

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
POLİMER MATERIALLARI İNSTITUTU**

Əlyazma hüququnda

AFƏT MİRZƏ qızı ƏLİYEVƏ

**PARA-(2-VİNİLFENİL)TSİKLOPROPİLMETİLTŞİNNAMAT-
LARIN SİNTEZİ, POLİMERLƏŞMƏSİ VƏ ALINAN
POLİMERLƏRİN FOTOHƏSSASLIĞININ TƏDQIQI**

İxtisas: 2304.01 – «Makromolekullar kimyası»

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Sumqayıt – 2017

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Polimer Materialları İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: k.ü.e.d. **K.Q.Quliyev**

Elmi məsləhətçi: AMEA-nın m/ü, k.ü.e.d., prof. **A.M.Quliyev**

Rəsmi opponətlər: k.ü.e.d., prof. **E.O. Əkbərov**

k.ü.f.d., dos. **Z.N. Hüseynova**

Aparıcı təşkilat: **AMEA akad. M.F.Nağıyev adına
Kataliz və Qeyri-üzvi kimya İnstitutu «Nano-
strukturlaşdırılmış metal polimer katali-
zatorları» laboratoriyası**

Dissertasiya işinin müdafiəsi «22» sentyabr 2017-ci ildə saat 10⁰⁰-da AMEA Polimer Materialları İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.251 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az5004, Sumqayıt şəhəri, S.Vurğun prospekti 124.
E-mail: ipoma@science.az

Dissertasiya işi ilə AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «15» avqust 2017-ci il tarixində paylanmışdır .

**D.01.251 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.ü.f.d., dosent**



A.Z.Çələbiyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı. Elm və texnikanın müasir inkişaf sürəti daha yüksək istismar göstəricilərinə, xüsusi xassələr kompleksinə malik müxtəlif təyinatlı polimer materialların yaradılmasını ön plana çəkir. Qarşıda duran problemlərin həlli üçün müxtəlif növ çoxsaylı yüksəkmolekullu birləşmələr sırasında reaksiyayaqabil polifunksional polimerlər diqqəti daha çox cəlb edir.

Bu növ polimerlərin tərkibinə müxtəlif funksional qruplar daxildir və bu qrupların təbiətindən asılı olaraq onlar bir çox xüsusi xassələrə: işığa, elektron selinə və müəyyən xarici təsirlərə qarşı yüksək həssaslığa, yaxşı adgeziyaya, istiliyə və şaxtaya qarşı davamlılığa, optiki şəffaflığa malik olmaqla yanaşı, həmçinin makromolekulyar çevrilmələr nəticəsində üçölçülü quruluş əmələ gətirmək qabiliyyəti və digər polimer materialların alınması üçün daha əlverişli olmaları ilə böyük perspektiv tətbiq imkanlarına malikdirlər.

Qeyd etmək lazımdır ki, son illərdə polimerlərin sintezi istiqamətinə dair aparılan tədqiqat işlərinin əksəriyyəti məhz yeni polifunksional polimerlərin yaradılması, alınmış polimerlərin xassələrinin və tətbiq imkanlarının müəyyənləşdirilməsinə həsr edilir. Bununla yanaşı qeyd etmək lazımdır ki, funksional polimerlərin kəmiyyət baxımından çoxsaylı olmasına baxmayaraq, onların bir çox göstəriciləri imkan vermir ki, bu polimerlərdən daha geniş istifadə olunsun.

Bunlardan əlavə, funksionallaşdırılmış polimerlərdən yalnız bəziləri yuxarıda qeyd olunan xüsusi xassələr kompleksinə o cümlədən, işığa və elektron selinə qarşı həssaslıq, optiki şəffaflıq və s. xassələrə malikdir və polimer material kimi artıq geniş tətbiq edilir. Bu tip polimerlərə yaranan maraq və tələbatın daima artması onların radioelektronikada, elektronikada, qaloqrafiyada, tibbdə və biologiyada perspektiv istifadə imkanları ilə sıx əlaqədardır.

Beləliklə, polifunksional polimerlərin səmərəli sintez üsullarının işlənilib hazırlanması, onların yeni nümayəndələrinin sintezi, alınma qanunauyğunluqlarının, xassələrinin və praktiki istifadə olunma imkanlarının müəyyənləşdirilməsi müasir makromolekullar kimyasının aktual problemlərindən biridir.

İş AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutunun elmi-tədqiqat planı ilə əlaqədar yerinə yetirilmişdir (DQN№0111 Az 2149).

İşin məqsədi: Tsiklopropan tərkibli monomerlərin sintezi, homopolimerləşməsi, onların stirol, metilmetakrilat və qlisidilmetakrilatla radikal binar birgəpolimerləşməsi reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının və məh-

sullarının tədqiqi, funksionaləvəzli daxili ikiqat rabitələr, tsiklopropan qrupları, yan zəncirində sinnamat fraqmentləri saxlayan xüsusi xassələr toplusuna malik reaksiyayaqabil polimer materialların alınma üsullarının işlənilib hazırlanmasıdır.

Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı tədqiqatlar həyata keçirilmişdir:

- *Para*-(2-əvəzli) tsiklopropilstirolların yeni nümayəndələri, o cümlədən tsiklopropan halqasının 2-vəziyyətində etoksikarbonil, hidrosimetil, metilsinnamat, xlorinnamat funksional qruplarına malik birləşmələr sintez edilmişdir.

- Sintez edilmiş monomerlərin homopolimerləşməsi aparılmış, bu prosesin ümumi və kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş, həmçinin bəzi kinetik parametrləri təyin edilmişdir. Bu monomerlərin binar birgəpolimerləşmə reaksiyaları stirol, metilmetakrilat və qlisidilmetakrilatla tədqiq edilmiş və alınan birgəpolimerlərin tərkibləri və quruluşları, o cümlədən mikroquruluşları müəyyən edilmişdir.

- Sintez edilmiş birgəpolimerlərin işğahəssaslıq, fiziki-mexaniki, elastiklik, optiki şəffaflıq və digər xassələri tərkib və quruluşdan asılı şəkildə tədqiq edilmişdir.

İşin elmi yeniliyi. *Para*-(2-əvəzli) tsiklopropilstirol monomerlərinin sintezi, radikal homopolimerləşməsi, blokda və məhlulda stirol, metilmetakrilat, qlisidilmetakrilat ilə radikal binar birgəpolimerləşmə reaksiyaları aparılmış, UB - şüaların təsirinə həssas, optiki şəffaf, yüksək adgeziya, zərbəyə davamlı, mexaniki möhkəm və s. xassələrə malik yeni reaksiyayaqabil polifunksional yüksəkmolekullu tsiklopropan tərkibli birləşmələr alınmışdır.

Aparılmış reaksiyaların ümumi və kinetik qanunauyğunluqları, məhsullarının alınma şəraitindən asılı olaraq tərkibləri, quruluşları, o cümlədən mikroquruluşları və birgəpolimerləşmə sabitlərinin qiymətləri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, *para*-(2-əvəzli) tsiklopropilstirolların radikal birgəpolimerləşməsi vinil qrupundakı ikiqat rabitənin açılması hesabına reallaşır. İlk monomerlərin aromatik həlqəsinin *para*-vəziyyətindəki tsiklopropan həlqəsi və funksional qruplar isə makromolekulun yan zəncirində toxunulmaz olaraq qalır.

Aydınlaşdırılmışdır ki, stirol molekulunun benzol halqasının *p*-vəziyyətinə tsiklopropil fraqmentinin daxil edilməsi onların stirol, metilmetakrilat və qlisidilmetakrilatla birgəpolimerləşmə reaksiyalarında fəallığına təsir edir. Belə ki, tsiklopropan halqasına 2-vəziyyətində elektrodonor qrupların daxil edilməsi bu təsirin azalmasına, elektronoakseptor qruplar isə artmasına səbəb olur.

Aşkar edilmişdir ki, sintez edilmiş birgəpolimerlər yüksək optiki şəffaf-

lıq göstəricilərinə və müxtəlif təbiətli şüaların təsiri ilə tikilmə qabiliyyətinə, yəni fəthəssaslıq xassələrinə malikdirlər. Göstərilmişdir ki, makromolekulyar zəncirdə tsiklopropil fraqmentlərinin və daxili ikiqat rabitələrin mol miqdarını tənzimləməklə fəthəssaslıq göstəriciləri yaxın olan, lakin elastiklik və adgeziya xassələri nəzərə çarpacaq dərəcədə fərqlənən birgəpolimerlərin sintez edilməsi mümkündür.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Funksionaləvəzli tsiklopropilstirollar əsasında mikroelektronika və optoelektronika sənayeləri üçün böyük əhəmiyyət kəsb edən, işıq şüalarının təsirinə həssas, optiki şəffaf, yüksək adgeziya, elastiklik, möhkəmlik və s. xassələr göstərən yeni polifunksional reaksiyaqabil homo - və birgəpolimerlərin səmərəli sintez üsulları işlənilib hazırlanmışdır.

Sintez edilmiş homo - və birgəpolimerlərin litoqrafik göstəriciləri onların yüksək keyfiyyətli polimer fotorezist kimi mikroelektronikada istifadə edilməsinə imkan verir.

İşlənilib hazırlanmış neqativ xarakterli polimer rezistlər inteqral mikrosxemlərin hazırlanması texnologiyasında və elektronolitoqrafik proseslərdə tətbiq edilə bilər.

Dissertasiya işinin quruluşu. Dissertasiya işi 169 kompüter səhifəsindən ibarətdir. Buraya giriş, 4 fəsil, nəticələr, 166 adda istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı, 37 şəkil və 17 cədvəl də daxildir.

Giriş hissədə tədqiqat işinin aktuallığı, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və s. göstərilmişdir. **Birinci fəsildə** stirol tərkibli polifunksional polimerlərin alınması, neqativ tip rezistlərin və sinnamat tərkibli işıqəssas polimer materialların alınma üsulları, quruluş xüsusiyyətləri və xassələri barədə elmi və patent məlumatlarının təhlili verilmişdir. **İkinci fəsildə** istifadə olunan ilkin maddələrin fiziki-kimyəvi göstəriciləri və aparılmış təcrübə işlərin metodikası şərh edilmişdir. **Üçüncü fəsildə** tsiklopropan tərkibli polifunksional monomerlərin sintezi, onların radikal homopolimerləşmə reaksiyalarının, bu reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqlarının və məhsullarının tərkibinin, quruluşunun və xassələrinin tədqiqindən alınan nəticələr müzakirə edilmişdir. **Dördüncü fəsildə** tsiklopropan tərkibli polifunksional monomerlərin stirol, metilmetakrilat və qlisidilmetakrilat ilə binar radikal birgəpolimerləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının, məhsullarının tərkibinin, quruluşunun və xassələrinin tədqiqi öz əksini tapmışdır.

Nəşr olunmuş əsərlər və işin aprobeasiyası. Dissertasiya işinin materiallarına aid 21 elmi iş (11 məqalə, 10 konfrans materialları və məruzə tezisi) nəşr olunmuşdur. Əldə olunmuş nəticələrin bəzi məqamları SDU-nun 50 illik yubileyinə həsr olunmuş «Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri» II Respublika elmi konfransı (Sumqayıt 2012), Akade-

mik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı (Sumqayıt 2013), Gənc alim və mütəxəssislərin I Beynəlxalq konfransı (Bakı 2014), Professor A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Üzvi reagentlər analitik kimyada" II Respublika konfransının materialları (Bakı 2014), 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies.Sarayev (27October-1November.2015), Всероссийская научно-техническая конференция с участием молодых учёных: «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург 2015), Международная научно-техническая конференция:«Полимерные композиты трибология» Поликомтриб-2015 (Гомель-Беларусь 2015), Monomerlər və Polimerlər kimyasının müasir problemləri. III Respublika konfransı (Sumqayıt 2015), Polimer Materialları İnstitutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş «Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar» Respublika elmi konfransının materialları (Sumqayıt 2016).

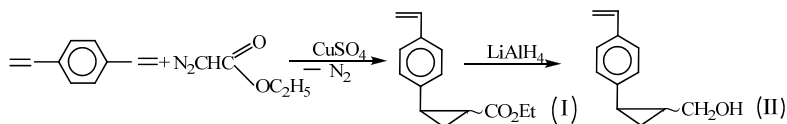
İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Tsiklopropan tərkibli monomerlərin sintezi, radikal homopolimerləşməsi reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının və məhsullarının tədqiqi

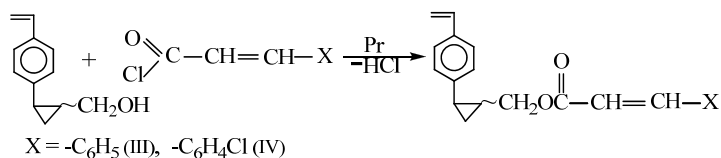
Tsiklopropan tərkibli monomerlər yeni sinif birləşmələr olduğundan aparılan bütün proseslərin ümumi və kinetik qanunauyğunluqlarının daha ətraflı və dolğun şəkildə öyrənilməsi, eyni zamanda bu birləşmələrin quruluş xüsusiyyətlərini nəzərə almaqla müəyyən tədqiqatların yerinə yetirilməsi zərurəti meydana çıxır. Məqsədyönlü sintez edilmiş funksionaləvəzli tsiklopropilstirolların quruluşu ilə onların polimerləşməsi fəallığı arasındakı asılılığı müəyyən etmək, eyni zamanda funksionallaşdırılmış polistirolların müvafiq tərkibli polifunksional monomerlər əsasında sintezi həm nəzəri, həm də praktiki baxımdan maraqlıdır. Belə seçim tsiklopropan halqası və halqada olan funksional qrupların ($-\text{CO}_2\text{Et}$, CH_2OH , $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ və $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) polimerləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarına və alınan polimerin tərkibinə, quruluşuna və xassələrinə təsirinin müəyyən edilməsi, həmçinin tələb olunan xassələrə malik, tənzim edilə bilən tərkibli polimerlərin səmərəli alınma üsullarının işlənilib hazırlanması ilə əlaqədardır. Məqsədli tədqiqat işində məhz monomerlərin qabaqcadan seçim edilməsi və onların əsasında tsiklopropan tərkibli polimerlərdə fəotəssaslılığı artırmaq və digər lazımi xassələrini, o cümlədən litoqrafik və adgeziya xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədi nəzərdə tutulurdu.

***para*-(2-Etoksikarbonil, hidroksimetil) və tsinnamatəvəzli tsiklopropilstirolların sintezi.** İlk növbədə müxtəlif əvəzli tsiklopropilstirolların yeni nümayəndələrinin sintez metodlarının işlənilib hazırlanması mühüm şərt olaraq qarşıda qoyulmuşdur. Para-(2-əvəzli) tsiklopropilstirol monomerlərinin sintez edilməsi üçün 1,4-divinilbenzolun susuz CuSO₄ katalizatorunun iştirakı ilə, 323 K temperaturunda, 4 saat müddətində reaksiyası aparılmış və 95% çıxımla *para*-(2-etoksikarbonil) tsiklopropilstirol (EKTPS) alınmışdır. Daha sonra sintez edilmiş EKTPS susuz sadə efir mühitində LiAlH₄ vasitəsi ilə otaq temperaturunda, 3 saat müddətində reduksiya yolu ilə 85% çıxımla *para*-(2-oksimetil) tsiklopropilstirol (HMTPS) birləşməsi alınır.

Reaksiyanın gedişi aşağıdakı sxem üzrə reallaşır:



para - (2-Vinilfenil) tsiklopropilmetiltsinnamatın (FTPS), *para* - (2-vinilfenil) tsiklopropilxlortsinnamatın (FTPXS) sintezi isə aşağıdakı reaksiya sxemi üzrə baş verir:



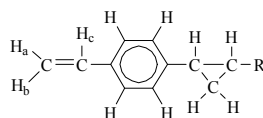
Reaksiya nəticəsində yüksək çıxımla (96%) FTPS, FTPXS monomerləri sintez edilmişdir.

QMX və spektral analizlərin nəticələrindən aydın oldu ki, alınmış bu maddələr iki həndəsi izomerin (*trans*- və *sis*-) cəmindən ibarətdir və bu həndəsi izomerlərin nisbəti *trans* : *sis* = 70 : 30 kimidir.

Sintez edilmiş EKTPS, HMTPS, FTPS və FTPXS monomerlərinin PMR spektrləri çəkilmişdir. Bu spektrlərdə həm vinil qrupuna ($\delta=5.15\div5.68$ m.h.), həm də tsiklopropan halqasına ($\delta=0.7\div1.60$ m.h.) xas olan protonların rezonans siqnalları qeydə alınmışdır (cəđ.1).

Cədvəl 1.

Ümumi quruluş formulu aşağıdakı kimi olan tsiklopropilstiroləvəzli monomerlərin PMR-spektri



Əvəz edi- cilər	Qrup protonlarının kimyəvi sürüşməsi (δ, m.h.)								
R	Vinil qruppasındakı ikiqat rabitələr					–OH	OCH ₂ –	CH ₃ – C–	Tsinnamat fragmentin- dəki ikiqat rabitə
	H _a	H _b	H _c						–CH=CH–
I	5.25 (d.d.)	5.65 (d.d.)	6.65 (d.d.)	7.05* (m.)	0.8-1.65 (m.)	–	4.00* (kv.)	1.2* (tr.)	–
II	5.20 (d.d.)	5.69 (d.d.)	6.68 (d.d.)	7.10* (m.)	0.70-1.68 (m.)	–	3.60 (m.)	–	6.4-7.4 (m.h.)
III	5.19 (d.d.)	5.70 (d.d.)	6.67 (d.d.)	7.10* (m.)	0.69-1.68 (m.)	–	3.62 (m.)		6.4-7.4 (m.h.)
IV	5.14 (d.d.)	5.66 (d.d.)	6.65 (d.d.)	7.0* (m.)	0.70-1.60 (m.)	3.60** (s)	3.60 (m.)	–	–
V	5.12 (d.d.)	5.63 (d.d.)	6.63 (d.d.)	6.90* (m.)	–	–	–	–	–

R = EKTPS (I), FTPS (II), FTPXS (III), HMTPS(IV), Stirol(V).

* Siqnalların mərkəzi göstərilir,

** Məhlulun qatılığından asılı olaraq dəyişir

Monomerlərin İQ - və PMR-spektroskopik, kimyəvi və fiziki-kimyəvi analizlərindən əldə edilən nəticələr bir-biri ilə yaxşı uzlaşırlar və bu birləşmələrin tərkiblərini və quruluşlarını təsdiq edir.

UB-spektrlərdən əldə olunan nəticələr (cədv. 2) onu göstərir ki, elektro-noakseptor təbiətli əvəzləyiciyə malik tsiklopropan tərkibli birləşmələr elektrodonor əvəzləyiciyə malik tsiklopropan tərkibli birləşmələrdən fərqli olaraq daha güclü qoşulmuş əlaqələr sisteminə malik olurlar. UB-spektrlərin təhlilindən alınan nəticələr I-IV birləşmələrinin molekullarında vahid qoşulmuş əlaqələr sisteminin varlığını təsdiq edir və göstərir ki, yaranmış konyuqə olunmuş əlaqələr sisteminə tsiklopropan halqası bu sistemin bir

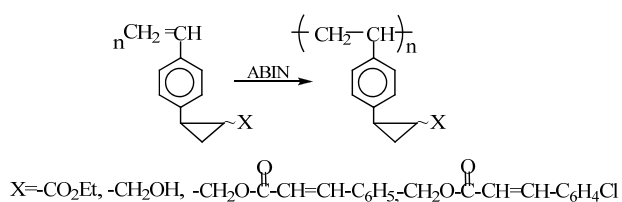
hissəsidir. Təcrübi yolla təsdiq edilən bu konsepsiya aparılan bütün proseslərin qanunauyğunluqları və bu birləşmələrin stereokimyası öyrənilərkən başlıca amillərdən biri kimi nəzərə alınmalıdır.

Cədvəl 2.

Bir sıra model birləşmələrin və *p*-(2-əvəzli)tsiklopropilstirolların UB spektrlərində udma zolaqları

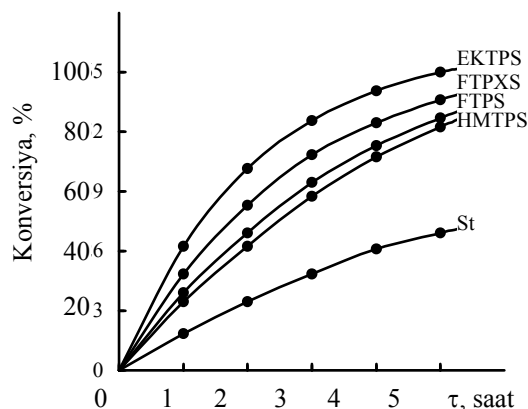
№	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{CH}_2 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$	$\lambda_1, \text{ nm}$ ($\text{lq}\epsilon_1$)	$\lambda_2, \text{ nm}$ ($\text{lq}\epsilon_2$)	$\lambda_3, \text{ nm}$ ($\text{lq}\epsilon_3$)
1	Benzol	184 (4.8)	203 (3.9)	256 (2.4)
2	Tsiklopropilbenzol	193 (4.7)	220 (3.9)	266 (2.6)
3	Stirol	203 (4.4)	247 (4.1)	286 (2.8)
4	<i>para</i> -Tsiklopropilbenzol	275 (4.6)	285 (4.0)	290 (2.5)
5	$\text{R}_1-\text{H}, \text{R}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	295 (4.68)	298 (4.08)	-
6	$\text{R}_1-\text{H}, \text{R}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	280 (4.6)	298 (3.95)	292 (2.55)
7	$\text{R}_1-\text{H}, \text{R}_2-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	279 (4.58)	288 (3.84)	296 (2.54)
8	$\text{R}_1-\text{H}, \text{R}_2-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	293 (4.65)	295 (4.84)	298 (2.30)

Sintez edilmiş *para*-(2-funksionaləvəzli) tsiklopropilstirolların radikal homopolimerləşməsi. Sintez edilmiş *para*-(2-funksionaləvəzli) tsiklopropilstirolların ABİN iştirakı ilə polimerləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqları və alınan polimerlərin xassələri tədqiq edilmişdir. Polimerləşmə reaksiyası müəyyən edilmiş optimal şəraitdə aşağıdakı sxem üzrə baş verir:



Sintez edilmiş tsiklopropan tərkibli bu monomerlərin ABİN iştirakı ilə, 333-353 K temperatur intervalında, kütlədə və ya müxtəlif həlledicilərdə (benzol, toluol), azot mühitində 4-5 saat müddətində homopolimerləşmə reaksiyası aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, polimerləşmə prosesi kifayət qədər yüksək sürətlə həyata keçir və 75-90 % çıxımla bir sıra üzvü həlledicilərdə həll olan polimerlər alınır.

EKTPS, HMTPS, FTPS, FTPXS monomerlərinin müqayisəli şəkildə radikal homopolimerləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Belə ki, bu birləşmələrdə tsiklopropan halqasında əvəzolunmuş funksional qruplar müxtəlif təbiətə malikdir və bu qrupların polimerləşmə reaksiyalarında polimerləşmə prosesinin sürətinə, alınmış polimerlərin quruluş xüsusiyyətlərinə, molekulkütlə göstəricilərinə təsirinin öyrənilməsi maraq doğurur. Eyni şəraitdə stiro-lun da polimerləşmə prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi, polimerləşmə reaksiyalarına cəlb edilmiş tsiklopropan tərkibli monomerlərlə müqayisə edilməsi lazım gəlmişdir. Aparılmış nəticələrin təhlili göstərir ki, sintez edilmiş tsiklopropan tərkibli bu monomerlər stirolla müqayisədə radikal polimerləşmə prosesində özlərini daha aktiv monometrlər kimi göstərir (şək.1.).

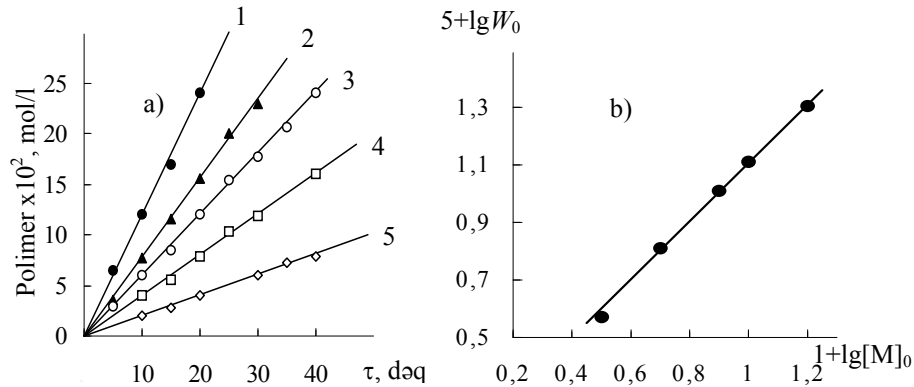


Şək. 1. p-(2-funksionaləvəzli)tsiklopropilstirol monomerlərinin ABİN iştirakı ilə, 343K temperaturda və kütlədə dərin çevrilmə dərəcəsinin vaxtdan asılılığı.

Polimerlərin bəzi nümunələri üçün gel-nüfuzedici xromatoqrafiya metodu ilə molekül kütlə göstəricilərinin qiymətləri təyin edilmişdir. Poli-EKTPS və FTPS üçün bu qiymət göstəriciləri müəyyənləşdirilmişdir: poli-EKTPS üçün $\overline{M}_w = 374000$, $\overline{M}_n = 128000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.92$, poli-FTPS üçün $\overline{M}_w = 352000$, $\overline{M}_n = 121000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.81$, poli-HMTPS üçün $\overline{M}_w = 36000$, $\overline{M}_n = 12000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3.0$ təşkil edir. Bu birləşmələrdə ən aşağı molekül kütlə göstəriciləri HMTPS-dən alınmış homopolimer üçün müşahidə olunur. Bu fakt HMTPS molekullarındakı $-\text{CH}_2\text{OH}-$ qruplarının radikal polimerləşmə zamanı zəncirin ötürülməsində iştirak etməsi ilə izah edilə bilər.

FTPS-in radikal homopolimerləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları. Sintez edilmiş monomerlərin radikal polimerləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiq edilməsi və aparılan reaksiyaların mexanizmi haqqında ətraflı elmi məlumatlar əldə edilməsi zərurəti meydana çıxır.

FTPS monomerinin radikal polimerləşmə reaksiyasının kinetikası ABİN iştirakı ilə benzol məhlulunda öyrənilmişdir. 2 sayılı şəkildə polimerləşmə prosesinin ilkin sürətinin inisiatorun və monomerin qatılığından asılılığı təqdim edilmişdir (şək. 2.).

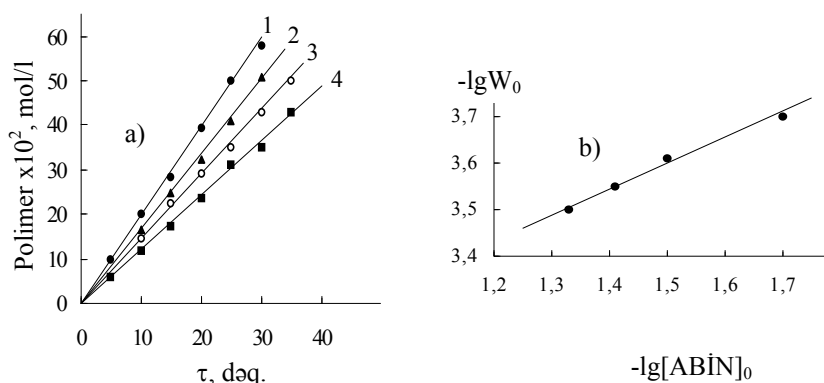


Şək. 2. a) Monomerin müxtəlif qatılıqlarında FTPS monomerinin polimerləşməsinin kinetik ayrılıqları: $T=338\text{ K}$, $[ABİN]_0=0.04\text{ mol/l}$, $[M]_0$, mol/l, 1.5 (1), 1.0 (2), 0.75 (3), 0.50 (4), 0.25 (5) b) FTPS monomerinin polimerləşmə prosesinin başlanğıc sürətinin monomerin ilkin qatılığından loqarifmik asılılığı $T=338\text{ K}$, $[ABİN]_0=0.04\text{ mol/l}$

Müəyyən edilmişdir ki, FTPS-in qatılığı 0.25 mol/l-dən 1.5 mol/l-ə qədər artdıqda və $T=338\text{ K}$, inisiatorun qatılığı isə 0.04 mol/l təşkil etdikdə polimerləşmə prosesinin sürəti ~ 5.8 dəfə artır. Monomerə görə polimerləşmə prosesinin tərtibi vahidə bərabərdir (şək.2.b).

Homopolimerləşmə prosesinin başlanğıc sürəti (343 K-də və monomerin qatılığı 1,0 mol/l təşkil etdikdə) inisiatorun qatılığının 0,02 mol/l-dən 0,05 mol/l-ə qədər artması ilə $1.99 \cdot 10^{-4}$ -dən $3.16 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l} \cdot \text{s}$ qədər artması müşahidə olunur (şək. 3.).

Polimerləşmə reaksiyası induksiya müddəti olmadan, 333-353 K temperaturunda nəzərə çarpan sürətlə gedir. Temperaturun artırılması polimerləşmə prosesinin başlanğıc sürətinin yüksəlməsinə səbəb olur. Belə ki, 328, 333, 338 və 343 K-də polimerləşmənin başlanğıc sürətinin qiymətləri $0.45 \cdot 10^{-4}$, $0.82 \cdot 10^{-4}$, $1.32 \cdot 10^{-4}$ və $2.82 \cdot 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ təşkil edir.



Şək. 3. a) İnisiatorun müxtəlif qatılıqlarında FTPS monomerinin polimerləşməsinin kinetik ayrılırları: ABİN [M]₀=1.0 mol/l, T=343K, [ABİN], mol/l: 0.05 (1), 0.04 (2), 0.03 (3), 0.02 (4); b) FTPS monomerinin polimerləşmə prosesinin başlanğıc sürətinin inisiatorun ilkin qatılığından laqarifmik asılılığı T=343 K, [M]₀=1 mol/l

Reaksiyanın inisiatora görə tərtibi lgW₀-dan lg[ABİN] asılılığına əsasən təyin edilmişdir və 0,5-ə bərabərdir. Arrenius tənliyinə əsasən -lg_k-f(1/T) asılılığından qrafik yolla təyin edilmiş aktivləşmə enerjisinin qiyməti 75,3 kC/mol təşkil edir. Beləliklə FTPS-in benzolda ABİN iştirakı ilə polimerləşməsi aşağıdakı kinetik tənlik ilə ifadə olunur:

$$W = k [\text{FTPS}] \cdot [\text{ABİN}]^{0.5}$$

Sintez edilmiş polimerlərin makromolekulyar zəncirinin yan hissəsində işıqəhəssas funksional qrupların varlığı imkan yaradır ki, həmin polimerdən yüksək litoqrafik, fiziki-mexaniki, teplofiziki və s. xassələrə malik rezist materialların alınmasında istifadə olunsun. Belə ki, fotorezistlərin alınmasında istifadə olunan fətoəhəssas polimerlərin yaxşı örtük əmələ gətirməsi, hazırlanmış örtüyün çatlamaması, onun az mikrodeffektliyə malik olması, adgeziya xassəsinin yüksək olması tələb olunur.

Sintez edilmiş polimerlərin makromolekulunda >C=C< və digər xromofor fraqmentlər, yəni karbonil qrupu və xlor atomu kimi işıqəhəssas funksional fraqmentləri özündə saxlayır. Odur ki, bu polimerlər ultrabənövşəyi şüaların təsirindən çox asanlıqla strukturlaşaraq həll olmayan formaya keçir. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş polimerlər yüksək işıqəhəssaslığa malikdir və onların digər litoqrafik xassələri də lazım olan tələbləri ödəyir (cədv.3.).

Cədvəl 3.

Poli-FTPS-in bəzi litoqrafik xassələri

Polimerin benzolda qatılığı, %	Mikrodeffektlik, def. · sm ⁻²	Örtüyün qalınlığı, mkm	Ekspozisiya müddəti, san.	Fotohəssaslıq, sm ² /C
2.0	0.20	0.15	20	54.8
5.0	0.20	0.15	20	55.5
7.0	0.20	0.15	20	55.0
10.0	0.25	0.20	20	51.7

Bu polimerdən optiki şəffaf materiallar da almaq mümkündür. Tsiklopropan tərkibli bu polimerlərin əsasında alınan optiki şəffaf materiallar optiki şəffaflığa, yüksək şüasındırma (1.5860-1.5895-ə yaxındır) və əlverişli dispersiya əmsalına malikdir. Onlar mövcud oxşar polimerlərə nisbətən zərbəyə qarşı daha davamlıdır. Nəticədə sintez edilmiş polimerdən hazırlanan optiki materiallar kövrək deyil və sındıqda asanlıqla çiliklənmirlər. Bu polimerlər aşağı temperaturlarda öz fiziki-mexaniki və optiki xassələrini saxlayır (cədv. 4.).

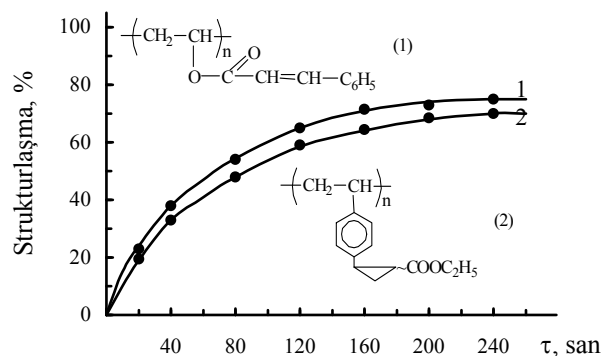
Cədvəl 4.

Poli-FTPS-in bəzi fiziki-mexaniki və teplofiziki göstəriciləri

Göstəricinin adı	FTPS	FTPXS	Polistirol
Vika üzrə istiyədavamlılıq, °C	128	132	103
Brinel üzrə bərklik, kq/mm ²	22.5	–	14
Xüsusi zərbə özlülüüyü, kq/mm ²	20.0	19.2	18
Dartılmada möhkəmlik həddi, MPa	45.2	44.5	39.0
Metala adgeziyası, MPa	4.50	4.80	–
Sındırma əmsalı	1.5860	1.5920	1.5890
24 saatda su udulması, %	0.06	–	0.1

FTPS-dan alınmış polimerdən hazırlanmış örtükdə fototikilmə prosesi çox sürətlə reallaşır və 3-4 dəqiqədə ~93%-lə başa çatır. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş bu polimerlər əsasında alınmış örtüklər elastikdir, istismar müddəti uzundur, örtük uzun müddət qaldıqda çat və qırışlar əmələ gətirmirlər və onların mikrodeffektliyi azdır. Bu reaksiyayaqabil fraqmentlərin hansının daha sürətli strukturlaşmaya məruz qalması maraq doğururdu.

Aşkar edilmişdir ki, tsinnamat fraqmentindəki ikiqat rabitənin $>C=C<$ (1635 sm⁻¹) udulma zolağının intensivliyinin tədricən itməsi tsiklopropan həlqəsinin (1030-1035 sm⁻¹) udulma zolağının intensivliyinin itməsinə nisbətən daha sürətli baş verir. Hər iki polimeri eyni şəraitdə UB-şüalarla ayrı-ayrılıqda şüalandıraraq tsinnamat fraqmentində olan ikiqat rabitənin və tsiklopropanın tikilmə sürəti öyrənilmişdir. Alınan nəticələr şəkl. 4.-də göstərilmişdir.



Şək. 4. Nazik örtükdə makromolekulanın tikilmə sürəti.

Şəkildən görünür ki, sinnamat fraqmentindəki ikiqat rabitənin tikilmə sürəti, tsiklopropanın tikilmə sürətindən az da olsa fərqli və daha sürətlidir.

Tsiklopropan tərkibli monomerlərin stirol, metilmetakrilat və qlisidilmetakrilat ilə birgəpolimerləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının və məhsullarının tədqiqi.

Sintez edilmiş FTPS və FTPXS monomerlərinin yeni olduğunu nəzərə alıb, məqsədyönlü şəkildə seçim etməklə onların stirol və metilmetakrilatla radikal birgəpolimerləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Standart monomerlər kimi stirol və MMA götürülmüş, birgəpolimerləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqları və alınan polifunksional birgəpolimerlərin tərkibi, quruluşu və xassələri müəyyən edilmiş, həmçinin tələb olunan xassələr göstərən, tənzim edilə bilən tərkibli birgəpolimerlərin səmərəli alınma üsullarının işlənib hazırlanmışdır.

FTPS və FTPXS-in stirol və metilmetakrilatla birgəpolimerləşməsi. Sintez edilmiş FTPS və FTPXS monomerlərinin stirol (St) və metilmetakrilatla (MMA) birgəpolimerləşmə reaksiyaları inert atmosfer mühitində, ABİN (inisiator kimi) iştirakı ilə, həlledici olaraq benzol məhlulunda, 328-348K temperatur intervalında, birgəmonomerlərin müxtəlif çevrilmə dərinliyində həyata keçirilmişdir. Sintez edilmiş birgəpolimerlərin tərkibi və quruluşu element, kimyəvi və spektral analiz metodlarından istifadə etməklə tədqiq olunmuşdur.

Birgəmonomerlərin miqdarını müxtəlif mol nisbətlərində və temperaturu geniş intervalda dəyişdirməklə, onların aşağı çevrilmə dərinliyində (10-12%) birgəpolimerləşmə reaksiyaları həyata keçirilmiş və birgəpolimerlərin tərkibləri (m_1 və m_2 tipli manqaların miqdarı) tapılmışdır (cəđ.5.).

Cədvəl 5.

FTPS+St və FTPXS+St sistemlərinin birgəpolimerləşmə reaksiyalarının aparılma şəraitləri və alınmış birgəpolimerlərin tərkibləri ($T=343\text{ K}$, həya-canlandırıcı ABIN, həlledici-benzol)

İlkin qarışıqda monomerlərin miqdarı (mol%)		İkiqat rabitənin miqdarı (%)	Birgəpolimerin tərkibi (mol%)		Birgəpolimerləşmə sabitləri					Mikroquruluş		
M ₁	M ₂		m ₁	m ₂	r ₁	r ₂	Q	e	r ₁ ·r ₂	L _{M1}	L _{M2}	R
FTPS+St												
10.0	90.0	6.1	15.61	84.39	1.05 ±0.03	0.54 ±0.02	3.1 ±0.01	-1.5 ±0.02	0.56	1.12	6.04	28
25.0	75.0	13.12	33.47	66.53						1.35	2.68	50
50.0	50.0	22.3	57.08	42.92						2.08	1.56	55
75.0	25.0	30.62	78.12	21.88						4.24	1.18	37
90	10.0	35.6	91.0	9.0						10.72	1.06	17
FTPXS+St												
10.0	90.0	6.1	15.60	84.40	1.08	0.56	3.1	-1.5	0.60	1.14	6.08	30
25.0	75.0	13.12	33.52	66.48						1.38	2.70	54
50.0	50.0	22.3	57.18	42.82						2.10	1.59	58
75.0	25.0	30.62	78.12	21.88						4.29	1.20	39
90	10.0	35.6	91.10	8.9						10.75	1.11	19

L_{M1} və L_{M2} – uyğun olaraq m_1 və ya m_2 məqarlarından təşkil olunmuş mikroblokların orta uzunluqları, R – Xarvud sabitidir

Bu halda göstərilən bütün sistemlərdə birgəpolimerlərin tərkibində olan ikiqat rabitənin, həmçinin FTPXS+St və FTPXS+MMA sistemləri üçün xlorun miqdarının təyininədən alınmış nəticələrdən istifadə olunmuşdur. Fayneman-Ross üsulu ilə birgəpolimerləşmə sabitlərinin qiymətləri, Alfrey-Praysın Q -e sxemi üzrə monomerlərin aktivliyi və polyarlığı hesablanmışdır. 5 sayılı cədvəldən aydın görünür ki, birgəpolimerlərin tərkibləri ilkin monomer qarışığının molyar tərkibindən fərqli şəkildə asılıdır.

Aşkar edilmişdir ki, FTPS və FTPXS monomerlərinin stiro və MMA ilə birgəpolimerləşməsi zamanı statistik quruluşa malik birgəpolimerlər əmələ gəlir. Birgəpolimerləşmənin sürət sabitlərinin və Q -e parametrlərinin qiymətlərindən görünür ki, bütün hallarda tsiklopropan tərkibli monomerlər stiro ilə nisbətən daha aktivdir.

Alınan birgəpolimerlərin turbidimetrik titrlənməsi həyata keçirilərək bu polimerləşmə reaksiyalarda praktiki olaraq yalnız birgəpolimerlərin əmələ gəlməsi sübuta yetirilmişdir. FTPS+Stiro və FTPXS+Stiro, FTPS+MMA və FTPXS+MMA əsasında sintez edilmiş birgəpolimerlərin quruluşları İQ- və PMR- spektr, tərkibləri isə element analizi vasitəsilə təsdiqlənmişdir.

Tsiklopropan tərkibli bu polimerlər polistirol plastiklərindən daha möhkəmdir və onların zərbəyə qarşı davamlılığı, plastikliyi, xüsusilə də adgeziya möhkəmliyi polistirola nisbətən daha yüksəkdir (cədv. 6).

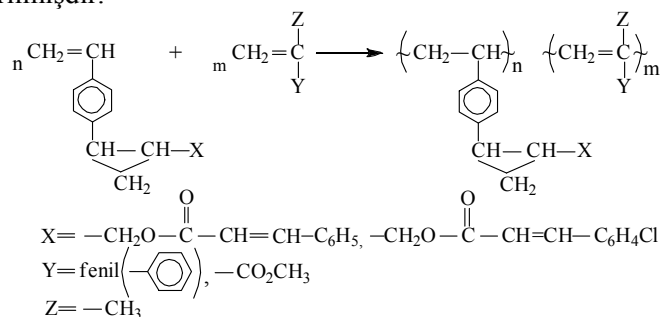
Cədvəl 6

Sintez edilmiş FTPS+stirol, FTPXS+stirol və FTPS+MMA, FTPXS+MMA birgəpolimerlərinin və uyğun homopolimerlərinin bəzi fiziki-mexaniki, teplofiziki göstəriciləri.

Xassələr	Polimerlər (aşağıdakı monomerlər əsasında)							
	FTPS + St	FTPXS + St	FTPS + MMA	FTPXS + MMA	Poli FTPS	Poli FTPXS	Poli St	Poli MMA
İşıqsındırma əmsali, n_d	1.5800	1.5870	1.5740	1.5785	1.5810	1.5920	1.59	1.4147
Vikaya görə istili-yədavamlılıq, C°	130	138	128	136	128	132	103	115
Brinellə görə bərklik, kq/mm ²	22.1	22.8	20.5	21.0	21.5	22.8	14	13
Dartılmada möhkəmlik həddi, MPa	40.2	46.7	51.5	52.6	45.2	44.5	39.0	60.0
Adgeziya möhkəmliyi, MPa	5.0	5.2	6.04	7.2	6.85	7.0	–	–
Su udma, % 24 saat	0.1	0.12	0.25	0.25	0.12	0.1	0.1	0.3

Qeyd: Birgəpolimerlər monomerlərin $M_1:M_2=30:70$ (mol %) nisbətində olan monomer qarışığından alınmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, stirol və MMA ilə birgəpolimerləşmə reaksiyalarında FTPS və FTPXS monomerlərinin fəallığı çox yaxındır. İlk monomerlərin qarışıqlarını müxtəlif nisbətlərdə götürməklə fərqli tip manqaların müxtəlif düzülüşünə malik birgəpolimerlərin sintez edilməsinin mümkünüyü göstərilmişdir.

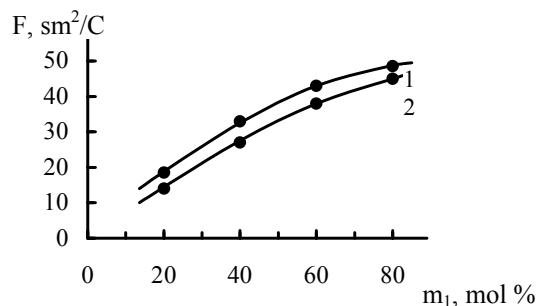


FTPS və FTPXS-in stirol və metilmetakrilatla birgəpolimerləşməsindən alınmış birgəpolimerlərinin fotohəssaslığının tədqiqi. Sintez edilmiş birgəpolimerlərin quruluşundan aydın görünür ki, onlar makromolekulyar zəncirin yan hissəsində işıqəhəssas reaksiyayaqabil funksional qruplar saxlayır, yəni sintez edilmiş birgəpolimerlərdən rezist materialların alınmasında istifadə edilə bilər.

Fotokimyəvi metodla makromolekulun strukturlaşma prosesinin mexanizmini İQ-spektroskopiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə sintez edilmiş birgəpolimerlərdən müxtəlif mənqə tərkibinə malik örtük nümunələr hazırlanmış və UB-şüalandırılmanın müxtəlif mərhələlərində onların İQ-spektrləri çəkilərək müqayisəli şəkildə araşdırılmışdır. İQ-spektrlərin araşdırılması nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, birgəpolimer makromolekullarında karbonil qrupunun, tsiklopropan halqasının və tsinamat fraqmentindəki $>C=C<$ qruplarının udulma zolaqlarının intensivliklərində dəyişiklik aydın şəkildə müşahidə olunur. Belə ki, əsasən 1720, 1030-1035 və 1635 sm^{-1} udulma zolaqlarının intensivliyi tədricən müəyyən zaman fasiləsində azalaraq bir müddətdən sonra praktiki olaraq itir. Buradan aydın olur ki, tikilmə prosesi yalnız göstərilən udulma zolaqlarının intensivliyinin itməsinə aid olan fraqmentlərin hesabına baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, bu udulma zolaqlarının intensivliyinin azalması vaxtdan, işığın intensivliyindən və həmçinin işıq mənbəyi ilə birgəpolimerlərdən hazırlanmış örtük arasındakı məsafədən çox asılıdır. Sintez edilmiş tsiklopropan tərkibli birgəpolimerlərin fətohəssaslığının təyin edilməsi üçün hər bir birgəpolimerdən müxtəlif qatılıqlı məhlullar hazırlanmış və bunların əsasında lazımi qalınlıqda örtüklər alınmışdır. Bu örtüklər UB-şüalar vasitəsi ilə DRT-220 lampası ilə şüalandırılmışdır. Şüalanma 20-23°C temperaturunda, şüa mərkəzi ilə örtük arasındakı məsafə optimal olaraq 10 sm olmaqla seçilmişdir.

Aşkar edilmişdir ki, strukturlaşma prosesi $\text{FTPXS-so-MMA} > \text{FTPXS-so-St} > \text{FTPS-so-MMA} > \text{FTPS-so-St}$ sırasından alınan polimerlərin ardıcılığı şəklindədir. Bu fakt onu göstərir ki, FTPXS ilə MMA-dan alınan birgəpolimerlərin makromolekullarında əlavə fətohəssas fraqmentlər mövcuddur. Belə ki, onlar UB-şüalarına qarşı MMA və xlor atomunun hesabına daha yüksək həssaslıq göstərir və tikilmə prosesini sürətləndirir.

Tsiklopropan tərkibli bu birgəpolimerlərin fətohəssaslığının birgəpolimerlərin makromolekulunun tərkibindən asılılığı öyrənilmişdir. (şəkl. 5).



Şəkl. 5. FTPXS-so-St (1) və FTPS-so-St (2) birgəpolimerlərinin fətohəssaslığının birgəpolimerin tərkibindən asılılığı.

Aşkar edilmişdir ki, birgəpolimerlərin fətohəssaslığı onun tərkibindən asılıdır. Makromolekul zəncirində FTPS və FTPXS-in miqdarı artdıqca onların

fotohəssaslıqları da yüksəlir. Bu fakt onu göstərir ki, makromolekulda fotohəssaslığı yaranan əsasən FTPS və FTPXS məqəllərdir. Alınmış nəticələrin təhlilini ümumiləşdirərək belə yekun nəticəyə gəlmək olar ki, sintez edilmiş bu fotohəssas birləşmələrdən mikroelektronika üçün rezist material kimi istifadə etmək mümkündür. Müəyyən olunmuşdur ki, yüksək fotohəssaslıqla yanaşı onların digər litoqrafik xassələri də lazım olan tələbləri ödəyir.

FTPS və FTPXS-in qlisidilmetakrilatla birləşmə prosesi-nin tədqiqi və sintez edilmiş birləşmələrin xassələrinin öyrənilməsi. FTPS və FTPXS monomerləri ilə qlisidilmetakrilatın (QMA) birləşməsinin qanunauyğunluqlarının və məhsullarının tədqiqi həm birləşmələrin öz xassələrinə, həm də onlardan hazırlanmış materialların istismar göstəricilərinə (xüsusən fotohəssaslıq qabiliyyətinə) görə fərqlənən birləşmələrin alınması məqsədi ilə həyata keçirilmişdir.

FTPS və FTPXS monomerlərinin qlisidilmetakrilatla (QMA) birləşmə prosesi inert atmosferdə, ABİN-nin iştirakı ilə, benzol məhlulunda və 343K temperaturda çevrilmənin müxtəlif dərinliklərinə qədər aparılmışdır.

Birləşmələrin tərkibi makromolekulda ikiqat rabitənin və epoksid ədədinin təyininə alınmış nəticələrin əsasında müəyyən edilmiş və Fayneman-Ross üsulu ilə monomerlərin birləşmə sabitlərinin qiymətləri (r_1 və r_2) tapılmış, Alfrey-Praysın Q-e sxemi ilə isə onların aktivliyi və polyarlığı hesablanmışdır (cədv. 7).

Cədvəl 7.

FTPS+QMA və FTPXS+QMA sistemlərinin ABİN iştirakı ilə birləşmə reaksiyalarının aparılma şəraitləri və alınan birləşmələrin tərkibi (həlləddici – benzol, $T=343$ K, inisiatorun miqdarı 0.1%, çevirmə dərəcəsi 8-10%)

İlkin qarışıqda monomerlərin miqdarı, mol %		B.Ə.,	Birlgəpolimerin tərkibi, mol %		Birlgəpolimer-ləşmə sabitləri		Birlgəpolimerin mikroquruluşu		
M ₁	M ₂		m ₁	m ₂	r ₁	r ₂	L _{M1}	L _{M2}	R
FTPS – QMA									
10	90	7.7	18.7	81.3	1.07 ±0.03	0.42 ±0.02	1.11	4.78	34
25	75	15.0	37.11	62.89			1.35	2.26	55
50	50	23.5	59.19	40.81			2.07	1.42	57
75	25	31.1	78.7	21.3			4.21	1.13	37
90	10	36.0	91.04	8.96			10.63	1.04	17
FTPXS – QMA									
10	90	8.0	20	80	1.06	0.38	1.11	4.42	36
25	75	16.0	38.66	61.34			1.35	2.14	57
50	50	24.2	59.84	40.16			2.06	2.38	58
75	25	33.0	76.68	21.32			4.18	1.12	37
90	10	38.0	91	9			10.54	1.04	17

$$Q_1 = 1.82, e_1 = -0.79; Q_2 = 0.85, e_2 = 0.1$$

Birgəpolimerləşmə sabitlərinin tapılmış qiymətləri ($r_1 > r_2$) göstərir ki, müəyyənləşdirilmiş optimal şəraitdə radikal birgəpolimerləşmədə monomerlər QMA-ta nisbətən özlərini daha aktiv monomer kimi göstərilir. Bu fərq çox güman ki, monomer molekullarındakı polyarlığın və qoşulma dərəcəsinin müxtəlif olmasına görə yaranır.

Sintez edilmiş birgəpolimerlərin quruluşları İQ- və PMR- spektrləri vasitəsilə təsdiqlənmişdir. Aşkar edilmişdir ki, birgəpolimerləşmə yalnız vinil qruplarının ikiqat rabitəsinin açılması hesabına reallaşır.

FTPS və FTPXS-in qlisidilmetakrilatla birgəpolimerlərinin foto-kimyəvi reaksiyalarının tədqiqi. Bu məqsədlə FTPS və FTPXS monomerlərinin QMA-la birgəpolimerləri istifadə olunmuşdur. Makromolekulda olan ikiqat rabitə, tsiklopropan, epoksid həlqələri, xlor atomu, o cümlədən karbonil qrupları işğahəssaslıq xassəsini və digər litoqrafik xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırılması müəyyənləşdirilmişdir. Sintez edilmiş bu yeni tsiklopropan tərkibli birgəpolimerlər əsasında hazırlanmış örtük nümunələrinin çat vermədən deformasiyaya uğraması onların elastiklik xassəsinin yüksək olması ilə bağlıdır.

Müəyyən edilmişdir ki, şüalanmanın müxtəlif mərhələlərində polimer nümunələrinin İQ-spektrlərini ilkin spektrlə müqayisə etdikdə spektrin udulma nəhiyələrində, onların intensivliyində gözə çarpacaq dərəcədə azalma müşahidə olunur. Aydınlaşdırılmışdır ki, spektrin udulma zolaqlarına uyğun gələn 1635, 1030-1040, 1210, 1432, 1720 sm^{-1} udulma zolaqlarının intensivliyi əvvəlcə sürətli, daha sonra tədricən azalır və 3 dəqiqədən sonra isə praktiki olaraq udulma zolaqlarına uyğun gələn bu intensivliklər yox olur. Bu udulma zolaqları tsinnamatda olan ikiqat rabitəyə, tsiklopropan halqasına, epoksid fraqmentinə və karbonil qrupuna aiddir.

Beləliklə, sintez edilmiş tsiklopropan, sinnamat və epoksid fraqmentinə malik olan yeni polimerlər yüksək fotohəssaslıq və optiki şəffaflıq xassələrilə yanaşı məqsədyönlü tənzimləmə bilən müxtəlif xassəli, o cümlədən adgeziya və elastiklik xassələrinə malik polimerlərin alınmasının mümkünü və onun elmi əsasları işlənilib hazırlanmışdır. Tsiklopropan tərkibli bu yeni polimerlər yüksək keyfiyyətli və müasir tələbata uyğun xüsusi xassələr kompleksinə malik neqativ tipli fotorezistlərin, optiki şəffaf polimer materialların işlənilib hazırlanmasında, yəni mikroelektronikada və optikada istifadə edilə bilər.

NƏTİCƏLƏR

1. Stirolun aromatik həlqəsinin *para* vəziyyətində və tsiklopropan halqasının 2-vəziyyətində müxtəlif əvəzedicilərə malik (etoksikarbonil, hidroksimetil və sinnamat fraqmentləri) *p*-tsiklopropilstirolların sintez metodları işlənib hazırlanmışdır. Aşkar edilmişdir ki, etildiazoasetatın *p*-divinilbenzolla katalizator (CuSO_4) iştirakı ilə reaksiyası nəticəsində əmələ gəlmiş etoksikarbonilkarben elektrofil birləşmə vasitəsilə regioselektiv olaraq *para*-divinilbenzolun vinil qruplarının birinə birləşərək *para*-(2-etoksikarbonil)-tsiklopropilstirol birləşməsinə əmələ gətirir. Sonrakı mərhələlərdə isə müxtəlif kimyəvi çevrilmələr aparılaraq hidroksimetil və sinnamat əvəzli tsiklopropan tərkibli monomerlər sintez edilmişdir. QMX-və spektral (İQ- və PMR-) analizlərinin nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələr 2 həndəsi izomerlərin qarışığından ibarətdir (*trans* : *sis* = 72-69 : 28-31 nisbətindədir).

2. Sintez edilmiş müxtəlifəvəzli bu monomerlərin radikal inisiyatorların iştirakı ilə homopolimerləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqları, alınan homopolimerlərin quruluş xüsusiyyətləri və tərkibləri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, *p*-(2-əvəzli)tsiklopropilstirolların kütlədə və həlledicidə homopolimerləşməsi molekulun vinil qruplarının ikiqat rabitəsinin açılması hesabına reallaşır, nəticədə tsiklopropan həlqəsi əvəzləyicilərlə birlikdə makromolekulanın yan hissəsində toxunulmaz şəkildə qalır və bir sıra üzvi həlledicilərdə həll oluna bilən polimerlər alınır.

3. Aşkar edilmişdir ki, sintez edilmiş monomerlərin homopolimerləşmə reaksiyalarındakı fəallığı əvəzedicilərin təbiəti ilə sıx əlaqədardır. Göstərilmişdir ki, elektroakseptor təbiətli əvəzləyicisi olan monomer homopolimerləşmədə özünü elektrodonor təbiətli əvəzləyicisi olan monomərə nisbətən daha fəal aparır. Müşahidə olunan bu aktivliyin əvəzləyicinin induksiya təsirinin tsiklopropan və benzol həlqələri ilə ötürülməsi sayəsində böyüməkdə olan makrodikalın daha stabil olması ilə əlaqədar olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

4. *Para*-(2-vinilfenil) tsiklopropilmetilsinamat monomerinin polimerləşməsinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş, prosesin aktivləşmə enerjisi və komponentlərə görə tərtibi (inisiyatora görə 0.5, monomərə görə 1.0) müəyyənləşdirilmiş, prosesin vinil monomerlərinin radikal polimerləşməsi qanunauyğunluqlarına tabe olması aşkar edilmişdir.

5. *Para*-(2-əvəzli)tsiklopropilstirolların müxtəlif vinil monomerləri ilə (stirol, metilmetakrilat, qlisidilmetakrilat), ABİN-in iştirakında binar birgəpolimerləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqları tədqiq edilmiş, seçilmiş binar sistemlər üçün birgəpolimerləşmə sabitləri (r_1 və r_2), Q-e parametrləri,

birgəpolimerlər üçün molekul-kütlə göstəriciləri, quruluş xüsusiyyətləri, makromolekulun manqa tərkibi müəyyən edilmişdir. Aydınlaşdırılmışdır ki, müxtəlif təbiətli əvəzləyicilərə malik tsiklopropan tərkibli bu monomerlərin (M_1) bütün hallarda birgəpolimerləşmə reaksiyalarında nisbi aktivlikləri stiro, MMA, QMA monomerlərinin aktivliklərindən böyükdür. Bu aktivliyin tsiklopropan halqasının spesifik quruluşu ilə əlaqədar olması da müəyyən edilmişdir.

6. UB-spektrlərinin köməyi ilə müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş bu birləşmələr vahid qoşulmuş əlaqələr sisteminin əmələgəlmə ehtimalını təsdiq edir və tsiklopropan halqasının bu qoşulmanın bir hissəsi olduğunu göstərir. Spektral (İQ- və PMR-) analizlərinin təhlilindən alınan nəticələrə əsasən *para*-(2-əvəzli) tsiklopropilstirolların istifadə edilən somonomerlərlə birgəpolimerləşməsi homopolimerləşmədə olduğu kimi yalnız vinil qruplarının hesabına reallaşır. Alınmış birgəpolimerlərin molekul-kütlə göstəriciləri gel-xromatoqrafik metodla təyin edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, alınan polimerlər praktiki olaraq birgəpolimerlərdən ibarətdir. Bu zaman somonomerlərin homopolimerlər əmələ gətirmə ehtimalının olmaması da aydınlaşdırılmışdır.

7. Alınmış homo və birgəpolimerlərin xətti quruluşda olması və makromolekulların yan hissəsində müxtəlif reaksiyayaqabil fraqmentlərin varlığı sayəsində bu polimerlərin yüksək fiziki-mexaniki, termodinamik və digər xassələr toplusuna malik olması müəyyən edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, bu homo və birgəpolimerlər çox yaxşı emal prosesinə tabe olurlar, istənilən formada məmulatların alınmasında praktiki olaraq çətinlik yaratmırlar. Polistirola nisbətən tsiklopropan tərkibli bu cür polimerlər yüksək adgeziya, plastiklik və zərbəyə qarşı davamlılıq göstəricilərinə malikdirlər.

8. Göstərilmişdir ki, makromolekulyar zəncirdə işıqəhəssas fraqmentlərin olması onların əsasında fotorezistlərin hazırlanmasını asanlaşdırır və bu polimerlər UB-şüaların təsirindən asanlıqla strukturlaşan neqativ tipli rezist materiallardır. Sonuncular üçün fotoəhəssaslığın və digər litoqrafik göstəricilərin yüksək olması, onların daha az mikrodeffektliyə və yüksək adgeziya xassəsinə malik möhkəm və nazik polimer örtüklərin hazırlanmasında istifadə edilməsi üçün müvafiq şərait müəyyən edilmişdir. Sintez edilmiş tsiklopropan tərkibli polimerlər neqativ tipli rezist material kimi mikroelektronikada integral mikrosxemlərin hazırlanmasında, MMA və stirolla birgəpolimerləri isə optiki şəffaf polimer materiallar kimi optoelektronikada istifadə edilə bilər.

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə əks olunmuşdur:

1. Quliyev K.Q., Əliyeva A.M., Quliyev A.M. Tsiklopropan tərkibli fətohəssas polimerlərin sintezi / Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri. II Respublika elmi konfransının materialları. Sumqayıt: 2012, s.151-152
2. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Гулиев А.М. Синтез и полимеризация (п-винилфенил)циклопропилметилциннамата // Журнал прикладной химии, 2013, Т.86, №1, с. 101-104
3. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Гулиев А.М. Синтез негативного фоточувствительного поли-(п-винилфенил) циклопропилметилциннамата / Akad.A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı. Sumqayıt: 2013, s.70-71
4. Алиева А.М. Синтез и полимеризация функциональнозамещённых циклопропилстиролов / Fundamental və tətbiqi elmlərin (yer, texnika və kimya elmləri) aktual problemlərinin həllində multidissiplinar yanaşmanın rolu. Bakı: 2014, s.400-402
5. Quliyev K.Q., Əliyeva A.M., Quliyev A.M. (p-Vinilfenil)tsiklopropilmetiltinnamatın stirolla birgəpolimerləşməsi // Azərb. kimya. Jurnalı, 2014, №1, s. 23-27
6. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Алиева А.М., Гулиев А.М. Сополимеризация (п-винилфенил)циклопропилметилциннамата со сти-ролом // Журнал прикладной химии, 2014, Т.87, №10, с. 1521-1525
7. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Джафаров Р.В., Гулиев А.М. Синтез и фоточувствительность поли-(п-винилфенил) циклопропилметилпара-нитроциннамата / Professor A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Üzvi reagentlər analitik kimyada" II Respublika konfransının materialları. Bakı: 2014, s.121-122
8. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Гулиев А.М. Синтез и свойства функ-циональнозамещённых полициклопропилстиролов // АМЕА Поли-мер Materialları İnstitutunun Tədqiqatları (Elmi əsərlərin toplusu). Sumqayıt "Bilik" nəşriyyatı-2014. s. 137-145, 208 səhifə
9. Гулиев К.Г., Мамедли С.Б., Алиева А.М., Гулиев А.М. Синтез и кинетическое исследование радикальной полимеризации (п-винил-фенил)циклопропилметилциннамата // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2015, №2, s.40-46
10. Guliyev K.G., Aliyeva A.M., Guliyev A.M., Ponomaryova G.Z., Nurullayeva D.R. Investigation of photosensitivity of copolymer with

- (p-vinylphenyl) cyclopropyl methyl cinnamate // American Journal of Applied Chemistry, 2015, vol.3, No 1, p.21-24
11. Guliyev K.G., Aliyeva A.M., Nurullayeva D.R., Guliyev A.M. Synthesis, radical copolymerization of (p-vinylphenyl)cyclopropyl chlorocinnamate with styrene and photosensitivity of the prepared copolymer. / 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. Sarajevo Bosnia-Herzegovina. 27 October-1 November 2015, volume 11, issue 3, p. 335-338
 12. Guliyev K.G., Aliyeva A.M., Nurullayeva D.R., Guliyev A.M.. Synthesis, radical copolymerization of (p-vinylphenyl) cyclopropyl chlorocinnamate with styrene and photosensitivity of the prepared copolymer. / 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Sarajevo Bosnia-Herzegovina, 27 october-1 november 2015, p.347
 13. Гулиев К.Г. Алиева А.М., Пономарёва Г.З., Гулиев А.М. Сополимеризация (п-винилфенил)циклопропилметилциннамата со стиролом и метилметакрилатом / X Международная научно-практическая конференция: «Современные концепции научных исследований»: Россия, г.Москва, 2015, с.69-72
 14. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Гулиев А.М. Синтез, радикальная полимеризация 2-замещенных циклопропилстиролов и их литографические свойства / Всероссийская научно-техническая конференция с участием молодых учёных: «Инновационные материалы и технологии в дизайне»: Санкт-Петербург, 2015, с. 47-48
 15. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Джафаров Р.В., Искендерова Р.М., А.М.Гулиев. Новые фоточувствительные циклопропан и эпокси-содержащие полимеры / Международная научно-техническая конференция: «Полимерные композиты трибология» (Поликомтриб-2015), г.Гомель, Беларусь: 2015, с.160
 16. Гулиев К.Г., Гараева А.А., Алиева А.М., Пономарёва Г.З., Гулиев А.М. Радикальная сополимеризация 2-гемдихлор-пара-циклопропилстирола с глицидилметакрилатом и свойства полученного сополимера // Журнал прикладной химии, 2015, т.88, №6, с. 952-956
 17. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Гусейнова Ф.И., Гулиев А.М.. Синтез, радикальная сополимеризация (п-винилфенил)циклопропилметилциннаматов с глицидилметакрилатом и светочувствительность полученных сополимеров / Monomerlər və Polimerlər kimyasının müasir problemləri. III Respublika konfransı. Sumqayıt: 2015, s.69-71

18. Guliyev K.G., Mamedli S.B., Aliyeva A.M., Nurullayeva D.R., Guliyev A.M. Copolymerization of p-(2-vinylphenyl)cyclopropylmethyl cinnamate with glycidyl methacrylate // Eur. Chem. Bull., 2016, no 5(3), p. 108-112
19. Гулиев К.Г., Пономарёва Г.З., Алиева А.М., Гусейнова Ф.И., Гусейнова Т.Н. Синтез и свойства сополимера на основе (п-винилфенил) циклопропилхлорциннамата и метилметакрилата / Polimer Materialları İnstitutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş «Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar» Respublika elmi konfransının materialları. Sumqayıt: 2016, s. 29
20. Quliyev K.Q., Əliyeva A.M., Əhmədzadə G.Ə., Qulverdaşvili Ts.D., Quliyev A.M. İşıqəhəssas tsiklopropan tərkibli polimerin sintezi / Polimer Materialları İnstitutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş «Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar» Respublika elmi konfransının materialları. Sumqayıt: 2016, s. 64
21. Гулиев К.Г., Пономарёва Г.З., Алиева А.М., Садыгова А. И., Мамедли С. Б., Гулиев А.М. Синтез и свойства сополимера на основе п-(винилфенил)циклопропилхлорциннамата и метилметакрилата // Журнал прикладной химии, 2017, т.90, №2, с. 27-31

А.М.Алиева
Синтез и полимеризация *para*-(2-винилфенил) циклопропил-
метилциннаматов и исследование фоточувствительности
полученных полимеров

РЕЗЮМЕ

Синтезированы новые *p*-(2-замещённые) циклопропилстиролы и проведена их радикальная бинарная сополимеризация со стиролом, метилметакрилатом (ММА) и глицидилметакрилатом (ГМА), в результате которой получены новые соответствующие циклопропансодержащие полимеры. Определены их составы, константы сополимеризации этих мономерных пар, значения кинетических и активационных параметров реакции, а также рассчитаны параметры микроструктуры синтезированных полимеров. Исследованы фоточувствительные, оптические, физико-механические и др. свойства синтезированных сополимеров. Показано, что в реакциях бинарной радикальной сополимеризации *p*-(2-замещённых) циклопропилстиролов со стиролом, а также с ММА и ГМА процесс реализуется с раскрытием только двойной связи винильных групп, а циклопропановые фрагменты вместе с заместителями остаются незатронутыми и сохраняются в составах сополимеров. Установлено, что введение в состав стирола циклопропановых фрагментов с заместителями увеличивает активность полученных мономеров в процессах радикальной гомо- и сополимеризации по сравнению со стиролом, причем наличие электронодонорных заместителей уменьшает, а электроноакцепторных – усиливает это влияние. Выяснено, что наличие *p*-(2-замещённых) циклопропановых и циннаматных фрагментов в составе сополимеров обеспечивает им высокую чувствительность к воздействию УФ-лучей и путем изменения мольных соотношений этих функциональных групп можно регулировать светочувствительные, физико-механические, адгезионные, эластичные и др. свойства. Литографические показатели синтезированных сополимеров позволяют использовать их в качестве негативных полимерных фоторезистов в технологии изготовления интегральных микросхем в электронолитографических процессах.

Afat Mirza gizi Aliyeva
Synthesis and polymerization of
***para*-(2-vinylphenyl) cyclopropylmethyleinnamates and investigation**
of photosensitivity of the prepared polymers

SUMMARY

The new *p*-(2-substituted) cyclopropyl styrenes have been synthesized and it has been carried out their radical binary copolymerization with styrene, methylmethacrylate (MMA) and glycidylmethacrylate (GMA), as a result of which new corresponding cyclopropane-containing polymers have been prepared. Their compositions, copolymerization constants of these monomer pairs, values of kinetic and activation parameters of the reaction have been determined and the parameters of microstructure of the synthesized copolymers have been also calculated. The photosensitive, optical, physical-mechanical and other properties of the synthesized copolymers have been investigated. It has been shown that in the binary radical copolymerization reactions of *p*-(2-substituted) vinylcyclopropyl styrenes with styrene and also with MMA and GMA the process is realized with opening of only double bond of vinyl groups and the cyclopropane fragments together with substituents remain unaffected and are kept in the compositions of copolymers. It has been established that an introduction of cyclopropane fragments with substituents into composition of styrene increases the activity of the prepared monomers in the processes of radical homo- and copolymerization in comparison with styrene, besides an availability of electron-donor substituents decreases and electron-acceptor substituents – reinforces this influence. It has been elucidated that an availability of *p*-(2-substituted) cyclopropane and cinnamate fragments in the composition of copolymers provides for them high sensitivity to action of UV-beams and by change of molar ratios of these functional groups one can regulate the light-sensitive, physical-mechanical, adhesion, elastic and other properties. The lithographical indices of the synthesized copolymers allow to use them as the negative polymer photo-resists in technology of making of integral micro-schemes and electron-lithographical processes.





POLİQRAFİYA

Çapa imzalanmışdır: 31.07.2017

Kağız formatı 60x84. Ofset çapı 1/16.

Fiziki ç.v.2. Tiraj: 100

Ünvan: Sumqayıt şəh., 13-cü mkr. Niyazi küç.

E-mail: bilik-2008@mail.ru

Tel.: (012) 408 39 51; (018) 656 50 42

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

На правах рукописи

АФЕТ МИРЗА КЫЗЫ АЛИЕВА

**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ПАРА-(2-ВИНИЛФЕНИЛ)ЦИКЛОПРОПИЛМЕТИЛ-
ЦИННАМАТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Специальность: 2304.01 –Химия макромолекул

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора
философии по химическим наукам

Сумгайыт–2017