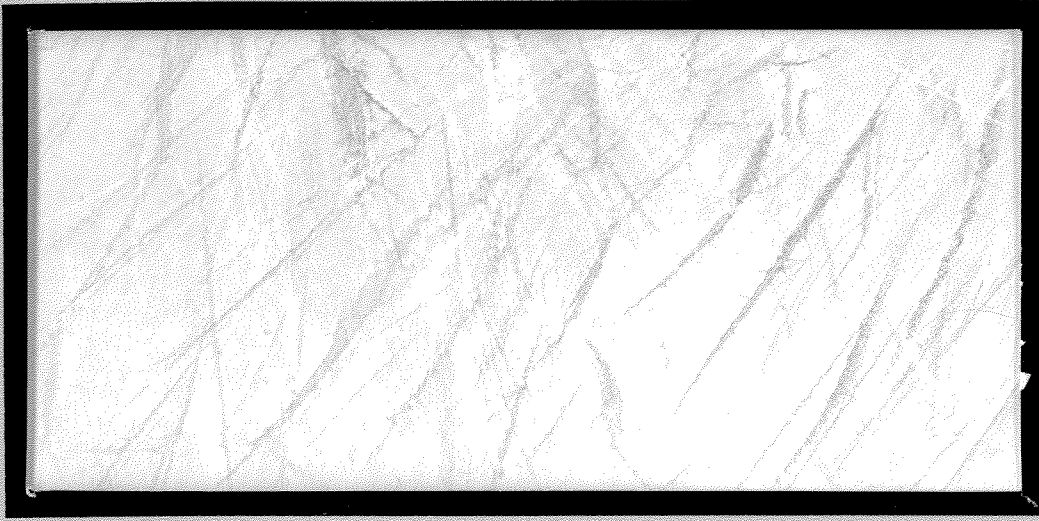


1997-473



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

DONOR-AKSEPTÖR TÜRDE FONKSİYONLU
MONOMERLERDEN IŞIK, ELEKTRON DEMEDİ VE
X-IŞINLARINA DUYARLI POLİMER REZİSTLERİN
TASARIMI

TÜBİTAK-TBAG Ü/15-4

Prof.Dr.Güneri AKOVALI (Proje Yürücüsü)
Prof.Dr.Hüseyin YÜRÜK
Y.Doç.Dr.Günay KİBARER
Prof.M.O.Rızaev (Danışman)

PROJE KESİN RAPORU
Ankara - 1996, Ocak

**DONOR-AKSEPTÖR TÜRDE FONKSİYONLU MONOMERLERDEN
IŞIK,ELEKTRON DEMEDİ VE X-IŞINLARINA DUYARLI POLİMER
REZİSTLERİN TASARIMI**

İÇİNDEKİLER

1.Giriş	
1.1.Polimer Rezistlerin Sınıflandırılması.....	2
1.2.Donor-Akseptör Monomer Komplekslerinin Fonksiyonlu Polimer Sentezindeki Rolü.....	3
1.3.Polimer Rezistlerinin Sentez Yöntemleri ve Litografik Özellikleri.....	5
2. Tek Fonksiyonlu Donor-Akseptör Tip Monomerler Arasında,Yük Değiştirerek Kompleks Oluşturu- labilen Tepkimelerin Araştırılması	
2.1.Malein Anhidrit-Elektrondonor Monomer Sistemleri.....	9
2.2.Maleimitler-Donor Monomer Sistemleri.....	16
3. İki Fonksiyonlu Monomerlerin Çevrimleşme ve Kopolimerleşme Aktivitelerinin Saptanması	
3.1.Allilsinnamat-Malein Anhidrit Sistemi.....	21
3.2.Allilsinnamat-Stiren Sistemi.....	26
4. Kompleks Radikalik ve Plazma Polimerleşme Tepkime Mekanizmaları ve Kinetiklerinin İncelenmesi Çalışmaları	
4.1.Kompleks-Radikal Kopolimerleşme	
4.1.1.Tr.Stilben-Malein Anhidrit Sistemi.....	34
4.1.2.Allylgycidyl Ether-Maleik Andihrid- Metilmetakrilat Sistemi.....	40
4.1.3.Fenantrene-Maleik Anhidrid-Tr.Stilben Sistemi	44
4.2.Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Polimer Zincirinin Büyümesi ve Yapısındaki Rolünün Araştırılması Çalışmaları.....	51
4.3.Plazma İle Polimerleşme.....	67
5.1.Yeni Çok Fonksiyonlu Kopolimerlerin Sentezi ve Fotokimyasal Parçalanma ve Çapraz Bağlanma Tepkimelerinin Araştırılması Çalışmaları	
5.1.Çok Fonksiyonlu Kopolimerlerin Sentezi.....	90
5.2.Çok Fonksiyonlu Kopolimerlerin Fotokimyası İle İlgili Çalışmalar.....	95
6. Sentezlenmiş Fonksiyonlu Kopolimerlerin Özelliklerinin Saptanması ,Polimer Rezist Olarak Uygulanmaları ve Tasarım Ön Çalışmaları	
6.1.Özellikler.....	100
6.2.Uygulama Alanları ve Tasarım.....	110
Sonuçlar,Kaynaklar	

DONOR-AKSEPTÖR TÜRDE FONKSİYONLU MONOMERLERDEN IŞIK , ELEKTRON DEMEDİ VE X-IŞINLARINA DUYARLI POLİMERİK REZİSTLERİN TASARIMI

1.GİRİŞ

Son on yıldır,elektornik aletlerde devreler ve şema ölçüleri giderek küçülmekte,mikroelektronik uygulamalar ve "sub-mikron" ölçülerde integral devreler kullanılmaktadır. Bu devrelerde kullanılan "duyarlı polimer rezist"lerin kalitesi,bu ölçüler küçüldükçe , daha da kritikleşmektedir.Özellikle ışık-elektron demedine ,röntgen litografisi uygulamaları,günümüzde ; bu nedenle sınırlı kalmaktadır.Oysa bu uygulamaların yakın gelecekte daha da artması;yeni türde geliştirilmiş polimer rezistlere olan gereksinimi de alabildiğince arttıracaktır.

Çok hassas mikrorezistlere yol açan özel-ince polimer kaplamaların moleküler tasarımı,pozitif(ısı etkisi ile parçalanan) ve negatif(ısı etkisi ile graft oluşturan ve çapraz bağlanan) polimerlerin sentezi,zincirlerdeki moleküler dizilme şekli ile litografi parametreleri arasındaki ilişkiler,ampirik olarak bilinmektedir.Ancak uygulanan polimer ve kopolimerlerin statik karakterde olmaları,post-polimerleşmeye olan yatkınlıkları,plazmaya karşı her zaman aynı davranışları göstermemeleri;uygulamada bazı sorunlara yol açabilmektedir.Oysa bu proje danışmanının daha önceden yayınlanan ön çalışmalarında¹⁻⁵ , fonksiyonlu monomerlerden kompleks radikalik ve plazma ile elde edilen bazı ürünlerin "çok fonksiyonlu polimer rezistler" olarak kullanılabilceği ve bunların "üstün litografik özelliklere sahip" yeni tür polimer rezistler olduğu gösterilmiştir.Bu projede, belirtilen ön çalışmaların daha sistematik şekilde daha kapsamlı olarak genişletilmesi çalışmalarını yapılmıştır.Bu çalışma sonucunda,yeni ve geliştirilmiş foto-rezistlere yol açacak olan yeni çok fonksiyonlu kopolimerlerin sentezlenme tepkimeleri ile ilgili kinetik-termodinamik değerlendirilmeler de yapılmakta ve ürünlerin karakterizasyonu ile ışık-elektron demedi ve x ışınlarına duyarlı yeni nesil rezist tasarımları gerçekleştirilmektedir.

1.1-Polimer Rezistlerin Sınıflandırılması

Foto,elektron demedi ve x ışınlarına duyarlı rezistler , çeşitli yüzeylerde ince kaplamalar ve filmler şeklinde uygulanabilen,ışık-plazma-elektron demedi ve röntgen ışınlarına ve diğer radyasyolara duyarlı olan ve bunların etkisi ile yapı ve özelliklerini değiştirebilen organik kompozitler olarak değerlendirilmektedir⁶⁻⁸ .

Polimer rezistler etkiyen kaynağın türüne göre uğradığı kimyasal tepkimelere ve organik çözücülerde çözünebilen veya çözülmeyen hale gelmesi dikkate alınarak;aşağıda gösterilen farklı iki guruba ayrılabilir:

(A) Etkiyen kaynağın türüne göre: foto-plazma-UV-elektron demedi ve x ışın rezistleri,

(B) Makromoleküllerin tepkime türüne ve çözülme parametrelerine göre: negatif ve pozitif rezistler.

Isı etkisi ile çapraz bağlanabilen ince polimerik film ve kaplamalar,genellikle "negatif" rezistlerdir. Öte yandan çeşitli etkilerle parçalanabilen ince film ve kaplamaların ise "pozitif" rezist oldukları bilinmektedir.

Isı etkisi ile makromoleküllerde oluşabilen tepkimeler,çeşitlidir.Genelde bunları,çapraz bağlanma ve parçalanma olarak iki guruba ayırmak olasıdır.Bu tepkimelerin başlamasında makromoleküllerin yapısı ve ısıya duyarlı fonksiyonlu gurupların polimer zincirinde dağılım şekli önemli rol oynamaktadır.Isı etkisi ile polimer parçalanma,çapraz bağlanma,graft-zincirleşme...gibi çevrilmelere uğramaktadır.Bazı hallerde bu prosesler birbirine paralel olarak birlikte de yer alabilirler.Belirtilen tepkimelerin hız oranları,kullanılan ışının spektral bileşimi-yoğunluğu ve fonksiyonlu kromofor gurupların türüne bağlı olarak (C=O,C=C,NO₂,SO₂,Cl,R-Si,R-Sn...vs), değişebilmektedir.Örneğin fenil gurupları içeren polimerler ısıya daha dayanıklı iken,C=C içerenler fotokimyasal olarak çok kolaylıkla çapraz bağlanabilmektedirler.Polimer rezistlerin fotokimyası ile ilgili olarak yeterli birikim,literatürde bulunmaktadır⁹⁻¹⁵.Isı etkisi ile çapraz bağlanabilen polimerlerden poliakrilatlar-poliakrilik asit-poliakrilamid-polivinil alkil eterler-polivinil sinamatlar-poliamiditler-poli olefinler ve sentetik kauçuklar ... gösterilebilir.

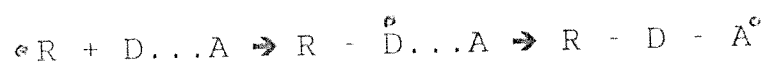
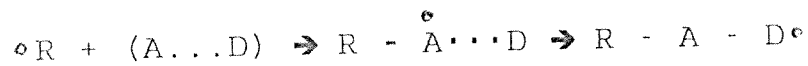
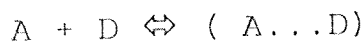
Isı etkisi ile parçalanabilen polimerler arasında ise, polimetilmetakrilat-polimetil metakril asit - poli metakrilamid-polivinilklorür-polivinilmetilketon- poli izobutilen-poli- α -metil stiren-poliialkilen sulfonlar.. belirtilebilir.

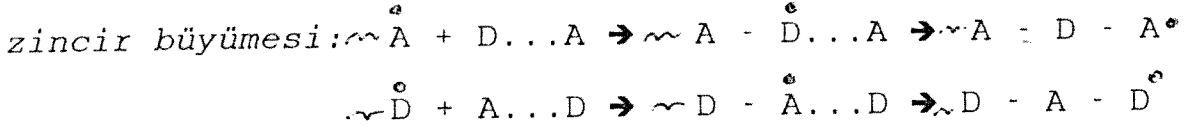
Ancak bu polimerlerden elde edilen rezistler, iyi olmıyan litografik parametre değerleri nedeni ile; çağdaş mikroelektronik gereksinimlerine cevap verememektedir. Bu nedenle de kontrol edilebilen yapı ve özelliklere sahip ve ışığa duyarlı fonksiyonlu gurupları içeren "çok fonksiyonlu" polimerlerin sentezi ve mikroelektronikte yeni nesil polimer rezistlerin tasarımı , büyük önem taşımaktadır.

1.2-Donor-Akseptör Monomer Komplekslerin Fonksiyonlu Polimerler Sentezindeki Rolü

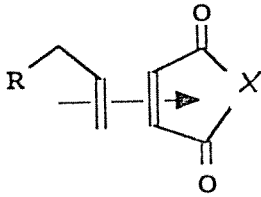
Düzenli yapıdaki kopolimerlerin ve fonksiyonlu polimerlerin sentezinde, son yıllarda; moleküler ve monomer kompleksler geniş çapta kullanılmaktadır. Konu ile ilgili çalışmaların çoğunda , monomer komplekslerin polimer zincirinin büyümesi tepkimelerindeki rolü ve düzenli kopolimerleşme tepkimelerinin mekanizmaları incelenmektedir¹⁵⁻¹⁹. Aynı amaçla, malein asitin anhidridi, (MA); esterleri ve imidleri akseptör monomerler olarak çeşitli sistemlerde farklı fonksiyonlu guruplar içeren elektron-donor monomerleri ile kopolimerleşme tepkimeleri de araştırılmıştır²⁰⁻²⁴.

Malein anhidridi, maleimidler ve maleinesterler (A), bir seri donör çifte bağ içeren (stiren²⁵ , stilben²⁶, vinyl asetat²⁷ , vinyl alkileterler²⁸ ve allilesterler²⁹ ... gibi)vinil monomerleri (D) ile aynı molar oranlarda etkileşerek yeni kompleksler oluştururlar. Bu "monomer kompleksler", kopolimerleşme tepkimelerinin elementer kademelerinde , aşağıda gösterildiği şekilde tepkimeye girerler:





Görüldüğü gibi monomer kompleksler,



R=C₆H₅, C₆H₅D, alkil-D, CH₃COO
X=O, NH, N-alkil, N-aril

radikal kopolimerleşme tepkimesinin düzenli olarak yürütmesine yardımcı olur. Genelde oluşan kopolimerlerin bileşimlerini ve yapısını tepkime ile ilgili diğer parametreler hemen hemen hiç etkilemez veya etkileme varsa bu en az düzeydedir.

Kompleks radikal kopolimerleşme ile ilgili literatür bilgileri ve yapılan çalışmaların sonucunda, kompleks monomerlerin etkinliklerini aşağıdaki şekilde guruplandırmak mümkün olabilmektedir²² :

(1) Monomerlerin kompleksleşme sabiti (K_C) nin değerinin K_C < 0.01 L/mol olması halinde, normal düzenli kopolimerleşme gözlenir,

(2) Aynı sabitin değerinin K_C = 0.01 - 0.1 L/mol olması halinde, radikallerin katılması ile başlanan düzenli kopolimerleşme tepkimesi oluşur,

(3) K_C = 0.1 - 1.0 L/mol olması halinde ise , kendiliğinden oluşan (spontane) düzenli kopolimerleşme gözlenir,

(4) K_C = 1.0 - 5.0 L/mol halinde, kendiliğinden oluşan iyonik kopolimerleşme vardır;

(5) K_C > 5.07 L/mol ise, kararlı komplekslerin oluşumu ve başlatıcı kademesinde etkin olamama hali ortaya çıkmaktadır.

1.3-Polimer Rezistlerin Sentezlenmesi Yöntemleri ve Litografik Özellikleri

Polimer kompozitlerde ışımaya duyarlılık, genellikle, aşağıdaki yöntemlerle sağlanır: (1) polimer kompozitlere ışımaya duyarlı katkı maddeleri eklenir; bunlar, polimer zincirinde tek yönlü fotokimyasal prosesleri realize ederler, (2) uyarıcı (sensitizer) içeren polimer kompozitlere fotopolimerleşebilen monomerler katılabilir, (3) ısıya duyarlı fonksiyonlu gurupları içeren monomerlerin polimerleşmesi ve kopolimerleşmesi ile elde edilebilirler, (4) makromolekül zincirinde kimyasal çevrilmelerle ışımaya duyarlı fonksiyonlu guruplar bağlanabilir. Son yıllarda, bu yöntemlerden (3).ve (4).sünün ; kopolimerleşme-kopolimerleşme ile polimer rezist sentezinde daha çok ağırlık kazanmış olduğu belirtilmelidir³⁰⁻³⁵.

Projede yapılan çalışmalarda, fonksiyonlu monomerlerin kompleks radikal kopolimerleşme ve silikon/kalay içeren monomerlerin plazma ile polimerleşme yöntemlerinden yararlanılmıştır.

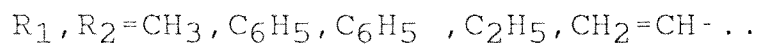
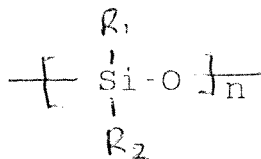
Elektron demedi ve x ışınlarına duyarlı polimer rezistler, submikron ölçülerde , integral şemaların hazırlanmasında geniş çapta kullanılmaktadır.

Vinil, allil, epoksi ve episülfid içeren makromoleküller elektron demedine daha duyarlı olmaktadırlar. Bu rezistler, negatif rezist gurubuna dahildir ve elektron demedi ile kolaylıkla çapraz bağlanabilirler.

Fonksiyonlu polimerlerin fotokimyası, negatif ve pozitif foto-, elektron ve röntgen ışınlarına duyarlı rezistlerin sentezi, teknolojileri ve mikrolitografik kullanım alanları bir seri yayın ve inceleme makalelerinde verilmektedir¹⁵³⁻¹⁵⁶.

Metilmetakrilat-trans-4-stilbenmetakrilat rastgele (random) kopolimerlerinin sentezi ve litografik parametreleri araştırılmış¹⁵⁸, kopolimerlerde UV (224 ve 213 nm) etkisi ile stilben fragmentlerinin cis-trans çevrimine uğradıkları gözlenmiştir. Bu özellikler ise, bu kopolimer rezistlerin kromofor ışımaya duyarlı sistemlerde kullanılmasına olanak sağlamıştır.

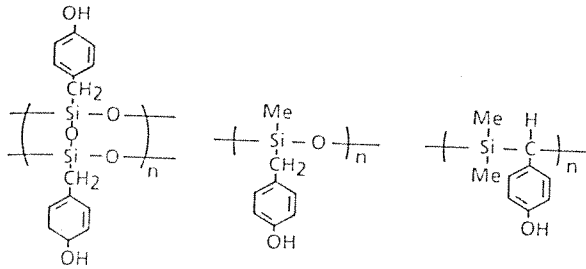
Fonksiyonlu polisiloksanların,



Elektron demedinin etkisi ile çapraz bağlanma, serbest radikallerin yan guruplardan kopması ve makro-radikallerin rekombinasyonu ile meydana gelir. Bu tür rezistlerin elektron demedine duyarlılığı, 10^4 ile 10^7 Cl/cm² arasında değişir. Ve ,

vinil > C₆H₅ > C₂H₅ > CH₃ olduğu bilinmektedir.

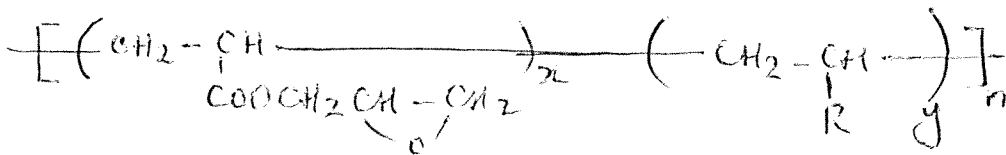
Fenolik hidroksi gurupları içeren Silsesquioksan, siloksan ve silmetilen polimerleri, alkalilerde çözünebilir organosilikon polimerlerini hazırlayabilmek amacı ile sentezlenmiş¹⁵⁹, bu polimerlerin eldesi ile silikon atomundan bir karbon ile ayrılabilen fenol guruplarını içeren sistemler elde edilmiştir.



Polimerleşme tepkimesi sırasında, hidroksil gurupları; metoksi gurupları gibi korunurlar ve daha sonra , trimetilsilil iyodür ve bunu izleyen alkoliz tepkimesi ile hidroksil gurupları haline dönüştürülürler. Bu polimerlerin karakteristikleri tartışılırken, fenolik hidroksi guruplarını içeren silsesquioksan'ların alkali ile develop edilebilen (O₂RIE ve ısı dayanımı gibi olağan üstü özellikleri bulunan) organosilikon rezistler oluşumuna yol açtıkları belirtilmelidir.

Silikon içeren yeni bir seri pozitif polimer rezistin sentezini, yapı ve özelliklerini içeren literatürün varlığı belirtilmelidir¹⁶⁰⁻¹⁶².

Glisidilakrilat'ın kopolimerlerinden,



R = COOCH₃, COOC₂H₅, C₆H₅, NHCH₂CH₂OOC-C(=CH₂)
|
CH₃

alınan negatif rezistlerin, elektron demedi duyarlılığı; 2.2×10^{-7} ile 8.4×10^{-7} Cl/cm² arasında değişmektedir.

Malein andhidridi ve oktadesilvinil eter kopolimerlerinin allil esterleri kullanılarak sentezlenen negatif rezistler daha yüksek duyarlığa sahiptirler.

Pozitif elektron demedine duyarlı rezistler : poli- metilstiren (10^{-4} Cl/cm²), polimetilmetakrilat (5×10^{-5} Cl/cm²), poliizobutilen (2×10^{-5} Cl/cm²) ve polibuten-1-sulfon esaslı kompozitlerdir.

Polimerlerin elektron demedi ile parçalanma derecesi (Ap); makromoleküllerin molekül ağırlığı dağılımı (polidispersite, HI) ve konfigürasyonuna bağlı olarak, aşağıda gösterildiği şekilde değışirler¹⁶³:

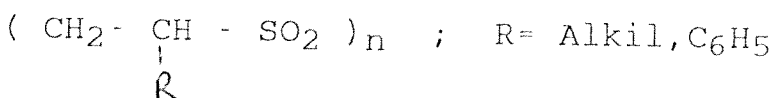
Polimetilmetakrilat (PMMA)	$\bar{M}_n \times 10^3$	(HI)	(Ap)
Heterotaktik	18.5	1.8	1.04
Sindiyotaktik	19.1	1.7	1.04
Isotaktik	52.2	1.78	1.05
Heterotaktik	125	3.7	1.32
Sindiyotaktik	206.9	1.46	1.27
Isotaktik	227	1.4	1.34

Bu tür polimerler, Harris.II tipi mekanizma ile parçalanırlar.

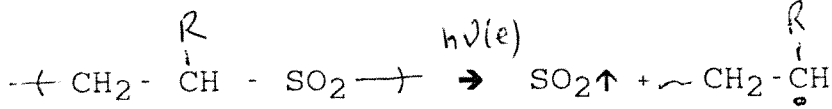
Yüksek molekül ağırlığı olan polimerlerin çapraz bağlanması için az miktarda da olsa moleküller arası bağ gerekir-ve bu nedenle az enerji kullanılır; sistemin elektron duyarlığı çok daha yüksek olur. Ancak, bazı araştırma sonuçları¹⁶⁴, bu sistemlerin küçük ölçekte şemalar hazırlamak için yine de yararlı olmadığını göstermekte ve bu amaçla kullanılabilecek polimerlerde molekül ağırlığı dağılım değerin (HI₃) olması gereğı vurgulanmaktadır.

Polimer rezistlerin litografik parametreleri ile molşekül ağırlıkları arasındaki ilişki, sennamil ve metakril guruplarını içeren bazı kopolimerlerde saptanmış bulunmaktadır^{165,166}.

Litografi teknolojisinde pozitif rezist olarak polialkilen(arilen) sulfonlar da geniş çapta kullanılmaktadır:



Bu tür polimer rezistlerin elektron demedi ile parçalanması , sulfon gurubunun kopması ile olur:



Röntgen litografisinde aktinik bazlı yumuşak x ışınları (0.2-1.5 nm) kullanarak küçük ölçülerde hassas integral devreler, başarı ile hazırlanabilmektedir. Bu teknolojiye uygun olan klor ve brom atomları ile epoksi guruplarını içeren akril ve metakril tipli polimerler örnek gösterilebilir¹⁶⁷.

X IŞINLARINA DUYARLILIK DEĞERLERİ		
Röntgen rezistler	Tipi	Q, m.Dak./cm ²
1. (PMMA).....	pozitif.....	1000
2. (Polibutensulfon) ..	"	100
3. (Glisidilmetakrilat- Etilakrilat)Kopolimeri	negatif.....	50
4. Epoksileşmiş Polibutadien.....	"	5.2
5. Poli(2.3-diklor-1- Propilakrilat).....	"	10
6. Poli(Glisidilmetakrilat- 2.3-dibrom-1-propil akrilat).....	pozitif	15

Tabloda gösterilen polimerlerin litografik parametreleri , ne yazık ki çağdaş mikro ve nano-litografisinin taleplerini karşılayamamaktadır. Bu nedenle, yeni nesil çok fonksiyonlu polimerlerin sentezlenmesi ve tasarımı büyük önem taşımaktadır. Bu araştırmalarda önemli olan bir diğer faktör de, hedefe, uygun fonksiyonlu monomerlerin ve ilgili polimerleşme yöntemlerinin seçimi ve düzenli yapıda-kontrol edilebilir litografik parametrelere sahip olan makromoleküllerin sentezlenmesidir.

Proje çalışmalarında, fonksiyonlu monomerler olarak ; malein anhidrid, N-Maleimidler, trans-sinamat, allil glisidil eter, silikon ve kalay içeren monomerler kullanılmış; ışımaya duyarlı polimerlerin sentezi, kompleks radikal kopolimerleşme, siklo kopolimerleşme ve plazma ile polimerleştirme yöntemleri uygulanmıştır.

2. Tek Fonksiyonlu Donor-Akseptör Tip Monomerler Arasında, Yük Değiştirerek Kompleks Oluşturabilen Tepkimelerin Araştırılması⁴⁰⁻⁴²

Yük değiştirebilen kompleks (charge transfer complex, CTC) 'lerin donor-akseptör monomer sistemlerinde oluşmalarının, tepkimeye giren monomerlerin relatif reaktivliklerinde old u kadar kompleks-radikal kopolimerleşme tepkimelerinin zincir büyüme kademesinde de etkin temel faktörlerden olduğu bilinmektedir^{10,12,22,23}. Nitekim, Maleik anhidrid (MA) ile stiren^{9,45}, trans stilbene⁴⁶ ve fenanthrene (Pht)⁴⁷ gibi çeşitli vinil aromatiklerin kopolimerleşmesinde, 1:1 CTC bulunduğu kesinlikle saptanmıştır. Ancak, hemen ilgili tüm literatürde; ya CTC oluşumu tamamen göz ardı edilmekte veya etkisi gereğince dikkate alınmamaktadır; bu ise şüphesiz sonuçların sonradan düzeltilmesi gereğine yol açmaktadır. Nitekim, vinil (allil), alkil (aril) esterleri (veya tioesterleri) ile maleik asit sistemlerinde⁴⁸⁻⁵¹ (MA ile aromatik bileşikler arasındaki CTC oluşumu çok iyi bilinen bir gerçek olmasına karşın²²); fenil guruplarının kompleks oluşum tepkimesine etkisi hiç dikkate alınmamaktadır. Benzer uygulamalara, Pht-MA sisteminde ve benzer (vinil aromatik monomerlerin katıldığı) sistemlerde de rastlanılmaktadır^{25,52,53}.

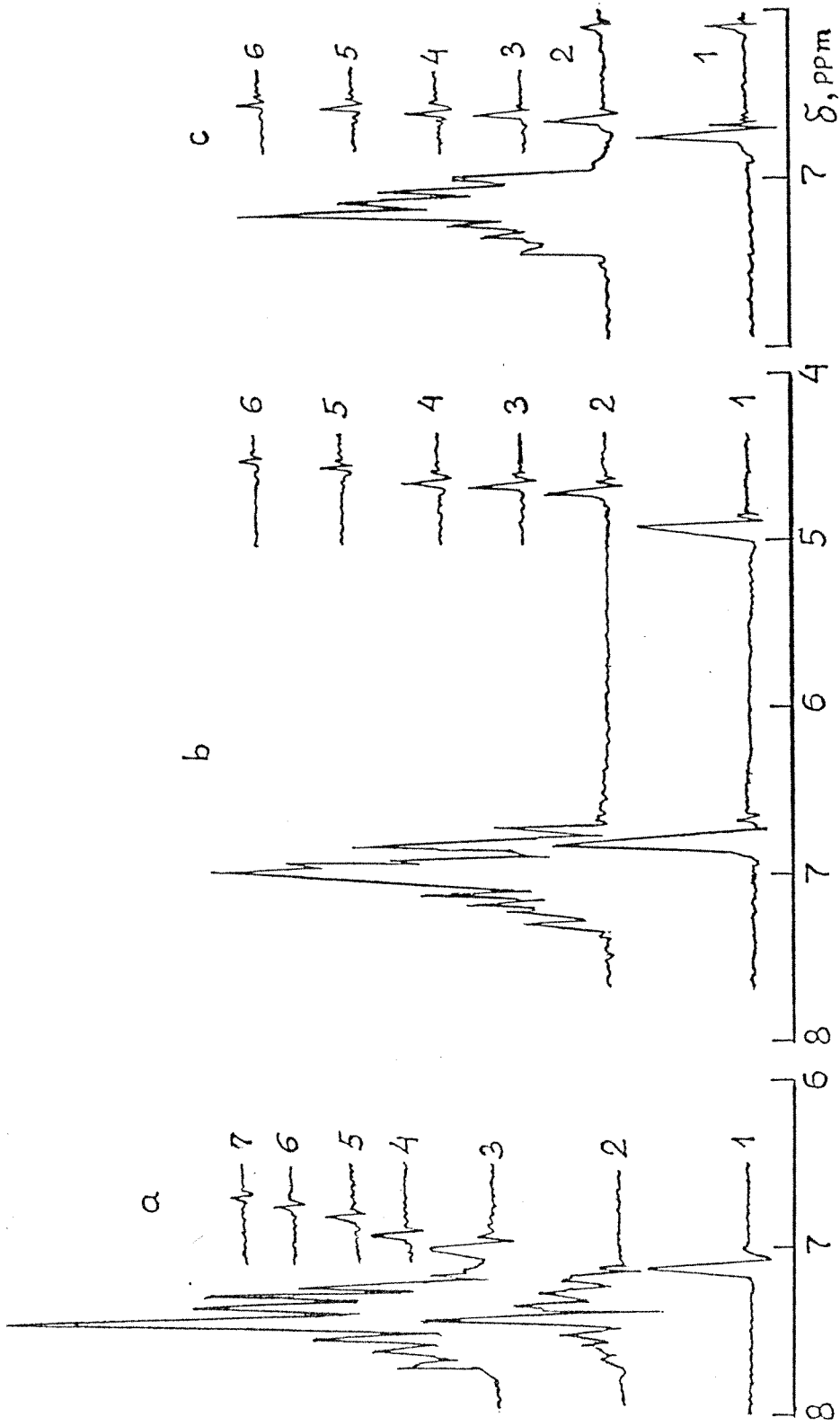
Bu çalışmada, kompleks oluşumu izlenecek model sistem olarak ; (Pht-MA-çözücü) sistemi dikkate alınmıştır. Çalışmada, fenil gurupları ile kullanılan çözücülerin, donor-akseptör türdeki monomer çifte bağlarıyla kompleksleşmesini nasıl etkilediği ; MA-(N-Maleimid) elektron donor monomerleri ve allil sinnamat-stiren sistemleri de dahil edilerek, araştırılmaktadır.

2.1-Malein Anhidrid-Elektron Donor Monomer Sistemleri

Çalışmanın ilk kısmında, (Pht-MA) ve MA-çözücü sistemleri araştırılmıştır. Sistemlerin H-NMR spektraları, Varian EM-390, 60 MHz spektrometresi kullanılarak; farklı çözücü sistemleri içinde (Metil Etil Keton, MEK; C₆H₆-d₆; CHCl₃-d₁ ve C₅H₅N-d₅) alınmıştır.

Kompleks oluşumu denge sabiti değerleri (K_C), Hanna-Ashbaugh yöntemi⁵⁴ kullanılarak (MA protonlarının, MA < Pht olduğu farklı karışımlar kullanıldığında pozisyonunu izleme yöntemi ile bulunmuştur.

Şekil.1'de, Pht-MA-çözücü sistemleri (MEK; CHCl₃-d₁; C₆H₆-d₆ ve C₅H₅N-d₅) için CTC oluşumu ile ilgili nmr



Şekil 1.1- MA (a-1, b-1, c-1) ve Pht ile karışımlarının (a-3-7, b-2-6), MEK çözücüsündeki ¹H-NMR spektralleri.
 (a) C₆H₆-d₆, (b) C₅H₅N-d₅, (c) kullanılan çözücüler:
 Pht:MA=0:1(1), 1:0(2-a), 4:1(3-9), 10:1(4-a, 2-b, 2-c),
 15:1(3-b, 3-c), 20:1(5-9, 4-b, 4-c), 30:1(6-a, 5-b, 5-c),
 40:1(7-9, 6-b, 6-c)

sonuçları verilmektedir.Şekilden görüldüğü gibi,ilk karışımda Pht derişiminin MA dan çok daha büyük olması halinde MA proton sinyalleri daha yüksek alana kaymaktadır .Bu ise, Pht(donor) ile MA(akseptör) çifte bağları arasında CTC oluştuğunun kanıtıdır.Aynı şekilde, MA protonlarının singlet konumlarındaki değişme izlenerek;çözücü etkisi de izlenebilir.Bu ise, (,ppm olarak) aşağıdaki sonucu vermektedir:

7.23(CHCl₃-d₁) < 7.12(MEK) < 6.75(C₆H₅N-d₅) < 4.91(C₆H-d₆)
Bu sonuç ile,en büyük etkinin benzen kullanımında olduğu dikati çekmektedir.Bu ise,Pht-MA-C₆H₆-d₆ sisteminde, MA'nın çifte bağı ve benzen'in elektronları arasında "kuvvetli" bir etkileşme olduğunu göstermektedir.

H-NMR sonuçlarından,kompleks oluşma sabitleri(K_C); Hanna-Asbaugh eşitliği kullanılarak saptanabilmektedir⁵⁴: $1/\Delta_{obs} = 1/\Delta_c \cdot [Pht] \cdot K_c + 1/\Delta_c$

Bu eşitlikteki Δ_{obs} ,MA için,serbest ve gözlenen

kimyasal kaymaları; ($\Delta_{obs} = \delta_{MA}^f - \delta_{MA}^{obs}$)

Δ_c ,kompleks için kimyasal kaymayı göstermekte;

K_C ,(L/mol olarak)CTC oluşum sabiti ve

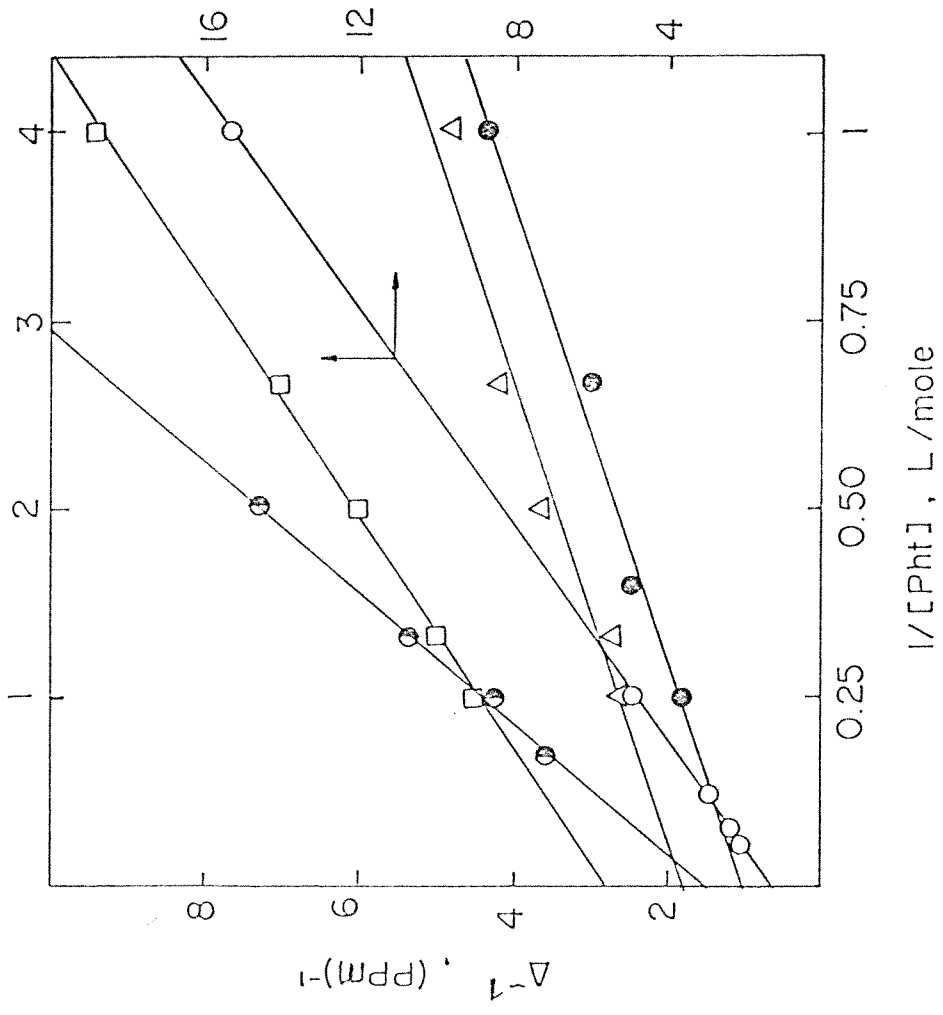
[Pht]ise donör monomerin (mol/L)olarak derişimini göstermektedir.

$1/\Delta_{obs}$ nın $1/[Pht]$ ile değişmesi,Pht-MA ve C₆H₆-d₆-MA sistemleri için izlendiğinde(Şekil.2),her iki kompleks için farklı çözücülerdeki K_C sabitleri bulunabilir.Bu sabitler,lineer regresyon yöntemi ile hesaplanmış olup Tablo.1 de sunulmaktadır.

Tablo.I. Pht-MA-Çözücü sistemi için, kompleks oluşumunda (Kc) hesaplanan denge sabiti

D-A	çözücüler	T, °C	K _c , L/mol
Pht-MA	CHCl ₃ -d ₇	25 ± 0.1	0.31 ± 0.02
Pht-MA	MEK	25 ± 0.1	0.37 ± 0.02
Pht-MA	C ₆ H ₆ -d ₆	25 ± 0.1	0.57 ± 0.025
Pht-MA	C ₅ H ₅ N-d ₅	25 ± 0.1	0.43 ± 0.02
C ₆ H ₆ -d ₆ -MA	MEK	25 ± 0.1	0.13 ± 0.005

- CDCl_3 $K_c = 0.31 \pm 0.02$
- MEK $K_c = 0.37 \pm 0.02$
- △- C_6D_6 $K_c = 0.57 \pm 0.025$
- $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ $K_c = 0.43 \pm 0.02$
- MEK $K_c = 0.13 \pm 0.005$
(MA... C_6D_6)

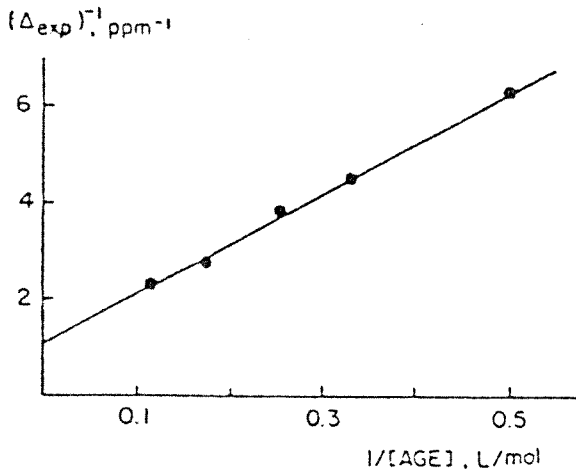


şekil.2- Pht (donor) ve MA (akseptör) ile ilgili K_c sabitlerinin, çeşitli çözücülerde ol mak üzere grafik yöntemle saptanması. Çözücüler:

(●) $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$, (○) MEK, (△) $\text{C}_6\text{H}_6\text{-d}_6$, (□) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N-d}_5$ and (○) MEK

mekanizmalarını açıklamada ve gerekse relatif monomer reaktivitelerinin kompleks oluşumuna etkilerini saptamada çok büyük önem taşımaktadır.

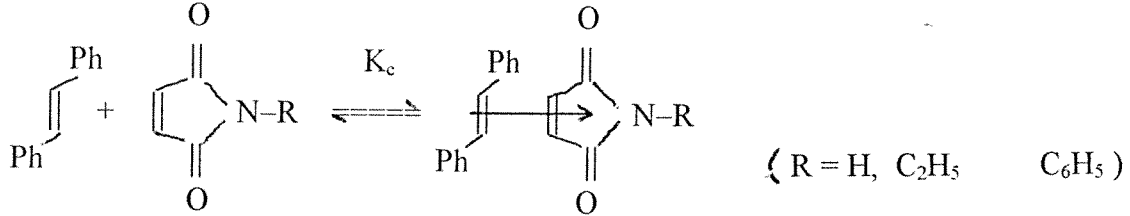
Bu grup çalışmalarının ikinci kısmı, Allilglicidil eter (AGE) ve MA sistemi ile yapılmıştır. Oluşturulan 1:1 kompleksinin denge sabiti, yine nmr verileri ile saptanmıştır. Sistemde akseptör monomer olan MA'nın derişimi, AGE'ninkinden çok daha az alınmış ve bu değer 0.2 mol/L olarak sabit tutulmuştur. AGE derişimi ise, 1.0 ile 8.0 mol/L arasında değiştirilmiştir. NMR'daki serbest MA (7.31 PPM) ile farklı çözeltilerinden (7.15-6.85 ppm); MA protonlarının kimyasal kayma miktarları bulunmuş; kayma miktarlarının tersi ile AGE derişiminin tersinin grafik olarak çiziminden, (AGE...MA) kompleksi için, (35°C de ve CH₃COCH₃-d₆ çözücüsü içinde) 0.106-0.005 L/mol olarak, saptanmıştır, (Şekil.3).



Şekil.3- (AGE-MA) sisteminde MA protonlarına ait kimyasal kaymaların AGE derişimi ile değişmesi, (çözücü : CH₃COCH₃-d₆ ; sıcaklık 35C)

2.2-Maleimid-Donor (Tr.Stilben) Monomer Sistemleri

Çalışmanın bu kısmında, Maleimid (MI, akseptör) ve trans-Stilben (Stb, donor) arasında, aşağıdaki şema uyarınca oluşan 1:1 komplekslerinin denge sabitleri, nmr yöntemi ile saptanmıştır.

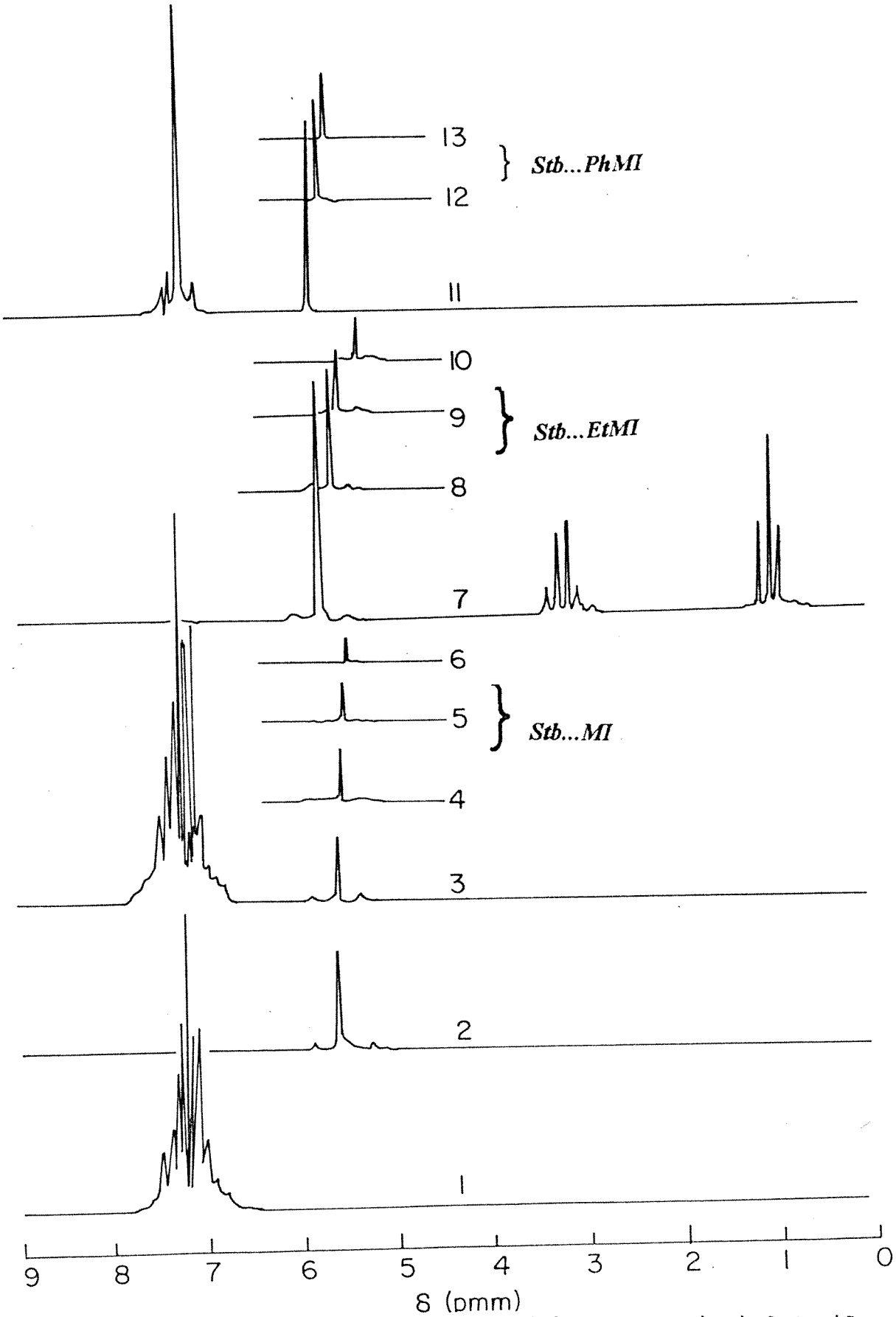


Akseptör monomerler (imidler) ile Stb derişimleri arasında, $[\text{imid}] \ll [\text{Stb}]$ ilişkisi korunup Stb derişimi 0.1 mol/L değerinde sabit kalacak şekilde örnekler hazırlanarak deneyler yapılmıştır. İlgili $^1\text{H-NMR}$ spektralleri, Şekil.4'de sunulmaktadır. Şekildeki veriler kullanılarak, serbest MI ($\delta^f = 5.57$), EtMI ($\delta^f = 5.75$) ve PhMI ($\delta^f = 5.73 \text{ ppm}$) ile bunların çeşitli Stb çözeltilerinden "imid protonlarının" kimyasal kaymaları Δ_{exp} ($\Delta_{\text{exp}} = \delta^f - \delta^c$) bulunmuştur. Monomerlerle yapılan benzer nmr çalışmalarından, CH= gurubu ile ilgili kimyasal kaymanın H atomundan imid molekülündeki C_2H_5 veya C_6H_6 sübstütientine yapılan transferden etkilendiğini göstermektedir.

Maleimid molekülüne C_2H_5 veya C_6H_5 guruplarının eklenmesi ile, CH= daki kimyasal kayma ($\Delta\delta = 0.16-0.18 \text{ ppm}$) daha zayıf alana kaymakta; bu ise imid çift bağındaki π -elektron yoğunluğunun değişmesi ile açıklanabilmektedir. Bunun sonucunda, imid akseptör monomerlerinin Stb (donor) ile kompleks oluşum tepkimesi etkilenmektedir. Şekil.5'de sunulan grafikten (Stb...MI), (Stb...EtMI) ve (Stb...PhMI) komplekslerinin oluşumu ile ilgili K_C değerleri, 37°C ve C_6H_6-d_6 için, ayrı ayrı saptanmıştır. Bu değerler, aşağıda sunulmaktadır:

$$\begin{aligned} K_C (\text{Stb..EtMI}) &= 0.053 \pm 0.003 \text{ L/mol} \\ (\text{Stb..PhMI}) &= 0.117 \pm 0.006 \text{ " } \\ (\text{Stb..MI}) &= 0.114 \pm 0.005 \text{ " } \end{aligned}$$

Bu değerlerden, $K_C (\text{Stb..MI}) > K_C (\text{Stb..EtMI})$ olduğu görülmektedir. Ancak benzer şekilde bir değişimin, Stb..MI ile Stb..PhMI kompleksleri arasında görülmediği dikkati çekmekte; bu ise, N-fenil halkasındaki π

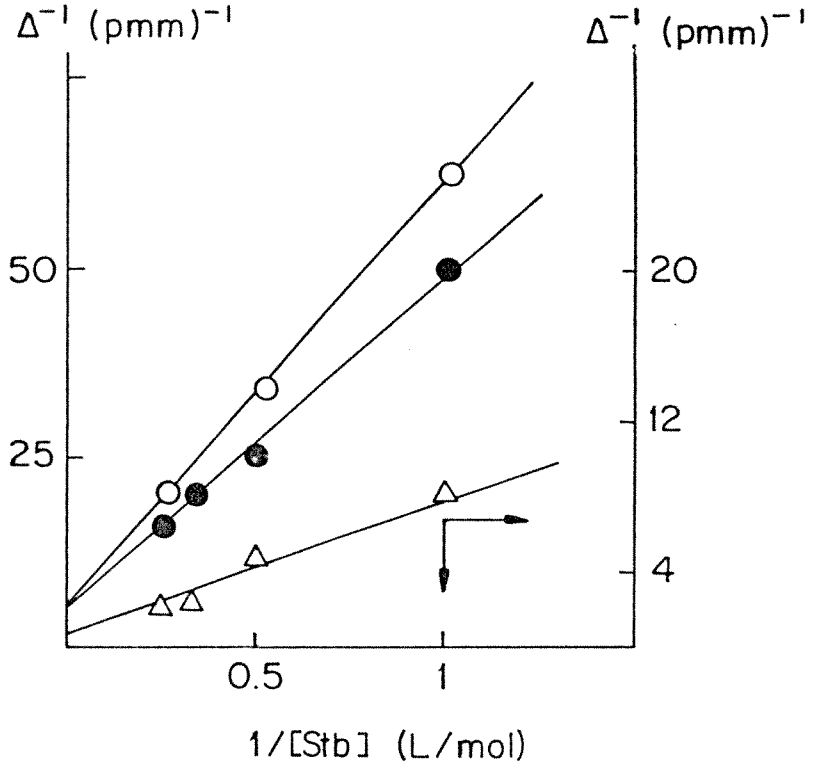


Şekil.4- NMR Spektraları. (2)MI, (7)EtMI ve (11)PhMI ile bunların aşağıdakilerle karışımıdır:

(1) Stb, aşağıdaki molar oranlarda olmak üzere
 (imid: (Stb))=1:10-3.8 ve 12-
 1:20-4 ve 9-
 1:30-5 ve 10-
 1:40-6 ve 13-

Çözücü: $C_6H_6-d_6$ (internal standart: tetrametilsilan)
 Sıcaklık: 37 ± 0.1 C

- *Stb...MI*
- *Stb...PhMI*
- △ *Stb...EtMI*



Şekil.5- (*Stb...MI*) , (*Stb...EtMI*) ve (*Stb...PhMI*)
Yük Transfer Kompleksleri İçin K_c Değerlerinin Grafik
Çizimle Saptanması.

Şekilde $1/\Delta_c$, (y) eksenidir ve $Tg\alpha = 1/\Delta_c K_c$ dir.

(Δ_{exp} , imid protonları ile karışımındaki imid ve *Stb*

([*Stb*] \gg [maleimides]): -●- (*Stb...MI*), -△- (*Stb...EtMI*) , -○- (*PhMI...MI*).

arasındaki kimyasal kaymadır.

elektronlarının kompleks oluşma tepkimesine olası ek etkisi ile açıklanabilmektedir

3. İKİ FONKSİYONLU MONOMERLERİN ÇEVİRİMLEŞME VE KOPOLİMERLEŞME AKTİVİTELERİNİN SAPTANMASI

İki polimerleşebilir çifte bağ içeren, donör-akseptör türde tek fonksiyonlu monomerler; kompleks-radikal kopolimerleşme teorisinin geliştirilmesi ve bunun yanı sıra istenilen yapı-özellik ve bileşimde çok fonksiyonlu makromolekül sentezine yol açması temel nedenleri ile; çok ilgi çekmektedir.

Tek ve çok fonksiyonlu donör(D) akseptör(A) türde monomerlerin kompleks radikal kopolimerleşmesinin; doğrudan istenilen yapıda ve istenilen litografik parametreleri içeren negatif polimer rezistlerin tasarımı için çok iyi birer örnek olması beklenir. Daha önce de belirtildiği gibi, maleik-fumarik-akrilik ve -(N-maleimid) asetik asitler'inin allil esterleri (hepsi iki fonksiyonlu monomerlerdir) ile oluşturulan kompleks-radikal kopolimerleşme tepkimeleri, doymamış yapıda olan ve "halkalı lineer-cyclolinear" alterne kopolimerlere yol açar^{4,5,58-60}.

Yan zincirinde serbest sinnamil ve/veya allil gurupları bulunan doymamış makromoleküllerin fevkalade reaktif ve "ışığa hassas" polimerler verdiği, bu tür polimerlerin mikroelektronikte "negatif rezist" olarak geniş çapta kullanıldığı bilinmektedir^{21,61-63}. Bu sistemlerin sentezi için bilinen yöntemlerden bir tanesi, sinnamik asitin vinil(allil) esterlerinin homo ve kopolimerleştirilmesidir. AC 'nin radikal siklopolimerleşmesi sırasında allil ve sinnamik bağların göreceli aktiflikleri izlenmiştir^{64,65}. Elde edilen sonuçlar, zincir büyüme kademesinde "moleküller arası siklikleşme olduğu" ve (ikimoleküllü zincir büyümesinde allil bağlarına kıyasla) sinnamik bağlarının (daha) aktifliği ile izah edilmektedir. Diğer, sinnamik asit'in doymamış esterleri ile ilgili çalışmalarda ise^{66,67}; kompleks oluşumunun siklikleşme tepkimesine etkisi ve alterne zincir büyüme dikkate alınmamakta; ancak AC nin homo ve kopolimerleşmesi, zincir büyüme kademesinde halkalı yapının oluşması konumuna kadar izlenmektedir.

Genel olarak, AC ile kopolimerleşmede komonomer (A veya D) 'in dikkatli seçimi ile; allil ve AC nin sinnamik bağları doğrudan değiştirilebilmekte ve "allilik veya sinnamik karakterde" doymamış kopolimerler elde edilebilmektedir. Bu tepkimede, AC nin D-A çift bağlarının kompleks oluşumu yanında; MA(A) ve St(D) ile verdiği radikal kopolimerleşme tepkime-

sinde zincir büyüme kademesini nasıl ve ne derecede etkilediği , ilgi konusudur ve çalışmanın bu kısmında araştırılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışma sonuçlarının, önceden kararlaştırılmış bileşim ve yapıdaki çok fonksiyonlu makromoleküllerin ,dolayısı ile çok hassas polimer rezistlerin sentezine ışık tutması umulmaktadır.

3.1-Allilsinnamat-Malein Anhidrit Sistemi

AC ile MA arasındaki tepkime, Metil Etil Keton (MEK) içinde, AIBN başlatıcısı kullanılarak, azot atmosferinde, ve 60°C de yapılmıştır. Elde edilen kopolimerler karışımdan, n-hekzan kullanılarak çöktürülüp süzme yöntemi ile ayrılmış; çökelti ufak oranlarda benzen ve eter kullanılarak yıkanarak saflandırılmış; daha sonra vakumda sabit tartıma kadar kurutulmuştur.

Kopolimer bileşimleri , elementel ve kimyasal yöntemlerle (potansiyometrik titrasyonla anhidrid gurupları ve brom-bromat yöntemi ile C=C bağları saptanarak) izlenmiştir.

Allil ve vinil karakterindeki iki bağı içeren, simetrik ve konjuge olmıyan AC 'nin radikalik polimerleşmesinde öncelikle C=C bağlarının göreceli aktifliklerinin; induktif etkenler-konjugasyon karakteri ile diğer yapısal etkenler ve komonomerlerin kimyasal yapısıyla nasıl değiştiği; ilgi konusu olmaktadır.

AC ile MA 'nın radikalik kopolimerleşmesi Tablo. II 'de görüldüğü gibi, sabit bileşimde polimerler oluşturmakta ve ürünlerde yüksek oranlarda tekrarlanan "alterne" monomer bağlanmalar bulunmaktadır. Kullanılan monomer oranının 0.43-2.33 arasında olması halinde, kopolimer bileşiminin "çok az" değiştiği görülmektedir. Kopolimer ürünlerin kimyasal analiz sonuçlarından, zincir büyüme tepkimesinin; farklı gurupların etkisi ile sağlandığı dikkati çekmekte ve AC-MA sisteminde AC ve MA'deki "allil" guruplarının etkin oldukları anlaşılmaktadır.

İlk karışımdaki AC derişiminin artması, yan zincirde serbest akril guruplarının (m_1^v) da artmasına ve siklik fragmanların (m_1^c) azalmasına sebep olmaktadır (Tablo. III). Aynı oranda monomer kullanılması halinde ise, $m_1^v \sim 30$ mol% ve $m_1^c \sim 18$ mol% bulunmaktadır.

Ürün kopolimerlerin bileşimlerinden (Tablo. IV ve V), AC-MA çiftinin kopolimerleşme sabiti; Kelen-Tüdos eşitliği kullanılarak⁶⁸ hesaplanabilir. Bu değerler ile ilgili olarak, aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

Tablo. II- AC nin MA ile kompleks radikal tekrarlanabilir (alternating) kopolimerleşmesi.

Tepkime koşulları: çözücü: MEK; 60°C, başlatıcı: (AIBN) = 6.6×10^{-3} mol/L; (M) = 1.5 mol/L; dönüşüm < 10%

Monomer karışımı (mol %)		Asit sayısı (mg KOH g ⁻¹)	Doymamışlık (%)		Kopolimer Bileşimi	
[AC]	[MA]		Vinyl	Allyl	m ₁	m ₂
30	70	393	5.44	0.41	48.91	51.09
40	60	392	5.76	0.70	49.15	50.85
50	50	390	7.21	0.89	50.28	49.72
60	40	390	8.52	3.35	51.22	48.78
70	30	390	9.32	4.20	52.51	47.49

Tablo. III- AC.MA kopolimerinde monomer karışımının bileşimine göre vinil, allil ve siklik içeren fragmanların oluşumu

Monomer karışımı (mol %)		Kopolimer Bileşimi (mol %)					
[AC]	[MA]	m ₁ ^a	m ₂ ^a	m ₁ ^b	m ₂ ^b	m ₁ ^c	m ₂ ^c
30	70	22.54	23.54	1.06	1.11	25.31	26.54
40	60	23.90	24.73	1.85	1.91	23.40	24.21
50	50	29.99	29.65	2.33	2.31	17.96	17.76
60	40	35.47	33.78	3.07	2.92	12.68	12.08
70	30	38.90	35.18	3.86	3.49	9.75	8.82

Tablo. IV Kopolimerleşme sabitleri (r₁ ve r₂)'nin saptanması ile ilgili Kelen-Tüdös parametreleri. Koşullar, Tablo. 'daki gibidir.

F = [AC]/[MA]	f = m ₁ /m ₂	F ² /f	F(f-1)/f	ξ × 10 ²	η × 10 ²
0.429	0.957	0.192	-0.0193	16.49	-1.66
0.667	0.966	0.460	-0.0235	33.12	-1.64
1.0	1.011	0.989	0.0109	50.43	0.55
1.5	1.050	2.143	0.0714	68.79	2.29
2.333	1.106	4.921	0.2227	83.51	3.78

^a η = (r₁ + r₂/α)ξ - r₂/α (ref. 14)

$$\text{where } \xi = \frac{F^2/f}{\alpha + F^2/f} \quad \text{and} \quad \eta = \frac{F(f-1)/f}{\alpha + F^2/f}$$

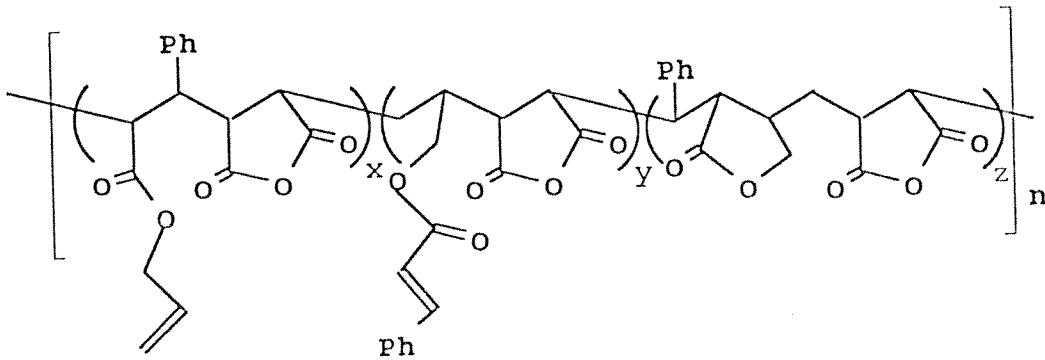
Symmetrization parameter $\alpha = [(F^2/f)_{\min} \times (F^2/f)_{\max}]^{1/2} = 0.972$

$$r_1(\text{AC})=0.48 \pm 0.0002 \quad \text{ve} \quad r_2(\text{MA})=0.038 \pm 0.0015$$

AC-MA kopolimerlerindeki tekrarlanabilirlik (alternation) yönündeki eğilim, allil fragmanı ile maleik çifte bağı arasındaki kuvvetli moleküller arası donör-akseptör etkileşmesi ile ($K_{eq}=0.161 \text{ mol}^{-1}$) açıklanabilir. Kopolimerleşmenin büyüme kademesinde elektron akseptör monomer MA ile gözlenen farklı AC çift bağları arasındaki tepkime için bu, belki de temel yönlendirici unsur olmaktadır.

Küçük dönüşümlerde (10-15%) sentezlenmiş olan kopolimerlerin, denenen bütün sıvılarda (aseton, toluen, dimetil formamid gibi..) kolaylıkla çözündüğü görülmüştür. Bu sonuç ise, elde edilen kopolimerlerdeki (brom-bromür katılması ile de saptanan) doymamış gurupların varlığını göstermektedir. Eşit mol oranları kullanılarak sentezlenen AC-MA kopolimerinde doymamışlık yüzdesi, 7.88 olarak bulunmuştur. Bunun yüzde 7.21 'i vinil; yüzde 0.67 'si ise allil karakterdedir. Bu değerlerden, özellikle tepkimeye girmemiş olan yüksek vinil derişimi ilginçtir. Toplam doymamışlığa esas katkının, allilik bağlardan (1.57%) oluştuğu anlaşılmaktadır. Benzer bir değişme, farklı oranlarda monomer kullanılması halinde de gözlenmektedir, (Tablo.b). Toplam doymamışlık derecesinde azalma, ya çapraz bağ oluşumu ile (sentez koşullarından çapraz bağlanma beklenmektedir) veya moleküller arası siklikleşme tepkimesi nedeni ile; olabilmektedir. Yan guruplardaki doymamışlık karakterinin, aşağıdaki şekilde olduğu speküle edilmiştir:

Allilsinnamat ile Maleik anhidrit'ten oluşan kopolimer için düşünülen yapı:



(yapıda $x=2.17-7.35$; $y=56.08-74.08$; $z=18.57-51.75$ dir)

Kinetik verilerden başlangıç hızının monomer ve başlatıcı derişimlerine ait olanlar kullanılarak; toplam kopolimerleşme hız eşitliği için aşağıdaki eşitlik, genel şekli ile, yazılabilir:

$$\text{Hız}(60\text{C}) = K_p \cdot (M)^m \cdot (\text{AIBN})^n \quad (\text{I})$$

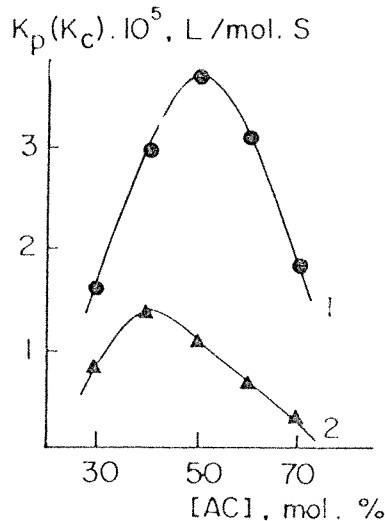
Eşitlikte AC-MA için $m=1.47$ ve $n=0.51$ dir ve (M) , ekimolar oranlarda monomer derişimlerini, $(1-3 \text{ mol/L})$; (AIBN) ise başlatıcı derişimini $(0.15-1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$ göstermektedir. Başlatıcı derişiminin (n) inci derecesi ile değişim, allil degradasyonu/zincir değişimi kademelerinin, kompleks oluşumunun bastırılması nedeni ile⁶⁹; önemli bir rol oynamadığını vurgulamaktadır.

Kopolimerleşme sabiti ile siklikleşme dereceleri, siklikleşen fragmanlarla (m_1^c) ilgili değerlerin aşağıdaki eşitlik uyarınca hesaplanması ile saptanmıştır:

$$1/m_1^c = 1 + (K_p/K_c) \cdot [M] \quad (\text{II})$$

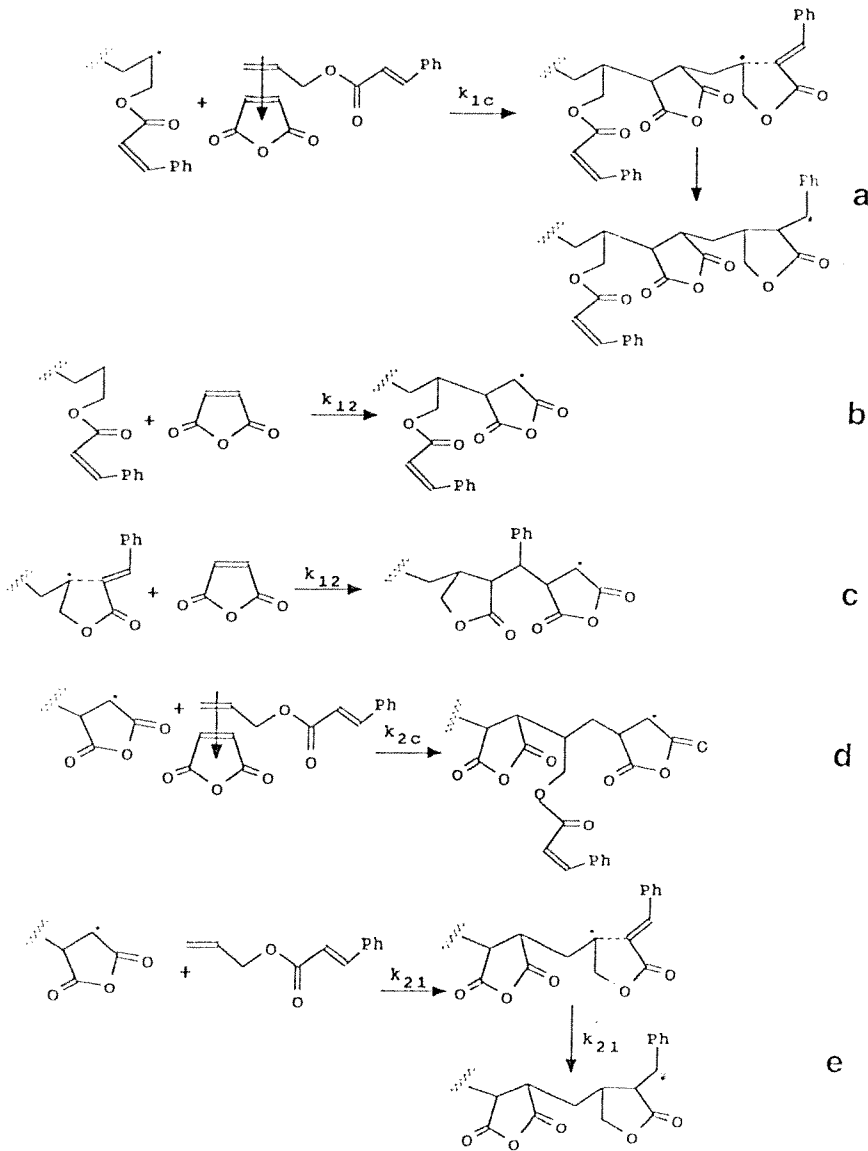
Siklikleşme sabiti (K_c) , (I eşitliği)'nden, farklı monomer oranları ve $(M)=1.5 \text{ mol/L}$ ve 60C ' de $(\text{AIBN})=3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ için bulunan K_p değerlerinin kullanılıp (II eşitliği)'ne uygulanması ile elde edilmiştir.

$K_p(60\text{C})$ ve $K_c(60\text{C})$ değerlerinin başlangıç monomer oranlarıyla değişmesi, Şekil.6 de gösterilmektedir ve her iki sabit için de 40-50% değerlerinde birer maksimum göstermektedir. Siklikleşmiş fragmanların eldesi için en olumlu koşul'un, $(\text{AC}:\text{MA}=40:60)$ olduğu görülmektedir.



Şekil.6 - AC-MA başlangıç monomer karışımındaki AC derişimi ile kopolimerleşme hız sabiti K_p (eğri.1) ve K_c nin değişimi

Deney verilerine dayanarak,gerek kompleks bağlan-
 tılı,(a ve c) ve gerekse serbest monomerler için
 tekrarlanır(alternating) zincir büyüme elementer
 büyüme tepkimeleri ;aşağıdaki şekilde verilebilir:



Belirtilen şemanın,sentezlenen kopolimerle ilgili
 yapı ve bileşime ilişkin denel verilerle de uyum
 içinde olduğu belirtilmelidir.

Beşli lakton oluşması ($m_1^c = 12.68-25.31$ mol%), temelde, büyüyen makroradikalin CTC ile tepkimesi (tepkime a) ile , ayrıca , allil radikalının karbonil gurubu ile konjuge ve çifte bağ içeren hidrokarbon atomu üzerindeki β -fenil akrilat fragmanı'na allil radikalının eklenmesi, bir diğer yaklaşımla "seçimli molekül arası etkileşme" sırasında oluşur. Altılı siklik yapının oluşması, allil radikalının fenil gurubu üzerindeki çifte bağa eklenmesini tamamen elimine ettiğinden; makroradikalin kararlı hale geçmesi sonucu ortaya çıkmaktadır⁷⁰.

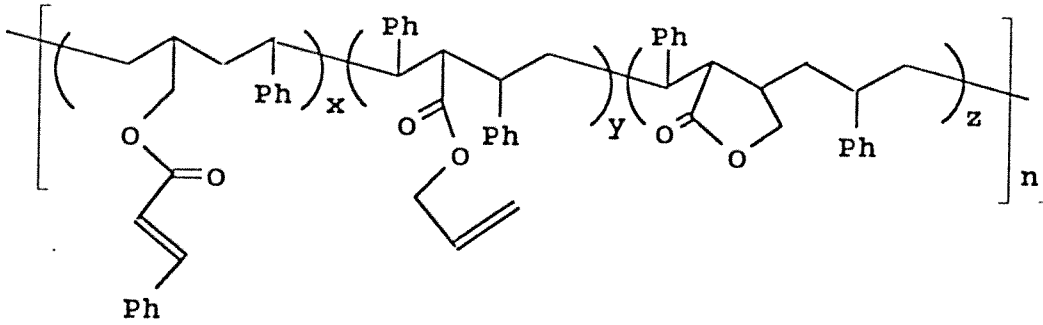
Makromoleküllerin , yan zincirlerinde β -fenil akrilat serbest fragmanları ile oluşmaları ($m_1^v = 22.54-38.9\%$); genelde, zincir büyüme tepkimesi sırasında, kompleks-bağlantılı monomerlerin katılımı (şema a ve d) ve tepkimelerde MA ile etkileşme (şema b ve e) ile mümkün olabilmektedir. Bu iki tepkimenin de ihmal edilebilir derecede az oluştuğunu da eklemek gerekir.

3.2- Allilsinnamat-Stiren Sistemi ile Yapılan Çalışmalar

Allilsinnamat (AC) ile Stiren'in; (St) kopolimerleşme tepkimesi; MEK çözücüsünde, azot atmosferi altında, AIBN başlatıcısı kullanılarak, 60C de yapılmış ve küçük dönüşümler için (<10%) izlenmiştir. Oluşan kopolimer üründe bileşimleri ve diğer bazı özellikleri saptamada ; dilatometre (veya cam tepkime tüpleri) kullanılmıştır. İstenilen sürelerde tepkimeyi durdurmak için cam tüp soğutulmuş ve kopolimerler n-hekzan ile çöktürülmüştür. Bu çökelti tekrar MEK çözeltisinde çözülüp n-hekzan ile çöktürülerek saflandırılmış ve daha sonra çökelti benzen-etil eter ile yıkanmış, sabit tartıma kadar vakumda kurutulmuştur. AC-St kopolimerinin yumuşama noktası, 155-158C dir.

Beyaz bir toz olarak elde edilen kopolimerlerin bileşimleri, kimyasal ve elementel analiz yöntemleri ile saptanmıştır. Kopolimerlerde toplam doymamışlık, bromür-bromat yöntemi ile , HgSO₄ kullanılarak⁷¹ bulunmuştur. Allil doymamışlığı ise Gindin yöntemi ile⁷² , CCl₄-AcOH kullanılarak saptanmıştır. Bu iki değer arasındaki fark, kopolimerlerde yan guruplardaki vinil (sinnamik) bağ içeriğini vermektedir. Siklik fragman miktarı (m_1^c) ise, ($m_1^c = m_1 - m_1^a$) farkından hesaplanmıştır. Eşitlikte m_1 , kopolimerdeki toplam AC içeriğini; m_1^c ise yan zincirde serbest allil gurubu bulunan AC halkasını göstermektedir. m_1 , elementel analiz sonuçlarından saptanmıştır (oksijen içeriği)

Allilsinnamat - Stiren Kopolimeri İçin
Düşünülen Yapı



(Yapıda $x=1.4-11.26$; $y=4.53-23.32$ ve $z=65.42-94.08$ dir)

Allil ve vinil karakterde iki çift bağ taşıyan AC'nin radikal polimerleşmesinde, indüktif etkilere-konjügasyonun karakterine, yapısal diğer etkenlere ve komonomerlerin donör-akseptör özelliklerine bağlı olarak değişebilen C=C bağlarının relatif reaktivliklerine dikkat etmek gerekmektedir.

AC ile St'nin kopolimerleşmesi ile ilgili denel veriler, (Tablo.); farklı monomer oranlarında (AC/St= 0.43-2.33) hazırlanan kopolimer bileşimlerinin ekimolar olduklarını göstermektedir ve Kelen-Tüdos eşitliğinin kullanımı ile kopolimerleşme sabitleri r_1 ve r_2 saptanabilmektedir⁶⁸:

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha) \xi + r_2/\alpha$$

Eşitlikte α simetri parametresi, η ve ξ ise kopolimer bileşiminden saptanan değişkenlerdir (Tablo. V). Bu değerler kullanılarak, $r_1=0.056 \pm 0.005$ ve $r_2=0.069 \pm 0.006$ lineer regresyon yöntemi ile hesaplanmıştır. $r_1 r_2 \ll 0$ değeri, açık bir şekilde, AC ile St monomerler arasında bir tekrarlanabilir (alternating) kopolimerleşme beklendiğini göstermektedir.

Tablo. V-AC ile St'nin tekrarlanabilir kopolimerleşmesi.
Koşullar: çözücü: MEK, 60C, başlatıcı: AIBN (6.6×10^{-3} mol/L),
(M) = 2.0 mol/L, dönüşüm < 10%

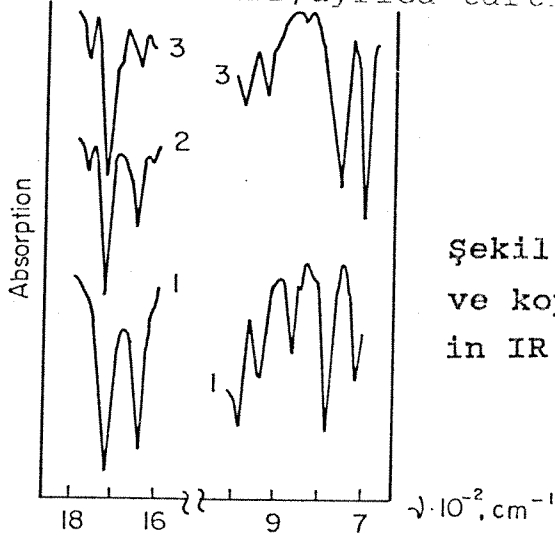
Monomer karışımı (mol%)	elem anal. (%) ^a		unsaturation (%)		Kopolimeri Kelen-Tüdos bileşimi eşitlik parametreleri			
	C	H	vinyl	allyl	m_1	m_2	$\xi \times 10^2$	$\eta \times 10^2$
[AC]/[St]								
0.43	81.23	6.98	0.15	0.59	53.16	46.84	16.91	-4.69
0.67	81.67	7.02	0.41	0.82	51.63	48.32	31.71	-3.09
1.0	82.45	7.12	0.67	1.57	50.17	49.83	49.58	-0.33
1.5	82.64	7.06	0.97	2.32	48.75	51.25	67.54	2.31
2.33	83.02	7.21	1.37	3.38	48.02	51.98	83.08	2.94

(a)

Tekrarlanabilir polimer için (1:1): C, 82.16; H, 7.06; allyl, 14.05%. ^b $\xi = F^2/f/(\alpha + F^2/f)$; $\eta = [F(f-1)/f]/(\alpha + F^2/f)$; $\alpha = [(F^2/f)_{\min}/(F^2/f)_{\max}]^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır.

AC-St kopolimerlerine uygulanan kimyasal ve elemental analiz sonuçlarına dayanarak, zincir büyüme kademesinin ;başlıca, sinnamik ve vinil(St) bağları arasındaki tepkime ile olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Ayrıca, elde edilen kopolimerde ilk monomer karışımında ekimolar oran bulunması halinde gözlenen küçük doymamışlık değerinin tekrarlanır (alternating) kopolimer için hesaplanan değerle karşılaştırılmasından, zincir büyümesi sırasında siklikleşmiş makrora-dikaller yolu ile allil bağlarının tepkimeye daha fazla girdiği sonucunu göstermektedir. İlk monomer karışımında AC derişiminin artması, kopolimerde toplam doymamışlığın da artmasına sebep olmaktadır. Tablo.V den de görüldüğü gibi, monomer karışımında AC derişiminin > 50% mol olması halinde kopolimerlerde allil ve sinnamik doymamışlık oranları hemen hemen sabit kalmaktadır, (2.34-2.46) . Toplam doymamışlıkta azalmanın, dallanma ile (seçilen sentez yöntemi nedeni ile dallanma beklenmektedir) veya moleküller arası siklikleşme tepkimesi nedeni ile (IR spektra ile saptanmıştır) olabileceği belirtilmelidir.

AC, poli(AC) ve AC-St kopolimerinin IR spektra fragmanları, (Şekil.7)' de verilmektedir. Veriler kıyaslandığında, 1720 cm^{-1} de, ester gurubu C=O ile ilgili yoğun bir band gözlenmektedir. Beşli laktondaki C=O nedeni ile, bir diğer band 1770 cm^{-1} dedir. Altılı siklik lakton absorplama bandı (1740 cm^{-1}), kopolimer spektrumunda bulunmamaktadır. Poli(AC) için bu gurupların oluşma olasılıkları, ayrıca tartışılmıştır⁶⁵.



Şekil.7- AC (1), poli-AC (2) ve kopolimer (3) in IR spektra fragmanları

Spektradaki 1645 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$) intensitesi, monomerden polimere geçişte önemli oranda azalmakta; allil fragmanlarına ait $940-990 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{CH/-C-CH=C}$) ise hemen hemen hiç

değişmemektedir.AC-St kopolimerinin alkali hidrolizi yapıldığında, lakton halkası ile ilgili C=O bandı , kaybolmaktadır.

AC-St kopolimerinde yüksek oranlarda (15.7-16.9%) saptanan siklik fragmanlar için,molekül içi siklikleşmeyi etkileyen moleküller arası kompleks oluşumu olasılığına işaret etmek gerektir.Gerçekte, AC-St sisteminde,AC 'deki sinnermik bağın aktifleşmesi ile oluşumu kolaylaşan siklik yapı oluşumu;allil-bağına molekül içi etkiye ile devam eder.

Elde edilen sonuçlar,AC ile St 'nin kopolimerleşme tepkimesi için ;zincir büyüme kademesinde , serbest-kompleks yapıcı siklikleşmiş sinnermik gurupların öncelikli katılımı ile ,başlıca siklolineer yapıda olan ve yan zincirinde çoksü allil doymamışlığı bulunan makroradikallerin oluştuğunu göstermektedir.

İlk hız-monomer ve başlatıcı derişimleri ile ilgili kinetik verilerden,toplam kopolimerleşme hız eşitliği saptanabilir.Bu eşitlik,genel şekli ile:

olacaktır.Eşitlikte,AC-St sistemi için,Tablo.VI 'daki denel veriler kullanılarak , $(\log(R_p) - \log(M))$ ile $(\log(R_p) - \log(AIBN))$ grafik çizimlerinden ;60C deki tepkime için $(m=1.31)$ ve $(n=0.5)$ olarak bulunmuştur.

Tablo.VI- Toplam Monomer (AC:St=1:1) ve başlatıcı derişimleri(değerler,Tablo.V 'deki gibidir) ile başlangıç kopolimerleşme hızının (R_p) değişmesi

[AIBN] = const. (6.6×10^{-3} mol/L)		[M] = const. (2.0 mol/L)	
[M] (mol/L)	$R_p \times 10^5$ (mol/L.s)	[AIBN] $\times 10^3$ (mol/L)	$R_p \times 10^5$ (mol/L.s)
1.1	0.098	1.5	0.087
1.5	0.103	3.0	0.123
2.0	0.174	6.6	0.174
2.5	0.214	8.0	0.186
3.0	0.267	9.7	0.204

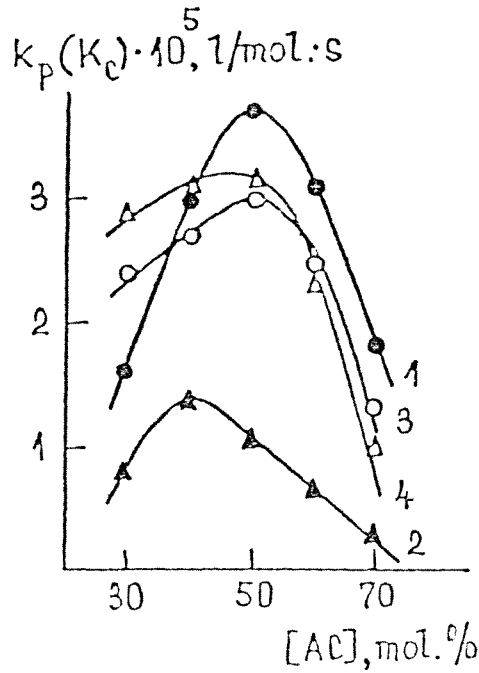
Toplam monomer derişimi (m) ve başlatıcı(n) ile ilgili olarak saptanan üstel değerler, kopolimerleşmede allil değredasyonuna dayalı zincir transferi tepkimesinin bulunmadığını göstermektedir. Benzer diğer normal radikal kopolimerleşme tepkimeleri ile karşılaştırıldığında, küçük olarak bulunan (m) değeri ise, "siklikleşme ve kompleks oluşumu" 'nun etkileri ile açıklanabilir.

K_p ve siklikleşme derecesi ($1/m_1$), sırası ile; yukarıda sunulan hız eşitliği ve saptanan siklikleşmiş fragmanlardan, saptanabilir.

Siklikleşme sabiti (K_c) ise, aşağıdaki eşitlikten; farklı monomer oranları ve 60°C 'de (M)=1.5 mol/L, (AIBN)= 3.0×10^{-3} mol/L için, hesaplanabilir:

$$(1/m^c) = 1 + (K_p/K_c) (M)$$

K_p ve K_c değerlerinin başlangıç monomer oranlarına bağlı olarak değişimleri, (Şekil.8)'de; AC-MA sistemi ile birlikte olarak, sunulmaktadır. Görüldüğü gibi AC-St sisteminde de, her iki sabit için; 50-55% mol değerlerinde maksimum bulunmaktadır.

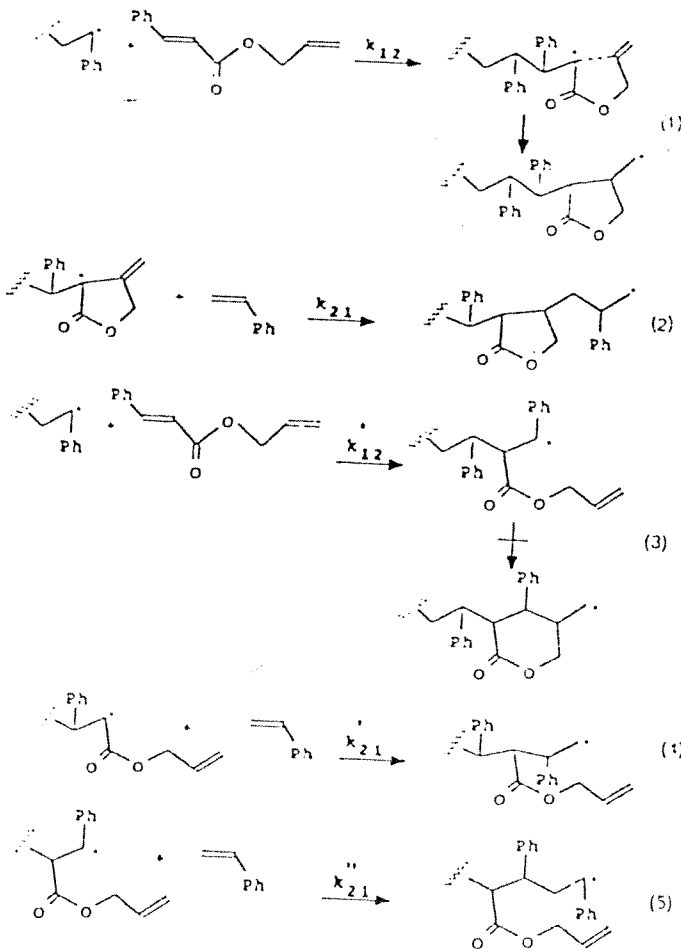


Şekil.8- K_p ve K_c değerlerinin, başlangıç monomer karışımı ile değişmesi.

AC-St sisteminde, AC-MA ya kıyasla ,siklikleşmede gözlenen keskin azalma ; aşağıdaki iki faktör dikkate alınarak açıklanabilir: (1)moleküller arası tepkime olasılıklarının artması, (2)ilk monomer karışımında St derişiminin azalması.Bu faktörler,radikal tekrarlanabilir siklo-kopolimerleşme'ye serbest veya çeşitli kompleks bağlantılı monomerlerin katkısı ile ; zincir büyüme mekanizmasındaki değişmelerde çok önem taşıyabilir.

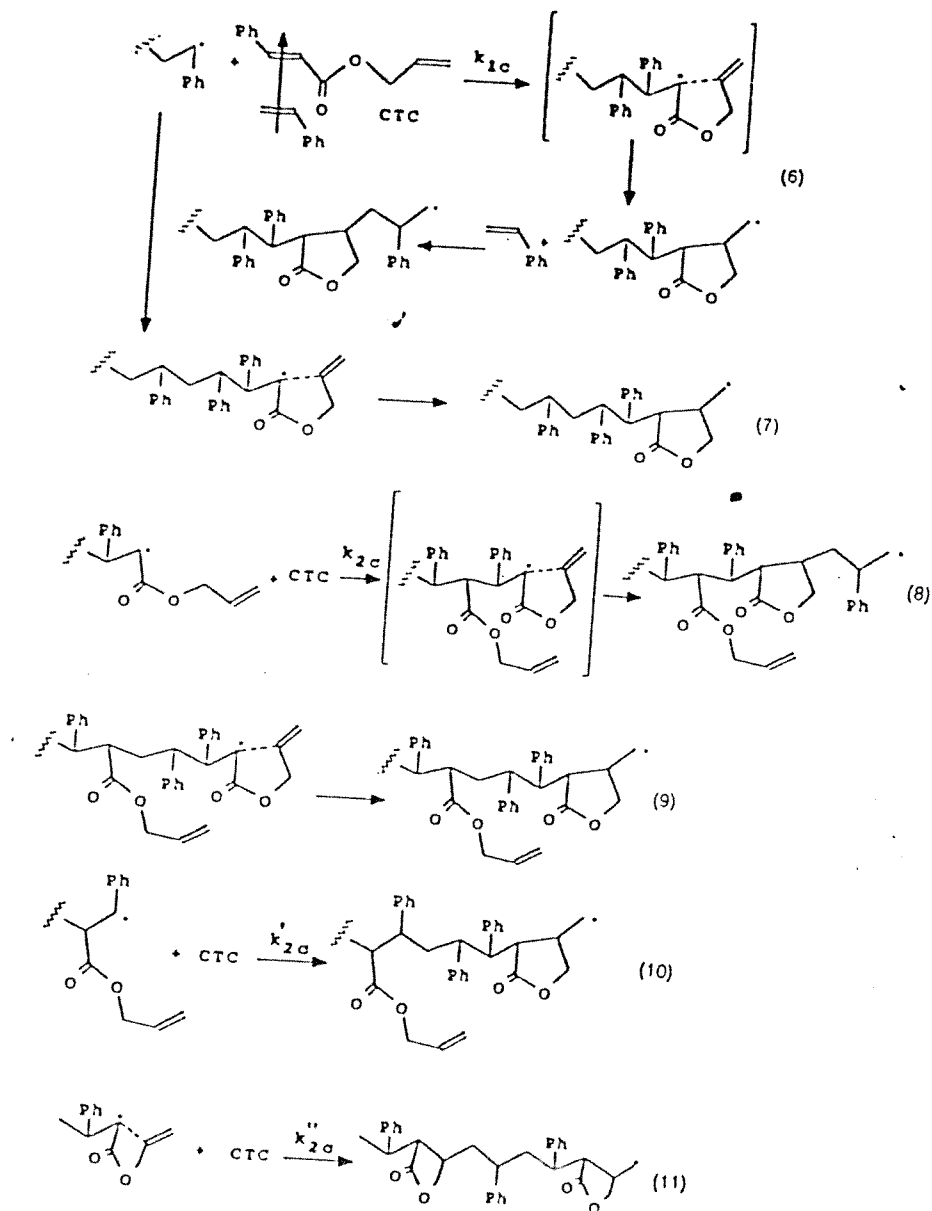
Denel verilerin ışığında,tekrarlanabilir zincir büyümesinde serbest ve kompleks bağlantılı monomer'in katılımı için,aşağıda sunulan genel şema ,(Şema.I), dikkate alınabilir:

Şema . I



Zincir büyüme kademesi, esas olarak -fenilakrilat fragmanları ile olur ve allil gurupları siklik fragmanların oluşumu ile kullanılırlar (bu, I. ve II. şemalar'da da gösterdiği gibi, allil bağındaki karbonil gurubuna konjüge olan makroradikalın moleküller arası tepkimesi ile oluşur).

Sema. II



Büyüyen radikal St de, karbonil gurubundaki hidro- karbon atomunda -fenilakrilat fragmanının çifte bağına eklenebilir. Şemada belirtilen (4) ve (5). kademeler ; farklı monomer oranlarında oluşturulan kopolimerlerin kimyasal analiz sonuçları ile de gösterildiği gibi, olası değildir, ve beklenmemektedir.

CTC 'nin zincir büyüme tepkimelerinde katılımı, sonuçta hem siklik fragman oluşumuna (kademe 6-7 ve 11) hem de yan zincirde serbest allil guruplarına yol açacaktır, (8-10 kademeler). Yan zincirde oluşabilecek az miktarda serbest sinnamik fragmanları ise, büyüyen radikal St ile zincir transfer tepkimesi olarak açıklanabilir. Zincir büyümesinde katkısı olmıyan, elektronları ile kararlı hale geçmiş allil radikalleri ise, büyüyen radikallerden kolaylıkla ayrılacaktır.

4. Kompleks Radikalik ve Plazma Polimerleşme Tepkimelerinin Mekanizmaları ve Kinetiklerinin İncelenmesi Çalışmaları

4.1-Kompleks -Radikal Kopolimerleşme

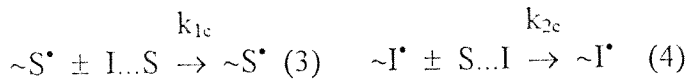
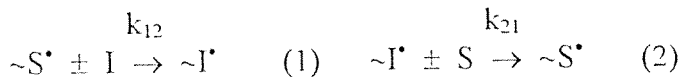
4.1.1-Trans Stilben-N.Maleimid'ler

Elektron akseptör monomerler olarak N.sübstitüye maleimid'lerin bir seri elektron donör vinil komonomerleri (örneğin stiren^{60,73-79}, metilstiren^{20,81} alkil(2-kloroetil vinil eterler^{75,82}, sikloheksil vinil keton ve türevleri(enolik olarak)^{83,84}, izobütillen⁷⁷, bütadien-1.3⁸⁵ ve 2-vinilpirridin⁷⁷ gibi) ile, serbest radikalik ve/veya kompleks radikalik mekanizma ile ve "tekrarlanabilir-alternating" kopolimer verecek şekilde tepkime verdikleri bilinmektedir. Bu tekrarlanabilir kopolimerlerin ise, yüksek ısı dayanımları^{77,86,87}, yanmaya karşı dayanımları⁸⁸⁻⁹⁰ ve X-ve e-ışınlarına gösterdikleri özel hassasiyet ile katalitik ve optik aktiviteleri^{73,91,92} bulunmaktadır.

Daha önceki çalışmalardan; trans stilben, maleik anhidrit ve N-fenilmaleimid'i kapsıyan donör akseptör monomer sistemlerinin ikili ve üçlü, "kompleks radikalik, tekrarlanabilir" kopolimerleşme tepkimeleri ile ilgili sonuçlar bilinmektedir^{33,93,94}.

Bu çalışmada, (H, C₂H₅ ve C₆H₅ gibi) sübstütientlerin; Stilben, Stb(donor) -N.sübstitüye maleimid (MI, EtMI ve PhMI akseptör monomer) sisteminin kopolimerleşme reaktivitesine etkisi, ayrıca yük değiştirme kompleksi(CTC) etkisi araştırılacak; elde edilen tekrarlanabilir kopolimerlerin termal özellikleri saptanacaktır.

(Tablo.VII)'de, monomer-kopolimer bileşim ilişkisi sunulmaktadır. Görüldüğü gibi, tüm kopolimerlerin bileşimi; ilk monomer karışımının bileşiminden bağımsız olarak, ekimolar değere çok yakındır. Stb(S) veya imidler'in (I) seçilen kopolimerleşme koşullarında homopolimer vermedikleri bilindiğine göre, monomer sistemleri, aşağıda belirtilen ve serbest monomerlerin zincir büyümesi ile bağlı CTC oluşumu için; şu elementer kademeler düşünülebilecektir:



Tablo.VII-Stb(M₁) ile N-Sübstitüye Maleimid'lerin Kompleks Radikalik Kopolimerleşmeleri.
Koşullar:Çözücü MEK, (M) toplam=2.4 mol/L,
Başlatıcı,PB; (PB)=6.8x10⁻⁴ mol/L;70C,Dönüşüm<10%

Monomer Karışımı (mol%)		^a Analiz (%)			Kopolimer bileşimi (mol%)	
[M ₁]	[M ₂]	C	H	N	m ₁	m ₂
Stb - MI						
20	80	75.53	5.68	5.85	44.13	55.87
40	60	77.87	5.44	5.08	49.78	50.22
50	50	77.32	5.39	5.28	48.24	51.76
60	40	76.88	5.49	5.23	48.64	51.36
Stb - EtMI						
20	80	75.27	6.17	5.65	40.51	59.49
40	60	77.54	6.25	5.03	46.09	53.91
50	50	77.67	6.24	4.90	47.15	52.85
60	40	78.24	6.26	4.72	48.77	51.23
80	20	79.01	6.28	4.48	51.00	49.00
Stb - PhMI						
20	80	78.32	5.06	5.06	36.51	63.49
40	60	78.67	5.10	4.94	37.97	62.03
50	50	80.37	5.29	4.36	45.09	54.91
60	40	80.54	5.31	4.71	45.71	59.29
80	20	82.23	5.49	3.74	52.76	47.24

^a Tekrarlanabilir kopolimer için hesaplanan değerler:
(Stb-MI) için C 77.96%,H 5.45%, N 5.05%
(Stb-EtMI) için C 78.66%,H 6.27%,N 4.59%
(Stb-PhMI) için C 81.56%,H 5.42%,N 3.96% 'dir.

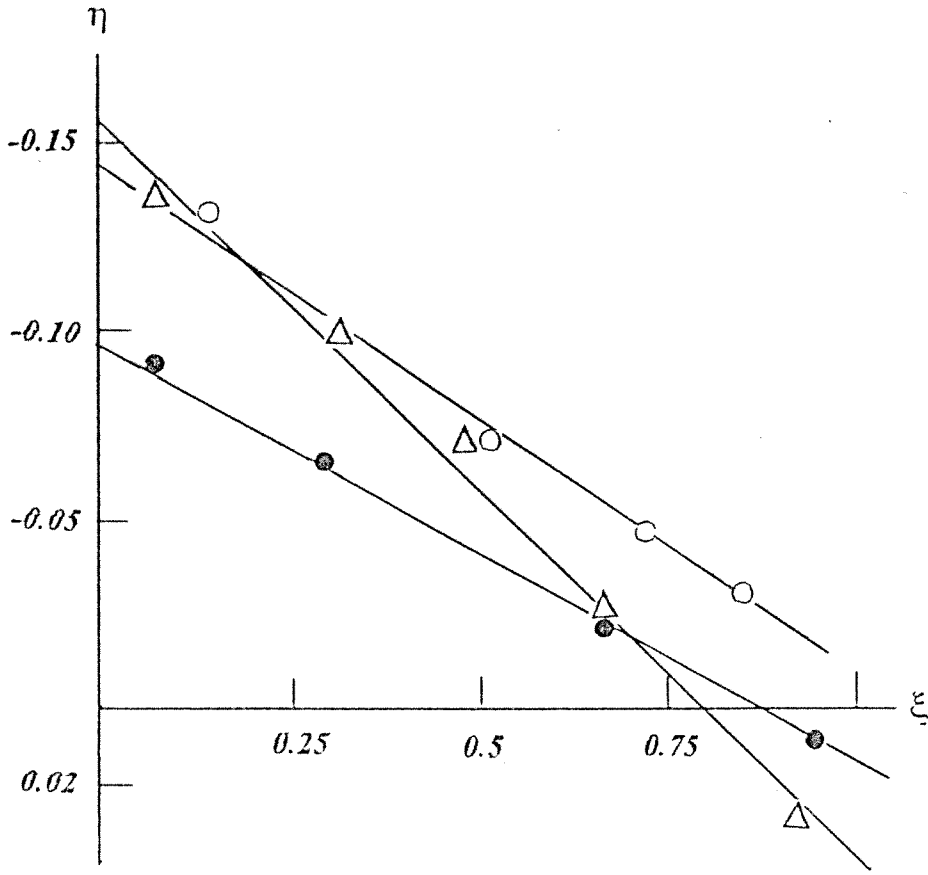
Tablo.VIII- FR-KT ve SL Eşitliklerinden Kopolimerleşme Sabitleri

Monomer/Kopolimer Bileşimi		FR Yöntemi		KT Yöntemi		SL Yöntemi	
F	f	F ² /f	F(f-1)/f	^a ξ	^b η	^c (f-1)	^d χ
Stb - MI							
0.250	0.790	0.079	- 0.064	0.154	- 0.130	- 0.211	0.766
0.667	0.991	0.449	- 0.061	0.509	- 0.069	- 0.084	0.167
1.000	0.932	1.073	- 0.073	0.712	- 0.048	- 0.051	0.093
1.500	0.947	2.376	- 0.084	0.846	- 0.030	- 0.023	0.052
Stb - EtMI							
0.250	0.681	0.092	- 0.117	0.072	- 0.091	-	-
0.667	0.855	0.520	- 0.113	0.304	- 0.066	- 0.139	0.284
1.000	0.892	1.121	- 0.121	0.485	- 0.249	- 0.091	0.160
1.500	0.952	2.363	- 0.076	0.665	- 0.021	- 0.052	0.092
4.000	1.041	15.37	0.157	0.928	0.009	0.023	0.028
Stb - PhMI							
0.250	0.575	0.109	- 0.185	0.080	- 0.136	- 0.425	0.260
0.667	0.782	0.569	- 0.186	0.313	- 0.102	- 0.181	0.069
1.000	0.851	1.175	- 0.175	0.485	- 0.072	- 0.091	0.041
1.500	0.942	2.388	- 0.092	0.657	- 0.025	- 0.0004	0.025
4.000	1.117	14.32	0.419	0.920	0.027	-	-

^a ξ = (F²/f)/(α + F²/f), ^b η = [F(f-1)/f]/(α + F²/f), α = √(F²/f)_{min} × (F²/f)_{max} = 0.433 (for Stb-MI), 1.189 (for Stb-EtMI) 1.249 (for Stb-PhMI);

^c f = (1 + r₁₂ F)/(1 + r₂₁ F⁻¹) and ^d χ = [M₂]⁻¹[1 - (f-1)/r₁₂F]; f = m₁/m₂

F = [M₁]/[M₂].



Şekil.9- Stb ile MI (-o-), EtMI (-•-), PhMI (-Δ-) nın, MEK içinde, 70°C deki Kopolimerleşmesi için Kelen-Tüdös Çizimi - MEK; 70°C: $Tg\alpha = r_1 + r_2/\alpha$ ve kesim - r_2/α .

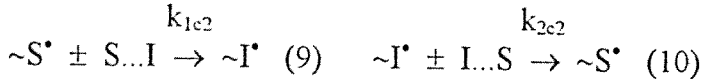
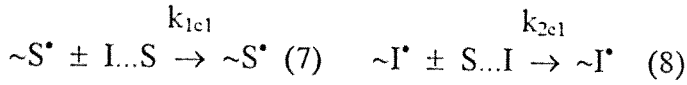
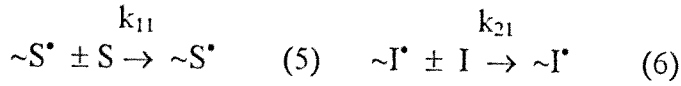
Tablo.IX-Stb(M_1) ile Maleimidlerin($M_2=MI, EtMI, PhMI$)
Kompleks-Radikalik Kopolimerleşmesi

	FR -		KT -		^a Q_2	^a e_2	SL -		
	r_1	r_2	r_1	r_2			^b r_{1c}	^b r_{1c1}	^b r_{1c2}
Stb - MI	0.013	0.058	0.014	0.068	1.73	2.56	0.028	1.08	0.029
	^b (0.01)	(0.061)	(0.006)	(0.064)					
Stb - EtMI	0.018	0.120	0.013	0.114	0.59	2.47	0.052	3.59	0.053
	^b (0.018)	(0.12)	(0.021)	(0.14)					
Stb - PhMI	0.042	0.200	0.086	0.194	0.29	1.94	0.189	13.46	0.192
	^b (0.043)	(0.20)	(0.04)	(0.25)					

^a Stb için bilinen Q_1 ve e_1 [$Q_1 = 0.03$; $e_1 = -0.08$] değerleri ^{7c}
kullanılarak hesaplanmıştır.

^b Lineer kare yöntemi ile

Çalışmada kullanılan üç monomer çifti için hesaplanan kopolimerleşme sabitleri, (Tablo.VII,VIII) ile (Şekil.9) verileri kullanılarak; klasik Fineman-Ross (FR)⁹⁵ ve Kelen-Tüdoş (KT)⁶⁸ terminal model eşitlikleri ile, Steiner-Litt (SL)⁹⁶ terminal kompleks model eşitlikleri uygulanıp; zincir büyüme tepkimelerinde (1-2) ve daha sonra aşağıda sunulan (5-10) kademeleri dikkate alınarak, hesaplanmıştır:



(Tablo.IX), hesaplanan kopolimerleşme sabitleri ile imid komonomerleri için Q_2 ve e_2 parametrelerini vermektedir. Bu sonuçlara dayanarak, tekrarlanabilirlik eğiliminin; MI>EtMI>PhMI sırası ile arttığı görülmektedir. Bu sonuç, (1)-maleimid çift bağının elektron alma kapasitesinde azalmaya yol açan, N-sübstütiye etil ve fenil guruplarının etkisi yanında; (2)-imid siklik halkaları için -elektron polarizabilitelerinde olası değişme ile, açıklanabilir.

Bu sonuçlar, Stb...Imid ile ilgili CTC için bulunan Kc değerleri ile de sağlanmış bulunmaktadır.

Lokalizasyon enerjisi, düzen ve maleimid çift bağları π -elektron yoğunluğu ile bağlantılı Alfrey-Price⁷⁰ Q-e şemaları kullanılarak, imidler için Q_2 ve e_2 değerleri hesaplanmıştır. Bu parametre değerlerinin MI'dan N-etil ve N-fenil türevlerine transfer olduğunda azaldığı görülmektedir. Stb ile kopolimerleşmede en aktif monomer, PhMI'dır.

Kopolimerleşme sabitleri r_{1c} (k_{11}/k_{1c}), r_{1c1} (k_{11}/k_{1c1}) ve r_{1c2} (k_{11}/k_{1c2}) -Tablo.IX-, Kc nin monomer relatif aktivitesi ile değişimi de dikkate alınarak hesaplanmıştır. Bu bağlantı, zincir büyüme kademesinin; başlıca, (Stb...Imid) komplekslerinin büyüyen $\sim Stb^*$ makroradikaline imid tarafından eklenmesi ile oluştuğunu göstermektedir.

4.1.2- Allilglisidil Eter-Maleik Anhidrit-Metilmetakrilat Üçlü Sistemi ile Yapılan Çalışmalar

Çalışmanın bu kısmında, Allilglisidil eter (AGE), Maleik Anhidrid (MA) ve Metil Metakrilat (MMA) üçlü polimerleşme tepkimeleri incelenmiştir.

Donor-akseptör monomer sistemlerinin, özellikle MA ile birlikte iken oluşturdukları üçlü polimerleşme tepkimeleri; bir seri teorik ve uygulamalı araştırma çalışmalarında incelenmiştir **22, 97-100**. Bu ilginin nedeni, hiç şüphesiz; kompleks-radikalik kopolimerleşme mekanizmaları ile ilgili son bulgular ve bu tür tepkimeler yolu ile önceden belirlenen bileşim-yapı ve özellikle yeni fonksiyonlu kopolimerlerin sentezlenebilmesidir.

Konu ile ilgili ilk çalışmalarda **22, 101, 102**, MA ile stiren ve diğer bir seri fonksiyonlu monomerlerin (donor-akseptör türde doymamış epoksiler de dahil olarak) radikalik polimerleşmesinde bazı beklenmeyen sonuçlar vurgulanmıştır. Yine benzer çalışmalarda; vinil veya allil glisidil eterler-glisidil metakrilat ve epoksiolenfinler gibi bazı epoksi monomerlerde MA ile tekrarlanabilir kopolimerleşme veya MA-stiren monomer sistemi ile doğrudan kompleks radikalik bir mekanizma yolu ile tepkime olduğu gösterilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin, yan zincirlerde "kendiliğinden çapraz bağ oluşturabilen" epoksi-anhidrit gurupları içerdiği de bulunmuştur **13, 69, 72, 103, 104**. Bu noktada, MA ile epoksi içeren monomerlerin ikili kopolimerleşmesinden, "kopolimerleşme sırasında hemen çapraz bağ oluşturabilen" ürün eldesine yol açtığı **69, 104** hatırlanabilir. Ancak bu sistemlerin lineer yapıda epoksi-anhidrit makromoleküllerinin sentezlenmesi için uygun olmadıkları da eklenmelidir. Bu nedenle, çalışmamızda; donor (D)-akseptör (A_1)-akseptör (A_2) radikal terpolimerleşmesi; allilglisidil eter (AGE, D olarak kullanılmıştır), MA (A_1) ve MMA (A_2) olarak seçilmiştir. Çalışmamızda, "kendiliğinden çapraz bağ oluşturabilen" lineer epoksi-anhidrit içeren makromoleküllerin tasarımı da yapılmıştır.

Çalışmamızda kullanılan üçlü monomer sistemi, "donor (AGE)-akseptör (MA)-akseptör (MMA)" olarak düşünülebilir. Kullanılan monomerlerden ilk ikisi, çok zor homo-polimerleşir; ve seçilen kopolimerleşme koşullarında poli-(AGE) ve poli-(MA) fragmanlarının bulunma olasılığı, bu nedenle tamamen elimine edilebilir. Poli-MMA oluşması ise, ilk monomer karışımında MMA

derişiminin yüksek olması ve tepkimenin yüksek dönüşümlere kaydırılması halinde ,olasıdır.

AGE ile MA 'nın kopolimerleşmesi,büyük oranda AGE-MA kompleksi(37C de,CDCl₃ çözücüsünde iken;Kc=0.11 L/mol) üzerinden olur ve bu esnada allil rezonansı ile tekrarlanabilir kopolimer oluşumu bastırılır⁶⁹.Allil monomerleri ile MMA'nın ise,bir kopolimer çifti oluşturmaları beklenmez,(allilasetat ve MMA çifti için r₁=0 ve r₂=23).MA ve MMA nın radikalik kopolimerleşmesi,rastgele kopolimer oluşumuna yatkındır,(r₁=0.02 ve r₂=6.7)⁷⁰.AGE-MA .MA-MMA ve AGE-MA-MMA ikili ve üçlü kopolimerleşme tepkimelerinde reaktiviteleri saptamak amacı ile;ayni koşullarda olmak üzere ((M) toplam= 2.0 mol/L,(PB)=4.8x10⁻³ mol/L mek çözücüsü içinde ve 70C de)radikalik polimerleştirilmeleri yapılmıştır.Kopolimerleşme hızı Rp,dilatometrik olarak izlenen zaman-dönüşüm verilerinden hesaplanmıştır,(Tablo.X).

Tablo.X- AFE-MA-MMA sisteminde ikili ve üçlü kopolimerleşme sonuçları: İlk monomer karışımındaki derişim oranlarının etkisi
(Kopolimerleşme koşulları: (M) toplam=2.0 mol/L, (BP)=4.8x10⁻³ mol/L,çözücü:MEK,dönüşüm< 10%)

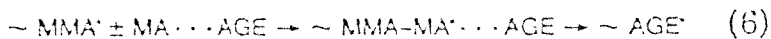
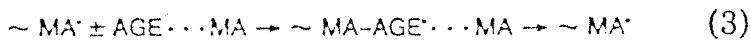
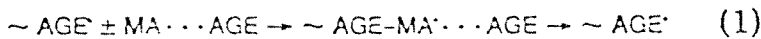
Monomer Karışımı (mol%)			R _p × 10 ⁵ (%/s)	[η], MEK ; 25°C (dL/g)
[AGE]	[MA]	[MMA]		
50	50	0	1.96	0.09
0	50	50	2.76	0.11
15	15	70	5.75	0.21
15	30	55	5.12	0.18
15	40	45	4.86	0.15
15	50	35	3.75	0.13
20	20	60	5.50	0.20
25	25	50	5.40	0.19
35	35	30	3.70	0.16
42.5	42.5	15	3.47	0.13

Tablo.X'dan görüldüğü gibi, Rp değerleri; ikili kopolimerleşme tepkimeleri için bulunanlardan çok daha yüksektir, ve hemen hemen MMA 'nın homopolimerleşme hızına yakındır. Tepkime hızı (Rp), (AGE:MA:MMA) monomer oranları değiştirilerek, bir seri deneyle izlenmiş, Rp nin ilk monomer karışımındaki MMA oranı arttıkça büyüdüğü saptanmıştır. Elde edilen kopolimerlerin intrinsik viskosite değerleri de aynı tabloda sunulmaktadır. Veriler, ilk monomer karışımındaki MMA molar derişiminin artması ile de kopolimer intrinsik viskosites değerinin arttığını göstermektedir. Intrinsik viskositedeki maksimum değer, AGE:MA:MMA oranı için 15:15:70 olmasına karşı gelmektedir. Bu bulgulardan, üçlü kopolimerleşmenin, ikili kopolimerleşme kademesinde (AGE..MA) kompleksi ile MMA nın etkileşmesi ile oluştuğu anlaşılmaktadır.

Denel veriler ve bunlara dayalı (KT) eşitliğine ait parametre değerleri, (Tablo.XI)'de sunulmaktadır. Verilerden karşı değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile bulunan kopolimerleşme sabitleri ise, (Şekil.11);

$r_1(\text{AGE} \dots \text{MA}) = 0.02 + 0.001$ ve $r_2(\text{MMA}) = 1.34 + 0.1$ olarak bulunmuştur. Bu değerler ile, MA-MMA monomer çifti için bilinen r_1 ve r_2 kıyaslandığında; MMA ile radikalik kopolimerleşmede, kompleksleşmiş MA 'nın serbest MA 'dan daha yüksek aktivite taşıdığı sonucuna varılmaktadır.

Yukarıda belirtilen gözlemler sonucunda, tepkimenin büyüme kademesi için aşağıdaki mekanizmalar önerilebilecektir:



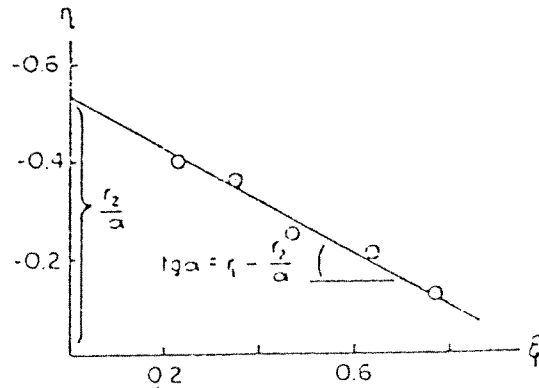
Ancak, bu mekanizmalarda AGE makroradikalleri ile AGE ve MMA monomerlerinin, $\sim\text{MA}^\bullet$ ile MA ve $\sim\text{MMA}^\bullet$ ile AGE, ayrıca $\sim\text{AGE}^\bullet$ ve MA'nın AGE..MA kompleksi.... ile olası tepkimeleri (toplam olaak 15 'e ulaşabilir), dikkate alınmamıştır.

Bu kısımda yapılan çalışma sonuçlarından, AGE-MA-MMA terpolimerleşme tepkimesinin başlıca zincir büyüme kademeleri (kademeler 5-8)'nin seçimli katılımı ile oluştuğu, bunun ise MMA halkaları ile zenginleşmiş, yan zincirinde anhidrit gurupları ve serbest epoksi içeren, çok reaktif makromoleküllerin tasarımı sağlıyacağı; anlaşılmaktadır Bu makromoleküller, istenildiğinde kendiliğinden çapraz bağlanarak yeni ek tepkimelere girebilecektir.

Tablo.XI- AGE...MA kompleksi (M_1) ile MMA (M_2)'nin kompleks-radikal kopolimerleşmesi. Koşullar: Tablo.X daki gibidir.

Monomer Karışımı (mol%)		Analiz (%)		Kopolimer Bileşimi (mol%)		KT Eşitliği Parametreleri ^b			
[M_1]	[M_2]	C	H	AN (mg KOH/g)	EN (%)	m_1	m_2	ξ	η
30	70	58.82	7.24	180	7.00	19.90	80.10	0.23	-0.40
40	60	58.61	7.10	215	8.24	24.43	75.57	0.35	-0.36
50	50	58.32	6.89	260	9.91	31.43	68.57	0.47	-0.25
60	40	58.22	6.82	285	10.93	34.04	65.96	0.64	-0.21
70	30	58.03	6.69	305	11.72	39.21	60.79	0.77	-0.12

$$^b \xi = (F^2/f)/(\alpha + F^2/f), \eta = [F(f-1)/f]/(\alpha + F^2/f), \alpha = \sqrt{(F^2/f)_{\min} \times (F^2/f)_{\max}} = 2.5, F = [\text{AGE} \cdots \text{MA}]/[\text{MMA}], f = m_1/m_2.$$



Şekil.11-AGE...MA (M_1) -MMA (M_2) Monomer Sisteminde (KT) Yöntemi ile Kopolimerleşme Sabitlerinin Saptanması

4.1.3-Fenantren-Maleik Anhidrit ve trans-Stilben ile Yapılan Çalışmalar

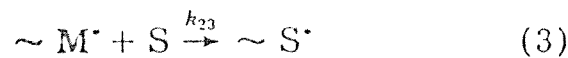
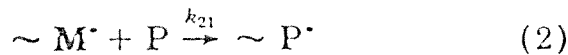
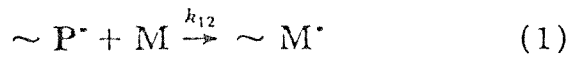
Bu kısımda, Fenantrene (P), Maleik Anhidrit (MA, kısaca M olarak kullanılacaktır) ve trans-Stilben (kısaca S) sisteminin kopolimerleşme tepkimeleri araştırılmakta ve sonuçlar sunulmaktadır.

Maleik anhidrit ile vinil ve viniliden aromatik (stiren, metilstiren ve -asetoksistirenler, viniltoluen^{22,125,106}, -isopropenil-naftalen¹⁰⁷, fenantrene¹⁰⁸, stilbenzen³²... gibi) monomerlerden (M ile belirtilen monomerler arasında oluşan donör-akseptör tüpde kompleksler ile) tekrarlanabilir kopolimerler elde edilmektedir. Bu konuda, sadece M, stiren ve donör-veya akseptör türdeki (akrilikler^{98,109-111}, Viniltrietoksi-silan^{101,112}, doymamış epoksiler⁷⁸, 4-nitrilsikloheksan-1¹¹³, stilben⁹⁴, 2-kloroetil vinil eter, konjüge dienler¹¹⁴, sitrakonik anhidrit⁹⁹, ve bazı maleimidler^{115,116}... gibi) monomerler ile terpolimerleşme tepkimelerinin sistematik çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmada, seçilen donör (P) -akseptör (M) -donör (S) 'nin serbest radikal terpolimerleşmesi sonuçları sunulmaktadır. M ile P ve S in kompleks oluşturmaları, radikal terpolimerleşme, terpolimer bileşiminin saptanması, ve terpolimerlerin termal kararlılıkları, ¹H-NMR, FTIR ve termogravimetrik yöntemlerle saptanmıştır. Terpolimerleşme tepkimesinin mekanizması, serbest radikal büyüme ve yük transfer kompleksi (CTC) modelleri kullanılarak saptanmıştır.

Serbest Radikalik Büyüme Modeli

Çalışma koşullarında kullanılan monomerlerin homopolimerleşmesi veya P veya S in $\sim S^{\bullet}$ veya $\sim P^{\bullet}$ büyüyen radikallerine eklenmesi beklenmemekte, böylece sadece terpolimerleşme dikkate alınmaktadır. Tepkime, klasik olarak terpolimerleşmeyi analiz etmede 9 kademe bulunmakta ise de; aşağıda belirtilen (1-4) kademeleri ile yürüyecektir:



Kararlı konum uygulaması ile, zincir büyüme tepkimesinde yapılacak kinetik analiz sonucunda; aşağıdaki (5) uyarınca,

$$\frac{m_1}{m_3} = \frac{k_{21}[M^*][P]}{k_{32}[S^*][M]}, \quad (5)$$

ve aşağıdaki eşitlik dikkate alınarak;

$$k_{32}[S^*][M] = k_{23}[M^*][S]$$

(6) eşitliği elde edilir:

$$m_1/m_3 = (k_{21}/k_{23})[P]/[S], \quad (6)$$

Eşitlikte m_1 ve m_2 , sırası ile, terpolimerdeki S ve P monomerlerinin yapısal birimlerini göstermektedir.

P, M ve S in terpolimerleşmesi, hem toluen içinde (ki heterojen faz oluşturmaktadır) gerekse de dioksan'da (homojen fazdadır) araştırılmıştır. (Tablo.XVIII) 'de sunulan sonuçlardan, karışımda M derişiminin sabit kalması koşulu ile, P ile S derişimlerinde yapılan değişikliklerin, terpolimerde m_1/m_2 oranını çok az etkilediği bulunmuştur.

Eşitlik (6) ve Tablo.XVIII uyarınca, k_{21}/k_{23} oranı; $(P)/(S)$ 'nın m_1/m_3 oranıyla değişmesi şeklinden, (şekil.12) hesaplanmış ve P-M-S sistemi için 0.28 olarak bulunmuştur. Bu değer, M makroradikallerine karşı S'lerin, P' lere kıyasla en az 3.6 kez daha reaktif olduğunu göstermektedir. P nin daha az reaktif olması, herhalde sterik etki ile açıklanabilir. P nin cis- konformasyonuna karşın, zincir büyümesinde, S in daha avantajlı olan trans konformasyonu bulunmaktadır. Ayrıca, ortalama k_{21}/k_{23} değeri, dioksan içinde iken P-M-S sistemi için 0.46 olarak hesaplanmıştır, (şekil.12). Bu oran değerlerinin dioksan ve toluen için ayrı ayrı bulunmasından; dioksan'ın; daha büyük

oranlarda monomer S halkaları içeren makromolekül oluşumuna yol açması nedeni ile, daha uygun bir çözücü olduğu anlaşılmıştır.

Terpolimerlerde (P)/(S) oranlarında gözlenen değişimler; P, M ve S 'in radikalik kopolimerleşmesinde çözücünün etkisi ile izah edilebilir. Bilindiği gibi, dioksan, stiren (aromatik fragman ile)¹¹⁷ veya benzen¹¹⁸ M ile , aşağıda verilen kompleks oluşum değerleri ile, kompleksleri oluşturur:

$$K_C(\text{dioksan...M}) = 0.8 \text{ L/mol}$$

$$(\text{dioksan...stiren}) = 0.05 \text{ L/mol}$$

$$(\text{benzen...M}) = 0.158 \text{ L/mol.}$$

Benzer komplekslerin, P-M-S çözücü (dioksan ve toluen) sistemlerinde oluştukları ancak zincir büyümesi kademesinde herhangi bir şekilde yer almadıkları anlaşılmaktadır.

Tablo.XIII- P(M₁), M(M₂) ve S(M₃) 'ün, dioksan (homojen polimerleşme) ve toluen (heterojen polimerleşme)^a içinde terpolimerleşmesi

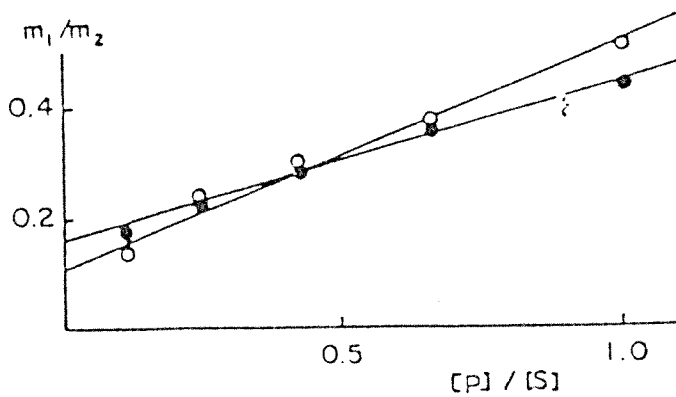
İlk Karışım (mol %)			Terpolimer Bileşimi (mol %) ^b			
[P]	[M]	[S]	A_P^{320}/A_S^{764}	(m_1/m_2)	A_P^{320}/A_S^{764}	$d(m_1/m_2)$
5	50	45	0.186	0.129	0.192	0.172
10	50	40	0.196	0.128	0.195	0.195
15	50	35	0.202	0.295	0.200	0.284
20	50	30	0.257	0.375	0.239	0.365
25	50	25	0.388	0.510	0.283	0.438
30	50	20	0.741	0.720	0.551	0.593

a BP başlatıcılı sistem, 70°C de;

b Terpolimerlerin FTIR analizlerinden hesaplanmıştır

c Terpolimerler dioksan içinde sentezlendiler

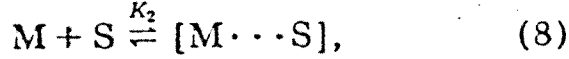
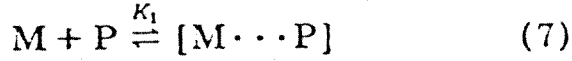
d Terpolimerler toluen içinde sentezlendiler



Şekil.12- m_1/m_2 (terpolimer) değerlerinin monomer karışımındaki M_1/M_2 oranı ile değişmesi. Terpolimer tepkimesi, dioksan içinde (-O-) ve toluen içinde (-●-) yapılmıştır.

Kompleks Büyüme Modeli

Kullanılan monomerler (P, M ve S), iki yük değişim kompleksi (CTC) eşliğinde donör (P) - akseptör (M) - donör (S) sistemini oluştururlar. Denge konumunda,

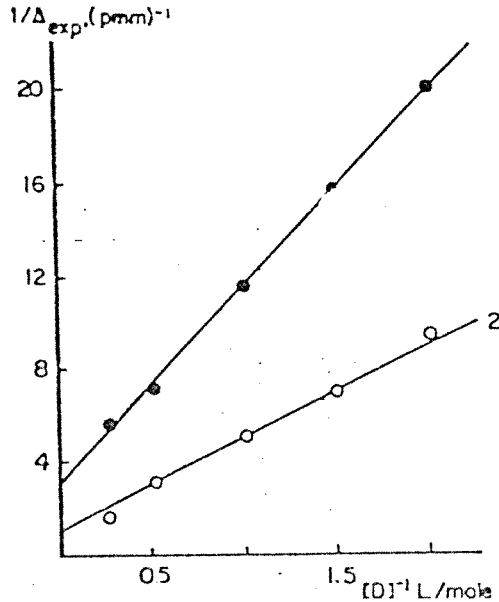


dır.

M ile P (veya S) arasında CTC oluşması, saf monomerlerin ve (P) > (M) olan monomer karışımlarının NMR spektralleri ile de gösterilebilmektedir. M protonlarının monomer karışımlarında kuvvetli bir kayma göstermektedir: farklı M-P ve M-S karışımları için, sırası ile; 6.9 (serbest M) dan 6.85-6.72 ppm ve 6.35-6.77 ppm 'e kaymaktadır. M-donör karışımlarındaki M protonlarının kimyasal kaymalarında gözlenen kayma miktarlarından, Benesi-Hilderbrand-Ketelaar eşitliği uyarınca¹¹⁹, kompleks oluşumunun denge sabitleri hesaplanabilir. Bulunan değerler,

$K_1 = 0.37 \pm 0.02$ L/mol (M...P kompleksi için)

$K_2 = 0.34 \pm 0.015$ L/mol (M...S kompleksi için), her ikisi de 35C 'de ve p-dioksan içinde olmak üzere, (Şekil.13) kullanılarak hesaplanmıştır.

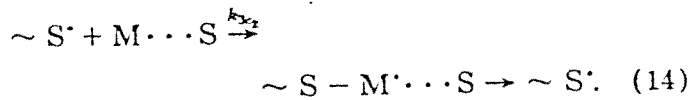
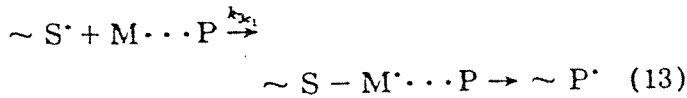
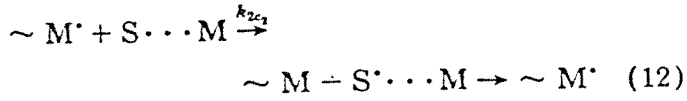
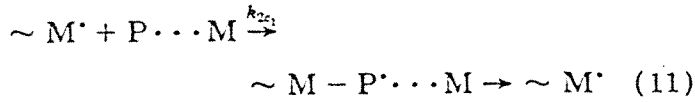
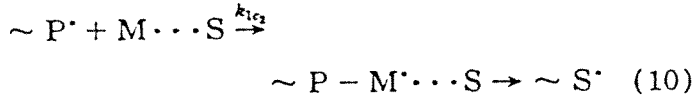
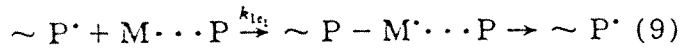


Şekil.13- Kc sabitlerinin saptanması (1) P...M ve (2) S...M yük değişim kompleksleri içindir.

Çözücü: dioksan, 25C; Ordinat kesim noktası: $\text{tg } \alpha = 1 / \Delta_c \times K_c$; Δ_{exp} serbest M protonları ile P ve S karışımlarının farkını belirleyen kimyasal kayma > M

K_1 ve K_2 değerlerinde gözlenen farklılığın, farklı oranlarda P ve S monomer halkaları içeren terpolimerlerin oluşmasına yol açtığı görülmektedir, (Tablo.XII). Ayrıca, monomer karışımında M derişimi değişmesinin, aynı sabit miktarda (50 mol%) M halkası bulunan terpolimer oluşumuna yol açtığı da görülmektedir.

Kinetik noktadan elde edilen veriler, terpolimerleşmeyi iki komplekştirici monomerin ($M \dots P(M_1)$ ve $M \dots S(M_2)$) kopolimerleşmesi olarak alınabileceğini göstermektedir. Zincir büyümesinin CTC katılımında temel etkisinin ise, aşağıda belirtildiği gibi olması beklenir:



Bu nedenle, M...P ve M...S kompleksleştirici monomerlerin göreceli aktifliklerini kıyaslamak için terpolimerleşme, maksimum oranda kompleks oluşturan koşullarda; (M (50 mol%) sabit derişimi ve Tablo.XIV de görüldüğü gibi, polimerleşmenin < 10% olması gibi) gerçekleştirilmiştir.

Tablo.XIV- P...M (M₁) kompleksinin S...M(M₂) kompleksi ile, dioksan çözücüsü içinde iken, kopolimerleşmesi^a

Monomer Karışımı (mol %)		Asit Sayısı (mgKOH)	A _S ⁷⁶⁴	Analiz (%)		Kopolimer Bileşimi (mol %)		FR yöntemi ile		KT yöntemi ile	
M ₁ ^b	M ₂ ^c	(g)	A _P ⁸²⁰	C	H	m ₁	m ₂	F ² /f	F(f-1)/f	ξ	η
10	90	405	5.382	77.74	4.99	11.43	88.57	0.095	-0.749	0.074	-0.586
20	80	404	5.081	77.79	4.94	19.22	80.78	0.263	-0.800	0.182	-0.554
30	70	404	4.617	77.83	4.89	25.48	74.52	0.538	-0.825	0.313	-0.480
40	60	403	4.150	77.84	4.88	27.02	72.98	1.202	-1.136	0.504	-0.476
50	50	403	3.776	77.84	4.88	28.32	71.68	2.532	-1.532	0.682	-0.412
70	30	403	4.029	77.85	4.87	27.03	72.97	14.710	-3.972	0.926	-0.250

a 70C de ,BP başlatıcısı ile;Tablo.XIII deki koşullarda

b M₁ = (P...M)

c M₂ = (P...M)

İki CTC'nin rektiflik oranları, Finemann-Ross⁹⁵ (FR) ve Kelen-Tüdös⁶⁸ (KT) eşitlikleri ile; aşağıda belirtilen eşitliklerle saptanmıştır:

$$F(f-1)/f = r_1(K_1/K_2) \frac{F^2}{f} - r_2K_2/K_1$$

ve

$$\eta = [(r_1K_1/K_2 + r_2K_2/K_1)/\alpha]\xi - (r_2K_2/K_1)/\alpha,$$

$$\text{Eşitliklerde } F = [P...M]/[S...M], f = m_1/m_2, \eta = \frac{F(f-1)/f}{F^2/f + \alpha}, \xi = \frac{F^2/f}{F^2/f + \alpha}$$

Δ, simetri parametresidir: $\alpha = \sqrt{(F^2/f)_{\min}(F^2/f)_{\max}} = 1.182.$

Kopolimerleşme sabitlerinin FR (Şekil.14-a) ve KR ile (Şekil.14-b) saptanmasında, Tablo.XIV'deki denei veriler ve kompleks oluşumu sabitleri (K₁ ve K₂) kullanılmıştır. Sonuçlar, M...S kompleksinin; M...P

ile kıyaslandığında;radikalik kopolimerleşmede çok daha aktif ve etkin olduğunu göstermektedir:

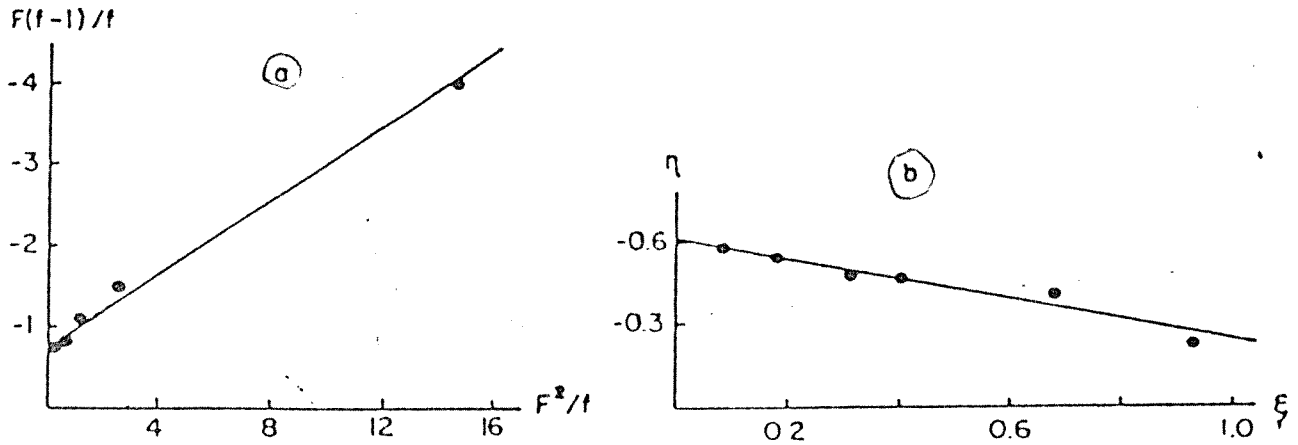
$$r_1K_1/K_2=0.24+0.021 \text{ (FR yöntemi ile)}$$

$$r_2K_2/K_1=0.73+0.05 \text{ (" " ")}$$

$$r_1K_1/K_2=0.28+0.02 \text{ (KT yöntemi ile)}$$

$$r_2K_2/K_1=0.67+0.05 \text{ (" " ")}$$

Şekil.14- (a) Finemann-Ross ve (b) Kelen-Tüdös yöntemleri uyarınca, P...M(M₁) ve S...M(M₂) 'nin dioksan çözücüsü içinde ,70C de kopolimerleşmesi ile ilgili grafikler.



4.2- Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Polimer Zincirinin Büyümesi ve Yapısındaki Rolünün Araştırılması Çalışmaları

Çok bileşenli sistemlerde donör-akseptör monomerleri kullanarak yapılan radikal polimerleştirmelerin, başlıca, (1)kopolimer bileşiminin planlanması, ve (2)spatiyal ve mikro yapının planlanması konularında yeni bilgilerin kazanılmasına ve dolayısı ile istenilen yapı-bileşim ve özelliklerde yeni tür reaktif kopolimerlerin sentezlenmesine yol açması beklenmektedir. Maleik asit türevlerinin elektron akseptör-vinil monomerleri ise elektron donör monomerler olarak seçilen üçlü monomer sistemleri, özel ilgi çekmektedir. Bu sistemlerde, diğer klasik üçlü polimerleşme tepkimelerinden farklı olarak; radikalik terpolimerleşmenin, hem serbest hem de kompleksleşmiş monomerler üzerinden ilerlemesi beklenir ve bu sistemlerin "iki kompleksomerin kopolimerleşmesi" olarak düşünülebileceği anlaşılır^{99, 100, 114, 116, 120}.

Maleik anhidrit (MA, akseptör A₁), trans Stilben (Stb, donör D) ve N-fenilmaleimid (PhMI, akseptör A₃) donör-akseptör monomer sisteminin kompleks-radikalik terpolimerleşmesi bir süredir ilgi konusudur^{22, 121-123}, ve bu çalışma da bu sistemle yapılmıştır. Belirtilen monomerler, kendiliklerinden homopolimer vermezler. Bu çalışmada, MA, Stb ve PhMI arasında olası bir yük değişim kompleksinin tepkimeye etkisi de araştırılmaktadır.

Serbest Monomer Büyüme Mekanizması

Üçlü bir kopolimerleşme tepkimesi ile ilgili olarak, başlıca dokuz tür zincir büyüme kademesinin bulunduğu ve bunların terpolimer kopolimerin bileşimini saptadığı, bilinmektedir⁷⁰. Monomerlerin kullanım hızları ise, aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibidir:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1] + k_{31}[m_3^*][M_1] \quad (1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{12}[m_1^*][M_2] + k_{32}[m_3^*][M_2] \quad (2)$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = k_{33}[m_3^*][M_3] + k_{13}[m_1^*][M_3] + k_{23}[m_2^*][M_3] \quad (3)$$

Eşitliklerde $[m_1]$, $[m_2]$, $[m_3]$; M_1, M_2, M_3 'den türeyen büyümekte olan radikal derişimleridir. (M) ler ise, monomer derişimleri ve k'lar büyüme hız sabitleridir. MA ve PhMI'nın kendi radikallerine veya diğeriinkine eklenmesi beklenmediğine göre, ve Stb de homopolimerleşmediğine göre ; monomer kullanım hızları ile ilgili olarak aşağıdaki eşitlikler yazılabilecektir:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21}[m_2^*][M_1] \quad (4)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[m_1^*][M_2] + k_{32}[m_3^*][M_2] \quad (5)$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = k_{23}[m_2^*][M_3] \quad (6)$$

Göreceli terpolimer bileşimi, eşitlik. (4) ün (5) 'e oranından elde edilebilir:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{k_{21}[m_2^*][M_1]}{k_{12}[m_1^*][M_2] + k_{32}[m_3^*][M_2]} \quad (7)$$

Kararlı konum için,

$$k_{21}[m_2^*][M_1] = k_{12}[m_1^*][M_2] \quad (8)$$

$$k_{23}[m_2^*][M_3] = k_{32}[m_3^*][M_2] \quad (9)$$

Eğer Eşitlik. (7) deki pay ve payda $k_{21}[m_2^*][M_1]$ ile bölünürse,

$$m_1/m_2 = \{1 + (k_{23}/k_{21}) \cdot [M_3]/[M_1]\}^{-1} \quad (10)$$

Benzer şekilde, diğeri oranlar için aşağıdaki eşitlikler türetilebilir:

$$m_2/m_3 = 1 + (k_{21}/k_{23}) \cdot [M_1]/[M_3] \quad (11)$$

$$m_1/m_3 = (k_{21}/k_{23}) \cdot [M_1]/[M_3] \quad (12)$$

Eşitliklerde m_1, m_2 ve m_3 'ün, MA-Stb ve PhMI birimlerinin terpolimerdeki mol% olarak değerleridir. MA-Stb ve PhMI sisteminin terpolimerleşmesi ve kinetik değerlendirme çalışmaları sadece en olası kompleks

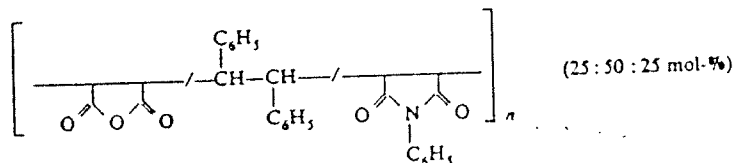
oluşum koşullarında (elektron donör monomer derişimi için: Stb 50%mol) değil, diğer bir seri farklı oranlarda monomer karışımları kullanılarak da yapılmıştır; (Tablo.XV).

Tablo.XV-MA, Stb ve PhMI monomerlerinin MEK içinde 70C da terpolimerleşmesi sonuçları. (M) toplam=0.5mol/L, (ALBN)= 0.5×10^{-3} mol/L, dönüşümler < 10%^(a)

Monomer Karışımı mol-%			%N	A.N. polimer in mg KOH/g	Bileşimi mol-% ^(b)			
[M ₁]	[M ₂]	[M ₃]			m ₁	m ₂	m ₃	
20	30	50	2,62	150,4	Found	21,55	48,44	30,01
					Calc.	1,81	50,00	48,19
50	30	20	2,21	182,8	Found	25,71	49,46	24,83
					Calc.	9,51	50,00	40,49
40	50	10	2,02	191,2	Found	26,74	50,69	22,57
					Calc.	13,66	50,00	36,34
35	50	15	2,15	182,7	Found	25,68	50,16	24,16
					Calc.	8,99	50,02	40,99
25	50	25	2,28	173,0	Found	24,45	49,78	25,77
					Calc.	4,30	50,00	45,70
15	50	35	2,54	153,6	Found	21,95	49,02	29,03
					Calc.	1,94	50,10	47,96
15	60	25	2,26	173,5	Found	24,53	49,93	25,54
					Calc.	2,67	50,01	47,32
25	60	15	2,17	180,4	Found	25,41	50,16	24,43
					Calc.	6,77	50,01	43,32

- (a) MA:Stb:PhMI=1:2:1 bileşiminde terpolimer için, N(2.22%) ve asit sayısı 177 mg KOH/g hesaplanmıştır.
 (b) Eşitlikler(10-12) ile hesaplanmıştır
 (c) Asit Sayısı

Verilerden görüldüğü gibi, ilk monomer karışımındaki oranlarda yapılan değişiklikler, kopolimer bileşimini çok az etkilemektedir. Üründe monomerik birimlerin oranları, hemen hemen sabittir ve 1:2:1 olarak bulunmuştur.



Eşitlik(10)ve(12) 'yi kullanarak kopolimer bileşimini, $m_1+m_2+m_3=100$ mol% 'ni de dikkate alarak hesaplamak olasıdır.Bu hesap sonuçları da Tablo.XV'de sunulmaktadır.Görüldüğü gibi,terpolimerdeki Stb(m_2) içeriği için bulunan değerler birbirine yakındır,MA ve PhMI olan değerler ise farklılıklar göstermektedir.Tablodaki değerleri kullanarak, $(M_1)/(M_2)$ değerleri m_1/m_2 ye karşı (eşitlik.12 uyarınca) grafiğe geçirilmiş ve k_{21}/k_{23} için 0.094 değeri bulunmuştur.Bu ise,PhMI'nın; Stb makro-radikaline;MA 'dan daha yüksek aktivite gösterdiğini vurgulamaktadır.

Kompleks Mekanizma

Tepkimede,ilk akseptör monomer(A_1) ile donör monomer (D) arasında, CTC-I (C_1),ikinci akseptör monomer(A_3) ile donör monomer(D) arasında CTC-II(C_3) olmak üzere; iki farklı türde kompleks oluşması beklenmektedir,zira D ve A_1 (veya A_3) monomerleri arasında (1:1) ekimolar kompleks oluşmaktadır.Bunların oluşumu ile ilgili eşitlikler,



dır .Bu eşitliklerde K_1 ve K_2 , kompleks oluşum sabitleridir ve bunların değerlerinin 1'den küçük olmaları gerektir.Bu durumda ise,aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$[C_1] = K_1 [A_1][D] \quad (15)$$

$$[C_3] = K_2 [A_3][D] \quad (16)$$

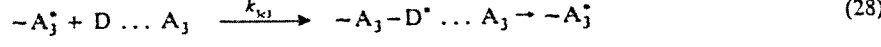
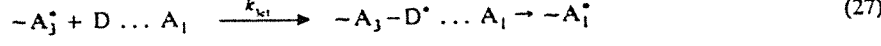
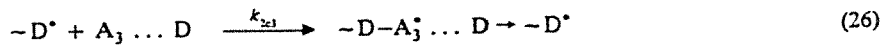
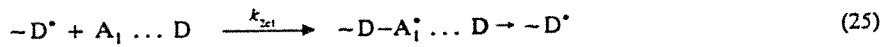
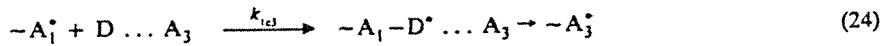
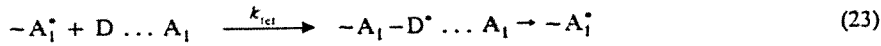
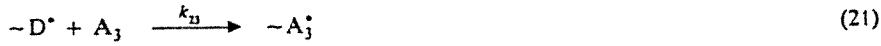
C_1 ile C_3 arasında ikili bir kopolimerleşme düşünüldüğünde, yukarıdaki eşitliklerin Mayo-Lewis¹²⁴ veya Kelen-Tüdös⁶⁸ kopolimerleşme eşitliklerine yerleştirilmeleri ile ,aşağıdaki (düzeltilmiş) eşitlikler elde edilebilir:

$$\frac{d[C_1]}{d[C_3]} = \frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{[M_1]}{[M_3]} \frac{r_1 (K_1/K_2)[M_1] + [M_3]}{r_2 (K_2/K_1)[M_3] + [M_1]} \quad (17)$$

$$\eta = [r_1 (K_1/K_2) + r_2 (K_2/K_1)/\alpha] \xi - r_2 (K_2/K_1)/\alpha \quad (18)$$

bu eşitlikler ise, MA...Stb ve PhM...Stb komplekslerinin düzeltilmiş monomer reaktivlik oranlarını $r_1(K_1/K_2)$, $r_2(K_2/K_1)$ hesaplamada kullanılabilir.

A_1 , A_3 ve D 'nin terpolimerleşmesinde hiç homopolimer oluşmadığı varsayılarak, aşağıdaki zincir büyüme kademeleri yazılabilir:



Eğer tepkimede tekrarlanabilir kopolimerleşme var ise, bu kademelerden (23) ve (28) ihmal edilebilecek ve kararlı konum için aşağıdakiler yazılabilecektir:

$$k_{12}[-A_1^*][D] = k_{21}[-D^*][A_1] \quad (29)$$

$$k_{23}[-D^*][A_3] = k_{32}[-A_3^*][D] \quad (30)$$

$$k_{1c3}[-A_1^*][C_3] = k_{3c1}[-A_3^*][C_1] \quad (31)$$

$$k_{2c1}[-D^*][C_1] = k_{2c3}[-D^*][C_3] \quad (32)$$

Yine eğer üçlü kopolimerleşme, iki kompleksomer'in tekrarlanabilir kopolimerleşmesine kadar devam ederse; kopolimerleşme hız eşitliği, kompleks oluşum

sabitleri dikkate alınarak da yazılabilir-böylece radikalik zincir büyümesine komplekslerin tüm etkileri dikkate alınmış olur:-

$$\frac{R_p}{[C_3]} = \frac{(R_i)^{0.5}}{(k_t)^{0.5}} \cdot \frac{(K_1 + K_3)(k_{21} + k_{23})(k_{1c3} + k_{3c1}) F^2 + (k_{12} + k_{32})(k_{2c1} + k_{2c3}) F [C_3]}{(k_{21} + k_{23}) + (k_{12} + k_{32}) F} + \frac{(R_i)^{0.5}}{(k_t)^{0.5}} \cdot \frac{2(k_{21} + k_{23})(k_{12} + k_{32}) F}{(k_{21} + k_{23}) + (k_{12} + k_{32}) F} \quad (33)$$

Eşitlikte, (C_1) ve (C_3) komonomerlerin ekimolar karışım derişimleri olmak üzere; $F = (C_1)/(C_3)$, $[MA-Stb] = [C_1]$, $[PhM-Stb] = [C_3]$; K_1 ve K_3 , MA...Stb ile PhMI...Stb komplekslerinin kompleks oluşturma sabitleridir.

Denel veriler kullanılarak, $R_p/(C_3)$ 'e karşı (C_3) değerleri, farklı F 'ler için grafiğe geçirilirse; eğim(a) ve kesim noktasından(b)ler bulunabilir. (a/b=f) kullanıldığında,

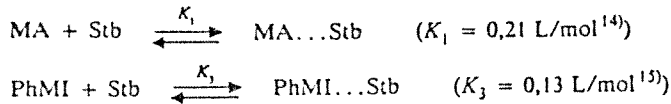
$$2f/(K_1 + K_3) = \frac{k_{1c3} + k_{3c1}}{k_{12} + k_{32}} F + \frac{k_{2c1} + k_{2c3}}{k_{21} + k_{23}} \quad (34)$$

MA...Stb ve PhMI...Stb komplekslerinin ve serbest monomerlerin büyüme merkezlerine katılmaları ile ilgili sabitlerin oranları

$$\beta_1 = (k_{1c3} + k_{3c1})/(k_{12} + k_{32}), \quad \beta_2 = (k_{2c1} + k_{2c3})/(k_{21} + k_{23})$$

grafik olarak $(2f/(K_1 + K_3))$ 'nin F 'e olan bağımlılığın-
dan); (Eşitlik.34) uyarınca, saptanabilecektir.

Çalışılan üçlü sistemde temel nokta, komonomerlerin homopolimerleşmeye yatkın olmamaları ve CTC oluşma-
sıdır:



Kompleksomerlerin reaktiflik oranları, KT eşitliği (18) kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo.XVI'da kopolimerleşme ile ilgili diğer denel veriler sunulmaktadır. MA...Stb(M₁) ile PhMI...Stb(M₃) çifti için "görünür-apparent reaktiflik oranları", sırası ile, $r_1(K_1/K_2) = 0,03$ ve $r_2(K_2/K_1) = 0,08$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan, çalışılan sistemde tamamen tekrarlanabilir üçlü kopolimerleşme beklendiği anlaşılmaktadır.

Tablo.XVI- MA...Stb(M₁) ve PhMI...Stb(M₃) kompleks çiftinin kopolimerleşme sabitlerini hesaplamada gerekli denel veriler

Monomer karışımı mol-%		Kopolimer Bileşimi mol-%				Kelen-Tüdos Parametreleri ^a	
[M ₁]	[M ₃]	m ₁	m ₃	f _{exp.}	f _{calc.}	η	ξ
30	70	45,14	54,86	0,82	0,91	-0,045	0,110
50	50	48,68	51,32	0,95	0,99	-0,019	0,367
70	30	51,52	48,48	1,06	1,08	0,020	0,737
80	20	52,08	47,91	1,09	1,17	0,019	0,890

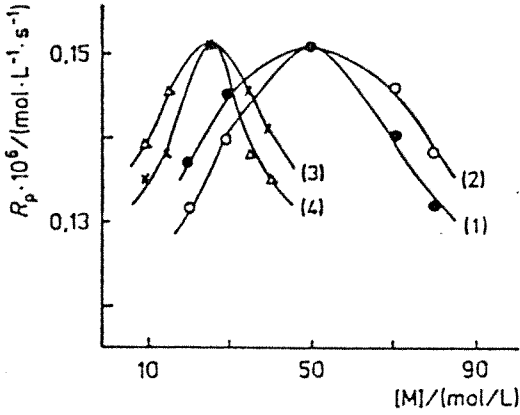
$$a) \eta = \frac{F(f-1)f}{\alpha + F^2/f}, \xi = \frac{F^2/f}{\alpha + F^2/f}$$

$$F = [M_1]/[M_3], f = m_1/m_3 \text{ and } \alpha = \sqrt{(F^2/f)_{\min} \cdot (F^2/f)_{\max}} = 1,813$$

(17) eşitliğinin doğruluğu, MA-Stb ve PhMI monomerlerinin üçlü tekrarlanabilir kopolimerleşmesi için; yukarıdaki tablodan yararlanarak, kontrol edilebilir. f_{exp} bileşimindeki kopolimerlerle ilgili denel verilerden ve (17) uyarınca, kompleks oluşum sabitleri kullanılarak $f = m_1/m_2$ bulunursa, tabloda sunulan kompleksomerlerin f_{calc} kopolimerleşme sabitleri elde edilir. m₁/m₃ değerlerinin denel ve hesaplanmış olanları arasındaki uyum, üçlü kopolimerleşme tepkimesinin, iki kompleksomerin tekrarlanabilir kopolimerleşmesi ile oluştuğunu göstermektedir. (m₁/m₂) değerinin yaklaşık (1) olması da, makromoleküldeki kompleksomerlerin ekimolar oranda bulduklarını göstermektedir.

Kopolimerleşme hızlarının bileşimle değişme şekillerinden ise, (Şekil.15); Rp'nin 50% mol (MA ...Stb) ve (PhMI...Stb) ile 25% mol MA ve PhMI için maksimum'dan geçtiği (şekilde, sırası ile 1 ve 2 ile 3 ve 4 eğrileri) görülmektedir.

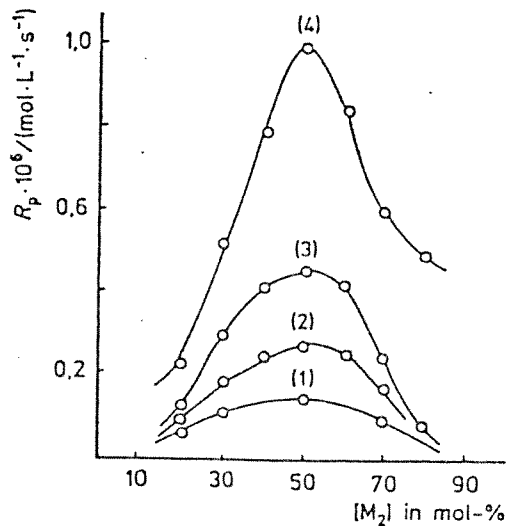
Hız eğrilerinde bu tür maksimumların, tekrarlanabilir kompleks-radikalik kopolimerleşme'ye işaret ettiği ve polimer zincirlerinin çapraz-büyüme mekanizmaları ile açıklanabildiği; bilinmektedir.



Şekil.15-Terpolimerleşme'de ilk hız'ın (R_p), farklı kompleksomer ve monomer derişimlerinde; ilk monomer karışımı bileşimi ile değişmesi
Derişimler: (M) =
(PhMI..Stb) (1), (MA..Stb) (2),
(MA) (3) ve (PhMI) (4).
Çözücü:MEK, (M) toplam=0.5,
(AIBN)= 0.5×10^{-3} mol/L
Sıcaklık:70°C

MA,Stb ve PhMI sisteminin terpolimerleşme hızları (0.5×10^{-6} mol.L⁻¹.s⁻¹); gerek MA-Stb ikili kopolimerleşme hızından (0.2×10^{-6} mol.L⁻¹.s⁻¹) ve gerekse PhMI-Stb 'ninkinden (0.45×10^{-6} mol.L⁻¹.s⁻¹) daha yüksektir.Terpolimerlerde monomerlerin tekrarlanabilir olmasına yol açan elementer büyüme reaksiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması amacı ile,terpolimerleşme hızlarının tepkime karışımındaki bileşimlerle değişmesi;bir seri farklı toplam derişimde ko-monomer kullanılarak,sistemde denenmiştir(Şekil.16).Sistemde herhangi bir "seyreltme etkisinin" olmaması (R_p ,max.'ın pozisyonununun toplam ko-monomer derişimine bağlı olmaması),elementer zincir büyüme tepkimelerinde kompleks mekanizmanın mevcut olduğunu göstermektedir.

Şekil.16-Kompleksomerler A₁...D ve A₃...D'nin kopolimerleşme hızlarının (R_p), toplam kompleksomer derişimleri 0.125(1);0.185(2);0.25(3) ve 0.5 mol/L(4) olduğunda, monomer karışımının bileşimi ile değişmesi.



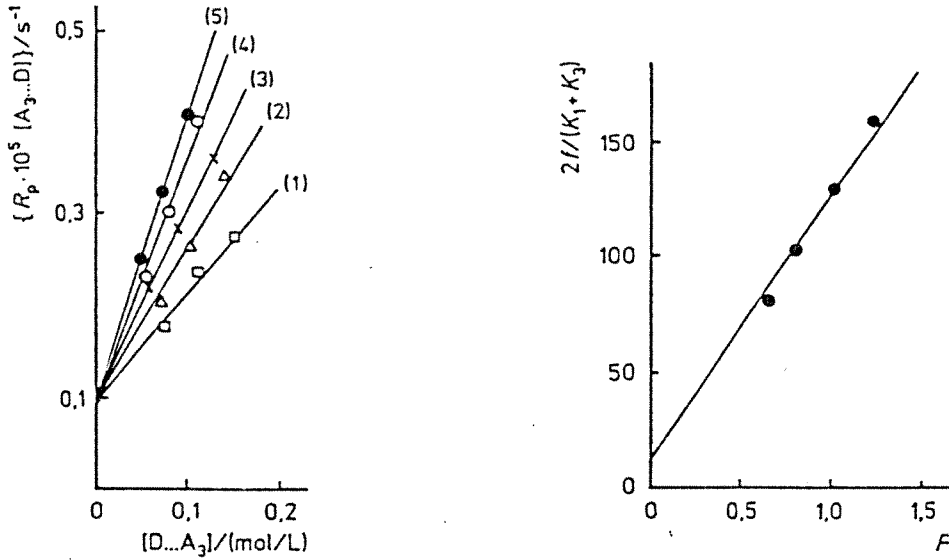
Terpolimerleşme mekanizmasında karakteristik CTC oluşumunu kantitatif olarak saptamak üzere, (34) eşitliği ile kompleks-radikalik tekrarlanabilir kopolimerleşme modeli¹²¹ kullanılmıştır. (Tablo.XVII)de ve değerlerinin saptanmasında kullanılan denel veriler sunulmaktadır.

Tablo.XVII- CTC 'nin , MA...Stb(M₁) ve PhMI...Stb(M₃) komplekslerinin kopolimerleşmesinde elementer zincir büyüme kademesine olan katkısını saptama amacı ile kullanılan denel veriler

$[M]_{total}$ mol/L	$F = [M_1]/[M_2]$	$[M_2]$ in mol-%	$R_p \cdot 10^6$ mol · L ⁻¹ · s ⁻¹	$\frac{R_p \cdot 10^5}{[A_3 - D]}$ /s ⁻¹
0,125	1,50	40	0,130	0,260
	1,22	45	0,128	0,230
	1,00	50	0,134	0,213
	0,82	55	0,140	0,203
	0,67	60	0,131	0,175
0,185	1,50	40	0,241	0,324
	1,22	45	0,252	0,301
	1,00	50	0,265	0,280
	0,82	55	0,271	0,265
	0,67	60	0,240	0,218
0,250	1,50	40	0,410	0,410
	1,22	45	0,450	0,398
	1,00	50	0,460	0,368
	0,82	55	0,470	0,343
	0,67	60	0,411	0,273
0,500	1,50	40	0,802	0,400
	1,22	45	0,950	0,422
	1,00	50	1,000	0,402
	0,82	55	0,960	0,349
	0,67	60	0,850	0,284

(33) eşitliği uyarınca, farklı F değerlerinde $R_p/(A_3 - D)$ değerlerine karşı $(A_3 - D)$ değerleri grafiğe geçirilirse a ve b parametreleri ve dolayısı ile $f = a/b$ bulunmuş olur. $2f/(K_1 + K_3)$ değerlerinin F ile olan bağımlılığı (eşitlik 34)'ndan, ve değerleri; sırası ile 12 ve 115 olarak hesaplanmıştır (Şekil.18). Bu değerler, CTC'nin ; zincir büyüme kademelerinde aktif monomerler'den çok daha aktif olduklarını göstermektedir. ve değerlerinin kıyaslanmasından, A₃...D nin büyüyen D radikale eklenmesi tepkimesinin zincir büyümesinde hakim unsur olduğu ve A₁...D ile A₃...D komplekslerinin makroradikallere donör uç guruplarından çok tercihen eklendiği anlaşılmaktadır.

Şekil.17- $R_p/(A_3...D)$ değerlerine karşı $(A_3...D)$ 'lerin, (eşitlik.33) uyarınca , $F=(A_1...D)/(A_3...D)= 0.67(1); 0.82(2); 1.0(3); 1.22(4)$ ve $1.22(5)$ kompleksomer oranlarında ve a (eğim) ile b (kesim noktası) değerleri için grafik çizimi.



Şekil.18- $2f/(K_1+K_3)$ değerlerine karşı F 'lerin, (eşitlik.34) uyarınca ; zincir büyümesine (ve) $A_1...D$ ile $A_3...D$ komplekslerinin toplam kantitatif etkilerini saptama amacı ile, çizimi.

Sonuç olarak, (a) terpolimerler'in elektron-donor monomer bağları ile zenginleşmesi, (b) hesaplanan ve deneyle bulunan terpolimer bileşimleri arasında farklılıklar olması, (c) ikili monomer çiftleri için R_p değerlerinin , terpolimerleşme hızlarına kıyasla daha küçük olması gibi bulgular; komplekleştirici monomerlerin sistemde yer alması ile, açıklanabilmektedir. Bu sonuçların , elementer terpolimerleşme tepkimelerinde temel bir rol oynadığı ve tekrarlanabilir yapıda makromolekül oluşumuna yol açtığı (örneğin, MA:Stb:PhMI =1:2:1 bileşiminde terpolimerlere); anlaşılmaktadır.

Kinetik ve termodinamik (K_c) parametrelerin polimer zincirinin büyümesindeki rolü, Allilsinnamat (AC)-MA ve Stiren-Allilsinnamat donör-akseptör sistemlerinde de incelenmiştir. AC-MA sisteminde tepkime karışımının seyreltilmesinin, bileşenlerin sabit ekimolar orandaki pozisyonuna hiçbir etki yapmamaktadır. Oysa St-AC sisteminde böyle bir seyreltmenin (monomer karışımındaki AC'nin 44'den 50 mol% değerine kadar), X ekseninde v_{max} değeri için belli bir kaymaya yol açtığı bulunmuştur. Bütün bu veriler, tekrarlanabilir zincir büyüme mekanizmasına serbest kompleks bağlantılı monomer'in katılım derecesine göre; zincir büyüme mekanizmasındaki olası değişmeler için önemli birer bulgudur. Bu katkı oranlarının kantitatif olarak hesaplanmasında, kinetik verilerin (Şekil.18; 1-3 eğrileri) ile aşağıda belirtilen (ve AC-MA sisteminin tekrarlanabilir kopolimerleşmesinde ilk hızlar için geçerli olan) eşitlikler kullanılabilir:

$$\frac{v}{[MA]} = a[MA] + b \quad (III)$$

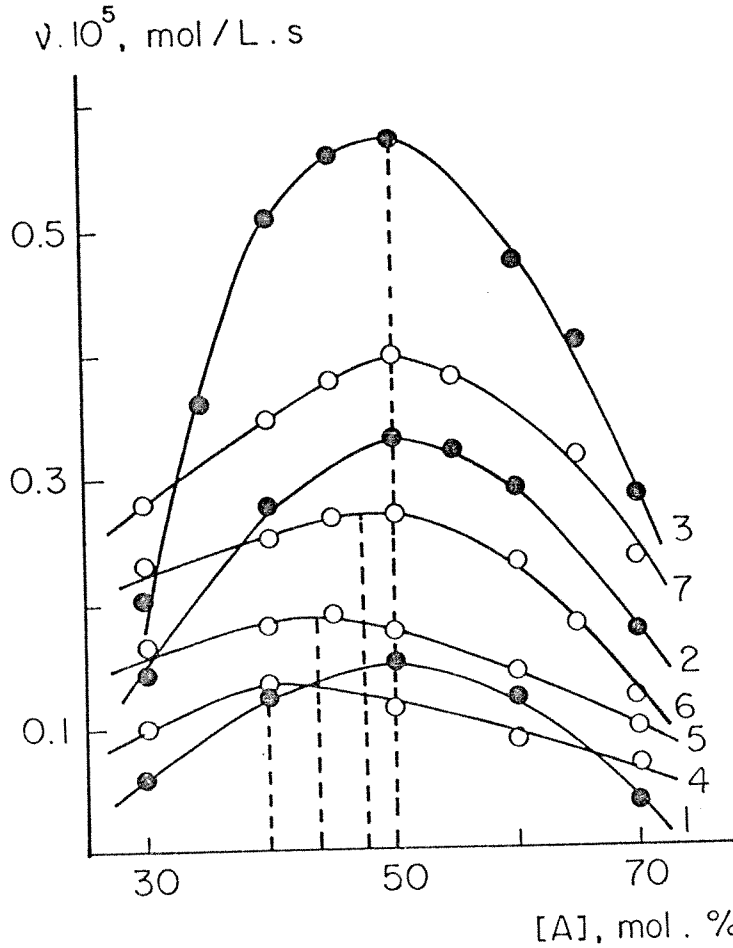
$$\text{where, } a = \left(\frac{v_i}{k_t}\right)^{0.5} \frac{k_{eq} (k_{12} \cdot k_{2c} \cdot F + k_{21} \cdot k_{1c} \cdot F^2)}{k_{12} + k_{21} \cdot F};$$

$$b = \left(\frac{v_i}{k_t}\right)^{0.5} \frac{2k_{12} \cdot k_{21} \cdot F}{k_{12} + k_{21} \cdot F}; \quad F = \frac{[AC]}{[MA]}$$

Eşitlik. III'de AC 'nin MA ile kopolimerleşmesinin, başlıca, AC nin allil guruplarının (serbest veya kompleks-bağlantılı konumda) makromolekül zincirine katılımı ile olduğu varsayılmaktadır. nün, monomer derişimleri ile değişmemesi de bu eşitlik beklentileri arasındadır. Şekil.20 'den elde edilen a (eğim) ve b (kesim noktası) ile hesaplanan F değerlerinin (2a/b/ K_{eq}) grafik çiziminden (Şekil.21), aşağıdaki eşitlik de kullanılarak, $2a/b / K_{eq} = (k_{1c}/k_{12}) \cdot F + K_{2c}/K_{21}$ AC-MA sisteminde serbest monomerler ve kompleks bağlantılı tepkimelerin zincir büyüme kademelerinin hız sabitleri oranları, böylece hesaplanabilir:

$$k_{1c}/k_{12} = 112.9 \text{ and } k_{2c}/k_{21} = 4.5$$

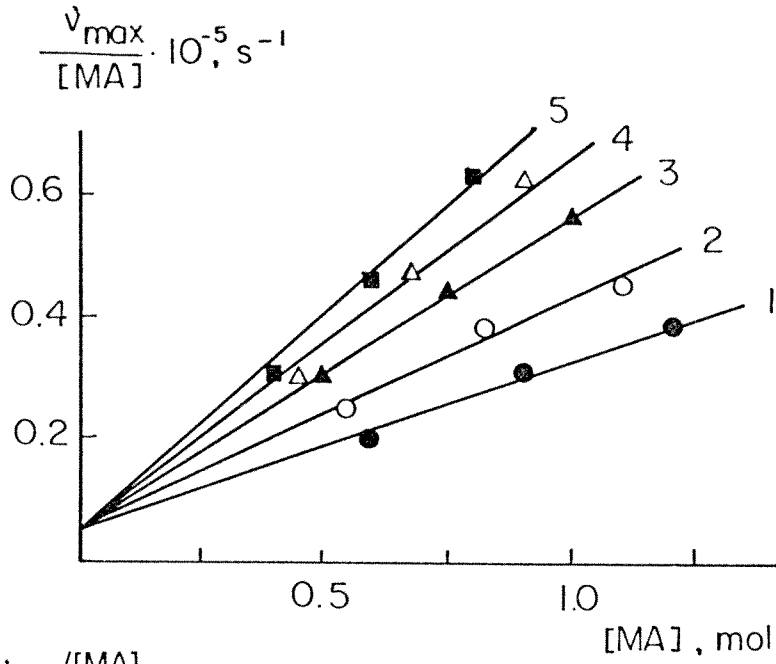
Hesaplanan değerler, serbest veya kompleks-bağlantılı durumda, $k_{1c}/k_{12} \gg 1$ and $k_{2c}/k_{21} > 1$ dir ve bu sonuçlar, zincir büyüme kademelerinde CTC katkısını (AC' nin MA...AC kompleksomeri ile tepkimesinin ağırlıklı olduğu) vurgulamaktadır. Bu noktada, kompleks bağlantılı monomerlerle ilgili zincir büyüme hız sabitleri oranlarının çok büyük olarak bulunduğu ve bu değerlerin, serbest monomerlerden 25 kat daha büyük olabildiğini belirtmek gerektir. Kopolimerleşmede ilk hızların ilk monomer oranı ile değişme şekli de, tekrarlanabilir kopolimerleşme tepkimeleri için; karakteristiktir.



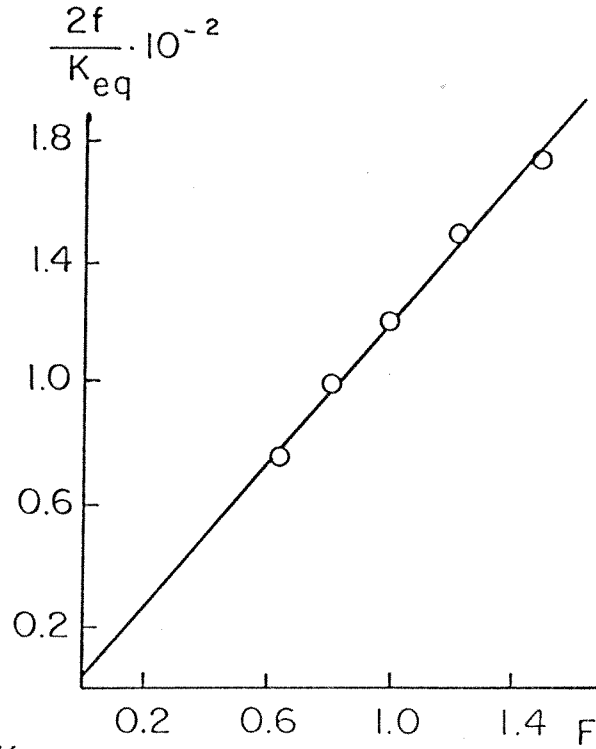
Şekil.19- AC-MA ve AC-St kopolimerleşme hızlarının monomer derişimleri-monomerlerin toplam derişimleri ile değişmesi. Koşullar: Çözücü-MEK; $60^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$,

$[\text{AIBN}] = 6.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $[\text{M}] = 1.0$ (1), 1.5 (2) and 2.0 (3) mol/L for AC-MA;

$[\text{M}] = 1.5$ (4), 2.0 (5), 2.5 (6) and 3.0 (7) mol/L for AC-St. $[\text{A}] = \text{MA}$ in AC-MA and AC in AC-St.



Şekil.20- $v_{max}/[MA]$ ile (MA) 'nin farklı başlangıç monomer derişim oranlarında değişimi. Derişim oranları: $F=AC/MA$: $F=0.67$ (1), 0.82 (2), 1.0 (3), 1.22 (4) and 1.5 (5).



Şekil.21- $2f/K_{eq}$ ile F değerlerinin $,AC...MA$ kompleksinin $f=a/b$ olması halinde büyüme kademesine olan kantitatif etkisi.

Shirota eşitliği kullanılarak

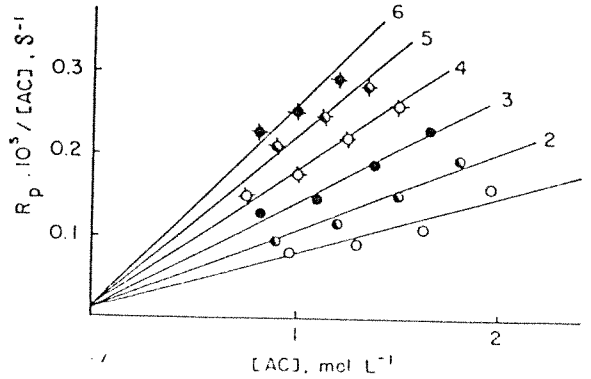
$$R_p/[AC] = a[AC] + b \quad (IV)$$

(eşitlikte,

$$a = \frac{2k_{21} \cdot k_{12} \cdot (R_i)^{0.5} \cdot F \cdot K_{eq} (k_{1c}/k_{12} + k_{2c}/k_{21} \cdot F)}{(k_{t11} \cdot k_{21}^2 + 2k_{t12} \cdot k_{21} \cdot k_{12} \cdot F + k_{t22} \cdot k_{12} \cdot F^2)^{0.5}};$$

$$b = \frac{2k_{21} \cdot k_{12} \cdot (R_i)^{0.5} \cdot F}{(k_{t11} \cdot k_{21}^2 + 2k_{t12} \cdot k_{21} \cdot k_{12} \cdot F + k_{t22} \cdot k_{12} \cdot F^2)^{0.5}};$$

ı ve R_i başlama hızı, k_{1c} , k_{2c} , k_{12} ve k_{21} ise reaktivlik oranlarıdır; k_{t11} ve k_{t12} sonlanma hız sabitleri, K_{eq} ise CTC denge sabiti, F , ilk $(St)/(AC)$ monomer derişimleri oranıdır. a ve b parametreleri, (Şekil.22)den hesaplanmıştır. Belirtilen şekilde farklı monomer değerleri için doğrular elde edildiğini belirtmek gerekir. AC ile St nin farklı toplam monomer derişimlerinde kopolimerleşmelerinin, çapraz büyüme kademesinde serbest monomerlerin katılımı ile olduğu görülmektedir.



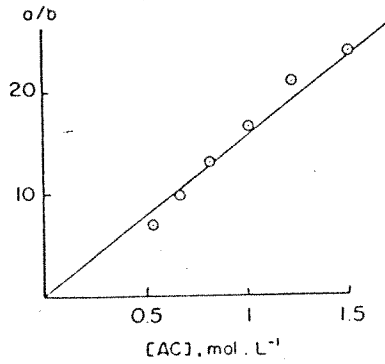
Şekil.22- $R_p/(AC)$ değerlerinin $St(M_1)$ ve $AC(M_2)$ kopolimerleşmesinde ve farklı $F=(St)/(AC)$ derişimlerinde; (AC) ile değişmeleri.

$F = 0.538$ (1), 0.667 (2), 0.818 (3), 1.0 (4), 1.22 (5), and 1.5 (6).

Eşitlik.IV ,(Şekil.23)'de bulunan doğruların eğimleri ile ilgili olarak ; ve (Eşitlik.V) uyarınca, reaktiflik oranları ile orantılı olduğunu vurgulamaktadır:

$$K_{eq}(\beta_1 + F\beta_2) = a/b \quad (V)$$

(eşitlikte $\beta_1 = k_{1c}/k_{12}$ ve $\beta_2 = k_{2c}/k_{21}$ dır.Bu iki değer,Şekil.23'deki kesim noktası ve eğimden bulunur ve sırası ile $K_{eq}\beta_1 = 0.2$; $K_{eq}\beta_2 = 15.6$.)



Şekil.23- $K_{eq}(\beta_1 + F\beta_2) = a/b$ ile F 'in , St ile AC nin kopolimerleşmesi tepkimesinde değişmesi.

Elde edilen β_1 ve β_2 değerleri, zincir büyüme kademesinin başlıca makroradikal $\sim AC^\bullet$ ile CTC ve serbest St monomeri arasındaki tepkimelerle yürüdüğünü göstermektedir.

Kopolimerleşmede ilk hızın başlangıç monomer derişimiyle değişmesi (Şekil.21), grafikteki maksimum değerlerde kayma ile oluşmaktadır-bu ise, serbest monomerlerle birlikte tekrarlanabilir kopolimerleşmede, CTC nin de yer aldığını göstermektedir. Bu durumda ise, çapraz büyüme oranı'nı saptamada, aşağıdaki kinetik eşitlikler kullanılacaktır (Eşitlik.VI) :

$$\begin{aligned} & (k_{12}/k_{21})(k_{1c}/k_{12})\{2K_{eq}[AC][St]\} + (k_{12}/k_{21})(k_{2c}/k_{21})K_{eq}\{[St]^2 - [AC][St]\} + \\ & + (k_{12}/k_{21})[St] + (k_{1c}/k_{12})\{1/[St]K_{eq}[AC]^2([St] - [AC])\} - (k_{2c}/k_{21})2K_{eq}[AC]^2 = \\ & = [AC]^2/[St] \quad (VI) \end{aligned}$$

Eşitlik.VI'yı basitleştirmek amacı ile, (VII) yazılabilir:

$$(k_{12}/k_{21})(k_{1c}/k_{12})a+(k_{12}/k_{21})(k_{2c}/k_{21})b+(k_{12}/k_{21})c+(k_{1c}/k_{12})d+(k_{2c}/k_{21})e = f \quad (\text{VII})$$

denel olarak bulunan a,b,c,d,e ve f değerlerinin son eşitliğe uygulanması ile, ve maksimum $dR_p/d(AC) = 0$, (M)=sabit olma koşulları ile R_{pmax} .'ın üç pozisyonu için bilinen K_{eq} değerleri kullanılarak; aşağıdaki bir seri eşitlik (Eşitlikler VIII, IX ve X), yazılabilir:

$$(4.56\alpha + 0.51)\beta_1 - (20.58\alpha + 3.04)\beta_2 + 60\alpha = 26.27 \quad (\text{VIII})$$

$$(10.53\alpha + 0.22)\beta_1 - (48.74\alpha + 8.28)\beta_2 + 84\alpha = 51.87 \quad (\text{IX})$$

$$(18.95\alpha + 0.82)\beta_1 - (89.28\alpha + 17.15)\beta_2 + 105\alpha = 85.95 \quad (\text{X})$$

Bu eşitliklerin, (VIII-X) için, analitik yöntemlerle çözümü; çapraz büyüme hız sabiti için ($k_{12}/k_{21} = 0.48$) sonucunu vermektedir. Bu sonuç, AC monomerinin $\sim\sim St$ makroradikaline; St monomerinin $\sim\sim AC$ makroradikaline yaklaşık iki kat daha kolaylıkla eklendiğini göstermektedir.

4.3- Plazma İle Polimerleştirme Çalışmaları

Çeşitli malzeme yüzeylerinin plazma-kimyasal etki ile değiştirilmesi ve geliştirilmesi çalışmaları, özellikle polimer biliminde üzerinde en çok ve en yoğun olarak çalışılan konulardan bir tanesidir. Plazma kullanımı, çeşitli temel ve uygulamalı araştırma çalışmalarında; örneğin polimerlerin termal¹²⁶ ve alev karşılı dayanımlarını¹²⁷ arttırmada, yüzey enerjilerini değiştirme ve geliştirmede^{126,128}, dielektrik dayanç değerlerini¹²⁹ ve elektriksel iletkenlikleri geliştirmede¹³⁰, sisteme fotoluminesans¹³¹ ve biyo-uyumluluk kazandırma¹³² gibi çok çeşitli ve farklı uygulamalarda plazma yöntemi başarı ile kullanılmıştır. Bu yöntemle bir seri organik veya inorganik bileşikler polimerleştirmek de olasıdır ve bu konuda klasik monomer kullanımına -doymamış çifte bağ içeren monomerlere-gerek yoktur; bu şekli ile de plazma, yeni bir etkin polimerleştirme yöntemidir. Plazma ile etkileşme sonucu, polimer yüzeylerinde (yüzeyden kimyasal aşındırma, yüzeyde çapraz bağlanma-casing-, yüzeyde degradasyon, serbest radikal oluşturma ve polar gurupların¹³³⁻¹³⁹ oluşturulması.. gibi) çeşitli tepkimeler yapılabilir.^{133-135,140-143}

Plazma kullanılarak¹³³⁻¹³⁷ yapılan çeşitli çalışmalar arasında, plazma'da çeşitli farklı fonksiyonlu gurupları bulunan organosiloksanları kullanarak yapılmış olanları; proje kapsamında yapılan çalışmalar için özellikle önem taşımaktadır¹³⁸. Bu çalışmalarında, IR ve ESCA analizleri ile de belirlendiği gibi, çapraz bağlanma tepkimelerinin ağırlıklı olduğu görülmektedir. Bir gurup araştırmacı, ki bunların arasında Yasuda¹⁴⁷, Iganaki-Taki, Park ve diğerleri bulun¹²⁶maktadır; kinetik çalışmalarda, uygulanan plazma gücü (W) değerinin monomer akış hızına (F) oranı çarpı monomer molekül ağırlığı (M) değerinin (W.F/M) temel parametre olarak alınmasını¹⁴³ önermektedirler. Bir gurup araştırmacı ise, bunların arasında Catherine ve Zamouche vardır, tetrametil silan'ın plazma polimerleşmesiyle ilgili kinetik çalışmalarda temel parametre olarak W/P'yi önermektedirler-ki burada kısmi monomer basıncı

değerinin Yasuda tarafından tarif edilen kütle giriş hızına eşdeğer olduğu bellidir¹⁴⁷

Çeşitli kalay-organik bileşiklerden ince plazma polimer filmlerinin oluşma mekanizması ve bununla ilgili kinetik , yine bazı çalışmalarda incelenmektedir.Hekzametil-disilazan'ın plazma polimerleşmesi ile ilgili uygulama parametrelerinin ürün polimerin kimyasal yapısı-yoğunluğu ve-depolanma hızına olan etkileri,Park¹⁴⁸ tarafından etraflıca araştırılmıştır.Park,bu çalışmalar sonucunda;plazma polimer'in depolanma hızı ile ilgili olarak Arrhenius eşitliğine benzeyen bir eşitliğin kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmaların ışığında,projenin bu kısmın da;seçilen beş farklı silikon ve kalay içeren monomer' in plazma ile polimerleşmesi tepkimeleri araştırılmıştır.Çalışma'da kullanılan monomerler: vinil-trietoksisilan (kısaca VTES),hekzametildisiloksan(HMDS),3-amino-propiltrioksisilan (APTS) , tetraetilsilan (TES) ve hekzabutyl-distannoksan(HBDS)'dir. Bu monomerler, plazma'ya;reaktörü indüktif olarak bağlanan dıştan bakır elektrod sistemi ile tamamlanan bir sistemde , sokulmuştur.Bu çalışmada,tepkime ile ilgili kinetik parametreler saptanmış ve ilk monomer sisteminde mevcut kimyasal bağların ve fonksiyonlu gurupların monomerlerin plazma içindeki reaktifliklerine ve oluşan plazma polimer ürünün yapısına-termal stabilitesi dahil çeşitli karakteristiklerine olan etkisi araştırılarak,konu ile ilgili daha yeni bilgilerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada kullanılan plazma sistemi,radyofrekans bölgesinde ve sabit frekans'ta(13.56MHz) çalışmaktadır ve Tegal markalıdır.Ürün plazma polimerler,alt nötral elektrod yüzeyinde elde edilmiş,sistem basıncı kullanılan Balzers TPG 300 tipte elektronik basınç manometresi ile izlenmiştir.Monomer gaz olarak uygulanmış ve monomer akış hızı,iğne valf ile kontrol edilmiştir.Plazma polimerleşmesi süresinde substrat sıcaklığı,hiçbir şekilde 35°C 'yi geçmemiştir.

Plazma sisteminde uygulanan ve optimizasyon sonucu buluna plazma uygulama parametre değerleri,basınç;P

(0.2 torr), ortalama monomer akış hızı; F(0.78-1.85x10 mol/s), uygulanan r.f. gücü; W(10-25 J/s) ve deşarj süreleri; t(10-45 dakika) olmuştur.

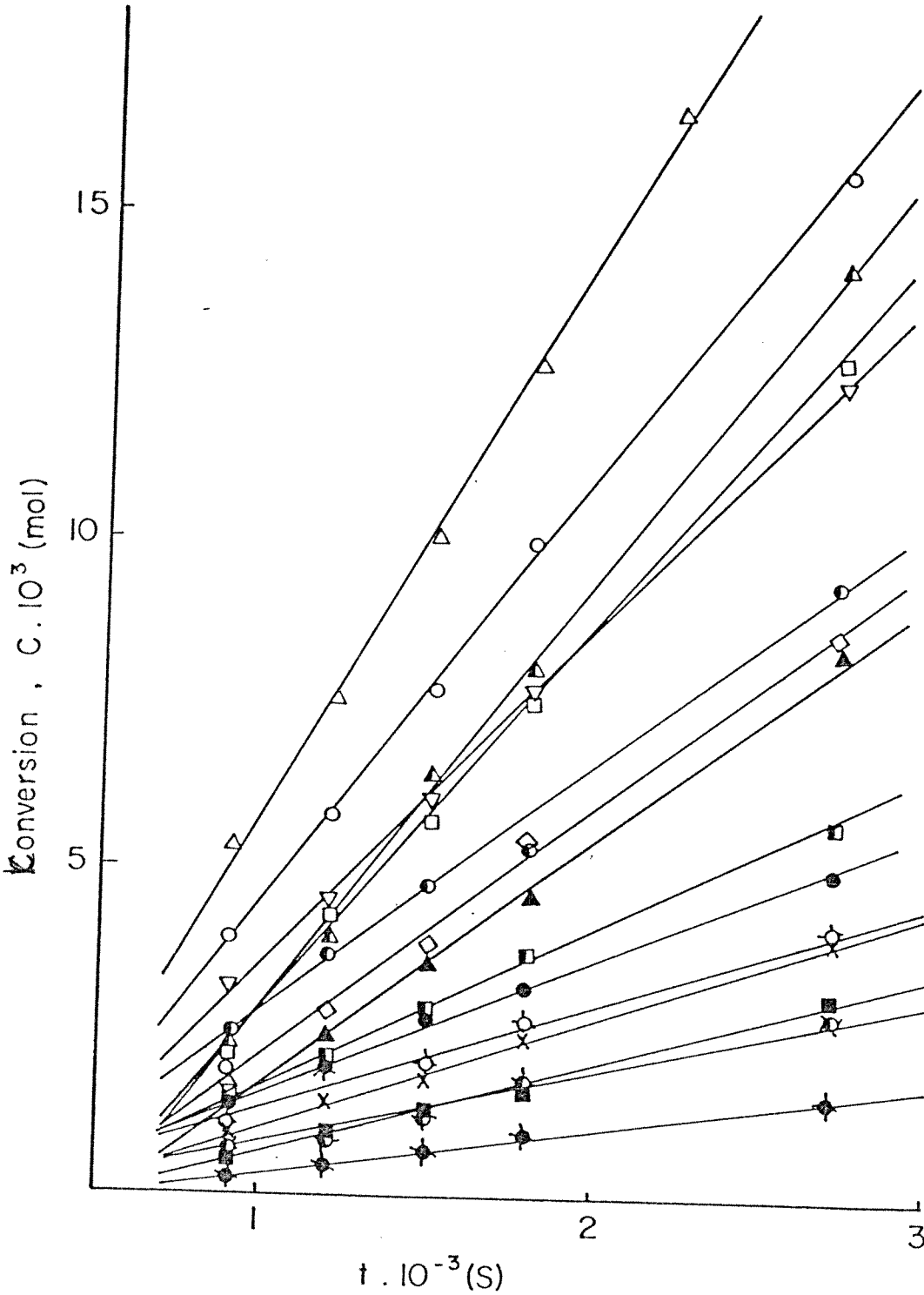
Bu çalışmada, öncelikle, uygulanan plazma parametre değerleri ile kullanılan organo-kalay ve organo-silikon bileşiklerinin dönüşüm yüzdeleri arasındaki ilinti araştırılmıştır. (Şekil.24), uygulanan üç farklı monomer akış hızı değerinde deşarj sürelerinin dönüşüm yüzdelerine olan etkilerini vermektedir. Görüldüğü gibi, dönüşüm yüzdeleri; gerek deşarj süresi ve gerekse akış hızları ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu sonuç, beklenmektedir. Ancak kullanılan farklı monomerler için birbirinden epeyce farklı polimerleşme hız değerleri olduğu dikkati çekmektedir. Biribirine yakın olan monomer akış hız değerlerinde (örneğin, $F_{x10} = 1.3$ mol/s için) polimerleşme başlangıç hız değerleri (R_p) 'nin, aşağıdaki şekilde sıralandıkları görülmektedir:

VTES > APTS > HMDS > TES

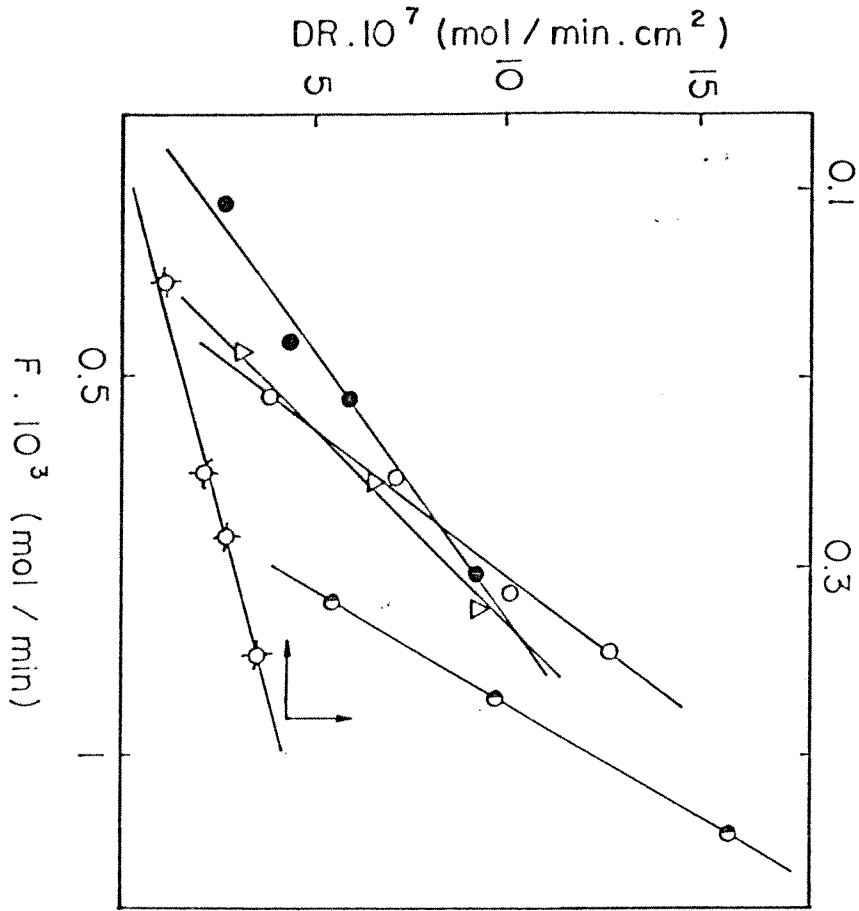
HBDS için, yüksek akış hızlarında yeterli denel veri, deney olanaksızlıkları nedeni ile yok ise de; mevcut olanlar kıyaslandığında HBDS için APTS 'ninkine benzer bir davranış beklendiği görülür. Organo-silikon bileşikleri, genelde; organo-kalay bileşiklerine kıyasla; daha aktiftirler. Benzer bir davranış, plazma ile etkileşme tepkimelerinde de görmekteyiz. Gerçekte, Sn-C bağının serbest radikallerin üretilmesi ve sonlandırılmasında, Si-C bağına kıyasla çok daha aktif olduğu, bilinmektedir. Böylece Sn-C bağlarının, daha fazla sonlandırma olasılığı taşıdığı anlaşılmaktadır. Her iki bileşiğin iyon'larla olan tepkimelerinde ise, bu durumun tam tersinin doğru olduğu da vurgulanmalıdır.

Monomerlerin depolanma hızlarının F ile, seçilen sabit bir deşarj süresi için değişmesi sonuçları ise, (Şekil.25) 'de sunulmaktadır. F değerlerinin depolanma hızlarına etkisi, şekilden görüldüğü gibi, HMDS ve VTES monomer sistemleri için çok yüksektir. Bu iki monomeri ise, TES ve APTS izlemektedir. En az etkilenen monomerlerin, HBDS ve APTS oldukları görülmektedir. Bu trend ise, yukarıda belirtilen bulgu ile paralellik taşımaktadır. Bu çalışmada, denel zorunluluklar nedeni ile, sadece küçük monomer akış hız değerleri kapsanabilmiş; ¹⁵⁰

Şekil.24- Farklı Monomer Akış Hız Değerlerinde, Si ve Sn içeren Monomerlerde Plazma Polimerleşmesi İle İlgili İlk Polimerleşme Hızları



F.10⁵ (mol/s) = 1.31 (- O -), 1.05 (- ● -), 0.88 (- ● -) or VTES ; 1.85 (- Δ -), 1.54 (- ▲ -), 1.33 (- ▲ -) for HMDS ; 1.29 (- □ -), 0.75 (- ■ -), 0.45 (- ■ -) for APTS ; 0.48 (- ○ -), 0.42 (- ○ -), 0.09 (- ● -) for HBDS ; 1.06 (- ∇ -), 0.35 (- ∇ -), 0.11 (- X -) for TES .W = 20 J/s and p = 0.2 torr.



Şekil.25 - Depolama Hızlarının Monomer Akış Hızları ile Değişmesi.
 (-●-) VTES, (-○-) HMDS, (-◐-) APTS, (-◑-) HBDS and (-△-) TES.
 $t = 30 \text{ min}$, $W = 20 \text{ J/s}$, $p = 0.2 \text{ torr}$.

böylece de "monomer miktarı ile sınırlı" polimerleşme hızları elde edilmiştir .Ancak,yüksek monomer akış hızları için de benzer sonuçların bulunması;olasıdır.

Kullanılan monomer sistemleri için , bir seri farklı monomer akış hız değerlerinde iken depolanma hızlarının uygulanan r.f. plazma gücü ile değişmesi de araştırılmış,sonuçlar (şekil.26)da sunulmuştur.Şekilden görüldüğü gibi,küçük akış hızlarında bu iki değişken arasındaki ilişki,doğrusal'dır.Yüksek akış hızları için ise,bu bağlantı,beklendiği gibi,çok daha kompleks olmaktadır.Eğer kıyaslanabilen F değerleri(örneğin, 1.3×10^{-4}) dikkate alınırsa;organo-silan ve stannat'ların (VTES,APTS ve TES) deşarj gücündeki değişmelere çok daha hassas oldukları görülür-bu ise,(Si-C),(Sn-C),(Si-O-Si) ve (Sn-O-Sn) bağ enerjileri ile ilgili bilgilerimizi ve bu değerler nedeni ile sistemden beklentilerimizi¹⁵¹ desteklemektedir.Bu nedenle,organo-silan/stannat)ların plazma polimerleşme tepkimelerinde (organo-siloksan/stannoksan) lara kıyasla daha küçük etkinleşme(aktivasyon) enerji değerleri beklenmelidir.Bu çalışmada,etkinleşme analiz çalışmaları ile , bu kıyaslama da yapılmaktadır . Zincir polimerleşme teorisini ve polimer depolanma hızını etkileyebilecek parametreleri dikkate alarak; plazma polimerleşme tepkimesi için aşağıdaki genel üstel eşitlik yazılabilecektir:

$$DR = k. [t]^a. [F]^b. [W]^c$$

Eşitlikte k başlangıç hız sabiti, a ve b ile c; tepkimede t-F ve W için üstel sabitleridir.Öncelikle bu genel eşitliğin geçerli olup olmadığının denenmesi gerekmektedir ki,bu da yapılan bir diğer çalışmada gerçekleştirilmiştir.

Eşitlikteki a,b ve c sabitlerinin değerleri,(Şekil.27) 'den kolaylıkla elde edilebilir.Daha sonra bu değerler, k_1, k_2, k_3 'lerin hesaplanması (ki buradan da her monomer için ortalama hız sabiti k bulunacaktır) yapılabilir. Bu hesaplamaların detayları,(Tablo.XVIII) de sunulmaktadır. (Tablo.XIV) da ise,hesaplanan parametrelerin hepsi bir arada verilmektedir.Bulunan k ile ilgili sonuçlardan,VTES in plazma'da en çok etkileşen monomer olduğu görülmektedir.

Tablo.XVIII- Farklı plazma koşullarında (t,F ve W) ilk depolanma hız sabitinin saptanmasında kullanılan denel veriler

	VTES		HMDS		APTS		HBDS		TES	
t (min)	*C ^{bc} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{bc} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{bc} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{bc} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{bc} .10 ⁻³	DR.10 ³
10	0.575	33.7	1.029	25.5	4.228	18.0	33.27	12.0	4.242	25.0
12.5	0.798	41.3	1.384	28.5	5.564	22.5	43.49	18.0	4.806	26.2
15	0.908	49.5	1.764	31.5	6.962	28.5	54.12	24.0	5.323	30.0
20	1.114	54.8	2.587	40.5	9.918	41.2	76.44	27.0	6.253	33.0
	**k ₁ =4.081.10 ⁻⁵		0.952.10 ⁻⁵		0.449.10 ⁻⁵		0.035.10 ⁻⁵		0.042.10 ⁻⁵	
F(g/min)	*C ^{ac} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{ac} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{ac} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{ac} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{ac} .10 ⁻³	DR.10 ³
0.05	0.952	13.5	1.679	11.2	9.123	27.0	72.59	19.5	2.077	11.25
0.06	0.447	16.5	2.127	13.5	10.05	31.9	79.37	22.5	2.590	13.13
0.07	0.599	21.0	2.286	18.7	11.31	33.7	88.54	26.2	3.393	16.87
0.10	0.873	30.0	3.656	22.5	13.17	39.4	101.9	30.0	4.805	26.25
0.12	1.170	46.5	4.123	28.5	14.83	45.0	113.7	31.5	6.295	33.00
	**k ₂ =3.943.10 ⁻⁵		0.673.10 ⁻⁵		0.298.10 ⁻⁵		0.029.10 ⁻⁵		0.054.10 ⁻⁵	
W(J/min)	*C ^{ab} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{ab} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{ab} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{ab} .10 ⁻³	DR.10 ³	C ^{ab} .10 ⁻³	DR.10 ³
375	0.443	17.2	1.689	15.0	5.602	16.5	30.44	9.00	1.69	10.5
600	0.722	30.0	2.495	24.7	8.632	27.3	53.75	18.0	3.14	19.5
750	0.911	40.5	3.003	27.0	10.60	31.5	70.42	24.4	4.22	28.1
900	1.101	45.0	3.493	30.0	12.54	36.8	87.80	27.0	5.37	34.5
1050	1.293	48.7	3.970	37.5	14.45	43.5	105.8	30.7	6.58	39.0
	**k ₃ =3.796.10 ⁻⁵		0.909.10 ⁻⁵		0.295.10 ⁻⁵		0.029.10 ⁻⁵		0.06.10 ⁻⁵	

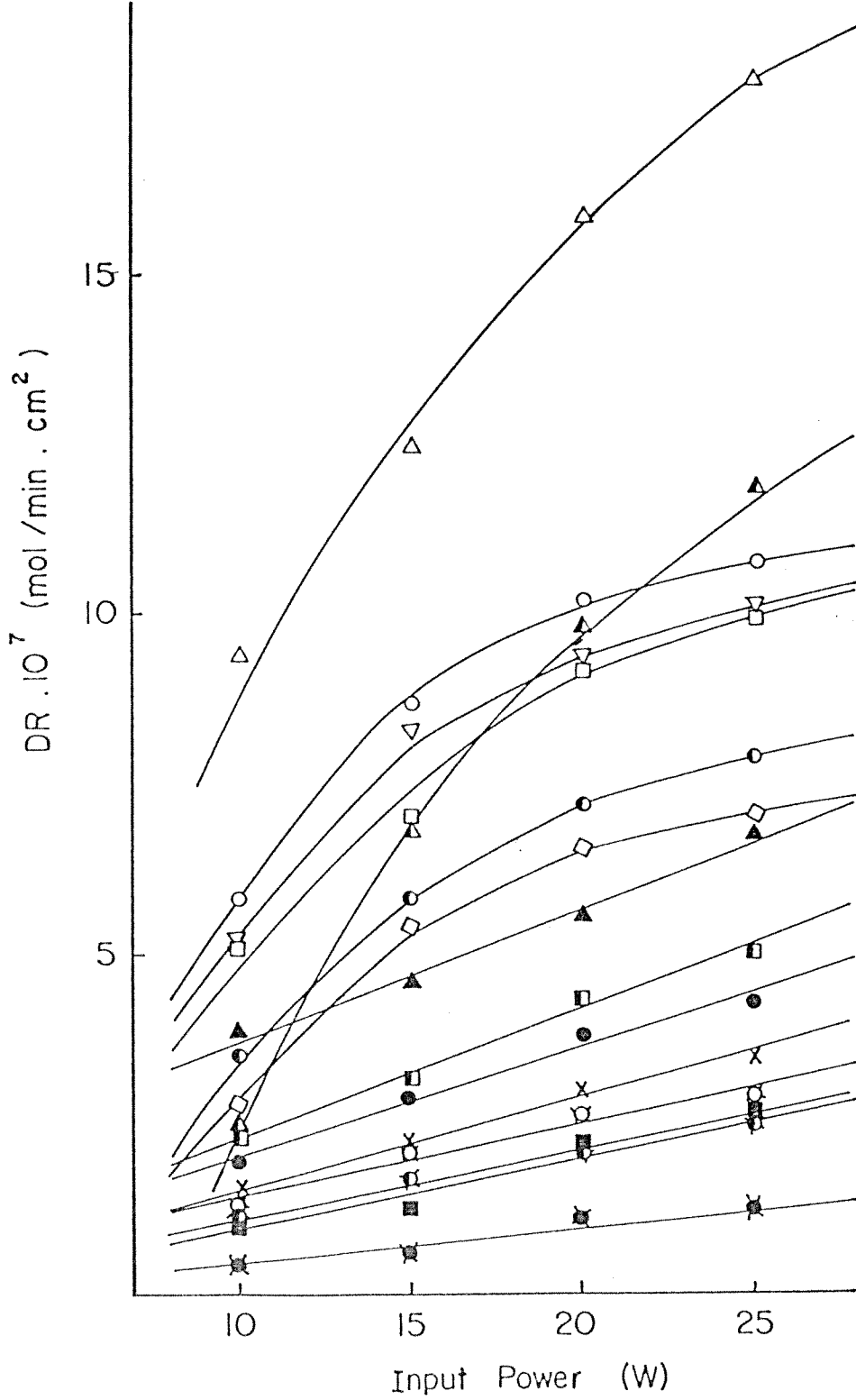
*C^{bc} = [F]^b. [W]^c; C^{ac} = [t]^a. [W]^c and C^{ab} = [t]^a. [F]^b in Eq. (1)

(F = 0.15 g/min, W = 1200 J/min and t = 30 min)

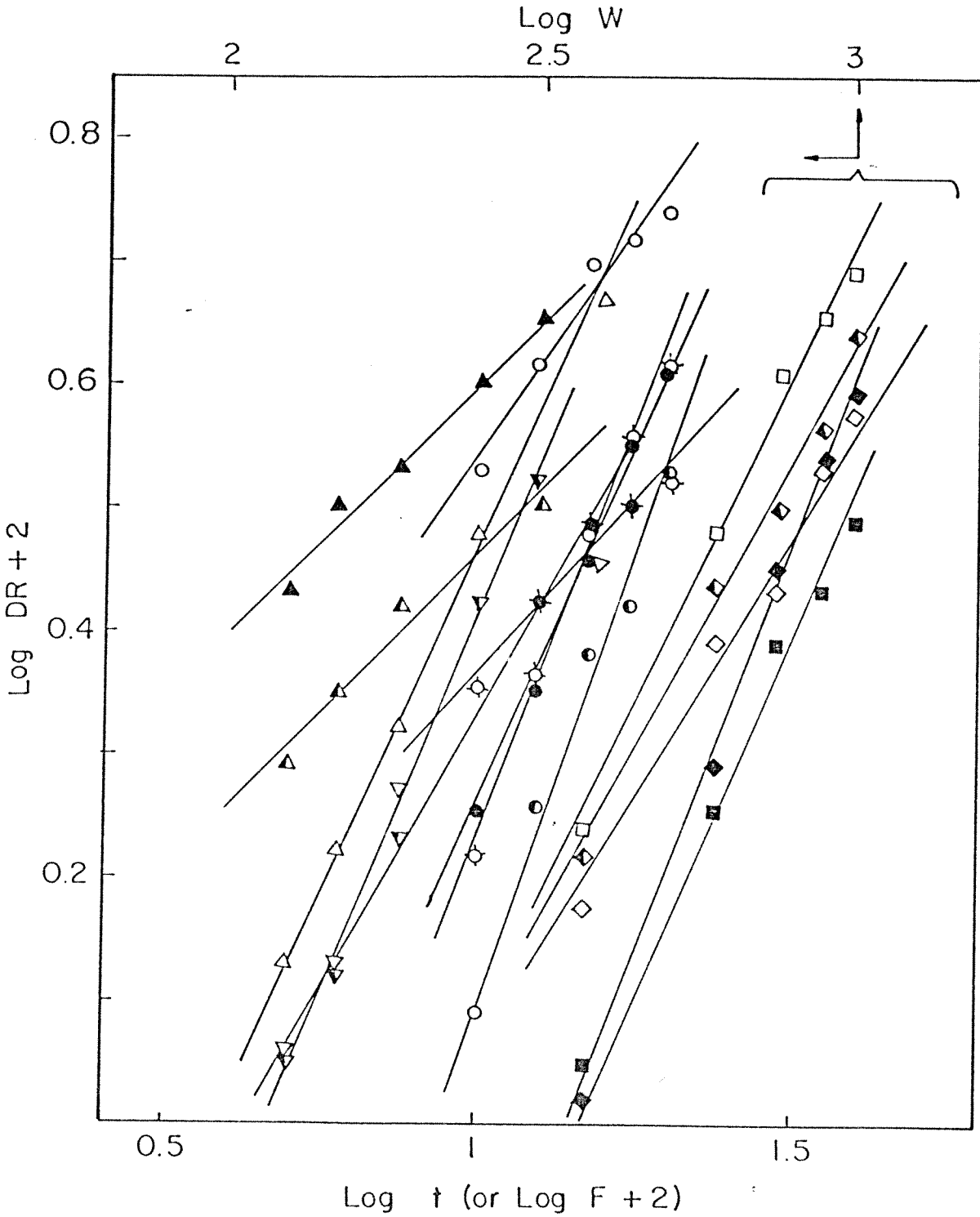
Tablo.XIX- Silikon-Kalay içeren monomerlerin Plazma Polimerleşmesi Tepkimelerinde Saptanan Bazı Hesaplanan Kinetik Parametre Değerleri

	$*k \cdot 10^5 (J^{-1})$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>VTES</i>	3.936	0.71	1.31	1.04
<i>HMDS</i>	0.849	1.33	1.06	0.83
<i>APTS</i>	0.338	1.23	0.53	0.92
<i>TES</i>	0.520	0.56	1.21	1.32
<i>HBDS</i>	0.031	1.48	0.49	1.21

($k = (k_1 + k_2 + k_3) / 3$)*



Şekil.26- Plazma Polimerlerde Depolanma Hızlarının, Farklı Monomer Akış Hızları İçin Uygulanan r.f Gücü İle Değişmesi.Koşullar:Şekil.24'deki gibidir.



Şekil.27- Si ve Sn içeren monomerlerde log(depolanma hızı) ile log(t) nin değişmesi.

$T_g = a, b$ ve c (genel kinetik eşitlik)

VTES : (a) - O -, (b) - Δ -, (c) - \square -;

HMDS:(a) - ϕ -, (b) - ∇ -, (c) - \diamond -; APTS:(a) - \bullet -, (b) - \blacktriangle -, (c) - \blacklozenge -; HBDS:(a)

- \circ -, (b) - \blacktriangle -, (c) - \blacksquare -; TES:(a) - \oplus -, (b) - ∇ -, (c) - \diamond

Bu sonuç,VTES 'deki "vinilik gurup" nedeni ile ve plazma ile etkileşme sırasında monomer etkinliğini asrttırması beklenmektedir.Tablo.XIX 'dan görüldüğü gibi,hız sabitinin değeri için; kullanılan monomerle içinde en büyük olanı, VTES içindir.VTES' in hız sabiti değeri,HBDS'den 100 ve HMDS'den ise yaklaşık beş kat büyüktür.Ayrıca,a-b ve c değerlerini kullanarak;başlangıç depolanma hızlarının zaman-akış hızı ve uygulanan güç değerleri ile nasıl değiştiği araştırılırsa,farklı monomerler için farklı değerler bulunduğu ve genellikle 1 civarında olmasına karşın 0.5 ile 3/2 arasında değerler de aldığı dikkati çeker.Kullanılan kinetik üstel eşitlik,tüm olası mekanizmaları içeren ve ne kadar kompleks olursa olsun bu mekanizmaları basitleştiren bir yaklaşımdır.Ancak, bu yaklaşımla; üstel değerlerle ,plazma kullanım parametrelerinin depolanma hızlarını hangi ölçü ve ağırlıklarda etkiledikleri anlaşılmaktadır.

Depolanma verimi değerinin (DR/F olarak tarif edilebilir),başlıca ,moleküler bağlarda "aktiflenme-fragmentasyon-" ile kontrol edildiği sanılmaktadır.¹⁵² Araştırılan plazma polimerleştirme tepkimelerinde "etkinleşme enerji" değerlerini saptayabilmek amacı ile, plazma'ya modifiye edilmiş Arrhenius eşitliği;aşağıdaki şekli ile,kullanılmıştır: **148**

$$(DR / F) = A \times \exp[-Ea / (W/F)]$$

Eşitlikte Ea, etkinleşme enerjisi; A ,plazma reaktörünün geometrik konfigürasyonuna kuvvetle bağlı olan,Arrhenius sabiti; ve W/F ise ,klasik Arrhenius eşitliğinde yer alan RT terimi yerine konulan "spesifik enerji" terimidir.

Bu eşitliğin uygulanabilirliği,(Şekil.28 a ve b) de;depolanma hızları ile spesifik enerjilerin farklı zamanlarda ve sabit F için değişimi grafikleri ile görülebilir.(Şekil.28-a)'da VTES-HMDS ve APTS;(b) de ise HBDS ve TES için bu değişimler gösterilmektedir. Grafiklerden,depolanma verim'lerinin spesifik enerjilerle,silikon içeren monomerler için;uygulanan yüksek deşarj sürelerinde(30 ve 45 dakikalar) kompleks olduğu ve lineer bir bağıntının gözlenemeyeceği,oysa küçük deşarj sürelerinde APTS ile organo-kalay bileşiklerinde bu bağıntının lineer olduğu ;görülmemektedir.

Benzer bir grafik çizim, (Şekil.29-a ve b)'de gösterilmektedir.

Modifiye edilmiş Arrhenius eşitliği kullanılarak, plazma polimerleşme tepkimeleri için, organo-silikon ve organo-kalay bileşikleri için, küçük dönüşüm değerlerinde, etkinleşme enerjileri, (Şekil.28,29) dan hesaplanabilir. Farklı plazma koşullarında (örneğin, farklı F ve T 'lerde) plazma tepkime mekanizmalarında farklılıklar olabileceğinden, aynı monomer için farklı F ve t değerlerinde bulunan Ea ile A 'ları incelemek ilginç olacaktır. Sonuçlar, Tablo.XX ve XXI 'de sunulmaktadır. Bunlardan birincisinde, Ea değerlerinin başlıca F 'e bağlı olduğu ve F değerlerinin artması (dolaşımı ile A ve Rp değerlerinin azalması)'nın, Ea' yı da arttırdığı görülmektedir. Bu değerlerin, seçilen sabit deşarj süreleri için geçerli (ve reaktör içinde monomer'in bekleme sürelerinden bağımsız) olduğu hatırlanmalıdır. Daha yüksek akış hızlarında (ve monomerlerin reaktörde bekleme sürelerine bağımlı) davranışlar da ilgi konusudur. HBDS in dışında, diğer bütün çalışılan silikon ve kalay içeren monomerler'de bulunan Ea değerleri, birbirine yakındır. HBDS için bulunan Ea değeri, diğerlerinden ortalama üç kat büyüktür. Bulunan Ea değerlerinin, sabit F için t'den hemen hemen bağımsız olduğu (Tablo.XX, XXI) ve yine HBDS dışında kalanlar için birbirine yakın değerlerde bulunduğu da görülmektedir.

Şekil.30 ve 31, organo-silikon monomerler (VTES ve APTS) ile organo-kalay (TES) monomerleri ve bunların plazma polimerlerinin FTIR spektralarını vermektedir. Karakteristik absorplama bandları ve spesifik grup bilgileri ise, (Tablo.XXII) 'de sunulmaktadır. Plazma polimer spektraları, monomerlerinden bazı farklılıklar göstermektedir: (a) vinil grubuna ait olan $3055 (\nu_{CH=}) \text{ cm}^{-1}$ $1590 (\nu_{C=C})$ ve $985 (\delta_{CH_2=})$ -spektra.1-; plazma polimer için yoktur-spektra.2-, (b) $2960 (\nu_aCH_3)$ ve $1250 \text{ cm}^{-1} (\delta_sCH_3)$ intensiteleri azalmış, $2925 (\nu_aCH_2)$ ve $1470-1455 \text{ cm}^{-1} (\delta_aCH_2)$ band intensiteleri ise artmıştır, (c) plazma polimer VTES ve TES için, $3400 (\nu_{OH})$ de ve APTS ile TES için, $2160-2150 (\nu_{Si-H} \quad \nu_{Sn-H})$, $1640-1595 (\nu_{C=O/Si (Sn)OOC-})$, $770-750 (\nu_{Si-CH, \nu_{Sn-CH})}$ de, ve APTS için $920 (\nu_aSi-N-Si)$ de yeni absorpsiyon bandları oluşmuştur, (d) $1100-1030$ band

intensiteleri, bir genişleme ile birlikte; artmıştır. Olası oksitlenmiş fragmanlar nedeni ile, OH ve C=O absorpsiyon bandları, spektralarda görülmektedir. Aynı band'lar, tepkime sırasında oluşan radikallerin hava veya nemden oksijen'i tutması ile veya tepkime sonrası havaya açılan ürünlerin, kısa sürede de olsa, aktif olan radikaller nedeni ile aynı mekanizma ile oksijenleri tutması ile oluşabilir. Oksitlenmenin, Sn-C içeren sistemlerde, oksidasyona karşı bu moleküllerin gösterdikleri hassasiyet nedeni ile en üst düzeyde olması beklenir¹⁴⁹.

HBDS ve HMDS plazma polimer spektralarından, (Şekil.31); HMDS için bazı yeni OH (3400), Si-H (2150) ve HBDS polimerleri için ise C=O (1590) bandları'nın oluştuğu görülmüyor. (SiOOC-) ve (SnOOC-) karboksilat gurupları ise, sırası ile, 1650 ve 1590 cm^{-1} 'da görülmektedir.

Plazma polimerlerle yapılan çözünürlük çalışmaları, çok küçük dönüşüm yüzdeleri için dahi, HMDS- TES ve HBDS plazma polimerlerinin "yüksek oranda çapraz bağ" içerdiğini göstermektedir. Aynı sonuçları, FTIR verilerini kullanarak bulmak da olasıdır. Bu polimerlerde yapının, çapraz bağlı poli, (di-alkilsiloksan) veya poli (organostannoksan) 'lara benzediği sanılmaktadır. HMDS ve TES için gözlenen çapraz bağlı yapı, VTES ile APTS için geçerli değildir- bu polimerlerin çözünürlük çalışmalarından, eğer çapraz bağ içeriyor iseler dahi bunların çok küçük oranlarda bulunduğu sonucuna varılmıştır

Bu kısımda yapılan çalışmalar sonucu, aşağıdaki bulgular özetlenebilecektir:

1) organo-silikon ve kalay bileşiklerinin plazma ile polimerleşmeleri tepkimeleri ile ilgili olarak, ve monomer akış hızları- r.f gücü- ile deşarj sürelerini temel parametreler olarak dikkate alarak; genel bir "üstel hız eşitliği" yazılabilecektir,

2) Eğer polimer depolanma hız verimleri spesifik enerjilerin fonksiyonu olarak düşünülür ve modifiye edilmiş bir Arrhenius eşitliği uygulanırsa; plazma polimerleşme tepkimelerinin etkinleşme enerjileri ile ilgili olarak organo-silikon monomerleri için ,yüksek

deşarj sürelerinde lineer olmıyan bağıntılar elde edilmektedir. Her halde, akış hızları ile E_a değerleri arasında; HBDS dışında diğer monomerler için monomer türünden bağımsız olarak, kuvvetli bir bağlantı bulunmaktadır,

3) Bu sonuçlar, plazma polimerleşme yöntemi ile ve "mikrolitografide polimerik rezist olarak kullanılabilecek" ince polimer filmlerin sentezlenmesi yönünde yeni ufuklar açmaktadır.

Tablo.XX- Çalışmada Kullanılan Organo-Silikon ve Organo-Kalay Bileşiklerinin, Farklı Monomer Akış Hızları ve Sabit Deşarj Süresi (t=30 dak.) İçin Hesaplanan Etkinleşme Enerjisi Değerleri

<i>Monomer</i>	$F \cdot 10^5$ (<i>mol.s⁻¹</i>)	$R_p \cdot 10^6$ (<i>mol.s⁻¹</i>)	$A \cdot 10^4$ (<i>cm⁻²</i>)	E_a (<i>MJ.mol⁻¹</i>)
VTES	1.31	6.55	2.42	0.96
	1.05	3.73	2.55	1.54
	0.88	2.01	1.42	1.58
HMDS	1.85	8.76	2.62	0.66
	1.54	6.98	1.94	0.80
	1.33	3.73	1.26	0.82
APTS	1.29	5.84	2.14	0.96
	0.75	2.35	1.79	1.72
	0.45	1.37	1.77	3.70
TES	1.35	5.16	2.43	1.06
	1.06	3.80	2.27	1.53
	0.78	1.70	1.15	1.66
HBDS	0.48	1.69	2.02	3.32
	0.42	1.26	1.83	3.55
	0.25	0.69	1.56	6.86

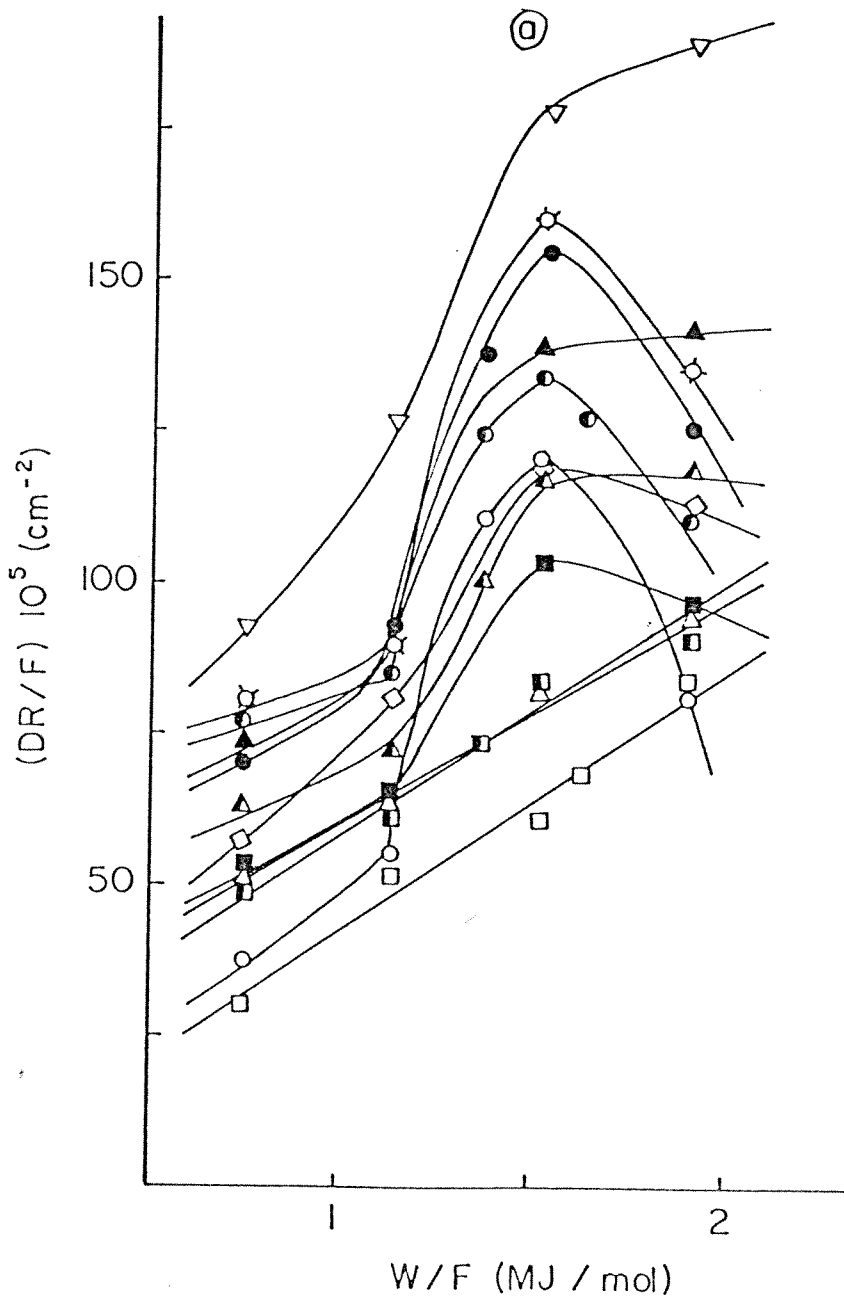
Tablo.XXI- Çalışmada Kullanılan Organo-Silikon ve Organo-Kalay Bileşiklerinin, Farklı Deşarj Süreleri ve Sabit Monomer Akış Hızı (F=0.15 g/dak.) İçin Hesaplanan Etkinleşme Enerjisi Değerleri

Monomer	t (min)	W/F (MJ.mol ⁻¹)	A x 10 ⁴ (cm ⁻²)	Ea (MJ.mol ⁻¹)
VTES	15	0.76	3.11	1.72
	20	1.14	1.95	0.76
	30	1.52	2.42	0.96
	45	1.90	2.61	0.96
HMDS	15	0.75	1.35	0.72
	20	1.13	1.76	0.77
	30	1.50	1.26	0.82
	45	1.88	3.08	0.93
APTS	15	0.78	1.48	1.21
	20	1.16	1.38	0.83
	30	1.55	2.14	0.96
	45	1.94	1.96	0.97
TES	15	0.74	1.03	1.05
	20	1.11	1.27	1.03
	30	1.48	2.43	1.06
	45	1.86	1.51	0.86
HBDS	15	2.11	1.27	3.56
	20	3.16	1.26	2.77
	30	4.21	2.02	3.32
	45	5.26	1.37	2.16

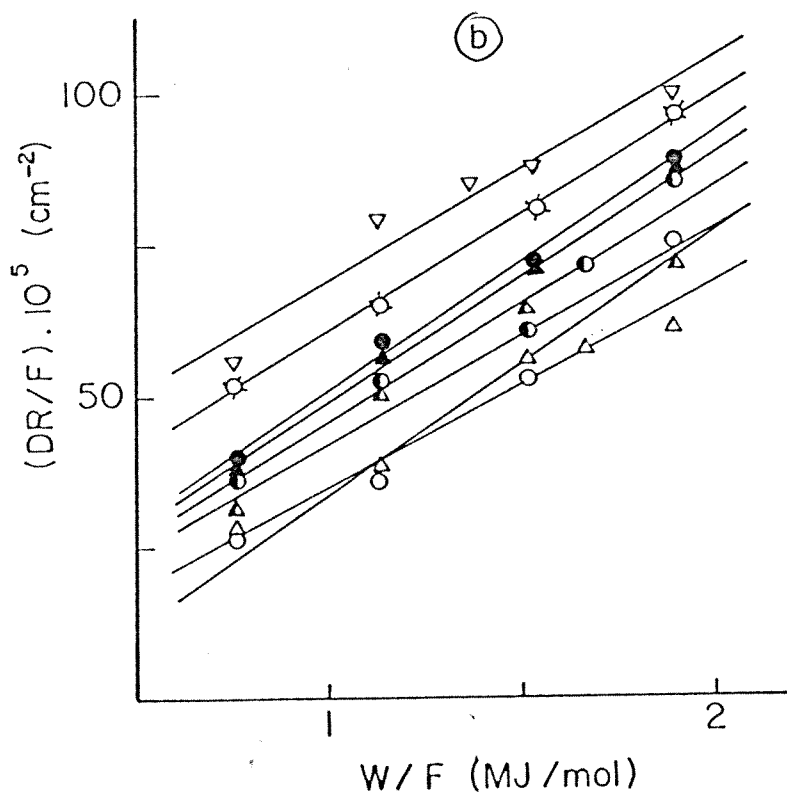
Tablo.XXII- Plazma Polimerlerin FTIR Spektra Değerlendirilmeleri

<i>Frequency(cm⁻¹)</i>	<i>Assignment</i>	<i>Frequency(cm⁻¹)</i>	<i>Assignment</i>	
<i>Poly(VTES)</i>	3400	v(OH)	1290	δ_s (CH ₂)
	2960	ν_a (C-H) in CH ₃	1250	δ_s (CH ₃)
	2910	ν_a (C-H) in CH ₂	1160-1075	ν_a (Si-O-Si),(Si-O-C)
	2870	ν_s (C-H) in CH ₃ ,CH ₂	950	δ (Si-O)
	1455	δ_a (CH ₂)	885-460	v(Si-C)
	1385	δ_a (CH ₃)		
<i>Poly(HMDS)</i>	3370	v(N-H)	3410	v(OH)
	2955	ν_a (C-H) in CH ₃	2960	ν_a (C-H) in CH ₃
	2915	ν_a (C-H) in CH ₂	2925	ν_a (C-H) in CH ₂
	2870	ν_s (C-H) in CH ₃ ,CH ₂	2860	ν_s (C-H)in CH ₃ ,CH ₂
	2180	v(Si-H)	2150	v(Sn-H)
	1640	v(C=O)	1595	v(C=O)in SnOOC-
	1550	v(Si-N) in Si-NH ₂	1455	δ (CH ₂)
	1470	δ_a (CH ₂)	1375	δ (CH ₃)
	1375	δ_a (CH ₃)	1330-1215	δ (C-O)
	1315	δ_s (CH ₂)	1180	δ (C-H) in Sn-Et
	1250	δ_s (CH ₃)	1120-1020	v(Sn-O)
	1185	δ (NH)	955	v(Sn-O-C)
	1200-1030	ν_a (Si-O-Si),(Si-O-C)	860	δ (Sn-O)
	920	ν_a (Si-N)	750	v(Sn-C)
	850	(CH ₃) _{rock}	660	(Sn-C) rock
770-445	v (Si-C)	570-445	v(Sn-C)	
<i>Poly(APTS)</i>	3400	v(OH)	3415	v(OH)
	2950	ν_a (C-H)in CH ₃	2960	ν_a (C-H) in CH ₃
	2905	ν_a (C-H) in CH ₂	2925	ν_a (C-H)in CH ₂
	2875	ν_s (C-H) in CH ₃ ,CH ₂	2870	ν_s (C-H) in CH ₃
	2150	v (Si-H)	2855	ν_s (C-H)in CH ₂
	1650	v(C=O) in SiOOC-	1590	v(C=O)in SnOOC-
	1455	δ_a (CH ₂)	1525	v(Sn-O)
	1410	δ_a (CH ₃)	1450-1370	δ (CH ₂) in Sn-Bu
	1250	δ_s (CH ₃)in Si-CH ₃	1280-1175	δ (C-O)
	1120-1000	ν_a (Si-O-Si),(Si-O-C)	1150-960	v(Sn-O-C)
	905	v(Si-C)	870-715	δ (Sn-O)
	840	(CH ₃) rock in Si-CH ₃	675	(Sn-O) rock
	700-455	v(Si-C)	590-425	v(Sn-C)
<i>Poly(HBDS)</i>				

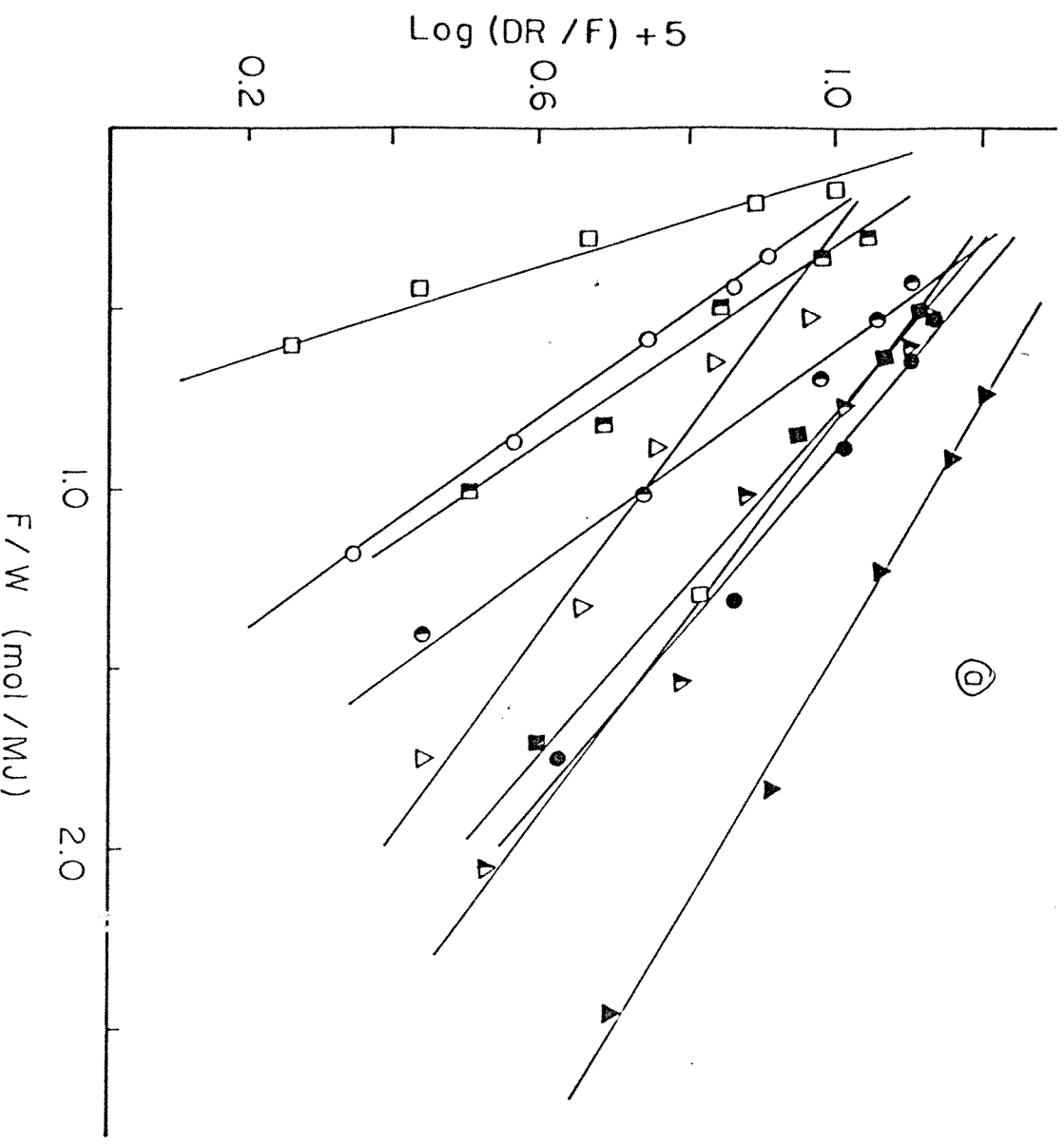
t (min) = (- O -) 15, (- O -) 20, (- ● -) 30, (- O -) 45 for VTES ; (- Δ -) 15, (- ▲ -) 20, (- ▲ -) 30, (- ▽ -) 45 for HMDS ; (- □ -) 15, (- ■ -) 20, (- ■ -) 30, (- ◇ -) 45 for APTS ; (- O -) 15, (- O -) 20, (- ● -) 30, (- O -) 45 for HBDS ; (- Δ -) 15, (- ▲ -) 20, (- ▲ -) 30, (- ▽ -) 45 for TES. $F = 1.31 \cdot 10^{-5}$ mol/s (for VTES, HMDS, APTS and TES) and $0.48 \cdot 10^{-5}$ mol/s (for HBDS), $p = 0.2$ torr.

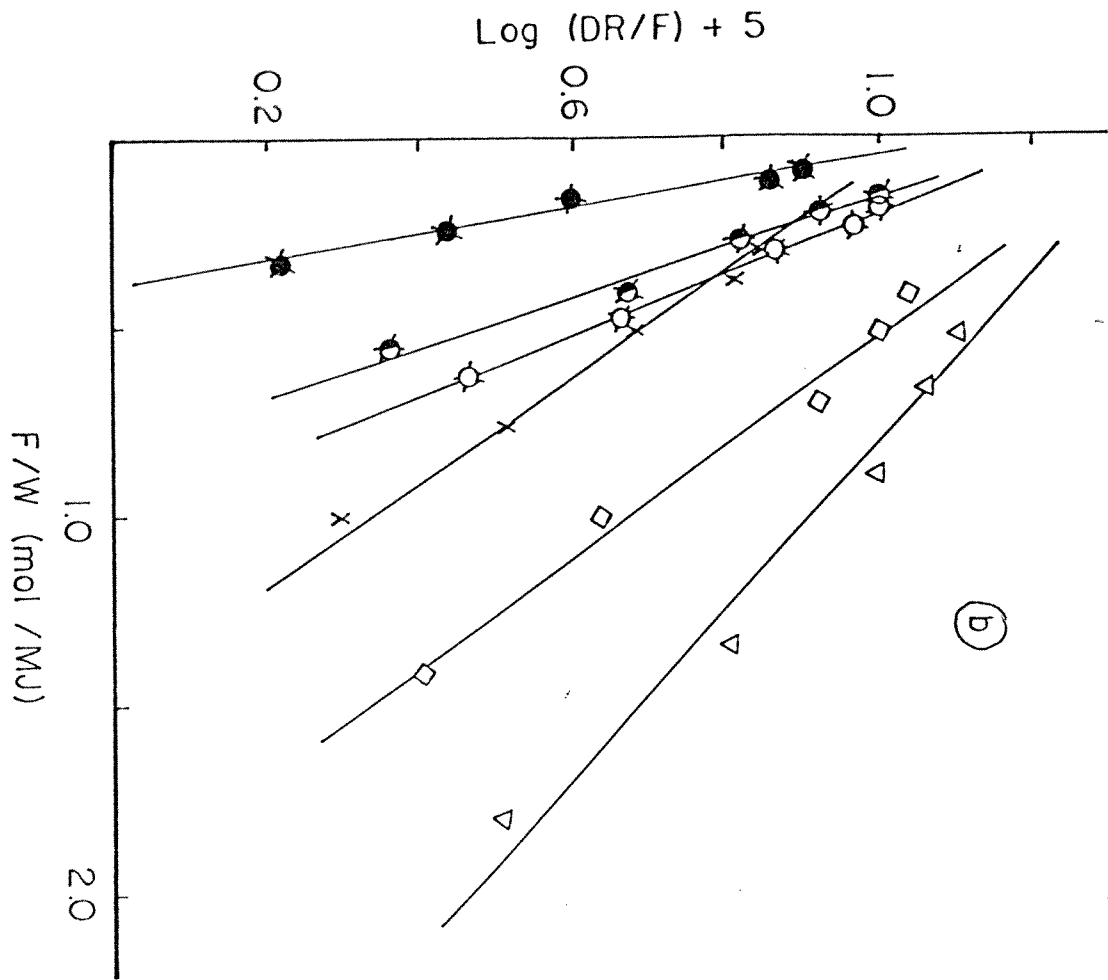


Şekil.28- Depolanma Hız Verimi (DR/F)' in spesifik enerji(W/F) değerleri ile değişimleri, (a) Si ve (b) Sn içeren monomerler; farklı deşarj sürelerinde:

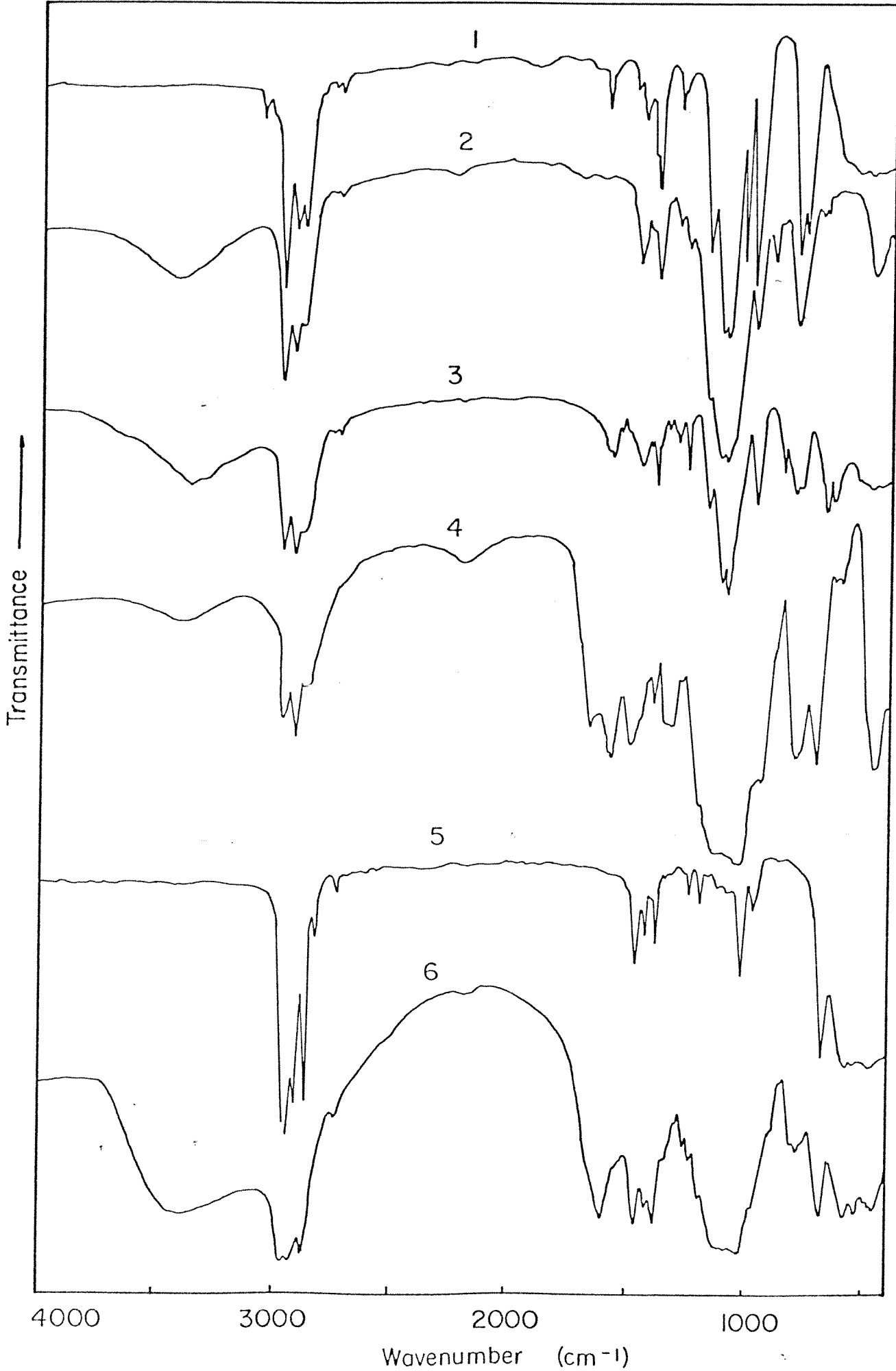


Şekil.29- $\log(DR/F)$ ile (F/W) nin değişmesi. (a) Si ve-
(b) Sn- içeren monomerler için, farklı monomer akış
hızlarında.
 $Tg\delta = Ea$ ve kesim noktası $=A$ 'dır

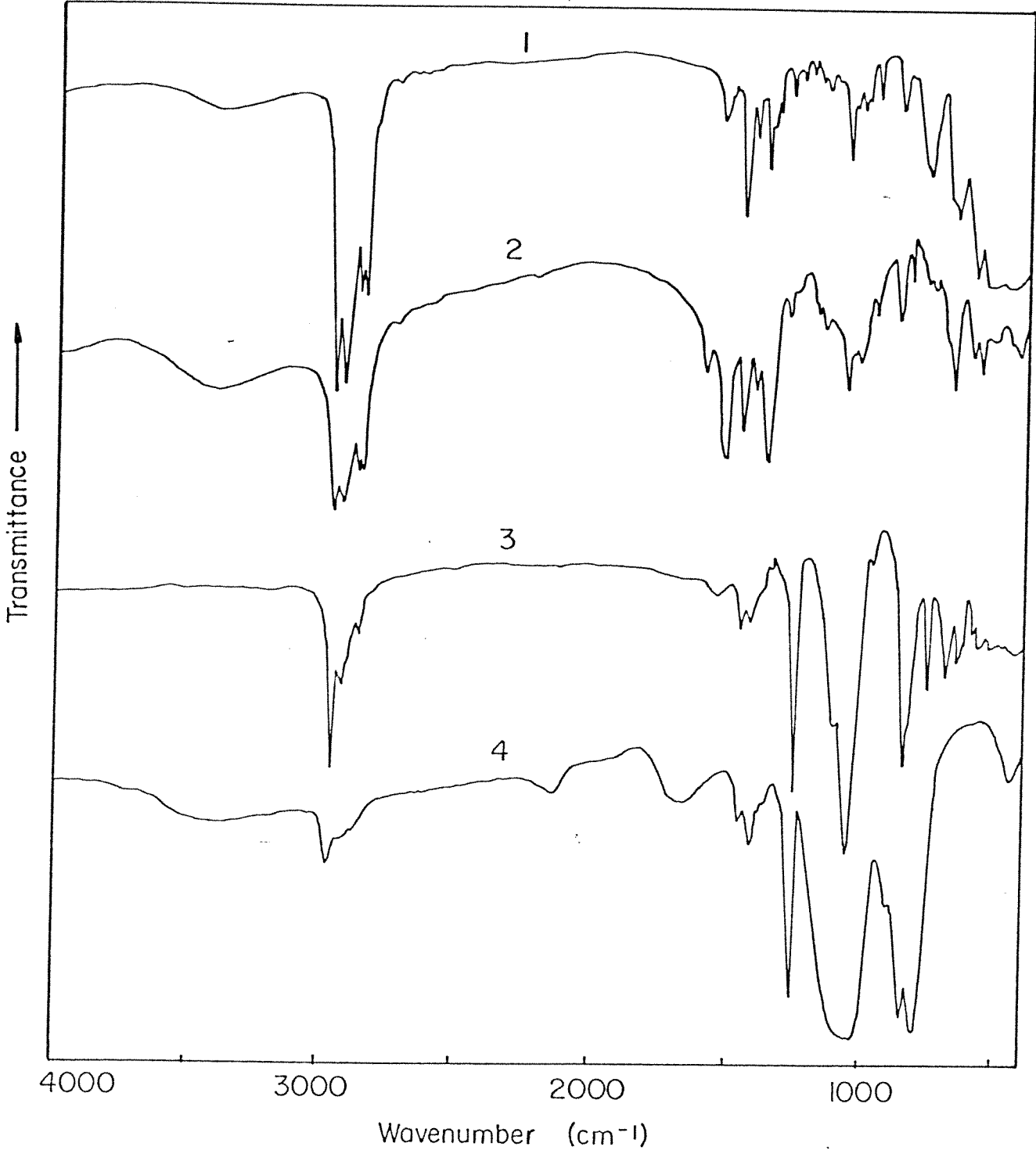




(1) VTES, (2) Poly(VTES), (3) APTS, (4) Poly(APTS), (5) TES, (6) Poly(TES).



Şekil.30-Organo-silan(VTES ve APTS) ile Organo-stannat (TES) monomer ve plazma polimerlerinin FTIR



Şekil.31-Organo-stannoksan (HBDS) ve Organo-siloksan (HMDS) monomer ve plazma polimerlerinin FTIR spektralleri

5.Yeni Çok Fonksiyonlu Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Fotokimyasal Parçalanma-Çapraz Bağlanma Tepkimelerinin Araştırılması Çalışmaları

5.1-Çok Fonksiyonlu Kopolimerlerin Sentezi

Trans-Stilben (Stb) ile N-Süstitiye Maleimid'lerin(MI/StbMI/PhMI) kopolimerleşme tepkimeleri çalışmaları,degas edilmiş cam tüp veya dilatometreler'de,MEK çözücüsü kullanılarak,azot atmosferinde iken ve 70C 'de yapılmıştır.Belirli bir süre devam eden tepkime sistemi,tüp içeriklerinin aşırı metanol içine aktarılması ve böylece kopolimer ürünün çöktürülmesi ile sonlandırılmıştır.Çöken beyaz toz şeklindeki ürün,daha sonra filtre edilerek ayrılmış;eterbenzen karışımı ile defalarca yıkanarak temizlenmiştir.Daha sonra çökelti,ultra santrifüjlenmiş ve 40C 'de,sabit tartıma kadar kurutulmuştur.Ürün'ün karakterizasyonu,elementel analiz ve FTIR spektroskopik çalışmaları ile yapılmıştır.İlk monomer karışımında ekimolar oranlarda kullanılan monomerler'den elde edilen kopolimerler'in şu karakteristikleri bulunmaktadır:

Stb-MI Kopolimeri: Tg 116C (DSC); $[\eta]$ dioksan'da,25C de 0.32 dL/g.Bileşimi:C,77.32;H,5.39 ve N,5.28%.
FTIR(KBr):

maleimide ring: 2775, 1990 (over tone of C=O), 1835, 1780, 1730, 1500, 1270-1049, 605 ; 530 - phenyl group: 3070, 3035, 1600, 915, 850, 780 ; 705.cm-1

Stb-EtMI Kopolimeri: Tg 64C(DSC); $[\eta]$ dioksan'da,25C de 0.31 dL/g.Bileşimi:C,77.67;H,6.24 ve N,4.90%.

FTIR(KBr): maleimide ring: 2985, 2960, 2880, 2860, 1990 (over tone of C=O), 1835, 1780, 1705, 1500, 1415, 1400, 1240-1030, 605 ; 520 - phenyl group: 3080, 3040, 2985, 2880, 2860, 1615, 915, 850, 760 ; 705cm-1

Stb-PhMI Kopolimeri:Tg 80C(DSC), $[\eta]$ dioksan'da,25C de: 1.05 dL/g.Bileşimi: C,80.37; H,5.29 ve N,4.36%.
FTIR(KBr):

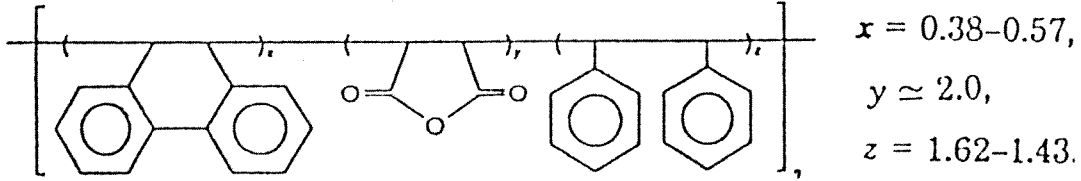
maleimide ring: (1990 (over tone of C=O), 1835, 1805, 1730, 1330, 1300, 1270-1035, 605 ; 525 - phenyl group: 3080, 3030, 2970, 2935, 2885, 1625, 910, 860, 760, 705 ; 500.cm-1

Allilglisidil eter eter (AGE), maleik anhidrit (MA) ve metilmetakrilat (MMA) monomerlerinden elde edilen kopolimerler de; benzer şekilde hazırlanmıştır. Bu kopolimerler'in karakterizasyonu, zincir yan guruplarında bulunan serbest anhidrit ve epoksi 'lerin susuz potansiyometrik titrasyonu ve IR spektroskopisi yardımı ile yapılmıştır. IR çalışmalarında, anhidrit ve ester gurplarının, sırası ile, 1770 ve 1720 cm^{-1} 'deki soğurma oranlarından yararlanılmıştır.

AGE-MA-MMA kopolimeri, ekimolar oranlarda başlangıç monomer kullanarak hazırlanmış olup, şu karakteris- tikleri taşımaktadır: Tg (97.6C-DSC ile-); intrinsik viskosite, MEK içinde; 25C de: 0.17 dL/g, asit sayısı (AN): 260 mg KOH/g, epoksi sayısı (EN): 9.9%, C ve H içerikleri: sırası ile, 56.32 ve 6.89%. Film kopolimer'den IR spekt- raları: anhidrit gurubu ($\nu_{\text{C-O}}$) 1840 ve 1770 cm^{-1} , epoksi gurubu ($\nu_{\text{C-O}}$) 1270 ve 1085 cm^{-1} , metil metakrilat halkası için ($\nu_{\text{C=O}}$) 1720 ve (δ_{CH_2}) 1385 cm^{-1} .

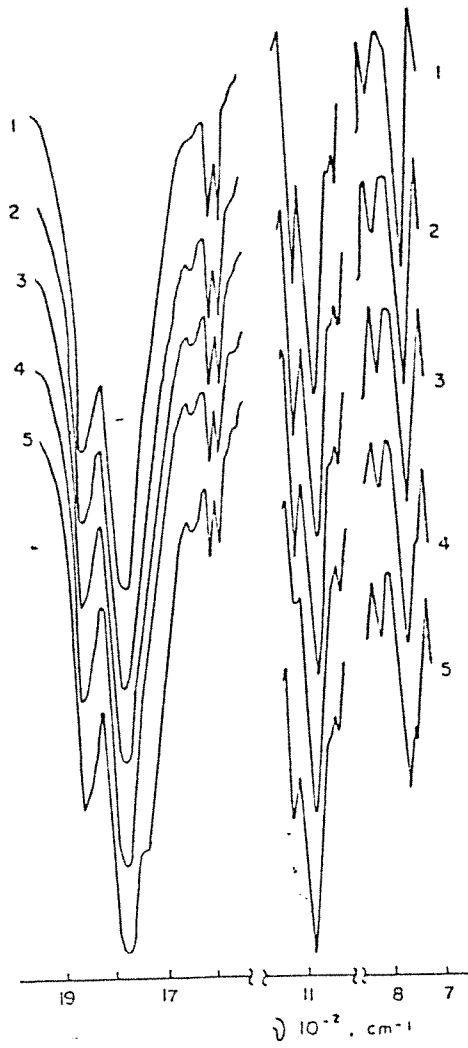
Fenanthrene (P)-Maleik anhidrit (M) ve Stilben (S) 'nin kopolimerleşmesi, yine cam tüplerde, azot atmosferinde ve BP başlatıcısı kullanılarak, 70C de, p-dioksan çözü- cüsü içinde çalışılmıştır. Ürün terpolimer, çözeltiden metanol kullanılarak çöktürme-süzme-benzen/eter karışımı ile yıkayarak temizleme ve 40C de sabit tartıma kadar kurutularak son haline hazırlanmış- tır. Monomer besleme karışımında monomer oranlarının P:M:S=1:2:1 olması halinde elde edilen kopolimerin, aşağıda belirtilen karakteristikleri bulunmaktadır: yumuşama noktası: 285C (bozunma ile), intrinsik viskosite MEK içinde, 25C de: 0.33 dL/g., asit sayısı: 403 mg KOH/g. Kopolimer'in hesaplanan bileşimi : $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3$ dir ve C: 77.84±0.3%, H: 4.88±0.3% içermektedir. Kopolimer'in KBr ile hazırlanan IR spektrasından, cm^{-1} olarak; 3100-3000 de (aromatik fragmanların ν_{CH}) si, 2970-2860 (ana zincirde ν_{CH} ve ν_{CH}), 1865 ve 1770 (anhidrit gurubunda $\nu_{\text{C=O}}$), 1600-1580 (aromatik fragmanlar $\nu_{\text{C=C}}$), 1365, 1325-1160 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1145-1075 ($\nu_{\text{C-O-C}}$), 965-850 (δ_{CH}), 820 (P nin disüstitüye benzendeki δ_{CH}), 764 (S in monosüstitüye benzendeki δ_{CH}), 700 (aromatik fragmanlardan δ_{CH}) ve 605 (M birimindeki δ_{CH}). Terpolimer bileşimleri, kimyasal (anhidrit guruplarının potansiyometrik titrasyonu ile) ve spektroskopik

analizlerle saptanmıştır. Kalibrasyon eğrisi, monomer karışımlarının P'deki 1770 ($\nu_{C=O}$), 820 (δ_{CH}) ve S'deki 764 cm^{-1} (δ_{CH}) pikleri dikkate alınarak ve FTIR kullanılarak yapılmıştır. M biriminin yapısı, ayrıca; potensiyometrik titrasyon ile saptanmıştır. FTIR çalışmaları ve kimyasal analiz sonuçlarından, ilk monomer karışımında P ve S'den çeşitli oranlarda bulunması halinde; terpolimer yapısının aşağıda belirtildiği gibi olduğu sonucu çıkartılmıştır:

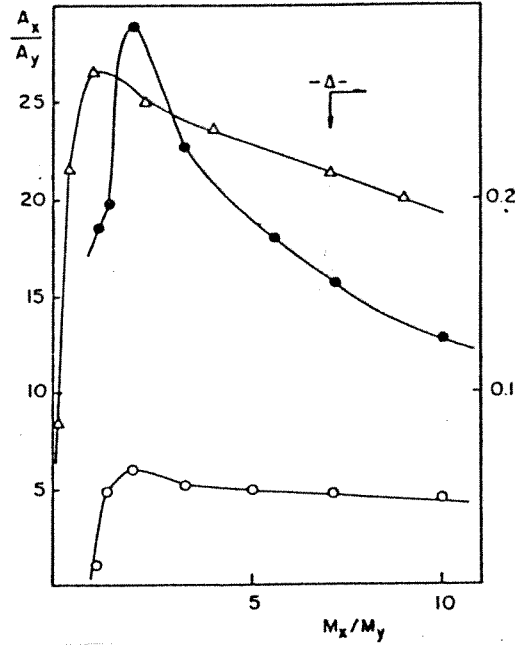


A_{820}^P / A_{764}^S oranları, terpolimer bileşiminin fonksiyonu olarak kullanılırsa; maksimum absorban oranlarının (P:S=1:1) ve (M:P=2:1) bulunduğu bileşimler elde edilir, (Şekil.32). A_p/A_s değerlerindeki maksimum'un, monomer karışımında CTC oluşması olasılığını gösterdiği anlaşılmaktadır.

Yüksek intrinsik viskosite değerleri, monomer karışımında (P:M:S=1:2:1) oranı konumuna karşı gelmektedir, (Şekil.34). Bu ise, FTIR verileri ile uyum göstermektedir. Bu konumda, zincir büyüme kademesinde en yüksek derecede kompleks oluşumu ve tepkimeye girmesi söz konusudur. Böylece yüksek molekül ağırlıklı ve viskositeli makromoleküller elde edilmektedir.



Şekil.32- Farklı ilk monomer oranları kullanılarak ((1)P:M:S=5:50:45, (2)15:50:35, (3)25:50:25, (4)35:50:15 ve (5)45:50:5) sentezlenmiş P-M-S üçlü kopolimerlerin FTIR spektra fragmanları



Şekil.33- A_x/A_y değerlerinin, ilk monomer bileşimi (M_x)/(M_y) ne bağlı olarak kopolimer bileşimini değiştirmesi.

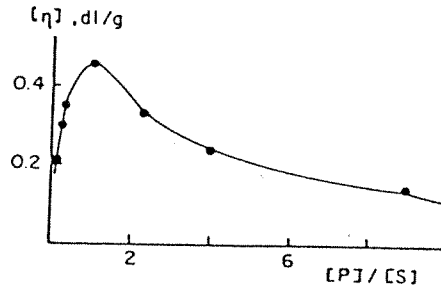
$M_x=M_p, M_m$ ve M_s monomer derişimlerdir.

$A_m=\log(I_0/I)$; 1770 cm^{-1} (M 'deki $\nu_{C=O}$),

$A_p=\log(I_0/I)$; 764 cm^{-1} (P 'deki δ_{CH}),

$A_s=\log(I_0/I)$; 820 cm^{-1} (S 'deki δ_{CH})

(M_x/M_y). (-●-) A_M/A_P , (-○-) A_M/A_S , (-△-) A_P/A_S .



Şekil.34- Terpolimerlerde intrinsik viskozitelerin molar monomer oranları ile değişmesi.

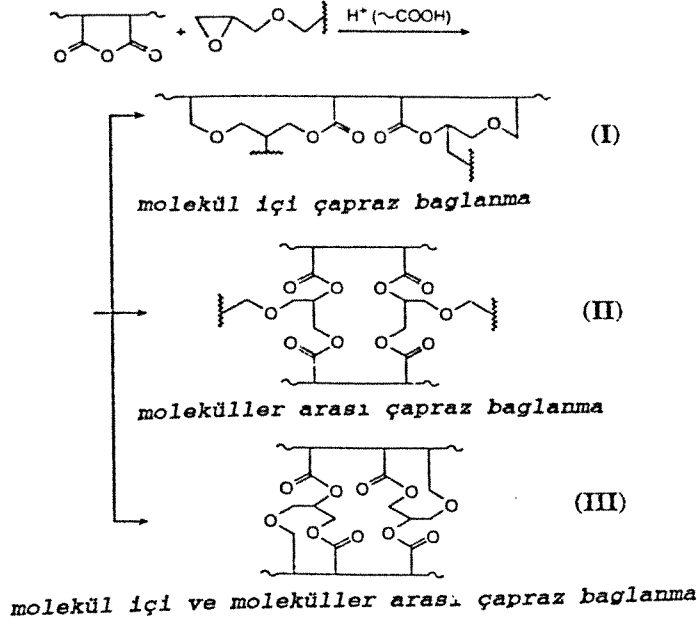
5.2- Çok Fonksiyonlu Kopolimerlerin Fotokimyası İle İlgili Çalışmalar

Sentezlenen epoksi-anhidrit terpolimerleri, 90-100C de ısı veya normal sıcaklıklarda ışık etkisi ile, kolaylıkla; çapraz bağlanabilmekte ve bunun sonucu olarak çözücülerde çözünmeyen ürünler oluşmaktadır. Bu çalışmada, sentezlenen kopolimerlerden bu amaçla seçilenlerinin fotokimyasal olarak değerlendirilmesi çalışmaları yapılmaktadır.

Oluşturulan ince AGE-MA-MMA kopolimer filmlerinin IR spektra analizleri, farklı bileşimde olanları da dikkate alınarak; yapılmıştır, (Şekil.35). Bu amaçla Osram-Ultra-Vitalux E 27 UV lambası (moderate pressure, 300 W) UV kaynağı olarak kullanılmıştır. 15-20 ince polimer filmler, KBr optik kristal yüzeylerinde çözeltiden oluşturulmuş ve kurutulduktan sonra UV hücresi içinde iken UV ile ışınlandırılmıştır. Film ve kaynak arasındaki mesafe, bu çalışmalar sırasında, 15 cm.' de sabit tutulmuştur.

Şekil.35'den görüldüğü gibi, üçlü AGE-MA-MMA kopolimerinin IR spektrası 1840 ve 1770 (ν C=O, anhidrit gurubu), 1720 (ν C=O, ester gurubu) ve 1230-930 cm^{-1} de (ν C-O ve ν C-O-C) karakteristik pik'lerini içermektedir. Şekilden, kopolimer bileşimindeki değişmelerin intensite oranı (I_{1770}/I_{1720}) değerleri için, anhidrit ve ester guruplarının C-O bandlarında azalmaya ve epoksi gurup bandlarında artmaya (1270 ve 1085 cm^{-1}) yol açmaktadır. Bu ise, üçlü kopolimerin kimyasal analiz sonuçları ile de uyumludur.

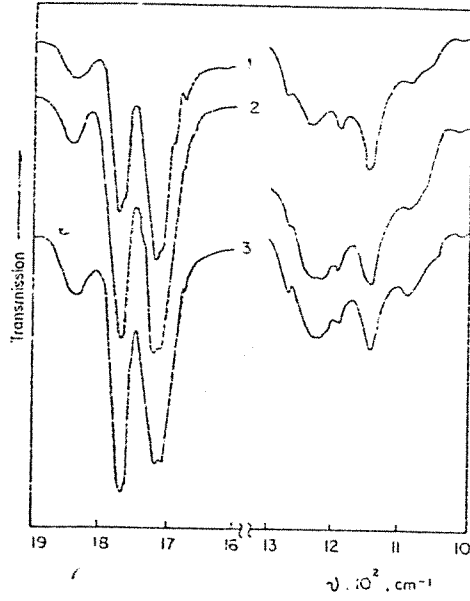
Çapraz bağlanabilir üçlü AGE-MA-MMA kopolimerinin ($m_1:m_2:m_3=17:17:66$) IR spektroskopik sonuçlarından ise (Şekil.36), kopolimere farklı ısı işlem uygulandığında ısı işlem süresi ve sıcaklık değeri arttıkça; anhidrit ve epoksi absorpsiyon bandlarının intensitelerinin azalmakta olduğu, aynı şekilde, ester gurubunun (1720 cm^{-1}) intensitesinin arttığı görülmektedir. Bu ise, ısı işlem sırasında moleküller arası epoksi-anhidrit tepkimesinin ilerlediğini vurgulamaktadır. Tepkimenin, (makromoleküldeki anhidrit gurubu ile atmosferik su arasında film eldesi sırasında oluşabilen) eser miktarda COOH ile katalizlendiği anlaşılmaktadır. Çapraz bağlanma tepkimesinin, molekül içi ve moleküller arasında olarak; anhidrit ve epoksi içeren fragmanlar arasında, aşağıda gösterilen şema uyarınca olduğu düşünülebilir:



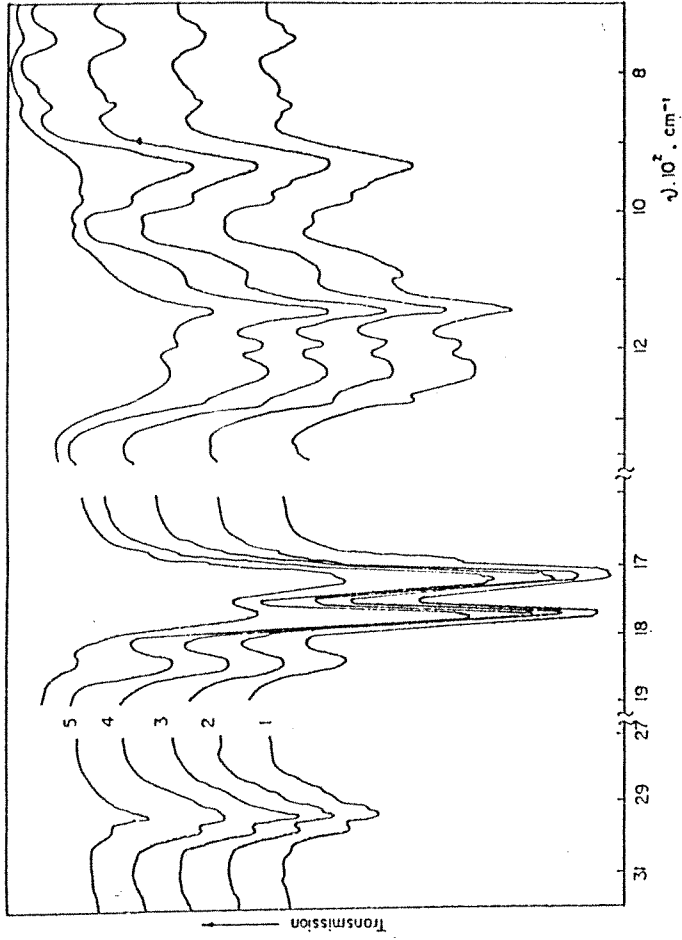
AGE-MA-MMA üçlü kopolimerleri, UV ışınması ile, foto-kimyasal olarak kolaylıkla çapraz bağlanabildiği anlaşılmaktadır. (Şekil.38), MEK çözeltilisinden elde edilen ince kopolimer filmlerin farklı ışınma kademelerinde UV ile etkileşmeye uğratıldığında, filmlerin IR spektral karakteristiklerinde gözlenen değişimleri vermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, örneğin 15-20 dak. ışımadan sonra farklı foto-hassas grupların ve bağların band intensitelerindeki azalmalar; temel değişme olarak gözlenmektedir. Işımaya karşı en hassas olduğu bilinen metakrilat halkası, bu konuda bir istisna olarak gözlenmektedir: C=O bağının band intensitesinde oldukça keskin bir düşme vardır. Şekilden 6-9 ve 14 eğrileri (C-O, C-O-C) ve 10 eğrisi (1770 cm^{-1} deki anhidrit için) için görüldüğü gibi, ilk UV ışınması ile birlikte önemli azalmalar olmaktadır.

Üçlü kopolimer spektrasında, MMA içeriğine bağlı olarak gözlenecek değişimleri izlemek amacı ile; daha uzun sabit kalan sürelerde (30 dak.) UV ışınması yapılmış ve "ışımadan sonra ve önce" absorpsiyon bandlarındaki değişimler ($\log I_0/I = A$; $\Delta A = \Delta A_0 - \Delta A_30$) izlenmiştir, (Şekil.37). ΔA nın üçlü kopolimerdeki MMA içeriğinin 60-80 mol% arasında değişmesi ile etkilenme şekli, ΔA için 2945 (ν CH₃) ve 1430 (δ CH₃) olanlar dışında; 67-72 mol% için birer maksimumdan geçen benzer eğriler olarak görülmektedir. Bu bileşimin, üçlü kopolimerde "ışımaya karşı en hassas olan fonksiyonlu grupların optimum kombinasyonu"nu gösterdiği anlaşılmaktadır.

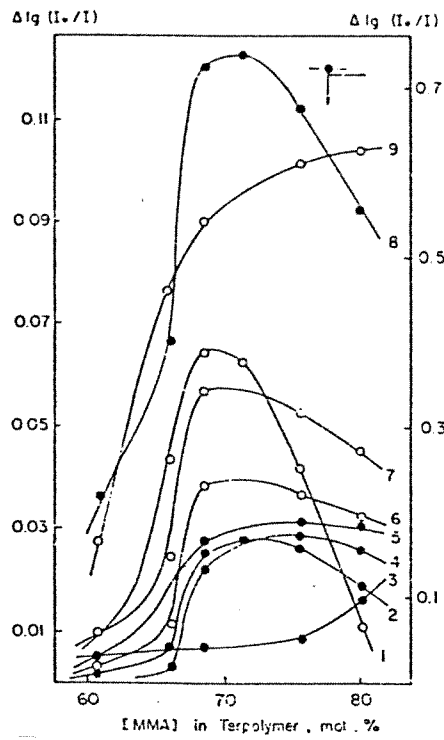
Çalışmalardan elde edilen sonuçlar, hazırlanan sistemde UV ile ışımının başlıca çapraz bağ oluşumuna yok açtığını ve bu esnada anhidrit ve epoksi gurupları'na ait band intensitelerinde azalmalar olduğunu göstermiştir . Bu ise, muhtemelen; yukarıda belirtilen bileşimde iken üçlü kopolimer zincirlerinin " küçük segment esneklikleri " ile desteklenmekte ve harekete geçmektedir. Üçlü kopolimerde MMA içeriğinin 72 mol% değerinin üstüne çıkması halinde , makromolekül esneklikleri daha da artacağından ; fotokimyasal çapraz bağlanma derecesi de azalacaktır . Bu son belirtilen husus, 72 mol% değerinden sonra ΔA değerlerinde gözlenen ani düşmeler ile de doğrulanmaktadır.



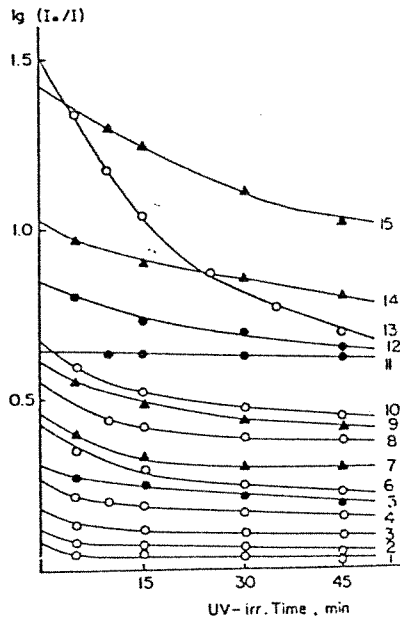
Şekil.35-AGE-MA-MMA üçlü kopolimeri için gözlenen IR fragmanları. Kopolimer bileşimleri: (1) 9.7:10.2:80.1; (2) 15.3:16.1:68.6; (3) 19.1:20.1:60.8



Şekil.36- AGE-MA-MMA üçlü kopolimerinin ısıll işlemden (1) önce , ve (2) sonra:90C,15 dak.; (3)90C,30 dak.; (4)100C,30 dak. ve (5)110C,30 dakika IR fragmanları.



Şekil.37- Üçlü kopolimerde MMA molar derişimi(m_3) ile absorbands kayması'nın değişmesi ($\Delta \log I_0/I$). Kopolimere 30 dak.UV ışması yapılmıştır. (1) 930, (2) 1215, (3) 2945, (4) 1770, (5) 1145, (6) 980, (7) 1385, (8) 1720 ve (9) 1430 cm^{-1} .



Şekil.38-Farklı bileşimlerde hazırlanan üçlü kopolimerde (şekil.35 ref.), absorbands'ın UV ışma süreleri ile değişmesi.

1 (Δ), 2 (O) ve 3 (\odot) dür. Absorpsiyon band'ları: (1) 1840, (2) 980, 1385 ve 2980, (3) 930 ve 2945, (4 ve 7) 1430, (5.6 ve 9) 1215, (8 ve 14) 1195, (10 ve 11) 1770 ve (12, 13 ve 15) 1720 cm^{-1} .

6.Sentezlenmiş Fonksiyonlu Kopolimer Özelliklerinin Saptanması, Polimer Rezist Olarak Uygulanmaları ve Tasarımı Çalışmaları³⁵⁻⁴⁴

6.1-Özellikler:

Sentezlenmiş fonksiyonlu kopolimerlerde termal özelliklerin saptanmasında başlıca termogravimetric (TGA) ve diferensiyel termal analiz (DTA) yöntemleri kullanılmış; Paulik-Erday sisteminin bir derivatograf'ı olan sistem, havada, 10C/dak.hızla ısıtılarak uygulanmış; diferansiyel skan analizleri ise (DSC) DuPont TA 2000 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

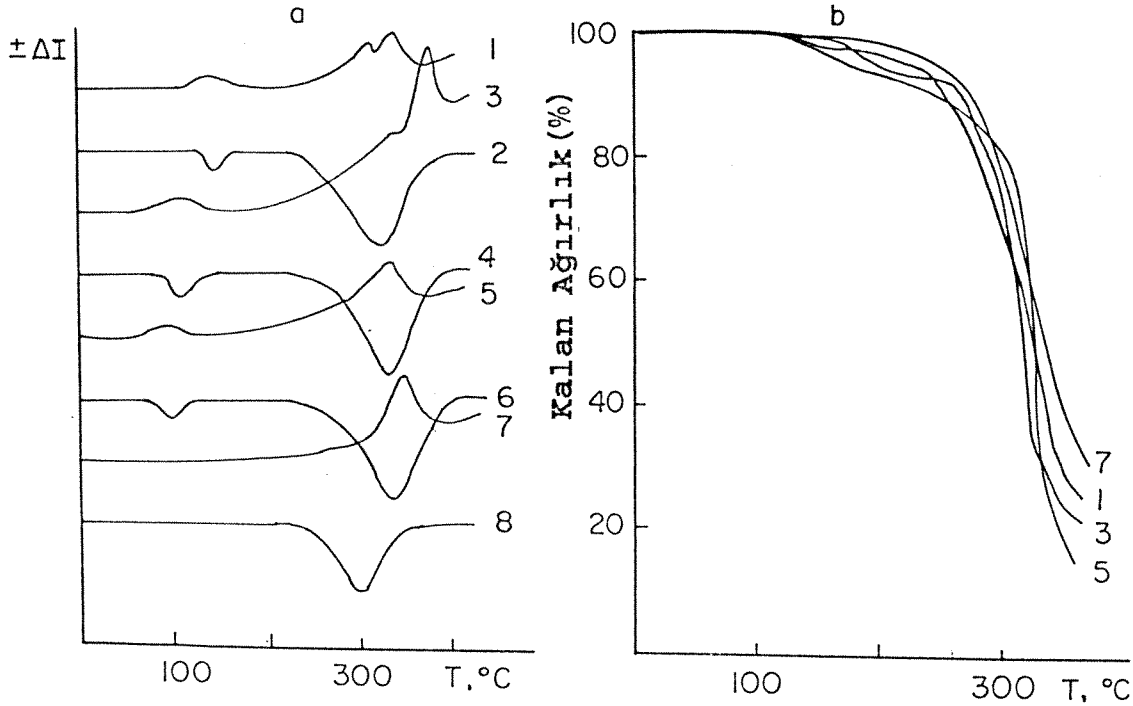
TGA ve DTA yöntemleri, epoksi-anhidrit makromoleküllerinin çapraz bağlanma/ısı bozunma çalışmalarında kullanılmıştır. (Şekil.39-a)'dan görüleceği gibi, DTA ve TG eğrilerinin karakterleri farklı olmaktadır ; zira ısı bozunma prosesi başlamadan önce; makromoleküllerin, izotermal koşullarda muhtemelen epoksi-anhidrit tepkimesine ait olan 105-150C 'deki ekzo(exo)-pikleri belirlemektedir . Şekilden , (1)terpolimerdeki epoksi-anhidrit yüzdesi arttıkça (ve metil metakrilat azaldıkça); epoksi pik'lerinde görünür bir kayma olmaktadır, (2)DTA grafiğinden görüldüğü gibi, 110C de 60 dak.ön ısı işlemine uğratılan üçlü kopolimerlerde karakteristik DTA ekzo maksimum'ları tamamen kaybolmaktadır, ve (3)kopolimer bileşimi değiştikçe , termogravimetric analiz sonuçları ile de uyumlu bir şekilde, örneklerin "ısı kararlılıkları" da artmaktadır. (Şekil.39-b), farklı bileşim içeren üçlü kopolimerlerde , bileşim ve sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı sonuçları sunulmaktadır. Termogramlar'dan görüleceği gibi, en az ağırlık kaybı gösteren, en kararlı örnek, (7) eğrisi ile verilmektedir. Bu örnekte, epoksi-anhidrit etkileşmesinin yan zincirde olduğu ve bu nedenle daha kararlı bir polimer elde edildiği düşünülmektedir.

Farklı bileşimlerde AGE-MA-MMA üçlü kopolimerinin ısı davranışları, çapraz bağlanma sıcaklığı: Tc (Şekil.5a daki DTA verilerinden), camsı geçiş sıcaklık değeri: Tg (DSC 'den, Şekil.40), bozunma sıcaklığı: Td (TGA verilerinden, Şekil.5-b) ile termal kararlılık (TGA 'dan) sonuçları, (Tablo.XXII) 'de bir arada sunulmaktadır. Görüldüğü gibi, makromoleküldeki epoksi-anhidrit içerikleri arttıkça; kopolimer Tc değerleri azalmakta ve Tg ile Td değerleri (sırası ile, 319'dan 347C 'ye ve 92.5'dan 101.5C' ye) artmaktadır. Yüksek oranda epoksi-anhidrit içeren kopolimerlerin, yüksek oranda

"kendiliğinden çapraz bağ oluşturabilme" karakteristiklerinin bulunduğu görülmüştür. Bu karakteristik, çözelti içinde ise viskozitede artma ; katı halde ise geçiş noktası değerlerinde yükselme ile kendini belli etmektedir.

Tablo.XXII- Üçlü Kopolimer Bileşimindeki Değişmelerin Fonksiyonu Olarak Termal Parametrelerde'ki Değişmeler

AGE-MA-MMA Kopolimer Bileşimi	T_c (°C)	T_g (°C)	T_d (°C)	Ağırlık Kaybı (% ,°C da)		
				200	250	300
9.7 : 10.2 : 80.1	137.5	92.5	319	3.2	8.5	31.0
15.3 : 16.1 : 68.6	119.0	96.5	330	5.5	7.5	25.0
19.1 : 20.1 : 60.8	94.5	101.5	347	7.0	10.5	19.5

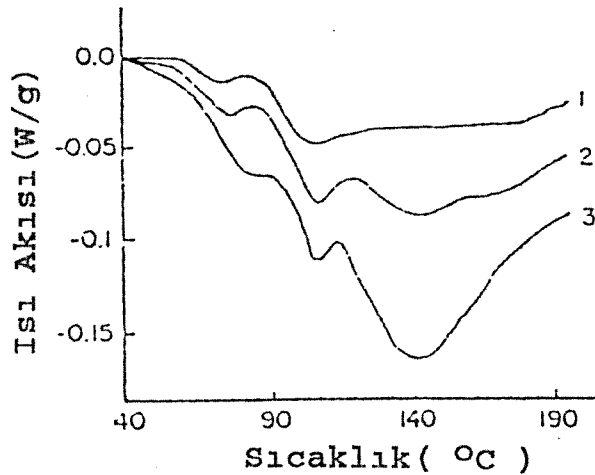


Şekil.39- Farklı bileşimlerde hazırlanan AGE-MA-MMA üçlü kopolimerlerinde DTA (a,1-3-5 ve 7),TG(a,2-4-6 ve 8) ile TGA (B,1-3-5 ve) analiz sonuçları.

(1-6) eğrilerinde,şekil.35 'deki bileşimler kullanılmıştır;(7-8) 'de ise, ($m_1:m_2:m_3=19.1:20.1:60.8$) dir ve ısıl işlem için 110C ve 60 dakika formülü uygulanmıştır

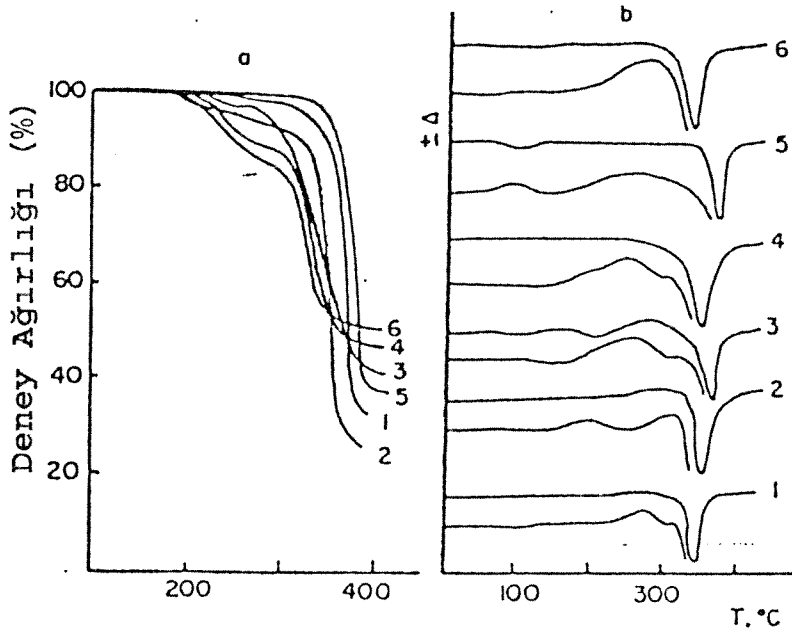
Farklı bileşimlerde hazırlanan üçlü kopolimerlerin DSC analiz sonuçları, (Şekil.40)'da sunulmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi, üçlü kopolimer yapısındaki değişimler, eğrilerin kompleks karakterindeki değişimle birlikte endo-ekzo etkileri ile de sonuçlara yansımaktadır. Bu ise, çalışılan üçlü kopolimer makromoleküllerinin izotermal koşullarda verdiği kompleks kimyasal tepkimelere bağlanmalıdır.

Sonuç olarak, epoksi-anhidrit kopolimerlerinin üçlü kopolimerleştirme yöntemi ile tepkimeye sokulması; yan zincirlerde fonksiyonlu gurupların kombinasyonunu ve bunun sınırlarını baştan saptayabilmemizi sağlamaktadır. Bunun ise, yeni nesil foto-hassas polimerik maddelerin sentezlenmesine ve böylece de mikroelektronik litografik proseslerinde uygulanabilecek yeni sistemlerin oluşturulmasını sağlayacağı, açıktır.

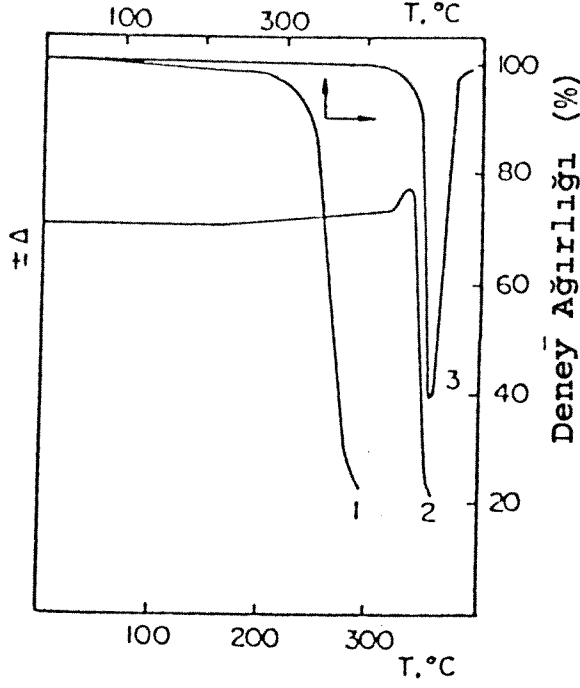


Şekil.40- Farklı bileşimlerde hazırlanan (AGE-MA-MMA) üçlü kopolimerinin DSC eğrileri. Üçlü kopolimer bileşimleri, şekil.35'deki gibidir. Deneyde ısıtma hızı olarak 10C/dakika değeri kullanılmıştır.

Tekrarlanabilir üçlü kopolimer (Fenantrene, P-Maleik anhidrit, M-Stilben, S) için, farklı bileşimlerde iken gözlenen TGA, TG, DTA davranışları, ikili kopolimerlerinki ile birlikte; (Şekil.41 ve 42)'de sunulmaktadır. Bunlardan P:M:S=1:2:1 olanın, yüksek ısıl stabilitesi gösterdiği (bozunma sıcaklık değeri 320C 'dir); bu kopolimer için ,200C,250C ve 300C değerlerinde ,sırası ile;sadece 1.5-2.2 ve 4.5% ağırlık kaybı gözleendiği, görülmektedir.



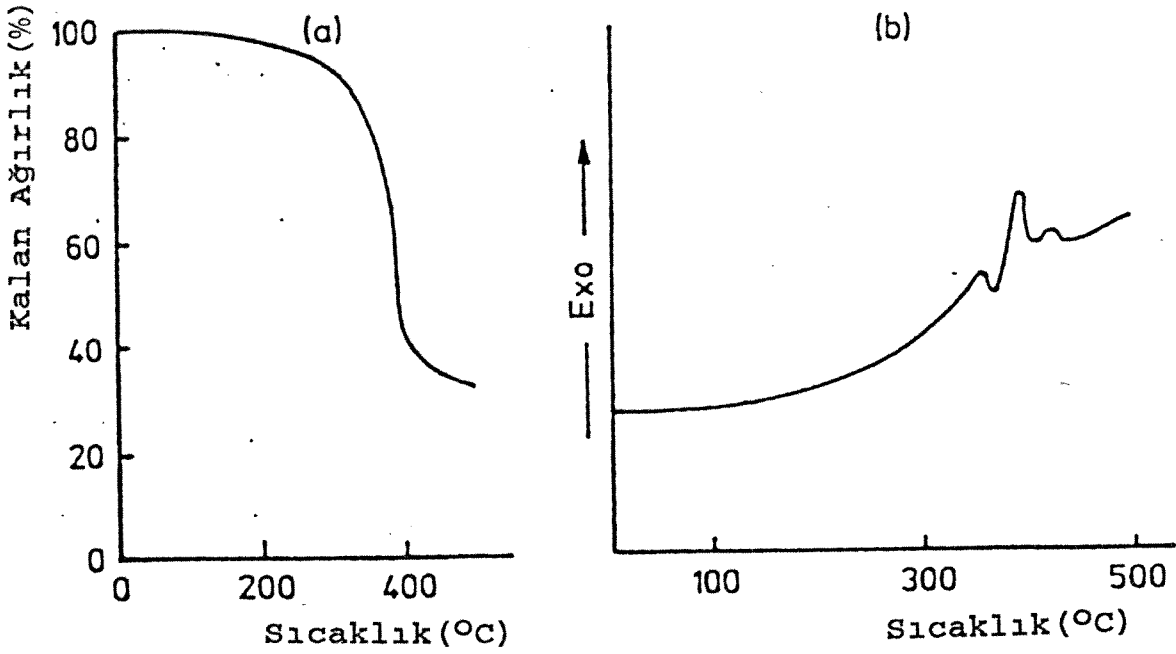
Şekil.41-P-M-S üçlü kopolimerlerde ,farklı bileşimler için (a) TGA, (b)TG ve (b)DTA analizleri.Bileşimler: (1) $m_1/m_2=0.13$, (2)0.34, (3)0.37, (4)0.41, (5)S-M ve (6)P-M tekrarlanabilir kopolimerler



Şekil.42-Tekrarlanabilir kopolimer'de (1)TGA,(2)DTA ve (3) TG eğrileri, ($m_1:m_2:m_3=1:2:1$)

MA-Stb-PhMI kopolimerinin termogravimetrik analizleri, hava'da, oda sıcaklığından 500°C ye kadar olmak üzere yapılmıştır. (Şekil.43-a) 'da görüldüğü gibi, üçlü polimer 200°C'ye kadar pratikçe hiç ağırlık kaybetmemektedir. 250°C de kayıp sadece 5.3% dir; ancak 300°C de bu değer 7.3%'e çıkmaktadır. Degradasyon noktası, bu polimer için, -degradasyona başladığı sıcaklık olarak- 290°C dir ve 400°C de ağırlığının yaklaşık yarısını kaybetmektedir.

Aynı sistemin DTA eğrilerinden ise (Şekil.43-b); üç ekzo maksimum'u görülmektedir: 350-385 ve 420°C. Bu değerlerin, makromoleküllerin; dekarboksilasyon-yan fenil guruplarının kırılması ve zincir kırılması ile yürüyen degradasyon tepkimelerine bağlı oldukları düşünülebilir. Böylece, TG ve DTA analiz sonuçlarından MA-Stb-PhMI kopolimerinin üstün bir ısıl dayanım değerinin bulunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil.43-MA-Stb-MMA üçlü kopolimerinde (a) TG , (b)DTA analizleri.

Isıtma:havada,hız;10C/dakika

Şekil.42-Tekrarlanabilir kopolimer'de (1)TGA, (2)DTA ve (3) TG eğrileri, ($m_1:m_2:m_3=1:2:1$)

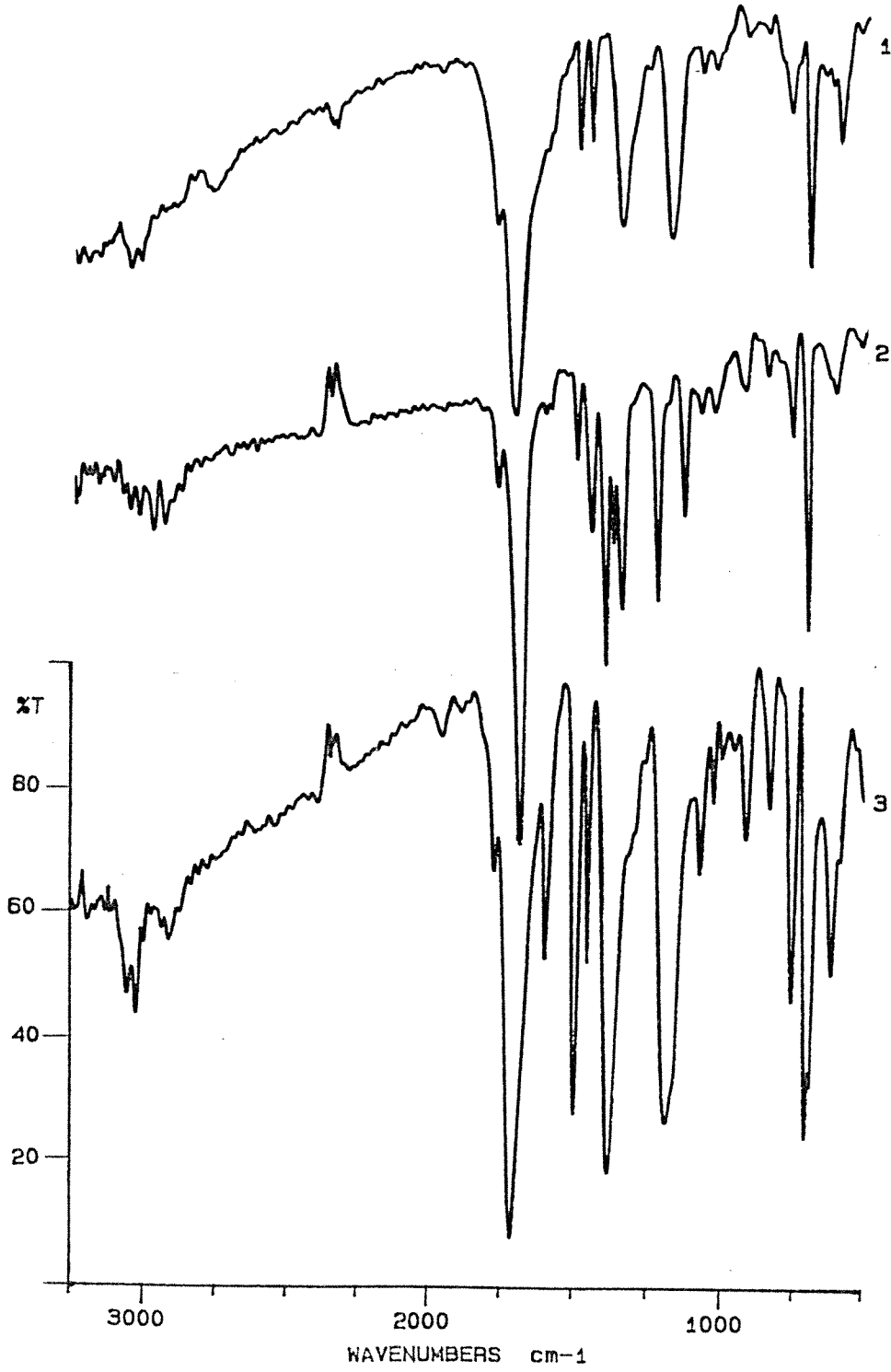
Çeşitli , farklı bileşimde üçlü kopolimerler, ve M-P ve S den tekrarlanabilir kopolimerler sentezlenip bunların termal ve IR davranışları incelenmiştir. Sentezlenen Stb-Imid kopolimerleri ve bunlarla ilgili bazı bilgiler, Tablo.XXIII ve Şekil.44'de sunulmaktadır. Görüldüğü gibi, C=O gurubunun pik'leri, kullanılan N-sübstitüentlerin yapısına göre farklı yerlerde görülmektedir. Bu polimerlerin TGA ,DTA ve DSC eğrileri ise, (Şekil 45,46,47)'de verilmektedir. N-sübstitüsüyonu ile, ısıl dayanım ve Tg değerlerinde artma olduğu görülmektedir. Şekil.45 ve 46'dan, Stb-MI, Stb-EtMI ve Stb-PhMI kopolimerlerinde ,456C -460C ve 460C 'lardaki tek kademe tepkime ile dekompozisyon olduğu görülmektedir. Çalışma sonuçlarından, sentezlenen bu kopolimerlerin de yüksel ısı dayanımlarının bulunduğunu ve bu değerlerin,

Stb-PhMI > Stb-MI > Stb-EtMI şeklinde arttığı gözlenmiştir.

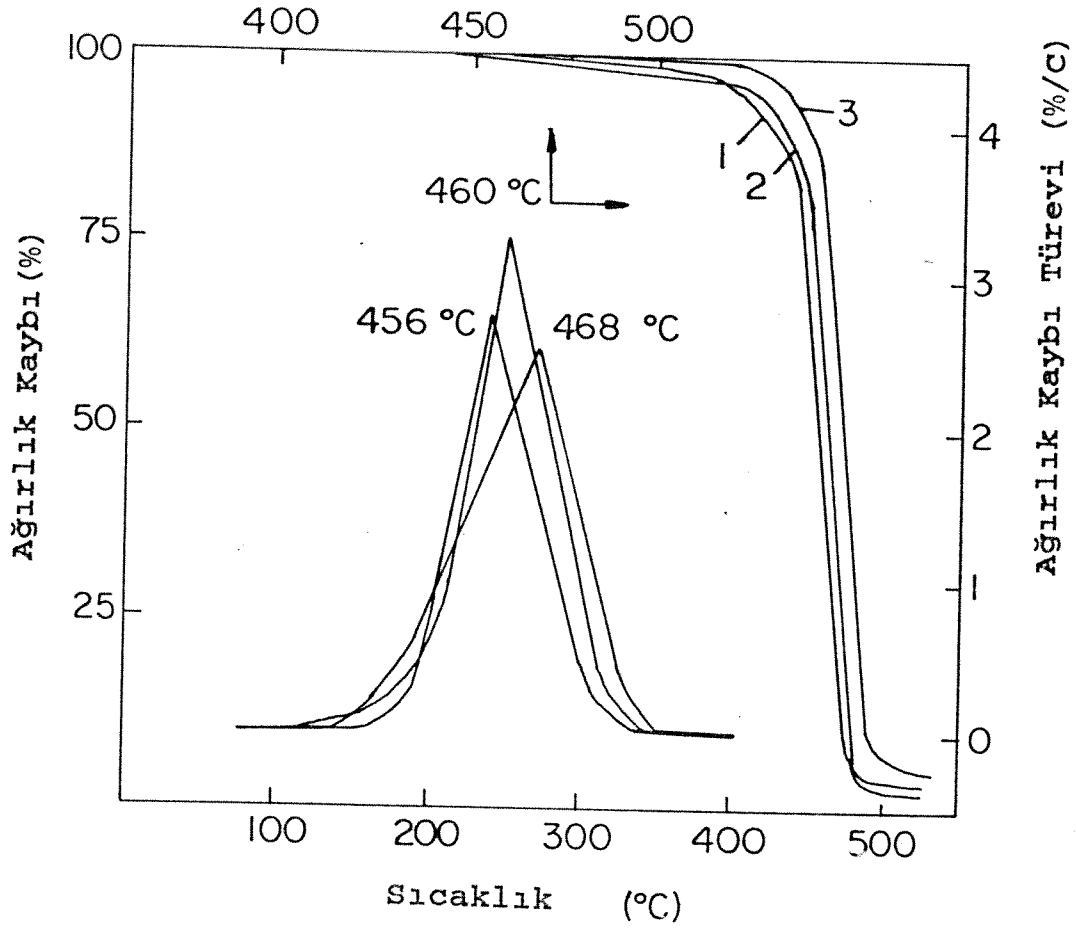
Şekil.47, tekrarlanabilir kopolimerlerin DSC termogramlarını vermektedir. Görüldüğü gibi, Stb-MI kopolimer sistemi, en yüksek Tg değerine (116C) sahiptir (bu da, segmentlerarası -C=O...H-N- bağları nedeni ile oluşan rigid yapıya bağlanabilir).

Tablo.XXIII- Stb-Maleimid kopolimerleri için spektral band'lar

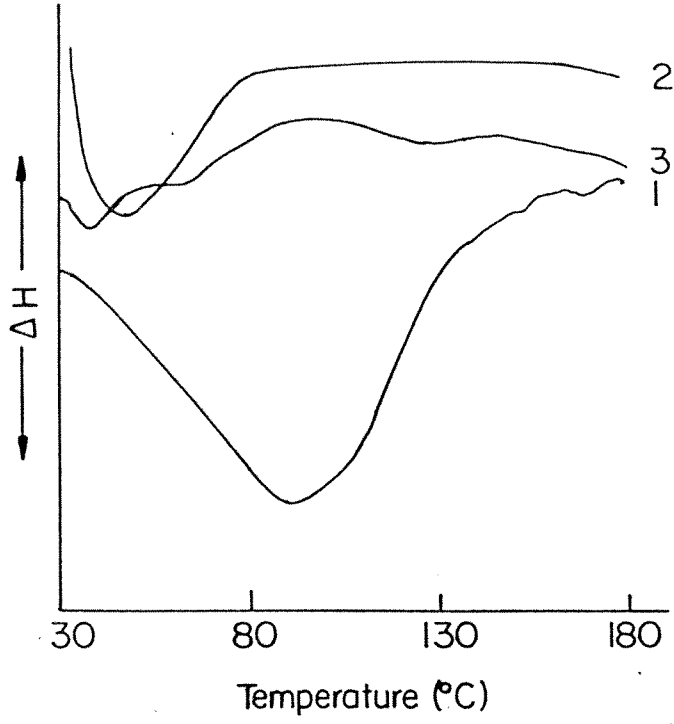
Frekans (cm ⁻¹)	Bilgi	Frekans (cm ⁻¹)	Bilgi
Stb - MI			
3070	vas CH in phenyl group	1270, 1090, 1040	C-N in imide cycle
3035	vs CH in phenyl group	1190	δNH in imide cycle
2775	vNH in imide ring	915, 850	δCH in -CH-CH- group of Stb
1900	vC=O (ovbertone)	780	δCH in monosubstituted benzene
1780, 1730, 1500	vC=O	705	δCH in phenyl group
1615	vC=C in phenyl group	605, 530	δCH in -CH-CH- group of imide
1460, 1370	δCH in main chain		
Stb - EtMI			
3080	vas CH in phenyl group	1450, 1370	δCH in main chain
3040	vs CH in phenyl group	1415	δCH ₂ in Et-N group
2985	vas CH in CH ₃	1400	δCH ₃ in Et-N group
2960	vas CH in CH ₂	1240-1030	C-N in imide cycle
2880	vas CH in CH ₂	915-850	δCH in -CH-CH- of Stb
2860	vas CH in CH ₂	760	δCH in monosubstituted benzene
1990	vC=O (ovbertone)	705	δCH in phenyl group
1780, 1705, 1500	vC=O	605, 520	δCH in -CH-CH- of imide
1615	vC=C in benzene ring		
Stb - PhMI			
3080	vas CH in phenyl group	1330, 1300	C-N in N-C ₆ H ₅
3030	vs CH in phenyl group	1270-1035	C-N in imide cycle
2970, 2935, 2885	vCH in main chain	910, 860	δCH in -CH-CH- group of Stb
1900	vC=O (ovbertone)	760	δCH in monosubstituted benzene
1805, 1780, 1500	vC=O	705, 500	δCH in phenyl group
1625	vC=C in benzene ring	605, 525	δCH in -CH-CH- group of imide
1460, 1370	δCH in main chain		



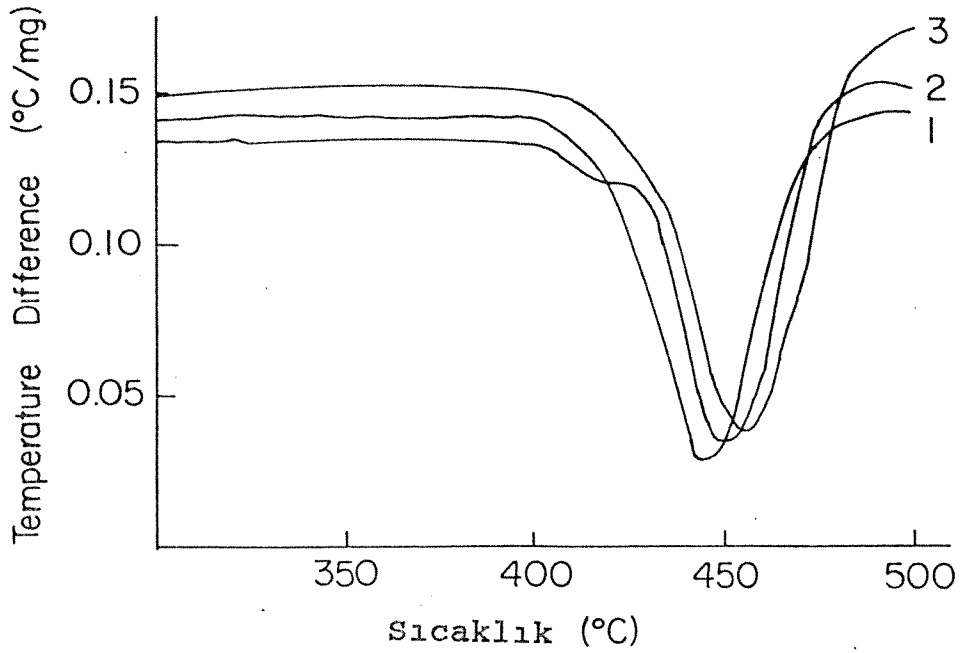
Şekil.44- (1)Stb-MI , (2)Stb-EtMI , (3)Stb-PhMI tekrarlanabilir kopolimerlerin FTIR spektrası



Şekil.45- (1)Stb-MI , (2)Stb-EtMI , (3)Stb-PhMI kopoli-
merlerinin TGA eğrileri. Azot atmosferinde, 10C/dak. hızla
ısıtılmıştır.



Şekil.46- (1) Stb-MI , (2) Stb-EtMI , (3) Stb-PhMI kopolimer lerinin DSC spektraları. Azot atmosferinde, 10C/dak. hızla ısıtılmıştır.



Şekil.47- (1) Stb-MI , (2) Stb-EtMI , (3) Stb-PhMI kopolimer lerinin DTA 'arı. Azot atmosferinde, 10C/dak. hızla ısıtılmıştır.

Plazma polimer rezistler için ise, 50-200C arasında DSC, 500C ye kadar TGA/DTA analizleri uygulanmıştır. İlgili termogramlar, (Şekil 48 ve 49)'da sunulmaktadır. DSC termogramlarından görüldüğü gibi, plazma'da uygulanan r.f gücü(W) ile elde edilen plazma polimerin Tg değerleri arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu ise, herhalde; plazma tepkimesi sırasında sistemde oluşması beklenen çapraz bağlanma ve fragmentasyon kademelerinin güç ile artması ile izah edilebilir. 15W 'da oluşturulan plazma polimer VTES ve APTS 'lerin Tg değerleri, sırası ile, 106 ve 119C olarak bulunmuştur. Şekilden, VTES(3), APTS(6) ve TES(9) plazma polimerleri için elde edilen DSC eğrilerinin kompleks yapıda oldukları görülmektedir, bunu ise, ısıtma işlemi sırasında bu sistemlerde oluşabilecek yapısal değişimlere bağlamak olasıdır. VTES ve APTS plazma polimerlerinin TGA ve DTA sonuçları, bu iki polimerden ikincisinde ; ısıtma bozunma yüzdesi değerinin çok daha küçük olduğunu göstermektedir.

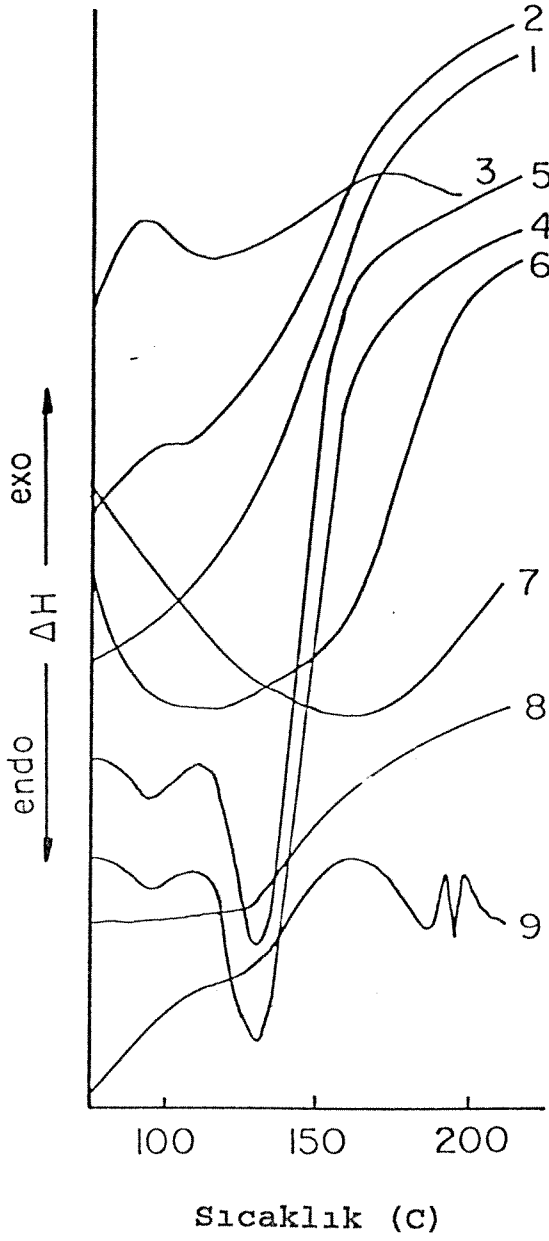
APTS için , dekompozisyon eğrisinin ilk kademesinde gözlenen % ağırlık kaybı (APTS için küçük sıcaklıklardan 175C'ye VTES plazma polimeri için 225C 'ye kadar), sistemde bulunabilecek küçük molekül ürünlerin buharlaşması olarak düşünülebilir. Bu plazma polimerler için gözlenen küçük ısıtma bozunma değerleri, sentezlenen plazma polimerlerin de litografik uygulamalarda kullanılabilir potansiyel sistemlerden olduğu ve bu sistemlerin uygun ısıtma işlemi ile termal olarak dayanımı yüksek kaplamalar elde edilmesini sağlayabileceği anlaşılmaktadır.

6.2- Uygulama Alanları ve Tasarım Çalışmaları

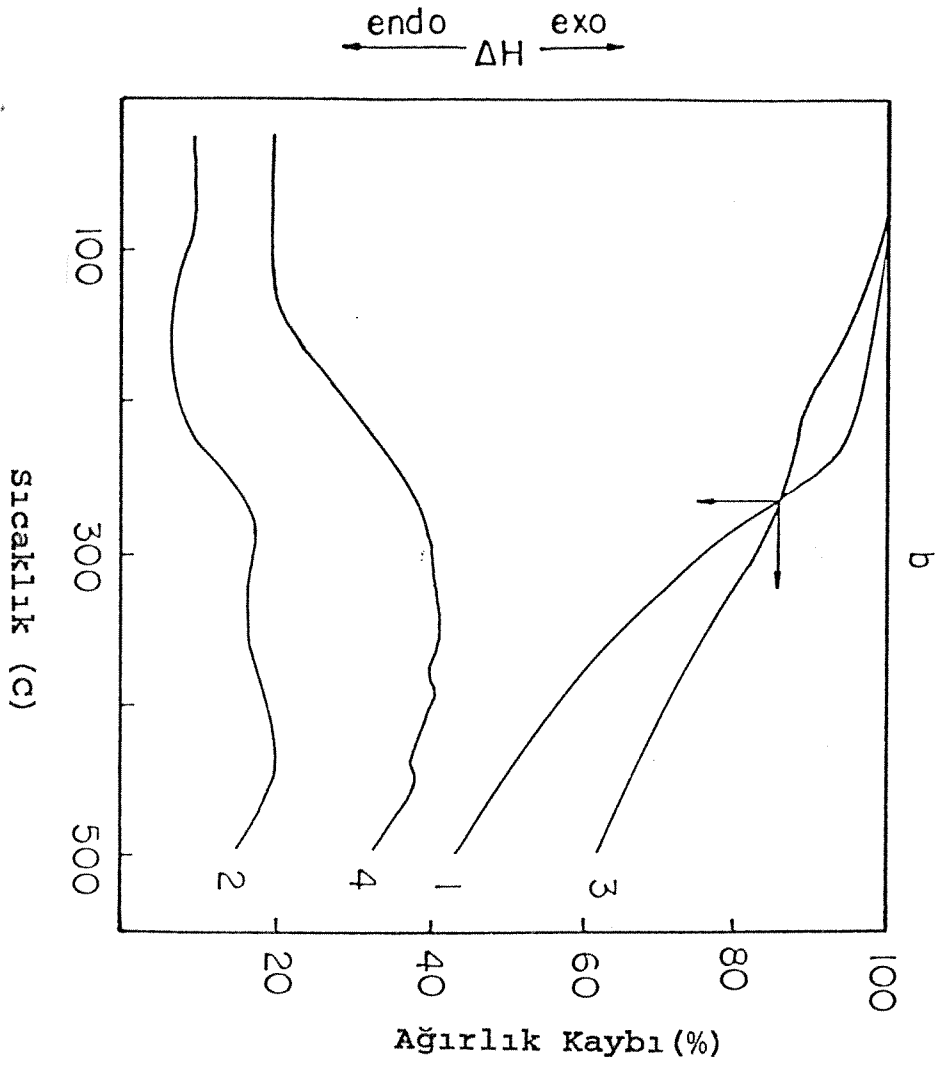
Hazırlanan kopolimerlerin ince kaplamalar halinde iken elektron demetlerine olan dayanım ve hassasiyetleri (sensitivity), 15 kV lik bir alanda hızlandırılmış elektronları kullanan - 0.1 mkm çaplı demet oluşturan , X ışınları çalışmalarında ise 8-44 A "point source X ışınları " sağlayabilen bir sistem kullanılarak saptanmıştır.

İnce polimer filmlerin ışık hassasiyetleri (photosensitivities), ince filmlerde cam üzerindeki filmin "optik kaplama densitelerinin" UV ışınması sırasındaki değişimleri olarak irdelenmiştir.

Rezist'in kullanım prosesi, aşağıda belirtilen ve birbirini izleyen kademelerde sağlanmıştır: 2000-3500 devir/dak. da çalışan bir ultrasantrifüj ile kaplamaların yapılması, kaplamaların 95-100°C da 20-30 dakika süre ile bir fırında kurutulması, rezist tabakasının elektron demeti ile 10-100 kV hızlandırıcı ortamda elektron demeti veya X-ışınları ile etkileşmesi, tabaka kalınlığına bağlı olarak 8-18 °C da



Şekil.48- (1-3) VTES, (4-6) APTS, (7)HMDS, (8)HBDS ve (9)TES plazma polimerlerinin DSC eğrileri. Polimerlerin hazırlanma koşulları: $W = 10$ (1 and 4), 15 (2 and 5) and 20 (3, 6, 7-9) J/s, $F = 1.31 \cdot 10^{-5}$ mol/s, $t = 30$ min $p = 0.2$ torr.



Şekil.49-VTES (1 ve 2), APTS (3 ve 4) plazma polimerlerinin TGA ve DTA eğrileri.Havada,100/dak.hızla ısıtma yapılmıştır.

20-60 dakika süre ile izopropil alkol kullanarak görüntü eldesi, ısıl işlem için 150°C da 40 dakika bekletme ve plasmokimyasal "etching" yapılması: bu amaçla CF₃Cl plazması 100 W da ve 0.4 mm.Hg.de uygulanmıştır.

Sentezlenen reaktif polifonksiyonlu kopolimerlerin, farklı ışın türlerine karşı yüksek hassasiyet gösterdikleri ve "çözünemez" konuma kolaylıkla geçtikleri görüldüğünden; bunların "negatif rezist olarak" büyük potansiyel taşıdıkları görülmektedir. Bu polimerler, farklı ışınlar karşı kolaylıkla çapraz bağlanabilme özelliklerini taşımaktadırlar. Tablo.XIV'den, AC-MA kopolimer esaslı rezistlerin oldukça iyi ve yüksek litografik parametre değerlerinin bulunduğu ve bunların "nano-litografik" mikroelektronik teknolojisinde kullanılabilme konusunda çok umut verdiği belirtilmelidir.

Tablo.XIV- (AC-MA)Kopolimerlerinden, MEK çözeltisi kullanılarak ultrasantrifüjle hazırlanmış ince tabaka filmler'de bulunan bazı litografik parametre değerleri

<u>Litografik Parametreler</u>	<u>AC-MA</u> <u>Kopolimer Çözeltisi</u>	
	<u>15%</u>	<u>20%</u>
Rezist tabaka kalınlığı (µm).....	0.51.....	0.53
Fotosensitivite (J/cm).....	56.....	58
E-Deledi sensitivitesi (C/cm ²).....	1x10	1.5x10
(Permitted) kapasite (µm).....	1.7	1.8
X-ışınları sensitivitesi (mJ/cm ²)..	48.....	50
Plasma rezistansı-poli MMA 'ya kıyasla-	2.5.....	2.5

AC-St kopolimer sistemi için bulunan bazı litografik parametre değerleri ise, Tablo.XV 'de sunuılmaktadır.

Tablo.XV- (AC-St) Kopolimerinden MEK çözeltisi kullanılarak ultrasonrifüjle hazırlanmış olan ince tabaka filmlerde bulunan bazı litografik parametre değerleri

<u>Litografik Parametreler</u>	<u>AC-St</u> <u>Kopolimer Çözeltisi</u>	
	<u>15%</u>	<u>20%</u>
Rezist tabaka kalınlığı (μm)	0.47	0.51
Fotosensitivite (J/cm)	64	68
E-Deledi sensitivitesi (C/cm^2)	2.1×10	2.5×10
(Permitted) kapasite (μm)	1.8	1.9
X-ışınları sensitivitesi (mJ/cm^2)	52	55
Plasma rezistansı-poli MMA 'ya kıyasla-	1.5	1.5

Tablo'dan , AC-St kopolimer sistemlerine dayalı rezistlerin de gayet yüksek litografik parametre değerleri taşıdığı ve mikroelektronik teknolojisinde kullanılabileceği, anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada, seçilen çeşitli kopolimer sistemlerin polimer rezist yapımına olan uygunlukları gösterilmiş ve çeşitli karakteristikleri saptanmış olup, bu ve benzer sistemlerle çalışmalara devam ederek belirtilen sistemlerin optimize edilmeleri gerekecektir.

SONUÇLAR:

1. (a) - Maleik anhidrit (Maleimidler) -elektron donör monomerler, fenanthren-maleik anhidrit ve benzen-maleik anhidrit model sistemleri; donör-akseptör monomer sistemlerin tepkimelerinde oluşan yük değişim kompleksleri ile ilgili bazı beklenmiyen davranışları araştırmak amacı ile, incelenmiştir. Bu çalışma sonuçlarından, fenanthren-maleik anhidrit-çözücü sistemlerinde üç tür kompleks oluşumunun olasılığı anlaşılmıştır. Bunlar, (1) fenanthren ve maleik anhidrit'in donör-akseptör çifte bağları arasında, (2) aromatik fragman ve anhidrit çifte bağı arasında, ve (3) aromatik çözücü ile anhidrit gurupları arasında olarak özetlenebilir.

Farklı çözücülerde kompleks oluşumu ile ilgili denge sabiti değerleri, H-NMR ile saptanmış ve donör-akseptör monomerlerin kopolimerleşmesindeki kinetik parametrelere etki eden tüm etkenler analiz edilmiş ve dikkate alınmıştır.

1. (b) -Donör (allil) ve akseptör (sinnamik) guruplarını içeren iki fonksiyonlu monomer olan trans-allil sinnamat'ın stiren ile MEK içinde, AIBN başlatıcısı ile, 60C de yapılan serbest radikalik kopolimerleşme tepkimesinde gözlenen bazı beklenmiyen davranışların araştırılması çalışmalarından ,tekrarlanabilir (alternatif) kopolimerleşme mekanizmasının karışık bir mekanizma ile ve doymamış siklolineer yapıdaki bileşiklerle yürüdüğü saptanmıştır. Tepkimede zincir büyüme kademesinin, sinnamik makroradikaller ile , "yük taşıyıcı kompleks-charge transfer complex, kısaca CTC " ve serbest stiren monomerlerinin etkimesi yolu ile oluştuğu gösterilmiştir.

2. Allilsinnamat- maleik anhidrit sisteminde, doymamış siklo-lineer yapıdaki makromoleküllerin oluşturduğu kompleks bir mekanizma ile yürüyen tekrarlanabilir bir siklo-kopolimerleşme tepkimesi bulunmaktadır.

3. Allilglisidil eter -maleik anhidrit ve metil metakrilat donör-akseptör monomer sistemlerinin radikalik kopolimerleşmeleri, (allilglisidileter... maleik anhidrit) kompleksi ile metilmetakrilat ikili kopolimerleşmesi tepkimesi üzerinden yürümektedir.

4. Trans-stilben ile N.maleimid(MI), N-etilmaleimid (EtMI) ve N-fenilmaleimid(PhMI) donör-akseptör monomerlerinin radikalik kopolimerleşmesi tepkimelerinin araştırılmasından, kompleks oluşturma ve monomerlerin kopolimerdeki tekrarlanabilirlik yatkınlıklarının, N-süstitüye maleimid molekülünün karakterine bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Saptanan Kc değerleri, EtMI<MI<PhMI olarak; tekrarlanabilirlik yatkınlığı ise (r1xr2), MI>EtMI>PhMI olarak değişmektedir.

5. Fenantren(P) -Maleik anhidrit(M) -Trans-Stilben(S) donör-akseptör monomer sisteminin radikal terpolimerleşme tepkimelerinden, üçlü polimerleşmenin, iki kompleksomer'in kopolimerleşmesi ile gerçekleştiği gösterilmiştir. (P...M) ve (S...M) komplekslerinin reaktiflik oranları saptanmış, üçlü kopolimer karakterize edilmiştir. Çalışma sonuçlarından, P-M-S kopolimerinin yüksek ısı dayanımının bulunduğu saptanmıştır.

6. Maleik anhidrit(M) -Trans Stilben(S) ve N-Fenilmaleimid(Ph) sisteminin radikalik üçlü kopolimerleşme tepkime çalışmalarından, tepkimenin serbest monomer veya kompleks katılım modelleri ile tarif edilebileceği gösterilmiştir. (M) in poli(S) radikaline olan reaktivitesinin, (Ph)e kıyasla 10.6 kez daha küçük olduğu saptanmıştır. Elektron akseptör monomer(M ve Ph) derişimleri ilk monomer karışımında hangi değeri alırlarsa alsınlar, tepkime sonucunda oluşan üçlü kopolimer bileşiminin daima sabit bileşimde(1:2:1) elde edildiği saptanmıştır. Kinetik çalışma sonuçlarından, tepkimenin; başlıca iki kompleksomerin zincir büyüme kademesinde katılımı ile tekrarlanabilir (alternating) kopolimer olduğu gösterilmiştir. Elde edilen üçlü kopolimerlerin yüksek ısı dayanım değerleri bulunmaktadır.

7. Seçilen bazı doymamış ve doymuş guruplu silikon ve kalay içeren monomerlerin plazma ile polimerleştirme çalışmalarından, plazma ile silikon içeren monomerlerin kalay içerenlere kıyasla daha fazla etkinleştikleri saptanmıştır. Yapılan kinetik çalışmalarda, tepkime kinetiğinin sunulan genel ve ayrıca modifiye edilmiş

Arrhenius eşitliği ile izlenebileceği gösterilmiş; etkinleşme enerji değerleri bulunmuştur. Plazma polimerler hekzametil disiloksan-tetraetilstannat ve hekzabutildistannoksan'ın yüksek oranda çapraz bağ içerdikleri; plazma polimer viniltrioksolan ve 3-amino-propiltrioksolan'ların ise liier yapıda oldukları saptanmıştır. Litografik çalışmalar için, hazırlanan plazma polimerlerin ; istenilen incelikte-saf olarak elde edilebilmeleri ve iyi ısıl dayanım-arının bulunması yanında çapraz bağ yoğunluğunun kontrol edilebilmesi gibi avantajlar nedeni ile umut veren sistemler olduğu vurgulanmıştır.

8. Stilben-İmid tekrarlanabilir kopolimerlerinin, fevkalade yüksek ısıl dayanım değerleri bulunmakta; termal dayanım değerleri, imid-N.sübstitüsyonunu değiştirerek arttırılabilmektedir. Nitekim Stilben-Maleimid, Stilben-Etilenmaleimid ve Stilben-Fenil maleimid kopolimerlerinde ısıl bozunma, tek kademede ve sırası ile, 456-460 ve 468C de olmaktadır. Sentezlenen, yan zincirinde serbest epoksi ve anhidrit gurupları bulunan üçlü kopolimerlerin; sıcaklık veya UV ile, kolaylıkla kendiliğinden çapraz bağlanabildiği gösterilmiştir. Bunun ise, reaktif fonksiyonlu makromoleküllerin foto-litografik uygulamalarda kullanımı için yeni ufuklar açması beklenmelidir.

9 .Elde edilen kopolimerlerin; UV ışınması, e-demedi ve x-ışınlarına hassas oldukları gösterilmiş, negatif rezist olarak (özellikle Allilsinnamat-Maleik anhidrit ile Stilben-Allilsinnamat sistemlerinde odaklaşan) yüksek litografik parametre değerleri taşıdıkları saptanmıştır.

BU PROJE ÇALIŞMALARI İLE İLGİLİ OLARAK YURT DIŞI
BİLİMSEL DERGİLERDE YAPILMIŞ/YAPILACAK
OLAN YAYINLARIN LİSTESİDİR:

- 1) Z.M.Rzaev, L.V.Medyakova, G.Kibarer, G.Akovalı -
"Complex Radical Copolymerization of Allyl Cinnamate
With Styrene"-Macromolecules.27.6292-6296. (1994)
- 2) Z.M.Rzaev, G.Akovalı, L.V.Medyakova -
"Alternating Cyclopolymerization of Allyl Trans-
Cinnamate and Maleic Anhydride"-Polymer.35.24.5349-
5354. (1994)
- 3) G.Akovalı, Z.M.Rzaev, D.H.Mamedov -
"Plasma Polymerization of Some Silicon-and Tin-
Containing Monomers".Polymer International.37.119-
128. (1995)
- 4) H.Yürük, Z.M.Rzaev, G.Akovalı -
"Complex Radical Terpolymerization of Allylglycidyl
Ether, Maleic Anhydride and Metahyl Methacrylate: Design
of Self Crosslinking Macromolecules"-J.Polymer Science-
Polymer Chemistry.A33.1447-1454. (1995)
- 5) Z.M.Rzaev, L.V.Medyakova, M.A.Mamedova, G.Akovalı -
"Complex Radical Alternating Terpolymerization of
Maleic Anhydride, Trans-Stilbene and N-Phenylmaleimide"-
Macromolular Chemistry and Physics.196.1999-2009. (1995)
- 6) M.Baştürkmen, M.Rzaev, G.Akovalı , D.Kısakürek -
"Complex Radical Terpolymerization of Phenanthrene,
Maleic Anhydride and Trans-Stilbene"-J.Polymer Science.
Polymer Chemistry Edition.33.7-13. (1995)
- 7) Z.M.Rzaev, H.Milli, G.Akovalı -
"Complex Radical Alternating Copolymerizaion of Trans-
Stilbene With N-Substituted Maleimides"-Polymer
International.38. (baskıda, 1996)

KAYNAKLAR

1. Z.M.O.Rzaev, Topics in Current Chem.104.107 (1982)
2. Z.M.O.Rzaev, S.G.Mamedova, F.B.Rustaomov-J.Polym.Sci. Polym.Chem.Ed.26.849. (1988)
3. Z.M.O.Rzaev, Sh.N.Rasulov, L.V.Medyakova, V.P.Zubov- Polym.Sci.USSR.A 29.540.) (1987)
4. S.G.Mamedova, S.A.Rzayeva, L.V.Medyakova, Z.M.Rzaev- Polym.Sci.USSR.133.1959. (1991)
5. S.G.Mamedova, A.C.Mamedov, L.V.Medyakova, Z.M.Rzaev- Vysokomol.Soyed.A33.10.2074. (1991)
6. WE.Schnabel, H.Sotobayashi- Prog.Polym.Sci.9.297. (1983)
7. M.Biswas, T.Uryu, - Rev.Macromol.Chem.Phys.C26.249. (1986)
8. K.Sugitu, N.Ueno- Prog.Polym.Sci.17.314. (1992)
9. E.Tsuchido, T.Tomono, H.Sano- Macromol.Chem.151.245. (1972)
10. Z.M.Rzaev, S.I.Sadikhzade- J.Polym.Sci., Polym.Symp.42.519. (1973)
11. K.Dodgson, J.R.Erban- Europ.Polym.J.13.791. (1977)
12. T.Kokubo, S.Iwatsuki, Y.Yamashita- Macromol.1.482. (1968); 3.791. (1970)
13. R.B.Seymour, P.P.Garner- Polymer.17.21. (1976)
14. P.Hyde, A.Ledwith- Molecular Complexes v.1.Ch.4 (Ed.by R.Foster) Elek Sci.Publ.London. (1974)
15. D.J.Hill, J.H.O'Donnell, P.W.O'Sullivan- Prog.Polym.Sci.8.215. (1976); Macromol.18.9. (1985)
16. R.Dammel- PMSE.66.124. (1992)
17. C.G.Wilson- PMSE.64.17. (1991)
18. K.J.Pizybilla, H.Röschet, G.Pawlowski- Advanced Mater.4.239. (1992)
19. H.Ito. Polym.Prep.31.375. (1990)
20. Polymers in Microlithography: Materials and Processes- (Ed.by E.Reichmanis, S.A.Mac Donad, T.Iwayanagi), ACS; Washington DC. (1989)
21. J.Guillet- Polymer Photophysics and Chemistry. Cambridge Univ.Press. Cambridge. (1985)
22. Z.M.Rzaev, Polymers and Copolymers of Maleic Anhydride, (Russ.), Elm, Bakü. (1984); C.A.11410W (1985)
23. V.A.Kabanov, V.P.Zubov, Y.D.Semchikov- Complex Radical Polymerization, (Russ). Chemistry. Moscow. (1986)
24. E.D'Driscoll, J.D.Simon, K.S.Petes- J.Americ.Chem.Soc.112.7091. (1990)

25. M. Ratsch, O. Vogl - Prog. Polym. Sci. 16. 279. (1991)
26. M. Ratsch, B. Büttner, V. Steinert -
Macromolek. Chem. 186. 31. (1985)
27. K. G. Olsun, G. B. Butler - Macromol. 17. 2480. (1985)
28. A. V. Serbin, Yu. G. Kareva, L. L. Statskaya, B. A. Krentsel -
Polym. Sci. USSR. a31. 2175. (1989)
29. E. Staudner, G. Kysela, J. Bartus - J. Macromol. Sci. - Pure
and Appl. Chem. A29. 885. (1992)
30. O. Beakne, J. M. Bessiera, B. Bontevin -
Europ. Polym. J. 28. 1501. (1992)
31. E. Tsuchida, T. Tomono -
Makromolek. Chem. 141. 265. (1971)
32. Z. M. Rzaev, I. P. Zeynalov, L. V. Medyakova, L. V. Babaev, M. M.
. Agaev - Polym. Sci. USSR. a23. 689. (1981)
33. C. Gazo, C. Lauchheux - J. Makromol. Sci. Chem. A9. 29. (1975)
34. M. L. Hellensleben - Makromolek. Chem. 144. 267. (1971)
35. S. C. Mamedova, N. Sh. Rasulov, Z. M. Rzaev, -
J. Polym. Sci. Polym. Chem. A25. 711. (1987)
36. Z. M. Rzaev, L. V. Medyakova, G. Kibarar, G. Akovalı -
Macromol. 27. 6292. (1994)
37. Z. M. Rzaev, G. Akovalı, L. V. Medyakova -
Polymer. 35. 5349. [1994]
38. G. Akovalı, Z. M. Rzaev, D. H. Mamedov -
Polymer International. 37. 119. (1995)
39. G. Akovalı, Z. M. Rzaev, D. H. Mamedov -
J. Appl. Polym. Sci. 58. 645. (1995)
40. H. Yürük, Z. M. Rzaev, G. Akovalı, -
J. Polym. Sci. Polym. Chem. A33. 1447. (1995)
41. Z. M. Rzaev, L. V. Medyakova, M. A. Mamedova, G. Akovalı -
Macromol. Chem. Phys. 196. 1999. (1995)
42. M. Baştürkmen, Z. M. Rzaev, G. Akovalı, D. Kısakürek -
J. Polym. Sci. A33. 7. (1995)
43. G. Akovalı, Z. M. Rzaev, D. H. Mamedov -
Europ. Polym. J. 38. (1996, Baskıda)
44. Z. M. Rzaev, H. Milli, G. Akovalı -
Polym. International. 38. (1996, baskıda)
45. K. Arita, T. Ohmoto, Y. Tsumuri -
J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 19. 211. (1981)
46. M. Kellou, G. Jenner - Europ. Polym. J. 13. 9. (1977)
47. Y. Nakayama, K. Hayashi, S. Okamura -
J. Macromol. Sci. A15. 367. (1981)
48. K. Jumimori - J. Macromol. Sci. A9. (1975)

49. D. Fles, R. Yukavic, C. Kurusevic -
J. Polym. Sci. Chem. Ed. 19. 35. (1981)
50. H. Inonue, T. Otsu - Makromolek. Chem. 153. 21. (1972)
51. S. Tsuneyuki, A. Massao, D. Tkayuki -
J. Macromol. Sci. A15. 367. (1981)
52. H. Cheng, G. Yan. - J. Polym. Sci. A30. 2181. (1992)
53. Z. Yanovic, J. Kucises -
J. Macromol. Sci. Chem. A28. 1025. (1991)
54. M. W. Hanna, A. L. Ashbaugh - J. Phys. Chem. 68. 811. (1964)
55. L. J. Andrewe, R. M. Keeler - "Molecular Complexes in
Organic Chemistry", Holden-Day, S. Francisco. (1964)
56. H. Wurm, L. Hallensieben -
Makromolec. Chem. 180. 1581. (1979)
57. J. A. Chimizo, J. L. Gazquez - Polymer. 22. 129. /1981)
58. Z. M. Rzaev, K. L. Gurbanov, S. G. Mamedova, M. MGuseynov, G. S
. Shafirov - Polym. Sci. USSR. A26. 4. 815. (1984)
59. Z. M. Rzaev, S. G. Mamedova -
Polym. Sci. USSR. A29. 2. 392. (1987)
60. S. G. Mamedova, Z. M. Rzaev -
Polym. Sci. USSR. A29. 9. 2111. (1987)
61. S. Watanabe, K. J. Ichimura -
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20. 11. 3261. (1982)
62. W. Schnabel, H. Sotobayashi -
Prog. Polym. Sci. 9. 2. 297. (1983)
63. K. Sugita, N. Ueno - Prog. Polym. Sci. 17. 3. 319. (1992)
64. L. M. Novihkova, A. V. Dmitrenko -
Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR. Ser. Khim. 27. 1. 86. (1987)
65. E. O. Karatz, L. M. Novihkova -
Vyokomol. Soed. B16. 2. 105. (1974)
66. J. Rovers, G. Smets - Makromol. Chem. 60. 89. (1963)
67. G. Sumida, O. Vogl - Polym. J. 13. 6. 521. (1981)
68. T. Kelen, F. Tüdös - J. Macromol. Sci. Chem. A9. 1. 1. (1975)
69. Z. M. Rzaev, R. V. Jafarov - Vysokomol Soed -
B24. 2. 728. (1982)
70. E. Ham. "Copolymerization". Wiley -
Interscience, N. York. 1968
71. Analytical Chemistry of Polymers / by Ed. Gordon M. Kline; Interscience Publishers:
New York, 1962, Part I, p. 609.
72. L. Gindin, S. Medvedev, E. Flehler -
Zhur. Obs. Khim. 19. 9. 127. (1949)
73. J. M. Barrales-Rienda, J. G. Ramos - J. Macromol. Sci -
Chem. A11. 267. (1977)
74. A. A. Mohamed, M. Z. Elsabee - Macromol. 19. 32. (1986)
75. G. S. Prementine, D. A. Tirrell - Macromol. 22. 770. (1989)
76. A. Matsumoto, T. Otsu - Macromol. 23. 4508. (1990)

77. T. Otsu, T. Kubata - Polymer International - 25.179. /19919
78. Z. M. Rzaev, R. V. Dzharov - Azerb. Khim. Zh. 6.89. (1983)
79. T. Oishi, Y. Otsubo, F. Fujimoto - Polym. J. 24.527. (1992)
80. D. D. Fles, R. Vukovic -
J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 27.3227. (1989)
81. D. D. Fles, R. Vukovic -
J. Macromol. Sci. Chem. A28.977. (1991)
82. K. G. Olson, G. Butler - Macromol. 17.2486. (1984)
83. N. Sh. Rasulov, L. V. Medyakova, E. Yu - Polymer
Sci. USSR. 28.2887. (1986)
84. Z. M. Rzaev, V. P. Zubov - Polymer Sci. USSR. 29.540. (1987)
85. V. Hynkova, F. Frank -
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14.2587. (1976)
86. D. K. Ahn, S. J. Kim -
J. Photopolym. Sci. Techn. 4.2587. (1991)
87. Z. Janovic, T. Matusinovic - J. Macromol. Sci. Pure
Appl. Chem. A31.319.81994)
88. M. Bezdek, F. Hrabek -
J. Polym. Sci. Poly. Chem. Ed. 17.2857. (1979)
89. Jap. Patenti. 59.206.910 (1984)
90. Europ. Patent. Appl. 188.904. (1986)
91. W. J. Chiang, J. Y. Lu - Macromol. Chem. Phys. 195.1022..
8994)
92. T. Oishi, F. Fujimoto - Polym. J. 23.795. (1991)
93. H. Yamanuchi, Y. Minoura - J. Polym. Sci. A8.1467. (1970)
94. Z. M. Rzaev, L. V. Medyakova - Polymer
Sci. USSR. a26.417. (1984)
95. M. Finemann, S. Ross - J. Polym. Sci. 5.259. (1950)
96. J. A. Steiner, M. Litt - Macromol. 4.308. (1971)
97. Sh. T. Iwatsuki, T. Itoh, T. Sato - Macromol. 19.1800. (1986)
98. Z. Florjanczyk, W. Krawiec -
J. Polym. Sci. Chem. Ed. 27.4099. (1989)
99. J. Zh Yang, T. Otsu - Macromol. 25.102. (1992)
100. K. Nagai, K. Okada, J. Kido -
J. Polym. Sci. Poly. Chem. Ed. 30.1187. (1992)
101. Z. M. Rzaev, S. I. Sadikhzade -
Polym. Sci. USSR. a14.287. (1972)
102. Z. M. Rzaev, R. V. Jafarov -
Polym. Sci. USSR. a17.2727. (1975)
103. Y. Choshi, K. Miray -
J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Sec. 72.999. (1989)
104. K. Noma, T. Okuna - J. Chem. High
Polym. Japan. 27.406. (1970)

105. J. R. Ebdon, C. R. Towns - J. Macromol. Sci. Rev. Macromol
Che. PHYS. c26. 523. (1986)
106. J. M. Cowie, "Alternating
Copolymers", Plenum. N. York. (1985)
107. D. Engei, R. C. Schulz - Makromol. Chem.
108. Y. Nakayama, S. Okamura -
J. Macromol. Sci. Chem. A2. 701. (1986)
109. L. Capeç, J. Barton - Makromol. Chem. 182. 3505. (1981)
110. G. Kysela, E. Staunder, A. Zemlica -
Makromol. Chem. Rapid. Commun. 13. 261. (1992)
111. K. Noma, K. Iwasaki - J. High Polym. Jpn. 20. 646. (1963)
112. Z. M. Rzaev, S. I. Sadykzade - Makr. IUPAC. Helsinki
113. Z. A. Rzaev, L. V. Bryksina - Vysokomol. Soed. B16. 8. (1974)
114. S. Iwatsuki, T. Itoh - Macromol. 16. 1407. (1983)
115. T. Oitshi, M. Fujimoto - Polym. J. 14. 1281. (1992)
116. Z. Florjanczyk, K. Such -
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 28. 795. (1990)
117. D. C. DAEB, G. MEYERHOF - EUROP. POLYM. J. 20. 713. (1984)
118. E. Tsuhchida, H. Sano - Makromol. Chem. 151. 45. (1972)
119. J. A. A. Ketelaar, W. Dzcubas -
Rev. Trav. Chim. 71. 1104. (1952)
120. S. Iwatsuki, T. Itoh - Makromolek. Chem. 180. 663. (1979)
121. Z. M. Rzaev, L. V. Medyakova -
Polym. Sci. USSR. A26. 417. (1984)
122. Z. M. Rzaev, R. V. Jafarov -
Vysokomol. Soedin. B19. 539. (1977)
123. Z. M. Rzaev, R. V. Jafarov -
Polym. Sci. USSR. A17. 2727. (1975)
124. F. R. Mayo, F. M. Lewis - J. Am. Chem. Soc. 66. 1584. (1944)
125. M. Nashmura, Y. Shiota - Macromol. 9. 211. (1978)
126. N. Iganaki, M. Taki - J. Appl. Polym. Sci. 27. 4337. (1982)
127. G. Akovalı - J. Appl. Polym. Sci. 42. 2717. (1991)
128. N. Iganaki, K. S. Chen - J. Appl. Polym. Sci. 28. 3629. (1983)
129. R. Szeto, D. W. Hess - J. Appl. Phys. 52. 903. (1981)
130. Ibid. Thin Solid Films. 78. 125. (1981)
131. Y. Catherine, A. Zamouche -
Plasma Chem. Plasma Process - 5. 353. (1985)
132. H. J. Griessler, Z. R. Vasic - Polymer
International. 27. 109. (1992)
133. A. M. Wrobel, H. P. Schreiber -
J. Macromol. Sci. Chem. A14. 321. (1980)
134. I. Tajima, M. Yamamoto -
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 23. 615. (1985)
135. L. H. Coopes, H. I. Giesser -
J. Appl. Polym. Sci. 37. 3413. (1989)
136. V. Barbarossa, A. Zanolı -
J. Appl. Polym. Sci. 44. 1951. (1992)
137. S. Cai, X. Yu - J. Appl. Polym. Sci. 44. 135. (1992)
138. B. V. Tkatschuk, N. N. Smatankina - Vysokomol
Soed. A12. 1758. (1970)
139. E. Kny, R. A. Auberbach - Phys. Chem. 84. 1635. (1980)

140. H. Yasuda - "Plasma Polymerization", Academic Press, N. York. (1985)
141. N. Iganaki, Y. Hashimoto -
J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symposia. 42. 221. (1988)
142. F. M. Fowkes, M. J. Halliwell -
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 22. 547. (1984)
143. M. R. Wertheimer, H. P. Schreiber - Thin Solid Films. 115. 109. (1984)
144. P. K. Sadhir, R. A. Auerbach -
J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symposia. 38. 99. (1984)
145. B. V. Tkatschuk - Vysokomol Soed. B24. 133. (1982)
146. M. Gazicki, G. Urban -
J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symposia. 46. 132. (1990)
147. H. Yasuda - "Glow Discharge Polymerization in Thin Film Processes", Acad. Press, N. York. (1978)
148. S. Y. Park, H. Sasabe - Polym. J. 22. 242. (1990)
149. W. P. Neumann - "Organic Chem. of Tin", F. Enke Verlag, Stuttgart. (1967)
150. M. Shen, A. T. Bell - "Plasma Polymerization", ACS Symp. Series. 108. (1979)
151. A. G. MacDiarmid - "Organometallic Compounds of the Group IV Elements", M. Dekker Inc., N. York. Vol. 1 - Part. 1. S45. (1968)
152. H. Yasuda, C. R. Wang -
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 23. 87. (1985)
153. "Aspects of Photophysics and Photochem. of Solid Polymers: Photoreact. Polym. Sci. and Techn. of Resists". s. 65-101 - N. York. (1989)
154. A. Chapiro, M. Dole - Radiat. Phys. and Chem. 25. 15. (1990)
155. N. S. Allen - Photochem. 19. 459. (1988)
156. "Photoreactive Polymers: the Sci. and Techn. of Resists". N. York. J. Wiley. (1989)
157. R. K. Drummond, N. A. Pappas -
J. Appl. Polym. Sci. 39. 2267. (1990)
158. F. J. Tsui, F. D. Lewis - Macromol. 23. 1487. (1990)
159. S. Hisashi, N. Kazuo - J. Appl. Polym. Sci. 44. 1573. (1992)
160. T. Ideko, - Chem. Ind., Jpn. 40. 261. (1989)
161. M. Hatzakis, -
Makromolek. Chem. Macromol. Symp. 24. 164. (1989)
162. T. Inonue, A. Mizushima -
Makromolek. Chem. Macromol. Symp. 24. 189. (1989)
163. Yu. S. Bakov - "Photo, electron and roengen Resistivity" Rad. Suyar. Moscow. (1982)
164. F. S. Özdemir, C. R. Buckley - IEEE Trans. Elec. Dev. 12. 87. 155. (1972)
165. Y. Shindo, H. Sato, ICMito - Europ. Polym. j. 26. 221. (1990)
166. F. Rodriguez, S. K. Obendorf - Abstr. Papers, 197. ACS, Washington. 923. (1989)
167. G. N. Taylor - Solid Stae Techn. 23. 73. (1980)

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	
1- Proje No: TÜBİTAK TBAG-U/15-4	2- Rapor Tarihi: 1996, Ocak
3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.10.1993 - 1.10.1995	
4- Projenin Adı:	
5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Yürütücü : Prof.Dr.Güneri Akovalı Yrd.Arş. : Prof.Dr.Hüseyin Yürük Y.Doç.Dr.Günay Kibarer	
6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 06531 Ankara	
7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 06531 Ankara	
8- Öz (Abstract): Çok hassas mikro rezistlere yol açan özel-ince polimer kaplamaların moleküler tasarımı ile pozitif ve negatif polimerler sentezinin, kompleks radikalik ve plazma yöntemleri kullanılarak ve fonksiyonlu monomerlerden çıkarak "çok fonksiyonlu polimer rezistler" olarak, eldesi çalışmaları sistematik olarak yapılmakta; ilgili kinetik-termodinamik değerlendirmeler ile yeni nesil ışık-elektron demedi ile x ışınlarına duyarlı rezist tasarımı yapılmaktadır.	
Anahtar Kelimeler: Polimer Rezist, Fonksiyonlu Monomer	
9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler Proje ile ilgili olarak 7 uluslararası yayın yapılmıştır.	
10- Bilim Dalı: Doçentlik B. Dalı Kodu: 405.04.00 Uzmanlık Alanı Kodu: 405.04.02 ISIC Kodu:	
11- Dağıtım (*): <input type="checkbox"/> Sınırlı <input type="checkbox"/> Sınırsız	
12- Raporun Gizlilik Durumu : <input type="checkbox"/> Gizli <input type="checkbox"/> Gizli Değil	

) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz