



# Когда галоши плачут

**Статья посвящена проблеме, мимо которой, к сожалению, не удастся пройти практически технологам любого профиля деятельности — использованию в технологических процессах веществ с изменяющимися свойствами.**

**Владимир Уразаев,  
к. т. н.**

urazaev@yandex.ru

## Качели

В юности мне довелось некоторое время поработать технологом в производстве кожевенного картона. Технология его изготовления включает измельчение сырья (макулатуры, целлюлозы, кожевенной стружки и др.), получение водной дисперсии, коагуляцию латекса на поверхности волокон, обезвоживание и сушку. Критических операций в этой технологии было много. Но главной оказалась сырьевая проблема, а точнее, проблема изменчивости (колебания свойств) исходного сырья и особенно кожевенной стружки. Если последняя имела происхождение от буренок, картон получался очень прочный, но одновременно и очень жесткий. Им можно было забивать гвозди. Если происхождение кожевенной стружки было чуть менее благородное (от хрюшек), картон получался эластичным, но с плохими прочностными характеристиками. Более того, конечный результат зависел еще и от степени упитанности этих хрюшек.

Казалось, решение этой задачи было очень простым: следует использовать смесь кожевенных стружек различного происхождения. Но на практике реализовать это решение оказалось не так-то просто. Бывало и так, что на складе имелась кожевенная стружка только одного происхождения, либо оба вида стружек сmerzлись в единую глыбу, либо до нужного сырья невозможно было добраться, не затратив титанического физического труда. А план в те годы был превыше всего!

С тех пор у меня сформировалось стойкое убеждение с настороженностью относиться к использованию в технологических процессах веществ растительного или животного происхождения, которые представляют собой смесь бесконечного множества химических соединений, сочетающихся друг с другом в самых разных пропорциях.

Теперь чуть ближе к области профессиональной деятельности читателей. Для влагозащиты печатных узлов изделий электронной (особенно военной) техники, используется эпоксидно-уретановый лак УР-231. Основа этого лака — эпоксидная смола, модифицированная растительными маслами (тунговым и льняным) [1]. Химический состав той или иной партии растительного масла зависит от множества причин: места посадки растений, плодородия почвы, климатических условий, времени сбора урожая и т. д. и т. п. Диапазон изменения химического состава масел достаточно велик. Так, в тунговом масле содержится 10–15% олеиновой кислоты

и 8–15% линолевой кислоты, в льняном масле — соответственно 13–29% и 15–30% [2]. Такие колебания, несомненно, приводят к колебаниям свойств эпоксидной смолы и, соответственно, к колебаниям физико-механических свойств лакового покрытия. И если амплитуда таких колебаний велика, да еще и накладываются иные неблагоприятные воздействия, покрытие лаком УР-231 может проявить себя не с самой лучшей стороны. Что мы иногда и наблюдаем на практике.

Таким образом, природа не может дать никаких гарантий по воспроизводимости результатов своих творений. И вообще, если речь идет о получении полимеров или олигомеров, то никакой гарантии не может дать и человек. Дело в том, что механизмы их получения основаны преимущественно на законах теории вероятности. Поэтому дважды получить абсолютно одинаковые молекулы полимера теоретически возможно, а практически — нет.

В полимерной химии существует специфическое понятие — молекулярно-массовое распределение. Это характеристика относительного распределения молекул с различными молекулярными массами в макроскопическом образце полимера. Но даже такая наполовину качественная, наполовину количественная характеристика никогда не фигурирует в стандартах или технических условиях на тот или иной полимер. Чаще всего используются такие показатели, как вязкость раствора, индекс текучести расплава и др. А ведь одну и ту же вязкость раствора можно получить, используя полимеры, молекулярно-массовое распределение которых отличается как небо и земля. В одном случае оно может быть очень узким, в другом — очень широким. Соответственно, так же широко будут отличаться и свойства изделий, изготовленных с применением таких полимеров.

Чем отечественный стеклотекстолит отличается от своего зарубежного аналога? Вопрос необъятный. Это тема не одной статьи. Ограничимся различиями в структуре его полимерной матрицы — эпоксидной смолы. Обычно о свойствах эпоксидной смолы судят по степени ее отверждения. Степень отверждения — характеристика завершенности реакции образования трехмерной полимерной сетки в эпоксидной смоле. Она в основном определяет уровень технических характеристик полимера. Степень отверждения определяется преимущественно временем и температурой отверждения. По этому показателю особых различий между отечественным стеклотекстолитом и его зарубежным аналогом не должно быть. Если таковое и происходит, то, ско-

рее всего, причина кроется в неблагоприятном состоянии оборудования или низком уровне профессионализма исполнителей.

Кардинальное отличие зарубежного стеклотекстолита — в структуре исходной эпоксидной смолы и, соответственно, в структуре образующейся из нее полимерной матрицы. За рубежом используются эпоксидные смолы с упорядоченной структурой и узким молекулярно-массовым распределением. Из таких смол получается регулярно упорядоченная сетка полимерной матрицы. Как следствие, увеличивается температура стеклования эпоксидной смолы, уменьшается ее диффузионная проницаемость, уменьшаются внутренние напряжения на границе раздела эпоксидная смола — стеклоткань, и т. д.

### Реаксим

Итак, ни природа, ни человек не способны создавать абсолютно похожие друг на друга вещества (полимеры). К сожалению, практически невозможно получить еще и абсолютно чистые вещества. На этикетках упаковок с химикатами мы обычно видим надписи: ч., х. ч., ч. д. а. и так далее. Эти надписи количественно характеризуют чистоту того или иного продукта. В производственных условиях из соображений экономии обычно используются химикаты с квалификацией «технические». Содержание примесей в них иногда измеряется даже процентами. Состав же этих примесей чаще всего вообще не регламентируется.

Представьте себе такую ситуацию. Все химикаты соответствуют требованиям ГОСТ или ТУ, оборудование работает идеально, режимы технологического процесса соблюдаются с максимальной точностью, но идет брак. Думаю, что многие технологи побывали в такой тупиковой ситуации. Ситуация чем-то напоминает зависание компьютера. Случилось такое сочетание обстоятельств, которое заранее не было предусмотрено в технологии. В таких случаях обычно проклинают разработчиков технологии, которые протолкнули «сырую» разработку. А если этой «сырой» разработке уже несколько десятков лет?

Стопроцентную гарантию, того что при соединении вещества А с веществом В получится только вещество АВ, можно дать лишь при условии, что вещества А и В абсолютно чистые, чего в природе не бывает. Да еще если реакция абсолютно необратима, чего в природе тоже не бывает. Поэтому при разработке реальных технологий исходят из того, что получить абсолютно чистое вещество АВ невозможно. Задача технолога — гарантированно получить вещество АВ с содержанием примесей, не превышающим какого-то значения. Для этого следует использовать вещества А и В с содержанием примесей не более этого значения. Не более чего — должно быть указано в технологическом процессе.

Чтобы предотвратить возможные «зависания», разработчики набирают статистические данные о жизнеспособности своей

технологии или сознательно запредельно увеличивают содержание возможных примесей в исходных продуктах и смотрят, что из этого может получиться. Но все ситуации предусмотреть практически невозможно. Причинами такого «зависания» могут быть: неблагоприятное сочетание примесей, появление новых примесей и т. д. и т. п. Получить абсолютно надежную технологию — задача примерно того же порядка сложности, что и получение абсолютно надежного автомобиля. Технически это возможно, но экономически не всегда целесообразно.

Эта проблема усугубляется еще и тем, что во многих технологиях используются химические соединения, разработанные ранее для совершенно других целей. Поскольку статистика была набрана в применении к решению других задач, вероятность «зависания» в новых применениях этих соединений резко увеличивается. В последнее время по ряду причин меня заинтересовал продукт АГМ-9 (γ-аминопропилтриметоксисилан). Поистине универсальный продукт. Его первое практическое использование, думаю, уже забыто. Упоминание об γ-аминопропилтриметоксисилане я обнаружил в книге, изданной еще в 1965 году [3]! И каждое его новое применение, думаю, в начале чем-то напоминало игру в рулетку.

### Догоним и перегоним

Нет, не Америку, а всего лишь Китай. К сожалению, Александр Фрунзе в своей последней статье [4], ссылаясь на объективные факторы, пришел к выводу, что в области электроники нам не суждено догнать даже Китай. А уж в области «легонькой» промышленности ситуация и вовсе критическая. Китай посягнул даже на самое святое — выкинул на наш рынок свои галоши!

Народные умельцы решили поставить зарвавшегося конкурента на место. А сделать это в нынешних условиях можно только снижением себестоимости отечественного продукта. На одном из предприятий решили освоить производство галош из поливинилхлоридного пластика. Чтобы придать пластику эластичные свойства, в него необходимо добавлять пластификатор. В качестве пластификатора поливинилхлорида обычно используют фталаты (ДБФ, ДОФ, ДБС, ДАФ-789 и др.) [5]. Беда в том, что они очень дорогие. И если использовать их, Китай не перегнать никогда. А без пластификатора галоши превращаются в колодки.

Это противоречие было разрешено в соответствии с законами развития технических систем, а точнее, с использованием закона повышения их идеальности. Решили в качестве пластификатора использовать отходы производства, тем более что подходящее предложение было. Продукт с мудреным названием «флотореагент-оксаль» предлагался в качестве пластификатора для полимерных материалов. Этот продукт представляет собой «доведенный до нужной кондиции высококипя-

щий побочный продукт производства диметилдиоксиана» [6]. Проще говоря, это кубовый остаток из ректификационной колонны после небольшой доработки. Главное его достоинство — очень низкая цена.

Изготовили партию галош. Спустя несколько дней галоши стали «плакать». Внутри каждой галоши появилась лужица. Пластика отторг ненавистный ему продукт.

Чтобы случайно не заплакали еще и влагозащитные покрытия печатных узлов, думаю, следует рассказать об этом продукте подробнее. Дело в том, что флотореагент-оксаль предлагается и для использования в качестве пластификатора в лакокрасочной промышленности.

Всего существует три его модификации:

- Т-66 претендует на использование в качестве пластификатора в лакокрасочной промышленности.
- Т-92 (прошедший испытания на галошах) предназначен для изготовления пластификаторов резин и пленочных материалов.
- Т-94 предназначен для регулирования структурно-механических и фильтрационных свойств буровых растворов на нефтяных скважинах, а также для некоторых других применений.

За последнее его применение я готов проголосовать обеими руками. Откуда он пришел (из нефти) — туда его следует и вернуть. А вот другие варианты его использования вызывают у меня не только сомнения, но и опасения.

В таблице приведены требования к различным маркам флотореагент-оксаля.

Внешний вид этого продукта уже говорит о многом. Интенсивная окраска обусловлена длительным воздействием высокой температуры и, как следствие, наличием продуктов термоокислительной деструкции. Очистку флотореагент-оксаля от продуктов осмоления производитель, очевидно, по экономическим причинам посчитал излишней. Широкий диапазон изменения цветности подтверждает изменчивость качественного и количественного продуктов деструкции. Большой разброс компонентного состава

**Таблица.** Требования к продукту «флотореагент-оксаль»

Наименование показателя	Норма по маркам		
	Т-66	Т-92	Т-94
1. Внешний вид	Прозрачная нераскраивающаяся жидкость от желтого до коричневого цвета		
2. Массовая доля диметилдиоксиана, %, не более	1,5	0,2	0,5
3. Эфирное число, мг КОН/г, в пределах	–	0,5–4,0	0,5–4,0
4. Массовая доля гидроксильных групп, %, в пределах	–	24–35	24–35
5. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	80	130	88
6. Температура застывания, °С, не выше	–40	–30	–38
7. Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup> , в пределах	1,00–1,12		
8. Растворимость 1 части в 50 частях воды	Полная, допускается опалесценция и слабая муть		



продукта в целом подтверждается очень большим диапазоном изменения его плотности. Свойства продукта Т-66, предназначенного для использования в лакокрасочных материалах, регламентируются минимальным количеством показателей. Как следствие, в голову закрадывается мысль, что под этот минимальный уровень требований можно подогнать все что угодно (или почти все). Хотя не исключено, что это всего лишь мои домыслы. Честно говоря, мне и самому очень хотелось бы верить в обратное, но формальная логика выступает против этого.

Подводя некоторые итоги, следует сказать, что использование в технологических процессах продуктов, состав которых не только неизвестен, но еще и непредсказуем — самый тяжелый случай в технологической практике.

### Гляжу в книгу — вижу фигу

Основной документ, определяющий свойства того или иного продукта — государственный стандарт или, чаще, технические условия. По замыслу создателей, они должны гарантировать соответствие продуктов каким-то определенным требованиям. Может быть, что-то они и гарантируют, но вот стабильность химического состава выпускаемой продукции — нет.

Главная задача производителя — выпуск продукции, соответствующей требованиям технических условий или стандартов. А для достижения этой цели он имеет возможность использовать в своих технологиях разные виды сырья, разные варианты технологий. И никто его не обязывает сообщать потребителю, каким образом и из каких ингредиентов была изготовлена та или иная партия продукции.

Производитель заинтересован еще и в том, чтобы в технических условиях было как можно меньше показателей, чтобы диапазон изменения этих показателей был по возможности шире и т. д. Это естественное желание. Так гораздо легче жить. Иногда в технические условия даже вводятся ничтожные с точки зрения потребителя показатели. Например, в технических условиях на флотореагент-оксаль [6] показатель № 8 (растворимость одной части в 50 частях воды) с точки зрения потребителя правильнее было бы использовать с добавкой «не более». Растворимость в воде не красит любой пластификатор. Что это за пластификатор, который может экстрагироваться водой? В каких условиях может эксплуатироваться покрытие с таким пластификатором? Только в сухих помещениях? А как быть с тем «букетом» всевозможных и раз от раза изменяющихся по составу примесей? В данном случае весь состав — одни примеси. Не думаю, что они проявляют дружелюбный характер по отношению к здоровью человека. Быть может, этот показатель существен в других применениях этого продукта? В таком случае, почему он фигурирует для всех марок? Вопросов больше, чем ответов.

Потребитель же заинтересован в том, чтобы число показателей в технических условиях было как можно больше, диапазон их изменения — как можно уже, а сами показатели, как можно теснее связаны с качеством изготавливаемой им из этого сырья продукции. В этом случае уже ему будет легче жить. Если бы он еще и знал, какие показатели и как лимитируют это качество! На практике при разработке конкретного продукта чаще всего реализуется решение на уровне компромисса. Тем же, кто использует уже известный продукт по своему назначению, остается одно — брать то, что дают.

Таким образом, потребитель продукции, глядя в «книгу», чаще всего не видит того, что он хотел бы увидеть. Иногда бывает, что и видит. Но затем оказывается, что в другой «книге» производитель видит то, что хочет видеть он. Такое случается, когда стандарты противоречат друг другу. Примеров более чем достаточно.

### Переходим к динамике

До сих пор мы обсуждали проблему изменчивости в статике. Перейдем к динамике. Состав и физико-химические свойства веществ могут изменяться еще и во времени, например при их транспортировке и хранении.

В некоторых технологиях используются вещества с чрезвычайно высокой химической активностью. Использование таких реагентов значительно упрощает эти технологии, поскольку появляется возможность их осуществления в естественных условиях, да к тому же еще и очень быстро. Любого технолога это только порадует. К сожалению, высокая химическая активность чаще всего не отличается избирательностью.

Солнечный свет и даже обычная температура могут инициировать внутренние превращения. Изменения под действием тепла и света характерны для мономеров или олигомеров, содержащих непредельные связи. Введение в их состав ингибиторов полимеризации помогает, но ненадолго. Избыточное содержание ингибитора полимеризации может увеличить срок хранения, но одновременно усложняет или даже делает невозможным их использование в технологических процессах.

Высокохимически активные вещества могут реагировать с влагой воздуха, с кислородом воздуха. Очень хорошо реагирует с водой изоцианатный отвердитель лака УР-231 диэтиленгликольуретан (ДГУ) [7]. Скорее всего, именно по этой причине срок его хранения ограничен 6 месяцами.

Не стойки к действию влаги воздуха те вещества, которые в технологических процессах влагой же и отверждаются — силиконовые композиции.

Кислород воздуха также вреден для тех соединений, которые отверждаются при его непосредственном участии — масляные краски или другие композиции, содержащие растительные масла. Их отверждение (высыхание) обусловлено окислительной полимеризаци-

ей масел, содержащих ненасыщенные связи. Полимеризация инициируется органическими гидроперекисями, образующимися при взаимодействии масла с кислородом воздуха.

Другие вещества (анаэробные герметики), наоборот, нельзя хранить без кислорода воздуха. Обескислороживание для них губительно. Поэтому емкости для их хранения делают из специальных марок воздухопроницаемого полиэтилена, а коэффициент заполнения этих емкостей не должен превышать 2/3 [8].

Особые условия хранения и транспортировки (герметизация или разгерметизация, поддержание низкой температуры, защита от солнечных лучей и т. д.) не всегда помогают повысить стабильность свойств химически активных соединений до желаемого уровня. Поэтому они обычно имеют ограниченный срок годности, который у «рекордсменов» достигает даже 3 месяцев.

«Короткоживущие» химические соединения создают для предприятий множество проблем. Использование химических соединений, показатели которых находятся на пределе возможного, не способствует улучшению качества продукции. Низкий коэффициент использования многократно увеличивает их реальную стоимость. Непросто и недешево утилизируются остатки таких соединений, которые, как правило, еще и очень токсичны.

Предпринимаются попытки «обмануть» высокую химическую активность таких соединений. Пример: использование в технологических процессах изоцианатов с блокированными реакционноспособными группировками [9]. В процессе транспортировки и хранения такие изоцианаты относительно стабильны. В условиях использования блокирующие группировки при нагревании отщепляются и изоцианаты вновь приобретают высокую химическую активность.

### В погоне за тенью

А что если скорость изменения свойств увеличить на порядок, на два порядка, на три порядка? Такими экспериментами вольно или невольно мы занимаемся, используя в технологиях двух- или многокомпонентные композиции, которые после смешения имеют ограниченную жизнеспособность. Речь идет о герметиках, компаундах, лакокрасочных материалах холодного или (реже) горячего отверждения, широко используемых в производстве радиоэлектронной аппаратуры. Примеры: упоминаемый ранее лак УР-231, многочисленные марки эпоксидных или эпоксидно-акрилатных компаундов и т. д.

На мой взгляд, это самая большая проблема, поскольку, используя такие композиции, мы закрываем глаза на то, на что их закрывать нельзя.

Если процесс отверждения таких композиций рассматривать изолированно, проблема не видна. Физико-механические свойства лака или компаунда не зависят от того, где происходило его отверждение. Они определяются условиями, при которых происходило это

отверждение. Проблемы появляются в «над-системе» — в условиях реального их использования, в реальных конструкциях.

Обычно жизнеспособность композиций, компоненты которых смешиваются непосредственно перед их применением, измеряется в часах. В течение этих часов химический состав и физические свойства таких композиций изменяются очень быстро. Увеличивается молекулярная масса молекул исходных компонентов, происходит их сшивка. Как следствие, увеличивается вязкость композиций. Диапазон изменения очень большой.

По этим причинам, например, может ухудшиться адгезия лакового покрытия к подложке печатной платы, адгезия эпоксидной смолы к стеклоткани в стеклотекстолите и т. д. Низкая адгезия эпоксидной смолы к стеклоткани приведет к появлению расслоений и капилляров. Это, в свою очередь, приведет к увеличению его водопоглощения и т. д. На финише этой логической цепочки будет снижение влагостойкости и надежности изделий.

Увеличение вязкости не позволит качественно защитить лаком поверхность печатного узла под микросхемами. Оно также не позволит качественно удалить воздушные включения из компаунда перед заливкой изделий и т. д. Все это также не улучшит качества и надежности изделий.

В некоторых случаях вязкость композиций можно уменьшить. У лаков это делается очень просто — добавлением растворителя. Такой способ рекомендуют использовать в действующих технологиях. Так ли это хорошо? Думаю, что не очень. Получается примерно та же ситуация, о которой мы говорили ранее. Макроскопический параметр одинаков, а микроскопический — внутреннее содержание — иной. Поэтому, если говорить об адгезии, то она все равно будет хуже. Вязкость стала ниже, а величина молекул связующего все равно осталась большой. И им не суждено попасть в поверхностные поры очень маленького размера. Такой способ регулирования вязкости приводит еще и к уменьшению содержания связующего в лаке и, соответственно, к снижению толщины получаемого покрытия. Снижение толщины покрытия ухудшает его влагозащитные свойства со всеми вытекающими из этого последствиями.

Негативные последствия такого способа регулирования вязкости мы иногда наблюдаем в печатных платах (оголение или проявление текстуры стеклоткани). Технология изготовления стеклотекстолитов разрешает использовать такой способ в определенных рамках, но ведь любую технологию реализуют люди...

Это всего лишь частности, которые лежат на поверхности. Можно выстроить еще множество логических цепочек, на финише которых нас ожидают не самые радостные выводы. Как быть? Отказаться от таких технологий невозможно. На мой взгляд, кардинальное решение одно — использовать в этих технологиях сверхнормативные «запасы прочности». Хотя, в каждом конкретном случае, негативные последствия можно сгладить, проявляя при этом чудеса изобретательности.

## Заключение

Начну с главного. Основная цель этой статьи — обозначить проблему. Если проблема четко сформулирована, ее проще и решать — всем миром.

Для читателей журнала очень полезны статьи информационного плана, которые можно использовать в качестве справочной литературы. Последние 15–20 лет почти не издавалась специальная техническая литература. Поэтому специалисты могут пополнять свой багаж знаний о современных технологиях именно из таких статей. В этой же статье не так много специальной информации, больше размышлений, к чему я призываю и читателей.

И еще об одной, на этот раз не технической, проблеме. Исторически сложилось так, что технология в Советском Союзе, да и в России тоже, всегда была в загоне. Поэтому и получилось так, что когда мы говорим «современная технология», то подразумеваем при этом «зарубежная технология». О том, как у нас ценят технологов, можно судить, сопоставляя тарифные ставки технологов, конструкторов и разработчиков электроники с одинаковым уровнем квалификации. С программистами я даже не сравниваю. Технологи явно проигрывают.

Действительно, оригинальные технические решения в области конструирования (устройства) явно выигрывают в своей зрелищности. А вот выигрывают ли они у оригинальных технических решений в области технологии (способов) по эффективности? Вопрос спорный.

О сложности решаемых задач. Изменчивость — проблема не только технологов. Идеальная электрическая схема и реальная электрическая схема у любого устройства похожи, но не совпадают. Непостоянство номиналов радиоэлементов, переходные процессы, наводки и пр. очень сильно усложняют работу «электронщиков». Но вы видели хоть раз такой радиоэлемент, номинал которого на столе у монтажницы изменяется, да еще и с «космической» скоростью? Так чья же работа сложнее?

Этим вопросом я и закончу статью.

## Литература

1. Лаки эпоксидно-уретановые УР-231 и УР-231Л. ТУ 6-21-14-90.
2. Химическая энциклопедия в 5 т.: т. 4 / Редкол.: Н. С. Зефилов и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995.
3. Астафьев А. В. Окружающая среда и надежность радиотехнической аппаратуры. М.: Энергия, 1965.
4. Фрунзе А. Кто заплатит за зарю? // Компоненты и технологии. 2005. № 3–5.
5. Пластификаторы. Технические условия. ГОСТ 8728-88.
6. Флотореагент-оксаль. ТУ 2452-029-05766801-94.
7. Диэтиленгликольуретан (ДГУ). ТУ 113-38-115-91.
8. Клеи и герметики / Под ред. Д. А. Кардашова. М.: Химия, 1978.
9. Химическая энциклопедия в 5 т.: т. 3 / Редкол.: Н. С. Зефилов и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995.