

Растворители

Статья посвящена различным аспектам использования растворителей в технологических процессах изготовления электронной техники и не только.

Владимир Уразаев,
к. т. н.

urazaev@yandex.ru

Общие сведения

Растворители — индивидуальные химические соединения или их смеси, способные переводить различные вещества в раствор. В свою очередь, растворы — это гомогенные однородные системы, состоящие из двух или более компонентов, состав которых в определенных пределах может непрерывно изменяться [1]. Преобладающий компонент называется растворителем, остальные — растворенными веществами. Различают газовые, жидкие и твердые растворы. К газовым относится воздух, горючие природные газы и др. На практике нам часто приходится иметь дело с жидкими растворами.

Обычно растворители применяются в качестве среды для проведения химических реакций или для технологических целей. Образование растворов существенно изменяет условия протекания химических реакций между компонентами. Причем многие процессы могут происходить только в растворах. Растворители создают гомогенную среду, обеспечивая контакт между реагирующими частицами (ионами, молекулами), а также влияют на механизм химических реакций, их скорость, установление равновесия и т. п. В экзотермических реакциях растворители, разбавляя реагирующие вещества, помогают отвести избыточное тепло. Как технологическое средство растворители широко применяются в различных областях техники (при производстве лаков и красок, взрывчатых веществ, в фармацевтике, парфюмерии, сельском хозяйстве и др.). Растворители находят широкое применение и в большей части микро- и макротехнологий, используемых при производстве электронной техники.

Как и все химические соединения, растворители разделяют на неорганические и органические. Важнейший неорганический растворитель — вода. Менее известные неорганические растворители — легкоплавкие галогениды (например, BrF_3), оксогалогениды (например, сульфурилхлорид, тионилхлорид), азотсодержащие растворители (жидкий аммиак) и др. Круг органических растворителей гораздо шире.

Растворители можно классифицировать по их физическим свойствам.

Растворители с температурой кипения ниже 100°C относят к низкокипящим, с температурой кипения выше 150°C — к высококипящим.

По степени летучести растворители подразделяют на легколетучие, среднелетучие и труднелетучие.

В зависимости от величины вязкости растворители подразделяют на маловязкие (менее $2\text{ мПа}\cdot\text{с}$), средней вязкости ($2\text{--}10\text{ мПа}\cdot\text{с}$) и высоковязкие (более $10\text{ мПа}\cdot\text{с}$).

В соответствии с наличием/отсутствием дипольного момента и величиной диэлектрической проницаемости различают полярные и неполярные растворители. В зависимости от диэлектрической проницаемости и донорно-акцепторных свойств различают четыре группы растворителей.

1. Протонные растворители (вода, спирты, карбоновые кислоты и др.). Они являются донорами протонов и обладают высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 15$).
2. Апротонные биполярные растворители (некоторые апротонные амиды, кетоны, сульфоксиды). Обладают высокой диэлектрической проницаемостью, но не обладают донорно-акцепторными свойствами.
3. Электронодонорные растворители (эфир).
4. Неполярные растворители с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 15$). Это сероуглерод, углеводороды. Такие растворители не обладают донорно-акцепторными свойствами ни по отношению к протонам, ни по отношению к электронам.

В зависимости от кислотно-основных свойств, растворители могут быть кислотными (уксусная кислота), основными (пиридин), нейтральными (бензол).

Вариантов классификации растворителей великое множество, так же, как и для любых химических соединений.

Чудесная молекула

Не задумываясь, можно сказать, что самым распространенным растворителем на Земле является вода. Иногда даже говорят, что нашу планету правильнее было бы назвать Вода. Причина проста: вода занимает около 70% поверхности земного шара. Количество воды на Земле оценивается в $1,39 \cdot 10^{18}$ т [2]. Ученые, чтобы доказать, что в том или ином уголке Вселенной возможна жизнь (органическая жизнь), ищут там следы воды. И находят! Молекулы воды обнаружены в межзвездном пространстве. Вода входит в состав комет, большинства планет солнечной системы. Какая же она, эта удивительная, чудесная и в какой-то степени незаменимая молекула?

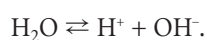
Так называемая брутто-формула воды (H_2O) известна даже двоечнику. Стереометрия, а точнее, планиметрия этой молекулы приведена ниже.



Л. Салем в книге «Чудесная молекула» [3] использует сравнение молекулы воды с персиком, к которому прикреплены два абрикоса. Персик, расположенный в центре, — это атом кислорода. Два маленьких абрикоса по бокам — атомы водорода. Атомы водорода и кислорода расположены в углах равнобедренного треугольника. Для оценки величины молекулы воды достаточно привести длину связи O–H. Она равна 0,0957 нм.

Поскольку атомы водорода и кислорода имеют различную электроотрицательность, а химические связи O–H расположены под углом, отличным от 180° ($104,5^\circ$), молекула воды полярна (диполь). Кроме того, она еще и поляризуема. Эти свойства во многом определяют поведение воды при взаимодействиях с другими химическими соединениями.

Вода обладает очень большой диэлектрической проницаемостью. При комнатной температуре $\epsilon = 78,3$. Абсолютно чистая вода — довольно хороший изолятор: удельное объемное сопротивление изоляции воды при $0^\circ C$ составляет $1,47 \cdot 10^6$ Ом·м, при $50^\circ C$ — $18,9 \cdot 10^6$ Ом·м. Можно было бы даже сказать, отличный изолятор, но этому мешает то, что незначительная доля молекул воды (примерно 1 из $5 \cdot 10^9$) подвергается электролитической диссоциации по схеме:



Концентрация ионов H^+ (фактически H_3O^+) и связанная с ней концентрация ионов OH^- характеризуются водородным показателем (рН среды). На практике на характеристики проводимости воды гораздо больше влияют растворенные в ней соли, кислоты, основания — постоянные спутники не идеально чистой, а реальной воды. Даже небольшой концентрации этих компонентов вполне достаточно для того, чтобы вода, словно по мановению волшебной палочки, превратилась из диэлектрика в проводник.

Вода — химическое соединение, без упоминания о котором невозможно объяснение смысла таких понятий, как гидрофильность и гидрофобность. Гидрофильность и гидрофобность — характеристики взаимодействия вещества и воды. Если вещество и вода близки по строению друг к другу и сильно взаимодействуют друг с другом, например

образуют водородные связи, то говорят о гидрофильности. При слабом взаимодействии вещества и воды говорят о гидрофобности. Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия служит поверхностное натяжение на границе между веществом и водой. Молекулы воды, обладая большим дипольным моментом, сильно взаимодействуют и друг с другом с образованием водородных связей. Даже в водяном паре при невысоких температурах и умеренных давлениях имеется около 1% димеров воды.

Вода — прекрасный растворитель. Она хорошо растворяет полярные и диссоциирующие на ионы вещества. С точки зрения реакционной способности вода довольно инертное вещество. Но некоторые вещества, растворяясь в воде, реагируют с нею. Так, газы NH_3 и SO_2 , растворяясь в воде, превращаются в ионы NH_4^+ и SO_3^{2-} .

Органические растворители

Вода — самый распространенный неорганический растворитель. А вот в среде органических растворителей претендентов на лидирующее положение нет. Можно лишь выделить группу так называемых нефтяных растворителей, которых с недавних пор стали сокращенно называть нефрасами. В качестве нефтяных растворителей используются узкие прямогонные фракции или фракции, выделенные из продуктов вторичной переработки нефти.

Большинство растворителей нефтяного происхождения имеют исторически сложившиеся названия, которые часто абсолютно не связаны с их составом и химической природой соединений, входящих в их состав. В некоторых случаях названия таких растворителей не только не информируют, но даже дезинформируют пользователей об их составе. Реальный пример — уайт-спирит. Необремененные знанием английского языка так и норовят исправить «ошибку» и назвать его «уайт-спиртом». В какой-то степени они правы. Действительно, в дословном переводе с английского языка white spirit означает «белый спирт». Но такое название, видимо, отражает лишь внешнюю схожесть. Химический состав уайт-спирита очень широк: предельные углеводороды, нафтеновые углеводороды, в небольшом количестве ароматические соединения и др. А вот спиртовая составляющая, увы, отсутствует.

В стремлении упорядочить и унифицировать названия растворителей нефтяного происхождения и появилось название нефрасы. По углеводородному составу нефрасы разделяют на следующие типы:

- нефрасы С — растворители смешанного состава, в которых присутствуют углеводороды всех классов;
- нефрасы А — растворители с преобладанием алифатических углеводородов и пониженным содержанием ароматических углеводородов (не более 2,5%);
- нефрасы И — растворители с преобладанием изопарафиновых углеводородов;

- нефрасы П — растворители с преобладанием парафиновых углеводородов;
- нефрасы Н — растворители с преобладанием нафтеновых углеводородов;
- нефрасы Ар — растворители с преобладанием ароматических углеводородов.

Поскольку нефрасы не являются индивидуальными растворителями, для них не характерна фиксированная температура кипения. Они выкипают в определенном диапазоне температур. Этот диапазон также указывается в их названии.

Так, например, сольвент в соответствии с такой классификацией называется А 130/150. Это означает, что сольвент представляет собой смесь углеводородов с преобладанием алифатических и пониженным содержанием ароматических соединений, выкипающую в диапазоне температур от 130 до $150^\circ C$.

В условном обозначении широко используемых в производстве электронной техники бензинов-растворителей БР-1 (С3 80/120) и БР-2 (С2 80/120) присутствует еще одна цифра. Дело в том, что группа растворителей смешанного типа (С) в зависимости от содержания ароматических соединений подразделяется на подгруппы:

- 0 — менее 0,1%;
- 1 — от 0,1% до 0,5%;
- 2 — от 0,5% до 2,5%;
- 3 — от 2,5% до 5,0%;
- 4 — от 5,0% до 25,0%;
- 5 — от 25,0% до 50,0%.

Говорят, что бензины БР-1 и БР-2 взаимозаменяемы. Действительно, фракционный состав у них близок. Но если эти растворители используются для отмывки или обезжиривания чего-либо, излишне чувствительного к активным растворителям, предпочтение следует отдать последнему. Он содержит меньше ароматических углеводородов. Кроме того, он менее токсичен. Если же избирательность не является главным требованием к растворителю, то ответ, очевидно, будет иным.

Аналогичные мысли возникают по отношению к уайт-спириту. Отечественный растворитель содержит гораздо больше ароматических соединений, нежели его зарубежный аналог (до 16%). Очищенный от ароматических соединений уайт-спирит почти не имеет запаха, но его растворяющая способность значительно меньше.

В отличие от нефтяных растворителей, индивидуальные органические растворители характеризуются константами своих физических свойств. Хотя для технических растворителей также характерен некоторый диапазон, в пределах которого изменяются эти свойства. Но этот диапазон гораздо меньше, чем у нефтяных растворителей. Растворителями богаты практически все известные классы органических соединений: предельные углеводороды; хлорированные углеводороды; ароматические соединения; спирты; простые и сложные эфиры; кетоны и др. Физические свойства некоторых наиболее распространенных органических растворителей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физические свойства некоторых индивидуальных органических растворителей

| Наименование | Температура кипения, °С | Давление насыщенных паров, кПа | Плотность, кг/м ³ | Вязкость, мПа·с | Температура вспышки, °С | Растворимость в воде, % | ПДК, мг/м ³ |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Ацетон | 56,1 | 24,3 | 0,792 | 0,318 | -20 | хорошая | 200 |
| Бензол | 80,1 | 13 | 0,879 | 0,647 | -11 | 0,18 | 5 |
| 1-Бутанол | 117,4 | 0,83 | 0,810 | | 34 | 9,0 | 10 |
| Бутилацетат | 126,3 | 2,4 | 0,881 | 0,732 | 25 | 1,37 | 200 |
| Гексан | 68,7 | 20,1 | 0,659 | 0,326 | -23 | 0,014 | 300 |
| Диметилсульфоксид | 189,0 | | 1,096 | 2,473 | 95 | хорошая | 20 |
| N,N-диметилформамид | 153,0 | 0,49 | 0,944 | 0,80 | 58 | хорошая | 10 |
| 1,4-Диоксан | 101,3 | 4,9 | 1,036 | 1,31 | 12 | хорошая | 10 |
| Дихлорэтан | 83,5 | 10,65 | 1,253 | 0,840 | 13 | 0,81 | 10 |
| Диэтиловый эфир | 34,5 | 71,2 | 0,714 | 0,245 | -41 | 6,5 | 300 |
| о-Ксилол | 144,4 | 0,88 | 0,880 | 0,809 | 32 | 0,018 | 50 |
| Метанол | 64,7 | | 0,792 | 0,597 | 10 | хорошая | 5 |
| Метилхлорид | 40,1 | 52,4 | 1,336 | 0,435 | 14 | 2,0 | 50 |
| Нитробензол | 210,8 | 0,037 | 1,205 | 2,03 | 87 | 0,2 | 3 |
| Перхлорэтилен | 121 | 2,4 | 1,625 | 0,90 | | 0,015 | 10 |
| Изопропиловый спирт | 82,4 | | 0,7855 | 2,43 | 12-22,5 | хорошая | 980 |
| Сероуглерод | 46,3 | 2,643 | 1,263 | | -30 | 0,18 | 0,01 |
| Толуол | 110,6 | | 0,867 | 0,584 | 4 | 0,014 | 0,6 |
| 1,1,1-трихлорэтан | 74,1 | 16,1 | 1,338 | 0,86 | | 0,44 | 20 |
| Хлороформ | 61,7 | 26 | 1,489 | 0,58 | | 0,82 | 250 |
| Циклогексанон | 155,7 | 0,64 | 0,948 | | 46 | 2,3 | 10 |
| Четыреххлористый углерод | 76,7 | 15,3 | 1,595 | 0,969 | | 0,077 | 20 |
| Этанол | 78,3 | 8,0 | 0,802 | 1,22 | 12,2 | хорошая | 1000 |
| Этилацетат | 77,1 | 12,0 | 0,901 | 0,455 | -3 | 9,7 | 200 |
| Этилцелозольв | 135,6 | 0,71 | 0,931 | 2,1 | 49 | хорошая | |

Термодинамика растворов

Растворы низкомолекулярных и/или высокомолекулярных соединений являются обратимыми системами. Они подчиняются правилу фаз Гиббса и могут быть описаны обычными диаграммами состояния.

Растворение является самопроизвольным процессом и сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала (ΔG):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ при } p, T = \text{const},$$

где ΔH — изменение теплосодержания (энтальпии) системы, ΔS — изменение энтропии системы, T — абсолютная температура, p — давление.

Растворимость химических соединений в растворителях определяется термодинамическим средством, мерой которого является разность изобарно-изотермических потенциалов раствора и суммы изобарно-изотермических потенциалов компонентов:

$$\Delta G_{\text{смеси}} = G_{\text{раствора}} - \sum G_{\text{компонентов}}$$

Чем больше по абсолютной величине $\Delta G_{\text{смеси}}$, тем больше средство между компонентами, тем лучше растворимость.

Если же уйти от уравнений, то можно сказать, что при растворении главенствует принцип «подобное растворяется в подобном». Максимальное значение $\Delta G_{\text{смеси}}$ будет в том случае, если растворяемое вещество и растворитель будут максимально похожи друг на друга. Общее правило: гидрофильные вещества лучше растворяются в гидрофильных растворителях, а гидрофобные —

в гидрофобных. Поэтому попытки растворить обойный клей в бензине всегда будут обречены на неудачу. Термодинамика выступает против этого.

Гидрофильно-гидрофобный баланс

Однажды ко мне обратился знакомый технолог, озадаченный нелогичным, на его взгляд, поведением меламино-алкидного лака. Нелогичность выражалась в том, что нужно было уменьшить его вязкость, а он не желал растворяться. На вопрос о том, чем вы его пытались растворить, ответ был такой: «Тем, чем рекомендовано на этикетке — уайт-спиритом». Как сделать так, чтобы лак не захотел растворяться в том, в чем он обязан растворяться? Для решения задачи не нужно изобретать ничего нового. Решение уже есть, нужно попытаться виртуально его повторить, ограничивая себя лишь тем, что можно использовать только внутренние ресурсы системы.

На вопрос, что вы делали с этим лаком, был получен ответ: «Лак использовался ранее для пропитки трансформаторов». Пребывание трансформаторов в лаке, скорее всего, не могло привести к таким «тяжелым» последствиям. После уточнения вопроса оказалось, что речь шла о вакуумной пропитке трансформаторов. На этой стадии причина столь неожиданного явления мне была ясна уже на 90%. А после того, как я посмотрел, какие растворители используются в лаке изначально, 90% уже превратилось в 100%.

В молекулах полимерного (олигомерного) связующего меламино-алкидных лаков име-

ются как гидрофобные, так и гидрофильные фрагменты. Поэтому в этих лаках используется смесь растворителей (уайт-спирит или его аналоги и бутанол). Первый отвечает за растворение гидрофобных фрагментов связующего, а второй — за растворение гидрофильных.

В нормальных условиях испаряется преимущественно более летучий растворитель. В данном случае — уайт-спирит или его аналоги. Поэтому изготовители и рекомендуют при загустевании лака разводить его уайт-спиритом. Но если лак подвергается воздействию вакуума, то улетучивается еще и менее летучий растворитель — бутанол. И добавления только уайт-спирита уже недостаточно, чтобы растворить загустевший лак. Гидрофильные группировки связующего лака просят еще и близкого им по химической природе растворителя.

Обобщая, можно сказать, что полимеры или олигомеры (связующие большей части лакокрасочных материалов) содержат в своих молекулярных цепочках гидрофобные и гидрофильные фрагменты. За гидрофобные свойства ответственны метильные, этильные и другие углеводородные радикалы. Гидроксильные, карбоксильные и другие полярные группировки гидрофильны. Поэтому растворители также должны включать компоненты с преимущественно гидрофобными свойствами (уайт-спирит, толуол, сольвент и т. п.) и компоненты, имеющие средство к воде (этанол, этилцелозольв, ацетон, этилацетат и др.). А их сочетание определяется химической природой связующего лака. Для получения некоторых лаков набор универсальных «номерных» растворителей (таблица 2) недостаточен. Поэтому приходится изобретать собственные неповторимые комбинации компонентов растворителя. Гидрофильно-гидрофобный баланс может быть реализован и в пределах молекул одного растворителя.

Аналогичные проблемы встречаются в технологиях отмывки печатных узлов от загрязнений. В общем случае последние также отличаются по своей полярности и, соответственно, гидрофильности/гидрофобности. В известной спирто-бензиновой смеси первая составляющая отвечает за растворение гидрофильных загрязнителей (в первую очередь остатков канифоли), а вторая — за растворение гидрофобных загрязнителей (жиры и т. д.). В изопропиловом спирте (основе многих отмывочных жидкостей зарубежного производства) гидрофильно-гидрофобный баланс реализуется преимущественно в пределах одной молекулы.

Растворы полимеров

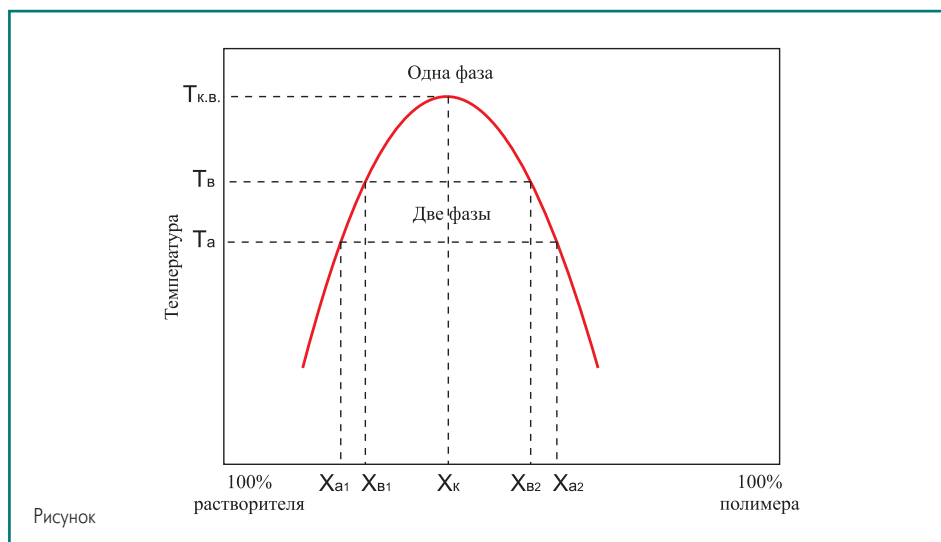
Растворы полимеров и их низкомолекулярных аналогов (олигомеров) будут интересны преимущественно специалистам, занимающимся нанесением полимерных покрытий и герметизацией радиоэлектронной аппаратуры полимерными материалами.

Таблица 2. Рецептuru некоторых «номерных» растворителей и разбавителей

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

Растворы полимеров обладают целым рядом особенностей по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений из-за специфических свойств макромолекул: больших размеров, широкого диапазона гибкости, большого набора конформаций (пространственных конфигураций), способности изменять конформации при изменении температуры или смене растворителя и т. д. Растворы полимеров характеризуются высокой вязкостью, замедленной диффузией, обладают тиксотропией и т. д. Все это, с одной стороны, осложняет работу с ними, а с другой — предоставляет гораздо больше потенциальных возможностей.

Особенностью процесса растворения высокомолекулярных соединений является их набухание. Скорость диффузии макромолекул значительно меньше, чем скорость диффузии молекул растворителя. Поэтому последние быстрее проникают в полимерную фазу, чем макромолекулы в растворитель. В результате объем полимера сильно увеличивается. Набухание не всегда может закончиться растворением. Если полимер и растворитель смешиваются друг с другом огра-



ниченно, в конце процесса образуется две фазы: насыщенный раствор полимера в растворителе и насыщенный раствор растворителя в полимере. С изменением условий, например температуры, ограниченное растворение может перейти в неограниченное, и наоборот.

Полимеры пространственного (трехмерного) строения в лучшем случае могут только набухать. Наличие химических связей не позволяет макромолекулам оторваться друг от друга и перейти в раствор.

На практике при приготовлении растворов полимеров учитывают специфику их растворения, не вводя в раствор сразу весь растворитель. В противном случае на поверхности полимера образуется набухшая оболочка, препятствующая дальнейшему проникновению растворителя. С такой проблемой, думаю, сталкивались те, кто пытался за один прием приготовить обойные клеи на основе крахмала, карбоксиметилцеллюлозы и прочих водорастворимых полимеров.

Фазовое равновесие в системе «полимер — растворитель» устанавливается правилом фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + 2,$$

где C — число степеней свободы в системе, K — число компонентов, Φ — число фаз.

Правило фаз определяет состояние системы в момент равновесия, независимо от пути, по которому система подошла к этому состоянию. Число степеней свободы C указывает, сколько переменных, определяющих состояние системы, можно произвольно изменять, не изменяя числа фаз.

Из этого уравнения следует, что в двухкомпонентных системах максимальное число степеней свободы равно трем. Это означает, что состояние системы «полимер — растворитель» полностью определяется температурой, давлением и концентрацией полимера. Поскольку в конденсированных системах равновесие почти не зависит от давления, поэтому правило фаз можно записать в упрощенном виде:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Однофазная система имеет две степени свободы. При наличии двух фаз система имеет всего одну степень свободы. Это означает, что изменение температуры автоматически приводит к изменению концентрации в обеих фазах.

На рисунке приведена типичная кривая фазового равновесия в двухкомпонентной системе «полимер — растворитель».

Кривая фазового равновесия отделяет область неограниченного растворения от области ограниченного растворения.

В области ограниченного растворения, например в точке «а», число фаз равно 2, а число степеней свободы — 1. Состояние системы однозначно определяется либо температурой, либо концентрацией. В точке «а» раствор полимера характеризуется температурой T_a и составом фаз: фаза 1 — x_{a1} и фаза 2 — x_{a2} . При повышении температуры концентрации растворов в обеих фазах начинают сближаться, изменяются и объемы фаз. При достижении температуры $T_{кв}$ (верхней критической) составы обеих фаз выравниваются, и происходит переход из двухфазной системы в однофазную — гомогенный раствор полимера в растворителе. Охлаждение однофазной системы вновь приведет к расслоению. Такой переход может быть осуществлен неограниченное количество раз.

Фазовые диаграммы для реальных систем «полимер — растворитель» не так просты. Отсутствует резкая граница между областями неограниченного и ограниченного растворения. Вследствие полидисперсности полимеров кривая фазового равновесия практически представляет набор кривых, отвечающих отдельным фракциям полимера. Фазовое расслоение в растворах полимеров может происходить не только при понижении, но и при повышении температуры.

В отличие от растворов низкомолекулярных соединений, растворы полимеров даже при очень небольших концентрациях представляют собой довольно вязкие среды. Но главное отличие не в этом. Способность молекул полимеров деформироваться под действием внешнего силового поля и ориентироваться в потоке приводит к тому, что вязкость становится переменной величиной.

Течение низкомолекулярных жидкостей и их растворов подчиняется закону Ньютона:

$$\tau = \eta \dot{\gamma},$$

где τ — напряжение сдвига, Па; η — коэффициент вязкости, Па·с; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига (градиент скорости сдвига), с⁻¹.

В ньютоновских жидкостях вязкость η не зависит от напряжения (скорости) сдвига. В структурированных системах в большинстве случаев вязкость зависит от напряжения сдвига. Растворы полимеров в общем случае являются неньютоновскими жидкостями. Их вязкость уменьшается с увеличением градиента скорости. Чем быстрее течет такая жидкость, тем меньше ее вязкость. Объяснение очень простое. В области низких концентраций отдельные макромолекулы ориентируются вдоль потока. В области высоких концентраций разрушаются структуры, возникающие при взаимодействии макромолекул друг с другом. При очень малых или при очень больших скоростях потока растворы полимеров также подчиняются закону Ньютона.

Эффективная вязкость растворов полимеров зависит от концентрации, молекулярной массы полимера, его молекулярно-массового распределения, температуры и природы растворителя.

Известны различные виды вязкости: кинематическая, динамическая, относительная, удельная, приведенная, а для полимеров еще и характеристическая. Характеристическая вязкость — это приведенная вязкость, экстраполированная к нулевой концентрации полимера.

На практике о вязкости полимеров чаще всего судят, измеряя не абсолютные значения, а время истечения жидкости через калиброванное отверстие. В лакокрасочном производстве технологи обычно оперируют так называемой вязкостью по ВЗ-4 [4]. Измерение такой вязкости сводится к измерению времени истечения (в секундах) определенного объема лакокрасочного материала из обыкновенной воронки через калиброванное отверстие. Поскольку технология нанесения лакокрасочных покрытий допускает изменение вязкости в довольно широком интервале, точность такого измерения бывает вполне достаточной. Для высоковязких лакокрасочных материалов используют воронки с подогревом.

Более точные измерения проводят при термостатировании на капиллярном вискозиметре, например ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4 [5]. При этом появляется возможность перейти от секунд к абсолютным значениям вязкости.

Растворы наоборот

Большинство практически используемых полимеров в чистом виде не обладают высокоэластическими свойствами. Такие свойства могут у них появиться при добавлении специальных низкомолекулярных соединений,

называемых пластификаторами [6]. Система «полимер — пластификатор», по сути дела, представляет собой очень концентрированный раствор, в котором содержание пластификатора изменяется в диапазоне от долей процента до десятков процентов. Это своеобразные растворы с обратным знаком — раствор жидкости в твердом веществе (твердый раствор).

Пластифицировать можно практически все полимеры. Для обеспечения необходимого комплекса эксплуатационных свойств система «полимер — пластификатор» должна в течение длительного времени сохранять свои свойства. Это достигается использованием своих свойств. Это достигается использованием своих свойств. Это достигается использованием своих свойств.

Пластификаторы классифицируют по химической природе и степени совместимости с полимером. Впервые в качестве пластификатора была использована камфора, а первой пластифицируемой пластмассой был целлулоид (Англия, 2-я половина XIX века). Сейчас в качестве пластификаторов наибольшее распространение получили сложные эфиры фталевой кислоты (примерно 80% всего объема). Применяются также эфиры алифатических дикарбоновых кислот, эфиры фосфорной кислоты, низкомолекулярные полиэфиры, хлорированные парафины, кремнийорганические жидкости, парафины, продукты лесохимического производства и др.

Сущность пластификации заключается в увеличении гибкости и подвижности макромолекул в присутствии низкомолекулярного компонента. Как правило, непременным условием пластификации является термодинамическая совместимость пластификатора с полимером, то есть образование истинного раствора пластификатора в полимере. При использовании пластификатора, имеющего термодинамическое сродство к полимеру, происходит самопроизвольное образование его истинного раствора в полимере (полимер набухает в пластификаторе).

Если пластификатор не имеет сродства к полимеру, его введение в полимер можно осуществить принудительно — в смесителях. В этом случае образуется термодинамически неустойчивая коллоидная система, склонная к расслаиванию. Внешне это проявляется в появлении капелек пластификатора на поверхности изделия. При удачном сочетании «полимер — пластификатор» такие процессы происходят с очень медленной скоростью, вследствие чего изделия сохраняют эксплуатационные свойства в течение нескольких десятков лет.

По характеру взаимодействия с полимерами пластификаторы могут быть разделены на две группы: полярные и неполярные. Первые способны сольватировать полярные группы полимера, снижая их межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, температуру стеклования. Понижение температуры стеклования при этом пропорционально

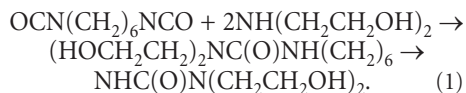
числу молей введенного пластификатора (правило Журкова). Неполярные пластификаторы существенно не изменяют внутреннюю энергию системы. Они играют роль своеобразной смазки. Поэтому иначе их называют мягчителями.

Особый вид пластификации — пластификация полимера полимером. Эластичность жесткого полимера можно увеличить добавлением к нему эластичного полимера. Обязательное условие — термодинамическое сродство полимеров. Пример такой термодинамически устойчивой системы: «поливинилхлорид — бутадиенитрильный каучук».

Водные устремления

Есть химические соединения, называемые изоцианатами [7]. Изоцианаты содержат функциональные группировки $-NCO$. Это чрезвычайно химически активные и к тому же токсичные соединения. Высокая химическая активность и высокая токсичность, как правило, соседствуют друг с другом. В производстве электронной техники изоцианаты находят применение в качестве отвердителя алкидно-уретанового лака УР-231 — диэтиленгликольуретан (ДГУ), при изготовлении компаундов и др.

Высокая химическая активность изоцианатов находит практическое применение и в иных областях. Так, для модификации полиолефинов диизоцианатами было синтезировано химическое соединение с очень длинным названием: 1,1-1,6-гексаметилен-3,3,3',3'-тетракис-(2-оксиэтил)-бисмочевина (далее — бисмочевина). Добавку получали в результате взаимодействия 1,6-гексаметилендиизоцианата и диэтаноламина по реакции:



Эта добавка случайно оказалась в руках медиков. Оказалось, что она обладает уникальными криопротекторными свойствами. Еще из школьного курса физики мы знаем, что в отличие от большинства химических соединений, вода при замерзании не уменьшается в объеме, а увеличивается. Именно благодаря этому лед не тонет, а плавает. Именно благодаря этому сохраняется жизнь в водоемах и т. д. С другой стороны, благодаря этому же свойству воды при замерзании любого живого существа кристаллики льда необратимо разрушают органические клетки. Но биообъекты (кровь, костный мозг, человеческие органы и др.) можно длительно сохранять, замораживая их при температуре жидкого азота ($-196^\circ C$) в присутствии криопротекторов. На практике для этого чаще всего используется диметилсульфоксид, довольно токсичное и недостаточно эффективное соединение. Оказалось, что бисмочевина обладает прекрасными криопротекторными свойствами.

ми. И самое главное, несмотря на чрезвычайную токсичность используемых для ее получения химических соединений, сама она практически нетоксична. По словам разработчиков, ее можно даже намазывать на хлеб и есть его.

Вслед за положительными результатами испытаний возникла потребность в разработке промышленной технологии получения бисмочевины. Первоначально синтез добавок проводился по реакции (1) с использованием традиционной для химии технологии — в среде органического растворителя. Целевой продукт получался в виде раствора и выделялся в кристаллическом виде известными методами, например многократной перекристаллизацией. Технология сложна и многостадийна, особенно на стадии очистки бисмочевины от примесей. Химики обычно, если имеется возможность, стремятся уйти от органических растворителей. И разработчики ушли от них, заменив органический растворитель на обычную воду. Решение сверхоригинальное. Дело в том, что исходный продукт (диизоцианат) активно реагирует с водой. Было предложено проводить реакцию при очень низкой (отрицательной) температуре. При такой температуре реакция (1) еще идет, а скорость реакции диизоцианата с водой практически снижается до нуля. Выбирая это решение, разработчики имели в виду, что даже при нормальной температуре скорость реакции (1) была в несколько раз выше скорости реакции диизоцианата с водой. Целевой продукт получался в виде водного раствора, именно в таком виде он и использовался в медицине. Следовательно, необходимость в выделении бисмочевины из раствора отпадала. В теории, а в некоторых случаях и на практике, все получалось прекрасно. Но почему-то водный раствор бисмочевины, полученный по этой технологии, часто оказывался токсичным.

Автор присоединился к разработчикам технологии на этой стадии. Отдавая должное красоте технического решения, можно сказать, что оно было не лишено недостатков. Принципиальный недостаток технологии заключался в том, что она была работоспособна лишь тогда, когда исходные продукты в реакции (1) взяты в абсолютных стехиометрических соотношениях. Теоретически это возможно, а практически мы

можем только более или менее приблизиться к этому. Напомню, что в 1 г-моле вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро). Попробуйте ввести в реакцию вещества с такой точностью, чтобы каждой молекуле одного вещества точно отвечало столько же молекул другого вещества (в данном случае соотношение 2:1). Вряд ли это удастся. Поэтому в тех случаях, когда соотношение исходных компонентов в реакции было близко к стехиометрическому, получали нетоксичный продукт. В иных ситуациях, а они по теории вероятности должны были случаться гораздо чаще, раствор получался токсичным из-за остатков токсичных исходных соединений.

Для решения этой, казалось бы нерешаемой, проблемы был использован известный из теории решения изобретательских задач (ТРИЗ) прием разрешения технических противоречий (использовать частично избыточное или частично недостающее действие) [8]. Одного вещества из исходных (диизоцианат) взяли чуть больше, чем это нужно по реакции. Формула изобретения [9], в котором реализовано это решение, выглядит следующим образом:

Способ получения 1,1-1,6-гексаметилен-3,3,3',3'-тетракис-(2-оксиэтил)-бисмочевины взаимодействием 1,6-гексаметилендиизоцианата с диэтаноломином в среде растворителя с последующей выдержкой реакционной массы и выделением целевого продукта, отличающийся тем, что гексаметилендиизоцианат берут в количестве 1,0005–1,1 от стехиометрического, а в качестве растворителя используют воду и реакционную смесь выдерживают при 25–60 °С в течение времени, необходимого для выработки 1,6-гексаметилендиизоцианата.

Избыточное по отношению к стехиометрическому количество 1,6-гексаметилендиизоцианата гарантирует во всех случаях отсутствие в водном растворе целевого продукта диэтаноломина. Оставшийся в реакционной среде 1,6-гексаметилендиизоцианат при последующей выдержке в результате реакции с растворителем (водой) переводится в полимочевину. Полимочевины выпадают в осадок и отфильтровываются. Таким образом получается водный раствор бисмочевины, готовый к использованию по назначению. Инъекции такого раствора мышкы, на которых проверяли его токсичность, переносили безболезненно. Таким оригинальным спосо-

бом были практически реализованы «водные устремления» в этой технологии.

«Водные устремления» прослеживаются практически во всех технологиях производства электронной техники. В некоторых технологиях (нанесение гальванических или химических покрытий, травление и др.) для их реализации не требуется никаких усилий. В принципе, для получения таких покрытий можно использовать и неводные среды. Научные исследования в данном направлении ведутся. Но нужно ли это?

В других технологиях, к примеру, при формировании промежуточных или финишных покрытий печатных плат (фоторезисты, паяльные маски), чтобы уйти от органопроявляемых композиций к водо-щелочепроявляемым, пришлось приложить немалые усилия.

Тенденция ухода от «органики» главенствует и в технологиях отмывки печатных узлов от всевозможных видов загрязнений. На смену токсичным и недружественным по отношению к окружающей среде органическим растворителям приходят моющие составы на водной основе.

Продолжение следует.

Литература

1. Политехнический словарь / Редкол.: А. Ю. Ишлинский и др. М.: Сов. Энцикл. 1989.
2. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1 / Редкол.: И. Л. Кнунянц и др. М.: Сов. Энцикл., 1988.
3. Салем Л. Чудесная молекула // Пер. с франц. М.: Мир, 1982.
4. ГОСТ 8420-74. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости.
5. Мусакин А. П., Рачинский Ф. Ю., Суглобова К. Д. Оборудование для химических лабораторий. Л.: Химия, 1982.
6. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимерных материалов. М.: Химия, 1982.
7. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов // Пер. с англ. М.: Химия, 1972.
8. <http://www.urazaev.narod.ru>
9. Пат. РФ № 2072352. Уразаев В. Г., Архиреев В. П., Батдалов Ю. Р. Способ получения 1,1-1,6-гексаметилен-3,3,3',3'-тетракис (2-оксиэтил)-бисмочевины. Приоритет от 10.08.1994.