

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Шушпанов Александр Николаевич

Пожаровзрывоопасность ряда
нафтохинондиазидных фоторезистов

05.26.03 Пожарная и промышленная безопасность
(химическая технология) (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре техносферной безопасности федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Васин Алексей Яковлевич
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные
оппоненты: доктор химических наук, профессор
Синдицкий Валерий Петрович
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
декан инженерного химико-технологического (ИХТ) факультета, заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота (ХТОСА)

доктор технических наук, профессор
Шебеко Юрий Николаевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России»
главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Академия Государственной противопожарной службы МЧС России»

Защита состоится **17 июня 2021 г. в 14:00** на заседании диссертационного совета РХТУ.05.05 федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»:

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.05.05
кандидат технических наук, доцент



Я.П. Молчанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Широкий ряд твердых органических соединений, находящий применение как в химической, так и в смежных областях промышленности, содержит в структуре эксплозифорные группы, которые могут существенно повлиять на пожаровзрывоопасность веществ. На производстве и у конечного заказчика, при транспортировке, при хранении могут возникнуть критические условия, в которых то или иное воздействие (повышенная температура, возникновение источника инициирования воспламенения, внезапное возникновение локальных точек разогрева в веществе за счет удара или трения) потенциально может заставить такие вещества повести себя подобно взрывчатым веществам или их полупродуктам.

Подобные вещества – как правило, ароматические нитро-, нитрозо-, азо- и диазосоединения, различные пероксиды и гидропероксиды, находящие применение в производстве фармацевтической продукции, растворителей и красителей, взрывчатых веществ военного и промышленного назначения, пиротехники, других высокоэнергетических материалов (например, топлив), фумигантов и т.д.

Исследование термических характеристик и кинетических параметров таких веществ может не только дать полезную информацию для промышленной безопасности в производственном секторе, обезопасив как опытные, так и масштабные производства, но и открыть путь к потенциально новым исследованиям.

Настоящее исследование посвящено нафтохинондиазидам (НХД) и фоторезистивным веществам на их основе. Материалы для исследования были получены из ФГУП «ГНЦ «НИОПиК». Общий вид НХД представлен на рис. 1. В ряду исследованных веществ находятся два полупродукта изготовления фоторезистов: 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфоукислоты моносодриевая соль (Краситель М, $X = -SO_3Na$), а также 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфохлорид (Краситель N2, $X = -SO_2Cl$); а также конечные вещества: эфир 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфоукислоты и бис-фенолформальдегидной смолы (Продукт 27В), эфир 2,3,4,4'-тетраоксифенона и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфоукислоты (Продукт 451) и 2,6-бис-(4'-азидобенилиден)-4-метилциклогексанон (Бисазид ДЦГ, рис. 2).

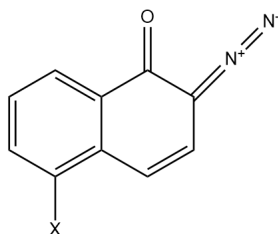


Рис. 1: Общий вид НХД

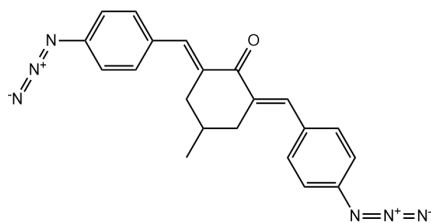


Рис. 2: Бисазид ДЦГ

Описываемые в работе соединения представляют большой интерес с точки зрения наукоемких производств (микроэлектроника и т.п.) и имеют в своей структуре эксплозифорные группы – азидные и диазидные, причем последние допол-

нительно сгруппированы в энергетически активной хинондиазидной структуре, что значительно повышает потенциал пожаровзрывоопасности таких соединений. Определение термической стабильности, кинетических параметров начальной стадии термического разложения и показателей пожаровзрывоопасности данных соединений представляет большое практическое значение с точки зрения разработки регламентов безопасности производства данных веществ.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность (химическая технология, технические науки)», пункт 5: «Разработка научных основ, моделей и методов исследования процессов горения, пожаро- и взрывоопасных свойств веществ, материалов, производственного оборудования, конструкций, зданий и сооружений».

Цель и задачи исследования

Цель настоящей работы состоит в определении термической стабильности, кинетических параметров начальной стадии термического разложения, физико-химических и пожаровзрывоопасных свойств ряда новых НХД-фоторезистов.

Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследовать поведение соединений при их нагревании с помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии (TG-DTA);
- исследовать кинетику и механизм разложения веществ, склонных к интенсивному экзотермическому превращению;
- определить величины экзотермических эффектов термического разложения исследуемых соединений;
- определить пожаровзрывоопасные свойства изучаемых соединений с использованием стандартных экспериментальных и расчетных методов;
- расчетными методами определить энтальпии образования и теплоты сгорания исследуемых соединений;
- выполнить термодинамический расчет параметров горения исследуемых соединений;
- выполнить расчет параметров теплового взрыва исследуемых соединений в адиабатических и реальных условиях;
- исследовать чувствительность веществ к удару.

Научная новизна

Проведение термического анализа Красителей М, N2 и Продуктов 27В, 451, а также Бисазида ДЦГ в окислительной (воздух) и в инертной (гелий или азот) атмосферах позволило впервые установить для них значения температуры экзотермического разложения ($t_{нэр}$).

Методами Киссинджера и Озава-Флинна-Уолла определены кинетические параметры начальной стадии термического разложения Красителей М, N2, Продуктов 27В, 451 и Бисазида ДЦГ. Высказано предположение о механизме данного разложения.

Полученные в ходе термического анализа TG-DTA кривые позволили впервые рассчитать величины экзотермических эффектов начальной стадии термолиза для Красителей М, N2 и Продуктов 27В, 451, а также Бисазида ДЦГ.

Применение методик ГОСТ 12.1.044 и негостированных исследовательских методов позволило впервые определить ряд показателей пожаровзрывоопасности Красителей М, N2 и Продуктов 27В, 451, а также Бисазида ДЦГ в состоянии аэрогеля и аэрозоля.

Доказано, что для расчета температуры вспышки Красителей М, N2 и Бисазида ДЦГ применимы закономерности классической теории теплового взрыва.

С использованием метода критических давлений и методики ГОСТ 4545–88 показано, что Красители М, N2 и Бисазид ДЦГ чувствительны к механическим воздействиям.

Для Красителей М, N2 и Продуктов 27В, 451, а также Бисазида ДЦГ впервые расчетными методами получены значения энтальпий образования и теплот сгорания.

Практическая значимость

Полученные в ходе практической работы результаты исследований по термическому разложению и пожаровзрывоопасности переданы в ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» для создания технологических регламентов производства изученных соединений в части, касающейся безопасных режимов работы оборудования и безопасной эксплуатации производств, установления и уточнения категорий промышленных зданий по пожаровзрывоопасности, категорий взрывоопасности технологических блоков, что подтверждается актом о внедрении.

На защиту выносятся следующие положения:

- Результаты расчета и экспериментальных исследований пожаровзрывоопасных свойств Красителей М, N2, Продуктов 27В, 451 и Бисазида ДЦГ.
- Результаты исследований Красителей М, N2, Продуктов 27В, 451 и Бисазида ДЦГ методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа.
- Результаты экспериментальных исследований кинетических параметров термического разложения Красителей М, N2, Продуктов 27В, 451 и Бисазида ДЦГ.
- Результаты расчета величины экзотермических эффектов начальной стадии термолиза Красителей М, N2, Продуктов 27В, 451 и Бисазида ДЦГ.
- Результаты расчета термодинамических параметров горения и взрыва для Красителей М, N2 и Бисазида ДЦГ при помощи программы Real.
- Результаты расчета температур вспышки для Красителей М, N2 и Бисазида ДЦГ с использованием закономерностей теории теплового взрыва;
- Расчет энтальпий образования и теплот сгорания Красителей М, N2, Продуктов 27В, 451 и Бисазида ДЦГ, проведенный с использованием аддитивных расчетных методов, а также программы для полуэмпирических квантовых расчетов MORAC2016.
- Результаты исследований Красителей М, N2, Продуктов 27В, 451 и Бисазида ДЦГ на чувствительность к удару.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы представлены и обсуждены на следующих конференциях: Международная научно-техническая конференция "Системы безопасности Москва, АГПС МЧС России, 2019; IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020; Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020 и IV Международная научно-практическая конференция, посвященная 30-й годовщине МЧС России, Иваново, ПСА ГПС МЧС России, 2020.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, списка литературы (110 наименований) и приложения. Общий объем работы изложен на 178 страницах, включая 31 таблицу, 50 рисунков и 12 приложений на 50 страницах.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 3 работы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 1 работа в журнале, входящем в международную базу данных Scopus и 6 работ, индексируемых в РИНЦ.

Личный вклад автора

Поиск и анализ литературных источников, выполнение расчетов и экспериментов, обработка и интерпретация полученных результатов выполнены непосредственно автором. Обсуждение результатов и написание научных публикаций проведено автором при участии научного руководителя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит обзор литературы по теме диссертации. В ней приведены общие сведения о фоторезистах, их разновидностях и рабочем процессе, связанном с ними, представлены характеристики исследуемых веществ, приведены достоинства и недостатки использования различных типов подобных веществ. Показано, что сведения по термическому распаду и пожароопасности НХД крайне ограничены и недостаточны для создания безопасных условий синтеза и переработки данных соединений, особенно учитывая то, что четыре исследуемых соединения содержат в своей структуре одну или несколько диазидных групп, а пятое – две азидные. В главе рассмотрено термическое разложение аэрогелей органических веществ – в основном, приведены данные по термическому распаду соединений, содержащих в составе группу $N=N$, полученные различными методами, широко применяемыми в исследованиях пожарной опасности, в том числе, методом ДТА. Дано описание пожаровзрывоопасности аэрозолей органических

веществ, обсуждены сведения о влиянии термической стойкости, химического строения и природы функциональных групп и заместителей в структуре веществ на их пожаровзрывоопасность. Рассмотрена чувствительность органических веществ к удару и кратко описываются методы критических давлений и критических энергий для определения чувствительности к удару веществ. Проведен обзор расчетных методов определения энтальпий образования и сгорания органических соединений, особое внимание уделено современному расчетному комплексу MORAC2016. На основании литературного обзора сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Глава 2 посвящена изучению термического разложения исследуемых веществ методом TG-DTA и содержит соответствующие кривые исследованных веществ, полученные на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей типа «С» при разных скоростях нагрева. В главе подробно описаны различные процессы, происходящие при нагревании.

На рис. 3 представлены типичные дериватограммы Красителя М, полученные в окислительной (воздух) и инертной (гелий) атмосферах. В окислительной атмосфере на кривой DTA наблюдается экзотермический эффект, при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ начинающийся при $132\text{ }^{\circ}\text{C}$. Характер эффекта в инертной атмосфере не меняется, исходя из чего можно говорить об отсутствии роли окислительной атмосферы в процессе разложения Красителя М. Эффект сопровождается резкой потерей массы: до 81 % в окислительной атмосфере и около 10 % в инертной. Следует отметить, что массовая доля азота в структуре Красителя М совпадает с потерей массы на первом этапе термолитиза в инертной атмосфере.

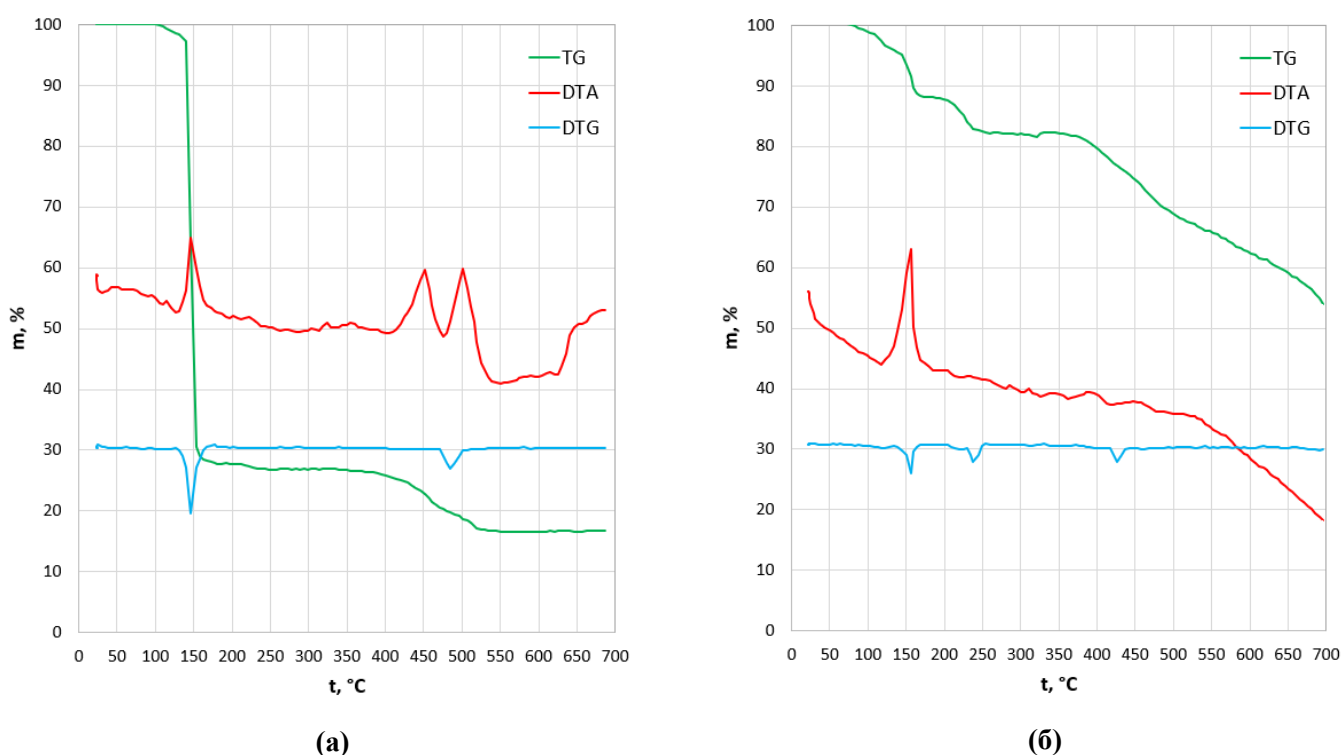


Рис. 3: TG-DTA кривые Красителя М в интервале температур 25 – 700 °С, масса навески 7,1 мг, скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере а) воздуха; б) гелия

Вид полученных TG-DTA кривых для Красителя N2 (рис. 4) в целом не отличается от TG-DTA кривых Красителя М, что, по-видимому, обусловлено не только соответствием механизма первого этапа термолитиза, но и подобием структуры. Выраженный экзотермический пик на дериватограмме

вактограммах в окислительной атмосфере при скорости нагрева 10 °С/мин возникает при 118 °С и, как и в случае с Красителем М, сопровождается резкой потерей массы (до 40 %). В инертной атмосфере потеря массы на первом этапе термоллиза составляет 10 %, что соответствует массовой доле азота в молекуле вещества, как и в случае с Красителем М.

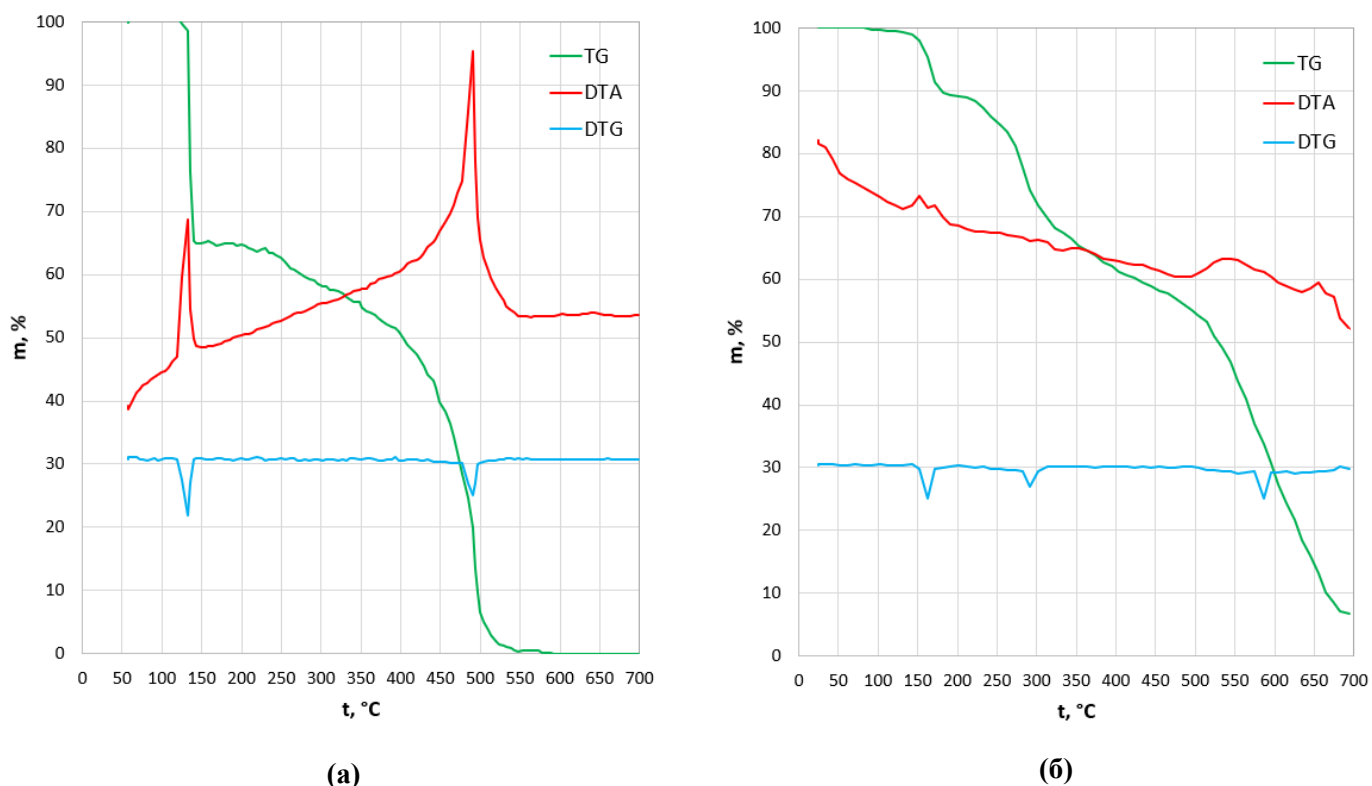


Рис. 4: TG-DTA кривые Красителя N2 в интервале температур 25 – 700 °С, масса навески 4,2 мг, скорость нагрева 10 °С/мин в атмосфере а) воздуха; б) гелия

Дериватограммы остальных веществ приведены непосредственно в диссертации и демонстрируют сходный характер процессов.

Характер и величина потери массы в инертной атмосфере на начальном этапе разложения позволили выдвинуть предположение о механизме протекания первого этапа термоллиза. Данное предположение получило развитие и подтверждение в ходе дальнейших экспериментов – в частности, в ходе анализа данных ИК-спектроскопии твердых продуктов термоллиза.

Исходя из полученных данных, первый этап термоллиза связали с отщеплением газообразного азота из цельной структуры молекулы в ходе разрыва поляризованной двойной связи между углеродом и азотом в фрагменте молекулы $-C = N^+ = N^-$ (рис. 5). Выделение азота из химических соединений в результате разрыва нестабильных связей классическая научная литература описывает как быстропротекающий и крайне экзотермический процесс.

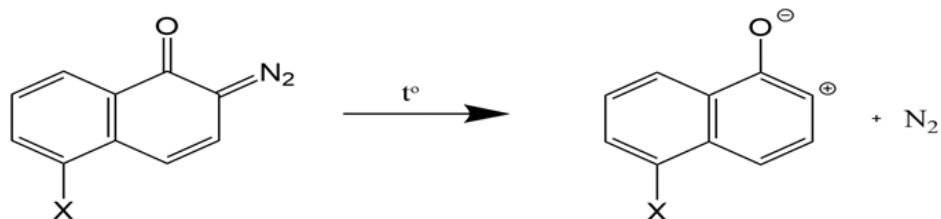


Рис. 5: Схема начального этапа термоллиза НХД

Поведение Продукта 27В и Продукта 451 в ходе термолитза позволяет сделать предположение о том, что склонность НХД к резкому разложению в процессе нагревания значительно ослабляется подложкой из фенолформальдегидной смолы, применяемой в данной конечной выпускной форме.

В рабочем интервале температур наблюдаются экзотермические эффекты, сопровождающие отщепление диазогрупп. При скорости нагрева в 10 °С/мин экзотермический эффект у Продукта 27В начинается при 126 °С, а у Продукта 451 – при 124 °С/мин, но его величины при этом недостаточно, чтобы индуцировать дальнейший термолитз. Потери массы в окислительной и инертной атмосферах для обоих веществ одинаковы и равны 10 % при массовой доле азота в структуре молекулы в 8 % и 9,5 % для Продукта 27В и Продукта 451 соответственно.

Ход термолитза Бисазида ДЦГ более схож с аналогичными процессами для полупродуктов изготовления НХД-фоторезистов, чем с их конечными формами. При скорости нагрева 10 °С/мин в окислительной атмосфере у вещества наблюдается экзотермический пик, начинающийся при 130 °С, сопровождаемый убылью массы до 37 %. В инертной атмосфере у пика отсутствует выраженный максимум, а потеря массы соответствует 13 %. Азота в структуре Бисазида ДЦГ 22 %, предполагаемый механизм распада – разрыв связи *C–N*, сопровождающийся выделением примерно 15 % азота и образованием нитренов с дальнейшей рекомбинацией этих нестабильных соединений в первичные амины и азосоединения.

Обобщая цикл исследования веществ методом дифференциального термического анализа с термогравиметрией (TG-DTA) следует подчеркнуть, что все вещества обладают склонностью к интенсивному экзотермическому разложению при относительно низких температурах, причем процесс сопровождается резкой потерей массы. Сочетание этих двух факторов позволяет говорить о взрывоподобном протекании процесса разложения. В ходе анализа характерный вид экзотермического пика на кривой DTA в зависимости от атмосферы экспериментальной зоны (окислительной или инертной) значительно не менялся.

По данным кривых DTA, полученных в окислительной атмосфере (воздух) были определены величины экзотермических эффектов исследуемых веществ путем сравнения их площади с площадью эффекта эталонного образца (аммиачная селитра) из близкого температурного диапазона. Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1: Значения величины тепловых эффектов первой стадии термолитза исследованных соединений

Наименование вещества	ΔH , кДж/кг
Краситель М	603
Краситель N2	571
Продукт 27В	487
Продукт 451	723
Бисазид ДЦГ	742

Показано, что значения величин тепловых эффектов для четырех соединений превышают критическое значение в 500 кДж/кг. Склонность к экзотермическому разложению – характеристика пожаровзрывоопасности вещества.

Методами Киссинджера и Озава-Флинна-Уолла были определены параметры уравнения Аррениуса первичного акта термического распада для всех веществ – энергия активации E_A , предэкспоненциальный множитель A и константа скорости k . Оба метода используют данные, получаемые в ходе термического анализа одинаковых навесок образцов, и подразумевают построение в координатах Аррениуса. Общий параметр для обоих методов – это скорость нагрева, но прочие входные данные различаются: для метода Киссинджера используются температуры максимумов экзотермических пиков (выборка делается по кривой DTA), а для метода Озава-Флинна-Уолла – температуры при нескольких минимальных степенях превращения вещества (выборка делается по кривой TG). Полученные значения кинетических параметров представлены в таблице 2.

Таблица 2: Кинетические параметры исследованных соединений

Наименование вещества	E_A , кДж/моль		logA (A в c^{-1})	K, c^{-1} (при 120 °C)
	по методу Киссинджера	по методу Озава-Флинна-Уолла		
Краситель М	117,4	110,9	14,2	0,039400
Краситель N2	102,9	105,4	11,9	0,016703
Продукт 27В	104,7	122,0	11,2	0,001921
Продукт 451	194,4	201,0	22,7	0,000726
Бисазид ДЦГ	101,7	100,4	10,4	0,000763

Полученные данные подчеркивают справедливость заключения о низкой термической стабильности веществ. Наименьшую стабильность показали полупродукты производства фоторезистов, чьи кинетические параметры вплотную приближаются к пограничным значениям стабильности веществ, встречающимся в специальной литературе. Полученные в указанном диапазоне температур данные указывают на необходимость тщательно проводить исследования первых трех веществ в связи с их общей нестабильностью. При ведении технологических процессов с участием НХД показан пристальный температурный контроль.

Также полученные данные сопоставимы с кинетическими параметрами термолитического разложения неорганических азидов, представленными в литературе. Для них осуществляется схожий механизм деструкции – быстрое и интенсивное отщепление элементарного азота в ходе гомолитического разрыва связи C–N.

Также в данной главе описано более подробное изучение механизма первичного акта термолитического разложения исследованных веществ. В качестве объекта исследования выступали образцы веществ, изымаемые из тигля дериватографа после окончания первичного акта термолитического разложения. Сигналом к остановке процесса термолитического разложения и отбору образцов служил выход кривой DTA на плато, для всех образцов этот момент наступал в диапазоне 180 – 200 °C. Анализ образцов проводили методом инфракрасной спектроскопии. Наибольший интерес для рассмотрения представляла область ха-

рактерного диазидного дублета при $2200 - 2000 \text{ см}^{-1}$ для НХД и азидного пика при 2135 см^{-1} для Бисазида ДЦГ. Результаты проведенного анализа представлены на рис. 6.

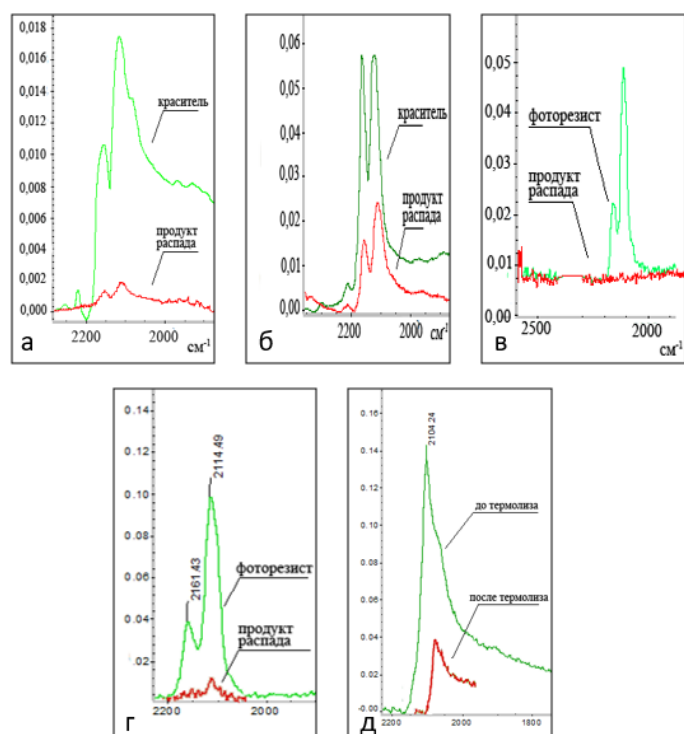


Рис. 6: ИК-спектрограммы исследованных веществ: исходные образцы (зеленым) и образцы после проведения первичного акта термоллиза (красным): а – Краситель М, б – Краситель N2, в – Продукт 27В, г – Продукт 451, д – Бисазид ДЦГ

Заметно, что после термоллиза интенсивность соответствующих пиков значительно ослабла (вплоть до полного отсутствия отслеживаемой группы в продукте термоллиза, как у Продукта 27В). Данное явление дополнительно подтверждает гипотезу о механизме термоллиза, высказанную ранее.

Глава 3 посвящена исследованию пожаровзрывоопасных свойств изучаемых соединений, в ней приведено описание определения показателей пожаровзрывоопасности на стандартных установках по методике ГОСТ 12.1.044: температуры воспламенения ($t_{\text{вос}}$), температуры самовоспламенения ($t_{\text{сам}}$), нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР), группы горючести, а также вычислению значений максимального избыточного давления взрыва (P_{max}), максимальной скорости нарастания давления при взрыве ($dP/d\tau$) и минимального взрывоопасного содержания кислорода (МВСК) с использованием методик расчета, рекомендованных ВНИИПО МЧС России.

Применение стандартных методик исследования параметров пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэровзвесей для порошкообразных веществ показало повышенную опасность исследованных образцов. Все вещества отнесены к горючим и легковоспламеняемым. Наибольшую опасность показали полупродукты производства фоторезистов, а также негативный фоторезист – в ходе испытания на установке ОТП было получено дополнительное подтверждение данных термического анализа о взрывоподобном протекании процесса термического разложения. Указанные вещества продемонстрировали взрывоопасность и пожароопасность аэровзвесей.

Полученные показатели пожаровзрывоопасности представлены в таблице 3.

Таблица 3: Показатели пожаровзрывоопасности исследованных веществ

Вещество	Аэрогель			Аэровзвесь				
	Группа горючести	$t_{эп}$, °С	$t_{вос}$, °С	$t_{сам}$, °С	НКПР, г/м ³	P_{max} , кПа*	$(dP/d\tau)_{max}$, МПа/с*	МВСК, % об.*
Краситель М	горючее, легко-воспламеняемое	130	–	–	350	621	46,6	11,3
Краситель N2	горючее, легко-воспламеняемое	95	–	–	105	628	47,1	11,2
Продукт 27В	горючее, легко-воспламеняемое	–	525	595	до 500 – нет	–	–	–
Продукт 451	горючее, легко-воспламеняемое	–	505	515	до 500 – нет	–	–	–
Бисазид ДЦГ	горючее, легко-воспламеняемое	145	–	–	45	615	46,1	11,3

* показатели, полученные расчетными методами

Позитивные фоторезисты показали сравнительно высокие температуры воспламенения и самовоспламенения (> 500 °С). Данный факт может получить объяснение, если обратиться к результатам TG-DTA анализа. Начальный этап термоллиза, связанный с отрывом молекулярного азота, протекает у обоих фоторезистов в диапазоне $120 - 130$ °С. На данном этапе в газообразном состоянии выделяется только азот, он негорюч и не может обеспечить воспламенение образцов. Образующиеся продукты разложения, по-видимому, достаточно термостойки и дальнейший процесс разложения идет у обоих веществ одинаково: вплоть до достижения температур $300 - 350$ °С потеря массы, наблюдаемая по кривой TG, незначительна. Можно сделать заключение, что и количество выделяемых образцами потенциально горючих паров на данном этапе также незначительно, и его недостаточно для воспламенения образцов. С дальнейшим ростом температуры интенсифицируются потеря массы и выделение паров, и вещества в конечном итоге самовоспламеняются.

Также было обнаружено, что аэровзвеси готовых НХД-фоторезистов пожаровзрывобезопасны. Данный факт, по-видимому, следует связывать с большими молярными массами конечных продуктов (> 1000 г/моль) и большим количеством инертных элементов в структуре веществ (> 40 %).

Для всех веществ были рассчитаны энтальпии образования и теплоты сгорания. Расчет энтальпий образования проводился несколькими аддитивными методами и полуэмпирическими квантовыми методами по нескольким гамильтонианам при помощи программы MORAC2016. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ручные аддитивные методы обладают ограниченной применимостью для НХД-соединений, в особенности это касается конечных форм выпуска фоторезистов. Среди полуэмпирических методов наибольшую применимость показали новейшие гамильтонианы: набор гамильтонианов РМ6 и гамильтониан РМ7.

Расчет теплоты сгорания для НХД был осуществлен по двум методикам – по закону Гесса и методом Коновалова-Хандрика. Энтальпия образования в твердой фазе рассчитывалась через разность энтальпий образования в газовой фазе и энтальпий фазовых переходов. Для определения энтальпий фазовых переходов были использованы методы Трутона и Кистяковского-Фиштайна, уравнение Гамбилла и соотношение, предложенное Бретшнайдером.

Следует особо отметить неприменимость уравнения Гамбилла для веществ с большой молярной массой (вызывает проблемы любой расчет с молярной массой > 1000 г/моль), а также тот факт, что температуры плавления и кипения исследованных веществ не удалось определить экспериментально – их термическое разложение наступало до плавления. Температуры кипения и плавления в итоге были получены при помощи программы EPI Suite.

Результаты расчета энтальпий фазовых переходов, энтальпий образования в твердой фазе и теплот сгорания приведены в таблице 4. В дальнейших расчетах рекомендуется использовать теплоту сгорания, рассчитанную по закону Гесса. Вычисление по методике Коновалова-Хандрика за счет хорошей сходимости подтверждает достоверность расчета по закону Гесса.

Таблица 4: Результаты расчета энтальпий фазовых переходов, энтальпий образования в твердой фазе и теплот сгорания исследованных веществ

Вещество	ΔH_f^0 г.ф., кДж/моль	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль		$\Delta H_{исп}$, кДж/моль			ΔH_f^0 тв., кДж/моль	$\Delta H_{сг}$, МДж/кг	
		по Гамбиллу	по Бретшнайдеру	по Трутону	по Кистяковскому-Фиштайну	среднее		по закону Гесса	по Коновалову-Хандрику
Краситель М	-427	67	–	66	–	66	-560	-17,5	-17,3
Краситель N2	-120	79	–	74	–	74	-273	-18,3	-17,9
Продукт 27В	-896	–	90	23	272	25	-1242	-24,9	-23,7
Продукт 451	-797	–	83	21	251	23	-866	-20,9	-19,1
Бисазид ДЦГ	692	130	–	98	95	97	465	-30,5	-30,1

После экспериментального определения плотностей исследованных соединений был осуществлен термодинамический расчет их параметров горения. В программе Real по уравнению состояния идеального газа были рассчитаны давление, температура и теплота горения в замкнутом объеме, которые были использованы в последующем расчете параметров теплового взрыва Красителя М, Красителя N2 и Бисазида ДЦГ. Было показано, что значения критерия взрывчатости исследованных веществ по порядку величины близки таковым для типичных взрывчатых веществ, а следовательно, оценку их взрывоопасности можно проводить в рамках теории теплового взрыва. Для того, чтобы показать, что медленное разложение веществ в отсутствие теплоотвода за короткий промежуток времени может привести к тепловому взрыву, вначале был рассмотрен адиабатический тепловой взрыв. Были рассчитаны значения зависимости периода индукции адиабатического теплового взрыва от начальной температуры (рис. 7).

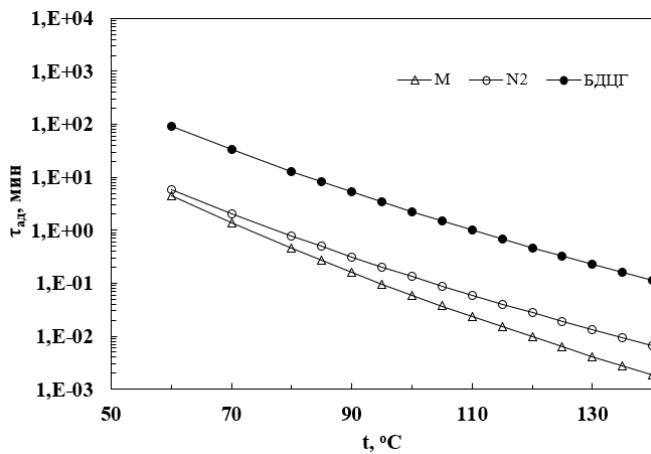


Рис. 7: Зависимость периода индукции (мин) от начальной температуры (°C) для Красителя М, Красителя N2 и Бисазида ДЦГ

Кинетические параметры исследованных веществ были определены в интервале 100 – 150 °C. Проведенный расчет позволяет дать приближенную оценку периода индукции при более низкой температуре (60 °C). Сравнение полученных зависимостей $\tau_{ад}(t)$ показывает, что периоды индукции у Красителей М и N2 близки между собой, а для Бисазида ДЦГ период индукции значительно больше.

Для веществ были рассчитаны зависимости роста Δt (°C) от времени (с) при различных начальных температурах (рис. 8–10).

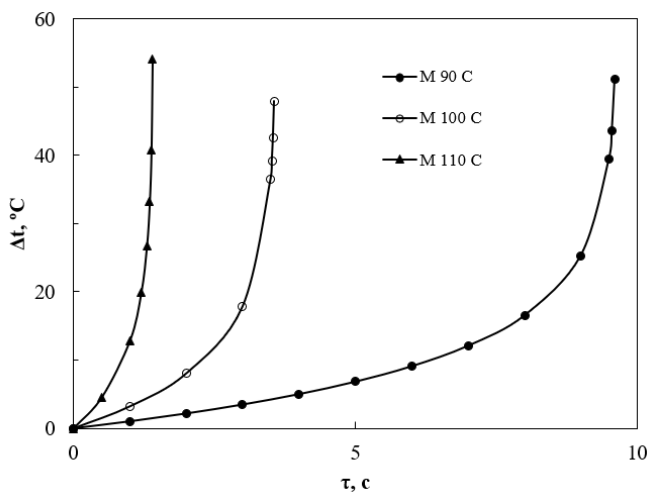


Рис. 8: Зависимость роста температуры от времени для Красителя М при различной начальной температуре

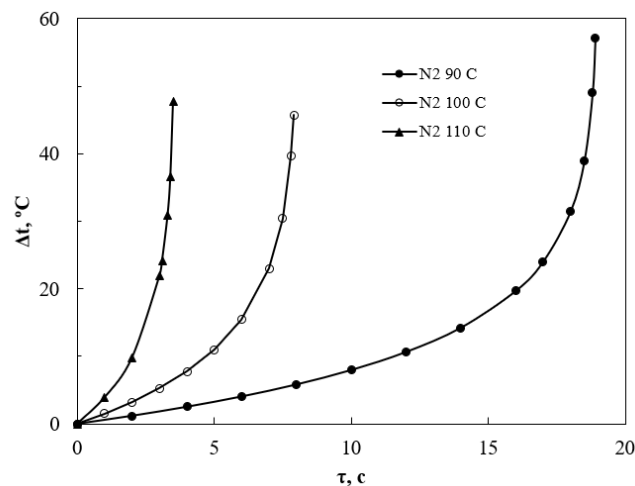


Рис. 9: Зависимость роста температуры от времени для Красителя N2 при различной начальной температуре

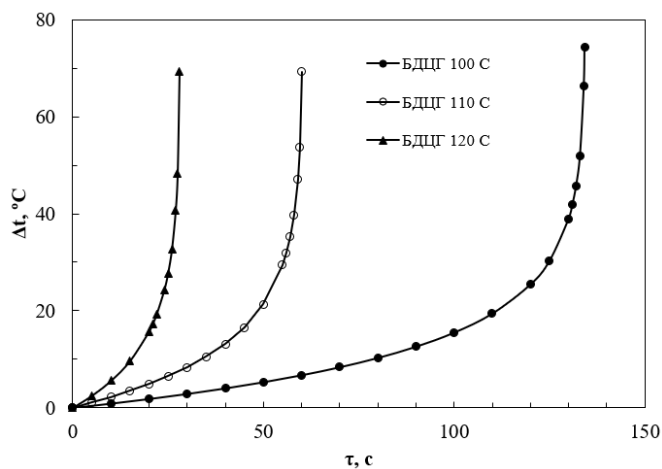


Рис. 10: Зависимость роста температуры от времени для Бисазида ДЦГ при различной начальной температуре

Анализ полученных зависимостей показывает, что для каждого из веществ с течением времени линейная зависимость медленного роста (индукционный период) переходит в экспоненциальную зависимость при температуре, близкой к температуре разложения. Заметно, что Красители М и N2 показывают сходный характер зависимостей и менее термостойки, чем Бисазид ДЦГ, у которого при начальной температуре 100 °C период медленного роста температуры на два порядка величины больше.

Полученные результаты позволили провести расчет температуры вспышки по формуле, являющейся следствием из решения задачи о тепловом взрыве при конвективном обмене с окружающей средой:

$$T_* = \frac{E}{R \ln \frac{eVdAEQ}{SNu\kappa RT_*^2 C_v}}$$

где T_* – температура самовоспламенения (вспышки), К; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); V – объем сосуда, в котором происходит вспышка, м³; d – диаметр данного сосуда, м; S – площадь поверхности охлаждения сосуда, м²; A – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; Q – теплота реакции распада, Дж/г; Nu – критерий Нуссельта; κ – коэффициент теплопроводности, м²/с; C_v – теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(г·К).

Результаты расчета приведены в таблице 5. Расчетные значения температуры вспышки $t_{всп}$ сравниваются с полученными экспериментально на установке ОТП и в ходе термического анализа значениями температуры начала интенсивного экзотермического разложения $t_{нир}$.

Таблица 5: Сравнение результатов расчета температуры вспышки веществ с экспериментальными данными

Наименование вещества	полученная экспериментально $t_{нир}$, °С		рассчитанная $t_{всп}$, °С
	ОТП	TG-DTA	
Краситель М	130	132	138
Краситель N2	95	118	95
Бисазид ДЦГ	145	130	151

На примере исследованных соединений показано, что для расчетной оценки такого важного показателя взрывоопасности, как температура вспышки вещества, применимы закономерности теории теплового взрыва. Сходимость результатов расчета с экспериментальными данными хорошая, погрешность расчета составляет ± 6 %.

Вещества были испытаны на чувствительность к механическим воздействиям, в ходе которых три образца (Краситель М, Продукт 451 и Бисазид ДЦГ) обнаружили чувствительность к удару, причем Продукт 451 показал повышенную чувствительность, разлагаясь уже на стадии пробоподготовки. Полученные критические параметры и определенная по ГОСТ 4545–88 частота взрывов представлены в таблице 6.

Таблица 6: Критические параметры инициирования и частота взрывов исследованных веществ

Наименование вещества	$\sigma_{пр}$, МПа	$P_{кр}$, ГПа	$h_{кр}$, мм	Частота взрывов по ГОСТ 4545–88, %
Краситель М	100	0,59	0,39	8
Краситель N2	к удару не чувствителен			
Продукт 27В	к удару не чувствителен			
Продукт 451	не определено			24
Бисазид ДЦГ	18	0,38	0,10	0

Чувствительность образцов можно объяснить тепловыми вспышками вследствие быстрой (за миллисекунды) накачки энергии из системы нагружения копра в разрушающиеся образцы. Под действием сил инерции данная энергия вначале аккумулируется в образце, стимулируя протекание в нем физических или химических превращений, а затем расходуется на радиальный разброс продуктов разрушения совместно с газовыми и конденсированными продуктами реакции.

В качестве рекомендаций по применению результатов диссертации предполагается использовать впервые определенные показатели пожаровзрывоопасности и другие результаты исследований для создания новых и корректировки уже существующих технологических регламентов и технических условий производства соединений. Предполагается возможность выполнения как первоначального, так и уточняющего категорирования промышленных зданий по пожаровзрывоопасности и технологических блоков по категориям взрывоопасности. Полученные результаты могут быть полезны для создания безопасных режимов эксплуатации оборудования на всех стадиях технологического процесса.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят:

- в исследовании других НХД (в основном это конечные выпускные формы фоторезистов) с целью установления закономерностей влияния составов смесей и строения молекул (присоединенные фотополимерные основы) на пожаровзрывоопасные свойства;
- в изучении процесса фотолитического разложения НХД – экзотермического процесса, потенциально представляющего опасность.

ВЫВОДЫ

1. С применением стандартных методик исследования определены параметры пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэрозвесей порошкообразных Красителей М и N2, Продуктов 27В и 451, а также Бисазида ДЦГ. Установлено, что все вещества являются горючими и легковоспламеняемыми. Показано, что аэрозоль Бисазида ДЦГ взрывоопасен (II класс опасности), пылевоздушные смеси Красителей М и N2 – пожароопасны (III класс опасности), аэрозоли Продуктов 27В и 451 – пожаровзрывобезопасны.
2. При помощи программы МОРАС квантовыми полуэмпирическими методами расчета получены энтальпии образования в газовой фазе для Красителей М и N2, Продуктов 27В и 451, а также Бисазида ДЦГ. С учетом энтальпий фазовых переходов рассчитаны их энтальпии образования в твердой фазе. По закону Гесса рассчитаны теплоты сгорания для указанных соединений. Корректность выполнения расчетов по закону Гесса подтверждена расчетами по методике Коновалова-Хандрика.
3. Методом дифференциального термического анализа установлено, что интенсивное термическое разложение нафтохинондиазидных соединений начинается при 118 – 132 °С, сопровождается выделением тепла в количестве 487 – 723 кДж/кг и потерей массы до 81 %. Бисазид ДЦГ начинает интенсивно разлагаться при температуре 130 °С, с выделением тепла в количестве 742 кДж/кг, с потерей 37 % массы.

4. Методами Киссинджера и Озава-Флина-Уолла впервые определены кинетические параметры начальной стадии термического разложения для Красителей М и N2, Продуктов 27В и 451, а также Бисазида ДЦГ. Полученные значения E_A для нафтохинондиазидов находятся в диапазоне 102,9 – 194,4 кДж/моль, диапазон значений $\log A = 11,2 - 22,4$. Кинетические параметры Бисазида ДЦГ: $E = 101,7$ кДж/моль, $\log A = 10,4$. Все вещества термически нестабильны.
5. Установлено, что первичной стадией термического распада для Красителей М и N2, Продуктов 27В и 451, а также Бисазида ДЦГ является гомолитический разрыв связи $-N$ с выделением молекулярного азота, на что указывают результаты ИК-спектроскопии твердых продуктов термолиза, а также равенство значений первичной потери массы при нагревании веществ и процентного содержания азота в структуре вещества.
6. С использованием методов критических давлений и ГОСТ 4545–88 показано, что Краситель М, Продукт 451 и Бисазид ДЦГ чувствительны к удару, причем чувствительность Бисазида ДЦГ проявляется уже на стадии пробоподготовки.
7. Проведен термодинамический расчет параметров горения Красителей М и N2, Продуктов 27В и 451, а также Бисазида ДЦГ с использованием программы Real. Для веществ получены значения теплоты горения в интервале 2,1 – 3,2 МДж/кг.
8. Для Красителей М и N2, а также Бисазида ДЦГ проведен расчет параметров теплового взрыва с использованием кинетических параметров и теплот реакций разложения, полученных из экспериментов. Результаты расчета критической температуры самовоспламенения (вспышки) согласуются с экспериментальными данными, полученными различными методами.
9. Результаты исследований переданы в ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» – для внесения в технологические регламенты и технические условия производства, установления и уточнения категорий промышленных зданий по пожаровзрывоопасности, категорий взрывоопасности технологических блоков, а также для создания безопасных режимов эксплуатации оборудования на всех стадиях технологического процесса. Получен акт внедрения.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Шушпанов А.Н. Способность нафтохинондиазидных фоторезистов к экзотермическому разложению / А.Н. Шушпанов, А.Я. Васин, В.М. Райкова, Г.Г. Гаджиев // Безопасность труда в промышленности. – 2020. – № 10. – С. 90–96.
2. Шушпанов А.Н. Термический анализ и пожаровзрывоопасные свойства выпускных форм фоторезистов / А.Н. Шушпанов, А.Я. Васин, Н.И. Акинин, Г.Г. Гаджиев // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – № 6. – С. 36–41.
3. Васин А.Я. О взрывоопасности некоторых органических соединений с explosifорными группами / А.Я. Васин, Г.Г. Гаджиев, В.М. Райкова, Е.Б. Аносова, А.Н. Шушпанов // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – № 12. – С. 51–55.
4. Казантинова М.М. Моделирование промышленного процесса фотолиза моносодиевой соли 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфоукислоты для изучения сопутствующих температурных эффектов / М.М. Казантинова, А.Н. Шушпанов, А.Я. Васин, Г.Г. Гаджиев // Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов XV Международной научно-практической конференции, посвященной 30-й годовщине МЧС России / ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. – Иваново, 2020. – С. 329–332.
5. Казантинова М.М. Пожаровзрывоопасность негативного фоторезиста Бисазид ДЦГ / М.М. Казантинова, А.Н. Шушпанов, А.Я. Васин // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2020. – С. 27–30.
6. Ефимова Е.Е. Термоанализ и пожаровзрывоопасные свойства двух фоторезистивных составов / Е.Е. Ефимова, А.Н. Шушпанов, А.Я. Васин // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2020. – С. 24–27.
7. Казантинова М.М. Термолиз и фотолиз моносодиевой соли 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфоукислоты / М.М. Казантинова, А.Н. Шушпанов, А.Я. Васин, Г.Г. Гаджиев // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2020. – т. XXXIV. – № 9 (232). – С. 98–101.
8. Гаджиев Г.Г. Чувствительность к удару веществ, склонных к взрывчатому превращению / Г.Г. Гаджиев, А.Я. Васин, А.Н. Шушпанов, И.Н. Буравлев, А.А. Корепанов, Х.Т. До // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2020. – С. 34–38.
9. Шушпанов А.Н. 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.

Подписано в печать 28.04.2021 г.
Формат А5
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Тираж 100 Экз.
Типография ООО “ПринтСайдАп”
115093, г. Москва,
ул. Люсиновская 27 стр. 1 Б
Тел. 8-495-587-71-31
www.printside.ru

