

PTS-FORSCHUNGSBERICHT VF 100010

CHARAKTERISIERUNG UND MODELLIERUNG DES WEGSCHLAG- VERHALTENS VON TINTEN AUF GESTRICHENEN INKJET-PAPIEREN

Titel

Charakterisierung und Modellierung des Wegschlagverhaltens von Tinten auf gestrichenen Inkjet-Papieren

Daniel Weinzierl

Inhalt

1	Zusammenfassung	2
2	Abstract	3
3	Einleitung	4
4	Methodenentwicklung zur Bewertung des Wegschlagverhaltens mittels Einzeltropfenanalyse	6
5	Bewertung des Wegschlagverhaltens	8
5.1	Einfluss der Fluideigenschaften auf das Wegschlagen.....	9
5.2	Einfluss der Papiereigenschaften	11
5.3	Vergleich Farbstoff- und Pigmenttinte	13
5.4	Einfluss des Tropfenvolumens	13
6	Modellierung des Wegschlagverhaltens	16
7	Zusammenfassung	22

1 Zusammenfassung

Thema	Charakterisierung und Modellierung des Wegschlagverhaltens von Tinten auf gestrichenen Inkjet-Papieren
Ziel des Projektes	Das Ziel dieses Forschungsprojekts der PTS war die Entwicklung eines Messverfahrens zur objektiven, direkten Bewertung des Wegschlagverhaltens von Inkjet-Tinten auf gestrichenen Papieren. Die mit der entwickelten Messtechnik erzielten, verlässlichen Messdaten werden dazu genutzt, das Wegschlagverhalten farbstoffbasierter und pigmentierter Inkjet-Tinten in Modellen abzubilden und die verschiedenen Einflussgrößen auf das Wegschlagverhalten zu untersuchen.
Ergebnisse	Im Rahmen des Projekts wurde ein Messverfahren zur Bewertung des Wegschlagverhaltens kleiner Tropfen mittels einer Highspeedkamera entwickelt. Die Messwerte besitzen eine hohe Reproduzierbarkeit. Für farbstoffbasierte Tinten konnte die Gültigkeit der Lucas-Washburn-Gleichung für eine Reihe von Strichschichten mit unterschiedlichen Porenradien nachgewiesen werden. Es konnte gezeigt werden, dass das Wegschlagverhalten pigmentierter Tinten mit Hilfe der Kozeny-Carman-Gleichung modelliert werden kann. Die erzielten Messergebnisse wurden dazu genutzt, Finite Element Modelle zur Beschreibung der Vorgänge beim Wegschlagen von farbstoffbasierten und pigmentierten Tinten zu entwickeln.
Danksagung	Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens VF 100010 gewonnen, das im Programm zur "Förderung von industrieller Vorlaufforschung in benachteiligten Regionen" mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm GmbH aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

2 Abstract

Theme Characterization and modeling of the absorption behavior of inks on coated inkjet papers

Project objective The goal of this research project was to develop a measuring method for the objective evaluation of the direct absorption behaviour of inkjet inks on coated paper. The reliable measurement data obtained with the developed measurement technology were used to map the absorption behaviour of dye-based and pigmented inkjet inks in models and to evaluate the various factors influencing the absorption behaviour.

Acknowledgement The research project VF 100010 was funded by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi in the programme for the "Promotion of Research, Development and Innovation in disadvantaged areas" based on the decision of the German Parliament and carried out under the umbrella of Euro-Norm in Berlin. We would like to express our warm gratitude for this support.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

3 Einleitung

Inkjet-Papiere

Inkjet-Papiere werden in verschiedenen Papierqualitäten angeboten, da die Ansprüche für die unterschiedlichen Nutzungssegmente stark variieren können [1,2]. Zunächst gibt es die ungestrichenen Qualitäten für den Office- und Home-Bereich. Höchste Anforderungen bezüglich der Farbbrillanz, der optischen Farbdichte und der Punktschärfe stellen vor allem professionelle Endnutzer. Qualitativ hochwertige Ausdrücke im Tintenstrahldruckverfahren können nur auf Spezialpapieren hergestellt werden. Diese Papiere zeichnen sich durch einen funktionellen Strich zur optimalen Druckbildwiedergabe aus. Mittlerweile dominierend sind poröse Strichschichten, die über Kapillareffekte die Lösemittel der Tinten sehr schnell aufnehmen und die Farbstoffe fixieren [3]. Die Porenradien der Empfangsschicht liegen im Bereich der Mesoporen (Größenordnung von 2 bis 50 nm). Für die Herstellung solcher Schichten werden Pigmente mit sehr hoher spezifischer Oberfläche eingesetzt. Höchste Qualitätsstufen werden mit gefällten oder pyrogenen Kieselsäuren und Aluminiumoxiden erreicht. Bescheidenere Qualitätsansprüche können auch mit gefälltem CaCO_3 (PCC), Aluminiumhydroxyd, calciniertem Kaolin und Aluminiumoxid-Dispersionen realisiert werden. Als Bindemittel werden neben Polyvinylalkoholen auch Acrylat-Latices eingesetzt [4].

Bedeutung des Wegschlagverhaltens

Die Absorption von kleinen Flüssigkeitstropfen (zwischen 3 und 20 pL) in Papier ist der Kern des modernen Inkjet-Druckverfahrens. Der Mechanismus des Wegschlagens hängt vom verwendeten Tintentyp ab und bestimmt die Bedruckbarkeitseigenschaften gestrichener Papiere im Hinblick auf die Tintenwegschlaggeschwindigkeit und Bedruckbarkeitsprobleme wie Wicking und Bleeding. Die Wechselwirkungen während des Wegschlagvorgangs haben einen direkten Effekt auf die Druckqualität.

Kapillare Penetration – Lucas-Washburn-Gleichung

Die Hagen-Poiseuille-Gleichung beschreibt den Volumenfluss dV/dt einer Flüssigkeit mit Viskosität η durch eine Kapillare mit effektivem Radius r und Länge L unter der treibenden Druckdifferenz Δp :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta L} \Delta p$$

Setzt man die Druckdifferenz der Young-Laplace-Gleichung in das Hagen-Poiseuille-Gesetz ein und löst die Differentialgleichung nach der Kapillarlänge erhält man die Lucas-Washburn-Gleichung

$$x(t) = \sqrt{\frac{r\gamma_{lv} \cos(\theta)}{2\eta}} t,$$

mit dem dynamischen Kontaktwinkel θ , der Oberflächenspannung γ_{lv} , dem Kapillarradius r und $x(t)$ als Abstand der penetrierten Flüssigkeit in der Kapillare zum Zeitpunkt t . Die Lucas-Washburn-Gleichung gilt als Standard zur Beschreibung der Penetration von Flüssigkeiten in poröse Medien.

**Inkjet-Tinten –
Trend zu
Pigmenttinten**

Die Zusammensetzung der Tinten für den Inkjet-Druck ist abhängig vom Druckprinzip sowie vom Drucker- bzw. Tintenhersteller [5]. Sowohl die Inkjet-Drucker als auch die Tinten werden ständig weiterentwickelt, so dass sich bereits zu unterschiedlichen Zeiten hergestellte Tintenchargen in ihrer Zusammensetzung deutlich unterscheiden können.

Inkjet-Tinten sind niedrigviskos mit Viskosität im Bereich von $\eta = 1$ bis 30 mPa s). Es kommen Farbstoffe (Molekülgröße ca. 2 nm) und zunehmend Pigmente (Partikelgröße ca. 50-150 nm) zum Einsatz, da sie vor allem Vorteile in der Alterungsbeständigkeit der Ausdrücke bringen [6, 7]. Je nach Art des Verfahrens und des Bedruckstoffes werden unterschiedliche Trägerflüssigkeiten wie Wasser, Öl oder geschmolzene Wachse verwendet [8].

Des Weiteren gibt es Unterschiede zwischen den beiden Tintenarten. Die Pigmente der Pigmenttinten werden an der Strichoberfläche zurückgehalten (Filtration) während Farbstofftinten in die Strichschicht eindringen.

**Steigende
Bedeutung des
Inkjetdrucks**

In den letzten Jahren stieg die Bedeutung des Inkjetdrucks stetig, nicht nur auf Grund der großen Flexibilität des Digitaldruckverfahrens sondern auch wegen der technischen Weiterentwicklung des Druckverfahrens hin zu immer schnelleren Maschinen mit bahnbreiten Druckköpfen. Daher wird der Inkjetdruck zunehmend für Bereiche interessant, die bislang ausschließlich dem Flexo- oder Offsetdruck vorbehalten waren. So werden Verpackungen z.B. nachträglich mit Kennungen oder Codierungen versehen, Werbebroschüren nachträglich individualisiert oder vorgedruckte Materialien mit Inkjet komplettiert. Die Kombination von klassischen Druckverfahren mit Inkjetdruck (Hybriddruck) bietet ein enormes Potential für flexible Gestaltungen eines Druckprodukts.

**Defizite
vorhandener
Messtechnik**

Die Bewertung des Wegschlagverhaltens von Inkjet-Tinten in poröse Farbpfangsschichten stützt sich auf indirekte Messmethoden, wie z.B. die Bristow-Methode. Die indirekten Bewertungsmethoden besitzen jedoch eine geringe Sensitivität, liefern z. T. nicht quantifizierbare Ergebnisse und verwenden große Tintenmengen, die die Messergebnisse verfälschen. Die Bristow-Methode als die am besten geeignete indirekte Messmethode versagt bei der Bewertung des Wegschlagverhaltens pigmentierter Tinten, die immer mehr an Bedeutung gewinnen.

Will man also das Wegschlagverhalten bei sehr kleinen Tintenmengen oder bei Pigmenttinten beurteilen, ist die Einzeltropfenbetrachtung mittels Highspeed-Kamera in Kombination mit geeigneter Optik zwingend erforderlich.

**Bedarf an
Modellen**

Die Tintenempfangsschichten spielen hinsichtlich des Druckergebnisses die entscheidende Rolle und werden hinsichtlich der Anwendung optimiert. Die Optimierung der Strichzusammensetzung und der Streichfarbenformulierung erfolgt dabei weitgehend empirisch. Bisher fehlen vor allem für pigmenthaltige Tinten, aber auch für farbstoffbasierte Tinten, geeignete Modelle, die die Optimierung des Wegschlagverhaltens der Empfangsschichten vereinfachen und erleichtern bzw. die Anzahl der nötigen Labor- und Technikumsversuche durch Modellberechnungen verringern. Mit Hilfe der in diesem Projekt entwickelten Messtechnik und der Ergebnisse der Modellierung wird die Grundlage geliefert die Produktoptimierung hinsichtlich des Wegschlagverhaltens zu vereinfachen.

4 Methodenentwicklung zur Bewertung des Wegschlagverhaltens mittels Einzeltropfenanalyse

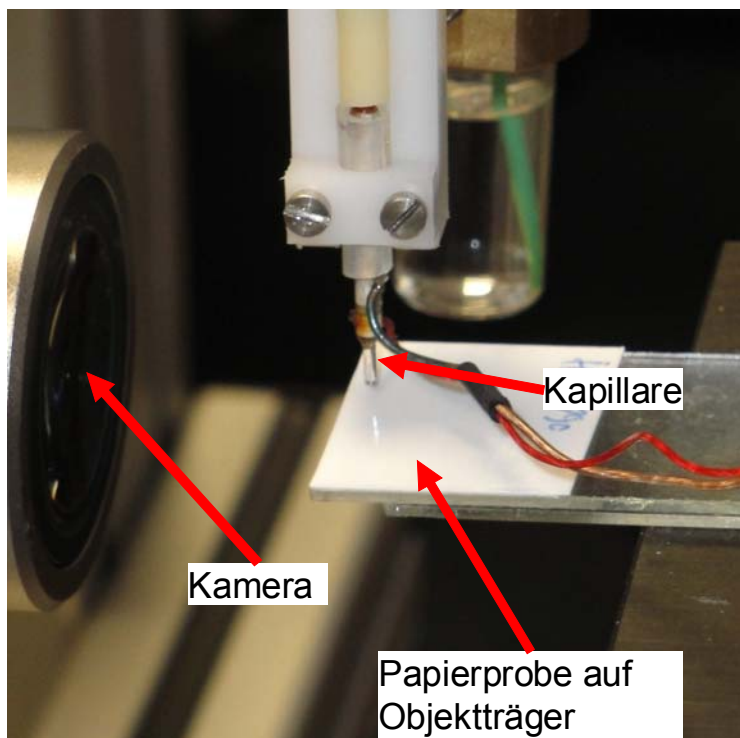
Aufbau des Messstandes

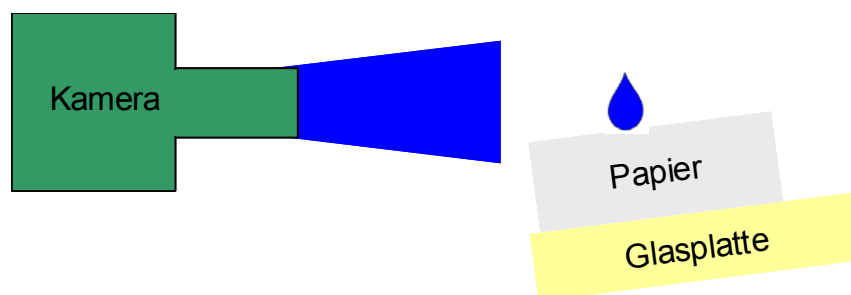
Im Rahmen des Projektes wurde ein Messstand zur Bewertung des Wegschlagverhaltens von Inkjet-Tinten in gestrichene Papiere bestehend aus einer Highspeed-Kamera und einem piezoelektrischen Tropfengenerator (Piezodropper) mit wechselbaren Glaskapillaren unterschiedlichen Durchmessers aufgebaut (siehe Abbildung unten).

Papieroberfläche, Kamera und Beleuchtung wurden koaxial ausgerichtet und die Kamera wurde so zu der Glaskapillare des Tropfengenerators positioniert, dass die auftreffenden Tintentropfen von der Seite beobachtet werden können. Das Höhenniveau der Papieroberfläche kann – abhängig von der Papierdicke – exakt eingestellt werden, so dass Papiere unterschiedlicher Dicke ohne großen Umbaufwand untersucht werden können.

Aufgebauter Versuchsstand

In der folgenden Abbildung ist der aufgebaute Versuchsstand als Foto und schematische Zeichnung dargestellt. Die Papierprobe ist im Arbeitsabstand des Objektivs (25 mm) positioniert. Im Vergleich zum Objektiv ist die Papierprobe angekippt, so dass leicht schräg auf die Papieroberfläche (vgl. übertriebene dargestellte schematische Zeichnung) geblickt wird. Die Beleuchtung ist in der Abbildung nicht dargestellt. Sie ist koaxial zum Kameraobjektiv ausgerichtet und befindet sich im Abstand ca. 20 cm vom Tropfengenerator. Die Kapillare des Tropfengenerators ist in allen drei Achsen beweglich und kann somit exakt wenige Millimeter über der Papieroberfläche positioniert werden.





Auswerteroutine Die erstellten Highspeed-Videos wurden je Einzelbild bildanalytisch ausgewertet. Zur automatischen Auswertung der Videosequenzen stehen zwei Routinen zur Verfügung.

Auswerteroutine eins erlaubt es, die Zeit bis zum kompletten Eindringen eines Tropfens in das Papier („Wegschlagzeit“) automatisiert zu bestimmen. Eine weitere Auswerteroutine bestimmt nach manueller Anpassung der Auswerteparameter den Benetzungswinkel, die Höhe h und den Durchmesser d des Tintentropfens (vgl. Anhang). Daraus wird anhand der Kalottengleichung das Tropfenvolumen berechnet:

$$V_{\text{Kalotte}} = \frac{h^2 \pi}{3} \left(\frac{3d}{2} - h \right)$$

Tropfenvolumen (pL), -höhe (μm) und -durchmesser (μm) sowie der Benetzungswinkel ($^\circ$) werden in Abhängigkeit von der Zeit zusammen mit der Wegschlagzeit (ms) in einer Exceltabelle ausgegeben.

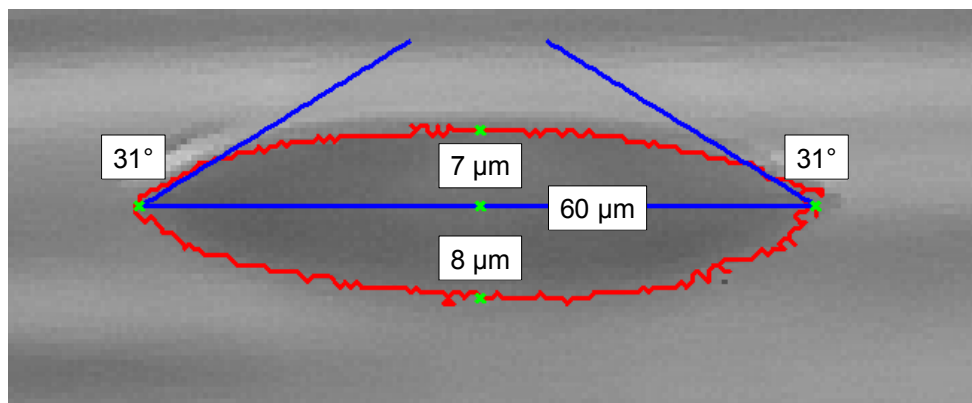
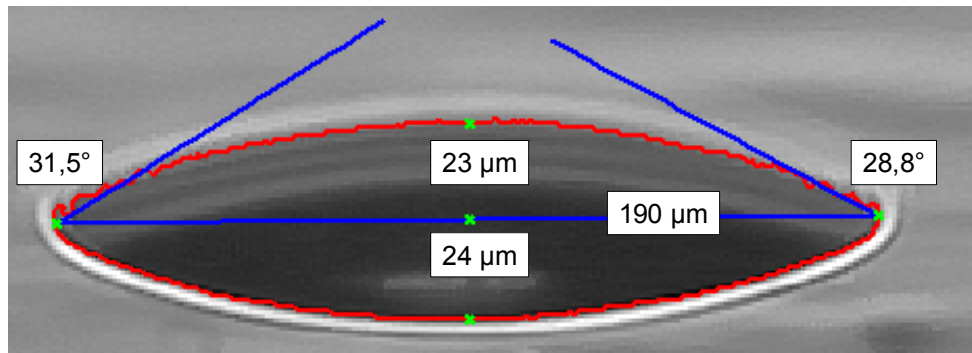
Messmethode für Wegschlagverhalten

Mit dem verwendeten piezoelektrischen Tropfengenerator können Tintentropfen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und Volumen hergestellt werden, wie sie von handelsüblichen Inkjetdruckköpfen erzeugt werden. Die Penetration der Tropfen in das Papier kann mit einer Highspeed-Kamera und entsprechender Optik direkt beobachtet werden. Aus den aufgenommenen Videosequenzen lassen sich wichtige Parameter wie Tropfenvolumen (pL), -höhe (μm) und -durchmesser (μm) sowie der Benetzungswinkel ($^\circ$) in Abhängigkeit von der Zeit bestimmen. Mit Hilfe dieser Daten und den physikalischen Eigenschaften der Tinten und Papiere können anschließend die gemessenen Wegschlagzeiten (ms) interpretiert werden.

Beispiele für die Auswertung der Einzelbilder

In den folgenden beiden Abbildungen sind zwei Beispiele für bildanalytisch ausgewertete Einzelbilder der Highspeed-Videosequenzen dargestellt. Im oberen Bild ist ein Ethanoltröpfchen mit ca. 300 pL Volumen und im unteren Bild ein Ethanoltröpfchen mit ca. 10 pL Volumen unmittelbar nach dem Auftreffen auf derselben Papieroberfläche dargestellt.

Für die Auswertung wird zunächst der Tropfenumriss bildanalytisch bestimmt und durch verschiedene Algorithmen geglättet. Der Durchmesser des Tropfens wird aus der Differenz der Mittelwerte der vier am weitesten links bzw. rechts liegenden Pixel der Tropfenkontur berechnet. Analog wird die Tropfenhöhe aus der Differenz des Tropfenmittelpunkts und der Mittelwerte der vier am höchsten bzw. am tiefsten liegenden Pixel der Tropfenkontur berechnet. Zur Bestimmung der Kontaktwinkel wird links und rechts der Punkt des Tropfenumrisses im Abstand von 10% des Tropfendurchmessers verwendet.



5 Bewertung des Wegschlagverhaltens

Vorgehen

Zur Untersuchung des Wegschlagverhaltens kamen unterschiedliche Fotoinkjet-papiere zum Einsatz. Zum einen wurde ein Querschnitt von 6 kommerziell erhältlichen, gestrichenen Inkjet-Qualitäten (Musterpapiere 1 bis 6) verwendet, zum anderen wurden im Labor Inkjetstriche auf zwei kommerzielle Streichroh-papiere aufgetragen, zum einen ein Polyethylen beschichtetes Streichroh-papier für hochqualitative Fotoinkjet-Papiere und ein mit Bariumsulfat vorgestrichenes Papier für niedrigere Fotoinkjet-Qualitäten.

Für die Laborstreichversuche wurden verschiedene Nanopigmente (Aluminiumoxid und Siliziumdioxid) sowie Polyvinylalkohol als Binder und Borsäure als Härter eingesetzt.

5.1 Einfluss der Fluideigenschaften auf das Wegschlagen

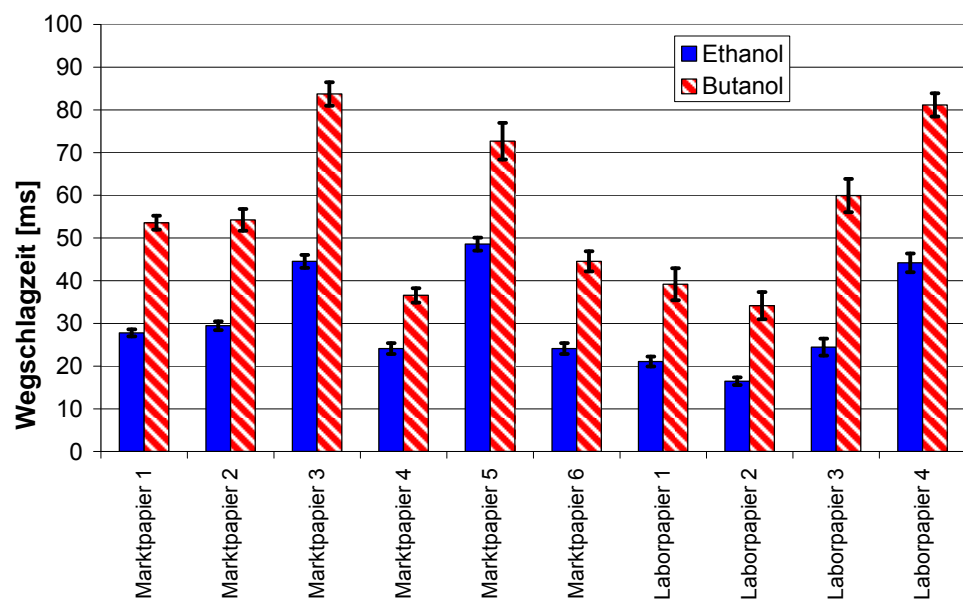
Vorgehen

Zur Untersuchung des Einflusses der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit auf das Wegschlagverhalten wurden drei reine Flüssigkeiten (Wasser, Ethanol und 2-Butanol) verwendet. Wasser und Ethanol unterscheiden sich nur geringfügig in der Viskosität bei sehr unterschiedlicher Oberflächenspannung. Ethanol und 2-Butanol weisen annähernd dieselbe Oberflächenspannung auf, unterscheiden sich jedoch stark in der Viskosität.

Einfluss der Viskosität

Ethanol und 2-Butanol besitzen annähernd dieselbe Oberflächenspannung (21,97 mN/m bzw. 22,54 mN/m) bei deutlich verschiedener Viskosität (1,1 bzw. 3,1 mPas), sodass der Einfluss der Viskosität auf das Wegschlagverhalten unter Ausschluss von Effekten der Oberflächenspannung untersucht werden konnte.

In folgender Grafik sind die Wegschlagzeiten der Papiere für Ethanol und Butanol aufgetragen. Die Messergebnisse deuten auf einen linearen Zusammenhang zwischen Wegschlagzeit und Flüssigkeitsviskosität hin. Es zeigt sich, dass 2-Butanol aufgrund seiner höheren Viskosität um einen Faktor von ca. 2,0 langsamer wegschlägt als Ethanol. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit dem Verhältnis der Viskositäten (2,9) überein. Dieser Zusammenhang wird auch von der Lucas-Washburn-Gleichung erwartet.



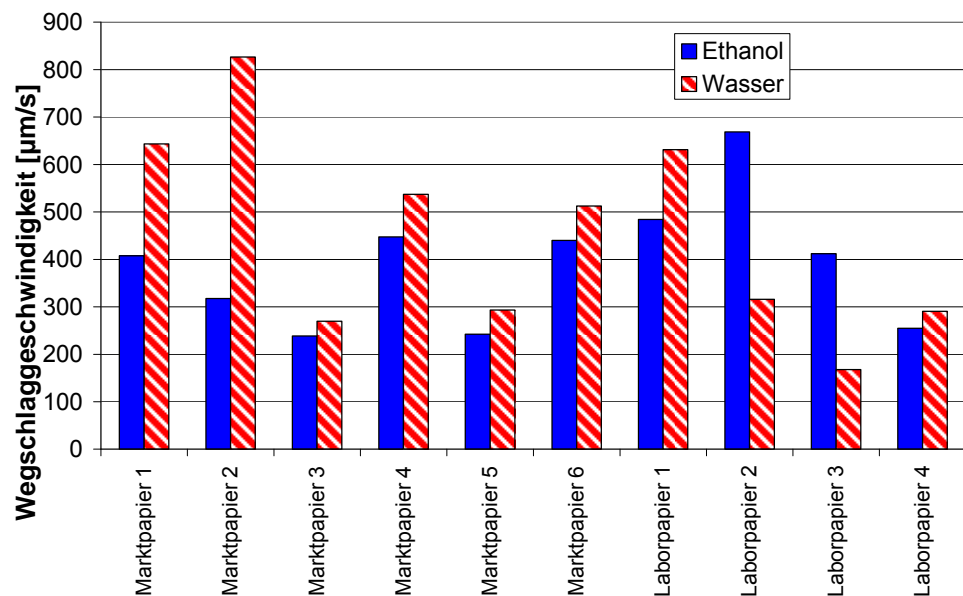
Einfluss der Oberflächen-

Ethanol und Wasser besitzen annähernd dieselbe Viskosität (1,1 bzw. 0,9 mPas)

spannung

bei deutlich verschiedener Oberflächenspannung (21,97 bzw. 71,99 mN/m).

Die Wegschlaggeschwindigkeiten für Ethanol und Wasser sind in folgendem Diagramm dargestellt. Zur Bestimmung der mittleren Wegschlaggeschwindigkeit wird das Tropfenvolumen durch die benetzte Fläche und die Wegschlagzeit geteilt. Insgesamt ist die Wegschlaggeschwindigkeit für Ethanol tendenziell geringer als von Wasser. Die Verhältnisse der Wegschlaggeschwindigkeiten der beiden Flüssigkeiten unterscheiden sich jedoch aufgrund der verschiedenen Oberflächenenergien der Papiere deutlich. Sehr auffällig ist, dass für die Laborpapiere 2 und 3 Ethanol schneller wegschlägt als Wasser.



Die Messung der Wegschlaggeschwindigkeit bestätigt die Vermutung, dass Wasser aufgrund seiner höheren Oberflächenspannung bzw. Benetzungswinkel schneller wegschlägt. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Wegschlagzeit lässt sich jedoch nicht finden. Als Grund dafür können Unterschiede in den Grenzflächenspannungen Papier – Flüssigkeit für die verschiedenen Papiere und in den Oberflächenenergien der Papiere selbst angeführt werden. Geht man von der Gültigkeit der Lucas-Washburn-Gleichung aus, so ergibt sich für das Verhältnis der Wegschlagzeiten folgender Zusammenhang:

$$\frac{t_{\text{Wasser}}}{t_{\text{Ethanol}}} = \frac{\sigma_{\text{Festkörper}} - \sigma_{\text{Grenzfläche Wasser-Festkörper}}}{\sigma_{\text{Festkörper}} - \sigma_{\text{Grenzfläche Ethanol-Festkörper}}}$$

Für Papieroberflächen mit annähernd gleicher Oberflächenenergie und ähnlichen polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenenergie sollte sich also ein linearer Zusammenhang zwischen den Wegschlagzeiten von Wasser und Ethanol ergeben. Dies konnte für die Marktpapiere 3 und 5 sowie für die Laborpapiere 1 und 4 gezeigt werden.

Oberflächen-

In folgender Tabelle sind die Oberflächenenergien und die Wegschlagzeiten der

energie und Wegschlagzeit

Marktpapiere 3 und 5 sowie der Laborpapiere 1 und 4 zusammengestellt:

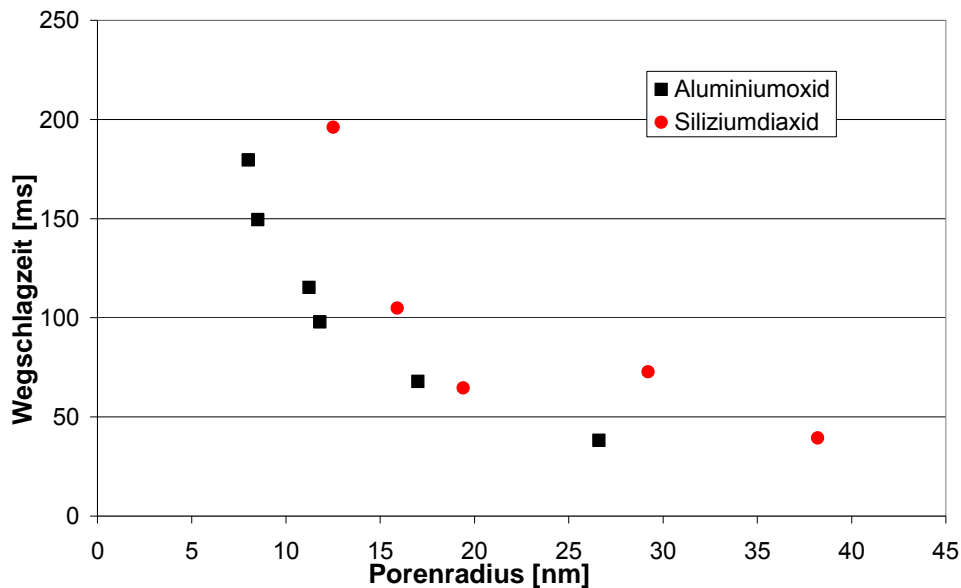
	Oberflächenenergie	Disperser Anteil	Polarer Anteil	dispers / polar	$t_{\text{Ethanol}} / t_{\text{Wasser}}$
Marktpapier 3	56,82	30,27	26,55	1,14	1,39
Marktpapier 5	61,58	29,74	31,84	0,93	1,52
Laborpapier 1	61,24	29,99	31,25	0,96	1,54
Laborpapier 4	63,58	31,28	32,30	0,97	1,50

Da sich die 4 Papiere in der Oberflächenenergie und im polaren sowie dispersen Anteil der Oberflächenspannung nicht wesentlich unterscheiden, werden Unterschiede im Wegschlagverhalten der Papiere nur durch die Eigenschaften der Flüssigkeit bestimmt. Ethanol und Wasser besitzen ähnliche Viskositäten aber drastisch unterschiedliche Oberflächenspannungen. In diesem Fall ist das Verhältnis der Wegschlagzeiten für jedes Papier durch die Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten gegeben und es ergibt sich für die vier Papiere $t_{\text{Ethanol}} \approx 1,5 * t_{\text{Wasser}}$.

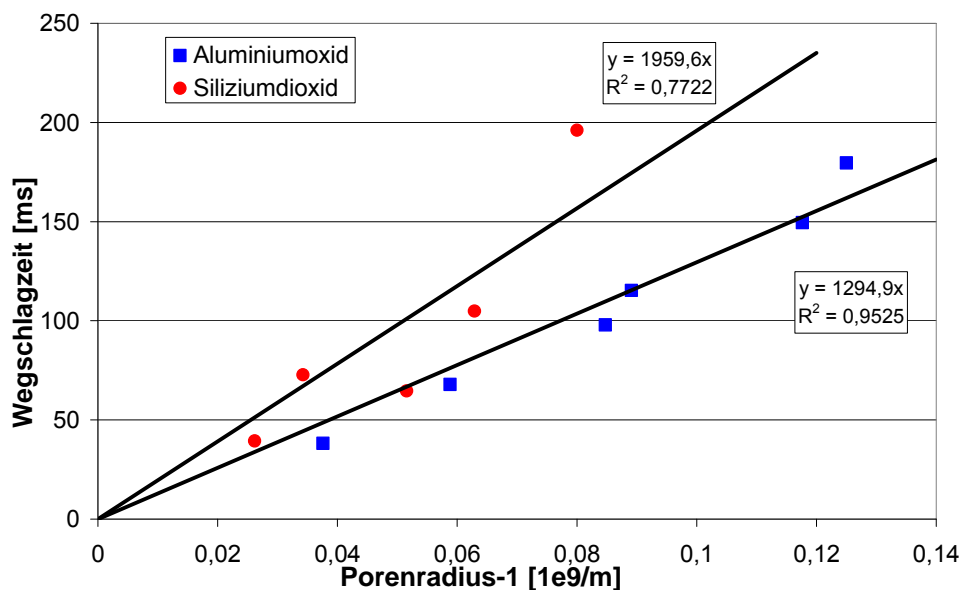
5.2 Einfluss der Papiereigenschaften**Variation Porenradius**

Um den Einfluss des Porenradius auf die Wegschlagzeit zu untersuchen, wurden die Papiere unter Verwendung von Pigmentreihen (Aluminiumoxid und Siliziumdioxid) im Labor hergestellt und die Wegschlagzeiten mit einer repräsentativen Farbstofftinte gemessen.

Im folgenden Diagramm sind die Wegschlagzeiten für Laborpapiere der Aluminiumoxid- bzw. Siliziumdioxidreihe als Funktion des Porenradius der Papiere dargestellt.



Trägt man die Wegschlagzeit gegen den Kehrwert des Porenradius auf, so ergibt sich in guter Näherung ein linearer Kurvenverlauf.



Dieses Verhalten folgt dem Zusammenhang, der sich aus der Lucas-Washburn-Gleichung ableiten lässt:

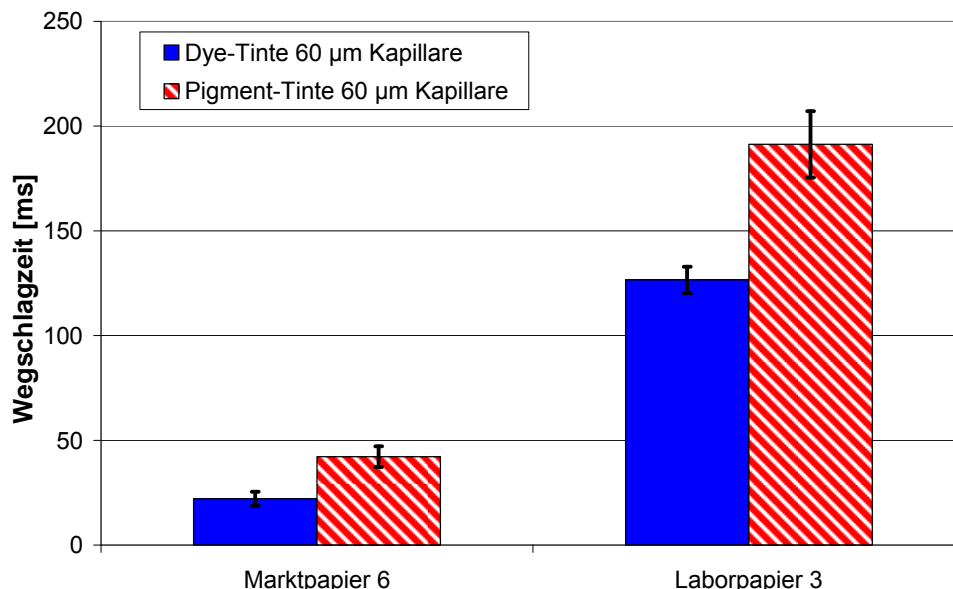
$$x^2 = \frac{r\sigma \cos \theta}{2\eta} \Rightarrow t = \frac{2x^2\eta}{\sigma \cos \theta} \frac{1}{r}$$

5.3 Vergleich Farbstoff- und Pigmenttinte

Vergleich Wegschlagverhalten Farbstofftinte und Pigmenttinte

Der Vergleich der Wegschlagzeit von Pigment- und Farbstofftinte wird im Folgenden exemplarisch anhand zweier Papiere dargestellt. Die Pigment- und Farbstofftinte besitzen ähnliche Eigenschaften (Oberflächenspannung 30,4 bzw. 28,0 mN/m, Viskosität 3,9 bzw. 3,7 mPas), so dass ein Einfluss dieser Größen auf die Wegschlagzeit minimiert werden konnte.

Im folgenden Diagramm ist die Wegschlagzeit der Pigment- bzw. Farbstofftinte für beide Papiere dargestellt. Die Tropfenvolumina waren für beide Tinten identisch. Die Ergebnisse zeigen, dass die Pigmenttinte um 50% bzw. 90% langsamer wegschlägt als die Farbstofftinte. Dieses Verhalten lässt sich mit der Filterkuchenbildung bei Pigmenttinten erklären, die einen Fließwiderstand bildet und somit das Penetrieren der Flüssigkeit verlangsamt.



5.4 Einfluss des Tropfenvolumens

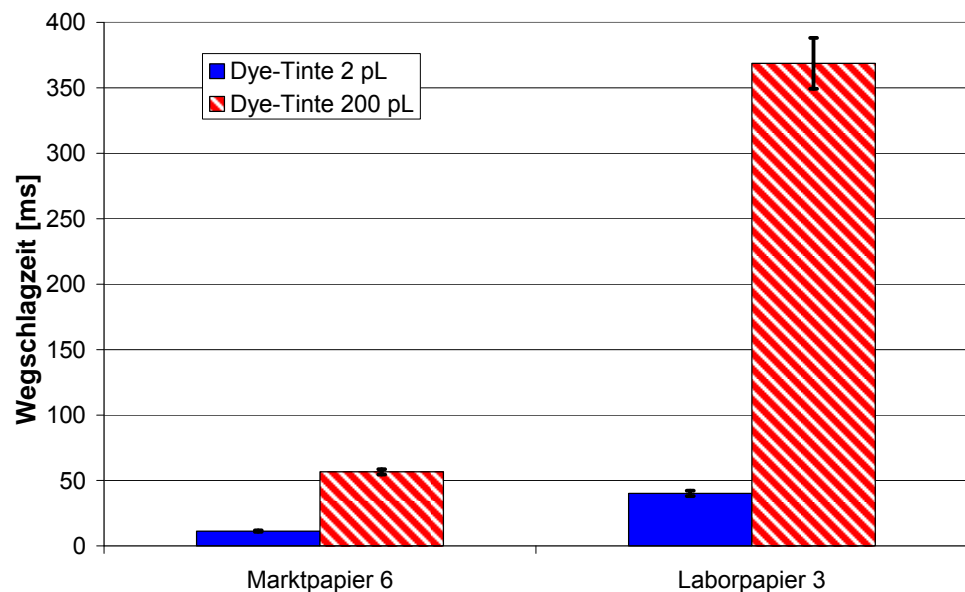
Einfluss der Tropfengröße

Der Einfluss des Tropfenvolumens auf die Wegschlagzeit ist im Anhang dargestellt.

Marktpapier 6 besitzt eine ausreichende Porosität um auch noch Tropfen mit 200 µL Volumen ohne Sättigung der Strichschicht aufnehmen zu können. Bei Laborpapier 3 reicht die Porosität der Strichschicht hingegen nicht aus. Dadurch verringert sich die mittlere Wegschlaggeschwindigkeit bei großen Tropfen im Falle des Laborpapiers 3. Für Marktpapier 6 ändert sich die Wegschlaggeschwindigkeit bei größeren Tropfenvolumen nicht.

Einfluss des Tropfenvolumens

Der Einfluss des Tropfenvolumens auf die Wegschlagzeit ist für Marktpapier 6 und Laborpapier 3 in folgendem Diagramm gezeigt. Die beiden Papiere unterscheiden sich deutlich hinsichtlich der Porosität. Bei beiden Tropfenvolumina schlägt Marktpapier 6 schneller weg als Laborpapier 3. Die Relationen der Wegschlagzeiten für die beiden Tropfenvolumina unterscheidet sich jedoch deutlich. Für Marktpapier 6 ergibt sich eine Zunahme der Wegschlagzeit um den Faktor 5 für 200 pL im Vergleich zu den 2 pL Tropfen, wohingegen bei Laborpapier 3 eine Steigerung auf das ca. 9 fache erfolgt.



Berücksichtigt man in der Bewertung, dass sich bei größeren Tropfen auch die benetzte Fläche vergrößert, lässt sich aus der Wegschlagzeit, dem Tropfenvolumen und der benetzten Fläche eine mittlere Wegschlaggeschwindigkeit (Eindringtiefe pro Zeit) im $\mu\text{m/s}$ berechnen. Im Falle des Marktpapiers 6 ist die Wegschlaggeschwindigkeit unabhängig vom Tropfenvolumen, bei Laborpapier 3 nimmt die mittlere Wegschlaggeschwindigkeit beim größeren Tropfenvolumen um rund 45 % ab (vgl. Tabelle unten). Dieses Verhalten lässt sich mit Hilfe der Porosität der Strichschichten erklären. In der untenstehenden Tabelle ist die aufgetragene Tintenmenge in mL/m^2 aus dem Tropfenvolumen und der benetzten Fläche für beide Tropfengrößen berechnet. Die Porosität des Marktpapiers 6 ist mit 20 mL/m^2 groß genug, um auch die 13 mL/m^2 Tinte bei den Tropfen mit 200 pL Volumen aufzunehmen. Bei Laborpapier 3 hingegen ist die Strichporosität mit 13 mL/m^2 an der Grenze der Aufnahmefähigkeit. Durch die Sättigung der Strichschicht und die Barrierewirkung der PE-Schicht unterhalb der Strichschicht ist die Flüssigkeit gezwungen zu den Seiten auszuweichen. Diese laterale Penetration verläuft langsamer als die Flüssigkeitsaufnahme in z-Richtung, so dass die Wegschlagzeit zunimmt und die mittlere Wegschlaggeschwindigkeit sinkt. Dieses Verhalten verdeutlicht die Wichtigkeit, bei der Bewertung des Wegschlagverhaltens für die Anwendung geeignete Tropfenvolumina zu verwenden.

Tropfenvolumen	Wegschlag-				Auftragsmenge	Strichporosität	
	zeit		geschwindigkeit			Marktpapier 6	Laborpapier 3
	Marktpapier 6	Laborpapier 3	Marktpapier 6	Laborpapier 3			
pL	ms	ms	$\mu\text{m/s}$	$\mu\text{m/s}$	mL/m^2	mL/m^2	mL/m^2
2	11	40	211	51	3	20	13
200	57	369	212	28	13		

6 Modellierung des Wegschlagverhaltens

Simulationen als Werkzeuge für gezielte Entwicklungen Mathematische Modelle haben das Ziel, z. B. Naturvorgänge oder Materialeigenschaften so abzubilden, dass aus Basisparametern (Eingangsgrößen) Zielgrößen bestimmt werden können. Solche Modellierungswerkzeuge können auch dazu beitragen, die Aufnahme- und Abgabegeschwindigkeit von flüssigen Druckfarbenbestandteilen in Farbaufnahmeschichten (Wegschlagverhalten) abzuschätzen und vergleichend zu bewerten.

Ansätze zur Simulation des Wegschlagverhaltens

Zur Unterstützung der Modellbildung dieser Vorgänge sind verschiedene mathematische Ansätze denkbar, deren Lösung durch Softwaresysteme unterstützt wird und die als Werkzeuge (Basislösungen) am Markt verfügbar sind.

1. So beziehen sich mehrere Autoren auf ein von Washburn [9] beschriebenes Modell oder einen von Kozeny [10] vorgeschlagenen Ansatz. Beide setzen jedoch eine homogene Struktur voraus und können damit das unterschiedlich schnelle Vordringen der Flüssigkeit in nebeneinander vorliegenden Poren mit variierender Porengröße (Kapillarsaum) nicht widerspiegeln. Sie sind aber zur Abschätzung des Verhaltens „im Mittel“ gut geeignet. Dieser Ansatz wird als Lösungsweg 1 zur Modellbildung verwendet.

2. Ein weiterführendes Modell, welches den Einfluss struktureller Inhomogenitäten auf das makroskopische Transportverhalten berücksichtigt, wurde von Middendorf [11] vorgestellt. Das Modell ist jedoch sehr komplex und erfordert den Einsatz von FEM-Lösungsmethoden, die für viele Fragestellungen der Papierphysik gut geeignet sind, bislang aber noch nicht für die hier zu diskutierende Problematik angewandt wurden. Die Methode setzt eine hinreichend genaue physikalische Beschreibung der Schichteigenschaften voraus und löst spezifizierte makroskopische Bewegungsgleichungen. Dieser Ansatz wird als Lösungsweg 2 zur Modellbildung verwendet.

Modellierung – homogene Strukturen

Ausgehend vom Modell des Widerstands in Reihe für die Flüssigkeitsströmung durch ein mehrschichtiges Filtersystem und der Kozeny-Carman-Gleichung, die die Strömung durch eine poröse Schüttung gleichförmiger Partikel beschreibt, wurde ein Modell für das Wegschlagverhalten von Tinten in poröse Schichten entwickelt.

Im Modell wurden folgende drei Szenarien betrachtet:

- (1) Farbstofftinte dringt in Strichschicht ein
- (2) Pigmenttinte dringt in Strichschicht ein
- (3) Pigmenttinte trifft auf Strichschicht mit Filterkuchen

Für die drei Szenarien wurden allgemeine Differentialgleichungen aufgestellt und explizit gelöst. Die sich im Falle der pigmentbasierten Tinten bildende Filterkuchenschicht (Szenario 2 und 3) wurden zunächst als nicht kompressibel betrachtet. Zur Verbesserung der Modellgüte wurde die Filterkuchenschicht im zweiten Schritt als kompressibel betrachtet. Um dies umzusetzen, wurde eine zeitabhängige Porosität des Filterkuchens im Modell verwendet. Zur weiteren Verbesserung der Modellgüte der Szenarien 2 und 3 wurde das Modell auf Partikelsysteme mit einer Korngrößenverteilung erweitert. Dazu wurde die aus der Kozeny-Carman-Gleichung stammende Kozeny-Konstante (c_K) durch folgenden von Vidal [12] vorgeschlagenen Zusammenhang ersetzt:

$$c_K = \frac{c_1 S_k + c_2}{\sqrt[3]{1 - \varepsilon}}$$

Der Faktor S_k steht hierbei für die Schiefe (Skewness) der Partikelgrößenverteilung. Diese wurde wie in Arbeitspaket 2 beschrieben aus den gemessenen Partikelgrößenverteilungen berechnet.

Modellierung des Wegschlag- verhaltens von Pigmenttinten

Die Modellierung geht vom Ansatz der Widerstände in Reihe aus. Dabei wird der Widerstand der Strichschicht und der Widerstand der sich bildenden Filterkuchenschicht berücksichtigt:

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{K}{R_1 V(t) + R_2 V(t)}$$

Für K ergibt sich nach Einsetzen der Young-Laplace-Gleichung

$$K = \frac{\sigma \cos \theta}{4\eta r}$$

Die Gleichung für R_1 lautet unter Berücksichtigung der Oberflächenporosität β :

$$R_1 = \frac{1}{\beta r}$$

Setzt man $\beta=1$ (Übergang von mehreren Kapillare zu einer Kapillare) und $R_2=0$ und löst die Differentialgleichung so gelangt man zur Lucas-Washburn-Gleichung.

Zur Beschreibung des sich bildenden Filterkuchens wurde von der Kozeny-

Carman-Gleichung ausgegangen:

$$S_0^2 = k \frac{\Delta p \varepsilon^3}{L \eta \nu (1 - \varepsilon)^2} = \frac{1}{c_K} \frac{\Delta p}{L \eta} \frac{1}{\frac{dV}{dt}} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$$

$$\Rightarrow$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{c_K} \frac{\Delta p}{L \eta} \frac{1}{S_0^2} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$$

Die Länge L der durchströmten Strecke, also die Dicke des sich bildenden Filterkuchens, kann aus dem Feststoffgehalt FG , der Dichte der Pigmente ρ_S , der Dichte der Fluidphase der Tinte ρ_L , und der Porosität des Filterkuchens ε durch eine Massenbilanz berechnet werden. Mit der Carman-Kozeny-Konstante $c_K=5$ und dem Zusammenhang der volumenbezogenen spezifischen Oberfläche S_0 und dem effektiven Durchmesser der Pigmentpartikel

$$S_0 = \frac{6}{D_{eff}}$$

Lässt sich folgende Gleichung für R_2 herleiten:

$$R_2 = \frac{45FG\rho_L(1-\varepsilon)^2}{2\rho_S \left(1 - \varepsilon - FG \left(1 - \varepsilon \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_S} \right) \right) \right) \varepsilon^3 D_{eff}^2}$$

Berücksichtigt man hingegen den Ansatz von Vidal [12] mit der Schiefe (Skewness) der Teilchengrößenverteilung S_k und der Tortuosität τ

$$c_K = \frac{\tau^2(0,22S_k + 4)}{\sqrt[3]{1 - \varepsilon}}$$

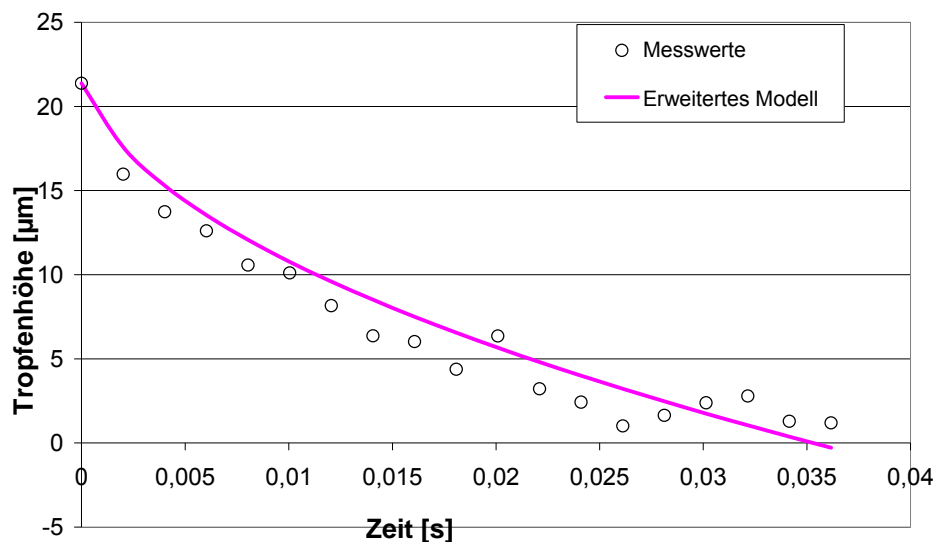
ergibt sich für R_2 :

$$R_2 = \frac{FG\rho_L\tau^2(0,22S_k + 4)(1 - \varepsilon)^{\frac{5}{3}} S_0^2}{8\rho_S \left(1 - \varepsilon - FG \left(1 - \varepsilon \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_S} \right) \right) \right) \varepsilon^3}$$

Setzt man K , R_1 und R_2 ein und löst die Differentialgleichung, so kann man für gegebene Materialkombinationen (Papier und Pigmenttinte) das penetrierte Volumen bzw. die Eindringtiefe (bzw. Tropfenhöhe) der Tinte als Funktion der Zeit berechnen. Eine Gegenüberstellung von Modell und Messwerten ist im Folgenden gezeigt.

Vergleich des Modells für Pigmenttinten mit Messwerten

In folgendem Diagramm ist ein Vergleich des nach Vidal erweiterten Modells mit den Messwerten der Highspeedkamera aufgetragen.



Die Messung erfolgte an Marktpapier 6 mit einer magentafarbenen Pigmenttinte. Modell und Messwerte stimmen in diesem Fall hervorragend überein. In das Modell flossen neben den physikalischen Eigenschaften des Papiers und der Tinte der Kontaktwinkel zwischen Tinte und Papieroberfläche und die Porosität des sich bildenden Filterkuchens ein. Als Kontaktwinkel für das Modell wurde der Kontaktwinkel aus dem ersten Frame des Videos nach dem Auftreffen des Tropfens verwendet. Im Modell wurde der Kontaktwinkel als statisch angesehen, die dynamische Änderung des Kontaktwinkels mit der Zeit wurde nicht berücksichtigt. Die Porosität des Filterkuchens wurde mit 30% angenommen.

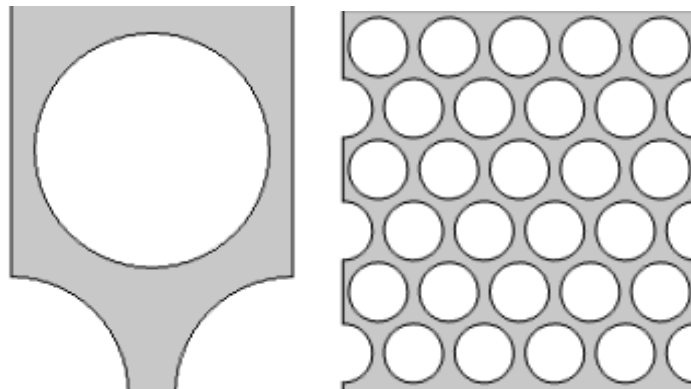
**Modellierung –
Finite Elemente
Modell**

Zur Erstellung des Modells wurden folgende Teilschritte durchgeführt:

- Klärung der Eingangs- und Zielgrößen für die Modellierung und Auswahl der zu lösenden partiellen Differentialgleichung in der verfügbaren Modellpalette (Modellierungssoftware COMSOL). Auswahl der Modellpalette Fluid Flow phase field und level set.
- Aufstellung eines Modells, welches die Eingabe bzw. Variation der wesentlichen physikalischen Parameter der Papiere ermöglicht (Dicke, Porenanteil, effektive Permeabilität des porösen Systems, Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeit, Kontaktwinkel).
- Modellierung des Wegschlagens von Tinten in Bezug auf den zeitlichen Verlauf, die Eindringtiefe und den Einfluss der Poreneigenschaften bei angenommenen Materialparametern.
- Modellrechnungen mit Variationen der physikalischen Parameter im durch die Messungen ermittelten real erreichbaren Bereich.
- Überprüfung und ggf. Modifikation des Modells anhand der experimentellen Versuchsergebnisse und Durchführung von Beispielrechnungen zum Austesten der Stabilität des Modells.
- Darstellung des Einflusses der wichtigsten Eigenschaften (Porengröße und -anteil, Dicke der Strichschichten, und Eigenschaften der Druckflüssigkeiten) auf das Wegschlagverhalten.

**Finite Elemente
Modell – 2D-
Modell**

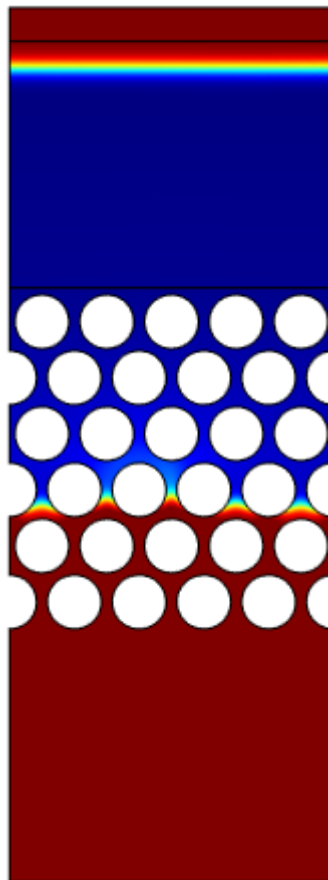
Zur Modellierung der Penetration von Flüssigkeiten mittels FEM-Modellen wurden zweidimensionale Packungen aus Kugeln (Kreisen) mit unterschiedlichem Durchmesser entworfen. Die Packungen wurden so gestaltet, dass sie sich nur im Kugeldurchmesser aber nicht in der Porosität in der Einheitszelle unterscheiden:



So konnte der Einfluss der Kugelgröße unabhängig von der Porosität untersucht werden.

**FEM-
Modellierung**

Die Bewegung der Flüssigkeit in der Geometrie bzw. die Penetration in die Geometrie wurde mit dem 2-Phase-Flow phase field Packet der COMSOL-Software berechnet. Dazu wurde über und unter der Kugelpackungsgeometrie jeweils ein Rechteck eingefügt. Im Startzustand ist das Rechteck oben mit Flüssigkeit gefüllt, der Rest der Geometrie blieb leer (luftgefüllt). Die Ränder links und rechts werden als Symmetrielinien definiert, so dass sich eine unendlich ausgedehnte Packung ergibt. Im Verlauf der Simulation dringt die Flüssigkeit in die Geometrie ein und von oben strömt Luft nach. In folgender Abbildung ist ein Zwischenzustand dargestellt. Die Flüssigkeit (blau) dringt in die Kugelpackung ein und verdrängt die Luft (rot), während von oben Luft nachströmt.



**Finite Elemente
Modell –
Ergebnisse**

In folgender Tabelle sind die Eindringtiefen einer Farbstofftinte nach 3 ms für verschiedene Kugelpackungen dargestellt. Die Eindringtiefen wurden dabei aus dem zeitlichen Verlauf der Flüssigkeitsfront berechnet. Die Packungen besitzen alle eine Porosität von 30% und unterscheiden sich nur im Kreisradius.

Relativer Kugelradius	Eindringtiefe [µm]
1,00	0,85
0,50	1,11
0,33	1,17
0,25	1,24
0,20	1,26
0,17	1,29
0,14	1,31

Mit Verkleinerung der Kreisradien nimmt bei konstanter Porosität der Abstand der Kreise zu. Dies führt dazu, dass bei konstanter Porosität die Wegschlagzeit abnimmt und sich somit auch die Eindringtiefe erhöht.

7 Zusammenfassung**Zielstellung**

Ziel des Forschungsprojektes war die Entwicklung eines Messverfahrens zur objektiven, direkten Bewertung des Wegschlagverhaltens von Inkjet-Tinten auf gestrichenen Papieren. Die mit der entwickelten Messtechnik erzielten, verlässlichen Messdaten wurden dazu genutzt, das Wegschlagverhalten farbstoffbasierter und pigmentierter Inkjet-Tinten in Modellen abzubilden und die verschiedenen Einflussgrößen auf das Wegschlagverhalten zu identifizieren und zu bewerten.

Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurde ein Messverfahren zur Bewertung des Wegschlagverhaltens kleiner Tropfen mittels einer Highspeedkamera entwickelt. Die Messwerte besitzen eine hohe Reproduzierbarkeit. Für farbstoffbasierte Tinten konnte die Gültigkeit der Lucas-Washburn-Gleichung für eine Reihe von Strichschichten mit unterschiedlichen Porenradien nachgewiesen werden. Es konnte gezeigt werden, dass das Wegschlagverhalten pigmentierter Tinten mit Hilfe der Kozeny-Carman-Gleichung modelliert werden kann. Die erzielten Messergebnisse wurden dazu genutzt, Finite Element Modelle zur Beschreibung der Vorgänge beim Wegschlagen von farbstoffbasierten und pigmentierten Tinten zu entwickeln.

**Schluss-
folgerung**

Das in diesem Projekt entwickelte Messverfahren ermöglicht die direkte Beobachtung der Penetration von Tintentropfen (Volumen wenige μL) in poröse Schichten mittels einer Highspeed-Kamera. Dieses neue Verfahren bietet eine wirtschaftliche Alternative zu den bisher verwendeten indirekten Messverfahren, deren Ergebnisse in der Regel unkorrigiert bewertet wurden und systematische Aussagen verhinderten. Damit sind Anwender der neuen Messtechnik in der Lage, systematische Untersuchungen und Entwicklungen voran zu treiben. Unterstützt durch die entwickelten Modelle kann der Messaufwand deutlich reduziert werden und eine zielgerichtete Forschung und Entwicklung hinsichtlich des Wegschlagverhaltens wird erreicht.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

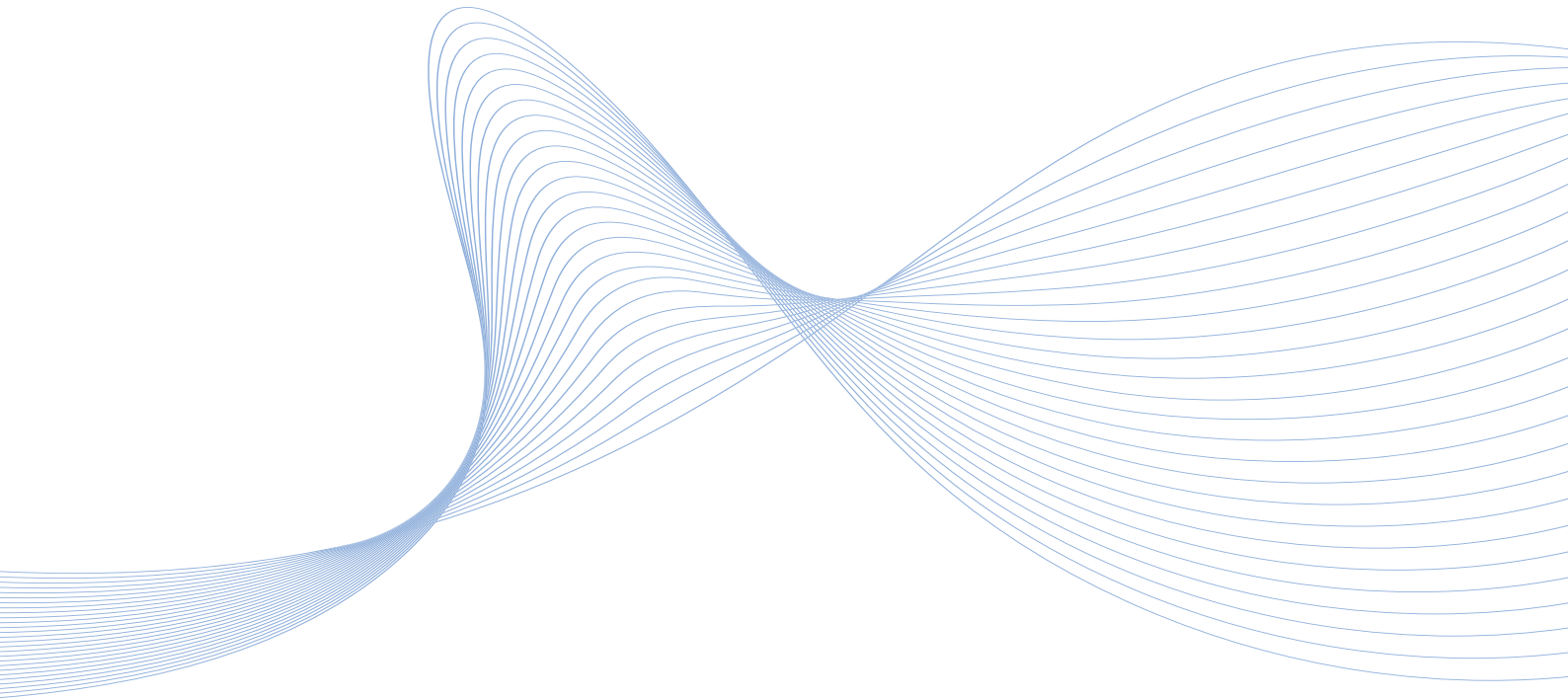
Daniel Weinzierl
Tel. 03529 / 551-711
daniel.weinzierl@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
Tel. 03529 / 551-60
Fax 03529 / 551-899

e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Literaturverzeichnis

- 1 Sangl, R.; Weigl, J.
Kostengünstige Herstellung ink-jet-geeigneter Papiere bei hohen Produktionsgeschwindigkeiten
Das Papier 1998, 52 (10A), V109 - 115
- 2 E. Svanholm
Printability and Ink-Coating Interactions in Inkjet Printing
Dissertation, ISBN 91-7063-104-2, Karlstad University Studies, 2007
- 3 N. N.
A Consumer Guide to Modern Photo Papers
Online-Veröffentlichung des Image Permanence Institute, Rochester Institute of Technology,
Januar 2009
www.imagepermanenceminstitute.org/shtml_sub/modernphotopapers.pdf.
- 4 R. Weilbacher
Streichfarben für gestrichene Spezialpapiere
Vortrag in: PTS-Seminar „Optimierung der Streichtechnik Modul 3, Herstellung und Beurteilung
von Streichfarben“, 11./12.03.2008
- 5 Blayo, A.
Printing ink formulation
4th Advanced training course on deinking technology, CTP Grenoble, 23.03. – 26.03.1999, 1 –
31
- 6 Wilhelm, H.; Holmes, J.; McCormick-Goodhart, M.
The important roles of inks and media in the light fading stability of inkjet prints
IS&Ts NIP14: International Conference on Digital Printing Technologies, Toronto, Canada, 1998
- 7 Wilhelm, H.
How long will they last? An overview of the light-fading stability of inkjet prints and traditional color
photographs
IS&Ts 12th International Symposium on Photofinishing Technology, 2002, 32 - 37
- 8 Grenz, R.
Variationsgrenzen der Oberflächeneigenschaften von Multi-Purpose-Büro- und
Kommunikationspapieren für optimale Lauffähigkeit und Druckqualität in Inkjet- und
Laserdruckern
PTS Forschungsbericht 17/03
- 9 Washburn, E.W.:
The dynamics of capillary flow.
Phys. Rev., 1921, 17, 273-283
- 10 Kozeny, J.:
Über kapillare Leitung des Wassers im Boden.
Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 1927, 136, 271-306
- 11 Middendorf, J.:
Zur Beschreibung des kapillaren Flüssigkeitstransportes in Papier.
Dissertation TU Dresden, 2000
- 12 Vidal, D.; Ridgway, C.; Pianet, G.; Schoelkopf, J.; Roy, R.; Bertrand, F.
Effect of particle size distribution and packing compression on fluid permeability as predicted by
lattice-Boltzmann simulations
Computers and Chemical Engineering, 2009, 33, 256-266



www.ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung

Heßstraße 134 · 80797 München · Telefon +49 (0)89-12146-0 · Telefax +49 (0)89-12146-36

Pirnaer Straße 37 · 01809 Heidenau · Telefon +49 (0)3529-551-60 · Telefax +49 (0)3529-551-899