

Можно сделать вывод, что пылевоздушные смеси обоих веществ являются пожаровзрывобезопасными. Потенциальная опасность веществ заключается в склонности к интенсивному экзотермическому разложению. Для окончательных выводов следует изучить кинетику этого процесса, а также чувствительность веществ к механическим воздействиям.

Полученные сведения будут переданы производителю для составления технологических регламентов и оформления паспорта безопасности.

### Список литературы

1. Программное обеспечение / ChemOffice // ChemBio3D 14.0 [электронный ресурс]. – Режим доступа <http://www.cambridgesoft.com> (дата обращения 26.03.2018)
2. Программное обеспечение / МОРАС2016, Version: 16.060W, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry // Режим доступа <http://OpenMORAS.net> (дата обращения: 26.03.2018)
3. Морачевский А. Г. Сладков И. Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета). - СПб: Химия, 1996, 2-е издание, 312 с.
4. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979, 416 с.
5. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство // М., ВНИИПО, 2002. — 77с.
6. Исследование пожаровзрывоопасных свойств нафтохинондиазидного фоторезиста / А. Н. Шушпанов, М. М. Казантинова, А. Я. Васин, Г. Г. Гаджиев // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. 33, № 9 (219). — С. 108–110.
7. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.
8. Mechanical and thermal sensitivity of mixtures of ammonium nitrate with combustible hydrocarbons / N. I. Akinin, A. Y. Vasin, A. V. Dubovik et al. // Coke and Chemistry. — 2018. — Vol. 61, no. 10. — P. 408–412.

УДК 544.452 544.454

## ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕГАТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА БИСАЗИД ДЦГ

*Казантинова М.М., Шушпанов А. Н., Васин А. Я.*

Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, Москва

**Аннотация:** Для негативного фоторезиста Бисазид ДЦГ (2,6-Бис(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон) был проведен термический анализ в окисляющей и инертной атмосфере. Определена температура начала экзотермического разложения, равная 128 °С. Выдвинуто предположение о механизме первого этапа термолиза вещества. Также посредством расчетных методов впервые получены энтальпия образования и теплота сгорания.

**Ключевые слова:** Бисазид ДЦГ, термический анализ, энтальпия образования, теплота сгорания, фоторезисты.

## FIRE AND EXPLOSION HAZARDS OF NEGATIVE PHOTORESIST BISAZIDE DCG

*M.M. Kazantinova, A.N. Shushpanov, A.Ya. Vasin*

**Abstract:** For a negative photoresist Bisazide DCG (2,6-Bis (4'-azidobenzylidene)-4-methylcyclohexanone) thermal analysis was performed in an oxidizing and inert atmosphere. The

temperature of the onset of exothermic decomposition was determined and its value is 128 °C. An assumption was made about the mechanism of the first stage of thermolysis. Also, by means of calculation methods, the enthalpy of formation and the heat of combustion were newly obtained.

**Keywords:** bisazide DCG, thermal analysis, enthalpy of formation, heat of combustion, photoresists.

Сегодня перед химической промышленностью встают новые вызовы – и это не только классические задачи роста и развития. Экономическая ситуация диктует свои условия – так, одним из важных приоритетов для промышленности в наши дни является импортзамещение. Фоторезисты, как потенциальные вещества двойного назначения, занимают в списке замещаемых технологий не последнее место [1].

Хронологически негативные фоторезисты являлись первыми эффективными органическими соединениями из числа предложенных для фотоотверждения. Хотя среди соединений подобного назначения в настоящее время они составляют крайне немногочисленную группу (главный их недостаток – проявление эффекта набухания при светоотверждении, так как воздействие лучистой энергии приводит к уменьшению растворимости экспонированных участков фона, которые априорно занимают большую площадь, чем рабочие поверхности), полностью списывать со счетов их не следует. До сих пор существует ряд технических условий, в которых невозможно применять позитивные фоторезисты (например, если процесс подразумевает использование щелочного травления). Также негативные фоторезисты возможно использовать в качестве идентификации диазосоединений в светочувствительных слоях [2].

Поддержание безопасности на должном уровне и снижение предполагаемых рисков на всех этапах производственного цикла фоторезистов и их полупродуктов синтеза являются приоритетными задачами в промышленности.

Исследуемое вещество было синтезировано на опытном производстве ФГУП «ГНЦ «НИОПиК». Соединение 2,6-Бис(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон (Бисазид ДЦГ, негативный фоторезист с избирательными химическими свойствами) представляет собой мелкодисперсный (размер частиц до 100 мкм) сыпучий желто-коричневый порошок, не проявляющий склонности к слеживанию в процессе хранения. Эмпирическая формула  $C_{21}H_{18}N_6O$ . Молекулярная масса 370,42 г/моль. Структурная формула вещества приведена на рис. 1.

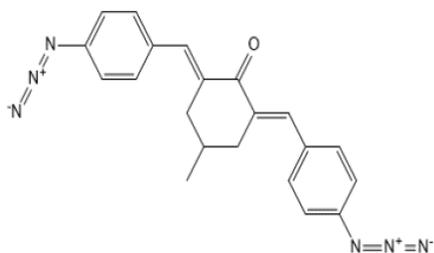


Рис. 1. Структурная формула Бисазид ДЦГ.

SMILES: CC3C/C(=C/c1ccc(N=N#N)cc1)C(=O)/C(=C/c2ccc(N=N#N)cc2)C3

При помощи ИК-спектроскопии было подтверждено строение исследуемого вещества. Исследование провели в Центре Коллективного Пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 FT-IR. О характерных спектрах поглощения бисазидов довольно подробно сказано в монографии [3]. Были обнаружены следующие полосы поглощения (если не отмечено иное, имеются в виду валентные

колебания): для связей  $C_{аром} - N$  наблюдались деформационные плоскостные колебания при 1087 и 1120  $см^{-1}$  и внеплоскостные колебания при 800–770  $см^{-1}$ , а также связи между ароматическими углеродами при 1602, 1577, 1545 и 1440  $см^{-1}$ . Следует особо упомянуть сильную полосу поглощения азидной группы в области 2135  $см^{-1}$ .

На дериватографе типа “С” Паулиг-Паулиг-Эрдей был осуществлен термогравиметрический анализ образца, который проводился при скорости нагрева 10  $^{\circ}C/мин$  в интервале температур (25–700)  $^{\circ}C$ , при массе навески 3,5 мг, в окисляющей (воздух) и инертной (азот) атмосферах. Соответствующие TG-DTA кривые Бисазида ДЦГ представлены на рис. 2 и 3.

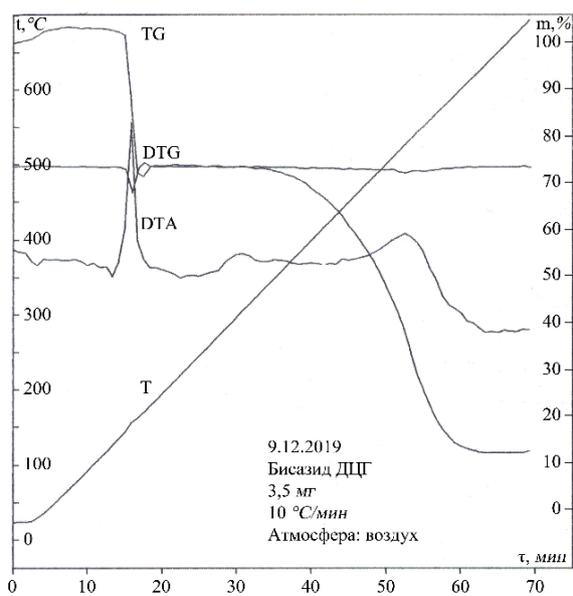


Рис. 2 TG-DTA кривые Бисазида ДЦГ в окисляющей атмосфере

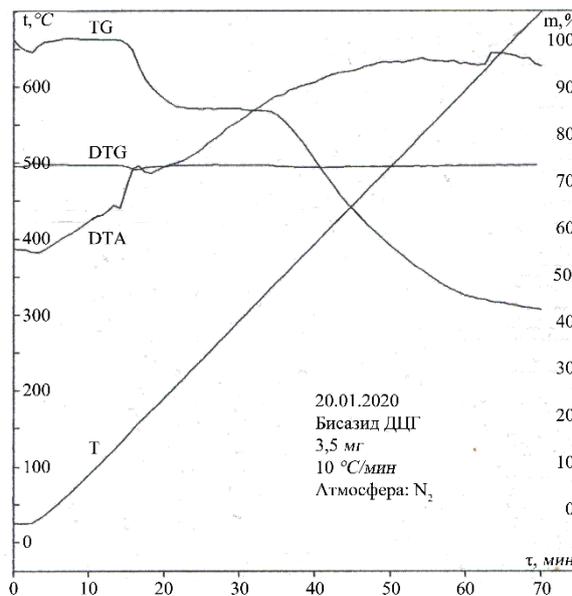


Рис. 3 TG-DTA кривые Бисазида ДЦГ в инертной атмосфере

На дериватограмме Бисазида ДЦГ в окисляющей атмосфере первой стадии разложения соответствует ярко выраженный экзотермический эффект. При скорости нагрева 10  $^{\circ}C/мин$  данный эффект начинается при 128  $^{\circ}C$ . Наличие экзотермического эффекта – одна из характеристик пожаровзрывоопасности образца. Данный эффект наблюдается как в окисляющей, так и в инертной атмосфере, в последней, однако, эффект наблюдается без выраженного максимума.

По характеру кривой TG видно, что процесс термолита вещества сложный, многостадийный – но только первая стадия протекает с резкой потерей массы. Именно этой стадии соответствует экзотермический пик. Убыль массы, соответствующая этому пику, составляет порядка 30 % в окисляющей атмосфере и 15 % в инертной.

Следует отметить, что при снятии TG-DTA кривых в инертной атмосфере не наблюдается изменения характера потери массы, но экзотермический пик значительно уменьшается и перестает демонстрировать четкий максимум. Можно сделать предположение о повышенной роли окислительной атмосферы в возникновении данного эффекта.

Возникло предположение о первой стадии механизма термолита, схожей с нафтохинондиазидами – агрессивное отщепление азогрупп в форме чистого азота [4]. В дальнейшем следует подтвердить его аналитическими методами.

Для Бисазида ДЦГ была определена энтальпия сгорания, рассчитанная по закону Гесса, в котором учитывается энтальпия образования вещества в твёрдом состоянии. Прийти к этому значению можно через расчеты энтальпий всех фазовых переходов. Энтальпия сгорания является важным параметром для расчета ряда пожаровзрывоопасных характеристик, а также самостоятельной характеристикой, на основании значений которой может быть выполнено категорирование помещений по пожарной опасности.

Энтальпия образования исследуемого соединения в газообразной фазе рассчитывалась при помощи программы для семиэмпирических вычислений MORAS2016, а также несколькими ручными аддитивными методами. Значение энтальпии образования составило 692 кДж/моль.

Далее расчетными методами были получены:

5. Энтальпия плавления  $\Delta H_{пл} = 130$  кДж/моль (по формуле Гамбилла).
  6. Энтальпия испарения  $\Delta H_{исп} = 91$  кДж/моль (среднее из формул Трутона и Кистяковского-Фиштайна, давших очень близкие результаты).
  7. Энтальпия образования в твердом состоянии  $\Delta H_{тв}^{\circ} = 465$  кДж/моль
  8. Энтальпия сгорания
- с) по закону Гесса  $\Delta H_{сг} = 30,54$  МДж/кг  
д) методом Коновалова-Хандрика  $\Delta H_{сг} = 30,33$  МДж/кг

Необходимо продолжать работу с веществом, с целью определения показателей пожаровзрывоопасности (как расчетными, так и экспериментальными методами). Следует также определить кинетические параметры первого этапа термолитиза, проведя дополнительный термоанализ.

### Список литературы

1. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 31 октября 2015 г. № 2217-р // – 2015.
2. Динабург М.С. Светочувствительные diaзосоединения и их применение / М. С. Динабург – Ленинград: Ленинградское отделение издательства “Химия,” 1964.– 256с.
3. Боков Ю.С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты / Ю. С. Боков – Москва: Радио и связь, 1982.– 136с.
4. Шушпанов А.Н. Исследование пожаровзрывоопасных свойств нафтохинондиазидного фоторезиста / Шушпанов А.Н., Казантинова М.М., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г. // Успехи в химии и химической технологии – 2019. – Т. 33 – № 9 (219) – С.108–110.

УДК 614.835

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

*А. Ю. Буравлева, В. М. Райкова*

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

Проведен расчет температуры вспышки ( $t_{всп}$ ) углеводородов различных классов с помощью двух методов. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными. Показано, что точность расчета  $t_{всп}$  зависит как от строения углеводорода, так и от выбора