

喷墨印刷纸上液滴的铺展机制研究

陈剑锋, 唐正宁, 李俊锋

(江南大学, 无锡 214122)

摘要: 分析了喷墨印刷纸张上液滴的铺展现象, 结合试验数据讨论了液滴铺展的 2 个过程。针对纸张表面化学异质性、粗糙度对于铺展行为的影响, 结合试验数据, 修正了流体动力学模型的推论。

关键词: 喷墨印刷; 铺展; 接触角

中图分类号: TS802; TS801.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)23-0129-04

On Droplet Spreading Mechanism on Ink-jet Paper

CHEN Jian-feng, TANG Zheng-ning, LI Jun-feng

(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The phenomena of droplet spreading on ink-jet paper were analyzed. Two procedures of droplet spreading were discussed based on the test data. The deduction of hydrodynamic model was modified based on the influence of paper surface heterogeneity and roughness on spreading behavior, and combining with the experimental data.

Key words: ink-jet printing; spreading; contact angle

喷墨印刷的质量不仅取决于印刷机, 还取决于喷墨印刷油墨和纸张的物理化学性质^[1]。喷墨印刷纸张的涂布结构非常复杂, 从单层涂布到复杂的多层涂布。许多高质量的喷墨印刷纸张用乳化聚合物进行涂布; 有些高质量的喷墨印刷涂布纸张含有辅助吸收油墨的物质。

固体表面流体铺展主要存在 2 个最成功的预测模型, 即流体动力学模型与分子动力学模型。2 个模型最大的区别在于假设能量耗散的方式, 但都是基于理想表面进行推导的。理想表面未考虑液滴与表面的化学性质不一致性、表面粗糙度、多孔层等影响铺展行为的因素。

本研究主要通过流体动力学模型和分子动力学模型以及相关实验来分析喷墨印刷纸张上液滴铺展现象。

1 液滴铺展动力学的理论

1.1 杨氏方程

在理想表面, 液滴的平衡接触性质可以通过杨氏方程来描述:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

上式表述了作用在三相接触线上的界面张力的平衡。 θ 代表平衡接触角; γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} 分别代表气固、液固、气液的界面张力。应用到简单液滴中, 该等式可以由自由能的最小化推导出。过剩自由能可写作:

$$E_{LV} = \gamma_{LV} S_{LV} = 2\pi R^2 \gamma_{LV} (1 - \cos \theta)$$

$$E_{SL} = \gamma_{SL} S_{SL} = \pi R^2 \gamma_{SL} \sin^2 \theta$$

$$E_{SV} = \gamma_{SV} S_{SV} = \text{const} - \pi R^2 \gamma_{SV} \sin^2 \theta$$

对于平衡的液滴, $E = E_{LV} + E_{SL} + E_{SV} \rightarrow \min$, 这样即可得式(1)。

此处 R 是“新月形”液滴的半径也称基圆半径, 基圆周长称作基线, S 是对应的界面面积。对于“新月形”液滴, 体积 V 、半径 R 及接触角 θ 存在如下关系:

$$V = \frac{\pi R^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2)$$

特殊情况, 当 $\theta \ll 1$, 上式可写作:

$$R = \left(\frac{4V}{\pi} \right)^{1/3} \theta^{-4/3} \quad (3)$$

1.2 流体动力学模型

此模型由 Voinov 和 Cox 推导出^[2], 该模型认为铺展过程主要由液体的粘滞耗散控制, 假设粘性摩擦

是三相接触角运动的主要阻力。该模型将液体分为内部、外部区域,有时甚至有一个中间区域。在外部区域,应用经典流体动力学(粘性耗散是主要作用力)的“无滑移”边界;而在内部区域,该模型假设流体的滑动发生在临近固体的几层分子内。在较小毛细管数(Ca)和接触角(CA)小于 $3\pi/4$ 时, Voinov 和 Cox 推导出如下表达式:

$$\chi(\theta_{SL}^{dyn}) = \chi(\theta_{SL}^{eq}) \pm Ca \ln\left(\frac{L}{L_F}\right) \quad (4)$$

上式中,函数 $\chi(\theta) = \frac{1}{2} \int_0^\theta [\hat{\theta}/\sin \hat{\theta} - \cos \hat{\theta}] d\hat{\theta}$ 。

对于接触角(CA)小于 $3\pi/4$ 时, $\chi(\theta)$ 约等于 $\hat{\theta}^3/9^{[3]}$, 因此(4)式可进行简化。又由于 $Ca = \frac{\eta_L v}{\gamma_{LV}}$, 故(4)式可表达成:

$$(\theta_{SL}^{dyn})^3 = (\theta_{SL}^{eq})^3 \pm 9Ca \ln\left(\frac{L}{L_F}\right) = (\theta_{SL}^{eq})^3 \pm 9v \left(\frac{\eta_L v}{\gamma_{LV}}\right) \ln\left(\frac{L}{L_F}\right) \quad (5)$$

式中:正号代表半圆形液滴向外滑移,负号代表向内滑移; v 是速度; η_L 是流体粘度; γ_{LV} 是液体的表面张力; θ_{SL}^{dyn} 和 θ_{SL}^{eq} 分别是动态和平衡接触角; L 和 L_F 分别是宏观与微观湍流长度尺度。

如果流体动力学模型应用到带微小接触角的微小液滴的铺展,由(5)式可知铺展速度与接触角的立方成比例。进一步可推导出,基圆半径、接触角与时间的关系:

$$R \propto t^{1/10} \Leftrightarrow \theta \propto t^{-3/10} \quad (6)$$

完全润湿的小液滴中,这个关系已被广泛地验证。流体动力学模型没有考虑固体的特性,这是它的最主要缺陷。

1.3 分子动力学模型

与流体动力学模型相比,分子动力学模型未考虑粘滞耗散,而考虑了固体的特性。假设没有其它耗散机制,铺展速率的方程可写作:

$$v_s = 2\kappa^0 \lambda \sinh \left[\pm \frac{\gamma_{LV}}{2N^s kT} (\cos \theta_{SL}^{eq} - \cos \theta_{SL}^{dyn}) \right] \quad (7)$$

式中: k 是伯尔兹曼常数; N^s 是吸附点数; λ 是吸附点之间的距离; κ^0 是准平衡速率。对于各向同性的点分布, $\lambda = 1/\sqrt{N^s}$ 。这样式(7)就变成 2 个参数单变量的方程。

如果 $\sinh$ 足够大,等式(7)可以简化为:

$$v_s = \kappa^0 \lambda \exp \left[\pm \frac{\gamma_{LV}}{2N^s kT} (\cos \theta_{SL}^{eq} - \cos \theta_{SL}^{dyn}) \right] \quad (8)$$

这样,以 $\log v$ 和 $\gamma_{LV}(\cos \theta_{SL}^{eq} - \cos \theta_{SL}^{dyn})$ 进行绘图,可得一条斜率为 $4.606 N^s kT$ 的直线,简写作:

$$\log v_s = \log(\kappa^0 \lambda) \quad (9)$$

准平衡速率常数 κ^0 与润湿的摩尔活化自由能 ΔG_m^* 相关,表达式为:

$$\kappa^0 = \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(\frac{-\Delta G_m^*}{N^s kT} \right) \quad (10)$$

式中: h 是普朗克常数。由分子动力学模型(7)可知铺展速度与接触角的平方成比例,进一步可推导出,基圆半径、接触角与时间的关系:

$$R \propto t^{1/7} \Leftrightarrow \theta \propto t^{3/7} \quad (11)$$

1.4 粗糙度的理论

在 Wenzel 模型中,液体填充了液体下方的空白区域,这就产生更多的表面面积。该模型描述了均质润湿的情况,见图 1a。它的表达式为:

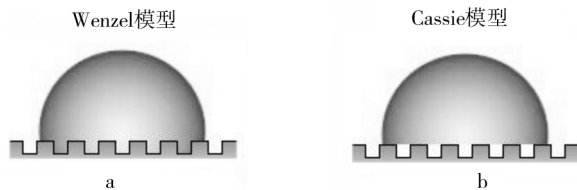


图 1 Wenzel 与 Cassie 模型示意图

Fig. 1 Schematic representation of Wenzel and Cassie model

$$\cos \theta = r \cos \theta_e \quad (12)$$

式中: θ 是表观接触角; θ_e 是伪平衡接触角(下文具体阐述这一概念); r 是粗糙度参数,它是液滴固体表面占整个可视表面的百分比。根据 Huh 等人的研究, Wenzel 模型只适用于无接触角滞后(下文具体阐述这一概念)的表面。

在 Cassie 模型中,如图 1b 所示液滴在表面凹凸处的上方,凹处的气体位于液滴下方。因此,表面面积就小于在平滑表面铺展以及 Wenzel 模型中的表面面积。该模型处理异质性的表面。Cassie 推导出了以下公式:

$$\cos \theta_e = f_1 \cos \theta_e^1 + f_2 \cos \theta_e^2 \quad (13)$$

式中: f_i 为带平衡接触角 θ_e^i 的面积百分比。

2 实验与讨论

纸张中疏水区域的产生主要通过 2 种方式:一种是内部施胶,一般使用烷基烯酮二聚体(AKD)或烯基琥珀酸酐(ASA),使用内部施胶,纤维表面疏水质覆

盖率一般为 1% ;另一种是表面施胶,胶质一般是由淀粉和苯乙烯-马来酸酐(SMA)组成^[4]。内部施胶提供相对稳定的疏水质浓度,表面施胶能够在外部产生一个界面。实验所用纸张的相关数据见表 1。

表 1 不同纸张的相关参数

Tab.1 Physical properties of papers						
纸样	AKD /(kg·t ⁻¹)	ASA /(kg·t ⁻¹)	淀粉 /(kg·t ⁻¹)	SMA /(kg·t ⁻¹)	平均孔 径/ μm	粗糙度 / μm
ASA _(0/0)		1.0			1.2	6.9±0.2
ASA _(45/0)		1.0	45		1.0	6.9±0.2
ASA _(26/0)		1.0	26	0.8	1.1	5.4±0.2
ASA _(38/1.3)		1.0	38	1.3	1.1	5.7±0.2
AKD _(0/0)	1.5				1.0	5.6±0.2
AKD _(44/0)	1.5		44		1.1	6.4±0.4
AKD _(32/1.0)	1.5		32	1.0	1.0	6.0±0.2
AKD _(46/1.6)	1.5		46	1.6	0.9	6.8±0.3

使用OCAH200型动态接触角测量仪来测量纸张上液滴的动态接触角和基圆半径;通过一个10 mL的自动注射器来产生特定体积的液滴;液滴使用的是去离子水。

2.1 伪平衡接触角

液滴喷射到喷墨纸张上,液滴的接触角、基线(基圆的周长)、体积与时间的关系见图 2。由于邦德数 $\rho g d^2 / \gamma$ 在 $1.3 \times 10^{-3} \sim 2.2 \times 10^{-3}$ 之间,故可认为重力对液滴的影响可忽略。因此假设液滴在整个铺展过程都是“半月形”,即可用式(2)来计算出液滴的体积。图 2 显示出 2 个过程。第一个过程,接触角下降,而同时基线在迅速增加,液滴的体积基本保持不变。在第一个过程结束时,液滴从初始接触角达到伪平衡接触角。整个这一过程依赖于纸张表面聚合物的种类和数量,且主要发生在含有疏水物质的界面。第二个

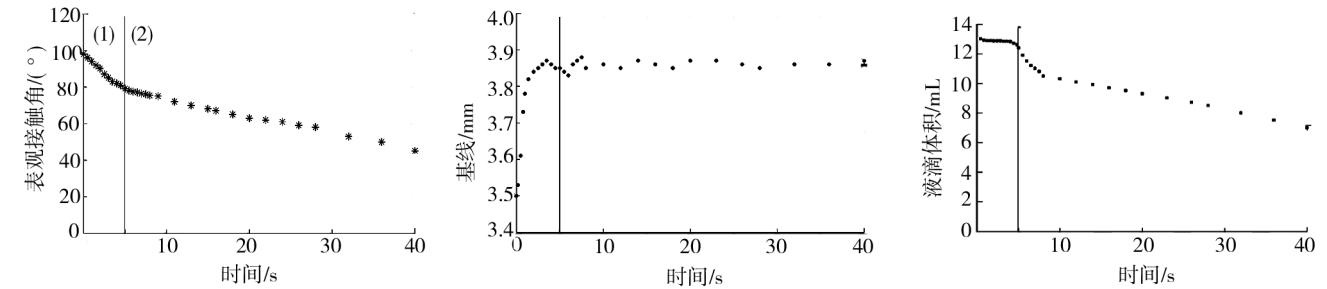


图 2 表观接触角、基线、液滴体积与时间的关系
Fig. 2 Relation of time with apparent CA, baseline, and droplet volume

过程,接触角缓慢线性下降,直到达到表观接触角,而同时基线保持不变,液滴的体积以线性的形式快速下降。液体体积的下降主要是由于纸张孔隙的吸收。

2.2 接触角滞后现象

根据杨氏方程,知道了界面张力,就可以求得唯一的接触角。但在上文中第 2 个过程中,接触角缓慢线性下降,而同时基线保持不变。在这一过程中,界面张力未发生变化,而接触角在不断变化,这与杨氏方程不一致,认为不一致的原因是由于存在接触角滞后现象。

在实际研究中观察到,液滴基线保持不变时,液滴存在一个范围的“亚稳”状态,对应一个范围的接触角^[5]。目前研究认为表面接触角滞后现象的出现有诸多原因,如表面受污染、表面粗糙度、化学异质性等。

2.3 施胶对接触角的影响

无压延纸张上表面化学组成对润湿速度的作用

见图 3。由表 1 知,ASA(0/0)与 ASA(45/0)内部施

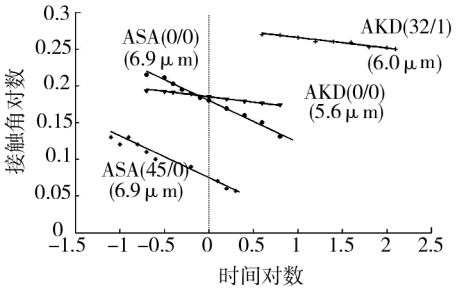


图 3 表面化学组成和粗糙度对润湿速度的影响
Fig. 3 Effect of surface chemical composition and roughness on the spreading rate on paper

胶相同,但表面施胶不同;同样 AKD(32/1)与 AKD(0/0)内部施胶相同,表面施胶不同。图 2 中,显示斜率未受表面化学组成(无论是 ASA 或者 AKD)的影响,但不同内部化学组成的纸张,它们的斜率不相同。图 3 的数据说明润湿速度独立于表面化学以及表面

化学的异质性。纸张表面憎水区域未减小润湿速度,但是粗糙度却会影响润湿速度。

2.4 粗糙度对接触角的影响

在 ASA 纸张上粗糙度对于液滴的铺展的影响见图 4。图 4 中,为了产生相同表面化学组成但粗糙度

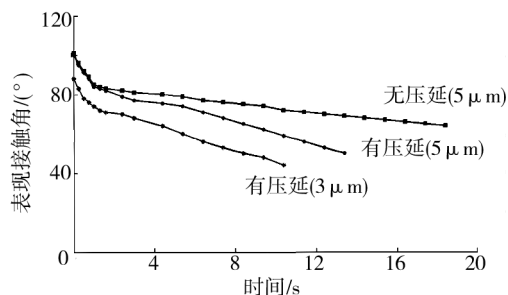


图 4 纸张表观接触角与时间的关系

Fig. 4 Relation between apparent CA and time of several papers

不同的纸张,ASA 纸张经过 2 种不同强度的压延。图 4 对比了压延后纸张与未压延纸张的伪平衡接触角与表观接触角,显示平滑的表面能够降低液滴的伪平衡接触角和表观接触角,同时也能提高渗透速度。也就是说纸张表面越平滑,那么表观接触角越大,墨层厚度高,密度大。这一结论从本质角度解释了文献[6]的结论,即粗糙度低,墨层密度高,小网点再现性好;反之,则墨层印不实,印迹发虚,就会造成网点扩大与变形等不良效果。

2.5 接触角与时间的关系

接触角对数与时间对数的关系见图 5。图 5 中线

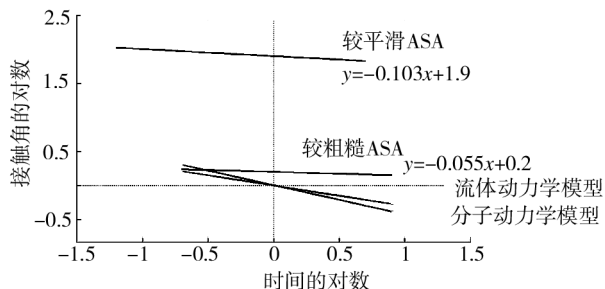


图 5 液滴的铺展动力学

Fig. 5 Dynamics of droplet spreading

性的关系说明润湿中接触角与时间的关系遵循一定的模型。流体动力学和分子动力学的理论模型(平滑表面)关系见图 5,斜率分别为 $-3/10$ 和 $-3/7$ 。实验得到的斜率明显小于两个理论模型的预测值。这意味着实际润湿速度小于理论模型,也就是说还存在不

同的润湿机制。此处有 2 种解释:毛细管扩散影响了液体的流动;粗糙表面的异质性限制了三相接触线的移动,进而妨碍润湿。

既然粗糙度影响着润湿速度,可以通过粗糙度因子 H 来修正流体动力学模型:

$$\theta(t) \propto t^{(H-(3/10))} \quad (14)$$

式中: H 是描述粗糙度的参数,对于测试纸张,该参数取值于 0.2(最平滑)到 0.25(最粗糙)之间。修正后,上式能够很好地契合实际数据,也与文献[2]报告相似。

3 结论

液滴在固体表面铺展显示出 2 个过程。第一个过程,接触角下降,而同时基线在迅速增加,液滴的体积基本保持不变。第二个过程,接触角缓慢线性下降,直到达到表观接触角,而同时基线保持不变,液滴的体积以线性的形式快速下降。铺展速度独立于表面化学组成以及表面化学的异质性。纸张表面憎水区域的厚度未减小润湿速度。粗糙度越低,伪平衡接触角和表观接触角都越大。润湿中接触角与时间的关系遵循一定的模型,但实际应用中需对流体动力学与分子动力学模型进行修正。

参考文献:

- [1] 顾小萍,唐正宁. 对喷墨印刷中油墨铺展和渗透的研究[J]. 包装工程,2005,26(5):98-100.
GU Xiao-ping, TANG Zheng-ning. Research on Ink Penetration and Spreading in Ink-jet Printing [J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5): 98-100.
- [2] JARNSTROM J, JARN M. Liquid Spreading on Ink-jet Paper Evaluated by the Hydrodynamic and Molecular-Kinetic Models [J]. J of Adhesion Science and Technology, 2011 (25): 761-779.
- [3] PETROV J G, PETROV P G. Forced Advancement and Retraction of Polar Liquids on a Low Energy Surface [J]. Colloids and Surfaces, 1992(64): 143-149.
- [4] 陈蕴智,孙姝. 原纸湿度对 SMA 表面施胶纸喷墨打印性能的影响[J]. 包装工程,2010,31(9): 1-5.
CHEN Yun-zhi, SUN Shu. Effect of Humidity of Base Paper Properties of Ink-jet Printing of Papers with SMA Surface Sizing Agent [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(9): 1-5.

(下转第 140 页)

中的毛。另外由于纹理敏感滤波器在平滑渐变区域会带来较严重的人工纹理等质量问题,如图 5 中平滑渐变部分和图 4 中的天空部分,因而文中的最终算法有更好的输出效果。

使用文献[6]中 Zhou Wang 提出的图像结构相似度量算法对各算法半色调输出结果的质量进行了客观评价,计算结果见表 1。

表 1 图像纹理结构相似评价数据

图像	树	Lena 图	猫头
Stucki	0.1665	0.1224	0.0706
纹理敏感法	0.1543	0.1211	0.0987
最终算法	0.1897	0.1423	0.1066

由表 1 可以观察到,文中最终提出的算法在半色调输出过程中能够更好地保护原图的纹理不被模糊,获得更高的输出质量。

此外,文中又使用经典的峰值信噪比(PSNR)^[8]从图像的色调连续性方面测试半色调图像对原图像灰度的保持效果,结果见表 2。

表 2 图像峰值信噪比评价数据

图像	树	Lena 图	猫头
Stucki	7.6700	6.9671	9.0233
纹理敏感算法	7.6785	6.8423	8.8837
最终算法	7.6686	6.9464	8.9615

通过对比表 2 的评价结果可知,文中提出的算法与经典 Stucki 算法输出结果在灰度保持方面基本一致。

4 结论

误差扩散算法研究的一个重点问题就是如何更好地保护原图的细节纹理,为此提出了一种基于局部傅里叶分析和纹理敏感滤波器的新算法,并经试验验证了其有效性。由于该算法依然采用的是逐行扫描

与 Stucki 滤波器的误差扩散位置,因此还存在一定与扫描路径和误差扩散方向相关的人工纹理,进一步的研究应提出更好的扫描路径,并采用对称性更好的非时序滤波器^[4]。

参考文献:

[1] 李飞,唐正宁. 数字加网技术[J]. 包装工程,2005,26(5):49-52.
LI Fei, TANG Zheng-ning. Digital Screening Technology[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5): 49-52.

[2] WOO B. A Survey of Halftoning Algorithms and Investigation of the Error Diffusion Technique[D]. USA: MIT, 1984.

[3] LI Xin. Edge-directed Error Diffusion Halftoning[J]. IEEE Signal Processor Letters, 2006, 11(11): 688-690.

[4] 史琳. 数字半色调技术研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2007.
SHI Lin. Research on Digital Halftoning Technique[D]. Xi'an: Xi'an Electronic and Engineering University, 2007.

[5] 玉振明,毛士艺. 用局部傅里叶变换进行图像融合[J]. 信号处理, 2004, 6(3): 227-232.
YU Zhen-ming, MAO Shi-yi. Image Fusion Via Localized Fourier Transform[J]. Signal Processing, 2004, 6(3): 227-232.

[6] WANG Zhou. Image Quality Assessment From Error Visibility to Structural Similarity[J]. Ieee Transaction on Image Processing, 2004, 8(4): 600-612.

[7] 叶玉芬. 数字半色调技术中的误差扩散算法研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2006.
YE Yu-fen. Research on Error Diffusion Algorithm in Digital Halftoning[D]. Xi'an: Xi'an Electronic and Engineering University, 2006.

[8] 刘长鑫,刘真. PSNR 在网目调数字图像质量评价中的应用研究[J]. 包装工程, 2012, 33(7): 108-112.
LIU Chang-xin, LIU Zhen. Application Study of PSNR in Quality Evaluation of Digital Halftoning Image[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 108-112.

(上接第 132 页)

[5] 程帅,董云开,张向军. 规则粗糙固体表面液体浸润性对表观接触角影响的研究[J]. 机械科学与技术, 2007, 26(7): 822-827.
CHENG Shuai, DONG Yun-kai, ZHANG Xiang-jun. Study of the Influence of Apparent Contact Angle on Regular Rough Surface Considering Liquid Wetting Properties[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engi-

neering, 2007, 26(7): 822-827.

[6] 屈贞财,陈广学. 喷墨纸印刷适性评价体系的研究[J]. 中华纸业, 2002, 33(2): 47-50.
QU Zhen-cai, CHEN Guang-xue. On Evaluation System for Ink-jet Paper Printability[J]. China Pulp & Paper Industry, 2002, 33(2): 47-50.