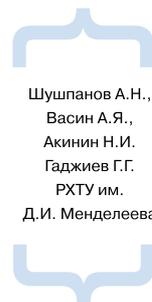


ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫЕ СВОЙСТВА ВЫПУСКНЫХ ФОРМ ФОТОРЕЗИСТОВ



Шушпанов А.Н.,
Васин А.Я.,
Акинин Н.И.,
Гаджиев Г.Г.
РХТУ им.
Д.И. Менделеева

ПРОДУКТ 27В И ПРОДУКТ 451, ДВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЗИТИВНЫХ ФОТОРЕЗИСТА НА ОСНОВЕ НАФТОХИНОНДИАЗИДОВ, БЫЛИ ВПЕРВЫЕ ИССЛЕДОВАНЫ ПРИ ПОМОЩИ РЯДА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ МЕТОДИК. ДЛЯ ОБРАЗЦОВ БЫЛ ОСУЩЕСТВЛЕН ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ TG-DTA, РАССЧИТАНЫ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОБРАЗЦОВ, **БЫЛИ ПОЛУЧЕНЫ ИХ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫЕ СВОЙСТВА** И ОПРЕДЕЛЕНА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ, А ТАКЖЕ БЫЛИ РАССЧИТАНЫ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ. ПРИВЕДЕННЫЕ В НАСТОЯЩЕЙ СТАТЬЕ ДАННЫЕ БЫЛИ ПЕРЕДАНЫ ПРОИЗВОДИТЕЛЮ И РЕКОМЕНДОВАНЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕР БЕЗОПАСНОСТИ НА ПРОИЗВОДСТВЕ.

Введение.

Проблема импортзамещения, вызванная либеральной финансовой моделью экономического развития Российской Федерации, особенно остро стоит в настоящее время перед химической промышленностью. Вопросы импортзамещения и государственного протекционизма поднимались еще Д.И. Менделеевым, который говорил о необходимости развивать и укреплять отечественную промышленность в долгосрочном периоде и критиковал фритредерство [1], не изменившееся за долгие годы и продолжающее в наши дни наносить ущерб не только малотоннажным производствам, но и отраслеобразующим производствам-гигантам. В новое время отечественная наука готова к новым вызовам в областях, перечисленных в Программе фундаментальных научных исследований, заданной Распоряжением Правительства Российской Федерации № 2217-р от

31.10.2015 г. Одним из интереснейших направлений, указанных в данной Программе, является изучение свойств веществ двойного назначения, в том числе веществ, способных к формированию слоев с заданными свойствами под воздействием светового и иного излучения [2]. Спектр применения таких веществ обширен, самое очевидное применение – изготовление печатных плат для нужд электронной промышленности и печатных форм в полиграфии.

В данной статье речь пойдет о выпускных формах позитивных фоторезистов, т.е. таких веществ данного класса, для которых воздействие излучения приводит к росту растворимости экспонированных участков слоя. Фоторезистивные свойства подобных соединений базируются на способности функциональных групп в их составе интенсивно отщеплять чистый азот, претерпевая димеризацию, в ходе которой через ряд полупродуктов образуется малиновый азокраситель

[3, 4]. Упомянутые функциональные группы обычно являются практически полной и энергетически нестабильной молекулой полупродукта фоторезиста. Процессы отщепления азота и димеризации до азокрасителя для полупродуктов могут идти столь интенсивно, что вполне допустимо говорить о взрывоподобном превращении и проследить закономерности, характерные для классических взрывчатых веществ – например, становится возможным расчет температуры вспышки [5]. Поэтому в конечных продуктах чрезмерную реакционную способность стараются ослабить, а низкую стабильность, наоборот – повысить. Это достижимо путем формирования химических соединений с относительно высокой молекулярной массой – как мономолекулярных, так и олигомерных. Несмотря на пассивацию в конечном продукте, рабочее отщепление азота остается быстрым и довольно экзотермическим процессом, проте-

кающим при сравнительно невысоких температурах (до 150 °С). В ходе нарушения условий хранения также нетрудно достичь температур разложения, что в конечном итоге может привести к крайне разрушительным последствиям – к пожару или даже взрыву. Возникает необходимость тщательно и всесторонне исследовать данные вещества, определяя ключевые показатели пожаровзрывоопасности.

Объекты исследования

Для изучения пожаровзрывоопасных свойств были взяты две конечные выпускные формы фоторезистов – эфира 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы (C₇₁H₄₈N₈O₁₆S₄, “Продукт 27В”, рисунок 1) и эфира 2,3,4,4'-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты (C₅₄H₃₀N₈O₁₇S₄, “Продукт 451”, рисунок 2). Как было сказано выше, бис-фенолформальдегидная смола и тетраоксибензофенон значительно ослабляют способность фоторезистивной части, представленной нафтохинондиазидными заместителями к фотовосстановлению, уменьшая чрезмерные реакционные свойства, а также несут дополнительную функцию – улучшают адгезию продукта к металлическим поверхностям для достижения наилучших потребительских качеств.

Спектральная чувствительность обоих образцов лежит в области (320–470) нм (фиолетовый и ультрафиолетовый), что отчасти обусловлено их цветом – от ярко-желтого до желтого [6]. Оба образца представляют собой мелкодисперсные твердые вещества (размер частицы до 100 мкм), совсем не растворимы или плохо растворимы в воде и низших спиртах, но хорошо растворимы в апротонных растворителях, например, в диоксане. Все значения и показатели, приведенные в настоящей статье, были определены для веществ впервые.

Экспериментальные исследования образцов начались с подтверждения их химического строения. Для этого в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева методом FTIR на спектрометре Nicolet 380 были получены их ИК-спектры. Оба образца показали характерный диазидный дублет при 2200–2000 см⁻¹, интенсивность которого существенно снижалась по окончании первого этапа термоллиза, рисунок 3. Данный этап характеризуется выделением молекулярного азота из полной структуры молекулы за счет разрыва сильно поляризованной двойной связи в энергетически насыщенной конструкции “диазид-нафтохинон”, фрагмент –C=N⁺=N⁻. Литературные источники, описывающие отщепление молекулярного азота в других соединениях,

сообщают о данном процессе как о быстро протекающем и крайне экзотермическом.

Для образцов фоторезистов на микропроцессорном дериватографе типа “С” Паулик-Паулик-Эрдей [7] был проведен термический анализ методом TG-DTA, хорошо зарекомендовавшим себя в области изучения термического разложения широкого спектра веществ и материалов для проведения дальнейших исследований в области их пожаровзрывоопасности [8, 9]. Исследование выполнялось при разных скоростях нагрева (2–20) °С/мин. Опыты проводились в окисляющей (воздух) и инертной (гелий для Продукта 27В, азот для Продукта 451) атмосфере. На рисунках 4 и 5 приведены кривые TG-DTA Продукта 27В, снятые в окисляющей и инертной атмосферах соответственно. Характер потери массы на первом этапе термического разложения отличается от такового у полупродуктов фоторезистов [10] – не прослеживается дополнительного влияния окисляющей атмосферы на процесс термоллиза. На кривой DTA отчетливо виден экзотермический эффект, начинающийся при 126 °С. Его появление отмечено, как характеристика пожаровзрывоопасности. Данный эффект наблюдается как в окисляющей, так и в инертной атмосфере, его энергия составляет 487 кДж/кг, что близко к критическому

РИС. 1
СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА ПРОДУКТА 27В

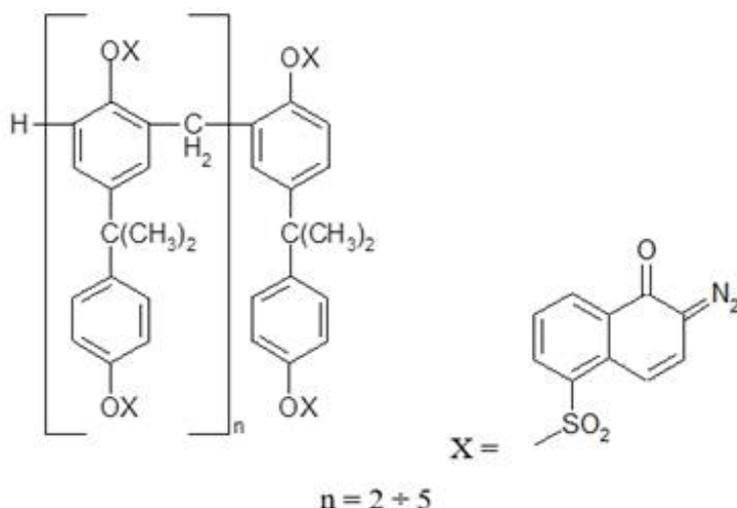


РИС. 2
СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА ПРОДУКТА 451

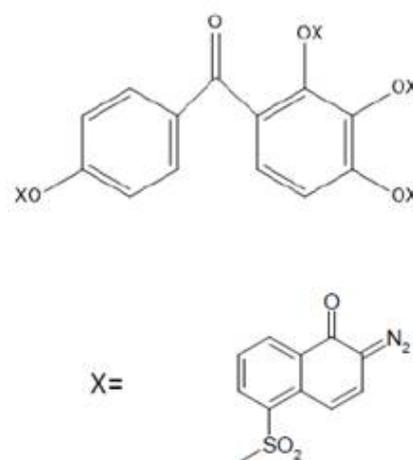
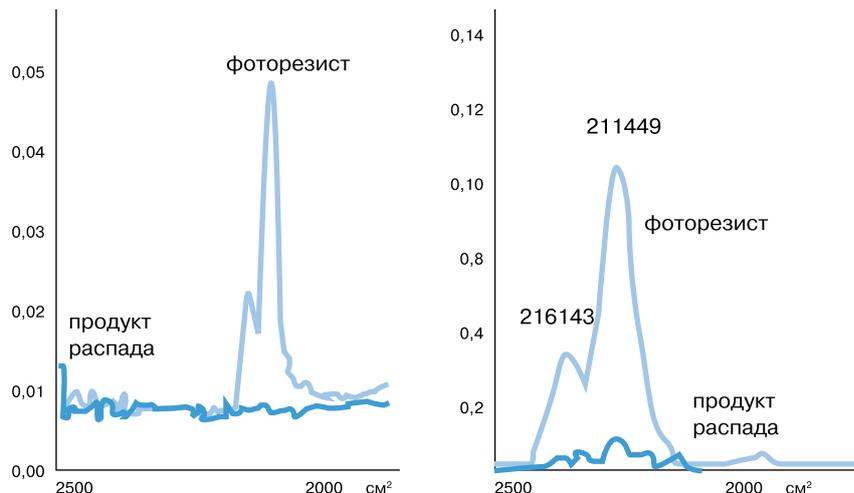


РИС. 3
ИК-СПЕКТРОГРАММЫ
ДИАЗИДНОГО ДУБЛЕТА
ПРОДУКТА 27В (СЛЕВА)
И ПРОДУКТА 451 (СПРА-
ВА) ДО ТЕРМОЛИЗА
(ЗЕЛЕНЫМ) И ПОСЛЕ
(КРАСНЫМ)



значению в 500 кДж/кг. При любой из скоростей нагрева, как в окисляющей, так и в инертной атмосфере, потеря массы на первом этапе составляет 10 %. Массовая доля азота в структуре молекулы звена изучаемого олигомера равна 8 %.

Кривые TG-DTA Продукта 451 в окисляющей и инертной атмосферах показаны на рисунках 6 и 7. Экзотермический эффект на кривой DTA также ярко выражен, как и в случае Продукта 27В, начинается он при 124

°С, его энергия составляет 723 кДж/кг, что значительно превышает критическое значение (см. выше). Потеря массы одинакова для окисляющей и инертной атмосфер и составляет 10 %. Массовая доля азота в структуре молекулы изучаемого вещества при этом составляет 9,5 %.

Исходя из полученных результатов и сравнения их с предыдущими исследованиями можно сделать предположение о том, что склонность нафтохинондиазидов к резкому

разложению под воздействием ультрафиолетового излучения или температур в значительной мере ослабляется в конечных выпускных формах подложками из фенолформальдегидной смолы / бензофенона. По характеру потери массы и исследованию структуры посредством ИК-спектроскопии видно, что в рабочем интервале температур происходит отщепление диазогрупп, но величин теплового эффекта при этом недостаточно, чтобы индуцировать дальнейший термолит.

РИС. 4
КРИВЫЕ TG-DTA ПРОДУКТА 27В,
СКОРОСТЬ НАГРЕВА 10 °С/МИН,
АТМОСФЕРА: ВОЗДУХ

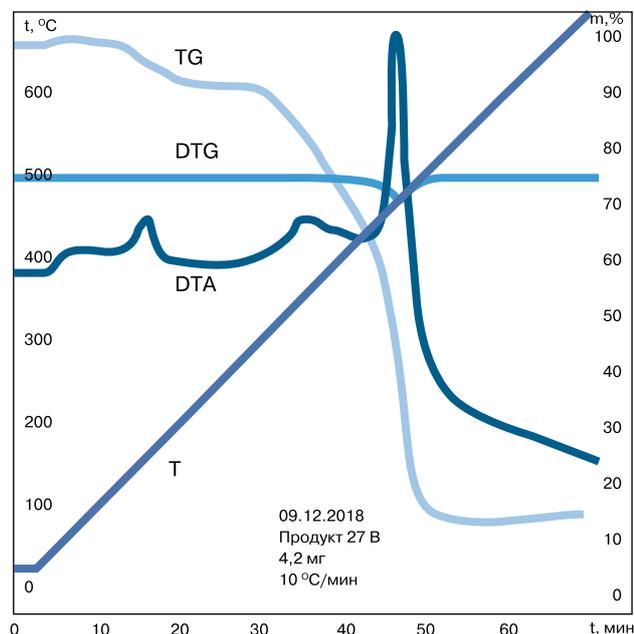


РИС. 5
КРИВЫЕ TG-DTA ПРОДУКТА 27В,
СКОРОСТЬ НАГРЕВА 10 °С/МИН,
АТМОСФЕРА: ГЕЛИЙ

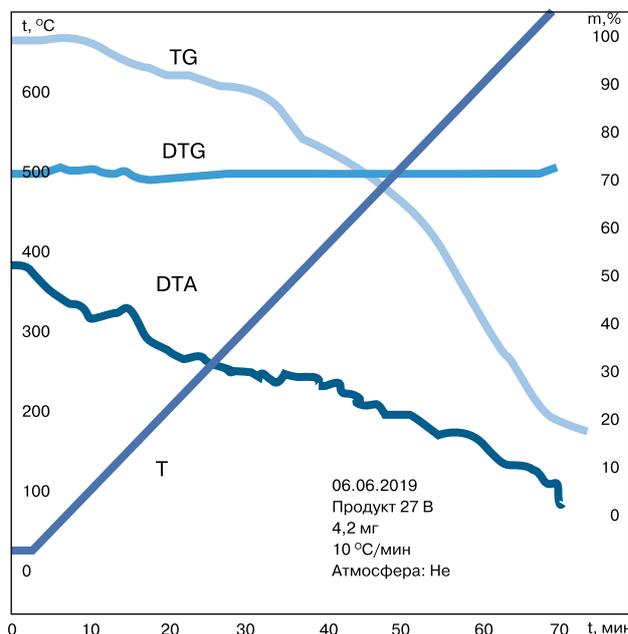


ТАБЛИЦА 1

ПОКАЗАТЕЛИ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ИССЛЕДОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	Аэрогель			Аэрозоль
	Группа горючести	$t_{вос}, ^\circ\text{C}$	$t_{сам}, ^\circ\text{C}$	НКПР, г/м ³
Продукт 27В	горючее, легковоспламеняемое	525	595	до 500 – нет
Продукт 451	горючее, легковоспламеняемое	505	515	до 500 – нет

Показатели пожаровзрывоопасности образцов

Для экспериментов по определению температур воспламенения и самовоспламенения были взяты уменьшенные навески веществ (0,5 г) для более безопасного ведения экспериментов по ГОСТ 12.1.044–89. Пропорционально уменьшению навесок были уменьшены тигли, помещаемые в установку ОТП. Данный подход позволил полу-

чить уточнённые данные для Продукта 451 относительно публикации [11]. Группа горючести веществ не определялась на установке ОТМ в связи с тем, что для эксперимента по ГОСТ требуется большое количество вещества. Вместо этого, группа горючести была определена косвенно по другим показателям пожаровзрывоопасности, представленным в таблице 1. Поскольку для обоих веществ была обнаружена температуры воспламенения и самовоспламенения, они были отнесены к горючим веществам,

что вполне логично и такой подход не вызывает критики у научного сообщества [12]. После окончания горения образцы значительно теряли массу (до 80 %) и оставляли после себя сажистый каркас.

Сравнительно высокие температуры воспламенения и самовоспламенения (> 500 °С) вполне могут быть объяснены – достаточно вернуться к результатам TG-DTA анализа. Начальный этап термоллиза, связанный с отрывом молекулярного азота, протекает у обоих

РИС. 6
КРИВЫЕ TG-DTA ПРОДУКТА 451, СКОРОСТЬ НАГРЕВА 10 °С/МИН, АТМОСФЕРА: ВОЗДУХ

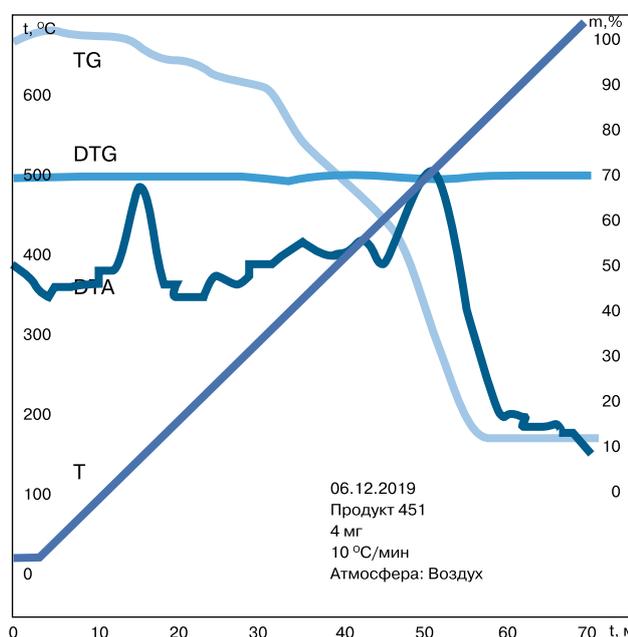


РИС. 7
КРИВЫЕ TG-DTA КРАСИТЕЛЯ ПРОДУКТА 451, СКОРОСТЬ НАГРЕВА 10 °С/МИН, АТМОСФЕРА: АЗОТ

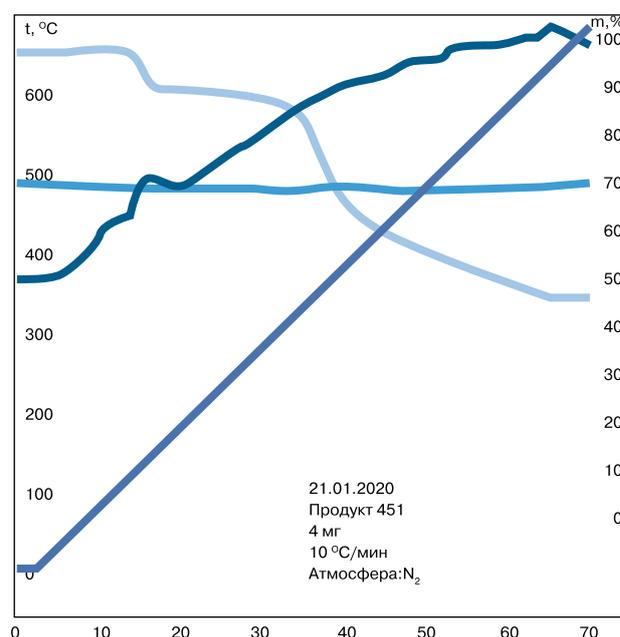


ТАБЛИЦА 2

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ, ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И ТЕПЛОТ СГОРАНИЯ ИССЛЕДОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	$\Delta H_{\text{г.ф.}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль		$\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/моль			$\Delta H_{\text{ф.тв.}}^0$, кДж/моль	по закону Гесса	по Коновалову-Хандрику
		по Гам-биллу	по Бретшнай-деру	по Труто-ну	по Кистя-ковскому-Фиштайну	сред-нее			
Продукт 27В	-896	-	90	231	272	252	-1242	-24,9	-23,7
Продукт 451	-797	-	83	214	251	233	-866	-20,9	-19,1

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, крайне незначительна. Можно сделать заключение, что и количество испускаемых образцами потенциально горючих паров на данном этапе также незначительно, и его недостаточно для воспламенения образцов. С дальнейшим ростом температуры интенсифицируется как потеря массы, так и выделение паров, и вещества в конечном итоге самовоспламеняются. Пожаровзрывобезопасность азоровзвесей исследованных веществ, по-видимому, следует связывать с большими молекулярными массами конечных продуктов (> 1000 г/моль) и большим количеством инертных элементов в структуре веществ (> 40 %).

Чувствительность образцов к механическим воздействиям

Представление о чувствительности веществ к механическим воздействиям позволяет наиболее полно обеспечить безопасность производства, в особенности при обращении на нем нестабильных, энергетически насыщенных веществ, веществ с explosиформными группами в составе, а также веществ, склонных к интенсивному экзотермическому разложению. Испытания про-

водились двумя методами – методом критических давлений [13] и методом определения частоты взрывов по ГОСТ 4545–88. Продукт 27В не показал чувствительности к механическим воздействиям. С Продуктом 451 в ходе серии экспериментов сложилась интересная ситуация. Для него не удалось получить критические параметры, поскольку вещество разлагалось уже в процессе запрессовки под давлением 41,3 кгс/см². Запрессовка при четырехкратном снижении давления также приводила к разложению образца, хотя и менее полному. Влияние давления прессования образцов на их критические параметры на данный момент практически не изучено. Литературный поиск по данному вопросу показывает, что давление запрессовки может оказывать влияние на результаты экспериментов по определению частоты взрыва (например, см. вывод работы [14]), но о критических параметрах речь при этом не идет. В итоге попытки поиска давления запрессовки, при котором прекратится разложение образца были оставлены, поскольку даже если бы такое и было обнаружено, и при нем были бы получены критические параметры, все равно было бы невозможно обсуждать результаты эксперимента из-за отсутствия сравнительных данных. Дальнейшее изучение данного вопроса, тем не менее, представляется перспективным. Сам факт подобного разложения на этапе пробоподготовки может быть отмечен, как наличие чувствительности к механическому воздействию. Эксперименты по определению частоты взрывов по ГОСТ подтверждают данное предпо-

ложение, частота взрывов образца Продукта 451 составляет 24 %.

Расчетная часть

Кинетические параметры начального этапа термолиза образцов

Из дериватограмм, снятых при разных скоростях нагрева, удалось получить набор значений температур, пригодный для выполнения расчета кинетических параметров начального этапа термолиза образцов. Были задействованы метод Киссинджера, использующий температуры максимума пика на кривой DTA, и метод Озава-Флинна-Уолла, в котором расчет ведется исходя из температур, получаемых при нескольких минимальных степенях разложения образца, что отслеживается по участку начала убыли массы на кривой TG. Оба метода имеют свои допущения, но в целом приветствуются научным сообществом [15], а использование метода Озава-Флинна-Уолла для получения кинетических параметров закреплено в соответствующем ГОСТ [16]. Сходимость результатов, получаемых из разных наборов данных для одного и того же эксперимента, является подтверждением достоверности этих результатов. Энергия активации E_A начального этапа термолиза Продукта 27В составила 104,7 кДж/моль (25 ккал/моль) по Киссинджеру и 122 кДж/моль (29,2 ккал/моль) по Озава-Флину-Уоллу, при этом метод Киссинджера позволил вычислить также $\log A = 11,2 \text{ с}^{-1}$, уравнение прямой в координатах Аррениуса при этом в экспоненциальной форме выглядит, как $k =$

1, 12·10⁷·e^{-12591/T}. Начальная стадии термического разложения Продукта 451 имела EA = 194,4 кДж/моль (46,5 ккал/моль) по Киссинджеру и 201 кДж/моль (48 ккал/моль) по Озава-Флинну-Уоллу, также по Киссинджеру logA = 22,7 с⁻¹, а величина константы скорости описывается в виде уравнения: k = 2,04·10¹⁸·e^{-23386/T}.

Полученные значения говорят о невозможности отнесения Продукта 27В к стабильным веществам, согласно критериям, приведенным в работе [17], в которой говорится об принципиальной нестабильности веществ, у которых EA ≤ 40 ккал/моль, тогда как Продукт 451 согласно данным критериям несколько стабильнее. Следует отметить, что конечные формы выпуска фоторезистов должны подразумевать длительные сроки хранения вещества без протекания относительно быстрых процессов распада в условиях хранения, т.е. стабилизацию. Хранение нафтохинондиазидов в светонепроницаемой таре, складированной при пониженных температурах, является хорошим шагом на пути к достижению длительных сроков хранения.

Энтальпии образования и теплоты сгорания образцов

Показатели пожаровзрывоопасности индивидуальных веществ непосред-

ственно связаны с рядом их физико-химических констант: температурой кипения, энтальпиями образования и фазовых переходов, теплотой сгорания. Некоторые физико-химические параметры веществ возможно рассчитать.

Расчет энтальпий образования в газовой фазе проводился несколькими ручными аддитивными методами (вкладов связей, групповых вкладов, BGrT) и полумпирическими квантовыми методами по нескольким гамильтонианам при помощи программы MOPAC2016 [18]. В процессе обнаружилось, что ручные аддитивные методы обладают ограниченной применимостью для конечных форм выпуска фоторезистов – сложных структур с высокой молекулярной массой. Среди полумпирических методов наибольшую применимость показали новейшие гамильтонианы: группа гамильтонианов PM6-* (со всеми уточняющими модификаторами) и гамильтониан PM7 [19].

Расчет теплот сгорания для образцов проводился по закону Гесса, корректность выполнения расчета была подтверждена посредством аддитивного метода Коновалова-Хандрика. Для расчета по закону Гесса вначале рассчитали энтальпии образования в твердой фазе – через энтальпии фазовых переходов, для их определения использовались методы Трутона

и Кистяковского-Фиштайна, а также уравнения Гамбилла и Бретшнайдера. Температуры кипения и плавления для данных расчетов не удалось получить экспериментально в связи с разложением веществ до начала плавления, поэтому данные температуры рассчитали в программе EPI Suite [20]. Результаты расчета энтальпий фазовых переходов, энтальпий образования в твердой фазе и теплот сгорания приведены в таблице 2.

Заключение

На основании проведенных исследований с использованием различных методов было установлено, что оба исследованных фоторезиста относятся к группе веществ, представляющих повышенную опасность при их получении, применении и транспортировке. Производству ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» был рекомендован ряд мер по ведению безопасного технологического процесса и предложено использовать впервые определенные показатели пожаровзрывоопасности и другие результаты исследований для создания новых и корректировки уже существующих технологических регламентов и технических условий производства фоторезистов. Полученные результаты могут быть полезны для создания безопасных режимов эксплуатации оборудования на всех стадиях технологического процесса. 

Условные обозначения

DTA – дифференциальный термический анализ (DTA – кривая на графике, соответствующая методу); TG или TG – кривая убыли массы; T – температурная кривая; DTG – кривая производной убыли массы по времени (гравиметрическая кривая); ИК – инфракрасная спектроскопия; t_{нач} – температура начала интенсивного разложения; t_{вос} – температура воспламенения; t_{сам} – температура самовоспламенения; НКПР – нижний концентрационный предел распространения пламени;

ΔH⁰_{г.ф.} – энтальпия образования в газовой фазе; ΔH⁰_{т.ф.} – энтальпия образования в твердой фазе; ΔH⁰_с – энтальпия сгорания; EA – энергия активации, кДж/моль

Библиография

1. Менделеев Д.И. Толковый тариф, Европа, 1891, с. 282–284. / 2. Nakamura K. Photopolymers: Photoresist materials, processes, and applications, Boca Raton (FL), CRC Press, 2014, 176 p. / 3. Скопенко В.В., Калибачук В.А. Светочувствительные диазоафтолы, Киев, Выща школа, 1988, 200 с. / 4. Robinson A. Materials and Processes for Next Generation Lithography, Elsevier, 2016, 634 p. / 5. Vasin A.J., Shushpanov A.N., Anosova E.B., Raikova V.M., Gadzhiev G.G., Platonova S.A., Combustion and explosion characteristics of 5-aminolevulinic acid hydrochloride and its intermediate product, Proc. 21st Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials, 2018, pp. 1126–1131. / 6. Казантимова М.М. [и др.] Термолит и фотолит моносодиевой соли 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфоуксиды, Успехи в химии и химической технологии, 2020, с. 98–101. / 7. Paulik J., Paulik F., Arnold M. The derivatograph-C, Journal of thermal analysis, 1987, pp. 301–309. / 8. Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность баклофена и его полупродуктов, полученных новым способом, Химическая промышленность сегодня, 2020, с. 52–59. / 9. Кривцов Ю.В., Акинин Н.И., Максименко С.А., Мельников Н.О. Исследование термического разложения огнезащищенной древесины, Пожарная безопасность, 2010, с. 85–88. / 10. Shushpanov A.N., Vasin A.Y., Raikova V.M., Gadzhiev G.G. Ability of Naphthoquinonediazide Photoresists to Exothermic Decomposition, Occupational Safety in Industry, pp. 90–96. / 11. Ефимова Е.Е. [и др.] Термоанализ и пожаровзрывоопасные свойства двух фоторезистивных составов, IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техноосферной безопасности: материалы конференции, 2020, с. 24–27. / 12. Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность некоторых органических соединений с экзоплазмирующими группами: дис. кандидата технических наук: 05.17.07, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017, 163 с. / 13. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011, 276 с. / 14. Коковихин Д.В., Дубовик А.В. Анализ кривой частоты взрывов гексогена, Москва, Успехи в химии и химической технологии, 2007, с. 23–27. / 15. Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Vyazovkin S., Burnham A.K., Sbirrazzuoli N., Criado J.M. ICAK Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, Thermochimica Acta, 2011, pp. 1–19. / 16. ГОСТ Р 57951-2017 Композиты полимерные. Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озава-Флинна-Уолла, 2017. / 17. Манелис Г.Б. [и др.] Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов, Москва, Наука, 1996, 223 с. / 18. Stewart Computational Chemistry, MOPAC2016, 2016. / 19. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, Journal of Molecular Modelling, 2013, pp. 1–32. / 20. Agency U.S.E.P. EPI Suite, 2019.

Краткая информация об авторах.

АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ
ШУШПАНОВ

РХТУ им. Д.И. Менделеева; ст. преподаватель каф. техноосферной безопасности, тел. +7 (903) 257-77-88, e-mail: vremena@me.com

АЛЕКСЕЙ ЯКОВЛЕВИЧ
БАСИН

РХТУ им. Д.И. Менделеева; профессор каф. техноосферной безопасности, доктор технических наук

НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ
АКИНИН

РХТУ им. Д.И. Менделеева; заведующий каф. техноосферной безопасности, доктор технических наук, профессор

ГАРУН ГАМЗАТОВИЧ
ГАДЖИЕВ

РХТУ им. Д.И. Менделеева; доцент каф. техноосферной безопасности, кандидат технических наук