

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу ШУШПАНОВА Александра
Николаевича «Пожаровзрывоопасность ряда
нафтохинондиазидных фоторезистов», представленную на
соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности

05.26.03 Пожарная и промышленная безопасность

Диссертационная работа А.Н. Шушпанова посвящена исследованию нафтохинондиазидов (НХД) и фоторезистивным веществам на их основе, которые находят применение в фотолитографии или фотогравировке в микроэлектронике. Особенность этих соединений заключается в том, что, являясь органическими соединениями с большой молекулярной массой (несколько ароматических колец или даже полимеры), они в то же время содержат эксплозифорные группировки с низкой термической стабильностью. Поскольку содержание этих группировок (диазо и азидо группы) в молекулах невелико, эти вещества не относятся к взрывчатым, но низкая стабильность тепловыделяющих фрагментов требует особого отношения. В этой связи диссертационная работа А.Н. Шушпанова, посвященная детальному исследованию термической стабильности, физико-химических и пожаровзрывоопасных свойств ряда новых НХД-фоторезистов, несомненно, является **актуальной**.

Диссертационная работа написана не совсем в традиционном стиле: она состоит из введения, литературного обзора, трех глав, выводов и списка литературы (110 наименований). Экспериментальная часть «размазана» по трем главам и даже литобзору и в отдельном виде отсутствует в работе.

В литературном обзоре диссертант последовательно рассмотрел вопросы, с которыми столкнулся в своих исследованиях: от общей информации о фоторезистах и характеристиках исследуемых веществ до

вопросов термолита, пожаровзрывоопасности органических пылей, чувствительности к удару и определения энтальпии образования. На основании литобзора автор приходит к выводу о том, что сведения о пожаровзрывоопасности выбранных для исследования соединений, за исключением Красителя N2, для которого были известны только группа горючести, НКПР и температуры самовоспламенения аэрогеля и аэровзвеси, отсутствуют и ставит перед собой задачу их определить.

Автор начинает свои исследования с действительно самого слабого места нафтохинондиазидов – с изучения их термической стабильности в неизотермических условиях методом термогравиметрии и дифференциально-термического анализа (TG-DTA). Для этого он использует довольно почтенного возраста дериватограф Паулик-Паулик-Эрдей, из-за чего приходится определять тепловые эффекты разложения, измеряя площади пиков. Тем не менее, с помощью метода ДТА анализа автор установил, что интенсивное термическое разложение нафтохинондиазидных соединений начинается при довольно низких температурах 118–132 °С и сопровождается ощутимым (487–723 кДж/кг) выделением тепла. Автор оценил кинетические параметры начальной стадии термического разложения, которые в дальнейшем использовал для расчетов. В этой главе также приводятся результаты изучения механизма начальных стадий термолита исследованных веществ с помощью ИК-спектроскопии твердых продуктов разложения. Автор убедительно показал, что термический распад изученных соединений начинается с разрушения диазогруппы в нафтохинондиазидах и азидной группы в Бисазиде ДЦГ.

В следующей главе А.Н. Шушпанов перешел к исследованию пожаровзрывоопасных свойств изучаемых соединений. Определив температуры воспламенения ($t_{\text{вос}}$), температуры самовоспламенения ($t_{\text{сам}}$), нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР), группы горючести, автор делает вывод, что все вещества являются горючими

и легковоспламеняемыми. Наибольшую опасность показали полупродукты производства фоторезистов, а также Бисазид ДЦГ. Позитивные фоторезисты Продукт 27В и Продукт 451 показали сравнительно высокие температуры воспламенения и самовоспламенения ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Автор объясняет это тем, что при разложении диазогруппы выделяется только азот, который негорюч и не может обеспечить воспламенение образцов, а образующиеся продукты разложения достаточно термостойки. Отметим, что термостойкость продуктов ни чем не отличается от термостойкости продуктов разложения Красителя М и Красителя N2, просто продукты разложения фоторезистов имеют большой молекулярный вес и элементарно не летучи. Воспламенение происходит, когда наступает пиролиз органического остова фоторезистов. Следовательно, можно предположить, что разложение диазогруппы инициирует не взрывчатый процесс, а испарение органической части молекулы, которая вспыхивает при взаимодействии с кислородом воздуха.

Для расчета теплоты горения НХД автору необходимо было определить энтальпии образования веществ в твердой фазе. Диссертант рассчитал несколькими аддитивными методами и полуэмпирическими квантовыми методами энтальпии образования веществ в газовой фазе и учел энтальпии фазовых переходов, которые тоже оценил разными эмпирическими методами. Затем в программе REAL по уравнению состояния идеального газа были рассчитаны давление, температура и теплота горения в замкнутом объеме. Теплота горения веществ при таком расчете составляет 1900–2800 кДж/кг, что примерно в 3,5 раза превосходит их теплоту разложения. Очевидно, что расчет завышен, поскольку проводился по уравнению состояния идеального газа, однако даже с учетом завышения теплота горения все же превосходит теплоту разложения. Это указывает на то, что кроме диазогруппы вклад в расчетную теплоту горения вносит и группа SO_2 . Однако эта группировка значительно более термически стабильная и участие ее в процессе горения не столь очевидно.

Используя полученные кинетические и термодинамические параметры разложения диссертант оценил критерий взрывчатости трех веществ: красителя М, красителя N2 и Бисазида ДЦГ, который оказался по порядку величины близок к 10^{-2} , что свидетельствует о возможности самораспространяющегося процесса. В свою очередь, это дало автору право оценить вспышку этих веществ, используя модель теплового взрыва по Н.Н. Семенову. Результаты расчета критической температуры самовоспламенения (вспышки) согласуются с экспериментальными данными, полученными различными методами.

Наряду с низкими температурами вспышки, оказалось, что три вещества из исследованных в данной работе проявляют чувствительность к механическим воздействиям (удару). Все это дает важную информацию для промышленной безопасности в производственном секторе. Результаты исследований переданы в ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» – для внесения в технологические регламенты и технические условия производства.

Таким образом, полученные в ходе работы результаты исследований обладают несомненной **практической значимостью**, поскольку позволяют обеспечить безопасные режимы работы оборудования и эксплуатации производств, позволяют установить или уточнить категорий промышленных зданий по пожаровзрывоопасности и категорий взрывоопасности технологических блоков.

К **научной новизне** диссертационной работы А.Н. Шушпанова следует отнести определение кинетических параметров начальной стадии термического разложения нафтохинондиазидов и их производных, оценку величины экзотермических эффектов начальной стадии их термолиза, определение показателей их пожаровзрывоопасности, а также расчет энтальпий образования этих соединений и определение их чувствительности к механическим воздействиям.

Достоверность полученных результатов подтверждается сходимостью

теоретических и экспериментальных результатов, современным уровнем проведенных теоретических исследований, согласием с литературными данными.

По работе следует сделать ряд замечаний:

1. Основным химическим фрагментом исследованных соединений, отвечающим за термическую стабильность, является хинондиазидная группировка. Динитрохинондиазид широко используется в промышленности как компонент инициирующих и воспламенительных составов. Совершенно очевидным было бы сравнение кинетических параметров разложения динитрохинондиазида с полученными в работе результатами. Кинетику разложения Бисазида ДЦГ логично было бы сравнить с кинетикой разложения ароматических азидов.

2. Автор получил кинетические данные разложения нафтохинондиазидов и Бисазида ДЦГ в неизотермических условиях, предполагая 1 порядок реакции. К сожалению, распад в твердой фазе не всегда подчиняется 1 порядку и, следовательно, полученные данные не всегда могут адекватно описывать процесс разложения при других температурах. Поскольку распад НХД определяется разрушением диазогруппы, то энергия активации определяется прочностью разрываемой связи и должна быть близка для всех родственных структур. Однако в случае Продукта 451 энергия активации почти в 2 раза превышает энергии активации других соединений, что указывает на участие в разложении каких-то дополнительных факторов.

3. Для оценки теплоты фазовых переходов исследованных веществ автор рассчитал температуры фазовых переходов с помощью программы EPI Suite. К сожалению, автор не приводит проверку предсказательной способности данной программы на известных соединениях. В то же время предложенные температуры вызывают сомнения. Так, согласно расчету температура плавления ионной натриевой соли Краситель М равна 148 °С, а

температура плавления близкой по строению ковалентной структуры хлорпроизводного Краситель N2 достигает 246 °С, хотя логичнее было бы ожидать противоположного тренда. Совершенно очевидно, что эта программа не предназначена для расчета температур кипения олигомерных и полимерных структур, поскольку дает крайне не реальные величины.

4. В таблице по чувствительности исследованных веществ к механическим воздействиям хотелось бы видеть значение какого-нибудь известного реперного вещества (например, тротила).

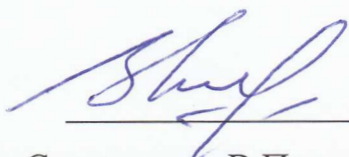
Сделанные выше замечания не снижают хорошего впечатления от диссертационной работы А.Н. Шушпанова, которая выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне. Ее результаты могут быть использованы на предприятии ФГУП «ГНЦ «НИОПиК», а также в учебных курсах на кафедрах по техносферной безопасности МГТУ им. Н. Э. Баумана, РХТУ им. Д.И. Менделеева и других университетов и ВУЗов страны.

Результаты работы в достаточной степени представлены на научных конференциях и опубликованы в журналах, входящих в список рекомендованных ВАК (3 публикации). Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. По актуальности, объему проведенных исследований, а также по значимости полученных результатов диссертационная работа А.Н. Шушпанова соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «РХТУ им. Д.И. Менделеева» в части требований, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук и отвечает паспорту специальности 05.26.03 Пожарная и промышленная безопасность по формуле и области исследований.

Работа является законченным исследованием, в которой изложены научно обоснованные подходы и решения по пожаровзрывоопасности нафтохинондиазидных фоторезистов, имеющие важное значение для

наукоемких производств, а ее автор, ШУШПАНОВ Александр Николаевича, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата технических наук.

Доктор химических наук, профессор,
декан инженерного химико-технологического факультета,
заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева



Синдицкий Валерий Петрович

Подпись Синдицкого В.П. заверяю:

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева



Калинина Н.К.

Адрес:

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, строение 2

Тел.: (495) 496-60-27, факс: (495) 496-60-27

E-mail: vps@muctr.ru