

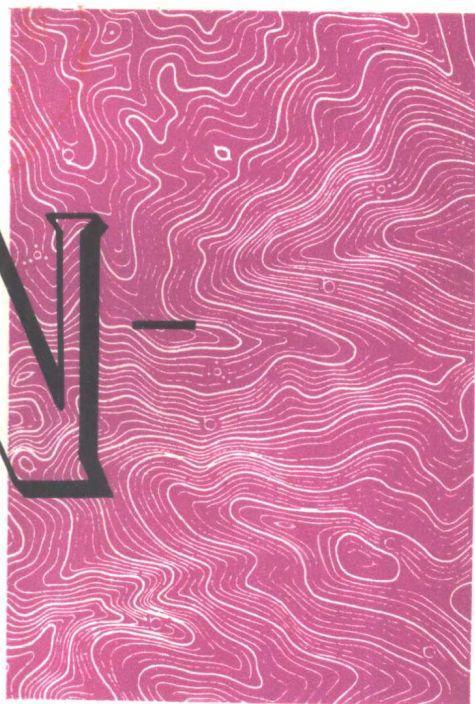
# 重氮化合物 在地图复制技术中的应用

〔苏〕 E.Γ.谢尔古宁

B.Д.鲁 钦 著

P.E.费德洛娃

-N=N-



测绘出版社

# 重氮化合物 在地图复制技术中的应用

〔苏〕 E.Γ.谢尔古宁 B.Д.鲁钦 P.E.费德洛娃 著

李道义 张清浦 童亚秋 叶泰棋 译

闵布裘 校

测绘出版社

## 内 容 简 介

本书较详细地介绍了重氮化合物和偶联剂的结构和性质、偶合反应过程、重氮感光膜的制备及其在制图和地图复制过程中的应用情况。对重氮感光膜的光谱灵敏度、感光性能、反差、解象力以及其他技术指标进行了科学的分析；并结合生产实践叙述了制作重氮拷贝和印刷版的技术操作规程。

本书可供从事地图制图和地图制印工作的广大生产、科研和教学工作者参考。

Е. Г. СЕРГУНИН, В. Д. ЛУКИН, Р. Е. ФЕДОРОВА  
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ  
ИХ В КАРТОГРАФИИ И РЕПРОДУКЦИОННОЙ ТЕХНИКЕ

Издательство «Недра»

Москва, 1973 Г.

## 重氮化合物在地图复制技术中的应用

(苏) Е. Г. 谢尔古宁 В. Д. 鲁钦 Р. Е. 费德洛娃 著  
李道义 张清浦 童亚秋 叶泰棋 译

闵布裘 校

测绘出版社出版

测绘出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经营

开本 850×1168 1/32·印张 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub>·字数 120 千字

1980 年 9 月第一版·1980 年 9 月第一次印刷

印数 1—2,200 册·定价 0.45 元

统一书号: 15039·新 146

## 原 序

目前，地图和地图集的制印质量还不够高，制印各阶段采用的方法和材料尚不够经济和完善。譬如，在地图制印生产中基本上还是采用以重铬酸盐和高分子化合物（明胶、西伯利亚树脂、蛋白、聚乙烯醇等）为基础的感光膜层。这类感光膜具有严重的缺点。其中，主要缺点是感光膜产生自硬化作用。此外还有高分子化合物的性能不够稳定，用其制成的印刷版分辨率和耐印率都不够高。

上述情况表明，改进工艺方法并采用没有上述缺点的其他材料，是地图制印所面临的十分重要的任务。

近年来研究成功了制作阳片、阴片和印刷版的新方法。这些新方法基于利用合成的有机化合物作为感光物质。

此外，由于复制和翻版技术中采用的卤化银缺乏，也是需要研制和采用有机感光材料的原因。根据统计，全世界每年仅用于制作照相材料的金属银就达数千吨之多。美国发表的资料表明，仅 1964 年用于此目的就消耗白银一百多万公斤，而且应该指出其中大约有 50% 是不能回收的。根据国外经济学家的统计资料看来，按照这样的消耗速度和不能回收的比例，全世界的白银储备（指资本主义国家的）将在今后十四至十七年消耗殆尽。上述资料是根据美国 1960 年至 1968 年白银消耗量计算的，并作出了预报；虽然这一数据是概略的，但它清楚地显示了不妙的前景。由此可见，这一问题应该提到议事日程上来了〔83〕。

因此，用有机感光物质代替复照和翻版过程中所采用的卤化银和铬化高分子化合物，是地图制印工作中的一项十分重要的任务。

根据文献报道看来，近年来在翻版晒印过程中广泛采用了以重氮化合物为基础的感光膜层。由于这种感光膜具有一系列优

点，在科学技术部门中，特别是在地图生产部门中，都在研制和采用这种材料。这种材料的主要优点如下：

1. 感光膜层没有暗硬化反应，这就为集中预制感光膜（感光纸、感光胶片、感光金属版）创造了条件；
2. 在制作拷贝的许多过程中不需要采用溶液，这对制图生产非常重要，因为可以保证图象尺寸的稳定性；
3. 制作拷贝片的难度小，成本低，可以实现机械化；
4. 重氮感光膜分辨率较高；
5. 这种印刷版的耐印率很高，为用其制作双层金属印刷版创造了条件；
6. 重氮化合物是合成材料，性能稳定，价格较低。

综上所述，根据作者所进行的研究认为，在地图生产中可以找到利用重氮化合物感光膜的途径。

但是首先要分析清楚在地图生产中能采用重氮感光膜的范围，并且需要使读者熟悉所采用化合物的化学结构。作者想在这本书中向读者介绍一些有关重氮化合物和偶联剂的知识，以使这方面的技术人员能深入理解制作胶片拷贝和印刷版时所产生的光化过程的原因和结果。

本书中将扼要叙述这样一些问题：芳香族重氮化合物的结构，制取重氮化合物的原理和方法，重氮化合物和偶联剂的分类。由于在阴片（或阳片）上构成具有足够光学密度之影象的原理新，而且在印刷版上建立印刷要素的原理也与以前不同，所以需要介绍光化反应的机制以及合成重氮化合物和偶联剂的过程。这里着重叙述了偶合反应，因为在重氮法中图象的形成是由于形成了各种颜色的染料，为了控制制作拷贝的工艺过程，必须掌握这些知识。地图生产中所采用的彩色重氮拷贝，有蓝样图和红样图，以及彩色套合拷贝。因此，制图工作者必须了解彩色重氮图象的光谱特征。

本书叙述了地图生产中采用的以重氮化合物为基础的感光膜

的光谱特性。在这方面谈到了这样一些问题,如感色性和感光性、反差、分辨率,这些性能对于复制精细而复杂的地图图形是很重要的。

毫无疑问,感光膜成分、曝光和显影时间也是很重要的。本书叙述了由阳片和阴片制作重氮拷贝的原理,并可由其获得地图的线划图形和半色调图象。

书中详细介绍了地图生产各阶段采用重氮感光膜的范围,指出了用重氮纸和重氮胶片(其中包括缩微胶片)制作地图拷贝的可能性;并且明确指出制作胶印印刷版时可以利用重氮化合物作为感光物质。最后还列出了制作重氮拷贝片(包括阳片和阴片)和印刷版的技术规程。

研制重氮型感光膜及确定其在地图生产中的应用范围,以及这方面的许多实验工作,都是由莫斯科测绘工程学院地图制印工艺与应用化学教研室进行的。作者在写这本书时利用了一些制图部门和印刷厂的实践经验。

# 目 录

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 原 序 .....                               | 1  |
| 第一章 地图复制过程中采用的芳香族重氮化合物和<br>偶联剂 .....    | 1  |
| §1. 芳香族重氮化合物的结构 .....                   | 1  |
| §2. 重氮化合物的分类 .....                      | 3  |
| §3. 偶联剂的分类 .....                        | 9  |
| 第二章 感光重氮化合物的物理化学性质 .....                | 13 |
| §4. 重氮化合物光化反应的机制 .....                  | 13 |
| §5. 重氮化合物和偶联剂的偶合反应 .....                | 16 |
| 第三章 拷贝过程中所使用感光层的组成 .....                | 25 |
| §6. 感光膜成分不同的重氮型材料 .....                 | 25 |
| §7. 复印方法不同的重氮材料 .....                   | 32 |
| §8. 显影方法不同的重氮材料 .....                   | 38 |
| 第四章 用于地图制印之重氮感光膜的光敏特性 .....             | 47 |
| §9. 重氮化合物的光谱灵敏性 .....                   | 47 |
| §10. 重氮化合物的感光度 .....                    | 51 |
| §11. 重氮拷贝的颜色与重氮化合物和偶联剂化学<br>结构的关系 ..... | 57 |
| §12. 重氮感光膜的反差 .....                     | 66 |
| §13. 重氮感光膜的解象力 .....                    | 71 |
| 第五章 地图重氮拷贝的制作方法 .....                   | 74 |
| §14. 阳图重氮法 .....                        | 74 |
| §15. 阴图重氮法 .....                        | 76 |
| §16. 半色调拷贝的制作 .....                     | 80 |
| §17. 制作拷贝的其他方法 .....                    | 82 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| <b>第六章 重氮复制层在制图工作中的应用</b>    | 85  |
| §18. 在纸基上制作拷贝                | 85  |
| §19. 在塑料片上制作拷贝               | 91  |
| §20. 在刻图片上制作拷贝               | 98  |
| §21. 缩微地图的制作                 | 99  |
| §22. 胶印版的制作                  | 103 |
| <b>第七章 在阳片和印刷版上制作地图图形的工艺</b> | 116 |
| §23. 用溶液显影法在聚酯片上制作阳片         | 116 |
| §24. 用氨气显影法在聚酯片上制作阳片         | 119 |
| §25. 用阳象制版法制作胶印版             | 121 |
| §26. 用阴象制版法制作胶印版             | 128 |
| <b>参考文献</b>                  | 130 |

# 第一章 地图复制过程中采用的芳香族重氮化合物和偶联剂

## §1. 芳香族重氮化合物的结构

重氮化合物是一种有机化合物，所包含的原子团由两个氮原子组成，所以叫做重氮基— $\text{N}=\text{N}$ —，它的一个单键与芳香族有机基  $\text{Ar}$  联结，另一个单键与无机基  $\text{ArN}_2x$  联结，这里  $x$  为强酸的阴离子。

芳香族重氮化合物是 1958 年由 P·格里斯发现的。关于重氮化合物的结构有各种不同说法，其中大部分归结为由两个氮原子组成的原子团具有不同的空间结构[59, 81, 97, 4]。

1891 年贝尔特洛和维里在研究重氮化合物时发现其具有感光性质。稍后 (1885 年) 维斯特首先指出，可以将其用作照相感光物质。同年格林和戈洛斯获得了重氮拷贝法的专利[22]。在重氮化合物与偶联剂发生偶合反应并在有图形的位置上形成染料，只有在这种情况下利用重氮化合物才能获得可见图象。1923 年凯格里和涅依克塞兹制成工业重氮纸，由卡尔公司生产，从那时起重氮法获得了较大发展[23]。

现在世界上有许多公司都生产重氮纸、重氮胶片和其他重氮型感光材料。例如西德卡尔公司、荷兰的旺德尔格林登公司、英国的奥札利德公司 (Ozalid)、日本的理光公司和美国的 “3M” 公司等。

后来，把由重氮阳离子  $\text{ArN}_2^+$  产生的重氮衍生物叫做重氮化合物，而把原子或原子团和  $\beta$  位原子  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}$ —共价联结的物质叫做重氮物质。重氮衍生物的通名叫做重氮化合物。

对于感光膜来说，最重要的是重氮化合物，因此这里着重叙

述这方面的情况。

现在都认识到重氮化合物的一个无可争议的性质是形成活性平衡系统,其状态决定于介质。在酸性介质中重氮化合物呈现为含有少量重氮羟化物的重氮盐,重氮羟化物与重氮盐保持平衡。加入强碱液这种平衡立即移向形成重氮羟化物的一侧,后者缓慢地转换为重氮酸盐。建立酸性介质时平衡移向生成重氮盐的一侧。

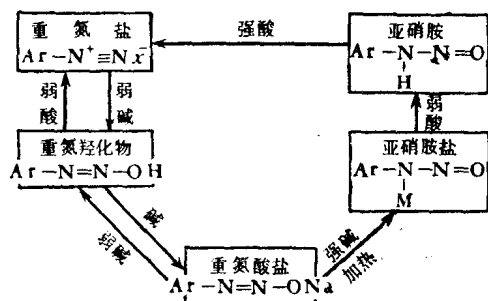


图1 重氮盐的状态取决于介质的 pH 值  
(x——酸的阴离子, M——金属)

从图1所示的闭合环可以清楚地看出,根据介质的 pH 值的不同,重氮盐重新组合成各种重氮物质。重氮化合物的这种变化具有很大的实践意义,因为所制得的化合物具有不同的化学性质。例如,重氮盐、重氮羟化物和重氮酸盐,在光的作用下能很快分解,而亚硝酸胺及其盐类则是比较稳定的化合物。此外,这些重氮物质能与偶氮化合物很快发生偶合反应,而亚硝酸胺盐和亚硝酸胺的活性则很低。

有若干种制取重氮化合物的方法(重氮化反应)\*,下面只介绍其中主要的几种。

1. 碱金属的亚硝酸根在水介质中重氮化(“正”法)。这种方法用于普通的强碱一元氨基的重氮化,譬如苯胺、联甲苯胺、

\* 重氮化反应,就是伯芳香胺盐与亚硝酸或其硝酸盐相互作用,结果生成重氮化合物。

二甲苯胺和其他化合物的重氮化。

重氮化反应是按下列方程式进行的：



所取得的重氮化合物叫做氯化苯基重氮盐。

2. 当胺不溶于水或很难溶于水并且发生相互作用很慢时，可以采用“逆”法。此时所采用的重氮化方法在于，首先制备好胺酸的碱溶液，然后向其中加入亚硝酸盐。将这种混合溶液注入冷却酸中。反应过程与“正”法相似。

目前，生产中通常采用“正”重氮化法。（关于重氮反应的详细资料，参阅参考文献[82, 5, 80, 16]）。

重氮盐极易分解。在干燥状态下很不稳定，因此为了使其稳定，通常要加入重金属，如氯化锌、氯化镉和氯化亚汞。

## §2. 重氮化合物的分类

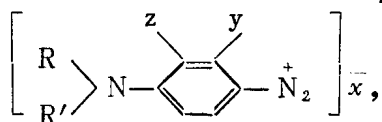
从发现重氮化反应以来，已经制取了数千种重氮化合物，但并不是所有重氮化合物都能用于感光复制的方法，因为它对重氮化合物有特殊要求。首先，这类重氮化合物应具有足够的感光度，对于中等温度和中等机械撞击应具有稳定性。重要的是，这种感光物质制成感光溶液以后应能均匀地涂布到底基上（纸张、胶片、金属版等）。其次，曝光和显象后，重氮感光膜应能提供图象边缘清晰的复制件；因此，用于制备感光溶液的重氮化合物应能溶解于水或容易取得的无害有机溶剂；重氮化合物的光分解产物应是无色的，以便使拷贝上的空白要素成为透明的；这类重氮化合物应不与空气中的氧和光发生反应。

各种不同的复制方法，对于重氮化合物还有其他一些要求。例如，双组分重氮盐对于偶合反应应是活性低的，单组分重氮盐则应是活性高的。

对于制版用的重氮化合物有特殊要求。用于各种目的的重氮化合物，其要求在专门章节中将有较详细的叙述。

由于在复制过程中采用的重氮化合物和重氮物质种类繁多，具有不同化学结构和使用性质，可将其划分为以下几类[59,97,4]：

1. 非对称双基和单基取代的对苯二胺的衍生物。对苯二胺的衍生物是最常用的一种重氮化合物。其结构式如下：

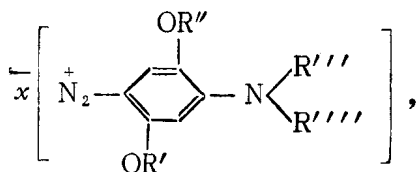


式中： $x$ ——阴离子；R, R'——脂族基；y, z——苯核中的置换物（卤素、烃基、烃基氧化物等）。

属于这类重氮化合物的有：4-重氮二甲基苯胺，4-重氮二乙基苯胺，4-重氮-N-乙基-N,  $\beta$ -羟基乙烷苯胺等。

复杂的四苯二胺的突出特点是能制成饱和度高和耐光性好的染料，偶合反应活性高。

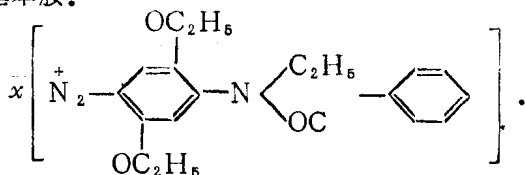
2. 氨基对苯二酚酯的衍生物。氨基对苯二酚酯的结构可用下列通式表示：



这里 $x$ ——阴离子；R', R''——烃基和氢；R''', R''''——烃基，苯，醚基，乙酰，烃基硫化物，醚基硫化物等。

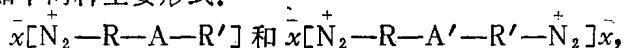
这类重氮化合物的特点是感光度高、化合活性好。化合反应形成的染料具有饱和色调，耐光性能好。

氨基对苯二酚酯的衍生物有4-重氮，2,5-二乙氧基-N-乙基-N-苯酰基苯胺：



这种化合物与各种偶联剂化合时，形成高饱和度的黑色染料。

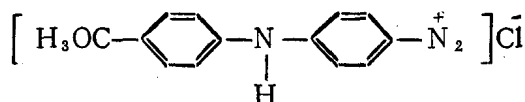
3. 氨基二苯胺和氨基二苯的衍生物。这类重氮物质的结构具有如下两种主要形式：



这里 R——芳香基；R'——芳香基或烃基。

这类重氮化合物根据 A 和 A' 成分的不同，具有极不相同的结构和性质。它们是衍生物：(1) 如果 A 是原子团 (=N—H)，则为二芳基胺；(2) 如果 A 和 A' 具有普通键能，则为二苯；(3) 如果 A 是氢原子，则为二苯氧化物；(4) 如果 A 被一个原子团 (>CH<sub>2</sub>) 取代，则为二芳基甲烷；(5) 如果 A 为 (—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—) 则为均二苯乙烯；(6) 如果 A 为硫原子，则为二芳基和芳基羟硫化物。

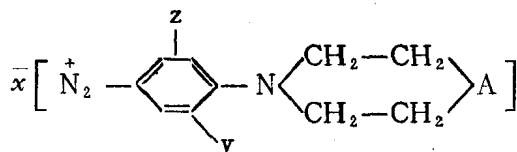
这类重氮化合物中最普通的是二芳基胺的衍生物。代表这类化合物的有：4-重氮二苯胺或其代替物 4-重氮-4-甲氧基二苯胺 (重氮盐蓝 “O”)，以及其它化合物。



多年来这类重氮化合物被广泛应用于制造重氮纸[24]。

4-重氮二苯胺与对位甲醛的聚合物用于阴象晒版法制作胶印版[9]。

4. 杂环胺的衍生物。它是一种重要的重氮化合物，可用下面的通式表示：



这里 y, z——烃基，卤素，烷氧基；x——阴离子[47]。

其结构特征是，杂环或脂肪环中的叔氮的原子处于重氮原子团的相对位置。

杂环化合物的衍生物根据A基的性质可分为许多种类，例如：

A—(氢)—形成苯基吗啉的化合物，

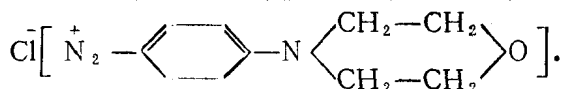
A—(硫)—形成苯基硫的化合物，

A—(亚甲基)形成苯基吡啶的化合物，

A—(单碳键)形成苯基吡咯的化合物。

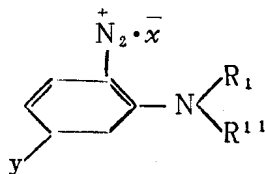
杂环胺的每一种衍生物都有其相似物，区别在于芳香环中的置换原子团。这类化合物的化合反应性能较低。化合反应时分别形成黄色和棕色染料。

杂环胺的最简单的衍生物是4-重氮二苯吗啉，其结构式为：

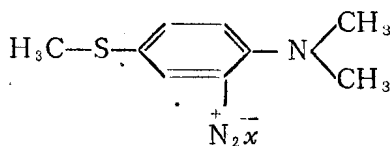


但是，烷氧基加入苯环，与吗啉或吡啶型的杂环聚合，不但能提高感光度，而且能提高这些化合物的偶合反应性能。属于这类化合物的有：4-重氮-2,5-дибутоксип-N-苯基吡啶，4-重氮-2,5-二丙氧基-N-苯基吗啉等。

5. 非对称双基置换邻苯二胺。这类重氮化合物，在结构上与四苯二胺无很大差别，只是置换的胺原子团与重氮原子团处于邻位：



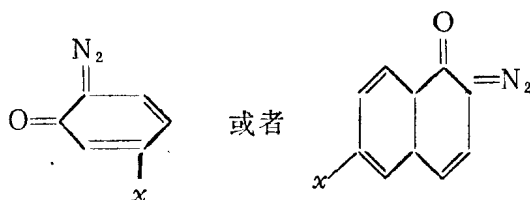
然而，邻苯二胺的性质却与对苯二胺有很大差别。邻苯二胺的光谱吸收波域为400~500纳米；而对苯二胺的最大光谱吸收波域则为350~410纳米。鉴于邻苯二胺具有这样的特点，所以可利用白炽灯作为光源。邻苯二胺的感光度要比对苯二胺的高得多。这类化合物如2-重氮-4-甲硫醇-N, N'-二甲基苯胺；



这类化合物由于保存时性能不够稳定所以未得到广泛应用。

据说邻苯二胺可以与其他较稳定的化合物配合使用。

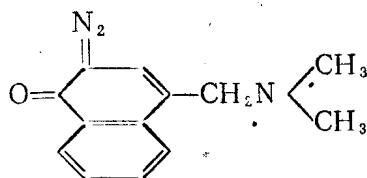
6. 邻胺苯酚和胺萘酚的衍生物。由于邻胺苯酚和胺萘酚的衍生物与醌化合物相似，所以在文献中通常称之为邻醌二叠氮。其结构式为：



这里  $x$  —— 酸的阴离子。

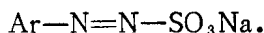
凯格里制作重氮纸的时期就有了利用邻醌二叠氮的初步经验。由于发明者遭不幸，这类重氮化合物未能进一步研究和应用。И.И.列弗柯夫进行了研究之后，才由邻醌二叠氮合成大量化合物[10]。2-重氮-1-酚-5-磺酸获得了较实际的应用。将重氮萘酚与间苯二酚和间苯三酚化合能形成坚牢的偶氮染料，后者能与钛、镍、铬等金属膜层产生络合物。偶氮染料与金属形成的络合膜呈现蓝色调。这一原理是由И.И.列弗柯夫提出的。

后来，兰德发现经过光分解作用产生的邻苯醌二叠氮，能够形成活性偶联剂[48]。他建议利用这一性质由阴片晒制阳象拷贝。与前面提及的各种重氮化合物的区别在于，邻萘苯醌二叠氮对于波长为 480~660 纳米波域的光感光。兰德将具有如下结构的 4(N,N'-二甲胺甲基)-1, 2-萘苯醌二叠氮归于此类。

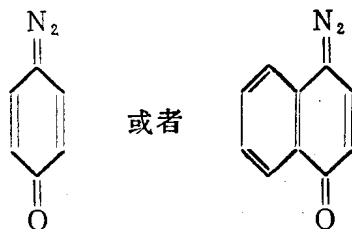


苯系特别是萘系的邻苯醌二叠氮,含有取代的磺酸和羧基团,广泛用于以阳象晒版法制作胶印印刷版[20]。

7. 重氮磺酸盐\*。这种化合物含有钝态重氮基,不能产生偶合反应。只是经过光化射线照射后,重氮磺酸盐才具有活性。利用重氮磺酸盐的这一特点,可以由阳片制得阴片拷贝。重氮磺酸盐的结构式可表示为如下的一般形式:



8. 对醌二叠氮。这类化合物在制作印刷版的工艺中得到了实际应用。其一般结构式为:

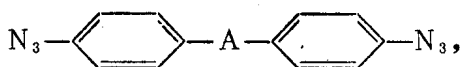


对醌二叠氮可以用于阳象制版法,也可以用于阴象制版法[4,9]。为了形成较坚固的感光膜,通常需要向对醌二叠氮中加入溶解于碱性溶液的成膜物质,譬如加入马来酐与乙烯化合物的共聚物[17]。

有些文献提到应用具有苯系邻位异构物的对醌二叠氮的情况。苯系异构物与对醌二叠氮的光化分解的产物,产生偶合反应生成染料。

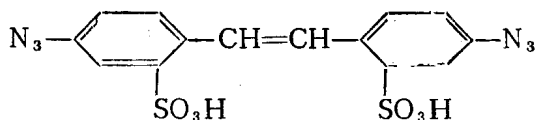
9. 芳香族叠氮化物。其结构式为:

\* 重氮磺酸盐、芳香族叠氮化物和重氮酮都属于重氮物质;其余各类化合物则属于重氮盐。



这里A可被 $=\text{CH}_2$ ,  $=\text{C}=\text{O}$ 等原子团取代。

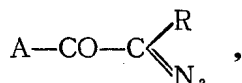
据文献报道, 4,4'-二叠氮均二苯乙烯-2,2'和二磺酸得到了广泛应用。



芳香族叠氮化物这类感光物质实际上不产生暗硬化作用。它们本身具有硬化性能, 因为感光层中采用了高分子化合物(蛋白、明胶、阿拉伯树胶、聚乙烯醇、琼脂等) [13]。

叠氮化物的感光度较低, 相当于重铬酸盐的感光度。在这类专利说明书中指出, 用重铬酸铵的酸化溶液以及氯化铜、草酸铁盐或铅盐的溶液对显影的图形进行处理, 可以提高坚膜高分子化合物对于染料的感觉能力。

10. 重氮酮。这类化合物为数不多。重氮酮的结构可用如下通式表示:



这里A和R——单核芳香族系或杂环系, 含有取代基 ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_2$ ,  $=\text{CH}_2$ ,  $=\text{CO}$ ,  $=\text{CH}$ 等)。

重氮酮用于以阴象晒版法制作印刷版。

### §3. 偶联剂的分类

具有某种化学结构的能与重氮化合物产生偶合反应的物质, 通常称之为偶联剂[48]。

自从发明重氮法以来(最近30至50年), 合成了大量偶联剂, 但是只有较少一部分在重氮法中得到了应用。之所以在感光复制中只采用有限几种偶联剂, 因为对其有许多很高的要求。首先, 偶联剂应是无色的, 或者在感光膜见光后变成无色的。其次,