

676

P 81

676.42.2

Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С.М.КИРОВА

На правах рукописи

ГОЩИНА Зинаида Алексеевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ
НА СВЕТОТЕХНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ
ДИАЗОТИШНОЙ КАЛЬКИ

Специальность 05.423 - Химия и технология древесины,
целлюлозы и бумаги (05.21.03)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

г.Москва- 1974

Работа выполнена в Центральном научно-исследовательском институте бумаги

Научный руководитель-
кандидат химических наук

М.С.Федотова

Официальные оппоненты:

доктор технических наук
кандидат технических наук, доцент

Н.П.Зотова-Спановская
В.Л.Колесников

Ведущее предприятие: Московская фирма технических бумаг
"Союз"

Автореферат разослан " 10 " апреля 1975 г.

Защита диссертации состоится " 14 " мая 1975 г.

в 10 час. на заседании Ученого Совета Белорусского технологического института им.С.М.Кирова, г.Минск, 220630, ул. Свердлова, дом 13 а, корпус 4, ауд. 220.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь,
кандидат технических наук



Е.А.Грушевская



В современных условиях высоких темпов прогресса в науке, промышленности и строительстве весьма важное значение приобретают проектно-конструкторские работы и средства воспроизведения документов. В связи с этим сокращение сроков выдачи технической документации и увеличение сроков ее службы имеют большое народнохозяйственное значение.

О значимости и важности этих работ свидетельствует Постановление Совета Министров СССР от 23 мая 1969 г. № 377 "О мерах по дальнейшему расширению производства средств оргтехники".

Диазотипный способ копирования является широко распространенным процессом воспроизведения различной документации. Экономическое значение диазотипного метода велико, так как он позволяет отказаться от применения солей серебра для получения позитивных материалов. Особым преимуществом метода является простота обработки полученного изображения, проявление которого является одновременно его фиксированием и может быть проведено сухим способом. При этом, ввиду растворимости в воде кристаллической структуры диазосоединений, во многих случаях удается получить практически беззернистое изображение.

Диазотипная калька занимает особое место среди диазоматериалов, так как она является своеобразной формой, передающей изображение на диазобумагу.

Несмотря на кажущуюся простоту метода, получение диазотипной светочувствительной кальки на практике сопряжено с решением ряда серьезных технических задач. Светочувствительный слой представляет собой сложную физико-химическую систему и содержит кроме диазосоединения и азосоставляющей большое количество веществ, влияющих на сохранность слоя и его светотехнические характеристики.

Из многочисленных проблем, возникающих при изготовлении диазотипных материалов главными являются: получение бумаги-основы с оптимальными оптическими и абсорбционными свойствами, разработка методов оценки ее свойств, создание новых более совершенных рецептур светочувствительных слоев, стабилизация светотехнических свойств диазокальки в условиях одновременного действия тепла, влаги и кислорода воздуха.

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию

3749 ар

влияния некоторых факторов на изменение светотехнических характеристик диазотипной кальки с целью установления закономерностей и изыскания новых оптимальных процессов ее производства.

В связи с тем, что впитывающая способность бумаги-основы является одним из основных и малоизученных показателей, определяющих светотехнические характеристики диазокальки, представляет практический и теоретический интерес изучение абсорбционных процессов, происходящих на границе раздела бумага - жидкость - воздух.

Важным фактором, обуславливающим качество диазокальки, является также светочувствительный слой, свойства которого определяются диазосоединениями, азосоставляющими, стабилизаторами, пластификаторами и антиоксидантами. Ввиду многокомпонентности системы светочувствительного диазотипного слоя заслуживает внимание задача разработки с помощью математических методов планирования эксперимента оптимального состава светочувствительного слоя диазокальки.

Повышенная температура и ультрафиолетовое облучение являются основными факторами, действующими на диазокальку при экспонировании и проявлении в светокопировальных аппаратах, как в процессе получения первичной копии, так и при неоднократном изготовлении с нее вторичных.

Несмотря на то, что исследованиям в области старения бумаги посвящено много работ, вопросы старения бумаги с диазотипным светочувствительным слоем в процессе термического воздействия и естественного хранения остаются нерешенными. Поэтому, одной из задач настоящего исследования явилось изучение факторов, влияющих на процесс старения диазокальки и ее основы.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований была использована бумага-основа для диазокальки марок А и Б (ГОСТ II520-65) промышленного изготовления со следующими основными показателями (соответственно для марки А и Б); масса 1 м^2 , г - 60,5 и 54,5; объемная масса г/см^3 - 0,97 и 0,93; степень проклейки, мм - 2,0 и 2,0; гладкость по лицевой стороне, сек - II0 и II2; светопрозрачность, % - 40 и 37; pH водной вытяжки - 5,0 и 4,5; сопротивление излому в поперечном направлении - 600 и 190 двойных пере-

гибов; состав по волокну - 100% хлопковой полумассы и 100% беле-
ленной сульфитной целлюлозы.

При разработке рецептур светочувствительного слоя для
двухкомпонентной диазокальки использовали следующие соедине-
ния: отечественного производства - диазосоединение: 4-морфо-
линобензолдиазоний в виде хлорцинковой соли (содержание основ-
ного вещества - 89,1%); азосоставляющая - монометилловый эфир
резорцина (содержание основного вещества - 98%) и производст-
ва фирмы "Rohner" (Швейцария) диазосоединение: 4-пирролидино-
3-метилбензолдиазоний в виде хлорцинковой соли (содержание ос-
новного вещества - 96,0%) и азосоставляющая *N,N*- диацетоацет-
этилендиамид (содержание основного вещества - 99,0%). Выбор
диазосоединения швейцарской фирмы "Rohner" обусловлен его вы-
сокой спектральной чувствительностью, что определяется введе-
нием в молекулу диазосоединения более сильных электрофильных
заместителей к исключительно сильной электронофильной диазо-
группе. (Скорость светокопирования на "Ricom -555" -1,3 м/мин).
Кроме диазосоединений и азосоставляющих в состав светочувстви-
тельного раствора вводили в качестве антиоксиданта - тиомоче-
вину (ГОСТ 6344-52), пластификаторов - ксилитан или глицерин
(ГОСТ 6824-54), рН среды обеспечивали введением лимонной
(ГОСТ 3652-59) и винной кислот (ГОСТ 5817-69).

Нанесение светочувствительных покрытий проводили на специ-
ально сконструированной лабораторной поливочной машине с алек-
трической сушилкой автоматического регулирования - скорость
машины 3-6 м/мин, ширина рулона бумаги - 280 мм.

Физико-химические свойства светочувствительных растворов
и воды оценивали по определению поверхностного натяжения на
тензиометре Дю-Нуи ГОСТ 10564-63, кинематической вязкости на
капиллярном вискозиметре ВЖ-1 ГОСТ 10023-62, краевого угла
смачивания на границе 3-х фаз: бумага-светочувствительный рас-
твор или вода - воздух измерением капли жидкости объемом 0,03мл
с помощью измерительного микроскопа МИР-2.

Измерение впитывающей способности проводили на аппарате
"ОС" ГОСТ 12605-67 (типа Кобба) при продолжительности смачива-
ния - 5, 10, 15 и 20 сек.

При оценке свойств бумаги-основы физико-механические, оп-
тические и химические свойства определяли по стандартным мето-
дикам.

Светотехнические показатели диазокальки определяли по ГОСТ 782I-65. Скорость светокопирования измеряли на светокопировальном аппарате "Рисору -555", мощность ртутно-кварцевой лампы 800 в, давление 2 атм. Контраст изображения определялся по выведенной в настоящей работе формуле: $E = \frac{\Phi}{L} - I$, где E - контраст, Φ - светопроницаемость фона, L - светопроницаемость линий.

При разработке оптимальных составов светочувствительных растворов исследование проводили с применением современных математических методов планирования - дробной реплики, кругого восхождения и ротatableльного планирования II-го порядка. Обработку результатов эксперимента проводили на электронно-вычислительной машине "Наири-2".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование влияния впитывающей способности бумаги-основы на светотехнические характеристики светочувствительной диазотипной кальки

I. Разработка методики определения поверхностной впитываемости бумаги-основы

Установление закономерностей, происходящих при взаимодействии межмолекулярных сил на границе раздела: бумага - светочувствительный раствор - воздух является частью решения проблемы получения оптимальных абсорбционных свойств основы, обеспечивающих высокие светотехнические показатели диазокальки.

Задачей исследований на данном этапе являлось изучение физико-химических свойств светочувствительных растворов с целью разработки методики определения поверхностной впитываемости бумаги-основы диазокальки и выявления факторов, влияющих на ее абсорбционную способность. Представленные на рис. I данные по изменению впитываемости образцов основы-диазокальки промышленного изготовления в зависимости от вида раствора и продолжительности смачивания показывают, что при повышении времени смачивания бумаги впитываемость воды и светочувствительного раствора увеличивается с разной скоростью. Причем, увеличение впитываемости светочувствительного раствора значительно больше впитываемости воды. Повышенная впитываемость светочувствительного раствора нежелательна, так как в результате капиллярного про-

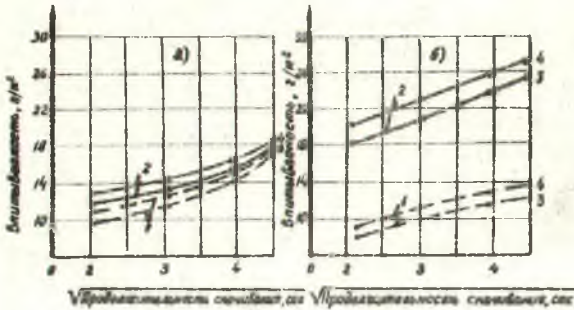


Рис. I. Зависимость поверхностной впитываемости основы-диазокальки от вида раствора и продолжительности смачивания:

- а) бумага-основа марки А (поверхностная проклейка);
- б) бумага-основа марки Б (проклейка в массе);
- 1 - дистиллированная вода;
- 2 - светочувствительный раствор;
- 3 - первая сторона образца;
- 4 - вторая сторона образца

никновения и различной адсорбции компонентов диазотипного светочувствительного слоя образуется неравномерное покрытие, которое снижает светотехнические показатели диазокальки. Впитываемость светочувствительного раствора, как показали наши исследования, линейно связана со скоростью светокопирования. Коэффициент корреляции $r = -0,94$. Впитываемость же по воде не коррелирует с впитываемостью по светочувствительному раствору (коэффициент корреляции $r =$ от 0,02 до 0,3). Для установления причин обнаруженного явления было проведено изучение влияния на впитываемость бумаги физико-химических свойств светочувствительных растворов. Известно, что проникновение жидкости в капилляры бумаги выражается уравнением:
$$\frac{dl}{dt} = \frac{r \cdot g \cdot \cos \theta}{4\eta}$$

где: l - глубина проникновения, см; t - время проникновения, сек; $\frac{dl}{dt}$ - скорость проникновения, см/сек; r - радиус капилляров, см; σ - поверхностное натяжение, дин/см; θ - краевой угол смачивания на границе 3-х фаз: жидкость, воздух, бумага, град.; η - вязкость жидкости, пуаз.

Интерес представляет знание для светочувствительных растворов таких характеристик, как поверхностное натяжение, вязкость, косинус краевого угла смачивания. Одновременно, исследуемые растворы оценивали по плотности, pH и их впитываемости в бумагу-основу марки Б.

Проведенное исследование (таблица I) позволило установить, что значительное влияние на впитываемость бумаги из физико-химических свойств растворов оказывает поверхностное натяжение (коэффициент корреляции $\chi = -0,93$). Влияние вязкости и pH раствора незначительно (коэффициенты корреляции $\chi = 0,53$ и $0,55$).

Полученные результаты по измерению краевого угла смачивания на границе 3-х фаз: жидкость, воздух, бумага хорошо согласуются с данными по впитываемости. Установлено, что бумага-основа диаэкокалки, обладающая оптимальной с технологической точки зрения впитываемостью светочувствительного раствора имеет краевой угол смачивания от 70 до 90°, с повышенной впитываемостью от 35 до 50°. Косинус краевого угла смачивания влияет на впитываемость (коэффициент корреляции 0,85). Таким образом, механизм проникновения светочувствительного раствора в бумагу имеет довольно сложный характер. Степень проникновения по равному закону от выше исследованных факторов. Очевидно, что существующий стандартный метод определения впитываемости по воде не пригоден для оценки этого свойства основы-диаэкокалки, так как не характеризует абсорбцию светочувствительного раствора, таким образом, из-за повышенного поверхностного натяжения дистиллированной воды.

При проведении исследований может быть рекомендован метод определения косинуса краевого угла смачивания. Выведены уравнения регрессии $y = 0,033x - 0,05$ (y - сек) и

Таблица I

Изменение впитываемости основы-диазокальки в зависимости от физико-химических свойств растворов

№ пп	Характеристика растворов	Впитываемость, г/м ²	Поверхностное натяжение, дин/см	рН раствора	Вязкость, сст	Плотность, г/см ³
1.	Дистиллированная вода	10,3	71,75	6,56	1,06	1,0
2.	Водный раствор монометилового эфира резорцина в ксилитане	16,5	54,0	6,27	1,17	1,06
3.	Светочувствительный раствор на основе 4-морфолинобензолдиазония и монометилового эфира резорцина	20,5	42,0	0,9	1,46	1,07
4.	Светочувствительный раствор на основе 4-морфолинобензолдиазония и резорцина	17,0	54,6	1,12	1,50	1,06
5.	Раствор лимонной кислоты (9 г) в 100 мл воды	10,1	71,75	1,76	1,25	1,01
6.	Раствор глицерина (5 г) и тиомочевины (4 г) в 100 мл воды	10,4	71,75	4,86	1,16	1,01
7.	Светочувствительный раствор на основе 4-диметилбензолдиазония и резорцина	18,0	52,5	2,0	1,88	1,089
8.	Светочувствительный раствор на основе 4-диметилбензолдиазония и ацетоацетанилида (швейцарские химикаты фирмы "Rothen")	19,0	57,75	1,78	1,35	1,056
9.	Светочувствительный раствор на основе 4-диметиламинобензолдиазония и N-ацетоацетэтилендиамида (швейцарские химикаты фирмы "Rothen")	17,0	59,25	1,3	1,28	1,043

X - впитываемость, $г/мг^2$) дает возможность делать пересчет на впитываемость. Однако, для промышленных испытаний применение этого метода затруднено.

Поэтому были проведены исследования по разработке методики определения поверхностной впитываемости основы-диазокальки.

При разработке методики применяли смачиватель ОП-10, выпускаемый в промышленных масштабах по ГОСТ 8433-57. Выбор смачивателя обусловлен тем, что ОП-10 хорошо адсорбирующееся поверхностно-активное вещество, понижающее поверхностное натяжение на границе твердое тело - жидкость. Исследовали концентрации в пределах от 0,001 до 1%. Установлено, что снижение поверхностного натяжения раствора происходит уже при добавлении ничтожно малого количества смачивателя. Отыскание концентрации проведено на основании построенной изотермы поверхностного натяжения и представленной на рис. 2. Концентрация 0,5% водного раствора ОП-10 ($\lg = -0,31$) обеспечивает получение поверхностного натяжения раствора, приближающегося к поверхностному натяжению светочувствительного раствора.

В отличие от смачивания индивидуальными жидкостями смачивание поверхности раствором поверхностно-активного вещества усложняется действием таких факторов, как диффузия и концентрация смачивателя в растворе. В процессе смачивания может происходить обеднение поверхности растворенным веществом и если оно не будет компенсироваться диффузией этого вещества из объема раствора и поверхностное натяжение не будет достигать своего нормального равновесного значения, то смачивание замедляется. При изучении диффузии 0,5% водного раствора смачивателя ОП-10 на различных стадия смачивания показано, что поверхностное натяжение раствора не изменяется после 15 циклов смачивания, для бумаги-основы-диазокальки марок А и Б.

Коэффициент корреляции между впитываемостью по светочувствительному раствору и 0,5% водному раствору смачивателя ОП-10, определенной на промышленных образцах основы составляет 0,86 и 0,71 (соответственно для марок А и Б).

Таким образом, установлено, что для определения поверхностной впитываемости основы диазокальки в дополнение к методике по ГОСТ 12605-67, следует использовать в качестве смачиваю-

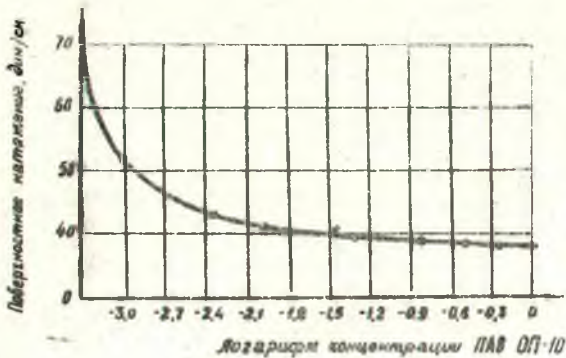


Рис.2. Изотерма поверхностного натяжения ПАВ-10 при температуре 21°C

щей жидкости 0,5% водный раствор смачивателя ОП-10. Температура раствора $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Уровень объема раствора в цилиндре доводится до задаваемой величины не реже, чем через 15 определений. Поверхностное натяжение растворов 38-42 дин/см. Определена точность методики - коэффициент вариации - 6,5 и 8,6%. Методика проверена при оценке качества при изготовлении основы в промышленных условиях и введена в новый стандарт на бумагу-основу для диазотипной светочувствительной кальки.

2. Влияние вида проклейки на поверхностную впитываемость основы и светотехнические показатели диазокальки

Полученный высокий коэффициент корреляции ($r = 0,85$) между косинусом краевого угла смачивания и впитывающей способностью указывает на зависимость последней не только от свойств растворов, но физико-химического состояния поверхности бумаги и прежде всего проклейки.

Проведенные исследования по нанесению на бумагу-основу из сульфитной белой целлюлозы предварительного покрытия, состоящего из 5% водного раствора поливинилового спирта (содержание ацетатных групп 20%, молек. вес по характеристической вязкости - 0,51) показывают, что сопротивление впитыванию светочувствительного раствора увеличивается. Из рис.3 следует, что положительное влияние поверхностной проклейки бумаги на изменение впитываемости светочувствительного раствора обнаруживается при нанесении проклеивающих веществ, как на клейном прессе, так и на поливочной машине.

При этом светотехнические показатели при нанесении светочувствительного слоя на основе 4-морфолинобензодиазония и монометилового эфира резорцина характеризуются следующими данными; скорость светокопирования --0,3 м/мин--проклейка в массе; 0,5м/мин--поверхностная на клееильном прессе; 0,60 м/мин--поверхностная проклейка на перерабатывающем оборудовании. Все эти образцы имеют высокий контраст изображения на чистом, белом фоне.

Благоприятное влияние поверхностной обработки основы на снижение впитываемости светочувствительного раствора объясняется, по-видимому, тем, что образующееся покрытие проклеивающих веществ меняет механизм проникновения жидкости в бумагу. В случае проклейки в массе имеет место межволоконное проникновение и внутриволоконная диффузия. При поверхностной обработке обменно-абсорбционные процессы происходят в тонком адсорбционном слое.

Следовательно, способ проклейки основы-диазокальки оказывает существенное влияние на впитываемость светочувствительного раствора. Поверхностная проклейка, осуществленная на клееильном прессе или на поливочной машине, в сравнении с проклейкой в массе приводит к снижению глубины проникновения светочувствительного раствора, что увеличивает скорость светокопирования и предохраняет компоненты светочувствительного слоя от взаимодействия с компонентами бумаги.

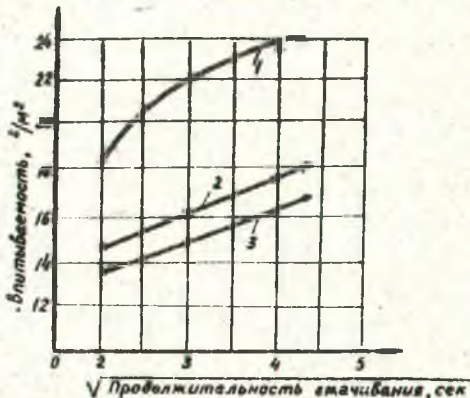


Рис.3. Сравнение эффективности способов проклейки основы для диазокальки из белой сульфитной целлюлозы:

- 1 - проклейка в массе;
- 2 - проклейка поверхностная, клееильный пресс;
- 3 - проклейка поверхностная, поливочная машина

Исследование свойств светочувствительного слоя двухкомпонентной диазотипной кальки

I. Разработка оптимального состава светочувствительного слоя на основе 4-морфолинобензолдiazония и монометилового эфира резорцина; 4-пирролидино-3-метилбензолдiazония и *N,N*-диацетоацет-этилендиамида

Целью данной части работы являлось изучение влияния многокомпонентной системы светочувствительного слоя на светотехнические показатели диазотипной кальки. В качестве основы использовалась бумага марки А из хлопковой полумассы, имеющая оптимальную абсорбционную способность. За критерий оптимизации взят контраст изображения диазотипной кальки. Изучали зависимость контраста изображения диазотипной кальки от пяти факторов: концентрации диазосоединений (x_1), азосоставляющей (x_2), антиоксиданта (x_3), пластификатора (x_4) и кислоты (x_5).

В результате проведенных расчетов для дробной реплики получено уравнение для контраста изображения диазотипной кальки на основе 4-морфолинобензолдiazония и монометилового эфира резорцина:

$$Y_K = 5,0 + 1,5x_1 + 0,62x_2 - 1,23x_3 - 1,43x_4 - 1,52x_5 \quad /I/$$

- Y_K - контраст изображения диазотипной кальки после старения;
- x_1 - концентрация диазосоединения, моль/л от 0,06 до 0,124;
- x_2 - концентрация азосоставляющей, моль/л от 0,07 до 0,146;
- x_3 - концентрация тиомочевины, % от 3 до 7;
- x_4 - концентрация ксилитана, % от 1,5 до 3,5;
- x_5 - концентрация кислоты, % от 2 до 10.

По полученным экспериментальным данным контраст изображения диазотипной кальки после старения меняется в пределах от 1,53 до 12,48.

Анализ уравнения /I/ показал, что контраст изображения зависит от всех варьируемых факторов. Контраст увеличивается с повышением концентрации диазосоединения и азосоставляющей и с уменьшением количества тиомочевины, ксилитана и pH раствора. Увеличение кислотности раствора в пределах pH от 1,7 до 1,2 приводит к улучшению контраста.

С целью уточнения полученных результатов методом крутого восхождения была разработана рецептура светочувствительного слоя следующего состава:

(концентрация компонентов в водном растворе дана в % из расчета на 100% содержание основного вещества)

(x_1)	4-морфолинобензолдiazоний	- 3,28
(x_2)	монометилловый эфир резорцина	- 1,71
(x_3)	тиомочевина	- 2,0
(x_4)	ксилитан	- 1,0
(x_5)	{ лимонная кислота	- 4,0
	{ винная кислота	- 4,0

Разработка оптимального состава светочувствительного слоя на основе высокочувствительного diaзосоединения 4-пирролидино-3-метилбензолдiazония и азосоставляющей N,N -диацетиацет-этилендиамида проведена с помощью дробной реплики и ротатабельного планирования II-го порядка.

Оценка полученной diaзокальки проведена по двум показателям: контрасту и скорости светокopирования, как до старения, так и после старения. В данном случае представлял интерес оценить diaзокальку еще и по скорости светокopирования, так как исследуемое diaзосоединение по данным фирмы "Rohner" обладает высокой спектральной чувствительностью. Выходные параметры (контраст и скорость светокopирования) изучали в зависимости также от 5 факторов. Пределы исследуемых факторов были следующие: x_1 - от 0,06 до 0,08 м/л; x_2 - от 0,07 до 0,09 м/л; x_3 - от 2 до 4%; x_4 - от 2 до 4%; x_5 - от 4 до 10%.

После обработки экспериментальных данных получены следующие адекватные уравнения II-го порядка:

$$y_{K_1} = 5,24 + 1,41x_1 + 0,45x_2 - 1,19x_4 + 1,06x_1x_3 + 0,37x_1^2 + 1,06x_3^2 + 0,64x_4^2 + 0,25x_5^2 \quad /2/$$

$$y_{K_2} = 4,01 + 0,99x_1 - 0,90x_4 + 1,40x_5 - 0,69x_2^2 + 0,44x_3^2 + 0,78x_4^2 \quad /3/$$

$$y_{C_1} = 1,56 - 0,32x_1 + 0,06x_5 - 0,097x_1x_3 + 0,12x_1^2 - 0,05x_5^2 \quad /4/$$

$$y_{C_2} = 1,47 - 0,27x_1 + 0,06x_5 - 0,096x_1x_3 + 0,07x_1x_2 + 0,12x_1^2 \quad /5/$$

где y_{K_1} и y_{K_2} - контраст изображения diaзокальки до и после старения;

y_{C_1} и y_{C_2} - скорость светокopирования до и после старения, м/мин.

В области эксперимента контраст изображения изменяется:
до старения от 3,4 до 10,0;
после старения от 2,1 до 9,71.

Скорость светокопирования от 1,39 до 2,4 м/мин (до старения); от 1,36 до 2,2 м/мин (после старения),

На основании проведенных исследований установлено, что диазокальку повышенного светочувствительности и нормального контраста можно получить при следующих оптимальных концентрациях (концентрация компонентов в водном растворе дана в % из расчета на 100% содержание основного вещества):

(x_1)	4-пирролидино-3-метилбензолдиазоний	- 2,6
(x_2)	<i>N, N</i> -диацетоацет-этилендиамид	- 1,5
(x_3)	тиомочевина	- 3,0
(x_4)	ксилитан	- 0,5
(x_5)	лимонная кислота винная кислота	- 3,0
		- 4,0

Анализ уравнений /2,3/ показал, что на повышение контраста изображения диазокальки до старения значительное влияние оказывает увеличение концентрации диазосоединения и азосоставляющей и снижение концентрации пластификатора. Влияние содержания тиомочевин и кислоты незначительно. Положительное влияние на контраст изображения диазокальки после процесса старения оказывает еще и увеличение концентрации кислоты (уравнение 3).

Скорость светокопирования как до, так и после старения зависит главным образом, от концентрации диазосоединения и содержания кислоты. Влияние остальных факторов незначительно /уравнение 4 и 5/. Экспериментальная проверка сделанных рекомендаций по оптимальным рецептурам подтвердила их правильность. В выбранных условиях была получена диазокалька, которая отличается высокими светотехническими показателями ./Таблица 2/.

Изучение факторов, влияющих на процесс старения диазокальки и ее основы

I. Изменение физико-механических, оптических, химических свойств основы и диазокальки при воздействии повышенной температуры и ультрафиолетового облучения

В данной части работы изучалось влияние повышенной температуры, и ультрафиолетового облучения на изменение физико-механических, оптических свойств основы и светотехнических показате-

Таблица 2

Светотехнические показатели диазокальки на основе новых диазосоединений и азосоставляющих

Наименование основных компонентов диазотипного слоя	Марка бумажно-основы, ГОСТ	Светопрозрачность, %		Скорость светокопирования на "RISOM" -555°, м/мин			
		фона	линий	на диазокальку		с диазокальки	
				с тушево-го оригинала	с карандашного оригинала	с тушево-го оригинала	с карандашного оригинала
4-морфолинобензол- дiazоний и моно- метильный эфир резорцина	А Б Б	35,0 32,0 33,0	0,7 0,8 0,9	0,75 0,75 0,75	0,6 0,5 0,5	1,0 0,8 0,8	0,93 0,80 0,80
	опытная						
4-пирролидино-	А	35,0	0,9	1,45	1,2	1,0	0,95
3-метилбензол- diazоний и	Б	33,0	0,9	1,30	1,0	1,0	0,80
N,N-диацетоацет- этилендиамид	Б	34,0	0,9	1,45	1,2	1,0	0,90
	опытная						

Примечание: копирование проводилось на светочувствительную бумагу, изготовленную на основе 4-диазо-N-этил-N-β-оксиэтилдиазобензола

телей диазокальки. Учитывая продолжительный срок хранения чертежей на диазокальке (более 10 лет), для старения основы был выбран метод термостатирования при $t = 105^{\circ}\text{C}$ в течение 9, 18, 38 и 72 часов.

Для старения диазокальки образцы последней испытывали после выдерживания их в термостате при температуре 105°C в течение 8 часов. Выбор таких условий термостатирования диазокальки обусловлен тем, что при них происходит полная потеря прочности

по излому диазокальки, которая рассматривается как непригодная для длительного хранения. Полученные данные по изменению показателей механической прочности, светопропускаемости основы и диазокальки в процессе термического старения показывают, что при старении бумаги идет снижение всех исследованных показателей: сопротивления излому, удлинения, разрывной длины и светопропускаемости. Большим изменениям у основы подвержен показатель сопротивления излому. Устойчивость к старению по этому показателю наибольшая у основы из белой хлопковой целлюлозы (сохраняется на 77,5%), наименьшая у основы из белой сульфитной целлюлозы (сохраняется на 26,8%), бумага-основа из белой сульфатной целлюлозы занимает промежуточное положение (показатель сопротивления излому сохраняется на 48%).

Исследованиями установлено также, что выдерживание образцов диазокальки при нагревании в течение 8 часов при $t = 105^{\circ}\text{C}$ привело к резкому падению механической прочности. Разрывная длина снижается на 33-40%, удлинение разрыву на 76-79%. Самая низкая устойчивость к старению у диазокальки по показателю - сопротивление излому, снижается на 97%. Причем, выдерживание в условиях опыта образцов диазокальки на бумаге-основе из белой сульфитной целлюлозы, привело к полной потере сопротивления излому, что указывает на непригодность этой бумаги к использованию для длительного хранения.

Анализ изменений физико-механических показателей основы и диазокальки показывает, что в процессе изготовления под действием кислот светочувствительного раствора происходит падение механической прочности диазокальки, т.е. еще до ее старения, которое увеличивается при последующем термическом воздействии. При этом происходит частичная деструкция макромолекул целлюлозы. На это указывает падение вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы. Падение вязкости целлюлозы диазокальки по отношению к чистой основе характеризуется следующими величинами: у диазокальки на основе белой хлопковой целлюлозы на 23,6%; из белой сульфатной целлюлозы на 46,5%; и из белой сульфитной целлюлозы на 61,3%. Дальнейшее снижение вязкости нарастает: 67,3%; 75,3; и 80,2% - соответственно для хлопковой, сульфатной и сульфитной целлюлозы.

Облучение образцов диазокальки под действием ультрафиолетового света под лампой ПРК-2 (мощностью 375 ± 3 ватт, температура поверхности лампы 60°C), в течение 4-х часов, (что является достаточным для получения тиражности до 500 копий при мини-

мальной скорости аппарата) привело к незначительным изменениям механических показателей. Оказалось, что сопротивление излому снижается на 21,5 - 29,5%, удлинение при разрыве на 4,1-15,6% и разрывной груз на 1,5-12,6%.

Результаты проведенных исследований по изменению механических оптических и физико-химических свойств основы и диазокальки показывают, что бумага-основа, изготовленная из белой хлопковой целлюлозы, льняного волокна и белой сульфатной - имеет высокие прочностные показатели, которые сохраняются в процессе старения основы и являются достаточными для длительного последующего хранения и использования диазокальки.

2. Влияние повышенной температуры и продолжительности нагревания на светотехнические показатели диазокальки

При исследовании влияния повышенной температуры на светотехнические показатели диазокальки марок А-10, А-20 и Б-20 установлено, что при непродолжительном нагревании неэкспонированной диазокальки в течение 5, 10 и 15 минут при температуре 120, 130, 140 и 150°C происходит снижение светотехнических показателей (светопроницаемость линий и фона изображения). Устойчивость диазокальки по светотехническим показателям к термическому старению при температурах 120 и 150°C представлена на рис.4.

Из полученных данных следует, что большая стабильность показателей светопроницаемости линий и фона наблюдается при нагревании диазокальки в воздушной среде в течение от 5 до 10 минут при температуре 120°C (относительное снижение показателей от 5 до 18%). При температуре 150°C в течение того же периода выдерживания устойчивость к старению по этим показателям падает (снижение от 15 до 40%) для всех испытанных образцов. По убывающей устойчивости к нагреванию диазокальку можно расположить в следующий ряд (по маркам): А-10 > А-20 > Б-20. Характер кривых рис.4 свидетельствует о том, что термоустойчивость диазокальки по светотехническим показателям зависит в большей степени от способа обработки бумаги-основы, чем от состава светочувствительного слоя. В условиях опыта отмечено положительное влияние поверхностной обработки. Таким образом, для получения диазокальки со стабильными светотехническими показателями можно рекомендовать при изготовлении использовать основу с поверхностной обработкой, а при эксплуатации - экспониро-

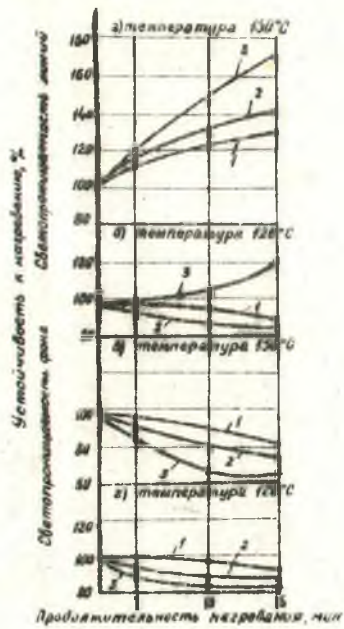


Рис. 4. Изменение светопрозрачности линий и фона изображения при термическом воздействии на диазокалку :

- 1 - светочувствительный слой на основе 4-морфолинобензолдиазония и монометилового эфира резорцина, (А-10);
- 2 | светочувствительный слой на основе 4-диметилбензолдиазония и резорцина, (А-20 и Б-20)
- 3 |

вание осуществлять на светокопировальных аппаратах с хорошей вентиляционной системой охлаждения.

3. Влияние условий хранения на светотехнические показатели диазокальки

При исследовании влияния гигротермических условий (температуры и относительной влажности) хранения на свойства диазокальки установлено, что значительное влияние на изменение светотехнических показателей оказывает температура окружающей среды.

Из данных таблицы 3 видно, что стабильность светотехнических показателей диазокальки: скорости светокопирования, светопрозрачности фона и линий изображения при хранении в холодильной камере (температура от 0 до +10°C, относительная влажность 40-65%) выше, чем при хранении в обычных условиях (температура от +15 до +25°C, относительная влажность 50-65%). В условиях хранения в холодильной камере в течение 150 суток для диазокальки марки А-10 происходит снижение показателей (% снижения к исходному значению):

скорость светокопирования	- 34%;
светопрозрачность фона	- 23%;
светопрозрачность линий	- 40%.

При хранении в обычных условиях показатели уменьшаются за тот же период хранения (% снижения к исходному значению):

скорость светокопирования	- 70%;
светопрозрачность фона	- 60%;
светопрозрачность линий	- 75%.

Таким образом, на сохранность светочувствительного диазотипного слоя благоприятное влияние оказывает пониженная температура воздуха при хранении. Объясняется это тем, что по-видимому, в условиях пониженной температуры (от 0 до +10°C) замедляются сложные химические процессы: реакция разложения диазосоединения и реакция частичного сочетания с продуктами распада, которые происходят в светочувствительном слое при хранении.

Поэтому, для предотвращения разрушения светочувствительного слоя рекомендуется хранить упакованную диазокальку до экспонирования при температуре от 0 до +10°C и относительной

Таблица 3

Изменение светотехнических показателей диазокальки в зависимости от условий и продолжительности хранения

Марка диазокальки	Срок хранения, сутки	Условия хранения					
		Обычные условия			Холодильная камера		
		Светопроницаемость, %		Скорость светоконверсии, м/мин	Светопроницаемость, %		Скорость светоконверсии, м/мин
фона	линий	фона	линий				
А-10	0	33,0	1,1	0,63	33,0	1,1	0,63
	12	-	-	0,50	32,0	1,5	0,57
	30	25,5	1,6	0,50	31,0	1,0	0,57
	50	20,0	2,2	0,50	29,5	0,9	0,57
	90	14,0	3,6	0,29	26,0	1,8	0,50
	150	13,0	4,8	0,20	24,0	2,0	0,40
А-20	0	30,0	1,2	-	-	-	-
	12	28,0	1,2	0,50	28,0	1,3	0,55
	30	24,0	1,2	0,50	28,0	0,8	0,55
	50	18,0	1,7	0,50	28,0	1,1	0,55
	90	14,0	1,8	0,29	23,0	-	-
	150	13,0	2,2	0,20	22,0	1,0	0,43
Б-10	0	30,0	2,2	0,50	31,0	1,9	0,52
	12	29,0	2,2	0,50	31,0	2,0	0,50
	30	29,0	2,3	-	32,0	2,0	0,50
	50	23,0	3,2	0,50	30,0	1,9	0,50
	90	22,0	3,8	0,40	27,0	2,5	0,40
	150	15,5	4,0	0,20	26,0	2,8	0,40
Б-20	0	26,0	2,2	0,52	-	-	-
	12	23,0	2,2	0,50	28,0	2,2	0,50
	30	27,0	2,2	0,50	28,0	1,8	0,50
	50	23,0	2,7	0,50	26,0	1,9	0,40
	90	19,0	3,0	0,29	25,0	2,0	0,40
	150	19,0	3,0	0,10	23,5	2,2	0,29

влажности не выше 65%, что значительно уменьшит потерю светочувствительности, светопрозрачности и тем самым значительно улучшит качество промежуточного оригинала и вторичного дубликата.

Опытно-промышленные испытания

Результаты исследований, проведенных в данной работе позволили разработать технологический режим изготовления диазокальки повышенной светочувствительности марки А-10 на основе 4-морфолинобензолдиазония и монометилового эфира резорцина, и предварительный технологический режим производства основы диазокальки марки Б из белой сульфатной целлюлозы.

Промышленные испытания на фирме технических бумаг "Союз" с 4-морфолинобензолдиазонием и монометиловым эфиром резорцина, которые параллельно осваивались химической промышленностью, позволили получить диазокальку с повышенными светотехническими показателями. Скорость светокопирования увеличена на 15%, плотность линий изображения на 50%, без снижения светопрозрачности фона, светопрочность и сохранность на 12% (таблица 4).

Диазокалька марки А-10 внедрена на фирме технических бумаг "Союз". За период с 1970-73 гг. фирма выпустила 334 тыс. рулонов диазокальки повышенной светочувствительности.

В промышленных условиях бумажной фабрики "Коммунар" проведены испытания по изготовлению бумаги-основы из белой сульфатной целлюлозы. Полученная бумага имеет более высокие физико-механические показатели (сопротивление излому и разрывная длина).

Переработка опытной основы на фирме техбумаг "Союз" получила положительную оценку. Светотехнические показатели диазокальки на опытной основе выше, чем на бумаге-основе, вырабатываемой по существующей технологии (таблица 4).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано изменение абсорбционной способности бумаги-основы диазокальки в зависимости от физико-химических свойств светочувствительных растворов: поверхностного натяжения, pH, вязкости и плотности. Установлено, что на изменение впитываемости бумаги большее влияние оказывает поверхностное натяжение светочувствительных растворов.

Таблица 4

Светотехнические показатели диэзокальки, изготовленной в промышленных условиях фирмы "Технических бумаг "Соев"

№ пп	марка диэзокальки	Светопроницаемость, %		Скорость светокопирования, мм/мин			Разрешающая способность, лин/мм	Сохранность светочувствительного слоя, месяцев		
		фона	линий изображения	на диэзокалькx	тушевой оригинал	карандашный оригинал			тушевой оригинал	
1.	А-10 - светочувствительный слой на основе 4-морфолинобензолдиазония и монометилового эфира резорцина	35,0	0,7	0,75	0,60	1,0	0,93	12,85	5	5
2.	А-20 - стандартная	33,0	1,5	0,50	0,45	0,9	0,80	12,85	4	4
3.	Б-20 - стандартная	25,0	1,5	0,45	0,45	0,7	0,60	12,85	4	4
4.	Б-20 - на опытной бумаге-основе из сульфатной целлюлозы	27,0	0,9	0,50	0,50	0,8	0,80	12,85	4	4

Примечание: копирование проведено на светочувствительную бумагу, изготовленную на основе 4-диэзо-N-этил-N-β-оксимэтилдиэзобензола

2. Показано, что стандартный метод определения поверхностной впитываемости по ГОСТ 11520-65 не характеризует поведения бумаги при нанесении светочувствительного раствора.

На основании проведенных исследований разработана методика определения впитывающей способности бумаги-основы диазокальки с применением поверхностно-активного вещества - смачивателя ОП-10. Методика рекомендована для контроля впитывающей способности основы диазокальки и введена в новый стандарт на бумагу-основу для светочувствительной diaзотипной кальки.

3. Установлено, что для оценки впитывающей способности бумаги-основы при проведении исследований может быть применен метод определения косинуса краевого угла смачивания на границе 3-х фаз: воздух, бумага, светочувствительный раствор. Выведено уравнение регрессии, позволяющее делать пересчет на впитываемость.

4. Исследовано влияние способа проклейки (в массе и поверхностной) на впитывающую способность бумаги-основы и скорость светокопирования диазокальки и показано, что поверхностная проклейка в сравнении с проклейкой в массе повышает скорость светокопирования без снижения контраста изображения диазокальки.

5. На основании исследований по изменению физико-механических, оптических и химических свойств бумаги-основы и диазокальки при термическом старении установлено, что наибольшая стабильность свойств у диазокальки на бумаге-основе из белой хлопковой и сульфатной целлюлозы. Самая низкая устойчивость к старению у диазокальки на бумаге-основе из сульфитной белой целлюлозы, что указывает на непригодность ее к длительному хранению.

Снижение механической прочности основы при нанесении светочувствительного покрытия и последующем термическом воздействии связано с химическими изменениями в бумаге, что подтверждено падением вязкости медно-аммиачных растворов.

6. Показано, что термическое воздействие на неэкспонированную диазокальку приводит к снижению светотехнических показателей. Скорость снижения показателей увеличивается с повышением температуры в диапазоне от 120° до 150°С. Даны рекомендации по режиму эксплуатации диазокальки.

7. Изучено влияние гигротермических условий хранения (относительной влажности и температуры воздуха) на изменения светотехнических показателей диазокальки. Показано, что большее влияние на изменения показателей оказывает температура окружающей

среды. Пониженная температура от 0 до +10°C положительно влияет на сохранность светочувствительного слоя. Выданы рекомендации по условиям хранения диазокальки.

8. С помощью математических методов планирования эксперимента дробной реплики от полного факторного эксперимента, кругового восхождения и ротационного планирования установлены закономерности, характеризующие влияние концентрации и соотношения компонентов светочувствительного слоя на основные светотехнические показатели диазокальки и разработаны рецептуры светочувствительного слоя на основе 4-морфолинобензолдиазония и монометилового эфира резорцина, 4-пирролидино-3-метилбензолдиазония и *N,N*-диацето-ацетэтилендиамида.

Получены уравнения регрессии, позволяющие оценить влияние компонентов светочувствительного слоя на скорость светокопирования и контраст изображения.

9. Предложена формула для расчета контраста изображения диазокальки $E = \frac{\Phi}{L} - 1$, где E - контраст, Φ - светопрозрачность фона, L - светопрозрачность линий.

Формула проверена экспериментально. Показатель E (контраст изображения) непосредственно связан с величиной контраста вторичной копии и поэтому более полно характеризует качество диазокальки.

10. На основании проведенных исследований разработан технологический режим изготовления диазокальки (марки А-10) на основе 4-морфолинобензолдиазония и монометилового эфира резорцина. Разработанный технологический режим внедрен на фирме технических бумаг "Союз".

11. Результаты исследований данной работы положены в основу при разработке технологического режима изготовления бумаги-основы диазокальки марки Б из белой сульфатной целлюлозы.

Режим проверен в промышленных условиях бумажной фабрики "Коммунар". Проведенные промышленные испытания позволили разработать новый стандарт на бумагу-основу для светочувствительной диазотипной кальки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Федотова М.С., Роцина Э.А. Новые ГОСТы на светочувствительную кальку и основу для нее. "Бумажная промышленность", 1966, № 5, с.20.

2. Федотова М.С., Рощина З.А. Светочувствительная диазотипная калька. "Сборник трудов ЦНИИБ", 1966, № 1, с.131-137.

3. Рощина З.А., Федотова М.С., Корчемкин Ф.И., Чейкина Е.А. Изучение факторов, влияющих на процесс старения диазокальки и ее основы. "Сборник трудов ЦНИИБ", 1971, № 6, с.125-134.

4. Рощина З.А., Федотова М.С., Плескова Л.М. Исследование впитывающей способности бумаги-основы для диазокальки. "Сборник трудов ЦНИИБ", 1972, № 7, с.115-121.

5. Рощина З.А., Плескова Л.М. - Авторское свидетельство № 331147, "Бюллетень изобретений", 1972, № 9.

6. Рощина З.А., Штрейс Г.Б., Федотова М.С. Определение поверхностной впитываемости бумаги-основы диазокальки. Реферативная информация "Целлюлоза, бумага и картон", 1974, № 13, ВНИПИЭИлеспром, с.9-10.

Ваши отзывы в двух экземплярах просим присылать
в адрес Ученого секретаря Совета.

Л-92982. Подписано к печати 2/12-74г. Тираж 120 экз. Заказ № 577.

Ротапринт ЦНИИБ
пос.Правдинский М.О., ул.Ленина, 15/1