

PET 片材印刷 UV 墨耐紫外老化性研究

梁盛华, 刘坤宏

(宜宾五粮液股份有限公司, 四川 宜宾 644007)

摘要: **目的** 研究 PET 料的加工流变性, 以及片材印刷油墨的 UV 吸收性能。**方法** 以 PET 为原料, 经添加紫外屏蔽剂 (UVSA) 挤出为 PET 光栅, 再经 UV 固化油墨 (UVCI) 印刷等工艺成为户外使用制品, 对添加不同配比 UVSA 的 PET 光栅片材和 UVCI 印刷的片材进行荧光紫外老化试验 (FUA)。**结果** 在同等条件下, PET 光栅片材中添加 1% (质量分数) 的 UVSA, 吸收 UV 波长从 330 nm 上升到 380 nm, 吸收度随着 UVSA 含量的增加而增加。PET 片材老化 32 h 后, 青色 (C)、洋红色 (M)、黄色 (Y)、黑色 (K) 印刷的色差 ΔE 均在 2.0 左右, 老化 168 h 时后 ΔE 均保持在 3.0 左右。UVCI 随 FUA 时间的增加色差值逐渐变大, PET 光栅制品的颜色差异也会越大。**结论** 添加 UVSA 有利于提高户外透明 PET 片材印刷制品的抗老化性能, 是延缓老化速率、提高 UVCI 耐候性的有效方法。

关键词: 紫外光屏蔽剂; UV 墨; 色差; 紫外老化

中图分类号: TS803 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)21-0103-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.21.014

Fluorescence UV Aging Resistance of PET Sheet Printed with UV Curing Ink

LIANG Sheng-hua, LIU Kun-hong

(Yibin Wuliangye Co., Ltd., Yibin 644007, China)

ABSTRACT: The work aims to study the processing rheology of PET materials and the UV absorption of PET sheets printed with curing ink. PET was compounded with different ratio of UV shielding agent (UVSA), then extruded into lenticular sheet for outdoor purpose, and printed with UV curing ink (UVCI). Then, FUA test was conducted on the PET lenticular sheet of different UVSA and sheet printed with UVCI. Under the same conditions, the addition of 1% UVSA (mass fraction) to the PET sheet increased the UV absorption wavelength from 330 nm to 380 nm, and the shielding effect of UV increased with the increase of UVSA content. The color difference ΔE of the sheet printed respectively with UVCI of cyan (C), magenta (M), yellow (Y), black (K) was all around 2.0 after aging for 32 h, and kept at around 3.0 after ageing for 168 h. With the increase of FUA time, the color difference of UVCI gradually increased, and the color difference of PET grating products also increased. In conclusion, the addition of UVSA is beneficial to improve the anti-aging performance of outdoor transparent PET sheets, and is an effective method to delay the aging rate and improve the weather resistance of UVCI.

KEY WORDS: UV shielding agent; UV curing ink; color difference; fluorescence UV aging test

近十多年来随着科技的快速发展, 新一代平面彩色印刷发展到了立体印刷。颜色是光作用于人的视觉

系统后产生一系列复杂生理和心理反应的综合效果^[1]。立体印刷是通过人的左右双眼视差原理, 将不

收稿日期: 2020-08-10

作者简介: 梁盛华 (1974—), 男, 宜宾五粮液股份有限公司产品研发部包装设计主管, 主要研究方向为产品包装设计开发及材料应用。

同角度、不同层次的像素覆盖在柱透镜光栅板上,或采用UV胶印的方式印刷到由柱状透镜组成的PET光栅片材上。随着人们环保意识的提高,不易降解的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以及新近发现的可降解酶^[2],使得它被认为是一种环保材料,做成的光栅片材日益广泛应用,具备良好的防潮、防震、防腐等性能,可以替代传统的纸质品、陶瓷品等材料。PET光栅片材经过UV墨印刷成PET光栅制品更具有优异的环保、可回收性能,逐步成为现代彩色印刷技术的主流。通过UV胶印,从柱透镜光栅片材的阅目面看过去,一个相对静止的平面图像呈现出有动感的变图图案,或在一个平面上无需借助任何工具,通过双睛清晰明确地感受到相对景深的虚拟立体空间图案,这是传统印刷无法达到的感官效果。立体印刷技术打破了传统印刷静止、平面的状态,立体图像中的前景、中景、背景图案层次好,色彩丰富,给人以栩栩如生、真实自然的全新视觉感受,具有较强的吸引力和较高的欣赏价值,颇受消费者的青睐,大大提高了产品的档次和附加值。它极大地延展了设计手段,丰富了产品的艺术效果,拓宽了新的产业前景。

UV墨中不含挥发性有机溶剂,油墨黏度不会随着环境条件的改变而发生变化,固化时间短,印刷品有很好的抗化学药品性能和物理性能,光泽度好^[3],比传统的胶印干燥方式更具保护性、耐磨性,特别是在PET光栅片材上生产效率更高;但UV墨经过长时间光照、上光等印刷工艺,放置一段时间后,常常会出现退色、光泽消失等老化现象。在影响PET光栅片材使用寿命的众多因素中,光氧降解对其性能的破坏备受关注,其中能量约占7%的波长为290~400 nm的近紫外(UV)线(常称太阳光UV线),由于其波长较短,能量较高,对PET的破坏尤为严重^[4-6]。PET印刷品耐老化性能,主要依靠在原料内添加助剂(主要是UVSA)的方法抑制PET光降解,这是目前应用最广、效果最好的光稳定化方法^[7-8]。对印刷品进行抗FUV老化,在很大程度上受UV墨耐FUA性能的制约,任何颜色印刷,FUA后总存在差异,因此通过对PET光栅制品的色差(ΔE^*)进行测试,判断印刷品耐候性测试非常有必要。

为使PET光栅制品在颜色上与现有的标准保持一致性,在CIE LAB颜色空间基础上,采用CIE94色差公式^[9]和CIEDE2000色差公式^[10]。此外,国际颜色研究人员在一定的实验条件下收集了大量的视觉数据,建立了CMC^[11],CAM02-UCS^[12],CAM16-UCS^[13]等色差公式,广泛应用于印刷、纺织等行业。

我国幅员辽阔,不同地区的温度、湿度以及UV照射条件等差异较大^[14],通过实验仪器等来模拟日光照射环境,加速试样被破坏速度,是一种很重要的试验手段。在实际生产过程中,UVSA的添加和UV墨

耐UV老化程度是影响PET光栅包装制品色差的重要因素,对进一步控制颜色具有重要的现实意义。

1 试验

1.1 原料及试剂

主要原料及试剂:PET,四川省宜宾普拉斯包装材料有限公司;UVSA,华恩化工有限公司;UV墨,成都F公司、上海S公司和H公司提供。

1.2 设备及仪器

主要设备及仪器:SHJ-20型双螺杆挤出机,南京杰恩特公司;1600型柯达全胜CTP,上海柯达有限公司;曼罗兰700型胶印机,德国曼罗兰有限公司;ATLAS荧光紫外老化试验箱,上海迈捷试验设备有限公司;X-rite528反射密度仪,美国爱色丽仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 PET光栅片材的制备

PET在160~180℃温度下,利用分子筛除湿干燥4~6 h。然后,将UVSA按比例配混,高速混合机混合2~3 min后,在高温高压条件下,在片材挤出机中通过柱状口模连续形成柱镜光栅。对片材表面进行电晕放电处理后,裁切待用。

1.3.2 PET光栅制品的制备

对单张片材进行润湿张力达标检测,用UV墨按K, C, M, Y, W进行排序印刷,印刷速度为6000~8000张/h,UV灯功率为每支灯180 W/cm。

1.3.3 紫外老化(FUA)试验

将UV墨印刷的PET光栅制品裁剪成尺寸为75 mm×150 mm的样品,另备空白对照样。以印刷面作为暴露面,将试验样品固定在不锈钢夹上,并放于ATLAS荧光FUA试验箱的试样架上,依据GB/T 14522—2008模拟自然光对样品进行FUA试验。实验条件:辐照度为0.66~1.0 W/m²,温度为(50±1)℃,喷淋时间为0.25 h,冷凝时间为3.75 h。

1.4 颜色色差测试

对样品逐一测量每个测量点的 $L^*a^*b^*$ 值,并与颜色基准数值进行比对。单项色差及综合色差的计算公式如下。明度差:

$$\Delta L^* = L_1^* - L_0^* \quad (1)$$

色度差:

$$\Delta a^* = a_1^* - a_0^*, \Delta b^* = b_1^* - b_0^* \quad (2)$$

综合色差公式为:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (3)$$

式中: L_1^*, a_1^*, b_1^* 为样品色在CIE Lab颜色空

间的坐标值; L^* , a^* , b^* 为标准色在 CIE Lab 颜色空间的坐标值。得出样板与被检品之间的颜色色差 ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE 等 4 组数据。

2 结果与分析

2.1 PET 加工流变结果与分析

PET 原料的加工性能, 可用转子流变仪进行模拟。PET 原料用转子流变仪模拟得到的加工流变性能见图 1。

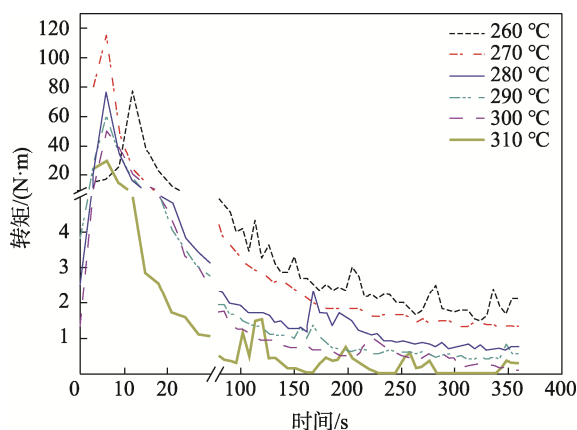


图 1 PET 料加工流变性
Fig.1 Processing rheology of PET Material

由图 1 可见, 310 °C 时 PET 原料 wp56151 料将在 100 s 左右出现明显分解, 会产生交联凝胶, 片材上出现晶点; 300 °C 时, wp56151 料将在 210 s 左右出现明显分解, 也将产生交联凝胶并出现晶点。塑化时间适宜, wp56151 在 290 °C 下进行加工, 加工温度范围较广, 加工耗能较低, 加工性能好。所用的 PET 没有另外添加抗氧化剂, 加工过程中的热降解/热氧降解会使分子断链, 扭矩变低。如果加入低相对分子质量的抗氧化剂 3114 等, 热稳定效果会变好^[15]。如添加辅助抗氧化剂 168 与主抗氧化剂 1010 质量比为 1:1 时, 对铝基催化剂合成的 PET 有抑制热氧裂解作用^[16]。PET 断链产生的乙烯基端基, 在氮气下不会产生凝胶, 而在高温氧化条件下乙烯基发生自由基交联反应, 从而产生了凝胶。静态条件下 300 °C 时 0.5 h 即产生可探测到的凝胶, 而 290 °C 下需 1.5 h, 280 °C 时就需要 2 h^[17]。一般 PET 合成装置运转 3~4 年以后聚合物中就会存在这种凝胶, 与装置的真空度有关, 微量氧气进入就会引发凝胶问题。加工温度 280 °C 以下一般不会出现凝胶问题, 290 °C 以上就会出现, 300 °C 以上时非常迅速。含乙烯基的聚酯都带黄色, 在 UV 条件下黄化速度会更快, 因此需要考虑在 PET 中加入紫外屏蔽剂 (UV shielding agent, UVSA)。

2.2 UV 光吸收性能对 PET 光栅片材的影响

PET 片材对 UV 光的屏蔽性能较差, 只能吸收波

长在 315 nm 以下的 UV-B, 波长较长的 UV-A (315~370 nm) 0.27 mm 的薄片透过率在 70% 以上, 见图 2a, 穿透 PET 基材直接照射到印刷层上, 导致印刷层因长期受 UV 照射而被破坏, 出现颜色衰退的现象, 以致印刷图像失真。

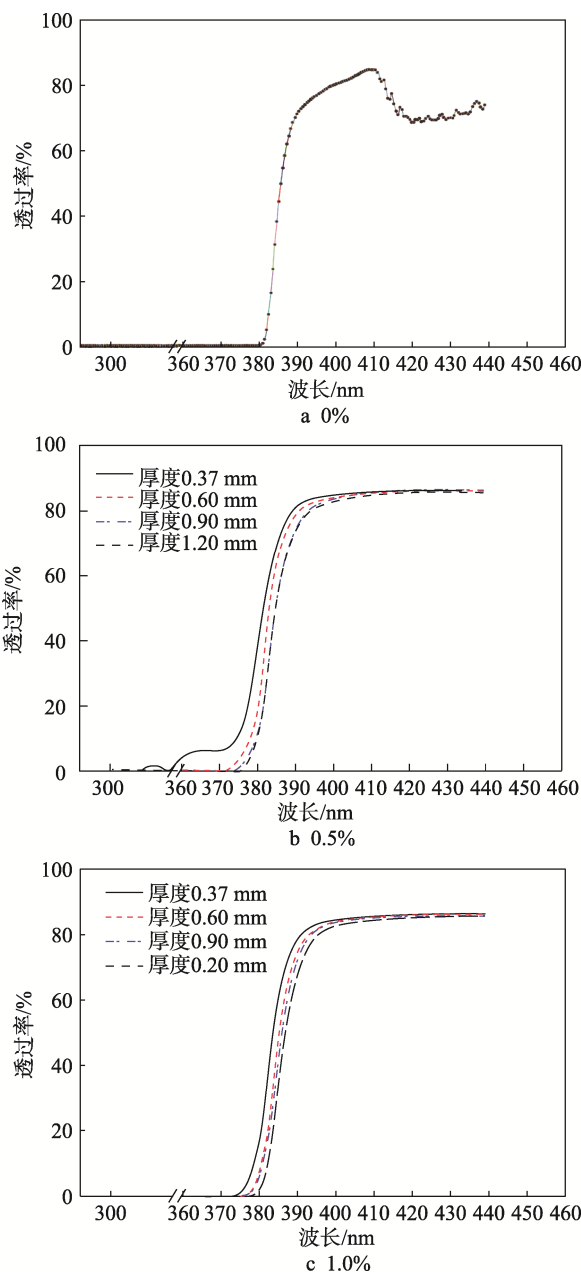


图 2 不同厚度与屏蔽剂添加量对 UV 透过率的影响
Fig.2 Effect of different thickness and shielding agent amount on UV transmittance

从图 2b 可见, 0.37 mm 厚度的片材在屏蔽剂添加量为 0.5% (质量分数) 时, 只能屏蔽 UV-B, UV-A (315~370 nm) 有 7% 左右可透过; 屏蔽剂添加量增大到 1.0% 时, 就能完全屏蔽 UV-A 与 UV-B, 可用于户外使用的透明耐晒片材及其制品的开发, 保护对 UV 敏感的内包装物。片材厚度增加到 0.60 mm 以上时, 用 0.5% 的添加量就可屏蔽 UV-A 与 UV-B 了。

为了检测UVSA片材UV墨在实际生产中的应用效果,分别将KCMYW共5种不同的UV墨印刷成PET光栅制品,悬挂放入UV老化箱中,经历不同照射时间后取出,片材变化情况见图3。

从图3可以看出,PET光栅制品在FUA实验中,不管是否添加UVSA,色差均随着FUA时间的延长变大。添加UVSA的片材,每一种色差均低于未添加UVSA的色差。色差值越低,说明老化后油墨的颜色变化越小。在KCW色UV墨印刷制品中,UVSA添加量越多,老化后的色差值下降得越明显。例外的是Y色油墨印刷品,从图3d可以看出,UVSA添加量为1.0%的片材,用Y色墨印刷,老化后的色差值比未添加UVSA片材的更高。未添加UVSA的片材印刷KCMYW,老化168 h后的色差值分别为3.6, 2.16, 3.2, 3.07, 2.22。片材中UVSA添加量为0.5%和1.0%时,印刷KCMYW色PET光栅制品老化168 h后,其色差分别为2.84和2.83, 1.7和1.45, 1.64和2.18, 1.44和1.44, 2.17和1.83,分别较未添加UVSA片材UV墨印刷PET光栅制品老化后的色差降低了21.1%和21.4%, 45.8%和32.9%, 48.8%和31.9%, 53.1%和53.1%, 2.3%和17.6%。KW色对UV的敏感性远低于CMY,这是可以理解的,KW油墨中有大量的无机填料,可以阻止UV光的透过。

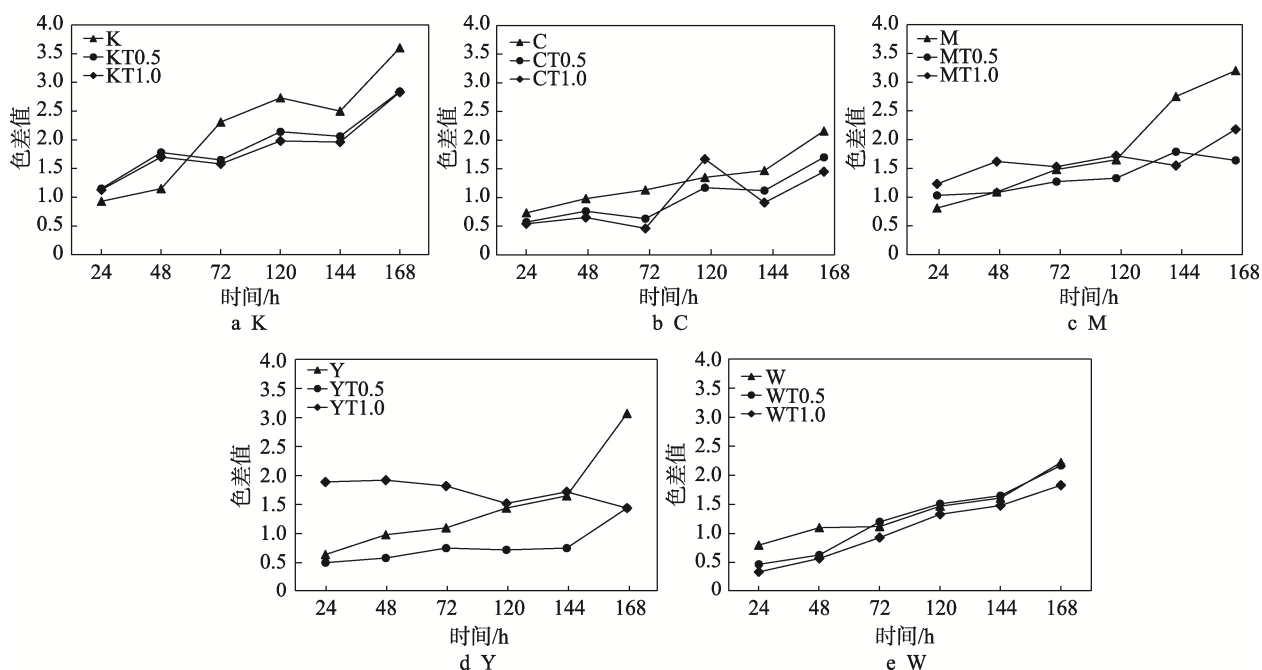
随着UVSA的添加,PET对UV光的屏蔽逐渐增强。FUA时间至168 h时,印刷油墨色块的色差值均在上升,最大值均在3.0以下,适合绝大多数户外制品的使用要求。

2.3 FUA对UV墨颜色老化的影响

依据GB/T 7705—2008《平版装潢印刷品》印刷要求,在D65光源下测试光照老化区的 $L^*a^*b^*$ 值进行颜色控制。各厂家KYMC色墨印刷的PET光栅片经FUA后的色差值见表1。

从表1可以看出,老化32 h后,F公司的KYMC色墨FUA测试后的色差分别为1.37,1.04,1.37,2.05,S公司的分别为0.92,0.96,1.36,1.24,H公司的分别为1.26,2.29,1.22,1.67。S公司的MYC色墨印刷PET光栅制品人工加速老化后的色差低于F和H公司的,H公司的M色墨印刷的色差低于F和S公司的。同时,这3个厂家的UV墨随FUA时间的增加,变化的色差值越大,说明老化后UV墨的颜色变化越大。S公司的MYC色和H公司的M色墨FUA试验后,PET光栅制品颜色没有明显的变化,且UV墨的附着力没有影响。

综上,在兼顾UV墨和印刷品外观质量的基础上,3个厂家UV墨印刷PET光栅制品在FUA后,其色差值 ΔE 在0.25~0.5之间,说明样品与标样色差微小,可在高要求的户外广告制品中应用; ΔE 在0.5~1.0之间,说明样品与标样色差微小到中等,一些中等要求的户外广告应用中可接受; ΔE 在1.0~2.0之间,偶尔接触户外环境的高要求制品可以使用; ΔE 在2.0~4.0之间,说明待测样品与标准样品颜色色差中等,一般室内用制品可以接受。UV墨随FUA时间的增加色差值逐渐变大,PET光栅制品的颜色差异也



注:数字为UVSA的添加量(%);无数字表示未添加

图3 不同UV色墨印刷的光栅片材经不同时长FUA测试后的颜色变化

Fig.3 Color change of lenticular sheet printed with different color of UV ink after FUA test of different durations

表 1 印刷油墨 FUA 颜色测试结果
Tab.1 FUA color test result of printing ink

颜色	时间	F 公司			ΔE	S 公司			ΔE	H 公司			ΔE
		L^*	a^*	b^*		L^*	a^*	b^*		L^*	a^*	b^*	
K	0	5.98	-0.46	-0.73		6.64	-0.17	-0.67		6.99	0.25	-0.26	
	8	6.21	-0.45	-0.57	0.28	6.99	-0.41	-0.68	0.42	7.18	0.27	-0.37	0.22
	16	6.77	-0.35	-0.67	0.8	7.17	-0.37	-0.79	0.58	7.45	0.19	-0.49	0.52
	24	6.82	-0.51	-0.58	0.85	7.36	-0.54	-0.62	0.81	7.73	0.12	-0.49	0.79
	32	7.34	-0.45	-0.56	1.37	7.55	-0.33	-0.65	0.92	8.22	0.01	-0.38	1.26
Y	0	15.83	-8.69	6.08		16.43	-8.17	6.63		11.66	-4.82	3.93	
	8	16.12	-8.57	6.27	0.37	16.81	-8.02	6.82	0.45	12.4	-4.61	4.34	0.87
	16	16.29	-8.41	6.19	0.55	16.99	-7.89	6.65	0.63	12.56	-4.53	4.05	0.95
	24	16.3	-8.33	6.07	0.59	17.02	-7.86	6.59	0.67	13.03	-4.54	4.15	1.42
	32	16.72	-8.17	6.19	1.04	17.28	-7.75	6.75	0.96	13.86	-4.48	4.48	2.29
M	0	7.24	4.97	3.26		7.54	5.74	2.15		8.62	6.04	2.77	
	8	7.53	4.84	2.97	0.43	7.72	5.65	1.96	0.28	8.74	6.1	2.78	0.13
	16	7.73	4.48	2.84	0.81	8.05	5.78	1.7	0.68	8.99	6.1	2.48	0.47
	24	7.85	4.33	2.72	1.04	8.26	5.52	1.61	0.93	9.19	5.96	2.39	0.69
	32	8.33	4.55	2.54	1.37	8.71	5.37	1.56	1.36	9.7	5.86	2.23	1.22
C	0	5.2	2.44	-3.6		6.84	0.81	-4.6		6.65	0.91	-4.67	
	8	5.67	1.81	-3.93	0.85	7.06	0.56	-4.85	0.42	6.92	0.72	-4.68	0.33
	16	5.85	1.88	-3.72	0.87	7.53	0.57	-4.72	0.74	7.19	0.35	-4.75	0.78
	24	6.4	1.3	-3.61	1.66	7.75	0.41	-4.78	1.01	7.52	0.23	-4.82	1.11
	32	6.8	1.16	-3.58	2.05	7.92	0.26	-4.84	1.24	8.16	0.23	-4.9	1.67

会越大。不同厂家生产的油墨，色相相同而颜色有一定的差异。

3 结语

户外环境中的光、氧、热和降雨等因素，导致了 PET 光栅片材及 UV 墨不可逆的老化，采用 PET 为原料，经烘干、添加配料、挤出、电晕、切片、印刷等工艺制备 PET 光栅制品，对 PET 材料加工流变性、UV 吸收性、UVSA 添加量、不同厂家 UV 墨的分析和测试，研究了 PET 光栅制品 FUA 性能及色差值。结果表明：PET 光栅片材中添加 1% 的 UVSA，吸收 UV 的波长从 330 nm 上升到 380 nm，吸收度随着 UVSA 含量的增加而增加，色差值随着 UVSA 含量的增加而降低，老化 168 h 色差均保持在 3.0 左右，效果显著。在 PET 原料内添加 UVSA 和提高依附在 PET 光栅材料表面的油墨层的抗老化能力，是延缓老化速率，预测 PET 光栅材料及 UV 墨耐候性的有效方法。

参考文献：

[1] 徐艳芳. 色彩管理原理与应用[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2011.
XU Yan-fang. Principles and Applications of Color Management[M]. Beijing: Printing Industry Press, 2011.

[2] JOO Seongjoon, CHO I J, SEO Hogyun, et al. Structural Insight into Molecular Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) Degradation[J]. Nat Commun, 2018, 9: 382—394.

[3] MENDES-FELIPE C, OLIVEIRA J, ETXEBARRIA I, et al. State of the Art and Future Challenges of UV Curable Polymer Based Smart Materials for Printing Technologies[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(3): 1—16.

[4] FUNABASHI M, NINOMIYA F, OISHI A, et al. Highly Accelerated Aging Method for Poly(ethylene terephthalate) Film Using Xenon Lamp with Heating

- System[J]. Journal of Polymers, 2016: 1—9.
- [5] GEWERT Berit, PLASSMANN Merle M, MACLEOD Matthew. Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment[J]. Environ Sci: Processes Impacts, 2015, 17: 1513—1521.
- [6] GOK A, GORDON D A, BURNS D M, et al. Reciprocity and Spectral Effects of the Degradation of Poly(ethyleneterephthalate) under Accelerated Weathering Exposures[J]. J Appl Polym Sci, 2019, 136: 47589(1—9).
- [7] KUTZ M. Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)[K]. Amsterdam: Elsevier Inc, 2017: 395—421.
- [8] WANG Ming-lei, ZHANG Mao-jiang, PANG Li-juan, et al. Fabrication of Highly Durable polysiloxane-zinc Oxide (ZnO) Coated Polyethylene Terephthalate (PET) Fabric with Improved Ultraviolet Resistance, Hydrophobicity, and Thermal Resistance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 537: 91—100.
- [9] GRAVESEN J. The Metric of Colour Space[J]. Graphical Models, 2015, 82: 77—86.
- [10] ROSELINO L de M R, CHINELATTI M A, ALANDIA-ROMÁN C C, et al. Effect of Brushing Time and Dentifrice Abrasiveness on Color Change and Surface Roughness of Resin Composites[J]. Braz Dent J, 2015, 26(5): 507—513.
- [11] CLARKE F J J, Mc DONALD R, RIGG B. Modification to the JPC79 Colour-difference Formula[J]. Coloration Technology, 2008, 100(4): 128—132.
- [12] LUO M R, CUI G, LI C. Uniform Colour Spaces Based on CIECAM02 Colour Appearance Model[J]. Color Research & Application: Endorsed by Inter-society Color Council, 2006, 31(4): 320—330.
- [13] LI Chang-jun, LI Zhi-qiang, WANG Zhi-feng, et al. Comprehensive Color Solutions: CAM16, CAT16, and CAM16-UCS[J]. Color Research & Application, 2017, 42(6): 703—718.
- [14] 王倩茹, 范广洲, 文小航. 中国区域高分辨率土壤温湿度特征分析[C]// 第34届中国气象学会年会 S6 东亚气候多时间尺度变异机理及气候预测论文集, 2017: 2.
WANG Qian-ru, FAN Guang-zhou, WEN Xiao-hang. Analysis of High Temperature Soil Temperature and Humidity Characteristics in China[C]// The 34th Annual Meeting of Chinese Meteorological Society S6 East Asian Climate Multi-Time Scale Variation Mechanism and Climate Prediction Proceedings, 2017: 2.
- [15] 张飞飞, 信春玲, 叶周璇. 稳定剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯扩链及黏弹性的影响[J]. 塑料工业, 2019, 47(1): 41—44.
ZHANG Fei-fei, XIN Chun-ling, YE Zhou-xuan. Effect of Stabilizer on Chain Extension and Viscoelasticity of Polyethylene Terephthalate[J]. Plastics Industry, 2019, 47(1): 41—44.
- [16] 李燕立, 张大肖, 高重辉. PET 热氧化时凝胶状物质的生成[J]. 合成纤维工业, 1984(5): 10—13.
LI Yan-li, ZHANG Da-xiao, GAO Chong-hui. Formation of Gelatinous Material during Thermal Oxidation of PET[J]. Synthetic Fiber Industry, 1984(5): 10—13.
- [17] 魏信念, 王庆印, 王公应, 等. 助剂对铝基催化剂合成 PET 性能的影响[J]. 塑料工业, 2018(5): 34—39.
WEI Xin-nian, WANG Qing-yin, WANG Gong-ying, et al. The Effect of Additives on the Performance of Aluminum-based Catalysts to Synthesize PET[J]. Plastics Industry, 2018(5): 34—39.