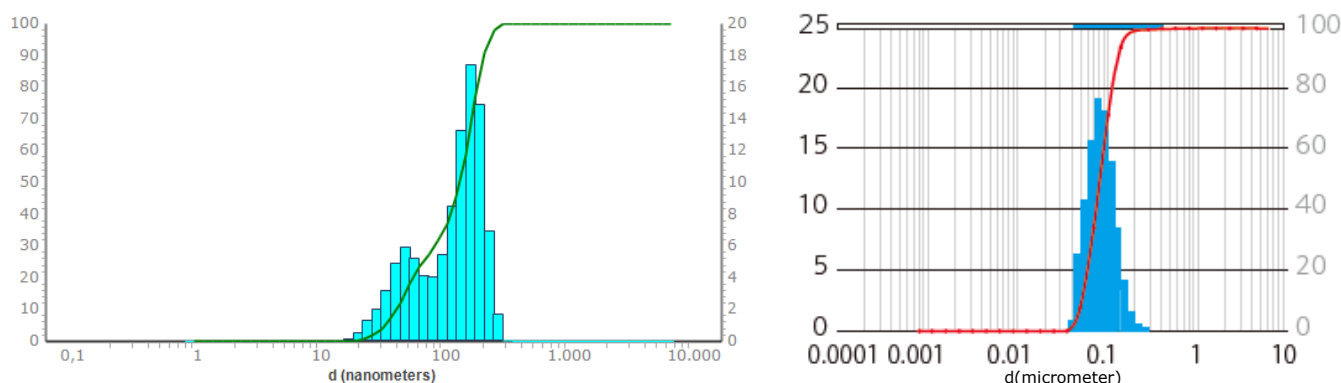
$$\text{Дзета} - \text{Потенциал} \propto \text{Подвижность}$$

ОБРАЗЦЫ И ПРОБОПОДГОТОВКА

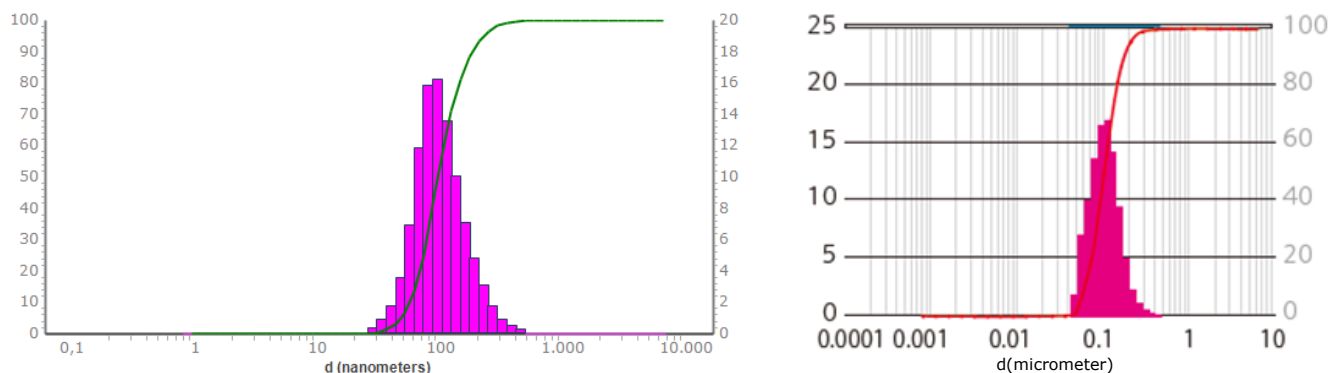
Здесь мы покажем различные образцы чернил, которые были измерены с помощью приборов Nanotrac Flex и Nanotrac Wave II для определения размера, а также с помощью Nanotrac Flex Wave II для определения дзета-потенциала. Для пробоподготовки обычно образцы чернил разбавляются в соотношении 1:1000 в большинстве случаев только обычной водой. Это разбавление может повлиять на размер частиц и еще больше на результаты дзета-потенциала. Для исходных концентрированных образцов для расчета использовалась вязкость исходных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На следующих графиках показана разница между оригинальными концентрированными чернилами и чернилами, которые были разбавлены 1:1000 в деионизированной воде.

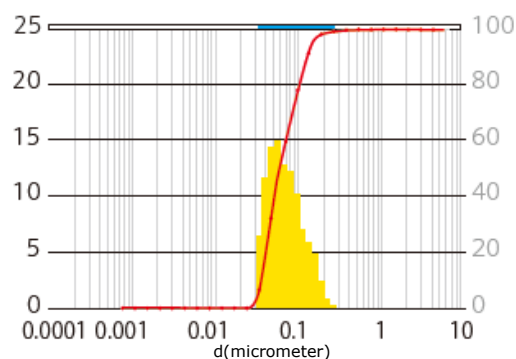
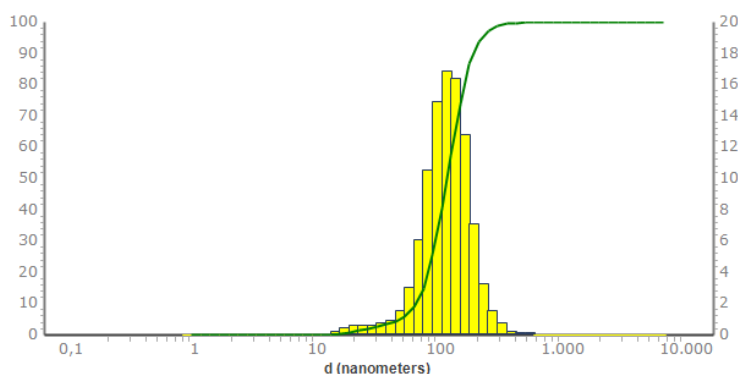


На рисунке показан результат применения голубых чернил в исходной концентрации (5 вес. %) слева и в разведении 1:1000 справа. Здесь можно видеть, что исходная концентрация слегка бимодальна. Эта информация будет потеряна при разбавлении.

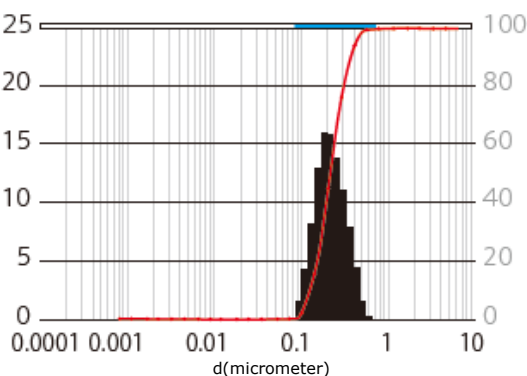
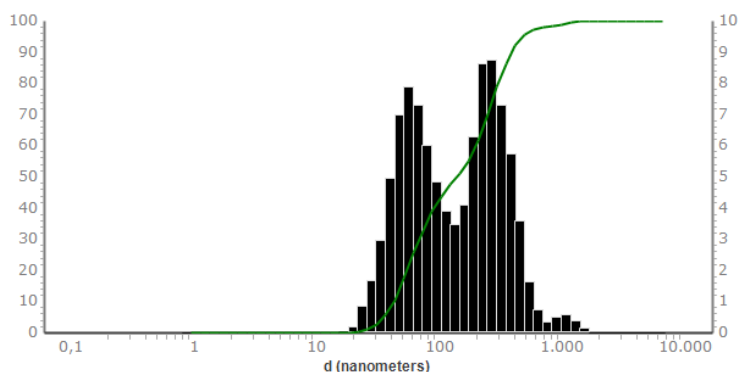


Пурпурные чернила с исходной концентрацией (5 вес. %) слева, а при разведении 1:1000 на справа, в этом случае получаются те же результаты.

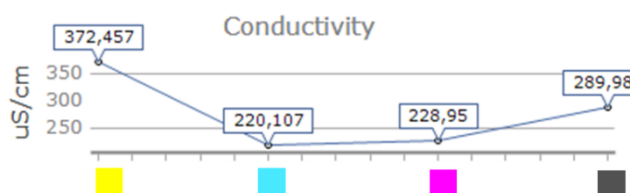
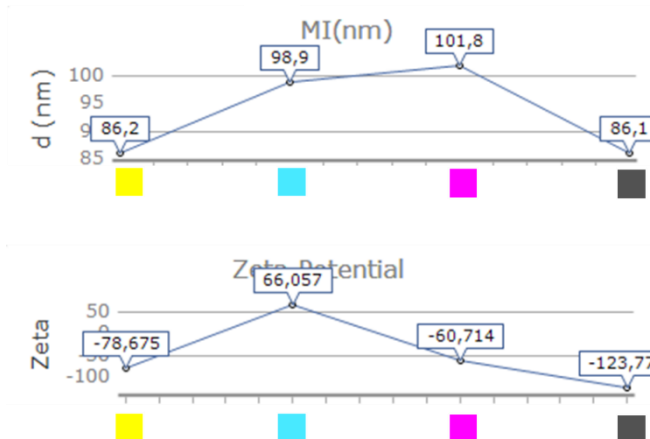
В случае желтых чернил результаты в исходной концентрации (5 вес. %) слева и в разведении 1:1000 справа, информация о хвосте в мелком диапазоне размеров будет потеряна при разбавлении.



Наибольшая разница между исходной концентрацией (5 вес. %) слева и разведением 1:1000 на правой стороне будет видна на черных чернилах. Разбавление показывает только мономодальный пик при длине волны около 170 нм. Исходный образец показывает бимодальность и некоторые агломераты размером более 1 мкм, которые могут блокировать сопло печатающей головки.



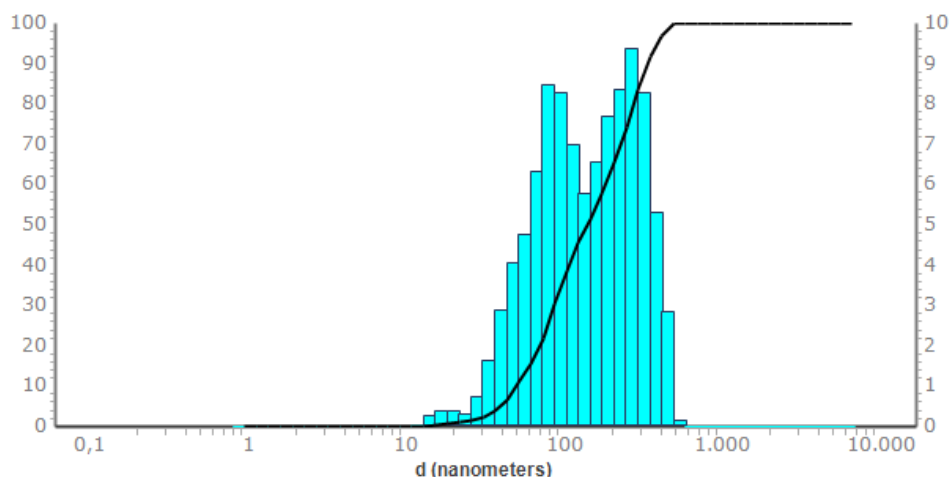
Из того же образца также был измерен дзета-потенциал в исходной концентрации. Результаты, сопоставленные со средним размером частиц по интенсивности, дзета-потенциалу и проводимости, показаны ниже.



Дзета-потенциалы для желтых, пурпурных и черных чернил, как и ожидалось, находятся в отрицательном диапазоне от -60 мВ до -125 мВ. Голубые чернила показывают положительный дзета-потенциал +66 мВ. Это положительное значение было неожиданным, поскольку все чернила должны иметь отрицательный заряд, чтобы лучше закрепляться на поверхности бумаги. В разведении 1:1000 голубые чернила также демонстрируют отрицательный дзета-потенциал.

Чтобы поближе изучить феномен смены знака при разбавлении, было проведено еще несколько экспериментов с еще более высокой концентрацией. На первом этапе измеряли голубые чернила с 15 вес. % красителя в исходной концентрации и разведении 1:1000. Результаты приведены ниже.

Исходный образец голубых чернил (15 вес. %)



Summary

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

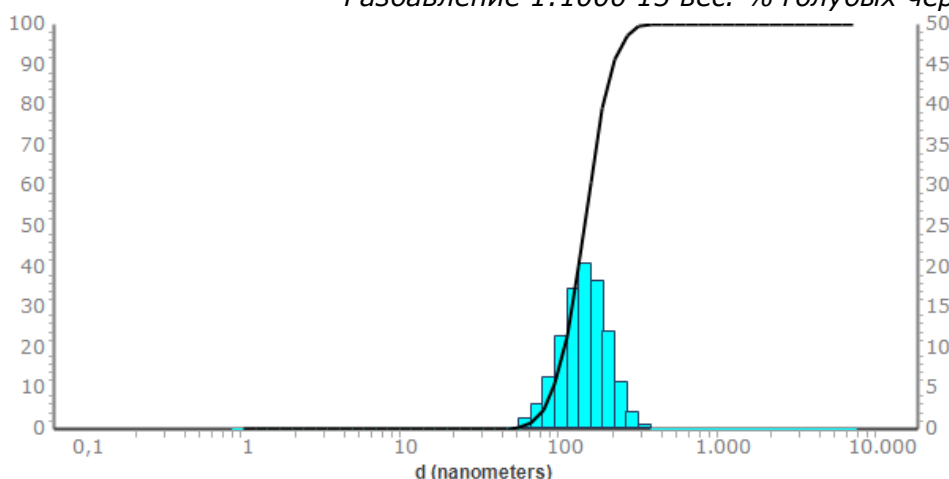
Peaks Summary

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 um/s/V/cm
Conductivity	3058 uS/cm

Разбавление 1:1000 15 вес. % голубых чернил



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

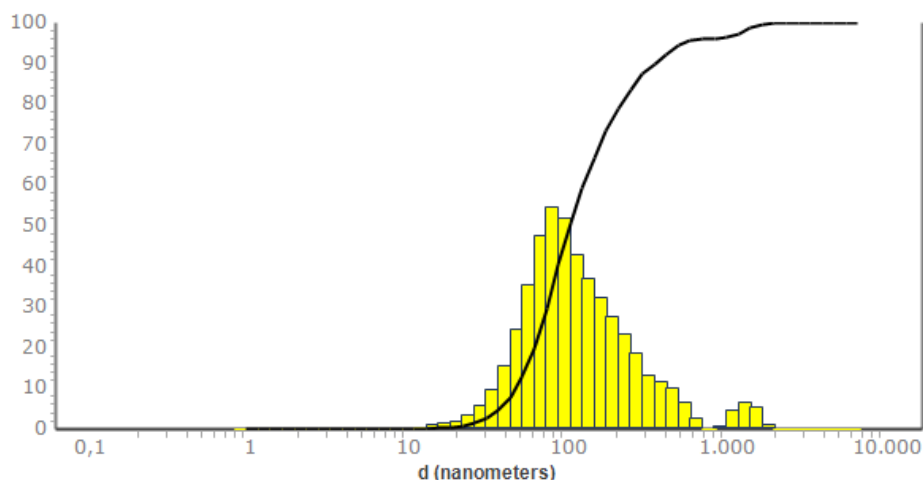
Measured Data

Zeta Potential	48,5 mV
Polarity	Negative
Mobility	3,79 um/s/V/cm
Conductivity	42 uS/cm

Разница между результатами измерений обоих образцов очевидна. Разбавленный показывает мономодальное распределение и дзета-потенциал -48 мВ. Проводимость также очень низкая - 42 мкс см⁻¹. Исходная концентрация показывает также бимодальность и даже дзета-потенциал +24 мВ, как это было получено также при измерении ранее при исходной концентрации. Кроме того, проводимость намного выше при 3058 мкс см⁻¹. Таким образом, разбавление 1:1000 существенно повлияет на поведение измеряемого образца. Разбавленный образец не имеет ничего общего с исходным концентрированным образцом.

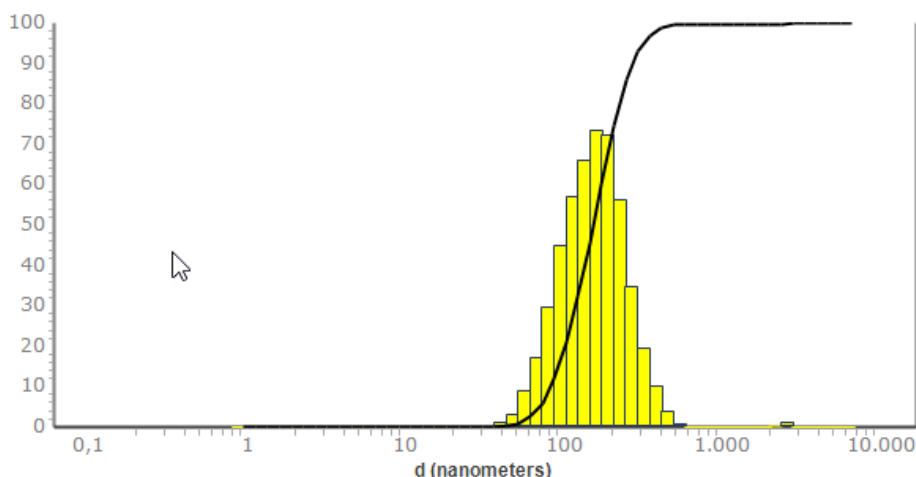
Чтобы проверить этот эффект и выяснить, является ли он таким же с другими цветными чернилами, тот же эксперимент был проведен для желтых чернил с 15 вес. % красителя. Результаты анализа желтых чернил показывают разницу между первоначальной концентрацией и разбавлением. Важным моментом будет также то, что агломераты, которые видны при первоначальном измерении концентрированного образца, не видны при измерении разбавленного образца. Агломераты могут привести к блокировке сопла печатающей головки. Результаты приведены ниже.

Исходный концентрированный образец желтых чернил (15 вес. %)



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 $\mu\text{S/cm}$	

Разбавление 1:1000 15 вес. % желтых чернил



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 um/s/V/cm	
Conductivity	23 uS/cm	

Дзета-потенциал меняет здесь знак с -48 мВ в разбавлении до +23 мВ в исходной концентрации. Кроме того, проводимость уменьшается с 4000 мкс см⁻¹ до 3,8 мкс см⁻¹.

ВЫВОДЫ

Все анализаторы ДСП Microtrac MRB способны измерять образцы до очень высокой концентрации, как показано на примере результатов измерения. Кроме того, показано, что сильное разбавление может привести к неправильной интерпретации результатов измерения размера и особенно дзета-потенциала. Это будет вызвано изменением состава дисперсии путем разбавления с точки зрения pH и электропроводности. Эти два свойства оказывают прямое влияние на значение дзета-потенциала.

Этот эффект разбавления наблюдается не только для образцов чернил, он может быть получен в различных областях применения.

Наилучший способ охарактеризовать дисперсию будет максимально приближен к реальности, что может сделать ДСП.