ИНЖЕНЕРНЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ ОБРАЗОВАН В 1935

УНИВЕРСИТЕТ • МЕНДЕЛЕЕВА • 1898

ИХТ ФАКУЛЬТЕТ

УСПЕХИ В СПЕЦИАЛЬНОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ, ПОСВЯЩЁННОЙ 90-ЛЕТИЮ ИНЖЕНЕРНОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

90

УДК 544+547+622+614
ББК 35.63
У78

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор, декан ИХТ факультета
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева
Синдицкий В. П.

Доктор химических наук, руководитель группы 20
Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН
Шереметев А. Б.

У78 **Успехи в специальной химии и химической технологии:** Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 90-летию Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева, 120-летию профессора К. К. Андреева, 130-летию профессора А. С. Бакаева. Материалы конференции. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 360 с.
ISBN 978-5-7237-2188-3

Сборник содержит материалы докладов, представленных на Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Основными проблемно-тематическими направлениями работы конференции стали: Синтез, свойства, технология и химическая физика энергонасыщенных материалов и их компонентов, Физическая химия и технология порохов, ТРТ и пиротехнических композиций, Пожаровзрывобезопасность химико-технологических производств.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов.

УДК 544+547+622+614

ББК 35.63

Организационный комитет конференции:

Синдицкий В. П. – декан ИХТ факультета,
заведующий кафедрой ХТОСА, д.х.н., профессор
Петров В. А. – заведующий кафедрой ХТВМС, д.т.н., профессор
Акинин Н. И. – заведующий кафедрой ТСБ, д.т.н., профессор
Денисюк А. П. – профессор кафедры ХТВМС, д.т.н., академик РАРАН
Серушкин В. П. – профессор кафедры ХТОСА, к.т.н.
Сизов В. А. – доцент кафедры ХТВМС, к.т.н.
Беляков А. В. – доцент кафедры. ХТВМС, к.т.н.
Шушпанов А. Н. – доцент кафедры ТСБ, к.т.н.
Чернецкая М. Д. – доцент кафедры ТСБ, к.т.н.

ISBN 978-5-7237-2188-3

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2025

Алимов А.Р., Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Мадякин В.Ф.
СТРУКТУРА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВАКУУМ-ИМПУЛЬСНОМ НИТРОВАНИИ 253

Певченко Б.В., Петров Е.А., Лайлов С.В., Кузнецов А.В., Шакирзянов К.А.
ПРОИЗВОДСТВО НИТРОЭФИРОВ И ВЫСОКОПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ ВВ 257

Свиридов А. Ф., Нугманов О. К., Петров В.А.
ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ 259

Черникова И.В., Воронов А.А., Жуков И.О., Пчелинцев К.А., Джеваков П.Б., Кувалдин Я.Н.
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДИФЕНИЛАМИНА, N-НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНА И 1,2-ДИБУТОКСИБЕНЗОЛА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НИТРОЭФИРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ЭКС НА ЕГО ОСНОВЕ 263

СЕКЦИЯ 4 – ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ 266

Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Златкина В.Л., Семёнов М.С., Михайлов А.А.
НАПРАВЛЕНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГОРЮЧИХ И ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ 266

Заломленков В.А., Галимова Г.А., Тюгашова В.М., Сафронова А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ НА НАЛИЧИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВЗРЫВЧАТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ 270

Дмитриев Н.В., Акинин Н.И., Журба И.А.
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К УДАРУ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ 273

Васин А.Я., Миловидов П.Д., Махалова Д.М.
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ СУБСТАНЦИЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ 277

До Тхань Хынг, Шушпанов А.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН СНИЖЕНИЯ КАЧЕСТВА ГЛИЦЕРИНА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ ВЬЕТНАМ 281

Райкова В.М., Шикотько М.А., Шушпанов А.Н.
АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ 286

Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Солодухин Е.С.
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ РЯДА НАФТОХИНОНДИАЗИДОВ 290

Панфилов С.Ю., Терентьева А.А., Михеев Д.И., Мельников Н.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ 295

Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Терентьева А.А., Акинин Н.И.
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ 298

Давидова А.А., Колесова В.Ю., Монахов А.А., Мельников Н.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ 301

УДК 543.573 + 614.833.2

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ РЯДА НАФТОХИНОНДИАЗИДОВ

Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Солодухин Е.С.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Аннотация: Впервые публикуются сводные данные по пожаровзрывоопасности и кинетическим параметрам термолиза перспективных светочувствительных соединений, выпускаемых на производстве ГНЦ «НИОПИК» и находящих широкое применение в радиоэлектронной промышленности России, в том числе в области обеспечения технологического суверенитета. Установлено, что краситель М и краситель N2 являются веществами, способные к взрывчатому превращению. Показана необходимость тщательного обеспечения безопасных температурных режимов производства, в особенности производства полупродуктов.

Ключевые слова: нафтохинондиазиды, пожаровзрывобезопасность, позитивные фоторезисты

THERMAL ANALYSIS AND FIRE AND EXPLOSION HAZARD OF A VARIETY OF NAPHTHOQUINONE DIAZIDES

Shushpanov A.N., Vasin A.Ya., Solodukhin E.S.

FSBEI HE "D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology"

Abstract: For the first time, summary data on the fire and explosion hazard and kinetic parameters of thermolysis of promising photosensitive compounds manufactured by JCS NIOPIK and widely used in the Russian radioelectronic industry, including the ensuring of technological sovereignty, are published. It has been established that dye M and dye N2 are substances, capable of explosive transformation. The necessity of careful provision of safe temperature conditions of production, especially the production of intermediates, is shown.

Keywords: naphthoquinone diazides, fire and explosion hazard, positive photoresists

1. Введение

В настоящее время светочувствительные диазосоединения находят широкое применение в полиграфической и радиоэлектронной промышленности. С их помощью возможно изготовление печатных форм и копировальных слоев, плат печатного монтажа, микросхем, прецизионных

шкал, дифракционных решеток и т. д. Позитивные фоторезисты, представленные в основном в форме нафтохинондиазидов, являются основой высокоэффективных светочувствительных композиций, обладающих полным спектром важных технических свойств – отсутствием темнового дубления, высокой светочувствительностью, отличными репродукционно-графическими и физико-механическими характеристиками после проявки (отверждения) и высоким резистивно-защитным действием, хотя и сравнительно невысоким по современным меркам разрешением.

Повышение чувствительности существующих фоторезистов – действительно важная задача в современном мире. К сожалению, НХД не способны конкурировать, например, с силсесквиоксанами [1] за наноразмерную область (линии травления шириной порядка 5 нм), но в области микронных разрешений исследования появляются регулярно, в частности, см. недавнюю статью об успехах в синтезе системы для четкого травления линий шириной 1 мкм [2]. Интересно, что в маргинальной области перехода от микроразмеров к наноразмерам (десятые доли мкм) появляются возможности применить подходы зеленой химии – фоторезисты строятся на основе частиц хитозана [3], кумарина [4] или коричной кислоты [5], проявителем остается ультрафиолетовое излучение, но закрепителем становится не раствор щелочи, а вода. В научной литературе появляются обсуждения потенциальной возможности ведения процессов фотолитографии при комнатной температуре [6] – очевидно, чтобы снизить риски выхода из-под контроля экзотермических процессов в промышленности, но в настоящий момент речь не идет о широком промышленном внедрении.

Тем не менее, существующий рынок позитивных фоторезистов, похоже, не собирается сдавать позиции в предстоящую декаду, аналитики отмечают [7] возможный рост производства почти на 6 %. Вопросы промышленной безопасности стоят перед любым химическим производством, но наиболее остро – перед производствами, на которых обращаются вещества и полупродукты повышенной пожаровзрывоопасности, к таким веществам, несомненно, относятся и позитивные фоторезисты.

Данная публикация впервые суммирует критически важные данные для двух полупродуктов производства позитивных фоторезистов (Краситель М и Краситель N2) и двух популярных в России фоторезистов

(Продукты 27В и 451). Работа по изучению пожаровзрывоопасных свойств позитивных фоторезистов ведется в РХТУ им. Д.И. Менделеева с 2019 года, авторы занимались ей непосредственно, результатами стала публикация множества тезисов, приведших к созданию ряда важных статей по обсуждаемому вопросу [8–10], диссертация кандидата наук [11], а главное – на производство ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» были переданы данные в виде заключения о пожаровзрывоопасности для включения в технологические регламенты и регламенты хранения продукции.

2. Характеристика исследованных веществ

Краситель М: 1,2-нафтохинондиазид (2)-5-сульфокислоты мононатриевая соль, SMILES: N#N=c2ccc1c(S(=O)(=O)O[Na])cccc1c2=O, эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_4SNa$, M = 272,21 г/моль.

Краситель N2: 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорид, SMILES: N#N=c2ccc1c(S(=O)(=O)Cl)cccc1c2=O, эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_3SCl$, M = 268,68 г/моль.

Продукт 27В: Эфир 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы, эмпирическая формула $C_{71}H_{48}N_8O_{16}S_4$, M = 1397,44 г/моль.

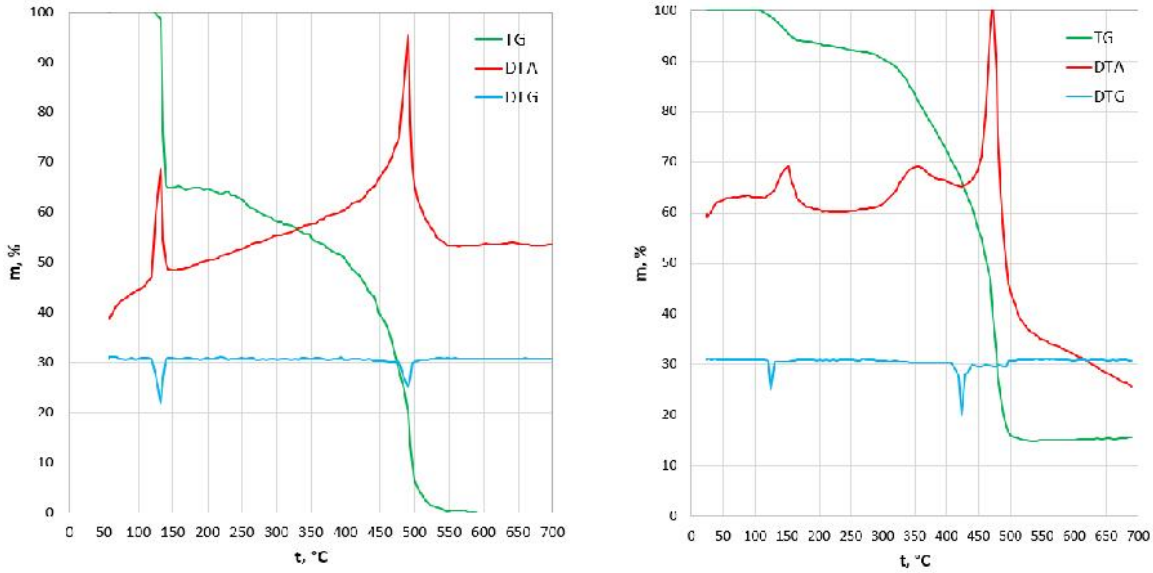
Продукт 451: Эфир 2,3,4,4’-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфокислоты, эмпирическая формула $C_{54}H_{30}N_8O_{17}S_4$, M = 1179,11 г/моль.

3. Термический анализ и кинетические параметры

Для изученных веществ DTA выполнялся в интервале температур 25 – 700 °C со скоростями нагревания 2 – 20 °C/мин в окислительной атмосфере (воздух), а также 10 °C/мин в инертной атмосфере (гелий или азот). Эксперимент проводился с целью выяснения общей картины поведения веществ при нагревании, установления зависимостей в термическом разложении веществ, а также для получения набора данных термоанализа, пригодных для выполнения расчета кинетических параметров. Характерные кривые TG-DTA приведены на рис. 1, кинетические параметры первой стадии термолиза соединений представлены в табл. 1.

При проведении кинетических расчетов использовался безаприорный анализ методом Киссинджера, который реализует связь между температурой точки максимума и скоростью нагревания. Уравнения Аррениуса, ставшие базисом для расчета основных кинетических параметров в зависимости от температуры процесса k(T), также приведены

в соответствующем столбце табл. 1. На данной стадии исследования были определены кинетические параметры первого этапа разложения всех изученных веществ.



2а **2б**

Рис. 1. Характерные TG-DTA кривые для полупродуктов (2а, Краситель N2) и выпускных форм (2б, Продукт 27В) в интервале температур 25–700 °С, атмосфера воздуха, скорость нагревания 10 °С/мин

При исследовании веществ методом дифференциального термического анализа с термогравиметрией (TG-DTA) было обнаружено, что все вещества обладают склонностью к интенсивному экзотермическому разложению при относительно низких температурах, причем процесс сопровождается интенсивной потерей массы. Сочетание этих двух факторов позволяет говорить о взрывоподобном протекании процесса разложения.

Таблица 1. **Кинетические параметры первой стадии термолиза исследованных соединений**

Наименование вещества	Температурный диапазон термолиза, °С	E_A, кДж/моль	A, c^{-1}	k(T)
Краситель М	132–170	117	14,2	$1{,}003 \cdot 10^{10} \cdot e^{-15632/T}$
Краситель N2	118–170	103	24,6	$7{,}669 \cdot 10^{7} \cdot e^{-12543/T}$
Продукт 27В	132–180	105	11,2	$1{,}12 \cdot 10^{7} \cdot e^{-12591/T}$
Продукт 451	132–190	194	22,7	$2{,}04 \cdot 10^{18} \cdot e^{-23386/T}$

Полученные в ходе термического анализа кинетические параметры начальной стадии разложения веществ подчеркивают заключение о их низкой термической стабильности. Наименьшую стабильность показали полупродукты производства фоторезистов, чьи кинетические параметры

вплотную приближаются к пограничным значениям стабильности веществ, встречающимся в специальной литературе.

4. Показатели пожаровзрывоопасности исследованных веществ

Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ, определенные при помощи экспериментальных и расчетных данных приведены в таблице 2. Для экспериментов по определению температур воспламенения, самовоспламенения и интенсивного экзотермического разложения с целью более безопасного ведения исследований были взяты уменьшенные навески веществ (0,5 г), при этом одновременно уменьшались размеры тиглей, помещаемых в установку. В связи с повышенной опасностью из-за склонности к интенсивному экзотермическому распаду, что подтвердилось TG-DTA экспериментами и кинетическим расчётом, 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.

Таблица 2. **Показатели пожаровзрывоопасности исследованных соединений**

Вещество	Аэрогель				Аэрозоль			
	Группа горючести	$t_{нэр}$, °C*	$t_{вос}$, °C	$t_{сам}$, °C	НКПР г/м^3	P_{max}, кПа**	$(dP/d\tau)_{max}$, МПа/с**	МВСК, % об.**
Краситель М	горючее, легковоспла-меняемое	114	–	–	350	621	46,6	11,3
Краситель N2	горючее, легковоспла-меняемое	110	–	–	105	628	47,1	11,2
Продукт 27В	горючее	124	525	595	до 500 – нет	–	–	–
Продукт 451	горючее	121	505	515	до 500 – нет	–	–	–

* определено методом ДТА

** показатели, полученные расчетными методами

Применение стандартных методик исследования параметров пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэровзвесей для порошкообразных веществ показало повышенную опасность исследованных образцов. Все вещества оказались горючими и легковоспламеняемыми. Наибольшую опасность показали полупродукты производства фоторезистов – в ходе испытания на установке ОТП было получено дополнительное

подтверждение данных термического анализа о взрывоподобном протекании процесса термического разложения. Указанные вещества продемонстрировали пожаровзрывоопасность аэровзвесей.

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 термолиза, 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 испускаемых образцами потенциально горючих паров на данном этапе также незначительно, и его недостаточно для воспламенения образцов. С дальнейшим ростом температуры интенсифицируется потеря массы и выделение паров, и вещества в конечном итоге самовоспламеняются.

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

Заключение

Из четырех исследованных соединений наиболее пожаровзрывоопасными оказались краситель М и краситель N2. При испытании их на установке ОТП было установлено, что при определенной температуре, близкой к температуре $t_{нэр}$ (начала интенсивного экзотермического разложения) происходит вспышка и выделение большого количества серо-белых паров и разброс вещества из тигля. Температура вспышки у красителя М составляет 130 °С, а у красителя N2 – 95 °С. На основании этих данных можно говорить о том, что оба эти вещества способны к взрывчатому превращению. Краситель М и краситель N2 близки по химическому строению, однако значение НКПР красителя М имеет значительно более высокое значение чем у красителя N2. Это объясняется тем, что в структуре красителя М присутствует группа $–SO_3Na$, которая является ингибитором процесса горения пылей. Полученные результаты о

пожаровзрывоопасности могут быть полезны для создания безопасных режимов эксплуатации оборудования на всех стадиях технологического процесса.

Список литературы

1. Rathore A. et al. Extreme Ultraviolet-Printability and Mechanistic Studies of Engineered Hydrogen Silsesquioxane Photoresist Systems // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. Vol. 3, № 4. P. 1964–1972.
2. Liu J. et al. Design of Dual-Sensitive Functional Photoresist for UV Lithography // ACS Appl. Polym. Mater. 2025. P. acsapm.4c03843.
3. Sysova O. et al. Chitosan as a Water-Developable 193 nm Photoresist for Green Photolithography // ACS Appl. Polym. Mater. 2022. Vol. 4, № 6. P. 4508–4519.
4. Eom J.H. et al. Synthesis and Characterization of Eco-Friendly Water-Processable Dual-Tone Photoresists Containing Photoreversible Coumarin Groups // ACS Appl. Polym. Mater. 2024. Vol. 6, № 23. P. 14529–14536.
5. Jin D. et al. Biobased Epoxy Resin with Inherently Deep-UV Photodegradability for a Positive Photoresist and Anticounterfeiting // ACS Appl. Polym. Mater. 2023. Vol. 5, № 4. P. 3138–3147.
6. Xu H. et al. Assisted Preparation of Waterborne Anti-etching Coating for Printed Circuit Board Photoresist Using Dibenzoyl Peroxide/Copper(II)-Phthalocyanine at Room Temperature // ACS Appl. Polym. Mater. 2024. Vol. 6, № 1. P. 232–243.
7. Photoresist Market Share, Scope, Opportunities & Forecast 2034 [Electronic resource] // Exactitude Consultancy. 2025. URL: https://exactitudeconsultancy.com/photoresist-market (accessed: 09.03.2025).
8. Shushpanov A.N. et al. Ability of Naphthoquinondiazide Photoresists to Exothermic Decomposition // Occup. Saf. Ind. 2020. № 10. P. 90–96.
9. Шушпанов А.Н. et al. Термический анализ и пожаровзрывоопасные свойства выпускных форм фоторезистов // Химическая Промышленность Сегодня. 2020. Vol. 6. P. 36–41.
10. Shushpanov A.N., Vasin A.Ya., Raykova V.M. Calculation of Thermal Explosion Parameters for Naphthoquinondiazide Photoresists Based on Experimental Data // Occup. Saf. Ind. 2024. № 9. P. 43–48.
11. Шушпанов А.Н. Пожаровзрывоопасность ряда нафтохинондиазидных фоторезистов: дис. кандидата технических наук: 05.26.03. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. 178 с.