

涂布纸和非涂布纸上水性喷墨油墨的耐光性研究

Russell H. Tobias 和 Eric T. Everett*
Scitex 数码印刷公司，美国俄亥俄州代顿市
*Q-Lab 公司，美国俄亥俄州克利夫兰市

摘要

对使用连续二进制阵列喷墨设备，印刷在涂布纸和非涂布纸上的水性喷墨油墨进行了仪器测色（即 $L^* A^* B^*$ ）和光密度测定。耐光性测试应使用以下方式进行：使用配备冷白荧光灯管的QUV®紫外老化试验机，配备窗玻璃滤光器的Q-SUN®氙灯老化试验箱，以及在位于佛罗里达的户外标准曝晒场进行玻璃框下暴露测试（Q-Lab老化研究服务中心）。这些测试结果要和2个室内场所的测试结果进行比较。产品性能表现的排序将会体现各种试验方法之间的一致性。本研究结果得到的数据表明，水性喷墨油墨的耐光性很复杂，而且与所用的涂布纸或非涂布纸的类型有关。研究还表明，印刷在涂布纸衬底上的油墨比印刷在光面衬底或非涂布纸衬底上的更容易受到紫外线照射影响而发生退化。而光稳定性测试方案的研发则力求对实际使用环境的模拟。从而可以得到有价值的信息，以便更好地评估“可归档性”或预测喷墨油墨和衬底的耐久性。

引言

喷墨打印技术已有10多年的商用历史。随着桌面打印技术的出现，纸张上已涂覆各种涂层和添加剂，以改善办公文件色彩的耐光性。已经完成的多项研究表明添加剂和颜料油墨在不同曝晒条件下对图像的质量有良好的保护效果。ANSI IT9.3 彩色图像稳定性分委会正在制定室内光稳定性和户外耐久性的测试标准。此外，该分委会正在制定潮湿牢度、臭氧褪色、热降解/黑暗稳定性的标准。

而如今，一般商业报表、票据和数据中心都已开始采用全彩色喷墨打印技术。这些文件必须采用低成本纸张，以降低运行成本。此外，由于高速数字印刷设备的速度很高，所以必须采用偶氮型染料，才能满足其要求。总体来说，相比桌面喷墨设备印制的全彩色照片质量的图像来说，交易性文件和帐单对长期耐光性的要求较低。然而，某类文件必须有长期的可归档性。

对于喷墨印刷这一新技术，必须进行一些基础性的研究，以确定非涂布纸或胶版纸与低成本涂布纸的相对耐光性。在这项研究中，我们给出了采用Scitex数码印刷公司的VersaMark™全彩数码印刷系统印刷的非涂布纸和涂布纸的耐光性。我们使用氙灯光源进行了逐步褪色率的比较，还与佛罗里达太阳光曝晒测试以及透过窗玻璃的室内太阳光测试进行了对比。这些结果也与采用冷白光源和纯荧光办公室光环境的结果进行了比较。

荧光灯

从历史上看，使用高输出冷白荧光灯的光稳定性试验已用于彩色照片（ANSI IT9.9）[1]测试。例如，标准测试条件为：450 lux/12小时的低瓦数冷白荧光灯照射一天，相对湿度为60%，室温70°F，但这种条件无法准确模拟用喷墨油墨打印各种计算机生成的图像时所使用的最终环境。虽然冷白荧光灯的输出可能会在一定程度上重现低光或博物馆环境，但这些灯管的光谱却是有限的。在本质上，这些灯的输出并不能完全重现透过窗玻璃的太阳光的光谱功率分布。对于主要应用环境是灯光陈列柜或纯室内荧光照明的环境的产品，可用冷白荧光灯进行测试。但是，这种测试无法准确预测典型室内环境中（即在家中或办公室）图像的使用寿命。摆放在窗口、滑动玻璃门、天窗等附近的图片，在晴朗的早晨，接收的全光谱太阳光（紫外线、可见光和红外线）高达50,000 lux。图 1 显示了冷白荧光灯与透过窗玻璃的太阳光之间的的光谱输出对比情况。

氙弧灯

1954年德国开始采用氙弧灯进行加速老化试验。氙灯老化试验箱，如Q-SUN氙灯老化试验箱，最适于测试材料的耐光性，因为它们能模拟出最佳可用的全光谱太阳光：紫外线、可见光和红外线全都包括在内。氙灯老化试验箱使用滤光器来模拟相应的光谱（如户外太阳光或透过窗玻璃的太阳光）。

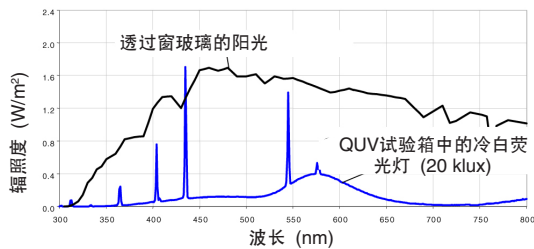


图1 - 冷白荧光灯与透过窗玻璃的太阳光之间的比较

氙灯须配备滤光器，以减少不必要的辐射。“窗玻璃”这类滤光器可模拟透过窗玻璃的太阳光。通常用于测试产品在室内的主要使用寿命。图2显示了配备窗玻璃滤光器的氙灯相较于透过玻璃后的夏天中午太阳光的光谱功率分布。

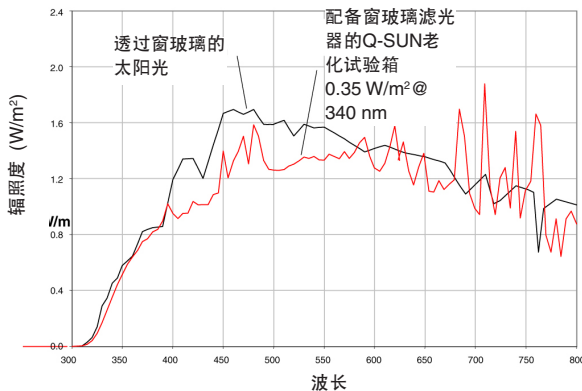


图2 - Q-SUN试验箱的氙灯与透过窗玻璃的太阳光

试验

材料 本项研究中所用的材料由美国、欧洲和日本的各纸品公司提供。这些纸品分为涂布纸（CP）和非涂布纸（UC）。CP1型和CP2型涂布纸的基重（纸品重量即BW）分别为54磅每令（80 g/m²）和72磅每令（107 g/m²）。CP1型纸的涂层重量比CP2型纸更轻，所用的涂层类型也有所不同。CP3型纸为单面涂层（C1S）的蜡光纸，基重为50 BW（74 g/m²）。UC1和UC2是非涂布纸，基重分别为50 BW（74 g/m²）和60 BW（89 g/m²）。UC1是一种基本的胶版纸，而UC2则采用了特殊配方，增强了其接触到水时喷墨油墨的持久性。UC3为机制加工纸，基重60 BW（90 g/m²），用于喷墨图像时效果更好。

在这项研究中所使用的喷墨油墨为Scitex数码印刷公司的青色#6092001，品红色#6092002，黑色#6092003和黄色#6092004。这些油墨都是水性油墨，除了青色染料由酞菁基染料制备外，其他的都由偶氮型染料制备。众所周知这些染料在用于制造商用作宣传的喷墨图像时具有相对良好的耐光性。这些油墨与其他成分进行配制，用于Scitex连续喷墨打印机，油墨的粘度为1.1厘泊。

印刷 所有纸张和油墨都在Scitex数码印刷公司的VersaMark™商务彩色印刷机上使用，该机印刷速度为每分钟500英尺。连续喷墨打印头采用的是9英寸宽的9500系列打印头，PS-90打印台和流体系统。所有图像都是单面打印的，油墨饱和度足够高，以获得“最好”的图像质量，但又不会导致墨水完全渗透纸张而出现在未打印的一面。本研究项目中的印刷图像都为0.5平方厘米。

自然曝晒和加速老化试验 自然曝晒和加速老化试验都是在Q-Lab老化研究服务中心进行的。每10 h在样品的4个区域读取仪器测色仪和密度计的读数。对印刷好的涂布纸和非涂布纸的6种样品，每种样品3个重复样（共18个样品），进行了如下试验：

I. 户外玻璃框下曝晒，在佛罗里达45°朝南的通风良好的曝晒箱中曝晒72 h（3天）。

II. 在QUV加速老化试验机中按照ASTM G154标准[2]进行冷白荧光灯暴露测试，420 nm处的辐照度为0.60 W/m²，箱体温度为31-35°C，试验时间为40 h。

III. 按照ASTM G155标准[3]在配备窗玻璃滤光器的Q-SUN氙灯老化试验箱中进行氙弧灯暴露测试，340 nm处的辐照度为0.35 W/m²，黑板温度按ASTM D3424标准[4]中的方法3为63°C[4]。

IV. Scitex数码印刷公司的商业文件暴露测试在大楼内部走廊（室内馆）进行，采用荧光灯和日光共同照射30周或5000 h。

V. Scitex数码印刷公司，室内（室内荧光灯）暴露测试，采用2000 h的荧光灯照射。

LAB及ΔE值的测量 所有L*A*B*值的测量采用的都是Gretag SPM 50分光光度计，按照ASTM D2244标准进行测量。测量条件为D65光源，10°观察角，镜面反射包含。每种纸型制备三个重复样品，其上都印刷了彩色图像，在指定的时间间隔内，对这些样品进行测量。对尽可能避光保存的印刷图像进行LAB测量后计算出ΔE值。

密度测定 密度测定采用的是Macbeth TR927密度计。R, G, B和Othro滤光器分别用于印刷青色，品红色，黄色和黑色的图像。

测试结果与分析

暴露测试结果 Q-SUN 氙弧灯暴露测试初步显示涂布纸 (CP) 出现了相当大的 ΔE 值。众所周知,在染料及喷墨行业,品红色和黄色油墨经氙弧灯照射40 h后,会出现相当大的褪色,如图3所示。对于CP1和CP3来说,在氙弧光照射下,青色油墨褪色的 ΔE 值小于品红色和黄色油墨,而黑色油墨的 ΔE 值是最小的。CP2的值在CP1和CP3之间。 ΔE 值大于10表明油墨或染料褪色程度相当高。

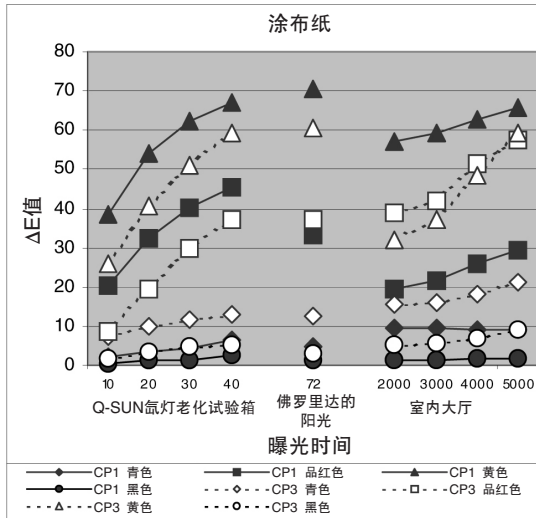


图3 - 紫外线光源下涂布纸的褪色情况

这些 ΔE 值也与72 h佛罗里达玻璃框下太阳光曝晒的 ΔE 值进行了比较。从图3可以看出,这些值与40 h氙弧灯暴露测试得出的 ΔE 值相差无几。为了得到进一步的比较结果,图3中的这些数值再与2000 h到5000 h在室内大厅的自然室内光和荧光测试所得的数值进行了比较。同样,室内大厅暴露测试的 ΔE 值与40 h的氙弧灯暴露测试和72 h佛罗里达太阳光曝晒测试的结果相当。

非涂布纸 (UC) 的暴露测试如图4所示。从图中可以看出,UC1和UC2的 ΔE 值和相对褪色程度要低得多。在大多数情况下,青色、品红色和黄色油墨的 ΔE 值不会超过图3中所示涂布纸的50%。尤其是与佛罗里达玻璃框下太阳光曝晒和室内大厅暴露测试存在较大差异。对于室内大厅暴露测试的非涂布纸来说,经5000 h后,黄色油墨以外的所有油墨的 ΔE 值均都在10以下。

本项目的主要研究重点在于说明,对于不同光源在相同的暴露时间下,涂布纸相比非涂布纸的褪色更厉害。需要考虑的主要因素是涂布纸的初始密度比非涂布纸高,如表1所示。从表中可以看出,对于大多数颜色来说,涂布纸 (CP) 的初始密度比非涂布纸 (UC) 的高。这种密度差异可以归因于一个事实,即油墨主要是由涂布纸的表层所吸收[5]。

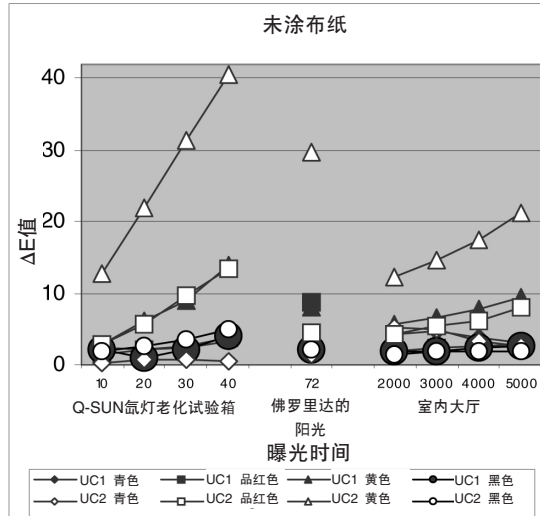


图4 - 紫外线光源下非涂布纸的褪色情况

涂布纸上一般都涂有涂料,含有二氧化钛、碳酸钙和其它物质,能迅速吸收油墨的成分,从而使得染料保留在纸张的表面上,增加了油墨和染料颜色的光密度。CP2的涂层最厚,所以除了品红色外,这种涂布纸的光密度值都是最高的。相比较而言,在非涂布纸或胶版纸上印刷低粘度的水性喷墨油墨时,墨水和染料很快会被纸张的内部结构吸收,使纸张表面的光密度变得较低。在UC1这种基本胶版纸上就可以看到这种情况。UC2和UC3经过了机械加工,除黑色外,光密度都比UC1型纸高。

纸型	青色	品红色	黄色	黑色
CP1	1.23	0.73	0.89	1.53
CP2	1.53	0.83	1.16	1.70
CP3	1.42	0.92	1.16	1.40
UC1	0.72	0.51	0.65	1.36
UC2	1.01	0.78	0.92	1.25
UC3	1.07	0.85	0.98	1.19

表1 - 涂布纸和非涂布纸的初始密度值

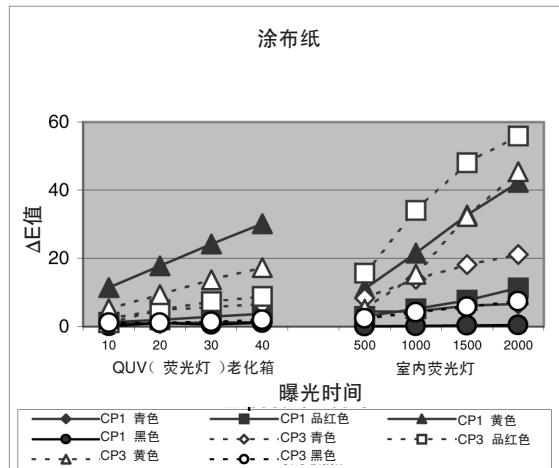


图5 - 荧光光源下涂布纸的褪色情况

氙弧灯试验的结果表明,各种涂布纸的褪色程度显著高于非涂布纸,从中可得出结论,初始光密度是一个影响因素。这个因素可以归因于一个事实,即涂布纸的表面上有更多的染料分子。所以,这些染料分子能更直接地接触到光源。而对于非涂布纸来说,整张纸都被较高浓度的染料分子渗透了。因此,纸纤维和配方组分可保护若干部位上的染料免受光源的直接照射。

在QUV试验箱中进行冷白荧光灯暴露测试,如图5和图6所示。从图5可以看出,在QUV荧光灯下暴露40 h后,涂布纸上黄色油墨的褪色程度 ΔE 值大于10。这些值与通常在办公环境中使用的室内荧光灯照明的值进行比较。CP3型纸上品红色油墨在该类光照下褪色程度很高。与图3的氙弧灯褪色相比,荧光光源下的褪色程度很轻。但与室内大厅暴露(5000 h)相比,其中也包括荧光光源,CP1黄色、CP3黄色和CP3品红色经高达2000 h的室内荧光灯照射后结果相当。对于黑色油墨,CP2的值在CP1和CP3之间。

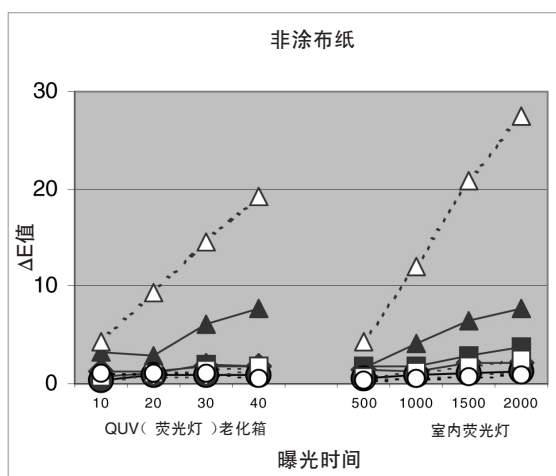


图6 - 荧光光源下非涂布纸的褪色情况

非涂布纸的情况如图6所示,在荧光光源照射下褪色程度非常低,而UC3黄色再次是一个例外。荧光照射2000 h后的 ΔE 约为30,与UC3在室内大厅(未示出)暴露2000 h后的 ΔE 为38.63这一结果相差无几。黑色染料在荧光灯下的褪色程度非常低。对于黑色油墨,UC2的值在UC1和UC3之间。

排序相关性 对于大多数材料来说,将实时(自然)曝晒与实验室结果联系起来是非常困难的一件事(X 小时自然曝晒= Y 小时实验室加速暴露)。一些有用的方法之一是对相对排序进行比较。斯皮尔曼等级顺序是一种统计方法,可提供一整套性能排序的数值。例如,如果比较两组数据,排序表示两组数据之间匹配的紧密程度。数值为1.0表示完全相关。随机的相关性表示值为0。负相关性表示值为-1.0。斯皮尔曼等级相关系数(r_s)常用在有关的老化测试上。参见下面的表2。

材料	测试1排序	测试2排序	测试3排序	测试4排序
A	1	1	2	6
B	2	2	6	5
C	3	3	3	4
D	4	4	4	3
E	5	5	1	2
F	6	6	5	1
与测试1之间的 R_s	--	1.0 完全相关	0 随机	-1.0 负相关

表2 - 等级排序实例

要把加速老化测试和实时曝晒联系起来,必须将暴露于这两种环境中的材料的性能等级作比较,从而建立起测试之间的联系强度。

具体测试等级排序的讨论结论 暴露测试前后对所有测试样品进行仪器测色。以 ΔE 值记录每个试样的颜色变化。排序的相关性是按如下方法测定的:通过一个暴露测试得出C, M, Y 和 K(黑色)各类型样品在单个衬底上的 ΔE 值,同时得出另一个暴露测试在相同衬底上的 ΔE 值,然后将两组 ΔE 值作比较。例如,样品CP1在美国佛罗里达玻璃框下曝晒后的 ΔE 值(Y值)与CP1在Q-SUN氙灯老化试验箱中测试40 h后的 ΔE 值(Y值)相比较。

6种纸型衬底和油墨颜色中每一种的 ΔE 值都与另一种暴露测试中的相应值(例如,室内大厅暴露与QUV冷白荧光灯暴露)进行比较。然后根据有效数据确定斯皮尔曼相关系数。这些相关性的例子如图7-10所示。

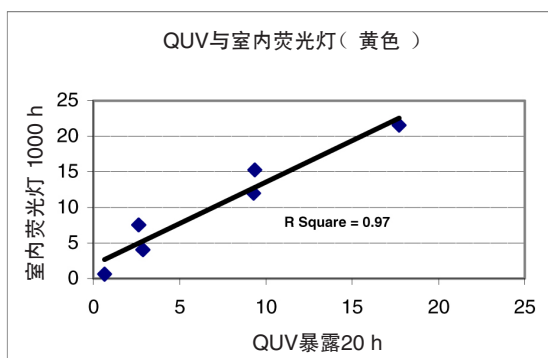


图7 - 黄色油墨印刷品在QUV与室内荧光灯暴露下的排序

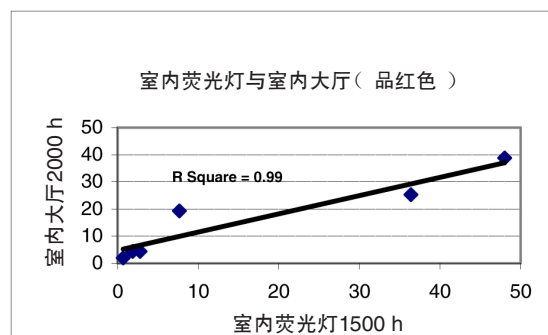


图8 - 品红色油墨印刷品在室内荧光灯与室内大厅暴露下的排序

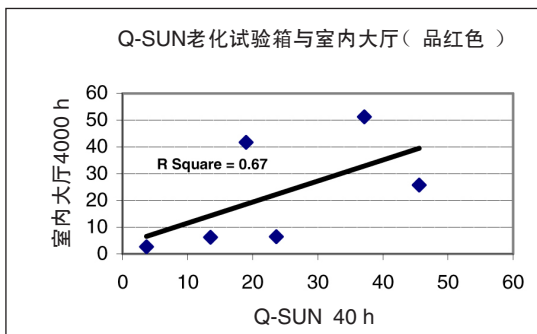


图9 – 品红色油墨印刷品在Q-SUN与室内大厅暴露的排序

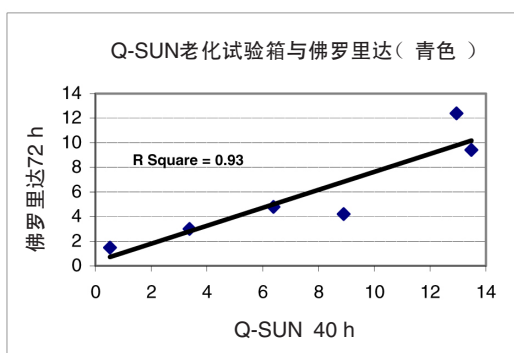


图10 – 青色油墨印刷品在Q-SUN与佛罗里达玻璃框下暴露的排序

图7显示了QUV老化试验箱暴露测试的结果与室内荧光灯褪色暴露测试结果之间的良好相关性，表明QUV老化试验箱能很好地确定室内办公环境中印刷品褪色的耐久性。图8表明品红色染料的强褪色表现与光源无关。图9中的差异可能是Q-SUN老化试验箱和典型的室内办公环境之间的温度差异造成的。然而，在图10中较高的排序相关性表明氙弧灯暴露测试与佛罗里达玻璃框下曝晒可很好地应用于喷墨成像材料。

测试中的问题 进行耐光性测试时有多个必须考虑的问题，包括：光照、温度、材料的温度敏感性、湿度、黑暗稳定性、褪色的线性度、协同失效、气体（臭氧）褪色，纸张发黄及lux与W/m²之间的关系。由于有这么多个参数，喷墨印刷品的耐光性测试结果可能会有差异。因此，只有对这些参数进行充分的调查研究，才能对使用寿命作出准确的预测。

结论

从本项研究可以得知，印刷在涂层衬底上的喷墨油墨比印刷在胶版衬底或非涂层衬底上的更容易受到紫外线照射的影响而退化。

带窗玻璃滤光器的氙灯老化试验箱可以预测带窗玻璃的室内环境中的油墨/衬底的耐光性。另外，配备冷白荧光灯管的QUV 试验箱可以模拟室内环境的加速效果，适用于室内办公或零售环境中打印商业文件的喷墨油墨和衬底。佛罗里达玻璃框下自然曝晒可以作为加速试验，以模拟带窗玻璃的室内环境。本项研究中的差异性，可能与温度或湿度的差异有关。

室内大厅暴露，室内荧光灯暴露，实验室加速暴露（Q-SUN 和 QUV 试验箱）及佛罗里达玻璃框下太阳光暴露测试之间的排序相关性极好。自然和加速测试，都能区分产品耐光性的好坏。

本项研究表明，黑色喷墨油墨受自然和加速光稳定性测试的影响最小。黑色油墨使非涂布纸和涂布纸都有优良的可归档性。

喷墨油墨、有涂层衬底和无涂层衬底的进一步测试应包含对环境湿度、温度和臭氧的模拟。目前，不同暴露方法的可重复性和可再现性尚不清楚。因样品制备和颜色测量技术造成的差异也是未知数。根据现实世界中的实际使用情况，为今后的研究确定一个适当的暴露测试基准大有用处。研究中的一个注意事项是选择一种耐光性已知的参考材料，将其与试样一起进行暴露测试。然后，可按参考材料的性能将测试样品的数据进行标准化。

致谢

笔者在此感谢Michael J. Crewdson先生，Q-Lab老化研究服务中心的工作人员，以及Q-Lab公司的Patrick J. Brennan和 Stephen Novak对本研究项目的帮助和指导。

参考文献

1. ANSI/NAPM IT9.9, American National Standard for Imaging Materials-Stability of Color Photographic Images Methods for Measuring.
2. ASTM G154, Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Non-Metallic Materials.
3. ASTM G155, Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials.
4. ASTM D3424, Evaluating the Relative Lightfastness and Weatherability of Printed Matter.
5. Laboratory studies carried out at Scitex Digital Printing using an EMCO DPM 30 to measure ultrasonic transmission of inkjet inks penetrating into coated and uncoated paper.

人物简介

Russell H. Tobias, 1978年获得美国California大学Santa Barbara分校理学化学学位, 1982年获得Akron大学高分子科学博士学位。自2000年以来, 就职于俄亥俄州代顿市Scitex 数码印刷公司。主要从事于连续二进制阵列喷墨打印机高速喷墨印刷所用新型喷墨油墨和衬底的研发。同时也是IS&T及美国化学学会成员。

Eric T. Everett, 1987 年获得Baldwin-Wallace学院文学学位, 1989 年获得Case Western Reserve大学硕士学位。1998 年以来, 就职于俄亥俄州克利夫兰市的Q-Lab公司。主要从事于标准的制定和管理。是彩色图像、包装、纺织品及其它材料耐候性及测试的ANSI, ASTM, ISO, SAE委员会的成员。

Q-Lab Corporation

www.q-lab.com



Q-Lab Headquarters
Westlake, OH USA
Tel: +1-440-835-8700
info@q-lab.com

Q-Lab Florida
Homestead, FL USA
Tel: +1-305-245-5600
q-lab@q-lab.com

Q-Lab Europe, Ltd.
Bolton, England
Tel: +44-1204-861616
info.eu@q-lab.com

Q-Lab Arizona
Buckeye, AZ USA
Tel: +1-623-386-5140
q-lab@q-lab.com

Q-Lab Deutschland GmbH
Saarbrücken, Germany
Tel: +49-681-857470
vertrieb@q-lab.com

Q-Lab China 中国代表处
Shanghai, China 中国上海
电话: +86-21-5879-7970
info.cn@q-lab.com