

Окончание. Начало в № 1 '2006

Растворители

Владимир Уразаев,
к. т. н.

urazaev@yandex.ru

Активация

Чаще всего для активации растворителей или (шире) процессов растворения используют нагревание. Все логично. Растворение — диффузионный процесс. А скорость диффузии пропорциональна кинетической энергии молекул. Но если посмотреть на диаграмму растворимости (см. рисунок в № 1'2006, стр. 47), можно сделать вывод: чрезмерное нагревание приводит к тому, что при последующем охлаждении избыточное количество растворенного вещества может выпасть в осадок. А в растворах с нижней критической температурой (бывают и такие) нагревание способно вызвать уменьшение растворимости. Не переносят высокую температуру и недостаточно термически стабильные растворимые вещества.

Следует иметь в виду, что с увеличением температуры довольно быстро (по экспоненциальному закону) увеличивается скорость химических реакций. Даже такой химически инертный растворитель, как вода, при излишне высокой температуре успешно реагирует с растворимым веществом. И процесс растворения по своей природе станет не только физическим. В некоторых случаях из этого можно извлечь пользу. Но в большинстве применений подобная «связка» физических и химических процессов вредна.

Механическое воздействие (перемешивание) еще никогда не вредило процессам растворения. Оно снимает диффузионные ограничения на поверхности раздела: растворимое вещество — растворитель. Еще более интенсифицировать процесс растворения помогает воздействие ультразвука. Ультразвук широко используется в технологиях отмывки изделий от примесей (загрязнений). Диапазон использования этого метода очень широк: от миниатюрной бытовой стиральной машинки «Ретона» до мощных ультразвуковых установок для отмывки печатных плат и печатных узлов.

Ультразвук — это упругие волны с частотой колебаний от 20 кГц до 1 ГГц. Высокая частота и малая длина ультразвуковой волны определяет специфические особенности ультразвука: возможность направления пучками и их фокусирования; возможность генерации мощных волн, переносящих значительную механическую энергию [10]. В процессах отмывки печатных узлов оптимальная частота ультразвуковых колебаний находится в диапазоне 35–40 кГц. Для сравнения, диапазон частот, воспроизводимых современными CD-проигрывателями, составляет от 10 Гц до 20 кГц.

Высокая эффективность воздействия ультразвуковых колебаний достигается в основном благодаря явлению акустической кавитации — возникновению в жидкости пульсирующих пузырьков, заполненных

паром, газом и их смесью. Сложное движение пузырьков, их захлопывание, слияние друг с другом приводят к возникновению в жидкости импульсов сжатия (микроударные волны) и микропотоков. Кроме того, происходят локальное нагревание моющей среды и ионизация.

Очень высокая механическая энергия ультразвуковых волн позволяет ускорить как процессы растворения загрязнений, так и процессы отделения нерастворимых частиц с поверхности печатного узла. Ультразвук способен разрушать слой насыщенного раствора у поверхности печатного узла и обеспечивать доставку свежего раствора к его поверхности. Это очень важно для отмывки сложных поверхностей с узкими лабиринтами пазух, к которым относятся печатные узлы. Кавитация может срывать с поверхности печатного узла нерастворимые загрязнения — даже те, что связаны с поверхностью силами ионной связи.

Следует иметь в виду: энергетическое воздействие ультразвука может быть так велико, что приводит к разрыву химических связей. Этот «недостаток» ультразвука нашел практическое применение для получения олигомеров или низкомолекулярных соединений из полимеров деструкцией последних.

Еще один вариант активации «чудесных молекул», используемых для отмывки печатных узлов, — применение небольших добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ). Под поверхностной активностью понимают способность вещества при адсорбции на границе раздела фаз понижать поверхностное натяжение. Типичные ПАВ — органические соединения дифильного строения, содержащие в молекуле атомные группировки, резко отличающиеся по полярности и степени взаимодействия с окружающей средой. Существует несколько основных типов ПАВ: анионные, катионные, амфотерные и неионные. В технологиях отмывки печатных плат и печатных узлов предпочтение отдано неионным ПАВ. Основная причина этого — в отсутствии ионности, что и отражено в их названии.

Полярная (гидрофильная) часть молекулы ПАВ при адсорбции ориентируется в сторону полярной фазы (воды). Неполарная часть (углеводородный радикал) — выталкивается из полярной фазы и ориентируется в сторону менее полярной фазы. Один или несколько углеводородных радикалов ПАВ составляют олеофильную часть молекулы, обладающую гидрофобностью. Одна или несколько полярных групп — составляют гидрофильную часть. Гидрофильные группировки удерживают молекулы ПАВ в воде, а гидрофобные группировки определяют возможность растворения и удаления углеводородных (неполярных) загрязнений.

Я думаю, многие обратили внимание на то, что Нобелевская премия присуждается за работы, как минимум, двадцатилетней давности. Вследствие чего церемония их вручения в какой-то степени напоминает съезд партии пенсионеров. Причина проста. Только время может ответить на вопрос, что это — великое открытие или великое заблуждение? Со времени первых публикаций о так называемой «живой» и «мертвой» воде прошло уже больше двадцати лет, но Нобелевскую премию за это открытие пока еще не присудили...

Технология приготовления электро-химически активированной воды подкупает своей простотой. Электро-химический активатор можно сделать подручными средствами даже в гараже. На выходе активатора получается два вида активированной воды: анолит (мертвая вода) с кислой реакцией и католит (живая вода) с щелочной реакцией. Восьмидесятые годы прошлого века ознаменованы многочисленными попытками использовать необычную воду в самых различных областях человеческой деятельности — от медицины до электроники. Попытки использования таких сред для проведения гальвано-химических и иных процессов, применяющихся в производстве электронной техники, по заявлению испытателей приводили к получению самых разных положительных эффектов. Так ли это? Вопрос так и остался без ответа. Но методы электро-химической активации воды пока не нашли применения в промышленных масштабах.

Пока далеки от практического использования и некоторые другие физические методы активации растворителей (воздействие магнитного поля, микроволновое облучение, мощные лазерные импульсы и др.). Результаты научных исследований многообещающие. Более того, такие методы оказались эффективными для активации не только физической активности химических соединений, но и их химической активности [11].

Смеси растворителей

Когда-то, еще на заре развития химии, алхимики с упорной настойчивостью искали способ получения золота из иных материалов и их смесей. Прошло время и открытие реакций ядерного распада и ядерного синтеза показало, что эти попытки не были лишены оснований. Мне же известен современный «алхимик», который с той же упорной настойчивостью много лет ищет идеальный растворитель для триацетата целлюлозы. Поскольку число известных органических растворителей измеряется цифрой со многими нулями, количество их возможных сочетаний измеряется цифрой, близкой к бесконечности, думаю, что этот «алхимик» и его студенты будут обеспечены работой на много-много лет вперед.

По целому ряду причин в технике чаще всего используются не чистые (индивидуальные) растворители, а их смеси. Почему? Причин много. В каждой конкретной области они свои. Упомянутые выше нефтяные растворители уже по своему происхождению не могут быть ничем иным, как смесью бесконечного мно-

жества органических соединений. Отличия отдельных представителей таких растворителей друг от друга заключаются преимущественно в компонентном и фракционном составе. В рутворных или, иначе, «номерных» растворителях (таблица 2) уже сознательно реализуются комбинации растворителей, пригодные для решения большинства реальных практических задач.

Таблица 2. Рецептúra некоторых «номерных» растворителей и разбавителей

Наименование	Компоненты	Содержание, %
Растворитель Р-2	Ксилол	40
	Бутилцеллозоль	20
	Этилцеллозоль	20
	Бутилацетат	20
Растворитель Р-4	Бутилацетат	12
	Ацетон	26
	Толуол	62
Растворитель Р-5	Бутилацетат	30
	Ацетон	30
	Ксилол	40
Разбавитель Р-7	Этанол	50
	Циклогексанон	50
Растворитель Р-12	Бутилацетат	30
	Толуол	60
	Ксилол	10
Растворитель Р-14	Циклогексанон	50
	Толуол	50
Разбавитель РЭ-2В	Сольвент	60
	Бутилацетат	20
	Этилцеллозоль	20
Разбавитель РКБ-1	Ксилол	50
	Бутанол или изопропиловый спирт	50
Растворитель 645	Бутилацетат или амилацетат	18
	Этилацетат	9
	Ацетон	3
	Бутанол	10
	Этанол	10
Толуол	50	
Растворитель 646	Бутилацетат или амилацетат	10
	Этилцеллозоль	8
	Ацетон	7
	Бутанол	15
	Этанол	10
Толуол	50	
Растворитель 648	Бутилацетат	50
	Этанол	10
	Бутанол	20
	Толуол	20
Растворитель 649	Этилцеллозоль	30
	Бутанол	20
	Ксилол	50
Растворитель 651	Уайт-спирит	90
	Бутанол	10

Причины многокомпонентности бывают самые разные. В производстве лакокрасочных покрытий (основном потребителе органических растворителей) на первое место выдвигаются следующие.

Очень часто экономика диктует необходимость принять те или иные технические решения. Видимо поэтому такое широкое распространение получили нефрасы, которые чаще всего автоматически получаются в процессе разгонки нефти.

В искусственно создаваемых смесевых растворителях часто используются технические решения из серии «ложка дегтя не испортит бочку меда». Так, в растворителе № 646 «ложкой дегтя», скорее всего, является бутанол. 25% этанола, думаю, улучшило бы этот растворитель во всех отношениях.

Многокомпонентность растворителей необходима и для создания оптимальных условий процесса пленкообразования. А это далеко не простой процесс. Вспомним хотя бы о внутренних «заторможенных» напряжениях, способных затем нарушать не только целостность покрытий, но и целостность обволакиваемых ими проводников и радиоэлементов. Кроме того, использование только высококипящих растворителей, медленно улетучивающихся из покрытия, в некоторых случаях увеличивает их пористость [12].

Уникальные растворители или сочетания растворителей требуются в тех случаях, когда является задача получить лаковое покрытие, состоящее из смеси полимеров. Смесью полимеров должна растворяться в таких растворителях и не должна расслаиваться до начала удаления растворителей. В процессе удаления растворителей происходит расслоение и формируется покрытие, представляющее собой гетерофазную систему (дисперсию одного полимера в другом) [13]. Такие покрытия часто обладают комплексом свойств, который очень трудно реализовать традиционными методами.

Одно- или (реже) двухкомпонентные растворители, или разбавители, чаще всего предназначены только для корректировки вязкости. Хотя иногда жизнь заставляет поступать вопреки правилам. Для растворения диэтиленгликольуретана (ДГУ), несмотря на высокую температуру кипения и токсичность, используется одиночный растворитель циклогексанон. Другие растворители склонны к химическому взаимодействию с чрезвычайно химически активными изоцианатными группами ДГУ.

Есть и другие причины, которыми следует руководствоваться при выборе растворителей или смесей растворителей для лакокрасочных материалов. В первую очередь следует вновь упомянуть о необходимости реализации гидрофильно-гидрофобного баланса. В отдельных случаях, например, для повышения адгезии лакокрасочных покрытий к термопластичным пластмассам, используют растворители, частично растворяющие поверхностный слой этих пластмасс.

Смесевые растворители используются также в технологиях отмывки печатных узлов. Причины смесеобразования в данном случае в какой-то степени перекрываются с причинами использования смесей растворителей для получения полимерных покрытий. Например, растворители для отмывки печатных узлов также должны обладать гидрофильно-гидрофобным балансом. Иначе они будут удалять только гидрофильные или только гидрофобные загрязнения.

Но имеются и другие причины. Если отмывку печатных узлов проводить вместо спирто-бензиновой смеси сначала этиловым спиртом, а затем бензином или, наоборот, сначала бензином, а затем этиловым спиртом, то результат, скорее всего, будет плачевным. Высокая эффективность спирто-бензиновой смеси обусловлена ее азеотропными свойствами. Этиловый спирт способен образовывать азеотропные (нераздельнокипящие) смеси, состав которых не изменяется в процессе испарения. Такие смеси при испарении «захватывают»

Таблица 3. Особо чистые вещества

Подкласс	Цвет этикетки	Содержание основного компонента, %	Содержание примесей, %
A1	Коричневый	99,9	10^{-1}
A2	Серый	99,99	10^{-2}
B3	Синий	99,999	10^{-3}
B4	Голубой	99,9999	10^{-4}
B5	Темно-зеленый	99,99999	10^{-5}
B6	Светло-зеленый	99,999999	10^{-6}
C7	Красный	99,9999999	10^{-7}
C8	Розовый	99,99999999	10^{-8}
C9	Оранжевый	99,999999999	10^{-9}
C10	Светло-желтый	99,9999999999	10^{-10}

с собой растворенные в них загрязнения [14]. Одиноким растворителем, например бензин, при испарении оставляет на поверхности печатных плат ранее растворенные в нем загрязнения. То же самое можно сказать и об одиноким растворителе — этиловом спирте. На способности образовывать азеотропные смеси с водой основана способность к отмывке и другого спирта — изопропилового, нашедшего применение во многих отмывочных жидкостях зарубежного производства.

Однако азеотропность проявляется как свойство смесей растворителей лишь при определенных соотношениях между компонентами. Известно, что основными компонентами «незамерзающих» жидкостей, заливаемых автолюбителями в баки для стеклоомывателей, являются спирты и вода. Но попытки использовать обычную водку в качестве такой жидкости — обречены на неудачу. Этиловый спирт улетает, вода остается и... замерзает. В крепкий морозец видимость становится практически нулевой со всеми вытекающими последствиями. В этом диапазоне соотношений «этанол — вода» азеотропность, увы, не наблюдается. Она появляется лишь тогда, когда количество этанола приближается к 96%. Но, поливать стекло практически чистым спиртом не самое лучшее решение. Да и психологическая инерция выступает против этого. Лучше всего вместо двойной смеси использовать тройную. Небольшая добавка другого растворителя, например, этилцеллозольва позволяет получить нераздельнокипящие смеси, содержащие мало спирта и много воды.

Чистота

Итак, смесевые растворители находят очень много интересных и полезных применений. Но химически чистые вещества представляют собой лишь предельное состояние, которое в действительности не достигается. Даже чистейшие металлы, получаемые методами вакуумной или зонной плавки, содержат ничтожные количества примесей ($10^{-6}\%$) и по существу являются твердыми растворами. Поэтому, считая, будто пользуемся индивидуальными растворителями, практически мы применяем смесевые растворители. Отличие опять-таки лишь в диапазоне соотношений. В данном случае — в диапазоне соотношений целевого вещества и всевозможных примесей. Количество примесей несоизмеримо меньше, или, точнее, должно быть несоизмеримо меньше.

По степени чистоты химические соединения вообще и растворители в частности в порядке возрастания подразделяются на:

- технические (т);
- чистые (ч);
- чистые для анализа (ч.д.а.);
- химически чистые (х.ч.);
- особо чистые (осч).

Если несколько десятков лет тому назад лучшие образцы реактивов содержали 1×10^{-2} – $1 \times 10^{-3}\%$ примесей, то теперь выпускаются сверхчистые материалы, содержание отдельных примесей в которых не превышает 1×10^{-8} – $1 \times 10^{-10}\%$.

Следует иметь в виду, что при производстве чистых веществ очень легко удается снизить содержание примесей с 0,1–1% до сотых долей процента. Дальнейшая очистка является значительно более сложной и трудоемкой задачей, причем стоимость таких препаратов возрастает в геометрической прогрессии. Но необходимость в этом объективно существует.

Большая часть макротехнологий легко реализуется с помощью довольно «грязных» химических соединений, в том числе и реактивов квалификации «технические». В таких соединениях содержание примесей иногда измеряется даже процентами. А вот реализация микротехнологий без использования особо чистых веществ невозможна. Даже дважды или трижды перегнанная дистиллированная вода оказывается абсолютно непригодной и требует дополнительной очистки. Радиоэлектроника является основным потребителем особо чистых веществ. Стремительное развитие нанотехнологий еще выше подняло планку требований к используемым материалам по степени их чистоты. В таких технологиях уже оперируют поштучно отдельными атомами или молекулами [15]. Поэтому наличие даже одного или нескольких «чужих» атомов или молекул может превратиться в серьезную проблему.

Вещества особой чистоты делятся на три класса: А, В, С (таблица 3). Класс А делится на подклассы А1 (содержание основного вещества 99,9%) и А2 (99,99% основного вещества). К классу В (В3–В6) относятся химические соединения, содержащие от 99,999 до 99,9999999% основного вещества. Наконец, ультрачистые вещества образуют класс С, делящийся на подклассы С7–С10. Для различия подклассов веществ особой чистоты введена маркировка. На таре с реактивом каждого подкласса имеется этикетка особого цвета:

В качестве примесей в органических растворителях чаще всего присутствуют вещества, которые используются в их синтезе (исходные продукты, промежуточные продукты, побочные продукты, растворители). Интересно получается: растворители являются примесями

растворителей. В некоторых случаях содержание остаточных растворителей достигает нескольких процентов.

В том же этиловом спирте содержание примеси (воды) составляет около 4%. В большинстве его практических применений такая «примесь», по меньшей мере, не вредит. Этиловый спирт, содержащий до 4% воды, может без проблем использоваться для приготовления спирто-бензиновой смеси, предназначенной для отмывки печатных узлов. Дальнейшее разбавление спирта водой чревато неприятными последствиями.

А вот «абсолютизация» спирта с экономической точки зрения очень даже не выгодна. Такая смесь азеотропна, и стандартная технология очистки органических соединений, основанная на перегонке, не пригодна. В лаборатории для абсолютизации этилового спирта используют его обезвоживание прокаленным хлористым кальцием и последующую перегонку над металлическим натрием. В производственных условиях реализовать аналогичную технологию сложно, да и опасно. Поэтому относительно чистый спирт применяется лишь в тех технологиях, где это необходимо. Кроме того, «абсолютный» спирт очень гигроскопичен, и, если его хранить в негерметичной емкости, то он постепенно заберет назад из воздуха с таким трудом удаленную из него ранее воду.

В этиловом спирте вода — примесь. Чаще всего вода сама выступает в качестве растворителя, а другие растворенные в ней вещества являются ее примесями. Абсолютно чистая вода — гипотетическое понятие. Природная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему, в состав которой кроме растворенных минеральных веществ входят крупнодисперсные и коллоидные частицы, органические соединения, микроорганизмы. Питьевая вода по степени минерализации и/или загрязненности занимает золотую середину. Далее (в сторону увеличения количества примесей) следуют техническая вода, лечебная минеральная вода, морская вода. Известны и еще более концентрированные природные водные растворы. Так «попутная» вода на нефтяных месторождениях обычно представляет собой рассол с концентрацией солей до 40%. В производственных процессах изготовления радиоэлектронной аппаратуры и ее элементов по известным причинам стремятся приблизить воду к абсолютно чистому состоянию. В какой-то степени решить эту задачу удастся посредством дистилляции, деионизации, обратного осмоса и других методов очистки. Очистка воды от различных примесей — это целая отрасль. Однако подробное рассмотрение способов ее очистки выходит далеко за рамки данной статьи.

Вернемся к смеси двух растворителей: спирта и воды. Изготовители известного продукта, состоящего из данных компонентов, в своих рекламных акциях постоянно пытаются перещеголять друг друга, заявляя о сверхвысокой чистоте своей продукции. При этом они якобы руководствуются заботами о его потребителе, то есть нас с вами, ссылаясь на меньшую опасность своей продукции для здоровья человека. Причем, чем ближе изготовители под-

ходят к максимально высокой степени чистоты своей продукции, тем в большей степени это отражается на ее цене. Удаление каких-то дополнительных десятитысячных долей процента сивушных масел приводит к увеличению цены продукции иногда даже в разы.

На мой взгляд, подобная аргументация «от лукавого». Производители элементарно используют психологическую инерцию человека. Действительно, исчезновение этих мизерных примесей незначительно снижает токсичность основного продукта. Но при этом совершенно не обращается внимания на то, что сам продукт (этиловый спирт) так же токсичен. А его очень много. Поэтому после удаления примесей, содержание которых стремится к нулю, уменьшение общей токсичности продукции можно будет рассмотреть только «под микроскопом».

Токсичность

Токсичность (от греч. *toxikón* — яд) — способность вызывать нарушение физиологических функций организма, в результате чего возникают симптомы интоксикации (заболевание), а при тяжелых поражениях — его гибель [16]. Степень токсичности вещества характеризуется величиной токсической дозы — количеством вещества, отнесенным к единице массы животного или человека, вызывающим определенный токсический эффект.

В справочной литературе чаще всего фигурирует показатель токсичности, называемый среднесмертельной дозой — LD_{50} , мг/кг. Индекс 50 в этом показателе означает 50% вероятность смертельного исхода. Для определения величины LD_{50} обычно приходится жертвовать жизнью многих и многих белых мышек.

Степень токсичности вещества характеризуется также предельно допустимой концентрацией. Предельно допустимая концентрация (ПДК) — это максимальное количество вещества в единице объема воздуха или воды, которое при ежедневном воздействии на организм в течение длительного времени не вызывает в нем патологических изменений и не нарушает нормальной жизнедеятельности человека.

Токсичность очень важный показатель любого растворителя. С этой точки зрения лучший растворитель — вода. Очевидно, это связано с тем, что человек — водное существо. Органическая жизнь появилась из воды. Вода же составляет около 60% массы человека. Органические растворители в большинстве своем токсичны, а в некоторых случаях даже очень токсичны. Особенно опасны химические соединения куммулятивного действия.

Согласно нормативно-технической документации [17] по степени воздействия на организм человека вредные вещества подразделяются на 4 класса опасности (таблица 4).

Для человека представляет опасность отравление вредными веществами респираторным путем, при попадании на кожу и при внутреннем употреблении. Предельно допустимые концентрации вредных веществ для воды установ-

Таблица 4. Классификация химических веществ по степени опасности для человека

Показатель	Класс опасности вещества			
	Первый (чрезвычайно-опасные)	Второй (высоко-опасные)	Третий (умеренно-опасные)	Четвертый (мало-опасные)
ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	< 0,1	0,1–1	1–10	> 10
LD_{50} при введении в желудок, мг/кг	< 15	15–150	150–5000	> 5000
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м ³	< 500	500–5000	5000–50000	> 50000
Вещества	гексаметилендицианат, сероуглерод, пентахлорфенол и др.	бензол, нитробензол, гексаметилендиамин, дихлорэтан и др.	пропанол, бутанол, метилхлорид и др.	этанол, алифатические углеводороды, скипидар и др.

лены нормами [18]. Органические соединения, как правило, плохо растворяются в воде. Но даже небольшая растворимость представляет серьезную опасность для жизни человека. Растворимость в воде бензола составляет 0,18%, нитробензола — 0,2%. Однако попадание всего лишь нескольких сотен тонн этих соединений в реку Сунгари превратилось в серьезную экологическую катастрофу не только для Китая, но и для России. Для справки: бензол — яд крови, он оказывает сильное воздействие на центральную нервную систему, нарушает обмен веществ, вызывает заболевания печени. Это химическое соединение отрицательно влияет и на репродуктивную функцию человека. А потому, думаю, женщины только приветствуют «дискриминационные» ограничения, запрещающие им работать с бензолом. Букет заболеваний, которые может принести нитробензол, не менее внушителен.

Пожаро- и взрывоопасность

«Водные устремления», главенствующие в технологиях изготовления электронной техники, диктуются не только высокой токсичностью органических растворителей. Как правило, органические растворители — это летучие и горючие жидкости, способные образовывать с воздухом взрывоопасные смеси.

В научно-технической и нормативно-технической литературе очень часто приводятся характеристики пожаро- и взрывоопасности растворителей: температура вспышки, температура воспламенения, температура самовоспламенения, нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения. И в то же время очень редко расшифровывается физический смысл данных характеристик. Восполним этот пробел.

Температура вспышки — самая низкая температура жидкого горючего вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания. При этом устойчивого горения не происходит. Температура вспышки характеризует температурные условия, при которых горючее вещество становится огнеопасным в открытом сосуде или при разливе. Температура вспышки учитывается при классификации горючих жидкостей по воспламеняемости и при категорировании производств по взрыво- и пожароопасности.

Жидкости, имеющие температуру вспышки выше 61 °С (в закрытом тигле) или выше 66 °С (в открытом тигле) и способные гореть

после удаления источника зажигания, относятся к горючим. Жидкости, температура вспышки которых ниже этих значений, называются легковоспламеняющимися (ЛВЖ).

Температура воспламенения — наименьшая температура, при которой вещество выделяет горючие пары или газообразные продукты разложения в количестве, достаточном для устойчивого диффузионного горения. Обычно температура вспышки на несколько градусов или на несколько десятков градусов выше температуры вспышки.

Температура самовоспламенения — наименьшая температура окружающей среды, при которой в условиях специальных испытаний наблюдается самовоспламенение вещества (резкое увеличение скорости объемных экзотермических реакций, сопровождающееся пламенным горением и/или взрывом). Тепловое самовоспламенение характерно для реакций с сильной зависимостью скорости от температуры и значительным тепловым эффектом. В этом случае тепловыделение в системе становится выше теплоотвода. Реализуется «положительная обратная связь», вследствие чего процесс становится неуправляемым, температура очень быстро растет и в итоге происходит самовоспламенение вещества.

Иногда случаются, на первый взгляд, парадоксальные вещи. Вода (средство пожаротушения) — способствует тому, что самовоспламенение происходит даже при обычной температуре. Автору известен случай самовоспламенения картона, лежащего в больших кипах. «Разбор полетов» показал, что в этих кипах был недосушенный картон (с высокой влажностью). Влажная среда — отличная среда обитания для бактерий. А их жизнедеятельность сопровождается довольно большими тепловыделениями. Скорость отвода тепла в данном случае оказалась недостаточной. И в объеме этих кип температура стала настолько высокой, что произошел пожар. Для справки: температура самовоспламенения древесины составляет около 400 °С, картона — около 360 °С. Аналогичный сценарий развития событий возможен и в растворах.

Концентрационные пределы воспламенения (нижний и верхний) — предельные концентрации горючего вещества в воздухе, при которых еще возможно распространение пламени от источника зажигания по всей горючей смеси. Такие характеристики измеряются в процентах по объему или в г/м³. Пределы воспламенения — важнейший показатель пожаро-взрывоопасных свойств вещества. Именно по этим параметрам, в соответствии с нормами

Таблица 5. Пожароопасные характеристики некоторых органических растворителей

Растворитель	Температура вспышки, °С	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Концентрационные пределы воспламенения, %
Диэтиловый эфир	-43		180	1,9-49,0
Ацетон	-18	-9	465	2,9-12,8
Бензин БР-1	-17	-17	350	1,1-5,4
Циклогексанон	-18	-15	260	0,9-9,0
Толуол	4	7	536	1,3-7,0
Уайт-спирит	33	47	260	1,4-6,0
Бутанол	35	43	340	1,7-9,8
Этилцеллозольв	40	52	235	2,6-15,7

и стандартами, объектам присваиваются категории пожаро- и взрывоопасности.

Область воспламенения — диапазон составов горючих смесей между нижним и верхним пределами воспламенения. Смесей, относящихся к данной области, взрывоопасны. Нижний концентрационный предел воспламенения ориентировочно можно рассчитать по формуле:

$$\text{НКПВ} = 0,5 C_{\text{стех}}$$

где: НКПВ — нижний концентрационный предел воспламенения, $C_{\text{стех}}$ — концентрация горючего вещества в воздухе, соответствующая стехиометрическому соотношению компонентов горючей смеси.

В таблице 5 приведены пожаро- и взрывоопасные характеристики некоторых известных органических растворителей.

Если ограничиться одной фразой — то максимальной взрыво- и пожароопасностью обладает тот растворитель, у которого минимальны значения температур вспышки, воспламенения и самовоспламенения (особенно вспышки); минимален нижний концентрационный предел воспламенения; максимален диапазон между нижним и верхним концентрационными пределами воспламенения.

На первый взгляд, кажется, что не менее важная характеристика — температура кипения растворителя. Действительно скорость испарения растворителя зависит от температуры кипения. Но более тесная связь существует с теплотой испарения, которая при низкой температуре очень сильно зависит от степени ассоциации молекул, а следовательно, от их химической природы растворителя. Это подтверждает очередная парадоксальная ситуация. Температура кипения бутанола равна 117,4 °С, а бутилацетата — 126,3 °С. Но при нормальных условиях давление насыщенных паров у первого примерно в три раза меньше, хотя, казалось бы, должно быть наоборот. Всему виной наличие в молекулах бутанола гидроксильных групп, способствующих образованию между его молекулами водородных связей.

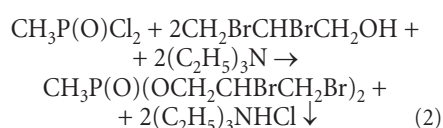
Известны пожаробезопасные растворители, содержащие элементы-антипирены (галогены). В первую очередь следует сказать о фреонах (насыщенных фторхлоруглеродах). В 70-80 годах прошлого века фреоны начали активно использовать для отмывки печатных узлов. К сожалению, по объективным причинам это направление, в конце концов, превратилось в тупиковую ветвь. При ультрафиолетовом облучении в присутствии кислорода воздуха фреоны разрушаются с образованием радикалов. Радикалы диспропорциониру-

ют с выделением активных соединений, реагирующих с молекулами озона. Это приводит к снижению концентрации озона в стратосфере и образованию так называемых озоновых дыр. Венская конвенция 1985 года и соответственно Монреальский протокол 1987 года ввели запрет на производство и использование фреонов в технологических процессах. Однако не исключено, что данное направление может возродиться. Во всяком случае, разработки новых экологически безопасных фреонов, способных разрушаться в атмосфере с образованием малоактивных веществ, ведутся.

Изобретательский потенциал

Еще один пример из практики автора. Современная электронная техника не мыслима без использования полимеров. Но, к сожалению, большинство полимеров горючи. К чему может привести сочетание: короткое замыкание + горючий полимер, думаю, не требует дополнительных пояснений. Поэтому проблема снижения горючести полимерных материалов, используемых в производстве электронной техники, весьма актуальна. К решению названной проблемы ученые приложили немалые силы. Стимулирующее воздействие на решение проблемы оказали еще и страховые компании [14]. Как следствие, наиболее распространенным стеклотекстолитом, используемым для изготовления электронной аппаратуры, стал FR-4. Снижение горючести этого стеклотекстолита достигается бромированием его эпоксидной полимерной матрицы. Аналогичного результата можно добиться путем введения в полимер низкомолекулярных соединений, содержащих элементы-антипирены. Уменьшение горючести полимеров достигается введением в их состав и других химических элементов-антипиренов, например хлора, фосфора.

Для исследования свойств одного из перспективных антипиренов, содержащего бром и фосфор, бис-(2,3-дибромпропил)-метилфосфоната мне нужно было синтезировать, или, говоря языком химиков-синтетиков, наработать около килограмма этого продукта. Синтез проводился по реакции (2).



Дибромпропанол и триэтиламин растворялись в растворителе (бензоле), и в этот раствор при перемешивании и охлаждении при капывали чрезвычайно химически активное

соединение — хлорангидрид метилфосфоновой кислоты. В результате реакции получали целевой продукт и осадок — триэтиламмонийхлорид. Осадок отфильтровывался. Растворитель отгонялся. А целевой продукт для очистки от примесей перегонялся в глубоком вакууме. В результате выход целевого продукта составлял не более 10–15% от теоретически возможного. Особенно большие потери наблюдались при перегонке из-за осмоления продукта. Как увеличить выход продукта? Было решено «поиграть» с растворителями.

Задача решалась просто, если бы удалось подобрать такой растворитель, в котором растворяются все исходные продукты реакции, но не растворяется целевой продукт. В этом случае технология очистки заключалась бы всего лишь в выделении осадка триэтиламмонийхлорида, например фильтрованием, и в отделении одной жидкой фазы (целевой продукт) от другой (растворитель с примесями). Но идеального растворителя, к сожалению, подобрать не удалось. Наиболее близким к идеальному растворителю оказался петролейный эфир (еще одна разновидность нефрасов). В нем не растворялся целевой продукт, но также не растворялся еще и один из трех исходных компонентов реакции — дибромпропанол.

Для решения этой задачи был использован все тот же изобретательский прием (использовать частично избыточное или частично недостающее действие) [19]. Если дибромпропанол взять чуть меньше, чем это требуется по реакции, он, наверняка, израсходуется полностью и не загрязнит целевой продукт. А два других исходных компонента реакции останутся в другой фазе (в петролейном эфире). Следовательно, вся очистка целевого продукта, как и было задумано, сведется к фильтрованию (отделению осадка) и разделению на делительной воронке двух жидких фаз, одна из которых — чистый целевой продукт. Указанный способ был реализован на практике и позволил увеличить выход целевого продукта до 60–70% при существенном упрощении методики синтеза. Вакуумная перегонка стала просто не нужна [20].

Оригинальные технические решения, основанные на нестандартном (необычном) использовании растворителей не единичны. В последние годы большой интерес вызывают так называемые «умные» материалы (smart materials). Исследования в области создания «умных» материалов ведутся столь широким фронтом, что возникла необходимость в издании специального журнала «Smart Materials and Structures» [21].

Растворители помогают «поумнеть» многим материалам. Например, к «умным» материалам можно отнести тиксотропные краски, которые имеют густую консистенцию в спокойном состоянии, а при механическом воздействии разжижаются. После снятия механического воздействия они вновь приобретают желеобразную консистенцию [22]. Если для окраски вертикальных поверхностей требуется как минимум 3–4 слоя обычной жидкой краски, то тиксотропными красками такое покрытие можно получить за один проход. Разработчики подобных красок сумели разрешить физи-

Литература

ческое противоречие: краска не должна быть вязкой, для того чтобы ее можно было нанести на вертикальную поверхность, и должна быть вязкой, чтобы не стекать с этой поверхности. Добиться нужного результата (получить тиксотропную структуру) помогло использование специального состава растворителей (смеси «хороших» и «плохих» растворителей).

Такая комбинация растворителей может способствовать получению и другого положительного эффекта. Создание в исходном лаке тиксотропной структуры является одним из методов снижения уровня внутренних напряжений в лаковых покрытиях. Тиксотропная структура позволяет создать изначально упорядоченную структуру в лаковой пленке, которая сохраняется при ее отверждении. Так, для получения покрытий на основе полиуретанов в качестве «плохих» растворителей могут быть использованы метилэтилкетон, этилацетат и бутилацетат. При этом внутренние напряжения в покрытии снижаются в 1,5–2 раза [23].

Специалистами научно-исследовательской лаборатории США (U.S. Army Research Laboratory) создано особое вещество STF (Shear Thickening Fluid). Это жидкая броня. Обычные бронежилеты не могут гарантированно защитить подвижные и гибкие части тела — руки или ноги. Исследователи создали смесь из микроскопических частиц кварца и жидкости (полиэтиленгликоля). Когда материал погружают в STF, кварцевые частицы поглощаются волокнами ткани. Эластичность такой ткани, как и вязкость тиксотропных структур, зависит от скорости механического воздействия на нее. В обычном режиме (ходьба, бег) ткань сохраняется гибкость. Но когда материал встречается с резким внезапным напряжением, на-

пример попаданием пули, частицы кварца создают дополнительное сопротивление [24].

Такая «броня» может в какой-то степени защитить и от ушибов при падении. Если же такой жидкостью наполнить боксерские перчатки, то вам и чемпион мира будет не страшен. Очевидно, аналогичные материалы могут найти применение и в радиоэлектронике, скажем, в качестве амортизирующего средства с нелинейной характеристикой. А вот реализация другого проекта — «умный дом» (smart home) без использования достижений современной радиоэлектроники немыслима. «Умный дом» — компьютеризированный и полностью автоматизированный дом, где человек может включать свет на расстоянии, регулировать температуру в помещении, следить за работой холодильника и стиральной машины, управлять системой безопасности в квартирах с помощью ручного переносного устройства, находясь за пределами дома, и т. д. [25].

Резюме

В заключение следует сказать, что уход от использования растворителей вообще и от органических растворителей в частности, несомненно, прогрессивен. Обе тенденции явно прослеживаются в реальных технологиях производства электронной техники, чему в немалой степени способствуют законодательные акты ограничительного действия в области защиты окружающей среды. А вот с другой точки зрения — этот уход также, безусловно, лишает нас возможности использовать прошлые, настоящие и будущие оригинальные технические решения, многие из которых без помощи растворителей реализовать, увы, невозможно.

10. Медведев А. М. Ультразвуковая отмывка поверхностей печатных плат // Производство электроники. Технологии, оборудование, материалы. 2005, № 1.
11. <http://www.krugosvet.ru/articles/113/1011313/Literature.htm>
12. Рейбман А. И. Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия, 1982.
13. Зубов П. И., Сухарева Л. А. Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982.
14. Медведев А. М. Технология производства печатных плат. М.: Техносфера, 2005.
15. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2005.
16. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 4 / Ред. колл.: Зефирова Н. С. и др. М.: Большая Российская энцикл., 1995.
17. ГОСТ 12.1.005-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
18. ГН 2-1-5-1315-03. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
19. Уразаев В. Г. Путешествие в страну ТРИЗ. Записки изобретателя. М.: Солон Пресс, 2003.
20. Патент № РФ 2047618. Уразаев В. Г., Елисева Л. А., Архиреев В. П. Способ получения бис-(2,3-дибромпропил)-метилфосфоната. Приоритет от 05.07.93 г.
21. <http://www.iop.org/EJ/journal/SMS>
22. http://www.aorta.ru/home_dacha/20.htm
23. Сухарева Л. А. Долговечность полимерных покрытий. М.: Химия, 1984.
24. <http://www.news.pravda.ru/index.html>
25. http://www.infokorea.ru/?action=view&page=korea_today_4_06.htm