

УДК 44.452.1 543.572.3 543.573

Шушпанов А.Н., Казантинова М.М., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ НАФТОХИНОНДИАЗИДНОГО ФОТОРЕЗИСТА

Шушпанов Александр Николаевич, аспирант 3-его года обучения каф. ТСБ, shushpanov@muctr.ru

Казантинова Марина Михайловна, бакалавр 3-его года обучения каф. ТСБ

Васин Алексей Яковлевич, д.т.н., профессор каф. ТСБ

Гаджиев Гарун Гамзатович, к.т.н., ассистент каф. ТСБ

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Для светочувствительного компонента промышленных позитивных фоторезистов (1,2-нафтохинондиазид-5-сульфохлорид, промышленное наименование "Краситель N2") был проведен термический анализ, а также расчетными и экспериментальными методами были определены показатели пожаровзрывоопасности.

Ключевые слова: красители, фоторезистивные материалы, температура воспламенения, термический анализ, пожаровзрывобезопасность, нафтохинондиазиды

STUDY OF FIRE AND EXPLOSIVE CHARACTERISTICS OF NAPHTHOQUINONEDIAZIDE PHOTORESIST

Shushpanov A.N., Kazantinova M.M., Vasin A.Ya., Gadzhiev G.G.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

For the photosensitive component of industrial positive photoresists (1,2-naphthoquinonediazid-5-sulfonyl chloride, commercial name "Dye N2"), was carried out thermal analysis, and fire and explosion hazard characteristics were determined by calculation and experimental methods.

Фоторезистивные материалы и соединения занимают приоритетное положение в широком ряду материалов, используемых в производстве электроники и в полиграфии. В первом случае посредством фоторезистов проводят формирование топологии будущей схемы на печатной плате, во втором – изготавливают печатные формы. Оба процесса представляют собой первое звено в длинной цепи технологических этапов производства. Снижение предполагаемых рисков в области пожаровзрывоопасности уже на начальном этапе производственного цикла является хорошей практикой.

В промышленной форме фоторезисты, как правило, представляют собой композиционную смесь из органических полимеров (основа) и веществ, чувствительных к излучению. В данной работе рассматривается 1,2-нафтохинондиазид-5-сульфохлорид (далее "Краситель N2"). Вещество является часто используемым светочувствительным компонентом таких смесей.

Нафтохинондиазиды представляют большой исследовательский интерес, в том числе и специфичный задачам пожаровзрывобезопасности, за счёт своей сложной нуклеофильной структуры. Например, в двойной связи C=N, присутствующей непосредственно перед ненасыщенной системой N=N, связь сильно поляризована в сторону азота и в конечном итоге такая конструкция является

фактором, обуславливающим высокую реакционную способность и низкую устойчивость [1]. Диазосоединения обладают формальным и химическим сродством с азидами, что выражается в лёгком и интенсивном выделении ими молекулы азота. Этот процесс может сопровождаться взрывом.

Хотя многие диазосоединения устойчивы при комнатной температуре и могут храниться без особых предосторожностей, не следует при работе с ними пренебрегать осторожным подходом и строжайшим соблюдением технических регламентов, основанных на знании пожаровзрывоопасных характеристик.

Данная работа продолжает цикл работ по определению показателей пожаровзрывоопасности веществ [2-4] в том числе полученных новыми методами синтеза [5].

Вещество было получено из ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» с целью исследования его на пожаровзрывоопасность. Краситель N2 представляет собой мелкодисперсный сыпучий желтый порошок. Вещество адгезивных свойств не проявляет, на свету приобретает кирпичный оттенок, что обусловлено его позитивной фоторезистивностью (неполная димеризация до малинового азокрасителя через инденкарбен и инденкетен после отрыва азота, подробнее о данном механизме см. [6]).

Эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_3Cl$.
Молекулярная масса 269 г/моль. Структурная формула вещества приведена на рис. 1.

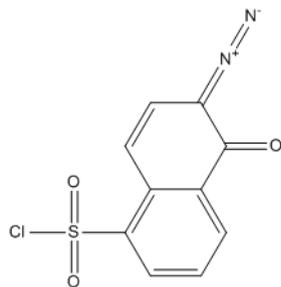


Рис. 1. Структурная формула красителя N2

С помощью ИК-спектроскопии была подтверждена структурная формула исследуемого соединения. У диазосоединений на ИК-спектрограммах присутствует характерный колебательный спектр в районе $2000-2200\text{ см}^{-1}$, связанный с энергетически насыщенной диазогруппой – что и было обнаружено. Результаты исследования (спектрограмма) представлены на рис. 2.

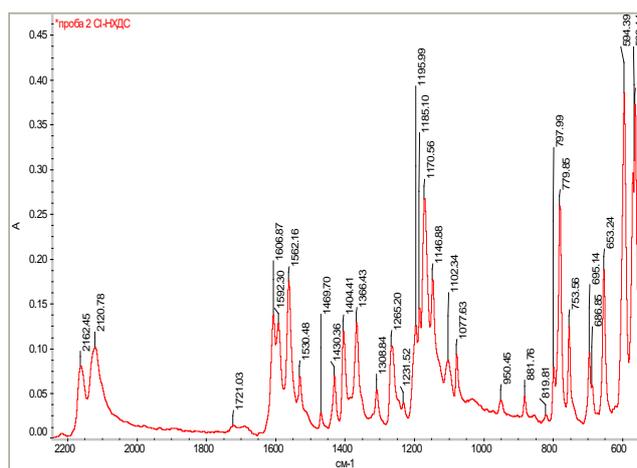


Рис. 2. ИК-спектрограмма красителя N2

На спектрограмме видны характерные волновые числа для следующих групп и связей: валентные колебания N–N в диазидах (2162 и 2120 см^{-1}), деформационные колебания ароматического кольца (1592 , 1530 и 1469 см^{-1}), валентные колебания C=O (1265 см^{-1}) и S=O (1195 и 1170 см^{-1}).

Термогравиметрический анализ образца проводился на дериватографе типа “С” Эрдей-Эрдей-Паулиг [7]. Результаты термогравиметрического анализа красителя N2 представлены на рис. 3.

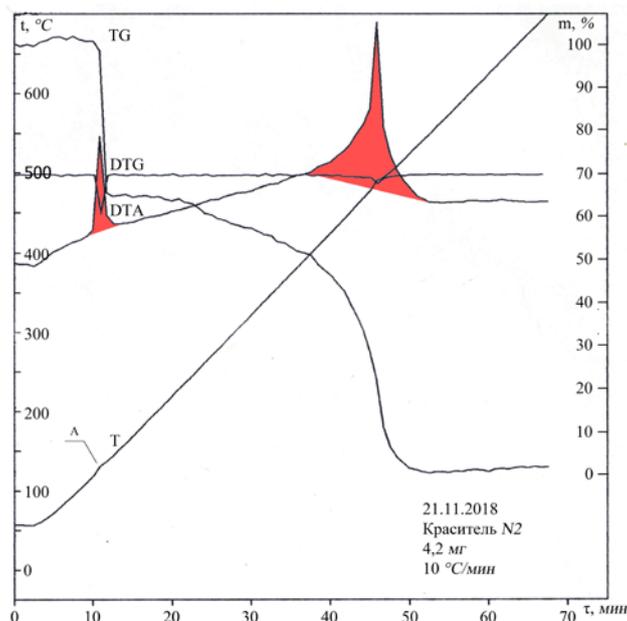


Рис. 3. ТГ-ДТА кривые красителя N2, скорость нагрева 10 °C/мин

На дериватограмме обнаруживается резкий экзотермический пик, начинающийся при 111 °C и достигающий своего максимума при 129 °C , связанный с отрывом N_2 , что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 4 – ослабление интенсивности полос поглощения диазидной группы после термоллиза говорит об акте термораспада через отщепление N_2). Потеря массы при этом составляет 35 %. Присутствие экзотермического пика в указанной температурной области согласуется с литературными данными о термоллизе нафтохинондиазидов [8]. Выделение тепла идёт столь интенсивно, что наблюдается повышение общей температуры в печи прибора, этот эффект регистрируется по краткому отклонению вверх кривой T (точка А). Посредством сопоставления площади пика с площадью пика эталонного образца (аммиачная селитра), удалось оценить величину эффекта, которая составила $571,41\text{ кДж/кг}$.

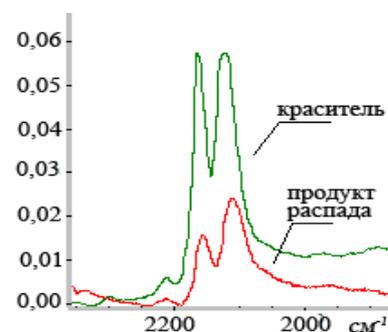


Рис. 4. Наложение полос поглощения диазидной группы: чистого красителя N2 и продукта его термообработки (180 °C в течение двух минут)

Энтальпия образования исследуемого соединения в газообразной фазе была вычислена квантовым расчетом методом минимизации энергии по нескольким полуэмпирическим гамильтонианам при помощи программы *MOPAC2016* [9]. Среднее значение составило -120 кДж/моль . Ручные

аддитивные методы в основном оказались неприменимы из-за отсутствия данных для группы $=N^+=N^-$ (в любой возможной резонансной структуре). Аддитивный метод энергии связей удалось применить, но он не показал сходимости, дав результат 83 кДж/моль . Также не удалось экспериментально определить температуры плавления и кипения, т.к. вещество разлагается до плавления. В итоге данные температуры были получены в программе *EPI Suite* [10].

Расчетными методами были получены:

1. Энтальпия плавления по формуле Гамбилла [7] $\Delta H_{\text{пл.}}^{\text{оф}} = 79 \text{ кДж/моль}$;
2. Энтальпия испарения по формуле Трутона [8] $\Delta H_{\text{исп.}}^{\text{о}} = 74 \text{ кДж/моль}$;
3. Энтальпия образования в твердом состоянии с учётом фазовых переходов $\Delta H_{\text{отв.}}^{\text{о}} = -273 \text{ кДж/моль}$;
4. Энтальпия сгорания по закону Гесса $\Delta H_{\text{ст.}}^{\text{о}} = -18,30 \text{ МДж/кг}$ и по методике Коновалова-Хандрика $\Delta H_{\text{ст.}}^{\text{о}} = -18,33 \text{ МДж/кг}$ (сходимость говорит о правильности расчёта, однако в качестве справочных данных рекомендуется использовать данные, полученные при расчёте по закону Гесса).

В ходе исследования получили значение $t_{\text{вспышки}} = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (данный параметр характерен для твердых органических веществ, обладающих способностью к взрывчатому превращению) и выяснили, что до концентрации 500 г/м^3 пылевоздушная смесь не взрывается.

По результатам исследования краситель N2 был отнесен к группе **горючих веществ** и был сделан вывод о том, что его пылевоздушная смесь **пожаровзрывобезопасна**. Однако нельзя пренебрегать склонностью образца ко взрывчатому превращению, что хорошо видно по характеру полученных ТГ-ДТА кривых (наблюдается сильный экзотермический эффект с резкой потерей массы – кривая ТГ на данном участке процесса идёт практически отвесно). Следует продолжить исследования – необходимо получить данные о чувствительности вещества к удару и сдвигу

(тензометрические исследования), а также получить кинетические параметры процесса термолитиза.

Приведённые в статье данные были переданы производителю для разработки нормативов безопасности производства.

Авторы выражают признательность ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за точность и скорость выполнения аналитических экспериментов (ИК).

Список литературы

1. Мокрушин В.С., Садчикова Е.В. Химия гетероциклических диазосоединений / В.С. Мокрушин, Садчикова Е.В., Санкт-Петербург: Проспект Науки, 2013. 224 с.
2. Васин А.Я. [и др.]. О взрывоопасности некоторых органических соединений с explosиформными группами // Химическая промышленность сегодня. 2016. (12). С. 50–55.
3. Васин А.Я. [и др.]. Термический анализ и пожаровзрывоопасность новых лекарственных препаратов // Химическая промышленность сегодня. 2018. (5). С. 48–55.
4. Платонова С.А. [и др.]. Пожаровзрывоопасные свойства фенибута и его полупродукта синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 21–25 с.
5. Шушпанов А.Н. [и др.]. Термический анализ и пожаровзрывоопасность полупродуктов синтеза баклофена // Успехи в химии и химической технологии. 2018. С. 83–85.
6. Беднарж Б. [и др.]. Светочувствительные полимерные материалы / Б. Беднарж, А.В. Ельцов, Я. Заховал, Я. Краличек, Т.А. Юрре, под ред. А.В. Ельцов, Ленинград: Химия, 1985. 296 с. ил. с.
7. Paulik J., Paulik F., Arnold M. The derivatograph-C // Journal of thermal analysis. 1987. № 1 (32). С. 301–309.
8. Скопенко В.В., Калибабчук В.А. Светочувствительные диазонафтолы / В.В. Скопенко, В.А. Калибабчук, Киев: Выща школа, 1988. 200 с.
9. Stewart Computational Chemistry, MOPAC2016 // 2016.
10. Agency U.S.E.P. EPI Suite // 2019.