

Значення адгезійної міцності до скла досліджуваної композиції не перевищують  $10 \text{ Н/мм}^2$  і є нижчими від рекомендованих [2]. Тому запропоновано ввести до складу композиції полівінілпіролідон (ПВП) як апрет. ПВП – нетоксичний, порошкоподібний продукт, тому використання його значно спрощує процес апретування скловолокна органосилікатними апретами.

Для встановлення оптимальної концентрації ПВП у композиції, що містила 1 ваг.% НК і 0,5 ваг.% МЕК, готували зразки, в яких концентрація ПВП змінювалась від 0,5 до 3,0 ваг.% і витримували при різних значеннях температури. Отримані результати, наведені на рис.3, показують, що адгезійна міцність залежить як від концентрації ПВП, так і від температури витримки скляних зразків після склеювання.

При витримці зразків після склеювання при кімнатній температурі і при  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  адгезійна міцність зростає із збільшенням концентрації ПВП в композиції. Величина адгезійної міцності стрімко зростає при введенні 1,5 ваг.% ПВП до композиції. Дальше зростання концентрації ПВП призводить до незначного підвищення адгезійної міцності. При витримці зразків після склеювання при температурі  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  адгезійна міцність спочатку зростає, досягає максимального значення, а потім стрімко падає до значення, меншого, ніж при концентрації ПВП в композиції 0,5 ваг.%.

Тобто, до складу композиції найдоцільніше вводити ПВП в концентрації 1,5 ваг.%.

Адгезійна міцність композиції на основі поліефірної смоли, що містить 1,5 ваг.% ПВП, на 40 % перевищує адгезійну міцність композиції без ПВП і досягає значення  $14 \text{ Н/мм}^2$ .

1. Киселев Б.А. Стеклопластики. М., 1961. 2. Андреевская Г.Д.. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М., 1966.

УДК 678. 747

Дзіняк Б.О., Кічура Д.Б., Березовська Н.І.,  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ТОП

## ОДЕРЖАННЯ МАЛЕЇНІЗОВАНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

© Дзіняк Б.О., Кічура Д.Б., Березовська Н.І., 2000

**Хімічна модифікація нафтополімерних смол (НПС) здійснюється двома шляхами. Перший – це співолігомеризація ненасичених вуглеводнів, що містяться у нафтових фракціях з ненасиченими кислотами чи ангідридами, а другий – обробка ненасичених НПС вищезгаданими хімічними агентами. Використання малеїнового ангідриду дає можливість зменшити колірність порівняно з немодифікованими та збільшити адгезію синтезованих НПС.**

**Chemical modification of aromatic petroleum resins (APRs) is usually performed in two ways. The first one is coolygomerization of unsaturated hydrocarbons present in**

**petroleum fractions with unsaturated carboxylic acids or anhydrides, while the second, more often used is treatment of the unsaturated APRs with similar chemical agents. The use of maleinic anhydride makes it possible to decrease the colour-value as compared with unmodified APRs, and to increase: adhesiveness synthesized APR.**

На більшості нафтопереробних та нафтохімічних виробництвах є крупнотонажні відходи процесів вторинної переробки нафтопродуктів, на основі яких методом олігомеризації випускають низькомолекулярні олігомери, відомі під назвою нафтополімерні смоли (НПС). Доступним та дешевим джерелом для виробництва НПС, що знайшли практичне застосування як в нашій країні, так і за кордоном, є рідкі продукти піролізу (РПП) вуглеводнів, зокрема фракції C<sub>5</sub> і C<sub>9</sub> [1].

Сьогодні в Україні існує дефіцит полімерних продуктів, які б містили різноманітні функціональні групи (епоксидні, ангідридні, карбоксильні та ін.). Для покращання якісних показників НПС широко використовується введення полярних груп до їх складу як в процесі синтезу НПС, так і шляхом модифікації готових смол. Як модифікуючу домішку найчастіше використовують малеїновий ангідрид (МА), який легко вступає в реакції з різними мономерами. Введення ланок МА у структуру олігомеру покращує такі його властивості, як твердість, атмосферостійкість, адгезія, водорозчинність, температура розм'якшення тощо.

Функціональні НПС можна отримувати двома шляхами: 1) хімічною модифікацією готових НПС; 2) співолігомеризацією фракції C<sub>9</sub> з модифікуючими домішками. Як показали результати досліджень, при співолігомеризації фракції C<sub>9</sub> з МА із збільшенням концентрації МА спостерігається осадження утвореного співолігомеру, що спричиняє певні технологічні труднощі при проведенні процесу. Це пояснюється високою реакційною здатністю МА та стиrolу, концентрація якого у фракції C<sub>9</sub> становить  $\approx 20$  мас.%, в реакції співолігомеризації. Утворений співолігомер погано розчиняється в ароматичних вуглеводнях фракції C<sub>9</sub>. Тому більш детально досліджено хімічну модифікацію готових НПС.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники 60%-го розчину НПС

№ п/п	Найменування показників та одиниці вимірювання	Значення величини
1	Зовнішній вигляд	прозорий однорідний р-н від світло-жовтого до коричневого кольору
2	Густина при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1000–1100
3	Колір за ЙМШ, мг J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup> , не більше	400
4	Масова частка нелетких речовин, % мас. при 140 °С	60±2
5	В'язкість кінематична, мм <sup>2</sup> /с:	
	При 20 °С	116
	При 80 °С	32,6

Окрім твердої НПС, для модифікації також використовували 60 %-й розчин НПС в атмосферному відгоні, що виготовляється на ВАТ «Оріана» згідно з ТУ У 6-05743160. 020-96. Фізико-хімічні показники 60 %-го розчину НПС та твердої НПС наведені у табл.1, 2.

Вихідні НПС повинні мати підвищену ненасиченість через те, що реакція малеїнізації супроводжується значним зменшенням кількості реакційноздатних  $>C=C<$  зв'язків.

Таблиця 2

## Фізико-хімічні характеристики НПС

№ п/п	Найменування показників та одиниці вимірювання	Значення величини
1	Температура розм'якш., К	348
2	Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г	26,0
3	Колір за ЙМШ, г J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	15
4	Молекулярна маса (кріоскопія)	532
5	Кислотне число, мг КОН/г	-

Модифікацію НПС, синтезованої ініційованою олігомеризацією фракції C<sub>9</sub> РПП дизельного палива в умовах промислової установки заводу «Фітон» Калуського ВАТ «Оріана», проводили у чотиригорлій колбі зі зворотним холодильником, мішалкою, термометром та барботером для інертного газу (аргон) при температурі 423-473 К протягом 2-10 год у середовищі аргону. Співолігомеризацію фракцій C<sub>9</sub> з МА проводили в термостатованому реакторі з нержавіючої сталі (марка Х18Н9Т) об'ємом 1,10<sup>-4</sup> м<sup>3</sup> у середовищі аргону у присутності пероксидного ініціатора при надлишковому тиску, який забезпечує перебіг реакції в рідкій фазі (0.5...0.55 МПа). Вуглеводні, що непрореагували, вилучали, проводячи атмосферну та вакуумну дистиляцію олігомеризату.

Таблиця 3

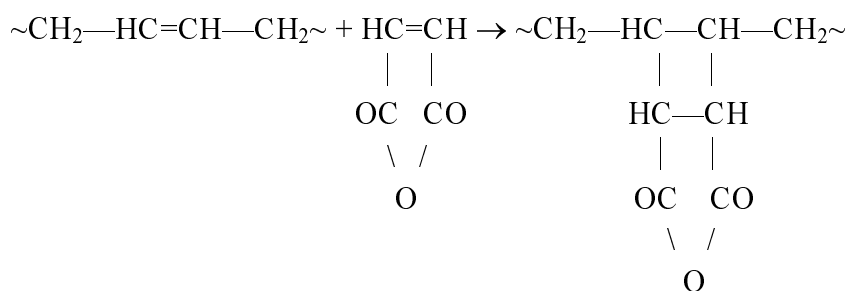
## Залежність фізико-хімічних показників малеїнізованих НПС від концентрації МА

№ п/п	Найменування показників	5 мас.% МА	10 мас.% МА	15 мас.% МА
сировина – тверда НПС				
1	Температура розм'якшення, К	351	360	378
2	Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г	15,5	13,5	9,75
3	Колір за ЙМШ, г J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	20...30	30	30
4	Молекулярна маса (кріоскопія)	701	847	935
5	Кислотне число, мг КОН/г	15	26	42
6	Число омилення, мг КОН/г	49	95	141
сировина – 60 %-й розчин НПС				
1	Температура розм'якшення, К	359	367	379
2	Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г	27,7	21,2	14,5
3	Колір за ЙМШ, г J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	20	30	20...30
4	Молекулярна маса (кріоскопія)	646	715	779
5	Кислотне число, мг КОН/г	13	21	35
6	Число омилення, мг КОН/г	57	105	161

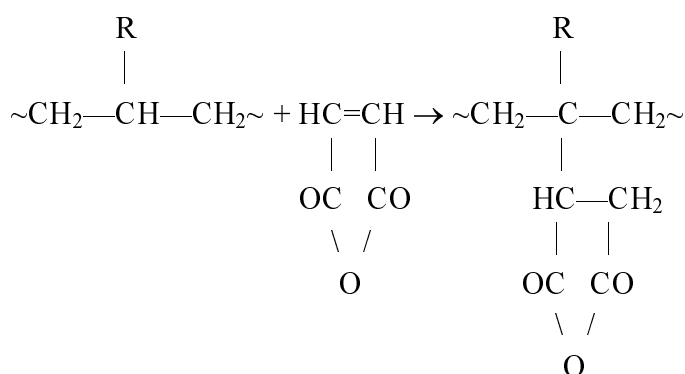
Порівнюючи одержані результати (табл.3) треба відзначити, що при модифікації розчину НПС одержана малеїнізована смола відрізняється меншою молекулярною масою порівняно з такою ж смолою, одержаною модифікацією твердої НПС. Зменшення молекулярної маси пояснюється наявністю розчинника в реакційному середовищі та ймовірністю перебігу реакції передачі ланцюга на розчинник. Водночас часткове залучення в реакцію

співолігомеризації ненасичених вуглеводнів, наявних в атмосферному відгоні (стирол,  $\alpha$ -метилстирол, алілбензол, дициклопентадієн та ін.) сприяє підвищенню ненасиченості та числа омилення кінцевих аддуктів.

Оскільки під час модифікації зменшується ненасиченість НПС, в [2] було запропоновано можливий механізм цієї реакції. Приєднання молекул МА до ланок НПС відбувається за наявності в структурі НПС реакційноздатних подвійних зв'язків за реакцією Дільса-Альдера, з утворенням чотиричленних циклів:

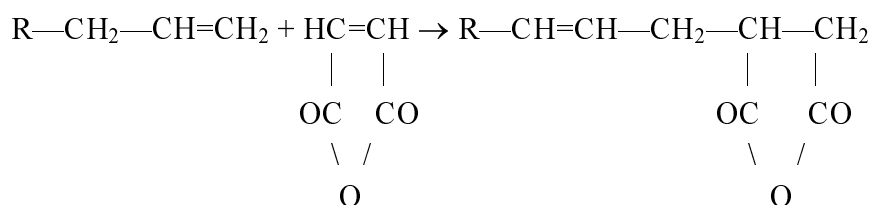


Наявність у структурі смоли чималої кількості стирольних ланок може сприяти протіканню реакції енового синтезу [2, 3]:



Незважаючи на те, що енергія цієї реакції енового синтезу є вищою, вона все ж існує через наявність в структурі НПС ланок стирулу та його гомологів.

Присутні в атмосферному відгоні алільні сполуки взаємодіють з МА за реакцією «замісничого приєднання» [4], з міграцією подвійного зв'язку:



У результаті проведених досліджень встановлено, що оптимальними умовами модифікації НПС є: температура 453 К, тривалість 4-6 годин. Одержані значення числа омилення модифікованих НПС вказують, що при вибраних умовах втрати МА незначні. В оптимальних умовах при використанні 15 мас.% МА одержана модифікована НПС з числом омилення 141-161 мг КОН/г, яка може використовуватися як компонент полімерної композиції для протикорозійних покриттів.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М., 1999. 2. Ермилова Т.А., Могилевич М.М., Буданов Н.А. Малеинизация нефтеполимерных смол и их композиций с растительными маслами // ЛКМ. 1991. № 2. С.3-6. 3. Буданова Н.А., Ермилова Т.А., Жечев С.С. и др. Изучение состава нефтеполимерных смол и продуктов их модификации ненасыщенными соединениями ЯМР спектроскопией // ЛКМ. 1987. № 2. С.14-15. 4. Плиев Т. Н. Исследование строения низкомолекулярных алкенидьянтарных ангидридов методами инфракрасной спектроскопии и ЯМР // Химия и химическая технология. 1998. Т.41. Вып.1. С.12-17.

УДК 621.382.8

Новосядлий С.І., Курило І.В.  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра НПЕ

## **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СУБМІКРОННОЇ ОПТИЧНОЇ ЛІТОГРАФІЇ ВЕЛИКИХ ІНТЕГРОВАНИХ СХЕМ**

© Новосядлий С.І., Курило І.В., 2000

**Визначені шляхи удосконалення оптичної літографії при переході на топологію субмікронних розмірів, а саме: удосконалення характеристик оптичних сканерів (степерів); розробка висококонтрастного резиста і проявника; підвищення роздільної здатності проексикованого зображення топології модифікованим поверхні резиста в HMDS.**

**The patterns of improvement of optical lithography under the transition to topology of submicronic sites have been defined. These are an improvement of characteristics of optical scanners, an elaboration of high contrast resist and developer, an increasing of distinct capability of overexposed imaging topology with a modification of surface of HMDS.**

Розвиток промислового виробництва ВІС із субмікронними топологічними нормами вимагає комплексного удосконалення літографічного обладнання, резистів і технології маскування функціональних шарів. Аналіз літературних джерел [1-4] свідчить про низку недоліків, які властиві традиційним фоторезистам: низька чутливість і контрастність, висока концентрація домішок, незадовільна форма профілю рельєфу, низька термостійкість, необхідність плазмового оксидування та багато інших.

Для розробки нового фоторезиста ми задавали основні характеристики, необхідні для формування топології ВІС субмікронних розмірів: відсутність адгезиву; безпроменевість плівки, у якій не проявляється скін-ефект; роздільна здатність для регулярної структури ВІС  $\leq 0,5$  мкм в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 365...436$  нм та  $0,35$  мкм для  $\lambda = 254$  мкм; коефіцієнт