

模擬日光加速實驗 對於印刷品曝曬 及褪色效應之影響

姚秉綱

摘要

爲了瞭解日光曝曬對印刷品之影響，在理論上，利用日光來做曝曬光源，當然是最直接簡易的方法。但對有些產品要求，例如5年到10年及超過10年耐光度要求時，日光照射所需實際時間太長，不符合研究、開發、或生產品管的經濟效應。所以利用實驗儀器的光源來模擬日光，加速測試其破壞速度，縮短時間，增加效應，常常是很重要的依據手段。本實驗利用 Xenon 之弧光加上日光濾光片，能達到幾乎與日光吻合的效果，其模擬之真實度最高。另依照台灣地區光照強度可進一步推估其所含義，對於印刷品的耐光性具有一定之參考作用。

關鍵詞

耐候性（Weatherability）；美國國家檢測標準（ASTM）；

褪色（photodegradation）；紫外光（Ultraviolet, UV）

一、前言

在台灣地處高溫及高紫外地區，每天的氣象預報也將紫外線指數列為生活中重要參考指標，相對於我們所使用的印刷品，包括海報、車箱廣告、停車計時單、及有可能暴露在室外之任何印刷品等，對現存物品之改良或配方之改變將直接牽涉到對產品持久性（Durability）之評估。然而對印刷品而言，如何長期保持印刷品在大自然環境下而不褪色將是印刷品品質的重要指標之一，這其中涉及油墨之配方及紙張成份之良窳。在本篇探討中，主要包括日光具有破壞力的幾個波段，尤其是紫外光與近紫外光的波段。雖然紫外光只是日光中破壞分子的波段之一，但紫外光是破壞能力最強，也是最常被討論的重點。利用現有設備配合台灣地區環境條件加速模擬自然環境中各種效應之影響，以期於短時間內獲得對於印刷品耐候性資訊之了解。

二、影響印刷品退色的原因

夏日時，當我們到海邊一趟回來，我們的皮膚很可能被烈日所曬傷，曬傷的主要原因是皮膚的分子，受到光的裂解作用而損壞（Photodegradation）。這是因為日光中的某些波段的能量比較高，因而對分子鍵結有破壞性。對印刷油墨而言，長期暴露在日光下，也會產生同樣受損的問題。

印刷油墨的成分之中，含有很多無機與有機材料，某些會因長時間日照的破壞而性質改變。在一般經驗範圍內，我們常見的是印刷材料的褪色、變黃、或者是結構損壞等等。其中影響印刷品褪色的原因包含

- (1) 日光（特別是紫外線）
- (2) 高溫
- (3) 雨滴、露水
- (4) 溼度、濕氣

另外也受陽光與濕氣間之交互影響，一般而言，物品（包括印刷品）將無法抗陽光或濕氣之浸蝕，對選擇新物品其耐候性（Weatherability）做一評估。

三、自然氣候對於刷品之影響

長期在陽光照射及大自然環境下致使物品之損害有：

- (1) 色彩改變（color change）
- (2) 光澤減少（gloss loss）
- (3) 易粹裂性（embrittlement）
- (4) 強度減少（strength loss）
- (5) 脫皮（peeling）
- (6) 粉落（chalking）
- (7) 起浮泡（blistering）
- (8) 氧化（oxidation）

等現象

四、日光對於刷品之影響

為了瞭解日光曝曬對物性之損壞，在

理論上，利用日光來做曝曬光源，當然是最直接簡易的方法。但對有些產品要求5年到10年耐光度要求時，日光照射所需時間太長。用日光直接照射，反而不符合經濟效應。所以利用實驗儀器的光源來模擬日光，加速測試其破壞速度，縮短時間，常常是很重要的依據手段。

儘管日光模擬加速試驗是很好的手段，但我們要知道，當我們利用儀器試驗時，其所代表的假設，與其所得結果所代表的實質意義絕不能被忽略，否則結果很容易被含糊解釋，不具有科學意義。所以在眾多變數的影響下，要利用各樣儀器，模擬日光，而達到實驗的目的，必須要詳細瞭解各項實驗的依據與假設。

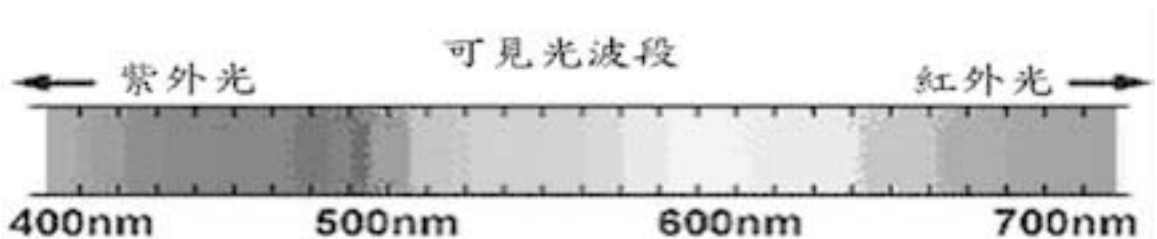
對於日光，我們首先要瞭解的是其本身是混成光，夾混著不同波長的連續光譜如圖一與圖二。在光譜儀下觀察會發現，對於不同的波長或不同顏色的光，其輻射強度也不同，會有不同之分佈如圖三。

依照波長，日光可分為紅外線，紫外線，與可見光三個波段。依據 1985 年法國

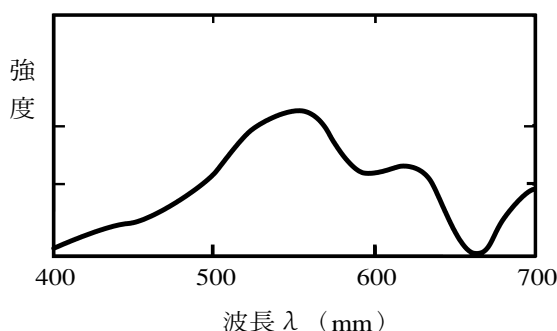
波長 nm (奈米)	目視顏色
280-400	紫外（不可見光）
400-430	紫色
430-500	藍色
500-560	綠色
560-620	黃至橙色
620-700	橙至紅色
超過700	紅外（不可見光）

圖二、波長波段與顏色範圍

CIE（Comission E'clairage）的報告，日光的波長範圍在 280 和 3000 奈米（nm）之間。強度比例上，在波長 280 到 385 奈米的紫外光，佔日光總強度的 4% 到 6%。385 奈米到 780 奈米的可見光，總強度佔約 45%。而約有一半以上，是波長超過 780 奈米的紅外光。而其中紫外光又可進一步分為 UVA（315-385 nm）和 UVB（280-315 nm）兩區域。但這並不是絕對的，很多因素會影響其強度比例，如季節，緯度，高度，以及大氣層的狀態，濕度或污染等等因素。同時，也有些學術界認為紫外線範圍應該在 295nm到 400nm之間。而光散射



圖一、波長與顏色



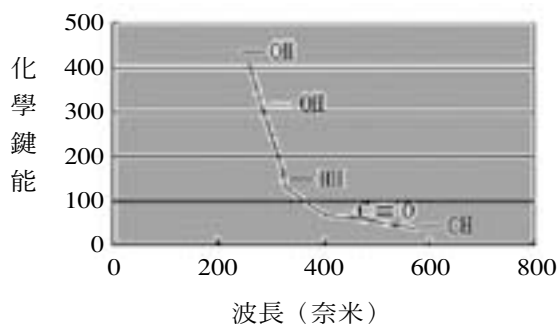
圖三、日光波長與強度分佈

也會影響到對紫外線能量的評估，尤其是水對光的散射。其散射程度與光的頻率成正比，波長越短，所被散射出去的比率也越高。例如在沒有污染的天氣裡，美國的佛羅里達州約有50%的紫外線會被其高濕度所散射。然而在亞利桑納州的沙漠上，約有75%的紫外線會被穿透。

在瞭解光對物質分子破壞能力之前，我們必須能分辨光的強度（Intensity）與光子的能量（Energy）是不同的。破壞一個化學分子鍵結需要一個最低門檻的能量。對於低於此門檻的能量的光子、由於無法破壞化學鍵結，增加等同於光強度的光子數目，並不能增加、影響其破壞性。因此一般而言，能影響或破壞化學成分的光子能量，與光的強度無關，而與波長之長短或頻率之大小有關。

光子的能量 E ，和頻率 ν 大小成正比，和波長 λ 成反比。

$$E = h \nu = h C / \lambda$$



圖四、化學鍵結能量與波長關係

其中 h 為普朗哥常數（Plank Constant）

波長越短、或頻率越高的光子，其能量也越大。在日光的不同波段之中，以紫外線能量為最高。而能量越高，其破壞化學鍵結的能力也就越強。根據此關係，分子鍵結的能量，也可和波長，表示出反比關係。而在不同能量之間，找出各別已被測知、鍵結能量的相對位置如圖四。

所以紫外光與近紫外光的波段對分子而言，其能量正好落於很多分子的 σ 鍵結與 π 鍵結吸收與裂解能量的範圍，因此可以知道，其破壞是直接的。

而紅外光與近紅外光的波段部分，其能量一般只是帶動分子之間的運動、震動、轉動、與旋轉的能量，除非分子震動產生高溫，否則，這些波段的能量對分子鍵結的直接破壞有限。

五、陽光照射模擬

知道這上述些原理之後，我們接著來

探討目前的加速試驗的幾種方式。目前模擬日光照射的加速實驗中，除了碳弧光（Carbon Arc）的技術漸漸受依賴之外。現在目前技術上，主要有三種方式，其中第一、二種是 QUV 方式，主要以 1220 mm 長度之 Xenon 燈管，包括 UVA—340 與 UVB—313 為主。

1、模擬曝曬效應燈管之選擇

光源之選擇主要在模擬陽光的損害效應，目前市場上有多種型態之光源如 UV-A 及 UV-B 系列之燈管，其產生之光為紫外光（Ultraviolet, UV）而非可見光（Visible）或紅外光（Infrared），這些燈管之差異在於放射出之紫外線總能量和波長光譜範圍有所不同。

UV-A 型燈管其所放射出之波長範圍較 UV-B 型為長，特別使用於測試比較不同型態之材料，由於其紫外光輸出波長於 295 nm 以下切斷範圍 cutoff 與正常太陽光相類似，對材料破壞力而言，通常不會比 UV-B 型快，也較不會造成物資非常態之分解，然而 UVA-340 此型燈管會得到與真實戶外之紫外波段部分耐候測試較好之模擬，尤其在陽光於波長介於 365 nm-295 nm 間，其放射波峰（Peak）位置在 340 nm；類似此類型的燈管中，還有一種為 UVA-351，則是用於模擬經窗玻璃濾鏡之陽光，對室內印刷品之應用相當具有參考價值。

因為 UVA—340 之放射光譜與日光在

紫外線區域的吻合，但在可見光之區域則強度降低，一般只能模擬日光光譜之紫外線波長介於 295nm~365nm 部分。UVA-340 之缺點，是無法完全模擬日光光譜可見光部分。若可見光對印刷材料本身會有傷害，則此模擬所得結果，只能代表其中一個重要部份而已。但若知道某印刷材料在可見光下，所受損害小到可被忽略時，利用 UVA—340 燈管，做加速測驗是最經濟、快速、又實際的方法之一。

利用 UVA—340 燈管試驗範例之一是依據美國國家檢測 ASTM D4329-99 方法。這是對塑膠材料的標準抗拒紫外光加速老化試驗之一。將測試材料曝曬八個小時之內，黑盤溫度控制在 140°F（60 + 3°C），再加上四個小時在控制的飽和濕度與黑盤溫度控制在 122°F（50 + 3°C）之下。UVA-340 燈管的放射光譜之波峰控制在 340 nm。而光波長在 340 nm 之強度控制在 1.35 W/m²，作耐光條件下測試。

另一種針對更紫外短波的燈管為 UVB—313，其放射光譜主要在紫外短波之位置，因為波長更短，其能量更高，對被測試之物質而言，可能之傷害非常大。極有可能下次就將印刷品破壞也因為 UVB—313 燈管放射波長遠低於日光之紫外線，所得結果和實際的比對，是很難預料與評估解釋的。其詳細量化分析於下述說明。

根據 QUV 公司數據顯示，在美國佛羅

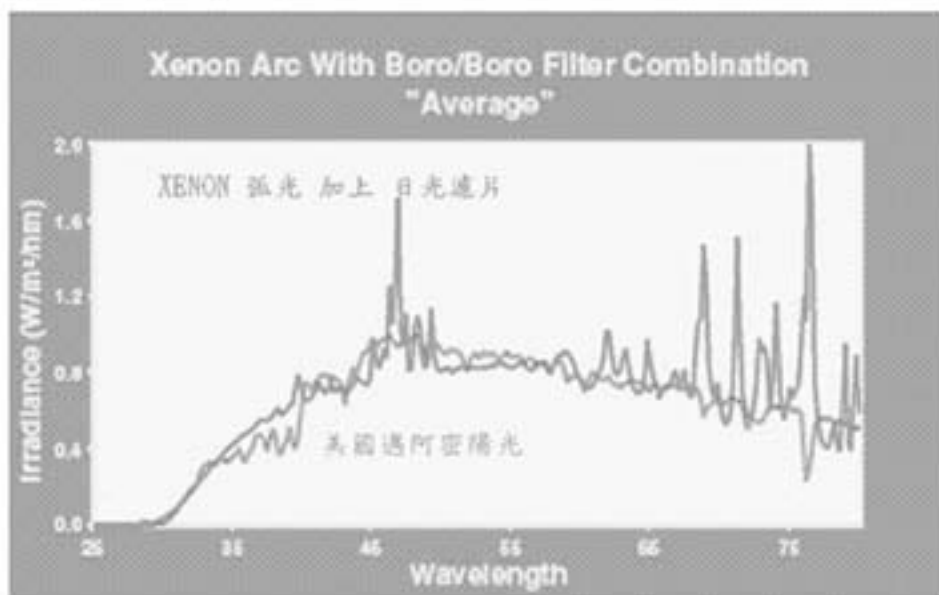
里達陽光每年累積紫外線輻射吸收總能量約為 280 MJ/m²，而同樣時間在 QUV 內，UVB-313 能累積的能量約為 994 MJ/m²。UVB-313 燈管的燈光對陽光強度比值約為 3.55 倍數。

由於波長比例分佈相差太大，UVB-313 燈管的能量是無法和陽光作強度一比一計算。雖然 UVB-313 在 UVA 波長範圍強光內，僅為日光的三倍多，但 UVB-313 在最有破壞力的 UVB 範圍內，其強度為陽光的兩百倍數以上，尤其對受紫外線會加速老化之材料最為明顯。所以根據上述情況，用 UVB-313 燈管對色料，所得到數據的加速試驗數據，所能預測實際的日光照射時間值，倍數更高，但實質的相對倍

數，卻往往無法用線性比例計算，無從直接轉換計算比較，也無法正確測相對比值。

最後的方式，乃是目前最好之加速模擬手段之一。這是利用 Xenon 弧光（Xenon Arc）之光源，加上日光的濾光片組，可能包括一片石英與一片硼玻璃之組合。日光濾片之作用，可以對 Xenon 弧光，切除掉一些多餘的紫外線等，重新平衡紫外與可見光之強度分配。其最後所得放射光之結果，包括紫外線與近紫外光的可見光波長區域內之光譜，與日光最為接近如圖五。以目前技術，其模擬日光之真實度最高。

根據目前 ISO-4892-2 測試方法之其中之一，是將測試樣品，置於 Xenon 弧光燈



圖五、Xenon弧光 加上 日光濾片後之放射光譜



圖六、面對南方，對地傾斜45度角的吸光版

管下，固定強度，在標準日光過濾片下，模擬陽光。並控制在 340nm 波長之能量強度（Irradiance）在 0.35 W/m^2 ，且熱盤溫度控制在 50°C 。7天後，觀察結果。以台灣日光強度而言，在面對南方之 45 度角對地傾斜之測試面版所累積如圖六，每年日光之照射總能量約為 140 kLy，而其中 $1 \text{ Ly} = 4.184 \times 10^4 \text{ Joule / m}^2$ 。

在光譜強度分佈與實際日光最接近下，以目前 Xenon 弧光照射之總強度，與 7 天時間所得總能量，約為 14 kLy，以此估計所得結果約為台灣全日光照每年 30—40 的平均太陽日左右。而本試驗之熱盤溫度設定在 50°C ，高於一般日光曝曬之平均室外溫度，所得結果實際有效時間值，更應超過此平均數字。當然過去一年實驗所得結果之日光照射的平均值 140 KLy，不能代表將來任何一年。如前所述，很多變數可

以影響本結果，例如：當年的氣候、大氣層變化、污染程度、陽光光譜之變化、照射的地點的緯度與地形、有無遮蓋物、曝曬的角度等都有相當之影響。但這個實驗所得結果數據。也可進一步推算印刷品相當於日光曝曬的時間雖然在如此複雜環境下，仍然具有相當高之參考價值與意義。

2、溫度控制

光化學反應雖對溫度敏感性不是太高，但後續反應之速率則可能與溫度有關，尤其很多化學反應裡，牽扯到分子之振動，分子之擴散、移動速率，溫度愈高反應速率愈快，因此在紫外線（UV）照射下溫度之控制是很重要。再者物品在陽光直射下經驗之最大溫度與加速測試之溫度相匹配也是極為重要。一般UV溫度設定可從 50°C 到 80°C 取決於輻射強度及周遭溫度，可藉由微處理器控制之強力空氣氣流系統（Forced Air System）調整來獲得溫度之均一性。

3、輻射系統

一般實驗室之耐候測試儀優於室外曝曬，是其結果之可重覆性，實驗室之測試儀可控制光波長與能量比例、濕氣及溫度。尤其是輻射強度之控制特別重要，因為燈管之輸出能量及波長光譜之差異會導致不同的測試結果，如光強度之改變會影響物品之惡化速率；光波長或光譜能量分佈之變化會影響物品分解之型態及速率。

目前市面上有 Solar Eye 輻射控制系統是準確的光控制系統，可提供使用者選擇所需之輻射強度，由於 Solar Eye 之回饋循環系統使輻射強度可連續偵測並自動準確地維持不變，同時可補償燈管之老化及調整功率。在燈管方面，採用八隻燈管使用其排列組態如所示，為補償燈管老化以簡單燈管旋轉及置換系統為之，燈管每操作 400 小時需取代八支燈管中最舊之二支，每支燈管之使用壽命約 1600 小時，因此可確保燈管任何時間在 4 個不同點之老化及輸出曲線維持相當穩定，燈管之維修須每四至六週一次。

4、室外模擬曝曬效應

一般印刷品或其它產品無法長期等待數月或數年，以期了解其在室外之品質如何，因此加速模擬之耐候數據。為獲得快速真實之結果。目前市面上有模擬使用自然陽光作為光源之設計，使用一系列十個鏡子反射全光譜之自然陽光，並集中照射於測試樣品上稱之為自然陽光聚集器 (Natural Sunlight Concentrator)。此項設備用於加速戶外自然耐候測試實驗，測試產品之型態包括塗料、塑膠、紙張、油墨等。現今國際上由於氣候之差異，產品之耐候測試隨著地方會有很大的不同，材料科學家通常以“佛羅里達 (Florida) 耐候測試”及“亞利桑納 (Arizona) 耐候測試”作為材料測試持久性之標的。佛羅里達地

區具高紫外線、高溫度、且擁有大量之濕氣，而亞利桑納地區除了夏季之高溫之外，甚至具有低濕度下，更高之紫外線。佛羅里達及亞利桑納兩地提供地表上，兩種相當惡劣之曝曬情況，因此對完整、實際的戶外測試程序，許多公司都選擇在此兩地測試其產品。表一及表二分別列出佛羅里達及亞利桑納地區之氣候一覽表。

三、如何評估曝曬褪色之效應

如何正確地量化任一曝曬測試結果是許多客戶所關心之事，通常在曝光過程中發生之改變如色彩或色澤可用儀器來量測，其它變化如裂解、脫皮、粉落、起浮泡或銹蝕等則可用目視方法評級，其評級方式可根據ASTM之標準評級規範。評估時間通常以月或季做基準，周期性評估結果可繪製分解與時間之關係圖。

1、目視評估

雖然目視判別相當主觀卻非常重要，因為客戶之觀感 (Perception) 將是決定物品外表是否滿意的關鍵，如印刷品之耐候性測試好壞直接反應出紙張與油墨之品質，就印刷品而言，客戶對色彩或色澤之觀感是直接決定印刷品質的好壞。目視判別需可重複性且其它人之觀感必須一致，因此目視判別之工作必須由受過專業訓練且有經驗之偵檢員來擔任。當客戶要求測試樣品之目視判別時，偵檢員將會檢視所

表一、Florida Site Climate Profile
佛羅里達地點氣候簡略表

緯度	經度	海拔
25° 33'	80° 24'	12英尺
典型每年太陽能量 TUV	total	%sun
直射 25° 南緯	280MJ/m ²	6,588 MJ/m ² 69%
溫度（空氣）	攝氏	華氏
夏季平均最高	32°C	90°F
每年平均最高	28°C	82°F
每年平均最低	21°C	70°F
平均	24°C	76°F
平均濕度	降雨量	mm inches
夏季最高：93% RH	每月最高：	237 9.5
最高：93% RH	每月最低：	46 1.8
最低：61% RH	每月平均：	152 6.1
每年：70% RH	總和/每年：	1420 56.8
雨天／年：111 天		

表二、Arizona Site Climate Profile
亞利桑納地點氣候簡略表

緯度	經度	海拔
33° 23'北	112° 35'	1055英尺
典型每年太陽能量 TUV	total	%sun
直射 33° 南緯	334MJ/m ²	8,004 MJ/m ² 85%
溫度（空氣）	攝氏	華氏
夏季平均最高	40°C	105°F
每年平均最高	30°C	86°F
每年平均最低	13°C	56°F
平均	21°C	70°F
平均濕度	降雨量	mm inches
夏季最高：28% RH	每月最高：	28 1.1
最高：49% RH	每月最低：	2 0.1
最低：21% RH	每月平均：	16 0.6
每年：35% RH	總和/每年：	186 7.4
雨天／年：32天		

有可觀測之缺陷（Defect）如表三所示且依照標準 ASTM 10 到 0 之評級系統（如表四）來評估目視判別之曝曬褪色效應。

2、儀器測量

外觀是許多產品及物品之重要特質，客戶對品質之觀感通常是依據色澤、色彩、亮度、平滑度或其它外觀特徵。一般而言，外觀的客觀測量優於主觀的評估，儀器測量可提供定量上的量測並且排除人為誤差，因為儀器在每次重複分析時可產生相同的數值，另外這些儀器所測得之數值可形成連續性指標並可應用統計方法分析。目前有三種主要光電學儀器設備用於曝曬褪色工業：色澤、影像和色彩之清晰度（Distinctness），這些設備可用於偵測照射與未照射物品之外觀性質進而度量產品之有效壽命。

（a）色澤測量

色澤量測是許多評估程序中重要部份，對塗料和塑膠尤其重要，在曝曬照射過程中色澤是首先受影響之性質，訴諸於觀測者而言色澤也是物品外觀的首次觀感。色澤量測原理為一束光線以固定角度照射在樣品表面上然後感應反射光之百分比（非散射光），一理想平滑表面能夠完全反射任何一入射角之光線，因此其色澤值為100，若表面粗糙或其它缺陷將導致一部份光束散射而降低色澤值。色澤角度是光束照射樣品表面（垂直於法線）之角度，

表三、目視評估 (Visual Evaluation)

可能缺陷	應用方法
粉落 (Chalk)	ASTM D4214, D659
浮泡 (Blistering)	ASTM D714
裂解 (Cracking)	ASTM D661
拖校 (Checking)	ASTM D660
切片剝落 (Flaking/Scaling)	ASTM D722, D610
磨損 (Erosion)	ASTM D662
霉 (Mildew)	ASTM D3274
灰塵滯留 (Dirt Retention)	ASTM D3274
色彩變化 (Color Change)	ASTM D2616
灰階 (Grey Scale)	ASTM D1729
附著 (Adhesion)	ASTM D3359
表面腐蝕 (Corrosion)	ASTM D610, D1654

表四、ASTM等級系統

品質 (Quality)	等級 (rating)	變化 (change)
優良 (Excellent)	10	當然接受 (無變化)
--	9	極輕微變化
非常好 (Very good)	8	輕微變化
良好 (Good)	6	中度變化
普通 (Fair)	4	顯著變化
差 (Poor)	2	嚴重變化
非常差 (Very poor)	0	完全失敗

註：1.等級為 9 之品質指標代表首次注意之變化

2.中間奇數值使用於某些明顯在其它等級之間

3.ASTM代表American Standard °F Testing Material

最常見之色澤度角有：

- (1) 20度：用於測量非常光澤之表面
- (2) 60度：用於測量中間光澤之樣品，當色澤度值超過70 時則建議以20度量測色澤
- (3) 85度：用於測量低光澤表面，當60度之色澤度值低於20時

(b) 影像清晰度測量 (Distinctness of Image, DOI)

目視一塗佈拋光表面可以看見反射之影像，當這些影像定義愈清晰時感覺此拋光面愈好，DOI易受表面惡化之影響，如微波狀物 (ripple)、橘子皮、微刮痕等。DOI是一特定且較準確型式之色澤量測，

使用一狹窄且高聚焦之光束並以30度之反射角偵測，DOI之感測器測量光束之邊際的鮮銳度，分100點之刻度理想之DOI值為100。

(c) 色彩量測 (Color Measurement)

儀器上之色彩量測是所有電光學儀器中最複雜的，色彩量測是光束照射於樣品上而收集反射光，此反射光之波長光譜可計算數字用於描述被測物件之色彩。大部份儀器之色彩數據是使用Lab 色彩計算來定義色彩，此系統有三個數字描述色彩，每一數字代表一色彩座標軸：

反射成份 (Specular Component)：

反射成份是照射體所產生之光澤反射，在球型儀器上此光譜成份從反射光有內含式或外含式。使用反射式設計之儀器時此反射成份不能為外含式（如0/45幾何結構）

色彩變化之計算：

照射前後Lab值之差用於計算色彩變化，差值愈大表色彩變化愈大，如DL代表亮度因子之變化，+DL即為色彩之亮化，-DL即為色彩之暗化，其它Da及Db也是相同處理方式。三種因子之組成計算DE值來代表整個色彩之變化，此DE值廣泛用於照射物體通過與否之標準。

色彩規格 (color Scale)：

受測物體之色彩報告正常是以幾種認可之色彩規格如CIELab, Hunter Lab,

CIEXYZ，某些特別之色彩指標 (Color Index) 用於決定特殊之變化。黃色度 (Yellowness Index, YI) 及白色度 (Whiteness Index, WI) 用於評估近於白色不透明之物體如紙類品TiO₂顏料，這些規格以轉換成儀器上可計算之數值。

六、結論

因曝曬而褪色之耐候性測試是印刷品質評量標準之一，任何印刷品長期曝露於大自然環境（陽光及濕氣）下會產生色彩或材質變化，導致印刷品之色彩變化主要為油墨中之顏料 (Pigment)、樹脂、及其它添加劑，受紫外線照射產生光化學反應，加上高溫或濕氣之交互影響。日光加速測試可獲得之參考數據 (Durability Data)，可模擬計算出大約時間之日光曝曬，但仍是相對性數據。在相對數據中若與一具有可靠實際數據之參考樣品比較，則常常可估計出與實際更接近的時間值得。若在實驗設計時，改良部分參考油墨配方，觀察其產生不同程度之色彩改變，所得之持久性數據，更具說服力。由於印刷品通常有使用生命周期其耐候性測試，需視印刷品使用範圍作為考慮的依據。與參考樣品比較，利用同樣可控制的條件，相對地配合儀器定量及定性評級量測可作為印刷品因曝曬後、褪色耐候性之參考。

姚秉綱／台大慶齡工業研究中心