

УДК 655.344:776.17

*В. А. КАЛІБАБЧУК, Л. І. СУЛАКОВА, Н. К. АХСАРОВА*

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЛІЗУ ТА СТАРІННЯ КОПІЮВАЛЬНИХ ШАРІВ НА ОСНОВІ 0-НАФТОХІНОНДІАЗИДІВ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ ВІДБИТТЯ**

Копіювальні шари на основі 0-нафтохінондіазидів (НХД) досить поширені у поліграфії. Вже здійснюється централізований випуск попередньо очутливлених пластин, на які нанесено НХД. У зв'язку з цим важливе значення має дослідження процесу старіння копіювальних шарів, що відбувається при їх збереженні, оскільки літератури з цього питання мало [7]. Однак і в цій єдиній праці досліджувалась термоокисна деструкція не копіювальних шарів, а розчинів світлочутливих композицій на основі НХД. Показано [7], що введення у розчин, який містить НХД, стружок різних металів призводить до деструкції НХД, яке проявляється у зниженні інтенсивності смуг поглинання в ІЧ та електронних спектрах. Ці зміни пояснюють каталітичним впливом металів (мідь, цинк) на деструкцію НХД.

Мета нашого дослідження — з'ясування впливу різних факторів (природи металів, температури, кисню повітря) на швидкість фотолізу й старіння копіювальних шарів на основі НХД.

Ми використовували копіювальні шари, нанесені безпосередньо на пластини з міді, цинку, хрому та алюмінію методом центрифугування з розчинів, до яких входили НХД № 11, 27, 30 або їх суміші, а також новолачна смола і бакелітовий лак. Розчинниками були диметилформамід, ацетон і етилцелозольв.

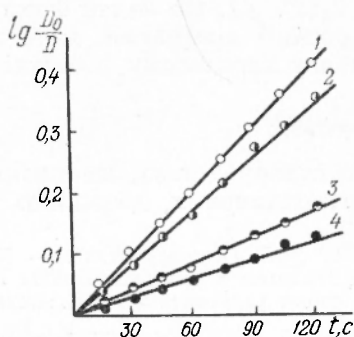


Рис. 1. Кінетичні криві фотолізу НХД на підкладках із алюмінію (1), хрому (2), цинку (3), міді (4).

Для прискорення процесу старіння (під цим терміном розуміємо зміни властивостей копіювальних шарів при зберіганні попередньо очутивлених пластин) формні пластини з копіювальним шаром закладали у кліматичну камеру «Фойтрон» типу 3001, яка дає змогу зберігати з високою точністю задану температуру від 20 до 90°С і вологість в межах 10...100%.

Для знаходження ступеня старіння копіювальних шарів використовували метод ІЧ-спектроскопії зі застосуванням приставки відбиття. Спектри записували на спектрометрі «ІКС-22», який обладнаний приставкою «ІПО-22» для вимірювання відбиття і пропускання малих зразків. Показано [1—3], що метод ІЧ-спектроскопії дуже зручний для вивчення ступеня деструкції НХД в зв'язку з наявністю в ІЧ-спектрах інтенсивної ізольованої смуги в області 2150 см<sup>-1</sup>, що відповідає коливанням діазогрупи.

На фотоліз НХД у розчинах значно впливає природа різних металів, що пояснюється утворенням комплексних сполук між металами і НХД [6, 7]. Подібні сполуки знайдені у розчинах і методом ЯМР [4, 5]. Однак фотоліз копіювальних шарів, нанесених на металеві підкладки, не досліджувався. Тому ми вивчили вплив природи формних металів на фотоліз копіювальних шарів на основі НХД.

На рис. 1 показані кінетичні криві зміни оптичної густини ( $D$ ) смуги поглинання 2150 см<sup>-1</sup> залежно від часу опромінювання для копіювального шару, основою якого була суміш НХД № 11 і 27. Опромінювання зразків проводили нефільтрованим світлом лампи ПРК-4 на відстані 30 см. Як видно з рис. 1, швидкість фотолізу копіювальних шарів значною мірою залежить від при-

роди формних металів і падає в ряду  $Al > Cr > Zn > Cu$ . На це вказує також і константа швидкості фотолізу, обчислена згідно з рівнянням першого порядку [8]. Вона має такі значення: для  $Al$  —  $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ,  $Cr$  —  $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ,  $Zn$  —  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ,  $Cu$  —  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

Можна вважати, що причиною цього ефекту є утворення комплексних сполук між НХД і металами, стійкість яких залежить від природи металу і визначає швидкість фотолізу [6]. Отже, най-

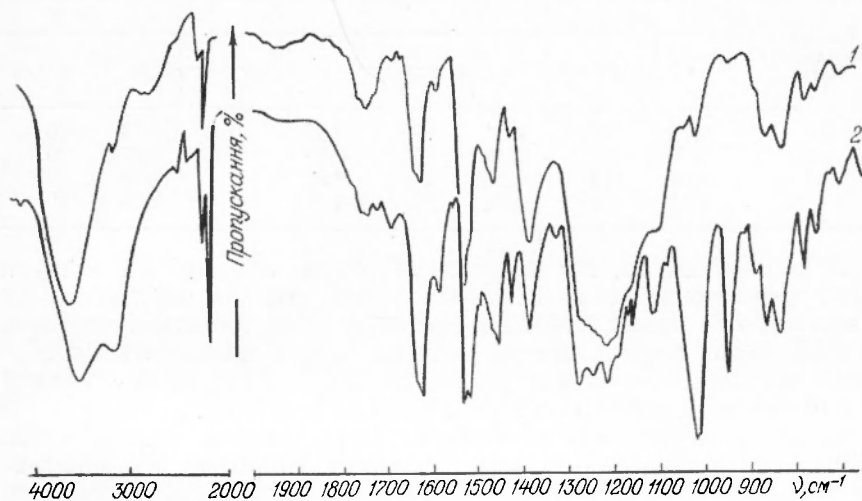


Рис. 2. ІЧ-спектри НХД до (2) і після старіння протягом 15 год (1).

більш стійкі комплексні сполуки утворюють мідь і цинк, а хром і алюміній слабо взаємодіють з НХД. Цей висновок збігається з результатами праці [7]. Слід гадати, що комплексні сполуки, які утворюються в копіювальних шарах у темнових умовах, будуть впливати не тільки на швидкість фотолізу, а й на швидкість старіння попередньо очутливлених пластин.

На рис. 2 показані ІЧ-спектри копіювальних шарів, нанесених на мідну підкладку до і після старіння протягом 15 год у кліматичній камері. З рис. 2 видно, що при старінні відбувається зниження інтенсивності смуги поглинання  $2150 \text{ cm}^{-1}$ , а також зміни у смугах поглинання в області коливань нафтохінонного кільця ( $1300 \dots 1600 \text{ cm}^{-1}$ ). Після зберігання копіювальних шарів у кліматичній камері при температурі  $25^\circ \text{C}$  і відносній вологості 93% протягом 15 год значення оптичної густини смуги поглинання діазогрупи зменшилось на мідній підкладці на 60%, на цинковій — 65%, хромовій — 29%, алюмінієвій — 42%. Зниження інтенсивності смуги поглинання діазогрупи може відбутися лише внаслідок деструкції НХД, ступінь якої залежить від природи металу.

Ми провели фотоліз досліджуваних зразків після п'ятнадцятигодинного перебування їх у кліматичній камері. Виявлено, що

значення інтенсивності смуги поглинання діаозгрупи не може бути критерієм придатності НХД до фотолізу. Це добре показано в таблиці. Зразки готували таким чином, що після перебування їх у кліматичній камері протягом 15 год інтенсивність смуги поглинання діаозгрупи була приблизно однаковою.

Оптична густина ( $D$ ) і константа швидкості фотолізу ( $K$ ) копіювальних шарів на основі НХД після зберігання їх у кліматичній камері протягом 15 год при 25°C

Основа копіювального шару	Al		Cr		Zn		Cu	
	$D$	$K \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$	$D$	$K \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$	$D$	$K \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$	$D$	$K \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$
11	0,24	6	0,27	4	0,26	0	0,23	0
27	0,07	17	0,20	7	0,20	0	0,27	0
30	0,08	13	0,24	5	0,22	0	0,21	0
11—27	0,11	8	0,18	6	0,21	0	0,25	0

З таблиці видно, що копіювальні шари, нанесені на мідь та цинк, повністю втратили світлочутливість, тоді як на підкладках з алюмінію та хрому швидкість фотолізу була достатньо високою. Таким чином, формні метали значною мірою впливають на старіння копіювальних шарів на основі НХД. За ступенем впливу їх можна розмістити в такий ряд:  $\text{Cu} \geq \text{Zn} \geq \text{Cr} \geq \text{Al}$ .

Слід відзначити, що на старіння копіювальних шарів значно впливають температура та кисень повітря. Виявлено, що зростання температури в кліматичній камері від 25 до 50°C призводить до більш швидкого старіння. Наприклад, витримування копіювальних шарів на основі суміші НХД № 11 і 27, нанесених на алюмінієву підкладку, протягом 15 год при 50°C призводить до повної втрати світлочутливості, тоді як при 25°C константа швидкості дорівнює  $8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . Це свідчить про те, що при більш високих температурах у взаємодію з НХД вступає і алюміній.

Кисень повітря також значною мірою впливає на швидкість старіння копіювальних шарів. Перебування у кліматичній камері вакуумованих зразків протягом 25 год при 50°C не приводить до будь-яких змін у ІЧ-спектрах. Константа швидкості фотолізу таких зразків практично не змінюється на всіх етапах досліджу. На швидкість старіння вакуумованих зразків не впливає і природа формних металів.

Таким чином, проведене дослідження і старіння копіювальних шарів на основі НХД дозволяє зробити деякі висновки.

1. При збереженні попередньо очутливлених пластин відбувається старіння копіювального шару на основі НХД, що виражається у зміні світлочутливості.

2. Зміна світлочутливості копіювального шару зумовлена частковою деструкцією НХД, а також виникненням комплексних сполук між НХД і металом у присутності кисню повітря.

3. Природа формних металів впливає на швидкість старіння копіювальних шарів на основі НХД.

4. Підвищення температури значно прискорює старіння копіювальних шарів, тоді як виведення кисню дає змогу збільшити час їх зберігання.

Список літератури: 1. Дидковский В. Е., Иксанова С. В., Калибачук В. А. Спектроскопическое исследование копировальных растворов для офсетных печатных форм. — Промышленность товаров бытовой химии, 1974, № 3. 2. Дидковский В. Е., Калибачук Н. Н., Калибачук В. А. ИК-спектроскопическое исследование влияния природы растворителя на кинетику фотолиза промышленных 0-нафтохинондиазидов. — Журнал общей химии, 1974, № 3. 3. Казыцина Л. А. и др. Хинондиазиды и р-имидхинондиазиды. — Успехи химии, 1966, № 5. 4. Калибачук В. А. и др. Исследование комплексообразования  $\text{MaOCl}_2 \times 2\text{DMFA}$  с замещенным 0-нафтохинондиазидом методом ПМР. — Координационная химия, 1978, № 1. 5. Калибачук В. А. и др. Изучение методом ПМР комплексообразования хлоридов титана и гафния с замещенным 0-нафтохинондиазидом. — Координационная химия, 1977, № 4. 6. Калибачук В. А. и др. Взаимодействие замещенного орто-нафтохинондиазида с хлоридами металлов. — Украинский химический журнал, 1976, № 2. 7. Орлов Ф. И. Исследование копировальных слоев на основе ортохинондиазидов в офсетном формном процессе. Автореф. дис... канд. техн. наук. — М., 1973. 8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1974.

IR spectroscopy of reflection was used to study photolysis and ageing of photosensitive layers based on o-naphthaquinonediazides.

It is shown that both rates of photolysis and ageing of photosensitive layers depend upon the nature of substrates metal, oxygen of the air and temperature.

Стаття надійшла в редакцію 6 лютого 1979 року