

ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ И УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ

Горячева В.А., Христофорова И.А.,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ), Владимир, Россия

GREEN CHEMISTRY AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Goryacheva V.A., Khrisoforova I.A.,

Federal state government-financed educational institution of higher education «The Vladimir state university named after Aleksander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletov» (VLSU), Vladimir, Russia

Ключевые слов: зеленая химия, устойчивое развитие, принципы зеленой химии, биоразлагаемые полимеры, растворители, сверхкритические жидкости.

В 2002 году Генеральная Ассамблея ООН своей резолюцией №57/254 постановила объявить 2005–2015 годы десятилетием образования устойчивого развития. Термин «Устойчивое развитие» определяют по-разному. Наиболее часто приводят определение, которое дала Комиссия Брунтланд в докладе «Наше общее будущее» в 1987 году: «это такое развитие, которое удовлетворяет потребности настоящего времени, но не ставит под угрозу способности будущих поколений удовлетворять свои собственные потребности». В этой фразе сфокусированы цели устойчивого развития.

Позже организация UNISEF подробнее описала задачи устойчивого развития. В частности, было отмечено, что необходимо изыскивать новые возможности для внедрения этой концепции в содержание национальных реформ образования, а также выйти за рамки образования в области окружающей среды, постепенно преобразовав его в образование в интересах устойчивого развития. [9]

Сейчас в России образование в интересах устойчивого развития развивают в основном энтузиасты, это касается и организаций, и отдельных личностей. Однако все понимают, что только государственная поддержка, только государственная стратегия позволят добиться серьезных успехов в

этом деле. Поэтому в МГУ усилиями представителей химического, географического, экономического, юридического и других факультетов начата подготовка Национальной стратегии в области образования в интересах устойчивого развития. Выйти за рамки экологического образования – вторая цель, намеченная UNISEF, причем это означает не только развитие социально-экономического образования. В области химии также в последние годы развивается новый подход, который называют химией в интересах устойчивого развития, или зеленой химией.

Химия окружающей среды изучает источники, распространение, устойчивость и воздействие химических загрязнителей; в отличие от нее, зеленая химия обеспечивает химические решения для того, чтобы избавиться от загрязнений. Обучение этому подходу позволит перейти от утилизации отходов к налаживанию такого производства химических продуктов, при котором количество отходов будет сведено к минимуму, сами продукты будут неопасны с точки зрения экологии и здоровья человека, и будут легко разлагаться в природе после применения.

При участии российских ученых в конце 2005 года в Венеции (Италия) состоялось учредительное собрание международной организации «Международная Зеленая Ассоциация» (International Green Network). Основная цель этой организации – содействовать международному сотрудничеству в научной и образовательной сфере по тематике зеленой химии. Возглавил Международную зеленую ассоциацию Президент Итальянского межуниверситетского консорциума «Химия в интересах окружающей среды» профессор Пьетро Тундо, который был один из идеологов и инициаторов данного движения. В работе Международной зеленой ассоциации принимают участие представители России, США, Канады, Франции, Германии, Японии, Италии, Индии, Египта, Аргентины, Китая и многих других стран. В России ответственным за работу этой сети является В.В. Лунин. Большое внимание развитию зеленой химии уделяет Между- народный союз по чистой и прикладной химии – ИЮПАК. В сен-

тябре 2006 г. в Дрездене, Германия, состоялась 1-я конференция ИЮПАК по зеленой химии – химии в интересах устойчивого развития. Она привлекла более 450 участников со всего мира. [8]

Зелёная химия (*Green Chemistry*) — научное направление в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. Как научное направление, возникло в 90-е годы XX века.

Новые схемы химических реакций и процессов, которые разрабатываются во многих лабораториях мира, призваны кардинально сократить влияние на окружающую среду крупнотоннажных химических производств. Химические риски, неизбежно возникающие при использовании агрессивных сред, производственники традиционно пытаются уменьшить, ограничивая контакты работников с этими веществами. [9]

В то же время, *Зелёная химия* предполагает другую стратегию — вдумчивый отбор исходных материалов и схем процессов, который вообще исключает использование вредных веществ. Таким образом, *Зеленая химия* — это своего рода искусство, позволяющее не просто получить нужное вещество, но получить его таким путем, который, в идеале, не вредит окружающей среде на всех стадиях своего получения.

Последовательное использование принципов *Зеленой химии* приводит к снижению затрат на производство, хотя бы потому, что не требуется вводить стадии уничтожения и переработки вредных побочных продуктов, использованных растворителей и других отходов, — поскольку их просто не образуется. Сокращение числа стадий ведет к экономии энергии, и это тоже положительно сказывается на экологической и экономической оценке производства. В настоящее время *Зелёная химия* как новое научное направление имеет большое число сторонников. [8]

Зеленая химия возникла после издания в США Акта о предотвращении загрязнений, хотя к ранним предпосылкам ее возникновения можно отнести движение, направленное на ресурсо- и энергосбережение, которое было

популярным в СССР и других странах с момента развития промышленности. Основная цель зеленой химии – поиск безопасных с точки зрения химии и экологии способов деятельности общества во всех аспектах – начиная от процессов производства и способов использования энергоресурсов и до способов выполнения нашей ежедневной домашней работы. Химики и обычные люди, которые следуют принципам зеленой химии, нацелены на то, чтобы меньше использовать или вообще не использовать и не создавать опасных веществ и продуктов, а также процессов, в которых образуются такие вещества. Таким образом они предотвращают воздействие отходов и опасных веществ самым надежным способом – не допускают их образования.

Когда-нибудь в будущем вся химия станет зеленой. До этого момента необходимы усилия общества и специалистов, направленные на то, чтобы сделать наш мир более зеленым местом. В США эту работу возглавляет Институт Зеленой химии Американского химического общества. В России такие усилия осуществляются в ряде общественных организаций, в нашем Научно-образовательном центре МГУ имени М.В.Ломоносова «Зеленая химия – химия в интересах устойчивого развития» и в Институте устойчивого развития РХТУ им. Д.И.Менделеева. [3]

12 принципов зеленой химии

12 принципов Зеленой химии впервые были разработаны специалистами, работающими в промышленности, Полом Анастасом и Джоном С.Уорнером. Эти принципы создали основу, в соответствии с которой химики должны разрабатывать новые, «зеленые» материалы, продукты, процессы и системы. Принципы служат каркасом для создания инновационных решений, разработанных в последнее десятилетие. [13]

Перечислим 12 принципов Зеленой химии:

1. Лучше предотвратить выброс загрязнений, чем потом от них избавляться.
2. Синтез следует планировать так, чтобы максимальное количество использованных материалов вошли в конечный продукт.

3. Следует планировать методы синтеза так, чтобы реагентами и конечными продуктами служили вещества, которые малотоксичные или вовсе нетоксичны для человека и природы.
4. Среди целевых химических продуктов следует выбирать такие, которые наряду с требуемыми свойствами обладают максимально низкой токсичностью.
5. Необходимо по возможности избегать использования в синтезе вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.) или выбирать безвредные.
6. При планировании синтеза нужно учитывать экономические и экологические последствия производства энергии, необходимой для проведения химического процесса, и стремиться к их минимизации. Следует стремиться проводить синтез при температуре окружающей среды и нормальном давлении.
7. Следует использовать возобновляемое сырье там, где это технически и экономически обосновано.
8. Необходимо сокращать число стадий процесса (для этого избегать при синтезе стадий блокирования групп, введения-снятия защиты, временной модификации физико-химических процессов).
9. Каталитические реагенты (по возможности максимально селективные) предпочтительны по сравнению со стехиометрическими.
10. Химические продукты желательно применять такие, чтобы по окончании нужды в них они не сохранялись в окружающей среде, а разлагались до безопасных веществ.
11. Аналитические методики следует развивать так, чтобы в режиме реального времени обеспечивать мониторинг образования продуктов реакции, среди которых могут оказаться опасные.
12. Вещества, используемые в химических процессах, следует выбирать так, чтобы свести к минимуму возможные аварии, включая разливы, взрывы и пожары. [13]

Понять возможности зеленой химии можно посмотрев на ее достижения. В США ежегодно Агентство по защите окружающей среды (EPA) спонсирует Президентские награды за прорывные достижения в зеленой химии. Можно перечислить несколько ярких примеров достижений, за которые в последние годы вручалась эта награда. Они показывают, как эффективное применение принципов Зеленой химии исследователями, представителями малого бизнеса и крупных корпораций позволило решить некоторые из неотложных задач сохранения окружающей среды. Профессор Кшиштоф Матышевски разработал безопасные растворители и вещества. При производстве важных полимеров, например, смазок, клеев и покрытий, часто требуется использование опасных химикатов. [2]

Профессор Кшиштоф Матышевски из Carnegie Mellon University разработал альтернативный процесс получения полимеров «Радикальная полимеризация с атомным переносом». В процессе применяют экологически безопасные химические вещества, например, аскорбиновую кислоту (витамин С) в качестве восстановителя, для процесса требуется меньшее количество катализатора.

Новые краски разработали в сотрудничестве фирмы Procter & Gamble и Cook Composites and Polymers. Обычные алкидные краски на основе нефти обеспечивают получение долговечного глянцевого покрытия. На них существует большой спрос в архитектуре, промышленности при получении изделий из металла, например, сельскохозяйственных орудий и конструкций. Однако при производстве этих красок применяют опасные органические растворители. Названные выше фирмы разработали инновационную краску Chempol® MPS, в которой в качестве растворителя применяли масло Sefose® на основе биологических продуктов – сахара и растительного масла. [13]

Это позволяет получить алкидные краски с очень хорошими потребительскими свойствами при использовании вдвое сниженного количества растворителей. Фирма Virent Energy Systems, Inc. разработала каталитический способ Virent's BioForming® производства бензина,

дизельного или реактивного топлива на основе возобновляемого сырья – сахара, крахмала или целлюлозы растений. В этом способе большую часть энергии, требуемую для проведения процесса, получают также из биомассы, требуется лишь незначительная добавка энергии, полученной из других источников. Важным достоинством процесса является его гибкость – целевой продукт можно изменять в зависимости от потребностей рынка.

При производстве косметики и других средств персонального ухода используют сложные эфиры. Обычно их получают с помощью жестких химических методов, в которых в качестве реагентов применяют сильные кислоты и опасные растворители, и требуются значительные затраты энергии. Фирма Eastman Chemical Company разработала новый способ с применением иммобилизованных ферментов, который позволяет избежать и избыточных затрат энергии, и опасных реагентов – сильных кислот и органических растворителей. Этот щадящий способ позволяет получать сложные эфиры, которые невозможно было получить ранее, из природного сырья. [13]

Замена растворителей:

Ещё одно направление зелёной химии -- замена растворителей в технологических процессах. Растворители выполняют несколько функций: они играют роль транспорта (разведение краски, удаление грязи) или помогают смешивать компоненты. Также их используют для того, чтобы доставить или убрать тепло, более эффективно смешать реагенты или контролировать их реакционную способность. Абсолютное большинство растворителей, применяемых сейчас, -- это летучие органические вещества, производные нефти. Следовательно, они во-первых, не бесконечны, во-вторых, пожаро- и взрывоопасны, а в-третьих, вредны для окружающей среды. Как от них избавиться? Можно проводить химический процесс вообще без растворителя; можно использовать в качестве растворителя воду, биоразлагающиеся „зелёные“ растворители, ионные жидкости (соли, плавящиеся при низких температурах), сверхкритические жидкости. [6]

Понятно, что как не существует универсального органического растворителя, так и „зелёные“ растворители надо подбирать -- для каждой реакции свой. Например, реакция без растворителя удобна с экономической и экологической точек зрения, однако на практике довольно сложно осуществима -- и то лишь в редких случаях, когда оба реагента -- жидкости или один из них может служить растворителем. Вода тоже очень удобна, но, к сожалению, органические вещества обычно нерастворимы в воде. Примером „зелёного“ растворителя может служить перфторан. Правда, он довольно дорог на Западе (в России значительно дешевле), поэтому вряд ли его будут использовать в широких масштабах. Таким образом, на сверхкритические жидкости возлагают большие надежды.

Сверхкритические жидкости -- это газы, сжатые до такого состояния, что они почти становятся жидкостями (см. „Химию и жизнь“, 2000, № 2), то есть их плотность приближается к плотности жидкости. Такое состояние возможно только при температурах более высоких, чем так называемые критические, поскольку ниже этого порога газ под давлением просто превратится в жидкость. Жидкости, например воду, тоже можно перевести в сверхкритическое состояние при определённом давлении и температуре. Критическая температура для наиболее часто используемых веществ изменяется в довольно широких пределах (табл. 2). [5]

Критические температуры некоторых сверхкритических флюидов

Вещество Критическая температура, °C

CO ₂	31
C ₂ H ₄	9
NH ₃	132
H ₂ O	374

Сверхкритические среды привлекают внимание физхимиков последние 150 лет. Действительно, газ, который приобретает некоторые свойства

жидкости, -- многообещающий объект для изучения. Тем не менее технологический интерес к сверхкритическим жидкостям появился относительно недавно. Основная причина этого интереса -- то, что они становятся такими же хорошими растворителями, как известные органические, а иногда бывают и лучше. При этом они совершенно безвредны для окружающей среды. Как только продукт получен, можно убрать давление, и газ (например, CO₂) просто возвращается в атмосферу.

В начале 80-х годов был всплеск фундаментальных исследований по возможному промышленному применению сверхкритических жидкостей, но, к сожалению, их сторонники переоценили свой продукт. Новые растворители оказались слишком дороги. Сейчас ситуация меняется. В связи с серьёзной озабоченностью учёных загрязнением окружающей среды необычные растворители опять выходят на первый план. Но всё-таки это не основная причина, по которой учёные снова вернулись к этим объектам. Последние фундаментальные исследования доказали, что сверхкритические жидкости могут обеспечить такой уровень контроля и превращения в химических реакциях и при обработке материалов, которого трудно достичь традиционными методами. [7]

Сейчас заметно возросли усилия исследователей по замене органических растворителей на scCO₂ и в других промышленных процессах. Причём не только химических, но и чисто технических, например таких, как очистка машинных деталей от масла. Однако многие органические растворители, хоть и с потерями, можно очищать и использовать повторно. Какой же резон промышленникам переключаться на сверхкритические растворители? К счастью, для них есть не только кнут, но и пряник. Использование традиционных растворителей становится всё более дорогим, а реакции в scCO₂ не только экологически чисты, но зачастую и более эффективны. Например, фирма „Дюпон“ в ближайшем будущем собирается внедрить технологию производства фторполимеров, предполагающую использование сверхкритического CO₂. Новая технология позволит лучше

контролировать физические свойства фторполимера и его химический состав. [5]

Лаборатория чистых технологий Ноттингемского университета часть своих усилий сосредоточила на применении сверхкритического CO₂ в органических реакциях, в частности гидрирования. Всё началось с теоретического исследования: синтеза органометаллических соединений переходного металла в сверхкритическом ксеноне в спектроскопической ячейке. А закончилось -- проточным реактором фирмы „Thomas Swan & Co“, использующим сверхкритические жидкости. В нём можно проводить много различных реакций, в том числе гидрирование (рис.1) . При традиционных технологиях гидрирование часто идёт с трудом, поскольку водород плохо растворяется в органике. В сверхкритической среде растворитель, водород и субстрат находятся в одном состоянии. Таким образом, процесс протекает более интенсивно, и к тому же непрерывно. Газоподобные свойства сверхкритической жидкости уменьшают вязкость реакционной смеси, за счёт этого увеличивается её приток к поверхности катализатора. С другой стороны, плотность, соответствующая жидкости, позволяет лучше проводить тепло, чем в газовой фазе.

Реакция гидрирования изофорона в сверхкритических жидкостях (рис. 2) более селективна, проходит с большей скоростью и позволяет эффективнее использовать катализатор. Проточный реактор учёные теперь также используют для непрерывного алкилирования ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу и синтеза эфиров (с использованием твёрдых кислотных катализаторов). Алкилирование получается, во-первых, гораздо более чистым, чем традиционный процесс, поскольку не предполагает использование хлорида алюминия, а во-вторых, гораздо более избирательным. [6]

Биоразлагаемые полимеры:

Полимеры, поддающиеся биологическому разложению, были разработаны несколько десятилетий тому назад, но их полномасштабное

коммерческое применение разворачивалось очень медленно. Это происходило оттого, что они, в целом, были более затратными и имели менее устойчивые физические свойства, чем у традиционных пластмасс. Кроме того, не существовало достаточных стимулов для производителей изделий из пластмасс для того, чтобы включать биоразлагаемые материалы в свою продукцию. [4]

Тем не менее, положение дел меняется. Новые крупномасштабные производственные системы снижают затратность производства биоразлагаемых полимеров, а усовершенствованные технологии полимеризации и смешивания делают эти материалы более прочными и износостойкими. Кроме того, производители пищевых продуктов и напитков, которые стремятся снискать благосклонность общественного мнения, выражающего все большую озабоченность вопросами экологии, начали использовать биоразлагаемые пластмассы для изготовления различной упаковки. В некоторых случаях, местные и национальные законы также стимулируют использование биоразлагаемых материалов.

Свойства: В отличие от большинства пластмасс, биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды с помощью микроорганизмов, таких как бактерии или грибки. Полимер, как правило, считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в шесть месяцев. Во многих случаях продуктами распада являются углекислый газ и вода. Любые другие продукты разложения или остатки должны исследоваться на наличие токсичных веществ и безопасность. Биоразлагаемые полимеры могут производиться из возобновляемых источников, таких как извлеченные из кукурузы сахара, или же их можно получать из нефтехимических сырьевых материалов. [10]

Они могут использоваться сами по себе или же в сочетании с другими пластмассовыми смолами и добавками. Биоразлагаемые полимеры можно перерабатывать с помощью большинства стандартных технологий

производства пластмасс, включая горячее формование, экструзию, литьевое и выдувное формование. Большинство биоразлагаемых пластмасс относятся к классу полиэфиров, хотя некоторые производятся из других материалов, таких как, например, модифицированный крахмал.

Обладая хорошими механическими свойствами, ароматические полиэфиры, такие как полиэтилентерефталат (polyethylene terephthalate – PET), в то же время, устойчивы к микробному воздействию. Алифатические полиэфиры, напротив, значительно легче разлагаются, но они не обладают такой прочностью, какая свойственна ароматическим полиэфирам. Для того чтобы улучшить физические свойства алифатических полиэфиров, разработчики иногда добавляли другие мономеры к их молекулярным цепям, либо алифатические, либо ароматические. [4]

Модифицированный PET:

Хотя PET обычно не подвергается разложению, его можно сделать разлагаемым, синтезируя его с алифатическими сомономерами, которые чувствительны к гидролизу. В обычные рецептуры модифицированного PET входят полибутиленадипат/терефталат и политетраметиленадипат/терефталат.

Регулирование: типов сомономеров и соотношения реагентов может позволить получить полимеры с физическими свойствами, подобранными для применения в специальных целях. В число применений модифицированного PET входят: биоразлагаемые тарелки, миски, коробки для бутербродов и обертки для бутербродов. Домашние салфетки для вытирания, мешки для дворового и садового мусора, геотекстильные материалы и сельскохозяйственные пленки также относятся к числу применений модифицированного PET. Скорость деградации изготавливаемых продуктов можно контролировать за счет добавления различного количества усилителей разложения к базовым смолам. [4]



Рис. 1. Растягивающаяся пленка для компостирования производится из биоразлагаемого полиэфира.

Модифицированный крахмал:

Крахмал, получаемый из естественных растительных источников, обычно используют в качестве наполнителя для биоразлагаемых полимеров. Но крахмал и сам может быть использован как биоразлагаемая пластмасса, если его надлежащим образом модифицировать с помощью химической обработки. Множество содержащихся в обычном крахмале гидроксильных групп, притягивают воду, из-за этого происходит преждевременное разложение полимера – крахмала. Но если часть этих гидроксильных групп заменить другими, такими как эфирные или сложноэфирные, то воде будет не так легко воздействовать на полимер. [10]

Дополнительная химическая обработка позволяет создать дополнительные связи между различными частями полимера крахмала для того, чтобы увеличить его теплостойкость, устойчивость к воздействию кислот и срезающему усилию. В результате такой обработки образуется модифицированный крахмал, который разлагается в окружающей среде, но обладает свойствами коммерчески полезного термопласта.



Рис. 2. В этих ручках все, кроме чернил, выполнено из биоразлагаемого полимера – модифицированного крахмала.

Модифицированный крахмал можно производить на том же оборудовании, что и обыкновенную пластмассу, его можно окрашивать и на него можно наносить печать с использованием всех обычных технологий. Этот материал антистатичен по своей природе. Физические свойства модифицированного крахмала, в целом, уступают свойствам смол, полученных нефтехимическим путем, которым он составляет конкуренцию – полиэтилену низкого и высокого давления, и полипропилену. И все же крахмал уже нашел применение на некоторых рынках. [4]

Среди применений модифицированного крахмала: поддоны для пищевых продуктов, которые производятся с помощью метода горячего формования; сельскохозяйственные пленки; пенопластовые упаковочные материалы; столовые приборы, изготовленные с помощью литьевого формования; изготовленные с помощью экструзии сеточки для овощей и фруктов. Материалы могут также быть использованы в качестве добавок для улучшения параметров качения автомобильных шин, вытесняя сажу и оксид кремния, которые обычно используются для этого.

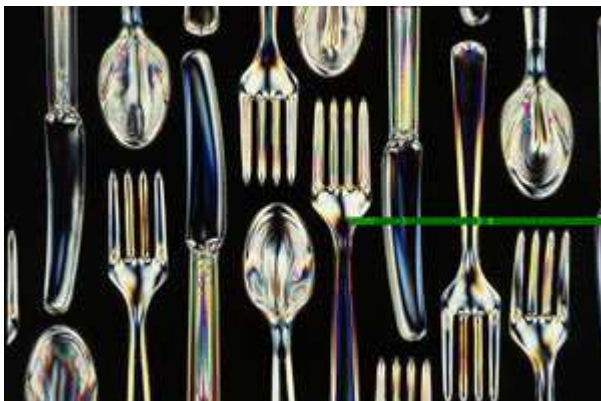


Рис. 3. Эти столовые приборы изготовлены из биоразлагаемого сочетания крахмала с полиэфиром.

Биоразлагаемые полимеры наступают на многих фронтах, но нет оснований полагать, что в ближайшем будущем они смогут стать чем-то большим, чем материалы, занимающие только небольшой сегмент общего рынка пластмассовых материалов. Тем не менее, растущая экологическая озабоченность потребителей, и правительственная политика, которая поощряет сохранение естественных ресурсов, стимулируют рост продаж биоразлагаемых полимеров. Особенно много возможностей для внедрения инноваций и роста рынка создает растущая популярность использования «зеленых» упаковочных материалов. [11]

Основная цель зеленой химии – поиск безопасных с точки зрения химии и экологии способов деятельности общества во всех аспектах – начиная от процессов производства и способов использования энергоресурсов и до способов выполнения нашей ежедневной домашней работы. Химики и обычные люди, которые следуют принципам зеленой химии, нацелены на то, чтобы меньше использовать или вообще не использовать и не создавать опасных веществ и продуктов, а также процессов, в которых образуются такие вещества. Таким образом они предотвращают воздействие отходов и опасных веществ самым надежным способом – не допускают их образования.

Список литературы:

1. Астафьева Л. С. Экологическая химия, 2006

2. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. 1997,
3. Владимир Сидорович. Мировая энергетическая революция: Как возобновляемые источники энергии изменят наш мир. — М.: Альпина Паблишер, 2015. — 208 с
4. Биоразлагаемые полимеры в центре внимания // http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1164 (2010г.).
5. Глик Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология. Принципы и применение.. — М.: Мир, 2002.
6. Егорова Т. А., Клунова С. М., Живу хин Е. А. Основы биотехнологии.. — М., 2003.
7. Ягодин Г.А., Пуртова Е.Е. Устойчивое развитие: человек и биосфера. М.: Издательство БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. 109с.
8. Зайцев В.А., Кузнецов В.А., Тарасова Н.П. «Зеленая химия» и безотходное производство. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: т.5. М.: Граница. 2007. 368 с.
9. Великородов А.В. Зеленая химия. Методы, реагенты и инновационные технологии: монография / А.В. Великородов, А.Г. Тырков. Астрахань: «Астраханский университет», 2010. 258 с.
10. Our Common Future. Oxford: Oxford University Press. 1987, 400 P.
11. The United Nations Programme of Action from Rio (1993) Agenda 21, Earth Summit, United Nations Publisher 1993, P. 294.
12. Мудоуз Д., РандерзЙ.,Медоуз Д. Пределы роста. 30 лет спустя. М.: Академкнига. 2007. 342 с.
13. P.T. ANASTAS, J.C. WARNER, «Green Chemistry: Theory and Practice», Oxford, 1998, 30 p.
14. R.A. SHELDON // Pure Appl. Chem. 2000. V.72. P. 1233.