

## Dynamische Lichtstreuung

# Partikelgröße und Zetapotential von Tinten messen

Tinten für Farbdrucker sind Suspensionen aus zahlreichen Komponenten, deren Partikelgrößen auch die Eignung als Druckertinte, die Tintenqualität und das Druckergebnis beeinflussen. Auch die Informationen zu Partikelgrößenverteilung und Zetapotential sind hilfreich zur Beurteilung der Qualität von Drucktinten in Bezug auf das zu erwartende Druckergebnis.



Bild: Microtrac Retsch

Moderne Druckfarben enthalten außer den Färbemitteln zahlreiche Komponenten, die jeweils einen bestimmten Zweck erfüllen, um Farbe, Intensität, Dispersion, Viskosität aufrechtzuerhalten, oder solche, die als Füll- und Hilfsstoffe fungieren. Die Färbemittel können Pigmente oder Farbstoffe sein. Farbstoffe sind sehr kleine Moleküle mit Größen  $< 1\text{ nm}$ , die in Lösung vorliegen. Pigmente sind größere Partikel in einer Suspension, die organisch oder anorganisch sein können. Als schwarze Pigmente verwendet man

heutzutage Kohlenstoff (carbon black), während in der Vergangenheit Spinell, (eisenhaltiges) Rutil oder Eisen eingesetzt wurden.

Zur Herstellung der Tinte werden die Komponenten zunächst gemischt. Die Zugabe von Tensiden reduziert die Oberflächenspannung, um das Mischen aller Komponenten im Wasser zu ermöglichen. Neben Dispergiermitteln helfen auch Tenside 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, 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



Bild 1: Die Partikelgrößenanalysatoren Nanotrac Flex (links) und Nanotrac Wave II, mit dem auch die Zetapotentiale bestimmt wurden. Bild: Microtrac Retsch

und die Intensität der Tinte auf dem Papier. Von allen Farbdruckern ist die Inkjet-Technologie wahrscheinlich der beliebteste. Die Tinte für diese Drucker hat die gleiche allgemeine Zusammensetzung wie für andere Drucktechniken, aber kleine Partikelgrößen und niedrige Viskositäten sind notwendig, um durch die kleine Düsen 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.

Partikelgrößen der Komponenten spielen eine große Rolle für die Qualität der Druckertinten und das Druckergebnis. Informationen zu Partikelgrößenverteilung und Zetapotential geben Aufschluss über die Qualität der Drucktinten und über die zu erwartende Haftung auf dem Papier.

## Dynamische Lichtstreuung und Detektion

Die Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS) kann Informationen über Partikelgröße, Zetapotential und Konzentration liefern. Für die im Weiteren beschriebenen Messungen wurden Geräte mit einer

laserverstärkten Sondentechnologie eingesetzt: Die optische Bank der Nanotracs-Serie von Microtrac 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. Der reflektierte Laserstrahl überlagert sich mit dem Streulicht der Probe und addiert die hohe Amplitude des Laserstrahls zur nied-

rigen Amplitude des Streusignals. Mit dieser laserverstärkten Detektionsmethode lässt sich ein  $10^6$ -faches Signal-Rausch-Verhältnis erzielen gegenüber anderen 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 sog. Power-Spektrum (Leistungsspektrum) eine

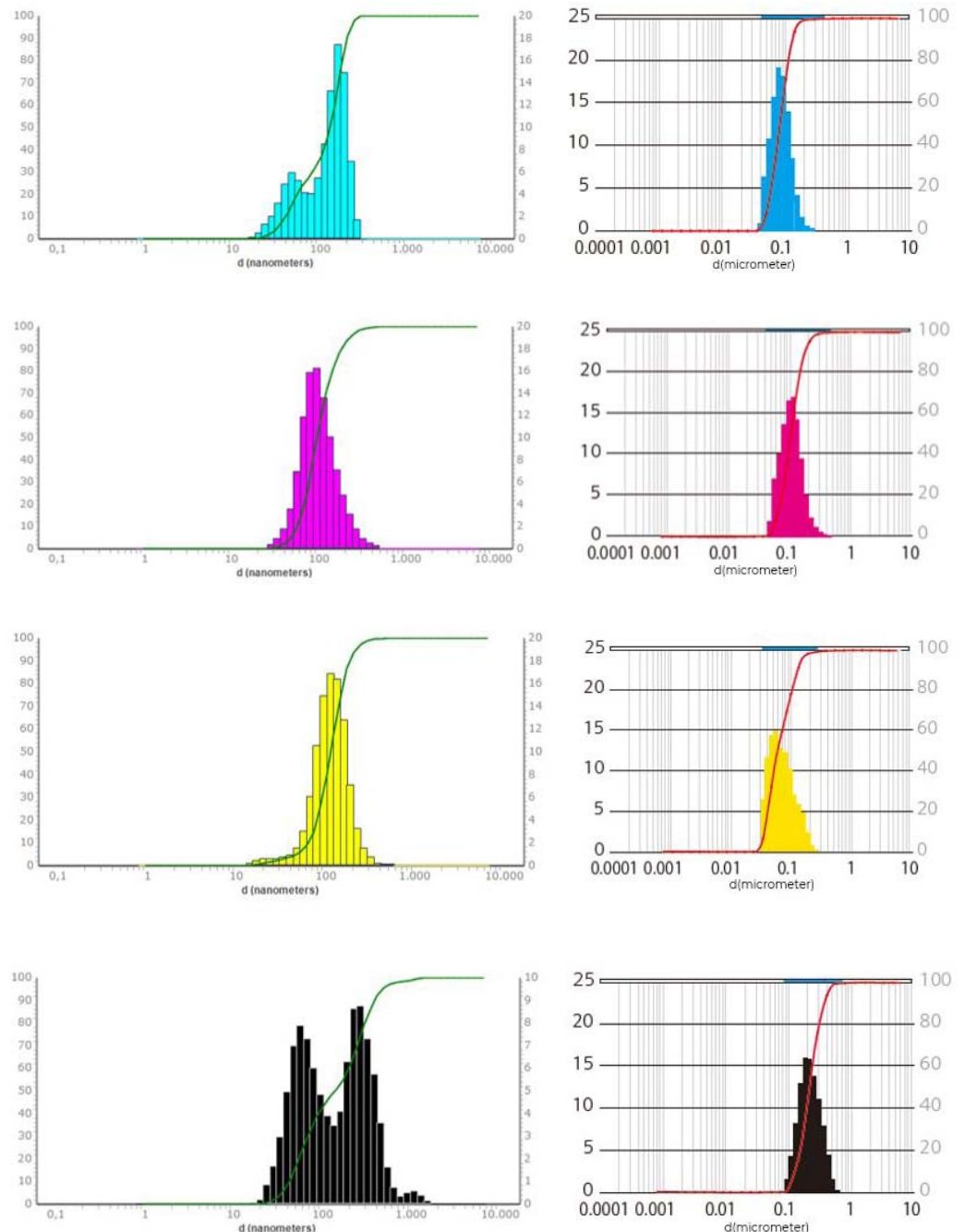


Bild 2: Partikelgrößenverteilung aus Messungen an Tinten in der Originalkonzentration 5Gew.% (links) und 1:1000 verdünnt (rechts). Die Kurven sind in der jeweiligen Tintenfarbe der gemessenen Probe dargestellt. Bild: Microtrac Retsch

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 der Photonenkorrelations-spektroskopie erforderlich ist.

### Bestimmung des Zetapotentials

Zur Analyse des Zetapotentials nutzen Microtrac-DLS-Analysatoren die gleiche Power-Spektrum-Methodik, die für die Messung von Nanopartikeln verwendet wird. Die Rückstreu- und laserverstärkten Detektionssignale werden wie bei der Größermessung registriert, und die schnelle Sequenzierung der angelegten elektrischen Felder verhindert eine 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

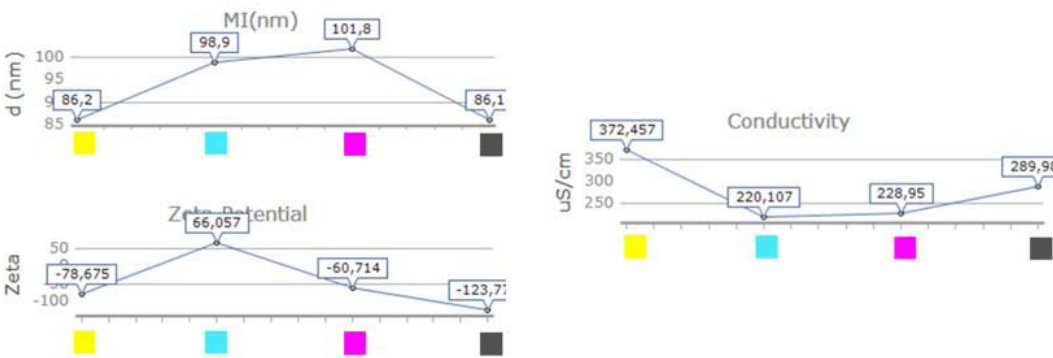


Bild 3: Zetapotential (unten links) in der ursprünglichen Konzentration gemessen; mittlere Partikelgröße MI (intensitätsbasiert), zum Zetapotential und zur Leitfähigkeit. Bild: Microtrac Retsch

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 hat zwei Mess-Sonden auf gegenüberliegenden Seiten, um zuerst Polarität und dann Mobilität zu bestimmen. Mobilität ist proportional zum Zetapotential.

Aus dem linearen Frequenz-Power-Spektrum (= spektrale Leistungsdichte, PSD, power-spectral-density) kann die Beladung (LI, loading index, Streuintensität) berechnet werden, die proportional zur Partikelkonzentration ist. Loading-Index-Werte liefern eine einzige Zahl für die Gesamtstreuung, die verwendet werden kann, um die Partikelmobilität in  $\mu\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$  und die Partikelpolarität als +/-, positiv oder negativ zu bestimmen.

### Einfluss der Probenvorbereitung bei Tintenproben

Hier werden die Ergebnisse verschiedener Tintenproben, an denen mit den Geräten Nanotracs Flex und Nanotracs Wave II (s. Bild 1) Partikelgröße und Zetapotential bei Originalkonzentration gemessen wurde, gezeigt. 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 Zetapotential auswirken. Für die ursprünglichen, hochkonzentrierten Proben wurde zur Auswertung die Viskosität der Originalproben verwendet.

Die Grafiken in Bild 2 zeigen den Unterschied zwischen konzentrierten Tinten und Tinten, die 1:1000 in deionisiertem Wasser verdünnt wurden. Bild 2, oben, 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 dagegen 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 Konzentration (5 Gew.%) und der Verdünnung von 1:1000 ist bei der schwarzen Tinte feststellbar. Die verdünnte Probe zeigt nur eine monomodale Verteilung bei etwa 170 nm (Bild 2 unten, rechts). Das Original zeigt eine Bimodalität und einige Agglomerate mit Größen von mehr als einem Mikrometer, die die Düsen des Druckerkopfes blockieren könnten.

Von den gleichen Proben wurde auch das Zetapotential in der ursprünglichen Konzentration gemessen. Die Ergebnisse im Vergleich zur mittleren Partikelgröße (intensitätsbasiert), zum Zetapotential und zur Leitfähigkeit sind in Bild 3 dargestellt.

Die Zetapotentiale für die gelbe, magentafarbene und schwarze Tinte liegen erwartungsgemäß im negativen Bereich zwischen -60 mV und -125 mV. Die Cyan-Tinte zeigt ein positives Zetapotential mit +66 mV. Dieser positive Wert war unerwartet, da alle Tinten negativ geladen sein sollten,

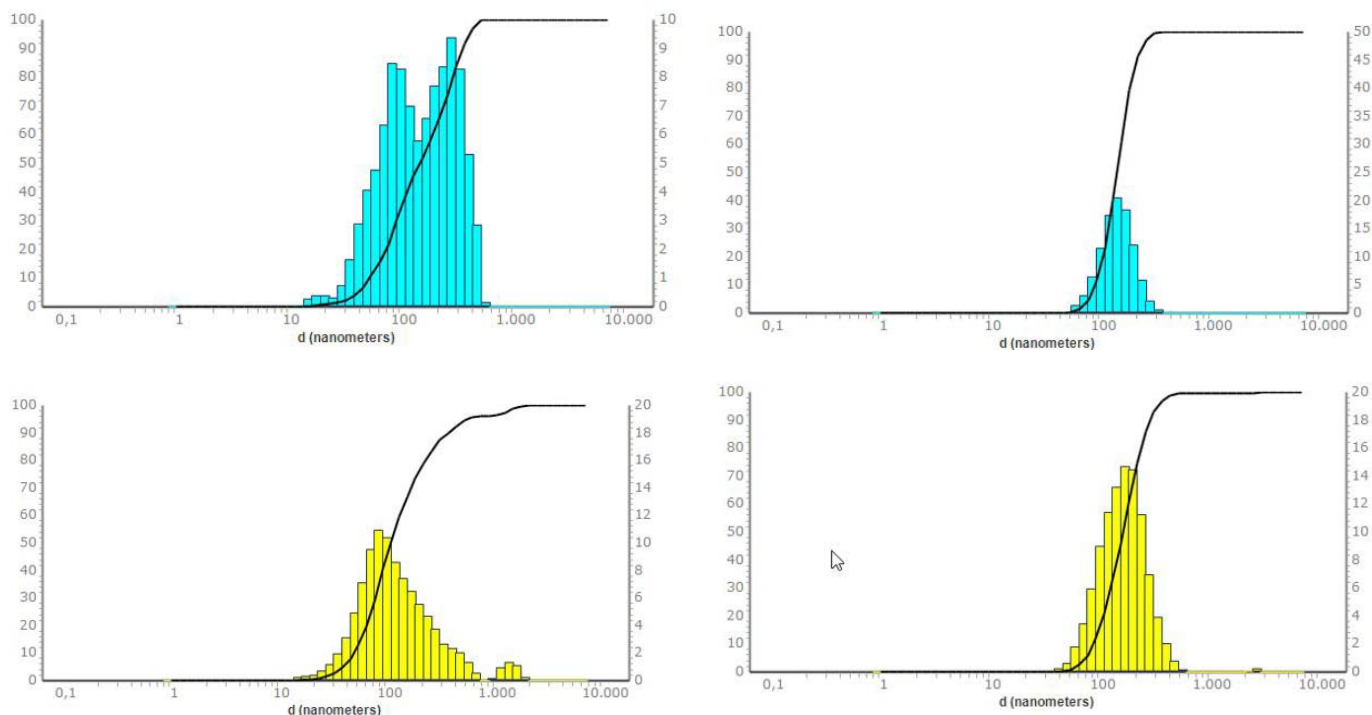


Bild 4: Ergebnisse aus Messungen an Cyan-Tinte (oben) und gelber Tinte (unten) in Originalkonzentration mit 15 Gew.-%-Pigmenten (links) und einer Verdünnung von 1:1000 (rechts).

um eine bessere Fixierung auf der Oberfläche des Papiers zu erreichen. In der 1:1000-Verdünnung zeigt die Cyan-Tinte auch ein negatives Zetapotential.

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 in Bild 4 (oben) dargestellt.

Der Unterschied zwischen den Messergebnissen beider Proben ist deutlich: Die verdünnte Probe zeigt eine monomodale Verteilung und ein Zetapotential von  $-48$  mV. Auch die Leitfähigkeit ist mit  $42 \mu\text{S cm}^{-1}$  sehr gering. Die ursprüngliche, hochkonzentrierte Probe zeigt auch eine Bimodalität und sogar ein Zetapotential 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 sehr stark 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 Pigmenten in einer 15 Gew.-%-Konzentration 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 zu einer Verstopfung der Düsen des Druckerkopfes führen. Die Ergebnisse sind in Bild 4 (unten) dargestellt. 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  $3,8 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

## Fazit

Eine starke Verdünnung kann zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse bezüglich Größe und insbesondere Zetapotential 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 Zetapotential. 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 der Methode der dynamischen Lichtstreuung möglich ist.

---

### AUTOR

**Dr. Daniel Hagemeyer**

Produktspezialist DLS

Microtrac Retsch GmbH, Haan

info@microtrac.com

www.microtrac.de

---