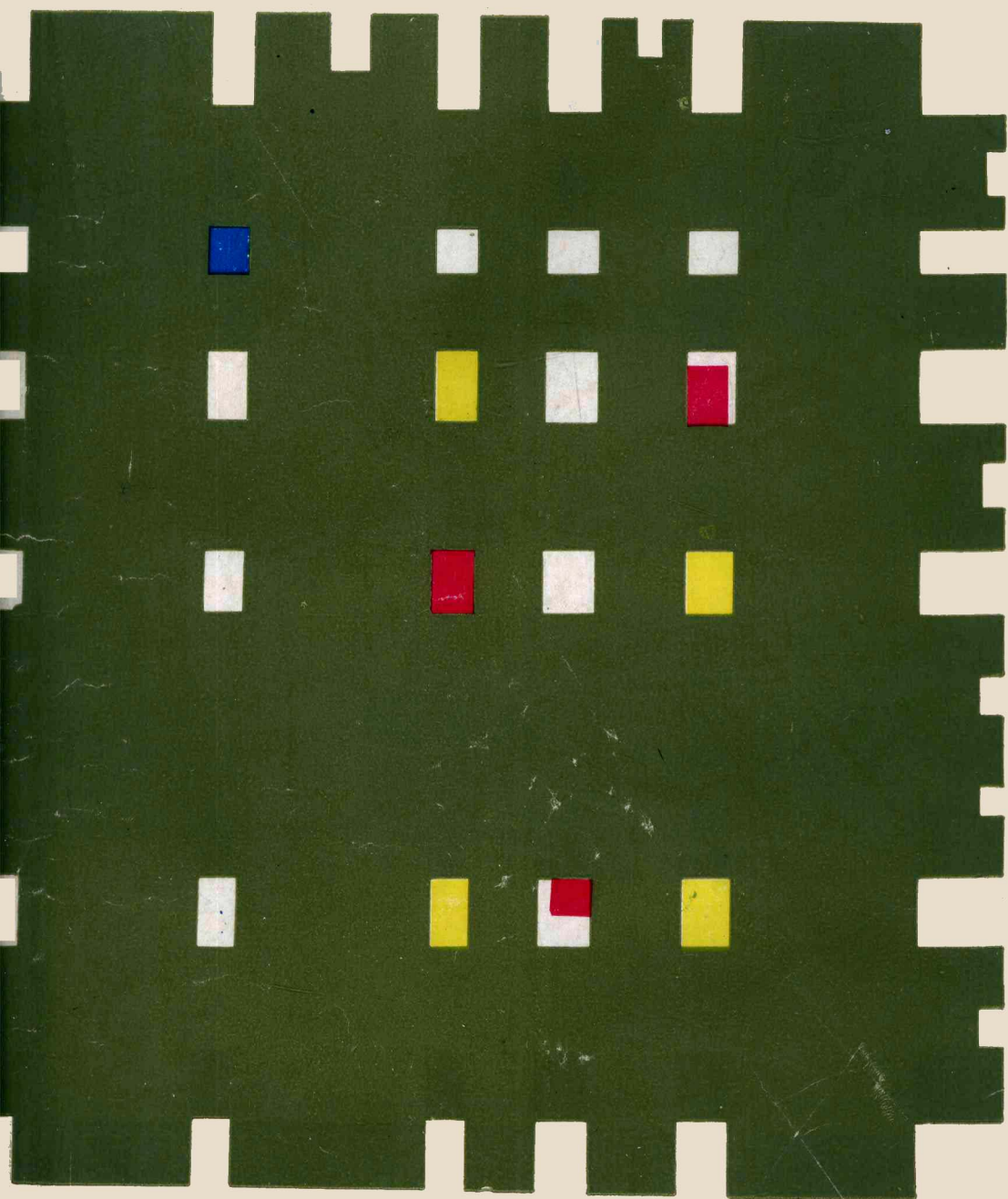


冯瑞乾 编著

平版印刷工艺

北京印刷学院函授部

2



平版印刷工艺
第二分册

•

北京印刷学院函授部出版发行
(北京市大兴县黄村)
河北省迁安县印刷厂印刷

•

开本: 787×1092毫米1/16 · 印张: $3\frac{1}{8}$ · 字数: 70,000

内部函授教材

未经允许 · 不准翻印

目 录

第三章 胶印润版液	(1)
第一节 胶印的水墨平衡与润版原理.....	(1)
1. 胶印机上水墨的传递过程.....	(1)
2. 胶印水墨乳化的类型.....	(3)
3. 胶印水墨平衡的含义.....	(4)
4. 润湿方程和铺展系数.....	(5)
第二节 表面活性剂对润版液表面张力的降低.....	(6)
1. 表面活性与表面活性剂.....	(6)
2. 表面活性剂的分子结构及分类.....	(7)
3. 表面活性剂的HLB值.....	(8)
4. 表面活性剂降低溶液表面张力的机理.....	(9)
5. 表面活性剂在润版液中的浓度.....	(10)
第三节 润版液的种类.....	(12)
1. 普通润版液.....	(12)
2. 酒精润版液.....	(14)
3. 非离子表面活性剂润版液.....	(15)
第四节 润版液的PH值.....	(16)
1. 溶液PH值的概念.....	(16)
2. 润版液的PH值.....	(18)
复习思考题.....	(19)
第四章 纸张、油墨的印刷适性	(21)
第一节 纸张的变形与调湿处理.....	(21)
1. 纸张的弹塑性.....	(22)
2. 纸张含水量对纸张变形的影响.....	(23)
3. 纸张的滞后效应与纸张的调湿处理.....	(26)
第二节 油墨的粘度和屈服值.....	(28)
1. 流体的流变曲线.....	(28)
2. 粘度和屈服值的定义.....	(29)
3. 粘度和屈服值的测量.....	(31)
第三节 油墨的拉丝性和触变性.....	(33)
1. 油墨的拉丝性及测定.....	(33)
2. 油墨的触变性及测定.....	(34)
第四节 油墨的粘性与流动性.....	(37)
1. 油墨的粘性及其测定.....	(37)
2. 油墨的流动性.....	(38)

第五节 油墨的流变特性与油墨转移的关系..... (39)

1. 油墨流变特性对下墨的影响..... (39)

2. 油墨流变特性对油墨分配的影响..... (40)

3. 油墨流变特性对油墨转移的影响..... (41)

第六节 油墨的干燥..... (43)

1. 胶印油墨的干燥形式..... (43)

2. 影响油墨干燥的因素..... (44)

复习思考题..... (45)

第三章 胶印润版液

内 容 提 要

胶印印刷的图文部分和空白部分同处在一个平面上，几乎没有高低之差。印刷时，必须利用油水相斥的原理，先给印版供水，使空白部分形成排斥油墨的水膜，再给印版供墨，使图文部分粘附油墨，在印刷压力的作用下，由橡皮滚筒完成油墨的转移。这里所说的水是指用某些化学药品配制的润版液。由于润版液的存在，使胶印印刷工艺变得复杂而难于掌握，胶印中的一些故障也往往和润版液有关。本章首先讲述胶印水墨平衡的概念，然后讲述润版液润湿印版空白部分的原理，再对各种润版液及其成份的作用进行分析，最后提出如何正确使用润版液，提高胶印印刷品的质量。

基 本 要 求

1. 正确理解胶印水墨平衡的概念。
2. 了解润湿方程的建立及在胶印印刷中的应用。
3. 掌握润版液各种成份的作用。
4. 了解润版液的PH值对印刷品质量的影响。

第一节 胶印的水墨平衡与润版原理

胶印的印版被分为亲水的空白部分和亲油的图文部分。印刷时，先供给润版液，后供给油墨，使空白部分、图文部分选择性地吸附水和墨，分别形成均匀的水膜和墨膜。理论上认为：只有当印版空白部分的水膜和图文部分的墨膜，存在着严格的分界线，油水互不浸润，就达到了胶印的水墨平衡。这种理想的静态水墨平衡，能否在实际的印刷过程中实现，需要对胶印的水墨传递过程进行分析。

1. 胶印机上水墨的传递过程

胶印机合压印刷时，着水辊，着墨辊与印版的空白部分，图文部分存在着四种辊隙，水、墨在各个辊隙之间被强制混合，然后再分离。

第一种是着水辊与印版空白部分的辊隙（图3-1-A）。辊隙中有润版液。着水辊与印版分离后，空白表面被润版液润湿，留下一层薄的水层。如果使用涂料纸印刷，润版液为普通的酸性润版液，实验证明，印版上的墨膜为 $3\mu\text{m}$ ，水层约为 $1\mu\text{m}$ 厚时，才能阻挡油墨在空白部分的附着。

第二种是着水辊和印版图文之间的辊隙。辊隙中有润版液、油墨两相。在印版、着水辊的强力挤压下，少量的润版液被挤入油墨，发生油量的第一次乳化。供水量愈大，被挤入油墨的润版液就越多，油墨乳化就越严重。着水辊与印版分离后，墨膜表面会留下细微的润版液液滴（图3-1-B）。

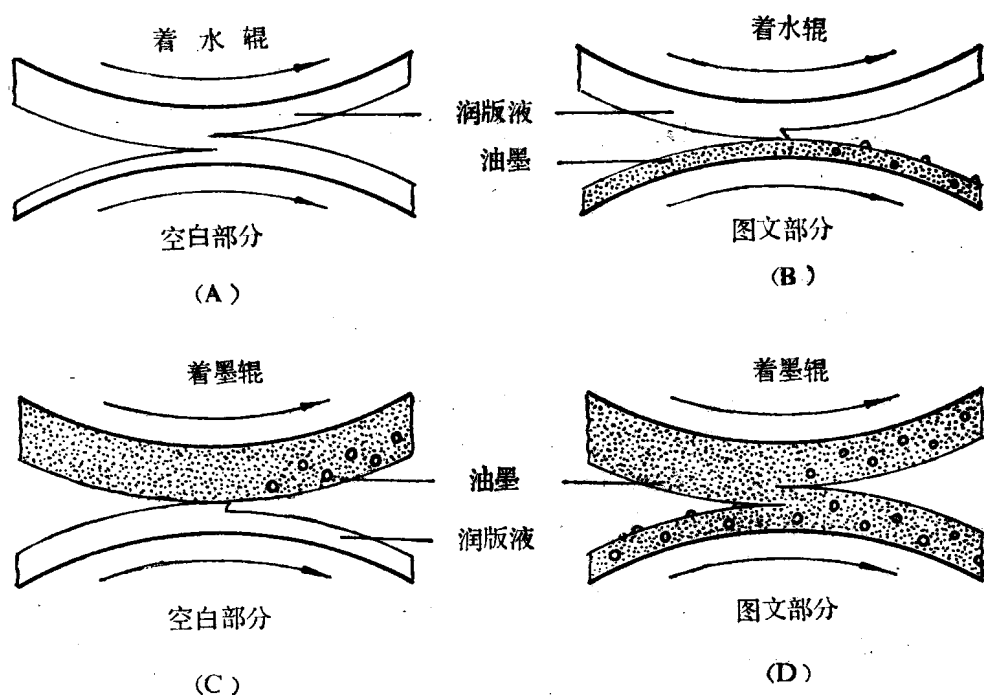


图 3-1 胶印油墨的传递过程

第三种是着墨辊与经过润湿后的空白部分的辊隙。辊隙中有润版液、油墨两相。在印版、着墨辊的强力挤压下，又有少量润版液被挤入油墨中，发生油墨的第二次乳化（图3-1-C）。

第四种是着墨辊与印版图文部分的辊隙。辊隙中有乳化的油墨及附着在图文墨膜上的润版液微珠。着墨辊滚过印版图文时，润版液的微珠被挤入油墨，发生油墨的第三次乳化。着墨辊与印版分离后，图文部分得到了含有润版液的乳化油墨。

从胶印水墨传递过程看出：在一次供水、供墨中，共发生三次水墨的混合和乳化，要保持水相和油相之间严格的分界线是不可能的，因此，在实际的印刷过程中，理想的水墨平衡并不存在，胶印的水墨平衡，只能是一个相对的概念。胶印的油墨乳化是不可避免的。

胶印油墨的乳化不仅是不可避免的，而且是胶印油墨传递所需要的。试想，油墨完全不和润版液相混，那么被强制挤压进油墨的润版液微珠，很快从油墨中离析出来，附着在油墨的表面，图3-1中的B就成了图3-2中的A所示的状态，油墨表面形成

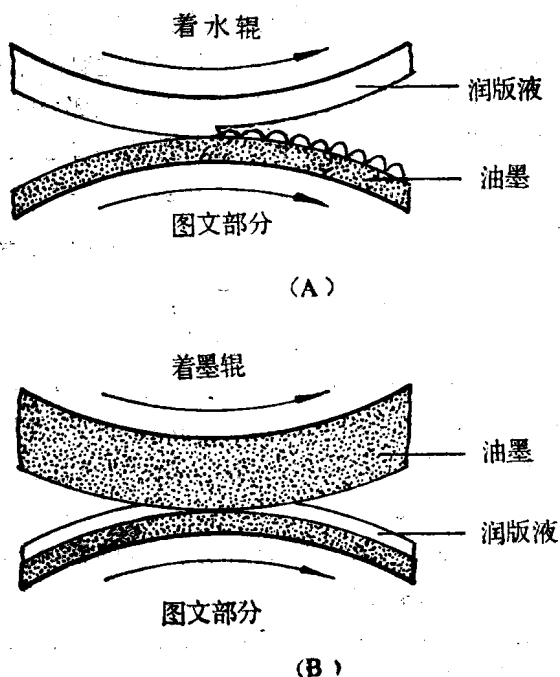


图 3-2 胶印水墨的离析

了一层水膜，由于油水相斥，着墨辊就无法把油墨传递到印版的图文部分（图3-2-B）。因此，绝对不乳化的油墨是不能用于胶印印刷的。油墨和润版液必须是互不相溶的，然而在一定程度上却必须是可混合的，就是说，必须能形成一种微细的水珠分散在油墨中的混合物，水在油墨中的乳化为排除图文部分的润版液提供了一种途径，否则印刷品会出现发花现象，相反，不允许微细墨珠在水中分散，这样，才能预防空白部分起脏。

2. 胶印水墨乳化的类型

一种液体以细小液珠的形式，分散在另一种与它不互溶的液体之中，所形成的体系叫做“乳状液”。这两种不互溶的液体，一般一相是水，另一相是“油”（有机液体的统称）。若油为分散相，水为分散介质，则称为“水包油型乳状液”，用符号“o/w”来表示。若水为分散相，油为分散介质，则称为“油包水型乳状液”，用符号“w/o”来表示。

分析水、墨在胶印机上的传递过程，了解到油墨的乳化是不可避免的。即有可能生成o/w型乳状液或w/o型乳状液。o/w型乳状液对胶印印刷品的质量及胶印生产的正常进行危害极大，它会使印刷品的空白部分全部起脏，发生水冲现象，并会使墨辊脱墨，油墨无法传递。近年来，胶印采用了树脂型油墨，抗水性能增加，油墨化水现象很少发生，o/w型乳化油墨不容易生成，主要生成w/o型乳化油墨。轻微的w/o型乳化油墨，不仅是胶印油墨传递所需要的，而且油墨粘度略有下降，能改善油墨的流动性，有利于油墨向纸张上的转移。

（以后提到的乳化油墨均指w/o型）。但严重的w/o型乳化油墨，会使油墨粘度急剧下降，墨丝变短，油墨转移性能变差。同时，浸入油墨的润版液还会腐蚀金属墨辊，在墨辊表面形成亲水层，而排斥油墨，造成金属墨辊脱墨。

有人曾对胶印机的油墨含水量进行了测试，发现大多数胶印机印版的油墨含水量至少要达到15%。

图3—3是三种油墨的含水量曲线。曲线A所表示的油墨几乎是排水的，传墨性能很差，不能用来印刷，曲线C所表示的油墨含水量太高，乳化严重，油墨的丝头短，从印刷机的墨斗很难传出，也不适合印刷；只有曲线B的油墨能使印刷顺利进行。实验测得，当B油墨的含水量达到21%（即100克油墨含26克水）时，印刷质量最好。用高倍率的电子显微镜观察到分散在油墨中的水珠直径约为0.76μm，形成的是w/o型乳化油墨。

按照相体积理论，分散相液滴若是大小均匀的圆球（图3—4），则可计算出最密堆积时，液滴的体积占总体积的74.02%，其余的25.98%应为分散介质。若分散相体积大于74.02%，乳状液就会发生破坏或变形。若水相体积占总体积的26—74%时，o/w型或w/o型乳状液均可形成，若小于26%，则只能形成w/o型乳状

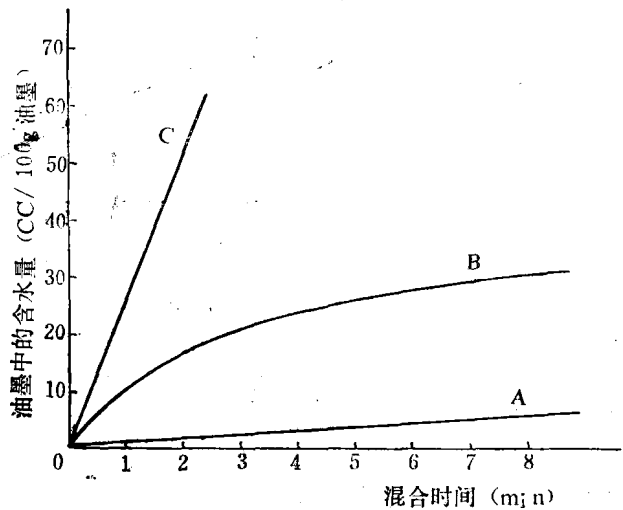


图3—3 油墨的含水量曲线

液，若大于74%时，则只能形成o/w型乳状液。

3. 胶印水墨平衡的含义

胶印中使用润版液的目的有以下几点：

第一、在印版的空白部分形成排斥油墨的水膜，抗拒图文上的油墨向空白部分扩张，防止脏版。

第二、增补印刷过程中被破坏的亲水层，维持印版空白部分的亲水性。印刷时，由于橡皮滚筒，着水辊、着墨辊对印版产生摩擦，纸张上脱落的纸粉、纸毛更加剧了印版的磨损。因此，随着印刷数量的增加，版面的亲水层便遭到破坏，需要利用润版液中的电解质和裸露出来的版基金属铝或金属锌发生化学反应，形成新的亲水层，维持空白部分的亲水性。

第三、降低印版表面的温度。胶印机开动以后，墨辊以很高的速度将油墨展布成薄膜，墨辊的温度随之上升，致使油墨的粘度下降(图3—5)。从粘度与温度的变化曲线来看，温度从25℃上升到35℃，粘度则从500泊下降到250泊(1泊=1达因/秒·cm²)，若用粘度倒数表示油墨的流动度($\frac{1}{\eta}$)，则35℃的油墨的流动度比25℃的油墨的流动度快一倍。假如在25℃的印刷车间内，不供给印版润版液，连续开动胶印机30分钟，印版上的油墨温度会上升

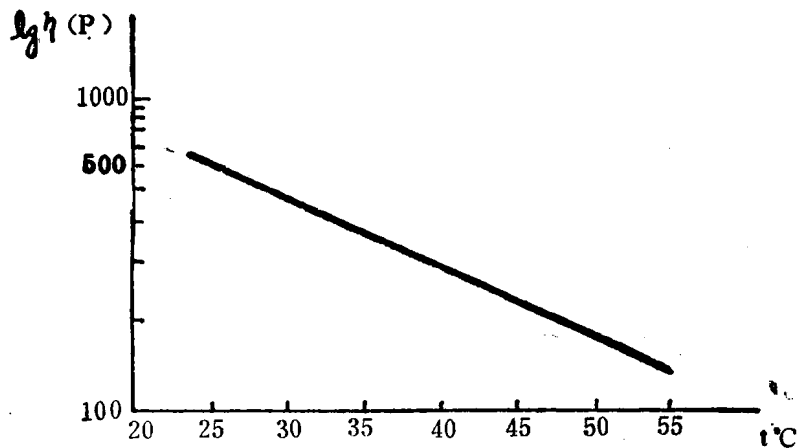


图 3—5 油墨粘度和温度的关系

升到40—50℃，油墨的粘度急骤下降，流动性增强，油墨迅速铺展，造成网点的严重扩大。所以，在印版的空白部分涂布温度与室温相同或低于室温的润版液，能降低印版表面的温度。

可见，印版空白部分，始终保持一定厚度的水膜，才能保证印刷的正常进行，并获得上好的印刷品。但是，这层水膜太

薄，达不到使用润版液的目的，水膜太厚，又会发生油墨的严重乳化。因此，实现胶印的水墨平衡，应从控制印版水膜的厚度入手。

为了保证印刷品的质量和生产的正常进行，胶印水墨平衡的含义应该是：在一定的印刷速度和印刷压力下，调节润版液的供给量，使乳化后的油墨，所含润版液的体积分数低于26%，形成轻微的w/o型乳化油墨，用最少供液量和印版上的油墨相抗衡。

大量的实验和生产积累的经验证明：正常印刷时，印版图文部分的墨层厚度若为2—

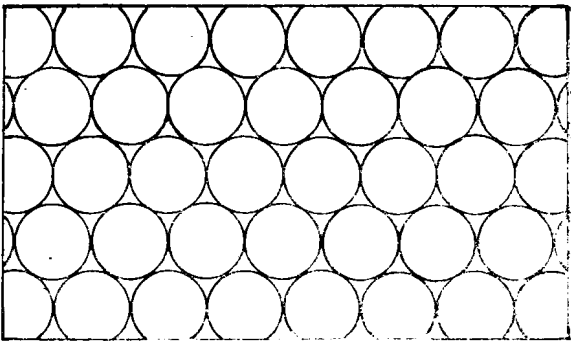


图 3—4 乳状液的形态

3 μm ，而空白部分的水膜厚度约为0.5—1 μm 时，油墨所含润版液的体积分数为15%—26%，最大不超过30%。基本上实现了胶印的水墨平衡。

4. 润湿方程和铺展系数

润版液对印版空白部分的润湿，是润版液取代空白部分气体的过程，涉及到气、液、固三相，其中至少有两相是流体（气相、液相），是发生在界面上的现象。润版液润湿空白部分的效果，取决于油墨、润版液的表面张力和油墨、润版液之间的界面张力，并和印版空白部分的表面自由能有关。在润版液中添加少量的表面活性剂，降低润版液的表面张力，减少润版液的用量，形成轻微的w/o型乳化油墨，才能维持胶印的水墨平衡。

(1) 润湿方程

滴在固体表面的液体，形成一液滴停留在固体表面，在三相交界处存在着三个界面张力，(参看图3—6)，它们之间有如下关系：

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LS} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad \text{即} \quad (3-1)$$

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta$$

(3—1) 式叫作杨氏方程，是T·Young在1805年提出的，它是润湿的基本方程。

若 θ 角是润版液和印版空白部分的平衡接触角， γ_{SG} 是印版空白部分的表面自由能， γ_{LG} 是润版液的表面张力， γ_{SL} 是润版液和油墨的界面张力。利用杨氏方程可以定性判断润版液对印版空白的润湿情况。

当 $\theta > 90^\circ$ ， $\cos \theta < 0$ 时，则 $\gamma_{SG} - \gamma_{LS} < 0$ ， $\gamma_{SG} < \gamma_{LS}$ 。若用S-L界面取代S-G界面，将引起界面能的增加，这个过程是非自发过程，不能自动进行，印版的空白部分不能被润版液润湿。

当 $\theta < 90^\circ$ ， $\cos \theta > 0$ 时，则 $\gamma_{SG} - \gamma_{LS} > 0$ ， $\gamma_{SG} > \gamma_{LS}$ ，若用S-L界面取代S-G界面，将引起界面能的减少，这个过程是自发过程，能自动进行，润版液能润湿印版的空白部分。

当 γ_{SG} 继续增大， θ 就会越来越小，当 γ_{SG} 大到足以使 $\theta < 0$ 时（ θ 值指按照3—1式计算出来的值），三个张力就失去了平衡，润版液在印版空白部分的表面上完全铺展。

杨氏方程对润版液润湿印版空白部分表面的情况，可以很直观地进行定性分析。但杨氏方程适用范围是 $\theta \geq 0$ ，当 $\theta < 0$ 时，图3—6中的三个张力就失去了平衡，杨氏方程也就不再适用了。

(2) 铺展系数：

润湿过程一般分为沾湿、浸湿和铺展三类。润版液润湿印版的空白部分属于铺展。

润版液在印版空白表面的铺展，实质上是用S-L界面取代S-G界面的同时，液体表面也同时扩展的过程。当铺展面积为单位值时，则有如下关系：

$$\gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) = -\Delta G$$

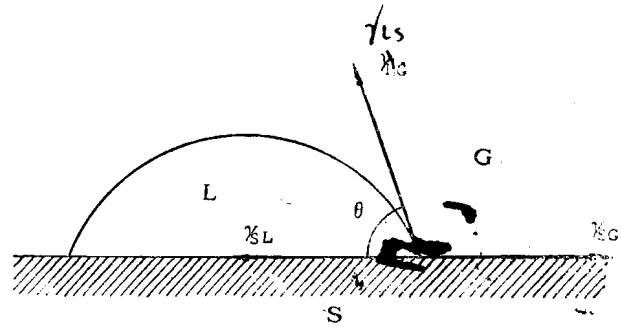


图3—6 界面张力和接触角的关系

$-\Delta G$ 表示，在恒温恒压下，液体从a铺展到b时（图3—7），整个体系表面能的降低值，若令：

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) = -\Delta G \quad (3-2)$$

则在恒温恒压下， $S \geq 0$ 时，润版液可以在固体表面上自动铺展，连续地取代印版空白表面的气体，只要供液量充足，润版液将自动地铺满空白部分的表面，（3—2）式中的S叫铺展系数。

将杨氏润湿方程应用于（3—2）式中，则得

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) - \gamma_{LG}$$

$$S = \gamma_{LG} \cos\theta - \gamma_{LG} = \gamma_{LG} (\cos\theta - 1) \quad (3-3)$$

由（3—3）式得到润版液在印版空白表面上铺展的条件是

$$S = \gamma_{LG} (\cos\theta - 1) \geq 0 \quad (3-4)$$

润版液的表面张力 γ_{LG} ，润版液和印版空白表面的接触角 θ 可以按第二章所讲述的方法测定，求出 γ_{LG} 、 θ 值后，代入（3—4）式中，计算铺展系数S。若 $S \geq 0$ 时，则润版液能在印版空白表面上铺展， $S < 0$ 时，则润版液不能在印版空白表面上铺展，S值越大，润版液的润湿性能越好。

第二节 表面活性剂对润版液表面张力的降低

印刷的实质是油墨向纸张上的转移。胶印印刷由于有润版液的参加，使油墨的转移变得复杂化。表面上看起来，印版上的水膜比墨膜薄，但实际上，润版液会随着温度的升高而蒸发，和油墨发生轻微的乳化，随同油墨一起转移到纸张表面；在压印过程中，润版液还会通过橡皮布沾附到纸张上。因此，胶印印刷中，水量的消耗远远大于墨量的消耗，水量的控制比墨量的控制困难得多。到目前为止，还没有行之有效的控制方法。一般，供水量的原则是以印版的空白部分不挂墨污为准，尽可能地减少印版的供水量。

从公式 $S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$ 中看出，润版液的表面张力 γ_{LG} 愈小，S将愈大，润版液的铺展性能也就愈好。纯水的表面张力比较高，准确的测量值是72.75dyne/cm，要降低水的表面张力，需要加入某种表面活性剂。

1. 表面活性与表面活性剂

在长期的生产实践中人们发现，某些物质的水溶液，在浓度很低时，就能降低溶剂的表面张力以及与其它液体之间的界面张力，使固体和液体之间的润湿性能、乳化性能得到改善。肥皂（脂肪酸钠盐），合成洗衣粉（十二烷基苯磺酸钠盐），就是这类物质的代表。还有一类物质，如胶印润版液中使用的乙醇，异丙醇，以及其它一些低级醇类、低级羧酸（指含碳原子较少的醇或羧酸），加入水中以后，也能使水的表面张力降低，但是降低的程度不如肥皂和合成洗衣粉等物质。除此以外，无机盐类，无机酸、碱，如 H_3PO_4 ， $NaNO_3$ ，

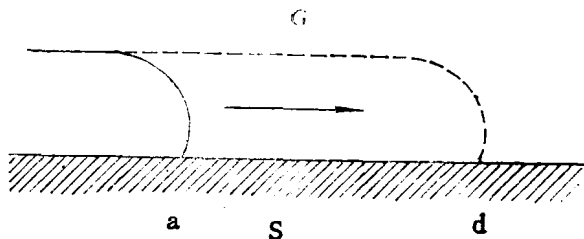


图3—7 润版液的铺展

$K_2Cr_2O_7$ 等物质, 加入水中以后, 在浓度很稀时, 对水的表面张力几乎没有影响, 有的物质反而使水的表面张力略有上升。

如果把各类物质水溶液的表面张力, 与物质浓度之间的关系归纳成图 3—8 所示的三种类型。第一种物质的 γ -C 曲线如图 3—8 的 A, 溶液的表面张力在物质浓度上升时, 几乎没有变化, 或略有增加, 这类物质包括无机盐及无机酸、碱。第二类物质的 γ -C 曲线为图 3—8 中的 B, 溶液的表面张力随物质浓度的上升而逐渐下降, 如短碳链的醇类, 短碳链的羧酸类等。

第三类物质的 γ -C 曲线为图 3—8 中的 C, 溶液的表面张力随着物质浓度的升高, 先是迅速下降, 当浓度增至某一值时 (此时的浓度仍然很低), 溶液表面张力下降的速度骤然减慢, 物质浓度若再增加, 溶液的表面张力几乎不变。以油酸钠为例, 当水中的油酸钠浓度为 0.1% (约 0.033M) 时, 水的表面张力就自 72dyne/cm 降到 25dyne/cm。

在胶体化学中, 把能使溶剂表面张力下降的性质称为表面活性, 把能降低溶剂表面张力的物质称为表面活性物质。对水溶剂来说, 第一类物质是非表面活性物质或表面惰性物质。第二类、第三类物质都是表面活性物质。而具有 C 型曲线的表面活性物质叫做表面活性剂。

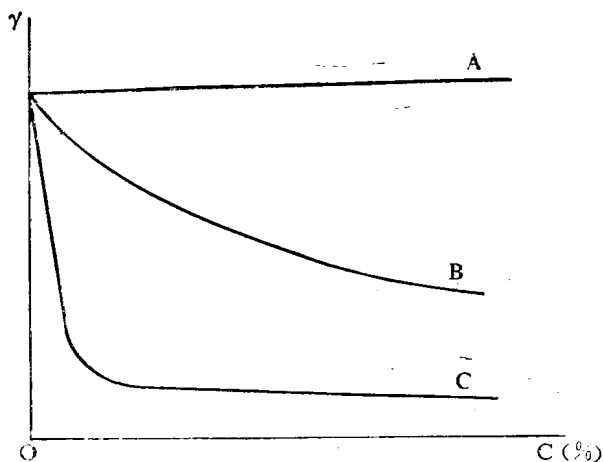


图 3—8 各类物质水溶液的表面张力

2. 表面活性剂的分子结构及分类

表面活性剂是一种“双亲”分子。由非极性的、亲油(疏水)的碳氢链部分和极性的、亲水(疏油)的基团共同构成。多数情况下, 这两部分分别处于分子的“两端”, 形成不对称结构。(图3—9)。

从化学结构上看, 各种表面活性剂亲油基团的差别主要表现在碳链长度的变化一般碳链的碳原子在八个以上, 而结构上的变化较小。亲油基团主要包括直链, 支链烷基, 烷基苯基, 松香衍生物等。而亲水部分的原子团种类繁多, 结构变化也比亲油基团复杂, 亲水基团主要包括 $-SO_4^-Na^+$, $-SO_3^-Na^+$,

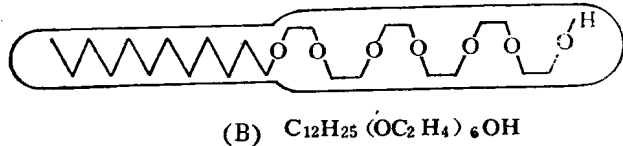
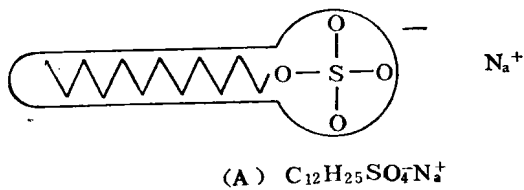
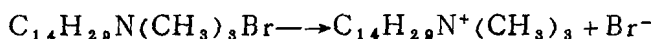


图 3—9 两亲分子示意

$-COO^-Na^+$, $-NR_3^+X^-$, $-OH^-$, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ 等。可见, 表面活性剂性质上的不同, 取决于亲水基团的结构。因此, 对表面活性剂的分类, 依据亲水基团是否在水

中发生电离，以及电离出的离子类型，分为阳离子表面活性剂，阴离子表面活性剂，两性表面活性剂，非离子表面活性剂四大类。

阳离子表面活性剂，在水中电离，表面活性基团带正电：

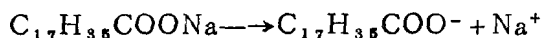


(十四烷基三甲溴化铵)

阳离子表面活性剂，绝大部分是含氮的化合物，即有机胺的衍生物，常用的阳离子表面活性剂为季胺盐， NH_4^+ 中的四个氢原子被四个有机基团取代，成为 $R_1R_2N^+R_3R_4$ ，这种带电的含氮离子叫季胺离子，四个有机基团中只有一个或两个是长碳链。

阳离子表面活性剂极易吸附在水介质中的固体表面，常被用作浮选剂。

阴离子表面活性剂，在水中电离，表面活性基带负电：



(硬脂酸钠)

肥皂，洗衣粉，油墨连结料中植物油的主要成份等，都属于阴离子表面活性剂。常被用作洗涤剂，润湿剂，乳化剂等。

两性表面活性剂，分子结构和蛋白质中的氨基酸相似，分子中同时存在着酸性基和碱性基。在酸性溶液中电离，表面活性基带正电；在碱性溶液中电离，表面活性基带负电；在中性溶液中不电离不带电，具有防金属腐蚀和抗表面静电的作用。由于它的表面活性不受溶液酸、碱性的影响，可以考虑应用于润版液之中。

非离子表面活性剂，在水溶液中不电离。亲水基主要是由一定数量的含氧基团构成。常见的有聚氧乙烯基 $-(C_2H_4O)_n$ ，羟基 $-OH$ 等。由于在溶液中不是离子状态，所以稳定性高，不受强电解质，无机盐类存在的影响，也不受酸、碱的影响。将非离子表面活性剂加入润版液中以后，不会和润版液中的其他电解质发生化学反应，产生沉淀。因此，选用非离子表面活性剂，降低润版液的表面张力最为合适。目前，在润版液中使用的2080（聚氧乙烯聚氧丙烯醚），6501（烷基醇酰胺）都是非离子表面活性剂。

3. 表面活性剂的HLB值

表面活性剂的种类很多，分别有乳化、润湿、分散、去污等作用。如何从众多的非离子表面活性剂中，选择具有润湿作用，能显著提高润版液润湿性能的活性剂物质，目前，比较可行的是利用Griffin提出的HLB值的方法。

HLB值也叫亲憎平衡值。是衡量表面活性剂分子亲水基团和亲油基团关系的指标。例如， $C_{16}H_{33}OSO_3H$ 中的 $-OSO_3H$ 基团的亲水性能够对抗 $C_{16}H_{33}-$ 基团的亲油性，亲水性和亲油性相平衡。而 $C_{16}H_{33}OH$ 中， $-OH$ 基团的亲水性不足以对抗 $C_{16}H_{33}-$ 的亲油性，故 $C_{16}H_{33}OH$ 表现出较好的亲油性。

为了制定HLB值，选择某一个亲油性强的表面活性剂和某一个亲水性强的表面活性剂做为标准，规定以一定的数值。一般规定亲油性强的油酸的HLB值为1，亲水性强的油酸钠的HLB值为18。这样，表面活性剂的HLB值就可以用1—18之间的数字来表示。HLB值越小，表面活性剂的亲油性越强，亲水性越弱。表3—1列出了表面活性剂HLB值的范围和用途，用它判断某种表面活性剂的用途。

许多较重要的非离子表面活性剂的HLB值，从有关的手册中均可查到。有时为了迅速确定某种非离子表面活性剂的HLB值，可以参照表3—1和表3—2，采用溶度实验法求得。此外，用重量百分数算法也能求得。

表面活性剂的HLB值范围及用途

表3—1

HLB值范围	应 用
3—6	W/O乳化剂
7—9	润 湿 剂
8—18	O/W乳化剂
13—15	洗 涤 剂
15—18	加 溶 剂

表面活性剂的HLB值与水的溶解性

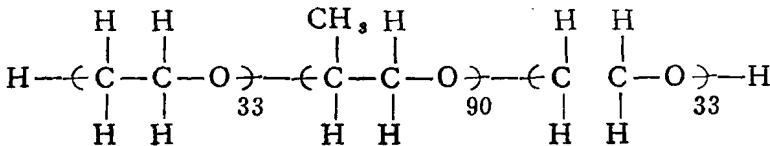
表3—2

加入水中后的性质	HLB范 围
不分散	1—4
分散性不好	3—6
激烈振荡后成乳色分散体	6—8
稳定乳色分散体	8—10
半透明到透明分散体	10—13
透明溶液	13以上

重量百分数法，采用下列公式计算非离子表面活性剂的HLB值：

$$\text{HLB值} = \frac{\text{亲水基重量}}{\text{亲水基重量} + \text{亲油基重量}} \times 20$$

非离子表面活性剂2080的分子结构式为：



用重量百分数法求得的HLB值为7.15，是很好的润湿剂，被用于润版液中。

4、表面活性剂降低溶液表面张力的机理

在水中加入少量的表面活性剂，水的表面张力就会显著下降。这是因为表面活性剂的分子总是由亲水的极性基团和亲油的非极性基团构成。当它溶于水中以后，根据极性相似相溶的化学原理，活性剂分子的极性端倾向于留在水中，而非极性端倾向于翘出水面，或朝向非极性的有机溶剂中。每一个表面活性剂的分子都有这种倾向，这就必然造成多数表面活性剂的分子倾向于分布在溶液的表面（或界面）上。所以，溶液表面张力下降的程度，取决于溶液表面（或界面）吸附的表面活性剂的量，即取决于表面活性剂在表面层的浓度。

表面张力随表面活性剂在表面层的浓度变化规律，可以用吉布斯（Gibbs）吸附方程式来表述：

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dC}$$

式中：Γ——表面层吸附的表面活性剂的量（mol/cm²）

C——溶液的克分子浓度(M)

R——气体通用常数

T——绝对温度

$\frac{d\gamma}{dC}$ ——表面张力 γ 随溶液浓度 C 的变化率

应用吉布斯吸附方程，计算出各浓度下的吸附量，可以绘制出等温状态下，表面活性剂吸附量对浓度的曲线（图3—10所示）。

从曲线上可以看出，在溶液浓度不高的情况下， Γ 与C成正比， $\frac{d\gamma}{dC}$ 近似于一个常数。随着溶液浓度的增大，吸附量迅速增加，当溶液浓度增加到一定值时，吸附量增加甚少，最后达到一个极限 Γ_{∞} ，曲线也渐变成一条水平曲线， $\frac{d\gamma}{dC} \rightarrow 0$ 。

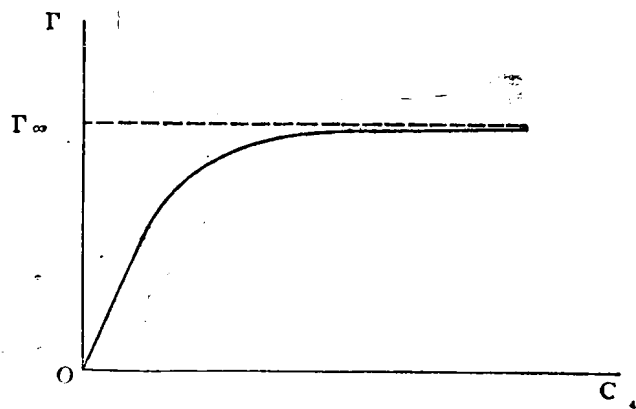


图3—10 Γ -C曲线

应用 Γ -C曲线，还可以分析溶液表面膜的状态。

表面活性剂分子倾向于分布在溶液的表面上，并以非极性的碳氢链端突出水面，极性端留在水中，而做定向排列，形成表面膜。

此时的表面已不再是原来纯水的表面，而是掺有亲油的碳氢化合物分子的表面，由于极性与非极性分子之间相互排斥，水溶液的表面张力便下降了。当溶液浓度较低时，溶液表面的表面活性剂分子较少，分子就采取平卧方式（图3-11-A），碳氢链与液面平行，表面膜分子密度小。随着溶液浓度的增加，表面张力呈直线降低，为 Γ -C曲线的直线部分。当溶液的浓度继续增大时，溶液表面的表面活性剂分子数目也随之增多，分子的自由运动受到限制，相互产生作用力，分子的碳氢链不能再处于平

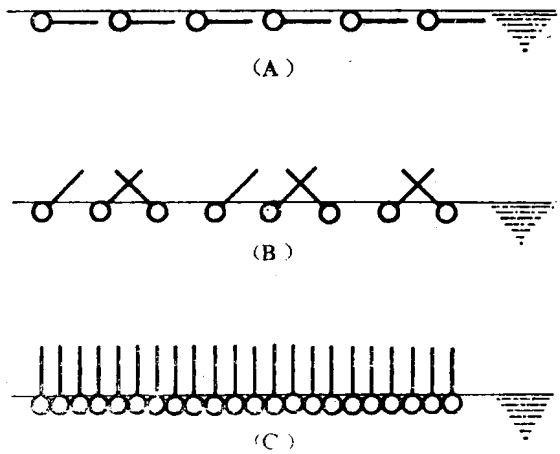


图3—11 表面活性剂分子在表面上的状态

卧状态，而变成了斜向竖立状态（图3-11-B），此时，表面张力的降低不再与溶液浓度成直线关系，为 Γ -C曲线的直线向平行线过渡的曲线部分。如果再增加浓度，溶液表面则完全由表面活性剂分子组成，成为密集的表面活性剂单分子层。每一个分子的碳氢链都成直立状态，垂直于液面（图3-11-C）。表面膜的浓度已达饱和，完全变成了碳氢分子的表面。这种情况下，再增加溶液的浓度，单分子层中已没有表面活性剂分子的可容之地，表面活性剂分子间只好聚集成胶团，表面张力也不可能再下降，达到了极限值，为 Γ -C曲线中的水平线部分。

5. 表面活性剂在润版液中的浓度

大量的实验结果表明：表面活性剂溶于水以后，溶液的表面张力在低浓度时随溶液浓度的增加而急骤下降，下降到一定程度后，便下降的很慢或不再下降（图3-12-A），把图3-12-A中

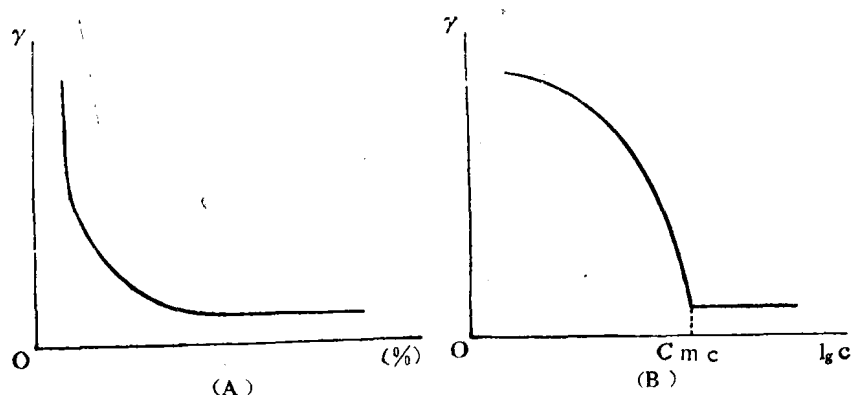


图 3—12 非离子表面活性剂浓度与溶液的表面张力

的横坐标定为 $\lg c$ ，以 r 对 $\lg c$ 作图，得到图 3-12-B 所示的 r - $\lg c$ 曲线。当 $\lg c$ 达到某一值时，表面张力达到最小值。图 3-12-B 中的 E 点是溶液表面张力的转折点，E 点以后，溶液表面张力随 $\lg c$ 的变化很小

或不变。继续增加表面活性剂的浓度，活性剂分子的碳氢链端朝向溶液内部，亲水极性端朝向溶液外，以保持最稳定的状态，相互缔合形成胶团，如图 3—13 所示。溶液开始出现胶团时的浓度叫做胶团临界浓度，用 cmc 表示，溶液浓度达到胶团临界浓度时，溶液的表面张力恰也达到极限值。图 3-12-B 中，表面张力变化的转折点所对应的浓度 C 值（不是 $\lg c$ ）为胶团临界浓度 cmc 。表面活性剂的 cmc 越小，表面活性越好，即用很少的量就可以显著降低溶液的表面张力。

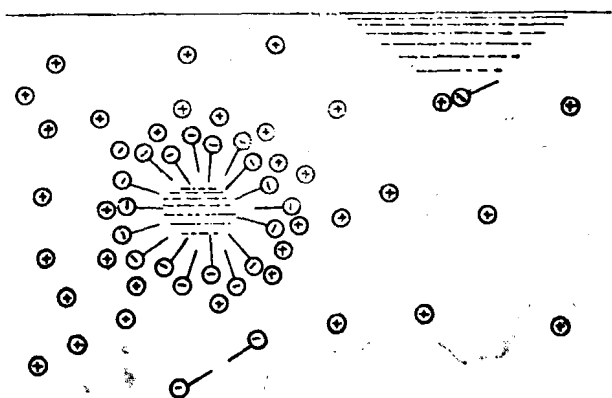
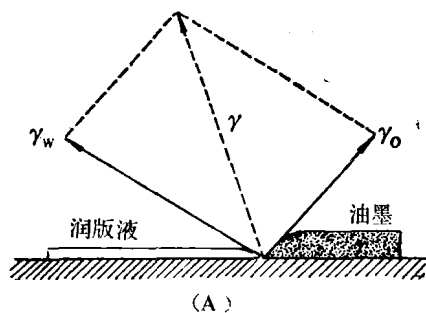
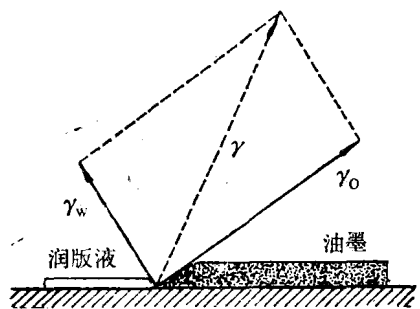


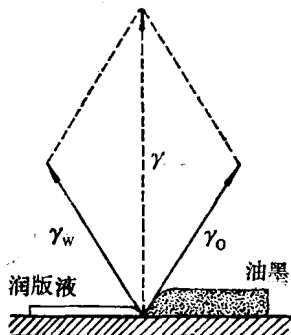
图 3—13 胶团结构图



(A)



(B)



(C)

图 3—14 胶印的静态水墨平衡

图 3—14 是静态的胶印水墨平衡图。胶印印版的空白部分附着有润版液，图文部分附着有油墨。若油墨的表面张力 γ_o 小于润版液的表面张力 γ_w 时，在扩散压的作用下，油墨向润版液的方向（印版空白部分）浸润（图 3-14-A），使印刷品的网点、扩大，印版空白部分起脏。若润版液的表面张力 γ_w 小于油墨的表面张力 γ_o 时，在扩散压的作用下，润版液向油墨的方向（印版图文部分）浸润（图 3-14-B），使印刷品的小网点、细线条消失。只有当

润版液的表面张力和油墨的表面张力相等时，界面上的扩散压为零，润版液与油墨在界面上保持相对平衡，互不浸润（图3-14-C），印刷效果才较为理想。胶印油墨的表面张力约为30dyne/cm—36dyne/cm，那么润版液的表面张力也应降低到30dyne/cm—36dyne/cm。

胶印的水墨平衡是在动态下实现的，润版液的表面张力应略高于30dyne/cm—36dyne/cm，经验表明，润版液的表面张力在35dyne/cm—42dyne/cm为好。因此表面活性剂在润版液中的浓度，应为使润版液表面张力达到35dyne/cm—42dyne/cm时所对应的浓度，如果这个浓度正好是表面活性剂的胶团临界浓度，那就更理想了，能得到表面张力稳定的润版液。

第三节 润版液的种类

在水中加入各种化学组分，配制成浓度较高的原液，使用时，加水稀释成润版液。润版液是胶印印刷中不可缺少的材料。它的主要功能就是润湿印版的空白部分，在空白部分和油墨之间建立起一道屏障，使油墨不粘污印版的空白部分。

胶印使用的印版不同，因而润版液的组成也不同，对印版的润湿效果也各有差异。即便是使用同种印版的厂家，因为印刷中使用的胶印机机型，油墨纸张的种类，印版版材的品质以及印刷厂所在地区的气候条件的不同，其润版液的配方也有差别，但其主要成份基本相同。

目前，润版液大致可分为普通润版液、酒精润版液、非离子表面活性剂润版液三大类。

1. 普通润版液

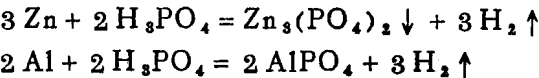
普通润版液是一种很早就开始使用的，至今仍然被使用的润版液，配方很多，表3—3列出了几种典型的配方以便分析各个组分的作用。

普通润版液的配方

表 3—3

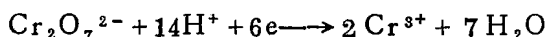
序 号 成 分	一	二	三	四
磷酸 (H ₃ PO ₄)	50CC	3 CC	200CC	25CC
硝酸铵 (NH ₄ NO ₃)	150克			250克
磷酸二氢铵 (NH ₄ H ₂ PO ₄)	70克		150克	200克
重铬酸铵 [(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇]	10克		300克	
桃 胶	200CC (4—8 Be°)			
水	3000CC	1000CC	3000CC	3000CC

平凹版的空白部分，覆盖有一层亲水性的磷酸锌〔Zn₃(PO₄)₂〕，PS版的空白部分覆盖有一层亲水性的氧化铝 (Al₂O₃)，润版液依赖亲水层在印版表面进行润湿和铺展。在印刷过程中，随着着水辊、着墨辊、橡皮滚筒对印版的挤压，摩擦、亲水层会被磨损，如果不及及时地增补，则版面空白部分的润湿性将遭到破坏，润版液中加入的磷酸，使版面重新生成磷酸锌或磷酸铝以保持印版的润湿性能。



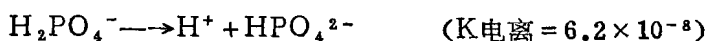
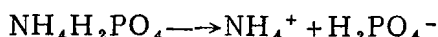
磷酸属于中强酸，还具有清除版面油污的作用。

磷酸和金属版材锌、铝发生化学反应时，有氢气生成，这些微小的氢气泡会被版面空白部分吸附，并逐渐汇聚成较大的气泡，如果不及时清除，便会影响润版液对版面的润湿。润版液中加入的重铬酸铵是一种强氧化剂，磷酸和锌或铝反应释放出的氢原子还没有结合成为氢气时，就被氧化成水，消除了印版上的氢气泡。

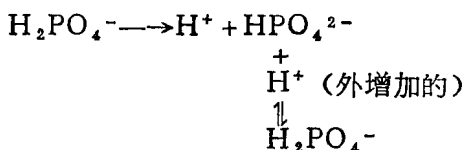


重铬酸铵的还原产物 Cr^{3+} ，可以在版面上生成一层致密坚硬的三氧化二铬(Cr_2O_3)保护膜，提高了印版抗机械磨损的能力。但是重铬酸铵显淡橙色，往往使印张的空白部分带有淡黄色，同时重铬酸铵的毒性很大，所以可以用硝酸铵或硝酸取代。硝酸铵、硝酸均为氧化剂，加入润版液中与重铬酸铵的作用相同，利用 NO_3^- 的氧化性不仅破坏了氢气的生成，并解决了印张泛黄的问题。

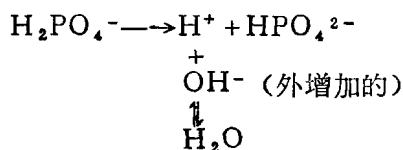
磷酸和金属版材锌、铝进行化学反应生成的磷酸锌、磷酸铝，对酸、碱的耐受能力很差，润版液需要保持一定的酸度。润版液中加入磷酸二氢铵，用它和磷酸构成缓冲溶液，以控制润版液的酸度值。磷酸二氢铵在水中的电离方程是：



H_2PO_4^- 的电离常数远比 HPO_4^{2-} 的电离常数大， H_2PO_4^- 电离出的 H^+ 由于同离子效应对 HPO_4^{2-} 的电离有明显的抑制作用，所以磷酸二氢铵在润版液中主要电离出 H^+ ， NH_4^+ ， H_2PO_4^- ， HPO_4^{2-} 。 H^+ 使润版液显酸性，当润版液里的氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 增大时， H^+ 和润版液中的 HPO_4^{2-} 结合，生成 H_2PO_4^- ，电离平衡向左移动：



当润版液的氢氧根离子浓度 $[\text{OH}^-]$ 增大时， OH^- 便和润版液中的 H^+ 结合，生成难电离的 H_2O 分子，使 H^+ 减少，电离平衡向右移动， H_2PO_4^- 又离解出 H^+ ，从而补充了溶液中氢离子的浓度。



印刷过程中，润版液因 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的电离平衡的移动，使 $[\text{H}^+]$ 保持恒定值，润版液的酸度也就稳定了。

桃胶（即阿拉伯胶）是一种亲水性的可逆胶体，不仅对印版的空白部分有保护作用，而且改善了润版液对印版的润湿性。CMC是合成亲水性胶体羧基甲基纤维素的缩写，润版液中一般采用羧基甲基纤维素钠，性质和桃胶相似，不感脂性比桃胶强，不腐败变质。作为印