

Yarı İletken Poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetil oktiloksi)-1,4-fenilen vinilen] (MDMO-PPV)
Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Burak Dindaş

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım-2013

Synthesis and Characterization of Semi Conducting Poly[2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-p-phenylenevinylene] (MDMO-PPV)

Burak Dindaş

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

November - 2013

Yarı İletken Poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetil oktiloksi)-1,4-fenilen vinilen] (MDMO-PPV)
Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Burak Dindaş

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Macid Nurbaş

Bu Tez BAP tarafından \”201215033\” no’lu proje çerçevesinde desteklenmiştir

Kasım-2013

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Burak Dindaş'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Yarı İletken Poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetil oktiloksi)-1,4-fenilen vinilen] (MDMO-PPV) Polimerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyon Çalışması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Macid Nurbaş

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Macid Nurbaş

Üye : Prof. Dr. Sermet Kabasakal

Üye : Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

Üye : Yrd. Doç. Dr. Musa Şölener

Üye : Doç. Dr. Ünsal Açıkkel

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yarı iletken polimerler ailesine ait olan poli fenilen vinilen (PPV), ışık yayan cihazlarda (örneğin; ışık yayan diodlar (LED), fotovoltaiik cihazlar) emisyon malzemesi olarak kullanımı yakın zamanda önem kazanmıştır. Bu amaçla Gilch polimerizasyon yöntemi ile poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilen] (MDMO-PPV) polimerinin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Çözücü cinsi ve polimerizasyon sıcaklığının sentezlenen MDMO-PPV üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için çözücü olarak 1,4-dioksan ve tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. 1,4-dioksan ile yapılan polimerizasyon işleminde sıcaklık 98 °C, 80 °C, 60 °C ve 40 °C olarak değiştirilmiştir. THF ile yapılan polimerizasyon işleminde ise sıcaklık 60 °C, 40 °C ve 25 °C olarak değiştirilmiştir. Bu koşullarda sentezlenen polimerlerin organik çözücülerde (THF, kloroform) kolayca çözünebildiği görülmüştür. Bu özelliği sayesinde endüstride kolayca işlenebilmektedir. Ayrıca çalışılan koşulların etkileri ¹H-NMR, UV-Vis ve GPC analizleriyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre polimerizasyon veriminin sıcaklık ve çözücü cinsi ile değişmediği görülmüştür. 98 °C'de 1,4-dioksan ile ve 25 °C'de THF ile sentezlenen polimerlerin absorbans pikleri sırasıyla 511 nm ve 531 nm olarak bulunmuştur. GPC analiz sonuçlarından yararlanılarak polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) 50000-82000 g/mol arasında, sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) 48000-75000 g/mol arasında, polidisperseite indeksleri (PID) ise 1,03-1,08 arasında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Gilch polimerizasyonu, yarı iletken polimerler, PPV, MDMO-PPV

SUMMARY

Semi conducting polymers, especially those of the poly phenylenevinylene (PPV) family are promising candidates as emission material in light emitting devices such as LEDs and photovoltaic devices. In the present study, poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) samples were synthesized at 98 °C, 80 °C, 60 °C, 40 °C by anhydrous 1,4-dioxane and at 60 °C, 40 °C, 25 °C by tetrahydrofuran (THF) via Gilch polymerization procedure. The polymer samples were found to be fully soluble in common organic solvents (THF, chloroform). Hence they are easy to process in industry. Effect of the polymerization temperature and polymerization solvent were examined. In order to understand these effects ¹H-NMR, UV-Vis and GPC analyses were studied. According to the results, polymerization yield doesn't change significantly with changing of temperature and solvent type under the same reaction conditions. Moreover, the absorption peaks of the polymers synthesized by 1,4-dioxan at 98 °C and by THF at 25 °C were found as 511 nm and 531 nm, respectively. The weight-average molecular weights (M_w) and number-average molecular weights (M_n) of the polymers were 50000-82000 and 48000-75000 respectively with a polydispersity index (PDI) of 1.03-1.08, as determined by GPC.

Keywords: Gilch polymerization, semi conducting polymers, PPV, MDMO-PPV

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmalarında bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım, değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Macid Nurbaş'a,

Tez çalışmalarım boyunca bilgisini, emeğini ve laboratuvar cihazlarını esirgemeyen değerli hocam Musa Şölen'er'e,

Projemizi destekleyen ve bu konuda her türlü ödeneğini sağlayan ESOGÜ Bilimsel Araştırma Projeleri komisyonuna,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Gizem Başaran'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tüm eğitimim boyunca beni destekleyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Polimerler	3
2.1.1. İletken polimerler	4
2.1.2. Polimerlerde elektronik iletkenlik	5
<u>2.1.2.1. Bant teorisi</u>	6
<u>2.1.2.2. Yalıtkanlar</u>	8
<u>2.1.2.3. Yarı iletkenler</u>	8
<u>2.1.2.4. İletkenler</u>	9
2.2. Poli Fenilen Vinilen	9
2.3. PPV'nin Özellikleri	12
2.3.1. Mekanik özellikleri	12
2.3.2. Termal özellikleri	13
2.3.3. Elektriksel özellikleri	14
2.3.4. Optik özellikleri	14
2.4. PPV Sentezleme Yöntemleri	16
2.4.1. Termo konversiyonu (Wessling-Zimmerman yöntemi)	16
2.4.2. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD)	17
2.4.3. Halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP)	18
2.4.4. Gilch polimerizasyonu	19

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.5. Klorin prekürsor yöntemi (CPR)	20
2.4.6. İyonik olmayan yöntem	21
2.4.7. Knoevenagel polikondenzasyonu	21
2.4.8. Heck coupling	22
2.4.9. Witting (Horner) kondenzasyonu	22
2.4.10. Diğer Yöntemler	23
2.5. PPV’de Yapı-Özellik İlişkisi	24
2.5.1. Yan grupların PPV emisyon rengi üzerine etkisi	24
2.5.2. PPV’nin emisyon rengine konjugasyon derecesinin etkisi	26
2.5.3. PPV’nin emisyonu üzerine fenil grubunun etkisi	27
2.6. PPV’nin Kullanım Alanları	28
2.6.1. LED cihazlar	28
2.6.2. Sensörler	30
2.6.3. Fotovoltaik cihazlar	30
2.6.4. Nanofiberler	31
2.6.5. Nanotüpler	31
2.7. Yarı İletkan Polimerlere Ait Literatür Çalışmaları	32
3. MATERYAL VE METOT	34
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	34
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	35
3.2.1. UV-Vis spektrofotometre analizi	35
3.2.2. ¹ H-NMR analizi	35
3.2.3. GPC analizi	35
3.3. Deneysel Sistemin Kurulması	37
3.4. Poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilen]’nin Sentezlenmesi	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	42
4.1. Polimerizasyon Sıcaklığının MDMO-PPV Üretim Verimine Etkisi	42

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2. Karakterizasyon Sonuçları	43
4.2.1. UV-Vis spektrofotometre analiz sonuçları	43
4.2.2. ¹ H-NMR analiz sonuçları	44
4.2.3. GPC analiz sonuçları	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
6.KAYNAKLAR DİZİNİ	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polimer örneği	3
2.2. Poliasetilen	3
2.3. İletken konjuge polimerlerin bazı türevleri	5
2.4. Polimer molekülünde bağ ve antibağ orbitallerinin oluşumu	7
2.5. Yalıtkan, yarı iletken ve metal katılarının enerji seviyelerinin gösterimi	7
2.6. Poli fenilen vinilen (PPV)	10
2.7. MDMO-PPV	12
2.8. MEH-PPV	13
2.9. Farklı renk band aralığında sahip PPV yapıları	15
2.10. Wessling zimmerman yöntemi ile PPV Sentezi	17
2.11. Kimyasal buhar deposizyon yöntemi ile PPV sentezi	18
2.12. Halka açılması metatez polimerizasyon yöntemi ile PPV sentezi	18
2.13. Gilch Polimerizasyon Mekanizması	20
2.14. Knoevenagel polikondenzasyon yöntemi ile PPV sentezi	22
2.15. Wittig-Horner kondenzasyonu yöntemi ile PPV sentezi	23
2.16. Dehidrojenasyon yöntemi ile fenil-PPV Sentezi	23
2.17. Elektro indirgeme yöntemi ile asetoksi-PPV sentezi	23
2.18. LED cihazının temel yapısı	29
3.1. Standart numunelerin kalibrasyon doğrusu	36
3.2. Deney düzeneği	37
3.3. Polimerizasyon işleminin ilk aşamasındaki renk değişimi	39
3.4. (a) Metanol ile yıkanan polimer, (b) Kırmızı fiber halindeki polimer	40
3.5. THF içerisinde saflaştırılan MDMO-PPV	40
3.6. MDMO-PPV'nin çözeltilerden ayrılması	41
4.1. PPV ¹ 'in UV-Vis absorbans spektrumu	43
4.2. PPV ⁷ 'nin UV-Vis absorbans spektrumu	44
4.3. PPV ¹ 'in H-NMR spektrumu	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.4. PPV ² 'nin H-NMR spektrumu	45
4.5. PPV ³ 'ün H-NMR spektrumu	46
4.6. PPV ⁴ 'ün H-NMR spektrumu	46
4.7. PPV ⁵ 'in H-NMR spektrumu	48
4.8. PPV ⁶ 'nın H-NMR spektrumu	48
4.9. PPV ⁷ 'nin H-NMR spektrumu	49
4.10. a) Konjuge PPV, b) TBB içeren konjuge olmayan PPV	50
4.11. PPV ⁵ 'in GPC analizi sonucu oluşan piki	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. PPV türevleri	11
2.2. Bazı iletken konjuge polimerlerin bozunma sıcaklıkları	13
2.3. Yan grupların PPV emisyon rengi üzerine etkisi	25
2.4. PPV'nin emisyon rengine, fenilen yapısına bağlı meta, orto ve para pozisyonlarının etkisi	26
2.5. PPV'nin emisyon rengine "fenil" gruplarının etkisi	27
3.1. Standart numunelerin alıkonma zamanları ve molekül ağırlıkları	36
4.1. MDMO-PPV üretim verimi	41
4.2. PPV ⁵ 'in GPC analiz sonuç ve hesaplamaları	51
4.3. Sentezlenen polimerlerin M_w , M_n ve PID değerleri	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
CPR	Klorin prekürsör yöntemi
CVD	Kimyasal buhar depozisyonu
DB	Değerlik bandı
EL	Elektrolüminesans
GPC	Jel Permasyon Kromatografi
h	Alıkonma zamanına karşı gelen pikin yüksekliği
¹ H-NMR	Hidrojen Nükleer Magnetik Resonans Spektroskopisi
ITO	İndiyum tin oksit
İB	İletme bandı
LED	Işık yayan diod
m ₁	Polimerin miktarı
m ₂	Monomerin miktarı
M _w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M _n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M _p	En büyük pikin molekül ağırlığı
MDMO-PPV	Poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilen]
MEH-PPV	Poli[2-metoksi-5-(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilen vinilen]
PFET	Polimer alan etkili transistörler
PFV	Poli(9,9-dialkilflore-2,7-vinilen)
PID	Polidispersite indeksi
PMO-PPV	Poli(2-metoksi-5-oktiloksi-1,4-fenilenvinilen)
PL	Fotolüminesans
PLED	Polimerik ışık yayan diod
PP	Poli fenilen
PPE	Poli fenilen etilen
PPV	Poli fenilenvinilen
PPV ¹	98 °C'de 1,4-dioksan ile sentezlenen MDMO-PPV

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
PPV ²	80 °C’de 1,4-dioksan ile sentezlenen MDMO-PPV
PPV ³	60 °C’de 1,4-dioksan ile sentezlenen MDMO-PPV
PPV ⁴	40 °C’de 1,4-dioksan ile sentezlenen MDMO-PPV
PPV ⁵	60 °C’de THF ile sentezlenen MDMO-PPV
PPV ⁶	40 °C’de THF ile sentezlenen MDMO-PPV
PPV ⁷	25 °C’de THF ile sentezlenen MDMO-PPV
PPyV	Polipridil vinilen
PVA	Poli vinilalkol
ROMP	Halka açılması metatez polimerizasyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TBB	Tolane bizbenzil
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Kızıl Ötesi Görünür Spektrofotometre

1. GİRİŞ

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalmakta olan doğal materyallere alternatif olan polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapılara ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlardır.

Son yıllara kadar bilinen organik polimerlerin hepsinin oda sıcaklığında 10^{-10} S/cm veya daha az iletkenliğe sahip yalıtkanlar olduğu bilinmekteydi. Bu özelliklerinden dolayı polimerler elektriksel açıdan yalıtkan malzeme olarak kullanılmışlardır. Polimerlerin de iletken karaktere sahip olabileceğini ilk kez poliasetilen ile ilgili çalışmalarda anlaşılmıştır (Şahmetlioğlu vd., 2007).

İletken polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu yüksek teknoloji malzemelerinin tasarımında büyük bir öneme sahiptir. Bu polimerler elektronik devrelerde, gaz sensörlerinde, fotovoltaiik cihazlarda, diot yapımında, ve pillerde kullanılmaktadır. Ayrıca iletken polimer sınıfına ait olan polifenilen vinilen (PPV) esaslı ilk polimerik ışık yayan diodların (PLED) bildirilmesinden bu yana bu polimerlere olan ilgi hızla gelişen bir alan olmuştur.

PPV ve türevleri iyi film oluşturma özellikleri ile yüksek fotoluminesans (PL) ve elektrolüminesans (EL) kuantum verimlerinin yanı sıra, moleküler yapı tasarımları ile ayarlanabilir renk özelliği göstermelerinden dolayı yüksek teknoloji polimerlerinin gelecek vaad eden önemli bir sınıfıdır. Ayrıca iyi mekanik özellik ve üstün kimyasal ve ısıl dayanıklılık göstermeleri de esnek LED'ler gibi elektronik cihazların üretimine olanak sağlar.

PPV'in kendisi sert bir yapıya sahiptir ve yapısı gereği çözünmezdir, bu da malzemelerin birçok uygulama alanı için gerekli olan ince filmlere işlenebilirliğini imkânsız kılar. Sonuç olarak, iyileştirilmiş çözünürlük, işlenebilirlik ve dayanıklılık özelliklerine sahip iyi tanımlanmış iletken polimerlerin hazırlanması ile ilgili çalışmalar son zamanlarda büyük önem kazanmıştır (Çolak, 2010).

Yapılan bu çalışmalarda alkoksi, alkil ve aril yan gruplarını içeren monomerler kullanılarak çözünebilir ve işlenebilir PPV türevleri çeşitli yöntemler ile sentezlenmiştir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı Gilch polimerizasyon yöntemidir. Gilch polimerizasyon yöntemi ile reaksiyon sıcaklığı ve süresi, çözücü miktarı ve tipi ayrıca başlatıcı miktarı gibi parametreler değiştirilerek üretilen polimerin molekül ağırlığı kontrol edilebilmektedir (Johansson et al., 2001). Bu yöntemin kullanılmasıyla üretilen polimerlerden elde edilen PLED'ler düşük voltajda yüksek parlaklık, parlaklık verimliliği, iyi film oluşturma ve endüstride kolay işlenebilme gibi üstün özelliklere sahiptir (H. Becker et al., 1999).

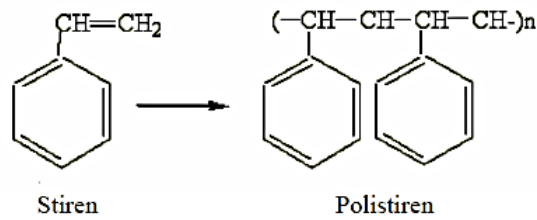
Bu doğrultuda amacımız yüksek molekül ağırlığına sahip, endüstride işlenmesi sırasında kullanılmakta olan tetrahidrofuran (THF), kloroform, toluen gibi solventlerde kolayca çözünebilir ve olabildiğince saf MDMO PPV maddesini Gilch polimerizasyon yöntemi ile elde etmektir.

Üretilen polimerlerin yapısı ve özellikleri H-NMR (Hidrojen Nükleer Magnetik Resonans Spektroskopisi), GPC (Jel Permeasyon Kromatografi) ve UV-Vis (Kızıl Ötesi Görünür Spektrofotometre) analizleri yapılarak incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

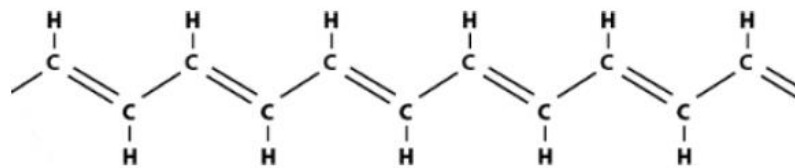
2.1. Polimerler

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek mol kütleli bileşiklerdir.



Şekil 2.1 Polimer örneği

Polimerlerin, bakteri vs gibi faktörlerle parçalanmamak gibi olumsuz yönlerine rağmen, bir de iyi özellikleri vardır: Elektriğe karşı yalıtıcıdır. Hatta elektrik tellerini kısa devrelerden korumak için, kablolar polimerlerle kaplanarak kullanılırlar. Polimer kullanımının sebebi, yalıtıcı olmalarının yanı sıra, esneme özelliğine de sahip olmalarıdır. Ancak Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa adlı bilimadamları yaptıkları buluşla bir polimerin (poliasetilen) hemen hemen bir metal kadar iletken hâle getirilebileceğini keşfettiler (Şekil 2.2). Bu keşiflerinden ve daha sonra bu konuda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü kazanmışlardır (Aydın, 2007).



Şekil 2.2 Poliasetilen

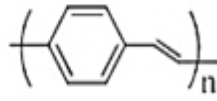
2.1.1. İletken polimerler

İletken polimerler metaller ve yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip polimerlerdir. Metaller ve yarı iletkenlerde doğal olarak var olmayan bazı malzeme özellikleri iletken polimerlerle kazanıldığı için iletken polimerler genellikle sentetik metal veya organik metal olarak da isimlendirilmektedir. Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer üstün özellikleridir.

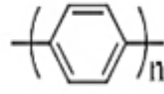
İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan konjuge zincir yapısına sahip olmaları ve yapılarındaki uzun konjuge çift bağlı zincirler nedeniyle iletkenlik özelliğine sahiptirler. Dolayısıyla sadece konjuge olmuş polimerler elektriği iletebilir. Bu polimerler çok önceleri değişik metotlarla sentezlenmişler fakat iletkenliklerinin farkına varılmadığı için önemsenmemiştir (Aydın, 2007).

İlk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla, bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği anlaşılmıştır. Shirakawa sentezlediği poliasetilenin iletkenliğini katkılama (doplama) yolu ile büyük ölçüde arttırarak, iletken polimerlerin dikkat çekmesinde önemli bir araştırma olmuştur (İto and Shirakawa, 1974; Shirakawa et al., 1977).

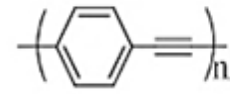
İletken konjuge polimerler ailesine ait; PPV, polifenilen (PP), polifenilen etilen (PPE), polithienil vinilen, polipridil vinilen (PPyV), poli-3-hekzil tiopen ve poli-9,9-dihekzil fluoren polimerler örnek olarak verilebilir. Bu polimerlerin temel yapıları Şekil 2.3.'de gösterilmiştir (Çolak, 2010).



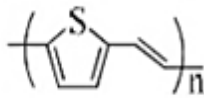
Poli(fenilen vinilen), PPV



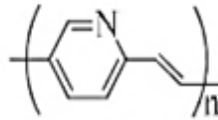
Poli(fenilen), PP



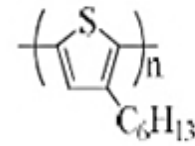
Poli(fenilen etilen), PPE



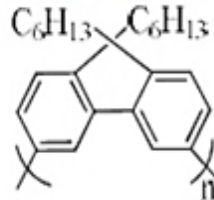
Poli(thienil vinilen)



Poli(pridil vinilen)



Poli(3-hekzil tiofen)



Poli(9,9-dihekzil fluoren)

Şekil 2.3. İletken konjuge polimerlerin bazı türevleri

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bunların toz, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır (Aydın, 2007).

2.1.2. Polimerlerde elektronik iletkenlik

İletken polimerler katı hallerinde elektriği elektronik iletkenlik mekanizmasıyla ileten makro moleküller oluşturmaktadır. Bu tip iletkenlik gösteren polimerlerin, elektronların polimer zinciri boyunca göç etmesine ve zincirden zincire atlamasına olanak sağlayabildiği belirtilmektedir. Polimerlerdeki elektronik iletkenlik, metaller veya metalik yarı iletkenlerdeki elektronik iletkenliğe benzer davranış gösterir.

Bu tür iletkenlik polifenilen vinilen, polisülfür nitril veya poliasetilendeki gibi yapısında düzenli konjügasyon ve çift bağları bulunduran polimerlerde görülmektedir (Şahmetlioğlu vd., 2007).

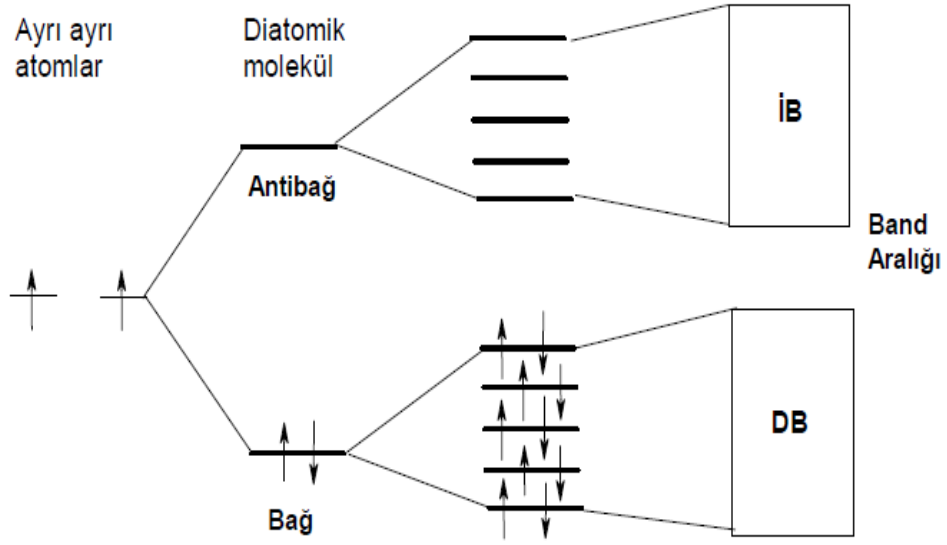
2.1.2.1. Bant teorisi

İletken, yalıtkan, yarıiletken ve polimerlerde elektronik iletkenliğinin mekanizması “bant teorisi” ile açıklanmaktadır.

Bant teorisine göre aralarında kimyasal bağ oluşan iki atomun atom yörüngeleri kaynaşarak, aynı sayıda molekül yörüngesi oluşturur. Örneğin, iki H atomundaki 1s yörüngeleri kaynaşarak iki tane molekül yörüngesi oluşmaktadır. Yeni molekül yörüngelerinden birinin enerji düzeyi 1s yörüngesinin enerji düzeyinden düşük, diğeri ise yüksektir. Enerji düzeyi düşük olan molekül yörüngesine bağ yörüngesi, yüksek olan molekül yörüngesine antibağ yörüngesi adı verilir. 2H atomuna ait olan $2e^-$, enerjisi düşük olan molekül bağ yörüngesine geçer ve böylece enerji bakımından daha uygun H_2 molekülü oluşur.

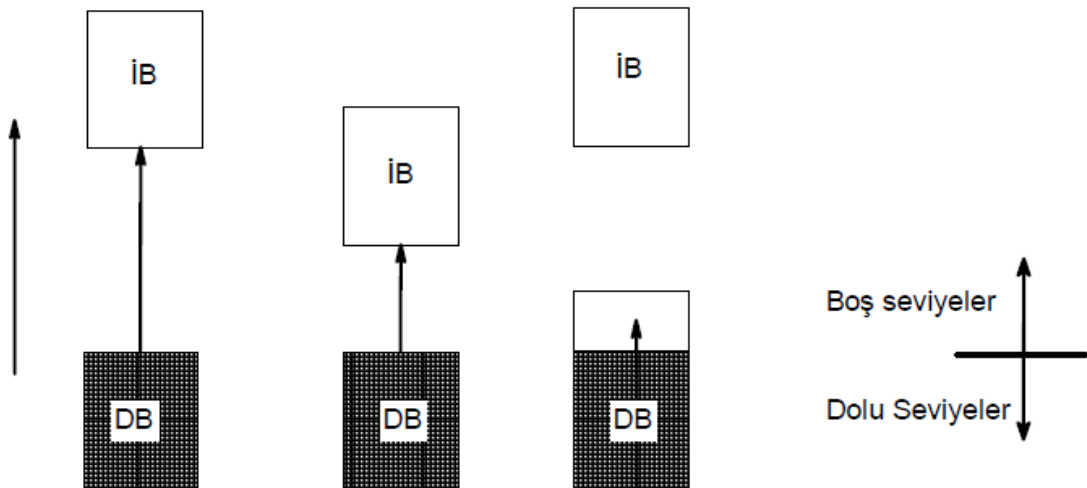
Polimer moleküllerinde atom sayısının çok fazla olması bağ ve antibağ orbitallerinin sayısını arttırmaktadır. Bunun sonucu olarak da fazla sayıda molekül orbitalleri oluşmaktadır. Bu bağ orbitallerinin çakışması sonucu oluşan banda değerlik (valans) bandı denir. Aynı şekilde çok fazla sayıdaki antibağ orbitallerinin çakışması ile de iletme bandı oluşmaktadır (Şekil 2.4.). Bu iki band birbirinden band aralığı olarak bilinen bir enerji aralığı ile ayrılmaktadır.

Metallerdeki elektronların metal hacmi içinde serbest olarak hareket ettikleri kabul edilir. Şekil 2.5.’de de görüldüğü gibi metallerde değerlik bandı, boş olan iletme bandı ile üst üste gelmiştir. Elektriksel iletkenlik en düşük iletme bandı içindeki elektronların hareketi ile sağlanır. Değerlik bandındaki elektronların boş iletme bandına geçebilmesi için enerjiye ihtiyaç yoktur.



Şekil 2.4. Polimer molekülünde bağ ve antibağ orbitallerinin oluşumu

Yalıtkanlarda değerlik bandı dolu, iletme bandı boştur ve birbirinden belli büyüklükte enerji aralığı ile ayrılmıştır. İletme bandına elektronların geçişi ancak yeterli enerji sağlandığında elektron akışı ile mümkün olacaktır. Bu nedenle yalıtkanların iletkenlikleri çok düşüktür.



Şekil 2.5. Yalıtkan, yarı iletken ve metal katılarının enerji seviyelerinin gösterimi

Yarı iletkenlerde ise, yalıtkanlardakine benzer şekilde değerlik bandı dolu, iletme bandı boştur. Değerlik bandı ile iletme bandı arasındaki enerji aralığı ısıtma ile verilecek enerji ile aşılabilecek kadar küçüktür. Bu yolla iletme bandına geçen elektronların bıraktıkları boşluklar bu bantta kalan elektronların bir elektrik alanı etkisinde hareket edebilmelerine olanak sağlamaktadır (Şahmetlioğlu vd., 2007).

2.1.2.2. Yalıtkanlar

Elektriksel iletkenlik, değerlik bandı, iletme bandı veya band aralığı içinde yer alan yeni enerji seviyelerindeki çiftleşmemiş elektronların varlığı ile ilişkilidir.

Yapıda yer alan çiftleşmemiş elektronlar ısı veya ışık etkisi ile aktiveleştirildikten sonra değerlik bandının en üst seviyesinden iletme bandının en düşük seviyesine atlayarak geçebilirler. İşte yalıtkan materyallerde, bu band aralıkları elektronların sıçramasını engelleyecek büyüklüktedir (Şahmetlioğlu vd., 2007).

2.1.2.3. Yarı iletkenler

Yalıtkanlara göre daha dar band aralığına sahip materyallerdir. Yarı iletkenler 10^{-7} - 10^2 S/cm değerleri arasında iletkenlik gösterirler. İletme iki yolla oluşturulabilecek çiftleşmemiş elektronlar yardımıyla sağlanır.

Birincisi, eğer band aralığı küçükse değerlik bandının en yüksek enerji seviyelerinden iletme bandının en düşük seviyelerine elektronların atlaması için gerekli enerji ısı veya ışık etkisi ile sağlanacaktır. İletme bandına atlayan elektron burada serbestçe hareket edecektir ve zincir boyunca pozitif yüklü elektroda doğru göç ederek akım taşıyıcı görevini yapacaktır.

İkincisi ise, yarıiletken polimerlerin elektriksel iletkenliğinin bir dış kaynak yardımıyla ortama elektronların eklenmesi veya uzaklaştırılması ile mümkündür. Elektronların eklenmesi polimerin elektrokimyasal hücrede indirgenmesi ile veya elektron veren küçük moleküllerin ilavesi ile gerçekleştirilebilir.

Polimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile veya elektron alıcı maddelerle polimerin muamele edilmesi ile polimer molekülünden elektron uzaklaştırılabilir. Bu işlemler ile yük taşıyıcıların sayısı arttırılabildiği gibi eklenen elektronların band aralığı içinde yeni enerji seviyeleri işgal etmesiyle band aralığı seviyesi düşürülür (Şahmetlioğlu vd., 2007).

2.1.2.4. İletkenler

Metaller, boş iletme bandı ve kısmen dolu değerlik bandına sahip materyallerdir. Metaller komşu atomlarla kovalent bağ yapmayan, çiftleşmemiş elektron bulunduran birçok metalik atom içerir. Değerlik bandının en düşük seviyelerinde bulunan elektronlar kolayca aynı bandın dolu olmayan en yüksek enerji seviyelerine geçebilirler. Burada elektronların bir enerji seviyesi bulmak için band aralığını geçmelerine gerek yoktur.

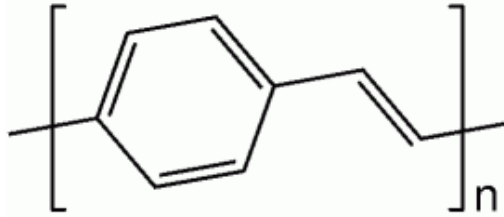
Böylece, metalik iletkenler değerlik bandında, elektronlardan daha fazla enerji seviyelerine sahiptirler. Yarıiletkenler ve yalıtkanlar ise, enerji seviyeleri kadar elektron içermektedirler. Bu durum, metalleri yalıtkanlar ve yarıiletkenlerden ayıran önemli bir özelliktir (Şahmetlioğlu vd., 2007).

2.2. Poli Fenilen Vinilen

Poli fenilen vinilenin molekül formülü $(C_8H_6)_n$ olup Şekil 2.6'da gösterilmiştir. PPV, sarı-katı formda bulunmaktadır. Yüksek kalitede, kristal-ince film halinde elde edilebilen iletken polimerlerin başında PPV gelmektedir. Yüksek saflıkta ve yüksek molekül ağırlığına sahip PPV'ler uygun koşullar altında kolaylıkla sentezlenebilmektedir. PPV yapısı gereği organik çözücülerde çözünemez. Fakat alkoksi, alkil ve aril yan grupları polimerin yapısına eklendiğinde organik çözücülerde çözünebilme özelliği kazanmaktadır. Böylelikle işlenebilirliği kolaylaşmaktadır (Skotheim et al., 1997). Bir kısmı Çizelge 2.1.'de gösterilen PPV ve türevleri, polimerik ışık yayıcı diodlar, fotovoltaj cihazlar, polimer alan etkili transistörler

(PFET) olarak kullanımı, yüksek luminesans özellikleri ve benzersiz yük taşıma özelliklerinden dolayı ilgi görmüştür (Müllen and Scherf, 2006).

PPV polimeri UV-Visible spektrofotometresinde parlak sarı renk band aralığında (maksimum dalga boyu 400-420 nm) görülmektedir.



Şekil 2.6. Poli fenilen vinilen (PPV)

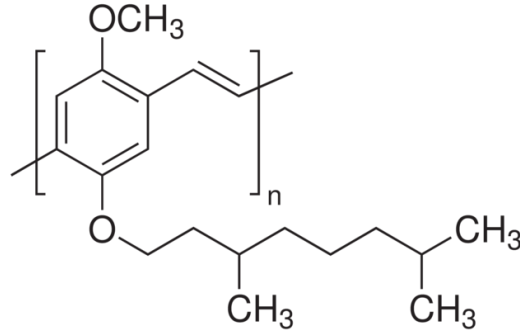
Elektro parlayan (elektroluminesans) olarak bilinen bu iletken polimerlere elektrik alan uygulandığında ışık yayarlar. Bu özelliğinden dolayı bu polimerler akademik ve endüstri alanlarında elektro optik uygulamalarında potansiyel malzeme olarak kullanımı önem kazanmıştır (Akcelrud, 2003).

Elektroluminesans konjuge polimerler ilk defa Holmes, Friend ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır (Burroughes et al., 1990; Kraft et al. 2000). Bu polimerler arasında en çok ilgi gören ve araştırılan PPV grupları olmuştur.

Çizelge 2.1. PPV türevleri

POLİMERLER	
Dendritic PPV	BB-PPV
Poly(2,5-bis-(N-methyl-N-hexylamino)phenylene vinylene)	BAMH-PPV
Poly(2,5-bis-(3,7'-dimethyl-octyloxy)-1,4-phenylene vinylene)	BDMO-PPV
Phenyl substituted PPVs	BDMP-PPV
	BDP-PPV
Poly(2,5-bis-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)	BEH-PPV
Poly(2-butyl-5-(2'-ethyl-hexyl)-1,4-phenylene vinylene)	BuEH-PPV
Poly(2,5-bis-(octoxy)-1,4-phenylene vinylene)	C ₈ -PPV
Cyano substituted PPV	CN-PPV
Poly(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene vinylene)	DMeO-PPV
Poly(2-dimethyloctylsilyl-p-phenylene vinylene)	DMOS-PPV
Poly(2-phenyl-3-phenyl-4-(3,7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene)	DPO-PPV
Poly(2,3-diphenylphenylene vinylene)	DP-PPV
Poly(1,6-hexanedioxy-4-phenylene-1,2-ethenylene-(2,5-dicyano-1,4-phenylene)-1,2-ethenylene-1,4-phenylene)	HCN-PPV
Poly(1-methoxy-4-cyclohexylethyloxy-2,5-phenylene vinylene)	MCHE-PPV
Poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene)	MDMO-PPV
Poly(2-methoxy-5-(n-hexadecyloxy)-1,4-phenylene vinylene)	MH-PPV
Poly(2-methoxy-5-sulfopropoxy)-1,4-phenylene vinylene)	MPS-PPV
Poly(2,5-diphenylene-1,3,4-oxadiazoly-4,4'-vinylene)	O-PPV
Poly(2-methoxy-5-triethoxymethoxy)-1,4-phenylene vinylene)	PEO-PPV
Poly(2-phenoxy-1,4-phenylene vinylene)	PO-PPV
Poly((1',4'-bis-(thienyl-vinyl))-2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)	PTVMEH-PPV

PPV türevlerinden biri olan MDMO-PPV'nin yan grubu 3,7-dimetiloktiloksi-1 olup molekül yapısı Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. MDMO-PPV literatürde yer alan diğer PPV türevleriyle yakın elektriksel özelliğe sahip olmasına rağmen çok dallı yapısından dolayı çözünübilirliği ve film oluşturma özelliği daha fazladır (Spreitzer et al., 1998).



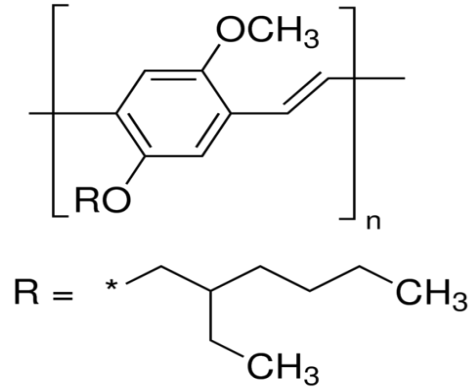
Şekil 2.7. MDMO-PPV

2.3. PPV'nin Özellikleri

2.3.1. Mekanik özellikleri

Katı bir yapıya sahip olan ana bileşik PPV organik çözücülerde çözünemeyen bir polimerdir. PPV'nin bu özelliği ince film halinde elde edilmesini engeller. Bu da PPV'nin endüstriyel uygulamalarda işlenmesini zorlaştırır. Bu sorunlar, uzun ve esnek yapılı alkil ya da alkoksi gibi yan grupların monomer yapısında kullanılması ile çözümlenmiştir. Sonuç olarak bu konjuge polimerler üzerine büyük bir çalışma sonucunda işlenebilir, kararlılığı ve çözünürlüğü yüksek PPV materyalleri sentezlenmiştir (Braun and Heeger, 1991).

PPV türevleri içerisinde en çok incelenen poli[2-metoksi-5-(2'-etilhekziloksil)-1,4-fenilen vinilen] (MEH-PPV) (Şekil 2.8.); alkoksi yan grubu barındırıp, birçok organik çözücü içerisinde çözünmekte ve ayrıca çeşitli uygulama alanlarına sahiptir (Arnautov et al., 2004).



Şekil 2.8. MEH-PPV

2.3.2. Termal özellikleri

PPV diğer iletken polimerler ile karşılaştırıldığında daha yüksek kararlılığa sahiptir. Bu polimerlerin termal bozunma sıcaklıkları Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı iletken konjüge polimerlerin bozunma sıcaklıkları

Polimer	T _g , °C (Termal Bozunma sıcaklığı)
Poli(asetilen)	200
Poli(ksilen)	420
Poli(fenilen)	450
Poli(fenilen vinilen)	500

PPV için ilk bozunma sıcaklığının başladığı sıcaklık 500 °C'dir (Gedelian et al., 2007). 500-600 °C sıcaklık aralığında bozunmanın başlamasıyla birlikte toluen ve ksilen bileşenleri kütle spektrometresi ile tespit edilmiştir (Qu et al., 2007).

PPV, 800 °C üzerinde grafitte dönüştürülebilir (Ohnishi, et al., 1986). PPV'nin pirolizi 3000 °C'de gerçekleştiğinde, bu durum polimerin elektriksel iletkenliğini yüksek oranda etkiler. Kükürt trioksit ile takviye edildiğinde iletkenliği 10⁵ Scm⁻¹ olan

polimerin iletkenliği nötr grafit ile karşılaştırılabilir. PPV'nin 1700 °C'de piroliz işlemi yapıldığında $0,26 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ iletkenliğine sahip olduğu bildirilmiştir (Jin et al., 1993).

2.3.3. Elektriksel özellikleri

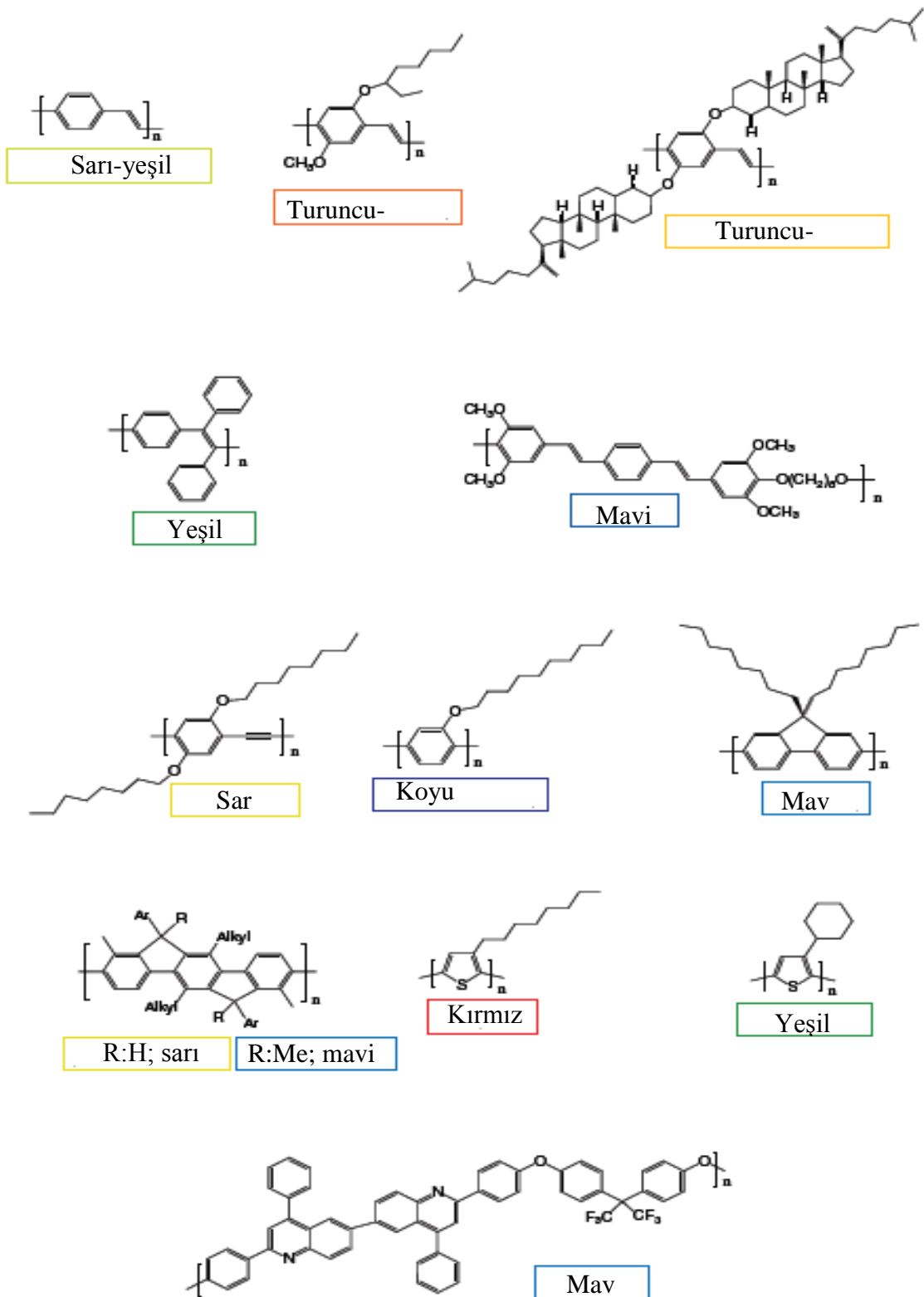
Elektronik uygulamalarda polimer tamamen konjuge yapı sergilemesi gerekir. Fakat pratikte, doymuş safsızlıklardan dolayı makromoleküllerin konjugasyonu tamamen gerçekleşemez.

Yapısal safsızlıklar ve kimyasal safsızlıklar PPV materyalinde rastlanılan safsızlıklardır. Kristalografik safsızlıklar, grain sınırları, zincir sonu ve oksidatif safsızlıklar yapısal safsızlıklar olarak bilinir. Kimyasal safsızlıklar ise polimerin sentezlenmesi sırasında oluşur (Nguyen, 2006).

2.3.4. Optik özellikleri

Parlak sarı renkli PPV, UV-Vis spektroskopisinde okunan maksimum emisyon dalga boyu 520-551 nm'dir (Burroughes et al., 1990). Bu polimerler elektroluminesans cihazlarında ışık yayıcı diodlar olarak kullanılmasının yanı sıra holetransporting materyali olarak da kullanılmaktadır (Kim et al., 2006).

Sarı renk band aralığında olan PPV'nin dialkoksi yan grubunu içermesi durumunda polimerin band aralığı turuncuya kaymaktadır. PPV'nin yapısındaki 2'-etilheksiloksil yan grubunun 3',7'-dimetiloktiloksi grubu ile yer değiştirilmesi sonucunda ise band aralığı kırmızıya kayar (MDMO-PPV). PPV, 2,5-bis(kolestanoksi) yan grubunu içerdğinde band aralığı sarı-turuncu bölgede bulunur. PPV'nin farklı yan gruplarını içermesi ile çeşitli renk aralığında polimerler elde edilebilir. Örneğin, poli(1,4-fenilen-1,2-difenivinilen) materyalinin yan grubu vinil olup, polimer yeşil renk band aralığındadır (Şekil 2.9.) (Kim et al., 1996; Spreitzer et al., 1998; Johansson et al., 2000).



Şekil 2.9. Farklı renk band aralığında sahip PPV yapıları

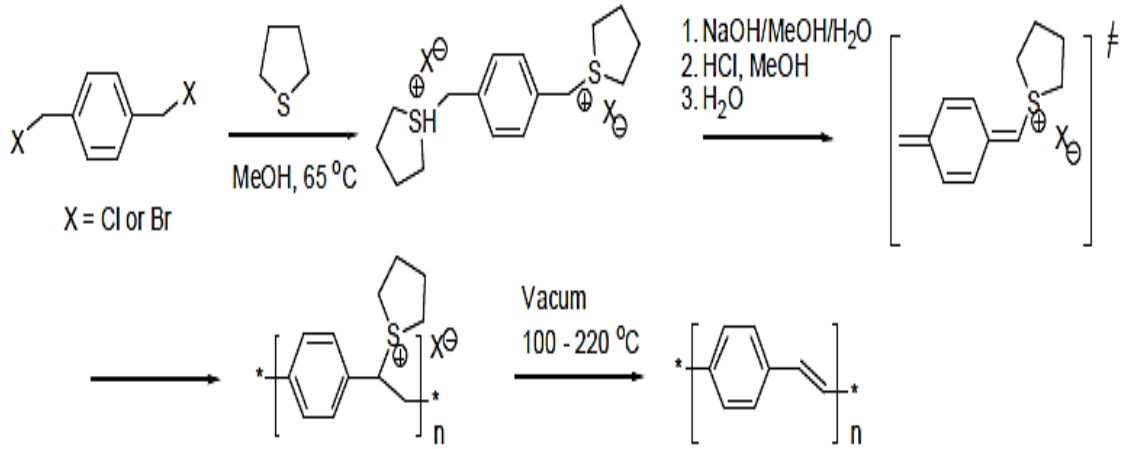
2.4. PPV Sentezleme Yöntemleri

PPV homo ve kopolimerlerinin sentezlenmesi için kullanılan yöntemler aşağıda belirtilmiştir (Kraft et al., 1998).

- Termo konversiyonu (Wessling-Zimmerman yöntemi)
- Kimyasal buhar depozisyonu (CVD)
- Halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP)
- Gilch polikondenzasyonu
- Klorin prekürsör yöntemi (CPR)
- İyonik olmayan yöntem (Değiştirilmiş Gilch yöntemi)
- Knoevenagel polikondenzasyonu
- Heck coupling
- Witting (Horner) kondenzasyonu
- Diğer yöntemler

2.4.1. Termo konversiyonu (Wessling-Zimmerman Yöntemi)

1960'lı yılların başında Wessling ve Zimmerman tarafından geliştirilmiş olan ve en çok kullanılan yöntemlerden biridir. PPV herhangi bir çözücüde çözünemediğinden ve işlenmesi zor olduğundan bu yöntemde, ön işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Bunun için öncelikle ham PPV sülfonyum ile ön işleme tabi tutularak metanol içerisinde çözünebilir bir yapı haline dönüştürülür. Metanol içerisinde çözünen polimer spin-coater cihazında, yüksek sıcaklıkta hidrojen halid (halojen tuzu) ve tetrahidrotiyofen bileşenlerinin uzaklaştırılması ile yüksek kalitede ince film halinde PPV elde edilir (Şekil 2.10.) (Wessling and Zimmerman, 1968).



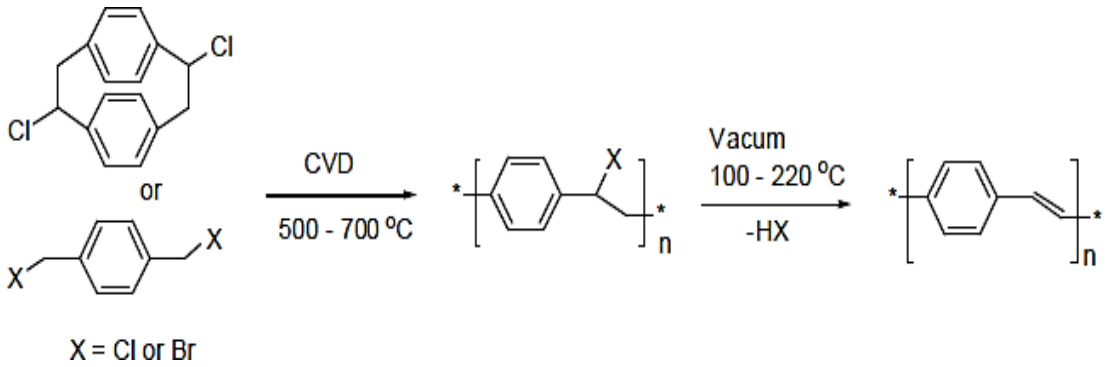
Şekil 2.10. Wessling zimmerman yöntemi ile PPV Sentezi

Uygun koşullar altında üretilen bu PPV'ler PLED üretimi için kullanılabilir. Öncül polimerde klorid yerine bromid türevlerinin olması durumunda konversiyon sıcaklığı 100 °C'dir. Bu durumda üretilen PLED'ler esnek yapıdadırlar (Beerden et al., 1992).

Öncül madde polimerinin düşük stabilite ve yan ürün merkaptan oldukça kötü koku çıkmasından dolayı, asidik kataliz altında metoksi grubu sülfonyum grubunun yerine geçerek bu sorunlar giderilebilir. Ama metoksi grubunun kullanılması durumunda PPV'nin elde edilme koşulları zorlaşır (HCl gazı 220 °C'de kullanılması gerekir) (Burn et al., 1992). Diğer bir yandan elde edilen PPV gelişmiş fotofiziksel özellik gösterir (Halliday et al., 1993.)

2.4.2. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD)

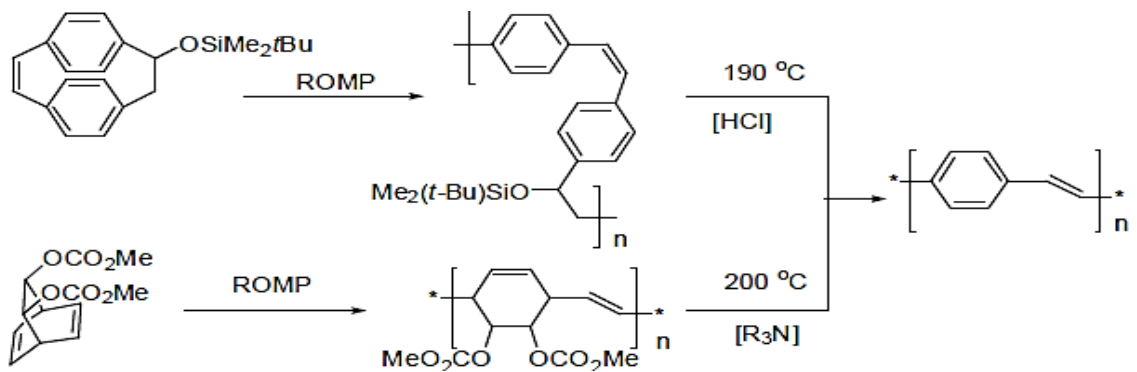
İnce film halinde PPV eldesi için uygulanan diğer bir sentetik metod dikloro-para[2.2]siklofan ya da dikloro-p-ksilenin kimyasal buhar depozisyon yöntemidir (Iwatsuki et al., 1991; Staring et al., 1994). Bu yöntem ile üniform ve ince filmler elde edilebilir (Vaeth and Jenson, 1999). Fakat gerekli olan sıcaklık 500-700 °C'dir. Bu yüzden elde edilen polimerin safsızlığı yükselebilir. Bu zorlu proses koşulları ve halojenlerin polimerden zor uzaklaştırılması sebebiyle çok düşük performanslı PLED'ler elde edilir (Şekil 2.11.) (Vaeth and Jenson, 1997).



Şekil 2.11. Kimyasal buhar deposizyon yöntemi ile PPV sentezi

2.4.3. Halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP)

CVD yönteminde karşılaşılan zorlu koşullar halka açılması metatez polimerizasyon yönteminde katalizör kullanılarak (örneğin; molibden karben katalizörü) daha uygun proses koşulları sağlanmıştır. Parasiklofanın ve bisiklo oktadienin ROMP reaksiyonları sonucunda düşük polidispersiteye sahip çözünebilir öncül PPV'ler oluşmaktadır. Parasiklofandan oluşan öncül polimerin cis, bisiklo oktadienden oluşan öncül polimerin cis/trans yapıları olmasına rağmen bu polimer yapılarının tümü çok yüksek sıcaklık gerektirmeden, asit/baz katalizörleri eşliğinde trans yapıya dönüştürülmüştür (Şekil 2.12). Fakat ROMP öncül polimerlerinin film oluşturma özellikleri istenilen düzeyde olmadığından, son ürün olarak elde edilen PPV filmi uniform bir yapıya sahip olamamaktadır (Miao and Bazan, 1994; Conticello et al. 1992).



Şekil.2.12. Halka açılması metatez polimerizasyon yöntemi ile PPV sentezi

2.4.4. Gilch polimerizasyonu

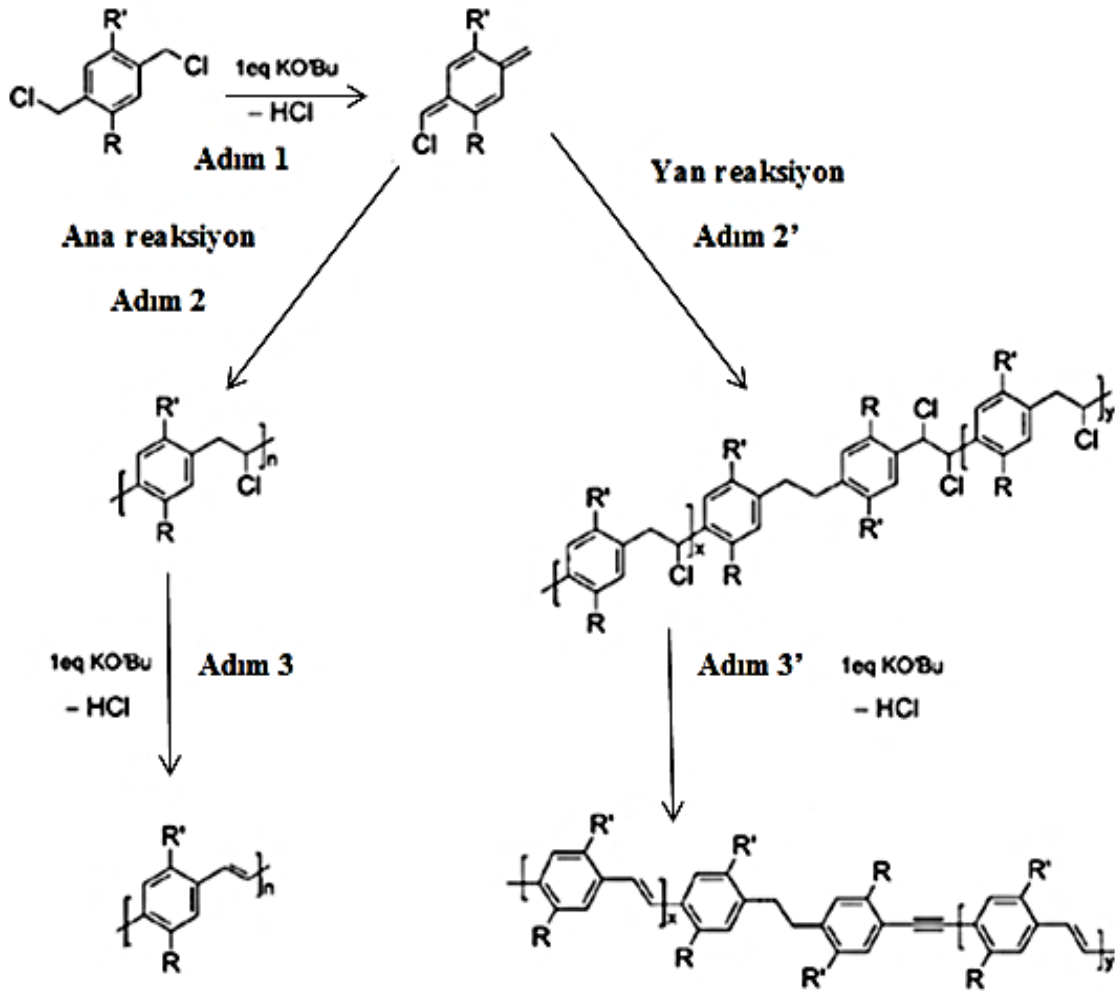
PPV türevlerinin sentezinde en çok tercih edilen yöntem Gilch tarafından bulunmuştur (Gilch and Wheelwright, 1966). Bu yöntem sayesinde düşük sıcaklıklarda dahi sentezleme işlemi gerçekleştirilebilir. Monomerin yapısındaki 1,4-bis kloro/bromo-metil benzenlerinin ayrılması yolu ile tepkime meydana gelir. Cihaz uygulamaları için sentezlenen PPV materyalinin organik çözücülerde çözünebilir olması gerekmektedir. Aksi halde bu polimer herhangi bir uygulama için kullanılamaz. Alkil-, alkoksi-, sili- ve aril- yapılarını içeren monomerleri kullanarak PPV'nin organik çözücülerde çözünebilirliği sağlanır (Wiesecke and Rehahn, 2003; Hsieh et al., 1997, Neef and Ferraris, 2000; Ferraris and Neef, 2002).

Şekil 2.13.'de gösterilen Gilch polimerizasyon mekanizması üzerine çalışmalar hala sürmektedir.

İlk adım diğer prekürsör yöntemlerle aynı olan HCl'in monomerlerden uzaklaştırılması aşamasıdır (Şekil 2.13., adım 1).

İkinci adım polimerizasyon olayının kendisidir (Şekil 2.13., adım 2). Bu adımda serbest radikal mekanizması ya da anyonik polimerizasyon gerçekleşmektedir. Hatta bu iki mekanizmanın polimerizasyon koşullarına göre aynı anda gerçekleştiği öngörülebilir.

Üçüncü ve son adım ise polimerden HCl'nin uzaklaştırılmasıdır (Şekil 2.13., adım 3). Bu reaksiyonlar sırasında polimer zinciri üzerinde tolane bizbenzil (TBB) safsızlığı oluşur. TBB miktarı çok düşük olmasına rağmen (<1-3%) bu safsızlığın polimer LED performansı üzerine büyük etkisi olduğu görülmüştür (Becker et al., 1999).



Şekil 2.13. Gilch Polimerizasyon Mekanizması

Gilch polimerizasyon yöntemiyle reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, monomerin konsantrasyonu, başlatıcı miktarı ve çözücü tipi parametreleri değiştirilerek polimerin molekül ağırlığı (50.000-100.000) kontrol edilebilir. Yüksek molekül ağırlıklı ve trans-çift bağ içeriği yüksek PPV materyali bu yöntemle kolaylıkla sentezlenebilir (Johansson et al., 2001).

2.4.5. Klorin prekürsör yöntemi (CPR)

Gilch polimerizasyon yöntemi üzerine yapılan önemli bir değişiklik 1990 yılında Swatos ve Gordon tarafından geliştirilmiştir. Klasik Gilch metodunda molce monomer başlatıcı oranı sırasıyla 1'e 4 iken, bu yöntemde ise bu oran 1'e 1'dir. Bu sayede

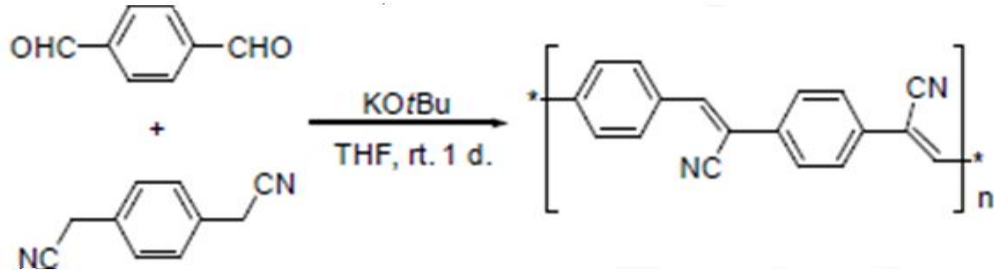
polimerizasyon işlemi öncül polimerlerin oluşmasıyla son bulmaktadır. Elde edilen polimerlerin çözünebilirliği yüksektir ve ayrıca spin coated metoduyla yüksek kaliteli film halinde elde edilebilirler. Ardından 230 – 280 °C’de termal tavlama işlemi yapılarak polimerden hidrojen klorid uzaklaştırılır ve bunun sonucunda PPV üretim veriminin yüksek olduğu gözlenmiştir (Swatos and Gordon III, 1993).

2.4.6. İyonik olmayan yöntem

CPR yöntemine benzeyen, Gilch polimerizasyon yaklaşımının bir diğer uzantısı Vanderzande ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. Monomerde yer alan klorin atomlarının, alkil sülfenil [BuS(O)] gruplarıyla yer değiştirmesi sonucu oluşan öncül polimerde klorin atomlarına rastlanılmaz. Alkil sülfenil grubu, monomerin ~110 °C’de bir kaç saat ısıtılması sonucunda iyonik olmayan proses ile monomerden uzaklaştırılır. Bu yöntem, oluşan PPV içerisindeki halojen miktarının düşük olması sebebiyle çekici gelmektedir. Fakat oluşan polimerin EL verimliliği Gilch polimerizasyonundan elde edilen polimerin EL verimliliğine göre çok düşüktür. Bunun sebebi ise proses sırasında oluşan PPV yapısındaki safsızlıklar olarak düşünülmektedir (Lutsen et al., 1999).

2.4.7. Knoevenagel polikondenzasyonu

PPV türevlerinin sentezlenmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biri olan Knoevenagel polikondenzasyonunda metilen aktif bileşeni ile aldehit grubunun reaksiyonu gerçekleşmektedir (Lenz and Handlovitis, 1960). Bu polimerizasyon yönteminde katalizör olarak kuvvetli baz olan potasyum tert-bütoksit yerine rutenyum bazlı $RuH_2(PPh_3)_4/dppe$ katalizörü kullanılır. Bu sayede zorlu reaksiyon koşulları ılımlı hale dönüşmektedir (Şekil 2.14.) (Liao and Wang, 2004).



Şekil 2.14. Knoevenagel polikondenzasyon yöntemi ile PPV sentezi

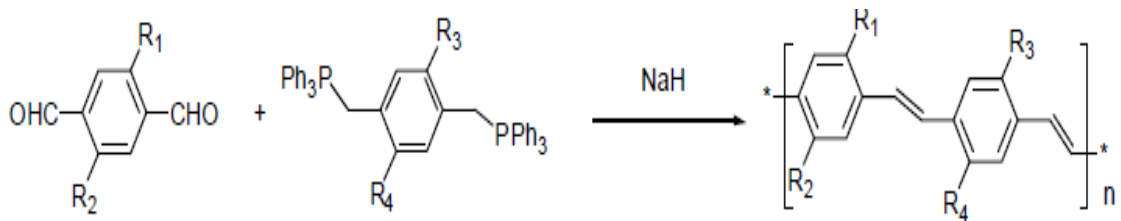
2.4.8. Heck coupling

PPV polimer zinciri, divinilbenzen ile aromatik dihalojenürlerin Heck coupling yöntemiyle reaksiyonu sonucunda oluşur. Yukarıda bahsedilen diğer yöntemlerin aksine, Heck coupling yöntemimde Pd içerikli bir katalizör kullanılmasıyla reaksiyon koşulları ılımlı hale getirilir. Polimerizasyon sonucu oluşan polimerin çoğunluğu trans geometrik yapıda olup, çok az bir kısımda yan yapıardan oluşur (Hilberer et al., 1995).

Bu yöntemde PPV homo polimerlerinin sentezlenmesi sırasında bazı zorluklarla karşılaşılmasına rağmen çok çeşitli PPV kopolimerlerini sentezlemek mümkündür (Greiner and Heitz, 1988).

2.4.9. Wittig (Horner) kondenzasyonu

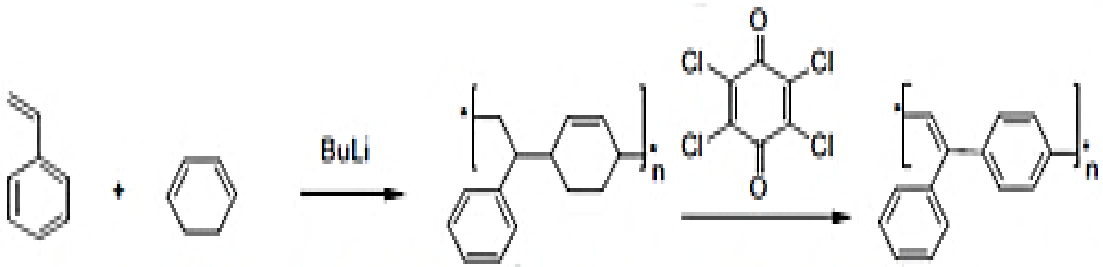
Tereftal aldehytler ve ksilendifosfonyum tuzlarının Wittig-Horner kondenzasyonu yöntemi ile reaksiyonu sonucunda komşu fenilen grupları içeren PPV kopolimerleri elde edilir (Şekil 2.15.) (McDonald and Campbell, 1960).



Şekil 2.15. Wittig-Horner kondenzasyonu yöntemi ile PPV sentezi

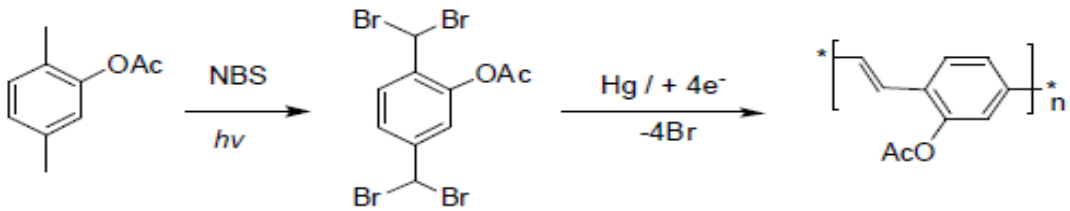
2.4.10 Diğer yöntemler

Doymuş öncül polimerin dehidrojenasyon yöntemine dayalı tamamen farklı bir yol Francois ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. Bu yöntem siklo hegzadien ile stirenin anyonik kopolimerizasyon tepkimesiyle başlar. Ardından kloranil ile oksidasyon tepkimesine sokularak fenil bazlı PPV materyali elde edilir (Şekil 2.16.) (Francois et al., 1999).



Şekil 2.16. Dehidrojenasyon yöntemi ile fenil-PPV Sentezi

Akcelrud ve arkadaşları a,a,a',a'-tetrabromo ksilen öncül maddesinin civa elektrotu kullanarak Et₄NBr/DMF elektrolit çözeltisi içerisinde kontrollü potansiyel elektroliz metoduyla asetoksi-PPV materyalini sentezlemişler (Şekil 2.17.) (Aguiar et al., 2002). Fakat sadece bu polimerin UV-Vis ve fluoresans spektrum analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.17. Elektro indirgeme yöntemi ile asetoksi-PPV sentezi

2.5. PPV’de Yapı-Özellik İlişkisi

Elektrolüminesans polimerler bir çok cihazın üretiminde ana bileşen olarak kullanılmaktadır. Üretim sırasında bu polimerlerin iyi elektriksel ve optik kararlılık, emisyon renginin yüksek verimi ve şiddeti dikkate alınmalıdır. Polimerin yapısı elde edilen son ürünün özelliklerini ve performansını etkilediği gibi yukarıda belirtilen tüm bu özellikleri üretilen cihazda bir arada toplamak bilim adamları için aşılması gereken büyük bir sorundur.

Konjuge polimer zincirinin uzunluğu ve polimer yapısındaki yan gruplar PPV’nin verimini ve emisyon rengini etkiler (Çolak, 2010).

2.5.1. Yan grupların PPV emisyon rengi üzerine etkisi

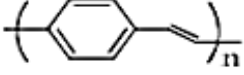
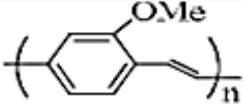
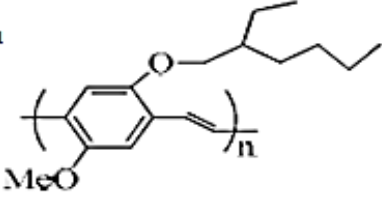
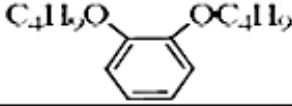
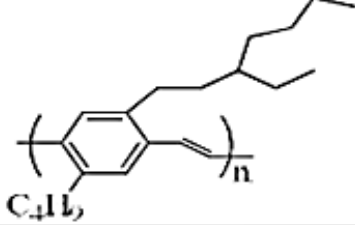
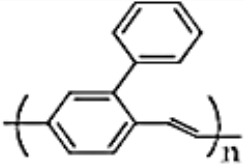
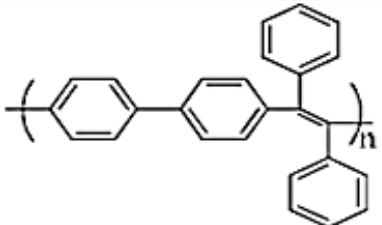
Yan grupların ana zincire eklenmesi ile polimere çözünebilirlik ve işlenebilirlik özelliklerini arttırmasının yanı sıra polimerin optik, elektrik ve iletkenlik özelliklerini de büyük ölçüde etkiler (Egbe et al., 2002; Egbe et al, 2003; Ding et al., 2004).

Uygun yan gruplarının seçilmesiyle PPV’nin emisyon rengi mavi, yeşil ve kırmızı renge ayarlanabilir.

Daha önce de belirtildiği gibi parlak sarı renkli PPV polimeri yan grup barındırmayıp, maksimum emisyon dalga boyu UV-Vis spektrofotometrede sarı-yeşil bölgede 520 nm ve 551 nm olarak görülmüştür (Burroughes et al., 1990).

Örneğin; fenilen halkasına alkoksi yan grubu eklendiğinde emisyon dalga boyu kırmızı bölgeye kayar. Ayrıca yan grubun boyutu ve pozisyonu lüminesans verimliliği için önemlidir (Doi et al., 1993). Yan grupların PPV emisyon rengi üzerine etkisine dair bazı örnekler Çizelge 2.3.’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Yan grupların PPV emisyon rengi üzerine etkisi

Polimer	Yapı	Dalga boyu/Emisyon rengi
		520 nm, 551 nm, sarı-yeşil
		550 nm, sarı
Alkoksil yan gruplu PPV		603, 650 nm, turuncu kırmızı
		530 nm, yeşil
Alkil yan gruplu PPV		yeşil
Aril yan gruplu PPV		yeşil
Yığın vinilen yan grupları		mavi

Yan grubun büyüklüğü arttıkça polimerin iletkenliği azalmakta, bu yüzden elektrolüminesans verimliliği düşmektedir. Alkil, aril veya silil yan grupları emisyon bandını kırmızı bölgeye kaydırmaz, her zaman yeşil bölgede bulunur. Eğer vinilen üzerindeki yan gruplar yığın bir halde ise maksimum emisyon bandı mavi band

aralığına kayar. Fakat bu yan gruplar yığın halinde değil ise renk bandı üzerinde hiç bir etki yaratmaz (Andersson et al., 1997; Vestweber et al.,1992; Kim et al., 1996).

2.5.2. PPV'nin emisyon rengine konjugasyon derecesinin etkisi

Konjuge polimer içerisindeki kromoforun (pigment) konjuge uzunluğu, polimerin emisyon rengini etkiler. Ayrıca fenilen yapılarının orto, meta veya para pozisyonları polimer konjugasyonunu etkiler.

Bütün para-fenilen polimerinin maksimum emisyon dalga boyu 550 nm iken meta-fenilen polimerinin maksimum emisyon dalga boyu 490 nm'dir. Polimer orto-fenilen yapısında ise emisyon band aralığı mavi bölgededir ve maksimum emisyon dalga boyu 500 nm'dir. Bu durum daha çok polimer yapısının kıvrımlılığından kaynaklıdır (Ahn et al., 1999).

Çizelge 2.4. PPV'nin emisyon rengine, fenilen yapısına bağlı meta, orto ve para pozisyonlarının etkisi

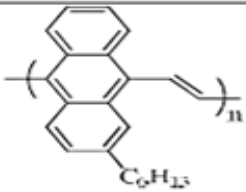
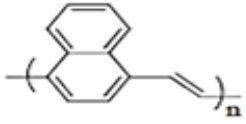
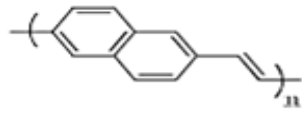
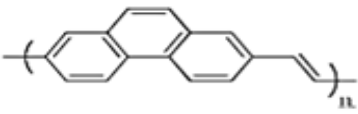
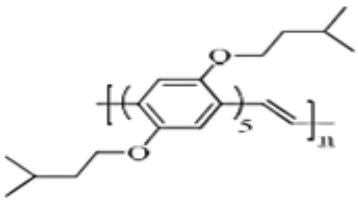
	<i>para</i> $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$
	<i>meta-</i> $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$
	<i>ortho-</i> $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$
$R_1, R_2 = \text{alkyl}$	

Polimer zincirindeki konjuge olmayan yapılar, polimer konjugasyon uzunluğunu ve emisyon rengini etkiler. Konjuge olmayan yapıların düşük seviyeleri polimerin EL verimliliğini arttırırken, yüksek seviyeleri ise yük transferini ve verimliliğini azaltır. (Padmanaban and Ramakrishnan, 2000; Carter et al., 1997; Burn et al., 1992).

2.5.3. PPV'nin emisyonu üzerine fenil grubunun etkisi

Bir fenilen grubu, "oligofenilen" (örneğin; pentafenilen) grubu ile yer değiştirdiğinde emisyon band aralığı mavi bölgeye, heterosikl ile yer değiştirdiğinde ise kırmızı bölgeye kayar (Remmers et al., 1996; Baigent et al., 1995). Fenilen grubu 1,4-naftalin veya 9,10-antrasen ile yer değiştirdiğinde emisyon band aralığı kırmızı bölgeye, 2,6-naftalin ve 3,6-fenantren ile yer değiştirdiğinde ise açık mavi bölgeye kayar (Mülher et al., 2001; Onoda et al., 1995; Van Der Borgh et al., 1998; Miao and Bazan, 1994).

Çizelge 2.5. PPV'nin emisyon rengine "fenil" gruplarının etkisi

Polimer yapısı	Yer değiştiren grup	Emisyon bant aralığı
	9,10-antrasen	kırmızı
	1,4-naftalin	kırmızı
	2,6-naftalin	açık mavi
	3,6-fenantren	açık mavi
	Pentafenilen	mavi

Sonuç olarak; polimerin yaydığı ışığın rengi bant aralığına, bant aralığı ise polimerin yapısına bağlıdır. Bu nedenle polimer yapısında yapılan herhangi bir müdahale polimerin band aralığını değiştirir. Aynı zamanda polimerin emisyon rengi de değişir (Çolak, 2010).

2.6. PPV'nin Kullanım Alanları

PPV'ler üstün elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilir. Işık yayan diod, sensör, fotovoltajik cihaz, nanofiber ve nanotüp olarak kullanım alanları bulunmaktadır.

2.6.1. LED cihazlar

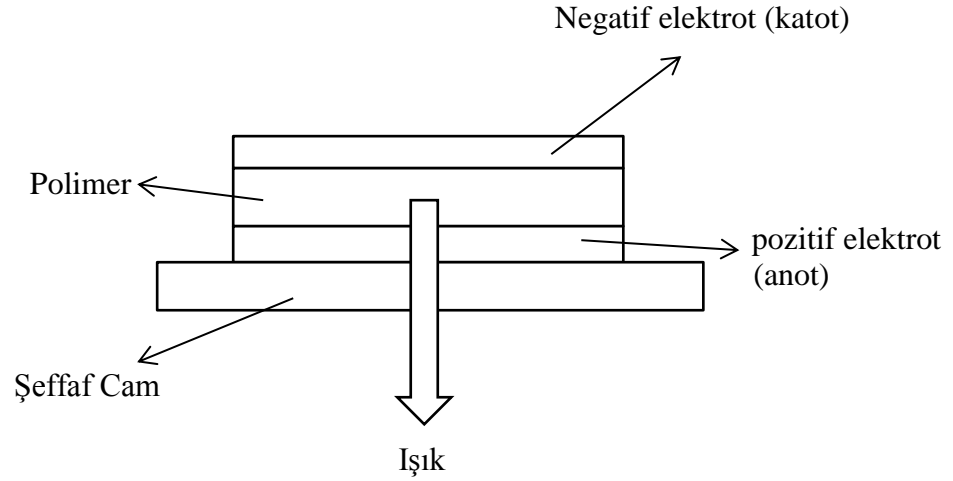
LED cihazlar, inorganik maddelerden elde edilerek 1960'lı yılların başında ticari olarak önem kazanmıştır. Düşük molekül ağırlığına sahip elektrolüminans organik materyallerin LED cihazı olarak kullanımı başlarda başarılı olamamıştır. Bunun başlıca sebepleri ise organik maddelerden elde edilen LED'lerin düşük verimlilik ve kısa yaşam ömrüne sahip olmasıdır. Morfolojik yapı ve elektronik özelliklerinin dışında küçük organik moleküllerin emisyon rengi, polarite ve cihaz içerisindeki konum gibi mikro ortam özelliklerinden de etkilenirler. Kromofor bir polimer zincirine bağlı olduğu zaman hareketliliği sınırlanır ve böylece emisyon rengi; kromoforun yapısı, polimerdeki konumu ve dağılımı gibi polimerin yapısal özelliklerine bağımlı hale gelir. Bir polimerin, yapısında değişiklikler yaparak emisyon renk ayarı yapılabilir. Böylece organik LED'lerin morfolojik yapısı ve emisyon renk ayarının geliştirilebilmesi için ışık yayan polimerler kullanılmaya başlandı.

1990 yılında Cambridge grubu tarafından PPV'nin polimer bazlı LED'lerde ışık yayan bileşen olarak kullanılmasıyla birlikte bir çok araştırma bu konu üzerine yapılmıştır (Burroughes et al. 1990).

Elektrolüminesans polimerlerin LED cihazlarda kullanılmasının başlıca avantajları şunlardır;

- ✓ Çok farklı yapısal özelliklerde sentezlenebildiğinden farklı dalga boylarında renkler elde edilebilir.
- ✓ Düşük voltajda çalışırlar,
- ✓ Hafiftirler,
- ✓ Darbelere karşı dayanıklıdırlar,
- ✓ Geniş ekranlarda kullanılabilirler,
- ✓ Diğer inorganik LED'lere göre çok daha az toksik madde içerirler,
- ✓ Esnektirler ve kolayca katlanabilirler (Gustafsson et al., 1992).

LED cihazının temel yapısı Şekil 2.18.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.18. LED cihazının temel yapısı

Cihazın ana bileşenleri; şeffaf bir cam yüzeyi, şeffaf bir anot, ışık yayan polimer ve metalik bir katottur. Anot, şeffaf cam üzerine kaplanmış olup, kalınlığı 15 nm civarındadır. Polimerin yaydığı ışığın üzerinden geçmesine izin verir ve genellikle indiyum tin oksit (ITO) kullanılır. Katot olarak ise Ca ya da Mg gibi metaller kullanılır. Daha dengeli ve stabil bir LED cihazı için Ag katot olarak kullanılır.

Polimer, anot üzerine çözelti halinde enjekte edildikten sonra spin coating yöntemi ile yaklaşık kalınlığı 100 nm olacak şekilde ayarlanır. Katot materyali ise vakum altında polimer film tabakası üzerine yerleştirilir (Cao, 2001).

2.6.2. Sensörler

Günümüzde insan ve çevrenin korunması her şeyden önemli olduğu için, sıcaklık, basınç, nem ve kimyasal maddeler gibi fiziksel ve kimyasal değişiklikleri ölçmek için yeni ve gelişmiş sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, iletken polimerlerin sensör olarak kullanımı son yıllarda büyük ilgi çekmektedir.

Medikal, biyolojik ve bazı çevresel uygulamalar için, sensörler tarafından pH değişikliğinin tespit edilebilmesi büyük bir önem taşımaktadır. PPV bazlı, pH'a duyarlı bir fotokondüktör çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada pH değişimi fotoakım değişiminden yararlanılarak tespit edilmektedir (Pistor et al., 2007).

Başka bir PPV türü ise gaz sensörü olarak kullanılmıştır. PPV'den üretilen cihaz NO₂ gazına CO, NH₃ ve SO₂ gazları arasından seçicilik göstermiştir. Elektrik akımındaki değişim, ortamdaki NO₂ konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu gözlenmiştir (Babudri et al., 2002).

Aseton, etil asetat, dietil eter, asetik asit, metanol, etanol, hekzan ve toluen gibi organik bileşenlerin buharları, fenilen oksit grubuna sahip PPV bazlı blok kopolimerleri kullanılarak elde edilen cihazlar sayesinde tespit edilebilir (Peres and Gruber, 2007).

2.6.3. Fotovoltaik cihazlar

Fotovoltaik hücrelerin ilk ortaya çıkışı 1950'li yılların başında inorganik materyallerin kullanılması ile gerçekleşmiştir. Fotovoltaik cihazlar sayesinde güneş ışınları doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür (Salafsky, 2005).

Fotovoltaik cihazların rejeneratif ve fotosentetik olmak üzere iki tipi bulunmaktadır (Andriessen, 2005). Organik maddelerden yapılan fotovoltaik hücreler rejeneratif tipe örnektirler. Özellikle PPV bazlı konjuge polimerler fotovoltaik cihaz yapımında son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Organik güneş hücreleri inorganik güneş hücreleri ile karşılaştırıldığında; hafiflik, esneklik ve düşük üretim maliyeti gibi avantajlara sahiptir. Fakat, enerji dönüşüm verimliliği ve uzun süreli kararlılık hala

pratik uygulamalar için geliştirilmesi gereken noktalardır (Brabec et al., 2001). Daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip malzemelerin kullanılmasıyla daha kararlı fotovoltatik hücreler elde edilir. Spin coating yöntemi ile elde edilen fotovoltatik cihazların veriminde kullanılan solvent çeşidinin büyük bir etkisi vardır (Bertho et al. 2007). Ayrıca bu cihazlar atmosferdeki oksijen ve neme karşı çok duyarlıdır (Dennler et al., 2006).

2.6.4. Nanofiberler

PPV nanofiberler elektro-spinning yöntemiyle öncül PPV'nin alkollü çözeltisinden elde edilir. Çözelti elektrik yüklü bir iğne ile akışı sağlanır ve böylece çözelti damlacıkları gerilir. Öncül PPV materyaline yaklaşık 10 kV'luk bir gerilim uygulandıktan sonra 180 °C'de 2 saat tavlama işlemine tabii tutulup, PPV fiberleri elde edilir. Fiberlerin morfolojisi, kullanılan poli vinil alkol (PVA) ve öncül PPV oranı ile kontrol edilip, SEM ve floresans mikroskopi yöntemleri ile karakterize edilebilir (Zhang et al., 2007 a; Zhang et al. 2008 b).

PPV materyalinden elde edilen nanofiberler yüksek floresans şiddetine ve yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Bu nanofiberler yeşil, sarı ve mavi band aralığında yer alıp, optik ve elektronik cihazlar için kullanım alanı oluştururlar (Zhao et al., 2007).

2.6.5. Nanotüpler

PPV nanotüpler iyi elektrik ve ısı iletkenliği ve yüksek mekanik dayanım sergilerler. Nanotüpler genellikle elektron tabancaları ve televizyon ekranlarında kullanılır. Ayrıca altın nano partüküllere sahip nanotüpler ışık yayan cihazlarda kullanılır (Kim et al., 2003).

2.7. Yarı İletken Polimerlere Ait Literatür Çalışmaları

Literatürde yarı iletken polimerlerin sentezlenmesi ve işlenmesi üzerine pek çok çalışma bulunmakla birlikte bu çalışmalardan yapılan çalışmaya yön verici ve daha iyi anlaşılmasına yardımcı olabileceği düşünülen literatür çalışmalarına aşağıda yer verilmiştir:

Becker ve arkadaşları Gilch polimerizasyon yöntemiyle üretilen MDMO-PPV'nin mikro yapısı NMR teknikleri kullanılarak araştırmışlardır. Sadece bir tane büyük polimerizasyon safsızlığı keşfedilmiştir. %1,5-2,2 arasında tolane-bisbenzil safsızlığı polimerin içerisinde rastlanılmıştır. Ayrıca %0,2 civarında eter bazlı grupların varlığı tespit edilmiştir. Diğer yapısal elementlere (cis çift bağ, dallanmış yapılar) rastlanılmamıştır. TBB safsızlığının polimer LED performansı üzerine büyük etkisinin olduğu düşünülmüştür (Becker et al., 1999).

Becker ve arkadaşlarının yaptıkları diğer bir araştırmada MDMO-PPV polimerinin NMR'da karakterizasyonu ve elektro optik özelliklerini incelemişlerdir. Karakterizasyon işlemi sonucunda polimerin içerisindeki saflığını bozan TBB'nin %1,5 ile %2.2 arasında olduğu bulunmuştur. LED ekranlarda safsızlık oranları karşılaştırıldığında % 3 TBB içeren polimerik maddenin, % 6 TBB içeren polimerik maddeye göre yaşam ömrünün 30 kat daha fazla olduğu bulunmuştur (Becker et al., 2001).

Anuragudom ve arkadaşları; Gilch Polimerizasyon metodu ile yüksek molekül ağırlığına sahip poli(9,9-dialkilflore-2,7-vinilen) (PFV) polimerinin sentezini yapmıştır. PFV'nin yapısı ve optik özellikleri GPC, NMR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve fluorescence spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır. UV-Vis absorpsiyon spektrumundan $\lambda_{\max} = 414$ nm olduğu bulunmuştur. PFV, λ_{\max} emisyonu = 453 nm'de yeşil ışınım sergilemektedir. Aynı şekilde; PFV örneğinin fotoluminesans spektrumundan λ_{\max} emisyonu = 505 nm olarak bildirilmiştir (Anuragudom et al., 2006).

Tan ve arkadaşları; poli(2-metoksi-5-oktiloksi-1,4-fenilen vinilen) (PMO-PPV) ışık yayan konjuge polimerini elektrospinning yöntemini kullanarak nanofiber olarak üretmişlerdir. Bu nanofiber polimerlerin çapı 70 nm ile 200 nm arasında değişmektedir. Ayrıca bu polimerlerin parlak ve güçlü kırmızı ışık saçtığı belirtilmiştir (Tan et al., 2008).

Mo ve arkadaşları; MEH-PPV üretiminde ortamda su bulunması durumunda jel oluşumunun arttığı, PPV'nin çözünürlüğünün azaldığı bu yüzden üretilen PLED'lerin performansında azalma olduğu sonucuna varmıştır. Susuz koşullar altında PPV'nin üretilmesi durumunda ise elde edilen PPV'lerin kuantum veriminin %2'den daha fazla arttığı bildirilmiştir (Mo et al., 2002).

Johansson ve arkadaşları; Gilch polimerizasyon yöntemiyle reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü tipi, ortamın pH'ı ve monomerin konsantrasyonu gibi parametreleri değiştirerek polimerin molekül ağırlığının (50.000-100.000) kolaylıkla kontrol edilebileceğini bildirilmiştir (Johansson et al., 2001).

Friend ve arkadaşları; PPV'den ürettikleri PLED'lerin yüksek parlaklığa sahip olduğunu belirtmişlerdir. PLED'lere uygulanan 10-40 Volt arasındaki gerilimlerde, PLED'lerin 5×10^6 cd/m² parlaklığa ve EL verimlerinin ise 2.8 cd/A gibi yüksek bir değere ulaştıklarını bildirmişlerdir. Ancak fonksiyonel grup barındırmadan üretilen bu PPV'lerin film oluşturma özellikleri çok düşük olduğu bildirilmiştir (Tessler et al., 1998).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

MDMO PPV materyalinin üretimi için kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar Bilimsel Araştırmalar Projesi kapsamında temin edilmiştir.

❖ Kullanılan Kimyasal ve Sarf Maddeler

- ✓ 2,5-bis(klorometil)-1-(3,7-dimetiloktiloksi)-4-metoksibenzen
- ✓ 1,4-dioksan
- ✓ Potasyum tert bütoksit
- ✓ Metanol
- ✓ Tetrahidrofuran
- ✓ Azot gazı
- ✓ 3 boyunlu cam reaktör
- ✓ Reflaks kondensör
- ✓ Ayırma hunisi

❖ Kullanılan Cihazlar

- ✓ Mekanik karıştırıcı motoru ve teflon pervane
- ✓ Sıcaklık kontrollü yağ banyosu
- ✓ Etüv
- ✓ Vakumlu etüv
- ✓ Çeker ocak
- ✓ Hassas terazi

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1. UV-Vis spektrofotometre analizi

UV absorbans spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında bulunan Aquamate UV-Vis Spektrofotometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Çözücü olarak THF kullanılıp, çözeltinin konsantrasyonu 10 ppm olarak hazırlanmıştır. Bu analiz için quartz camdan yapılmış küvetler kullanılmıştır.

3.2.2. ¹H-NMR analizi

¹H-NMR spektrumları Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezinde Bruker 500MHz NMR cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Çözücü olarak dötero kloroform (CDCl₃) kullanılmıştır.

3.2.3. GPC analizi

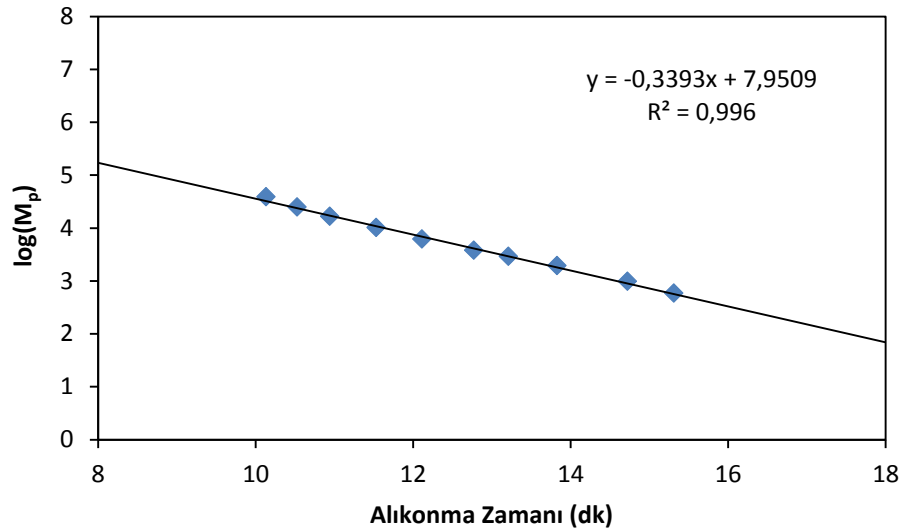
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında bulunan Shimadzu marka GPC cihazıyla analizler gerçekleştirilmiştir. Kolon olarak PLgel 3 µm MIXED-E (300 mm x 7,5 mm) kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 40 °C, akış hızı ise 1 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Polimerler THF içerisinde çözülmüştür ve filtre işleminin ardından sisteme enjekte edilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve polidispersite indeksini (PID) bulmak için; molekül ağırlıkları (M_p) bilinen standart numunelerin alıkonma zamanına karşı $\log(M_p)$ grafiği çizilmiştir ve kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Standart numunelerin M_p , alıkonma zamanı ve hesaplanan $\log(M_p)$ değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Standart numunelerin alıkonma zamanları ve moleköl ağırlıkları

Standart Numune	Alıkonma zamanı (dk)	M _p (g/mol)	log(M _p)
1	10,131	38640	4,59
2	10,525	24600	4,39
3	10,939	16500	4,22
4	11,529	10110	4,00
5	12,111	6180	3,79
6	12,769	3790	3,58
7	13,21	2900	3,46
8	13,828	1930	3,29
9	14,721	970	2,99
10	15,31	580	2,76

Ön çalışmalar sonucu standart numunlerden elde edilen veriler yardımıyla çizilen kalibrasyon doğrusu Şekil 3.1’de verilmiştir.



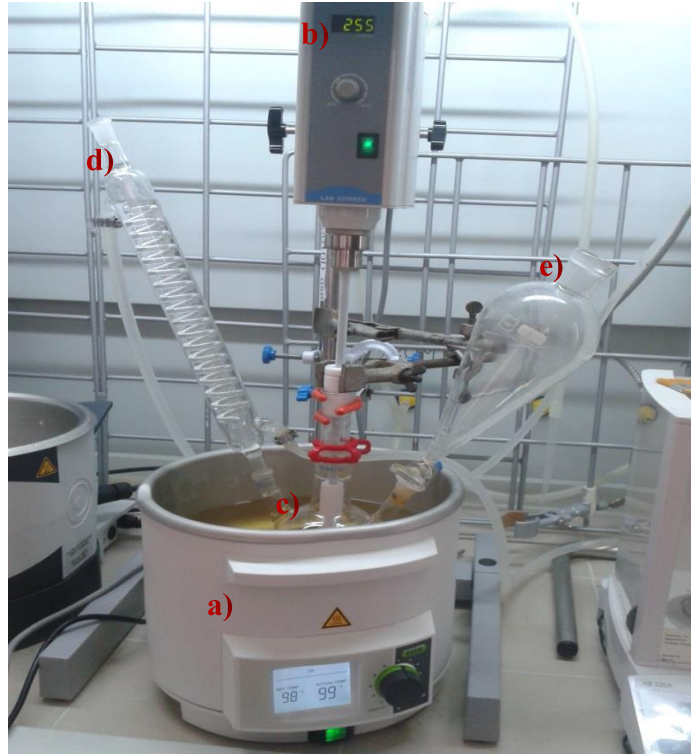
Şekil 3.1. Standart numunelerin kalibrasyon doğrusu

3.3. Deneysel Sistemin Kurulması

Deneysel çalışmalar kapsamında gerekli olan kimyasal madde ve cihazların temin edilmesinin ardından deney düzeneği çeker ocak içerisine kurulmuştur. Kullanılan deney düzeneği Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

Yağ Banyosu; polimerizasyon işleminin gerçekleşebilmesi için gerekli olan tepkime sıcaklığını sağlamaktadır. Maksimum kapasitesi 4 L olan ve 20-180 °C sıcaklık aralığında çalışabilen yağ banyosu aynı zamanda su banyosu olarak da kullanılabilme özelliğine sahiptir.

Mekanik Karıştırıcı Sistemi; motordan ve teflon karıştırıcıdan oluşmaktadır. 50-1000 rpm karıştırma hızları arasında kullanılabilen bu karıştırıcı sistem, polimerleşme sırasında homojen bir ortam oluşturma amacıyla kullanılmaktadır.



Şekil 3.2. Deney düzeneği
(a:yağ banyosu, b:mekanik karıştırıcı sistemi, c:cam reaktör, d:kondenser, e:ayırma hunisi)

Cam Reaktör; polimerizasyon işleminin gerçekleştiği üç boyunlu reaktör 550 °C sıcaklığa kadar dayanabilmektedir.

Kondenser; polimerizasyon sırasında buharlaşan çözücünün ısını suya verdikten sonra tekrar sıvı hale geçtiği bölümdür.

Ayırma Hunisi; normal koşullarda ayırma işlemlerinde kullanılan ayırma hunisi, bu sistemde kimyasal çözeltilerin cam reaktöre kolaylıkla beslenebilmesi için kullanılmaktadır.

3.4. Poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilen]'nin Sentezlenmesi

Gilch polimerizasyon yöntemi ile yarı iletken Poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilen] polimerinin sentezlenmesi işlemine geçilmiştir. Sentezleme sırasında polimerizasyon sıcaklığı (98 °C, 80 °C, 60 °C, 40 °C ve 25 °C) ve çözücü cinsi (1,4-dioksan ve THF) değiştirilmiştir. Her bir çalışmadaki MDMO-PPV polimerinin Gilch polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmesi prosüdüğü aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır:

* 500 mL'lik üç boyunlu cam reaktör ve diğer cam malzemeler etüvde kurutulup, sentezleme işlemini gerçekleştirilmesinde kullanılan tüm malzemeler (cam reaktör, mekanik karıştırıcı, reflaks kondensör, termometre ve ayırma hunisi) azot gazı kullanılarak içerdikleri oksijen uzaklaştırılmıştır.

* Reaktöre 82 mL çözücü (1,4-dioksan, THF) ilave edilip, çözücü 15 dakika boyunca azot gazı ile yıkanmıştır. Böylelikle polimerizasyon işlemi azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir.

* Reaktör yağ banyosu yardımıyla ısıtılan polimerizasyon sıcaklığına (98 °C, 80 °C, 60 °C, 40 °C ya da 25 °C) ayarlanmıştır.

* 0,5 gram 2,5-bis(klorometil)-1-(3,7-dimetiloktiloksi)-4-metoksibenzen monomeri 0,5 mL çözücü ile durulandıktan sonra reaktöre ilave edilmiştir.

* 0,405 gram potasyum tert bütoksit 3,75 mL çözücü içerisinde çözülüp, başlatıcı olarak reaktöre 5 dk boyunca damla damla ilave edilmiştir. Bu ekleme sırasında renksiz olan çözeltinin rengi sarı/turuncu rengine dönmüştür. Bu hali Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. Ayrıca çözeltinin viskozitesinde ani bir artış gözlenmiştir.



Şekil 3.3. Polimerizyon işleminin ilk aşamasındaki renk değişimi

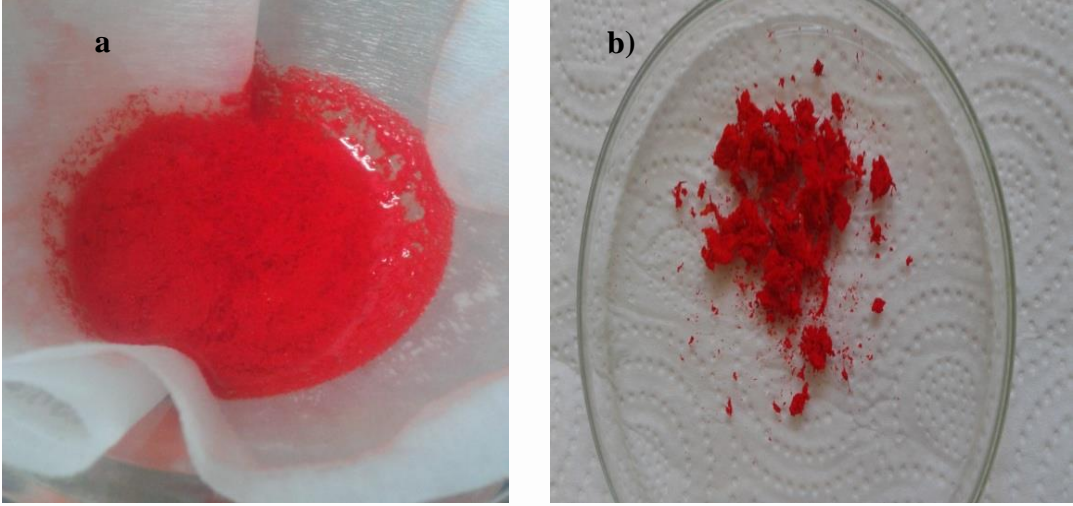
* Ekleme tamamlandıktan sonra karışım 5 dk daha karıştırılmıştır.

* 0,31 gram potasyum tert bütoksit 2,75 mL çözücü içerisinde çözülüp, reaktöre 1 dk boyunca damla damla ilave edilmiştir. 1,4-dioksan çözücüsü için çözelti 2 saat, THF çözücüsü için çözelti 24 saat boyunca uygulan polimerizasyon sıcaklığında karıştırılmıştır.

* Daha sonra reaktör oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

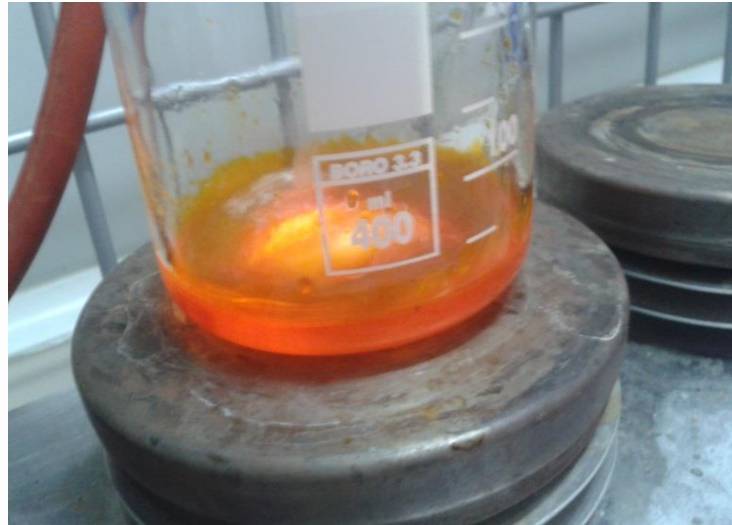
* Bir sonraki aşamada oluşan çözelti, iyi bir şekilde karıştırılan 90 mL su içerisine boşaltılıp, 10 dakika karıştırılmıştır.

* 7,5 mL metanol çözeltiye eklendikten sonra polimer çökelmiştir. Çökelen polimer süzülüp filtre edildikten sonra, 7,5 mL metanol ile yıkanıp (Şekil 3.4.a), düşük basınçta oda sıcaklığında vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu işlem sonucunda elde edilen kırmızı fiber halindeki ham polimerin ilk tartımları yapılmıştır (Şekil 3.4.b).



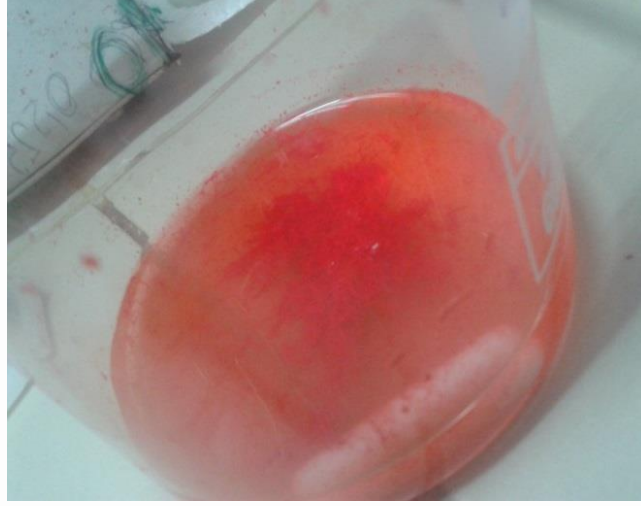
Şekil 3.4. (a) Metanol ile yıkanan polimer, (b) Kırmızı fiber halindeki polimer

* Daha sonra elde edilen ham polimer ısıtıcı manyetik karıştırıcı yardımıyla 60 °C'de 40 ml THF içerisinde çözülerek saflaştırılmıştır (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. THF içerisinde saflaştırılan MDMO-PPV

* Oluşan çözelti 40 °C'ye soğutulup 45 ml metanol çözeltiye damla damla ilave edilerek polimerin çökmesi sağlanmıştır (Şekil 3.6.) ve ardından filtre edilerek süzölmüştür.



Şekil 3.6. MDMO-PPV'nin çözülden ayrılması

* Polimer 7,5 mL metanol ile yıkandıktan sonra düşük basınçta oda sıcaklığında kurutulmuştur.

* Yukarıdaki saflaştırma prosedürü 35 mL THF ve 35 mL metanol kullanılarak bir kez daha tekrar edilmiştir.

* Koyu turuncu-kırmızı fiber halinde elde edilen MDMO-PPV'nin son tartımları yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Polimerizasyon Sıcaklığının ve Çözücünün MDMO-PPV Üretim Verimine Etkisi

Polimerizasyon sıcaklığının değiştirilmesiyle sentezlenen MDMO-PPV numunelerinin tartımları alınıp, verim değerleri Eşitlik 4.1.'e göre hesaplanmıştır. Sıcaklığın üretim verimi üzerine etkisinin araştırılmasının ardından çözücü değiştirilip aynı işlemler bu çözücü için de uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

$$\frac{m_1(g)}{m_2(g)} \times 100 = \% \text{ Verim} \quad (4.1)$$

Burada; m_1 polimerin miktarı (g), m_2 ise monomerin miktarını (g) ifade etmektedir.

Çizelge 4.1. MDMO-PPV üretim verimi

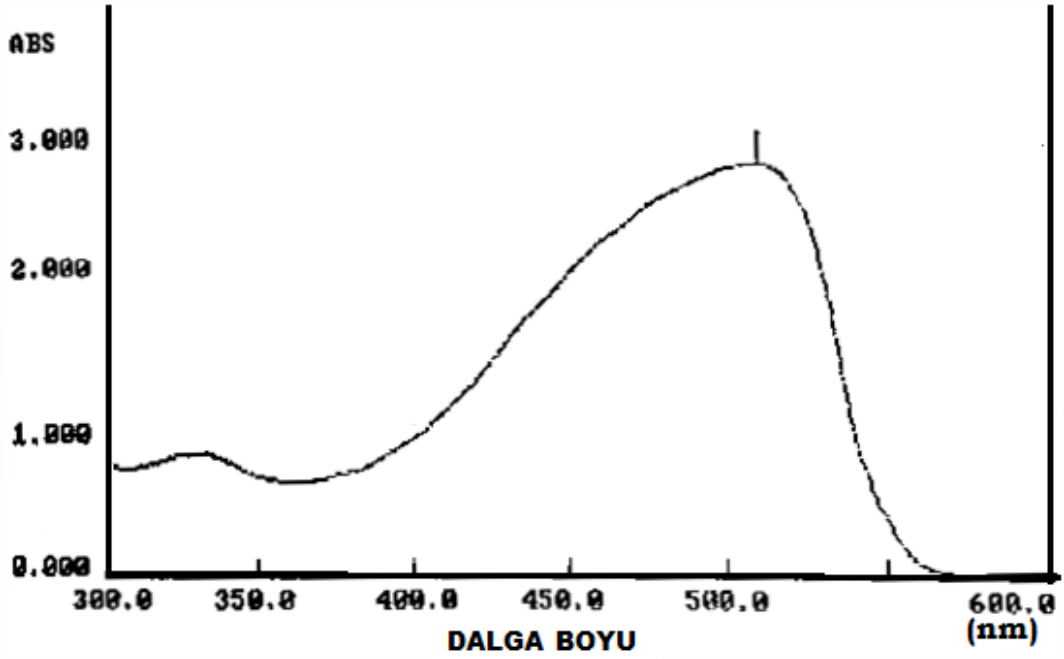
	Sıcaklık (°C)	Çözücü cinsi	Monomer (g)	Polimer (g)	% Verim
PPV ¹	98	1,4-dioksan	0,509	0,169	33,2
PPV ²	80	1,4-dioksan	0,690	0,216	31,3
PPV ³	60	1,4-dioksan	0,500	0,165	33,0
PPV ⁴	40	1,4-dioksan	0,620	0,198	31,9
PPV ⁵	60	THF	0,500	0,159	31,8
PPV ⁶	40	THF	0,520	0,162	31,2
PPV ⁷	25	THF	0,530	0,172	32,5

Çizelge 4.1.'deki sonuçlara göre; 1,4-dioksan ve THF çözücüleri ile yapılan sentezleme işleminde polimerizasyon sıcaklığının elde edilen polimer verimini çok fazla etkilemediği görülmüştür. 1,4-dioksan çözücüsü için maksimum verim 98 °C'de %33,2, THF çözücüsü için ise maksimum verim 25 °C 'de % 32,5 olarak bulunmuştur.

4.2. Karakterizasyon Sonuçları

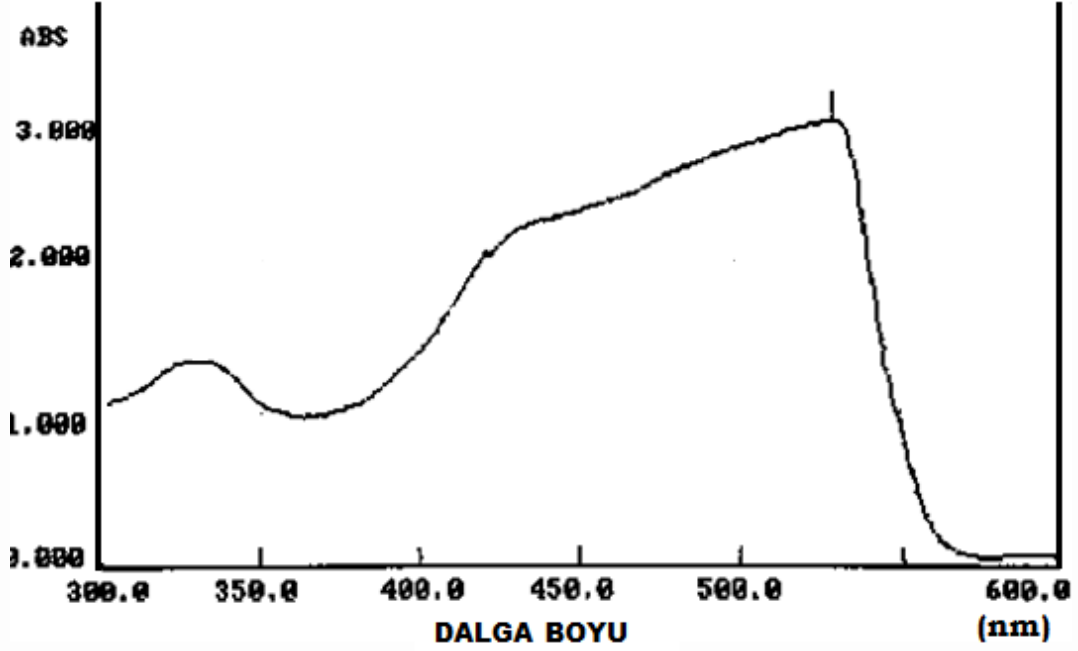
4.2.1. UV-Vis spektrofotometre analiz sonuçları

THF içerisinde çözülerek homojen olarak hazırlanan 2 farklı MDMO-PPV çözeltilisinin UV-Vis spektrofotometresinde elde edilen absorptans spektrumları Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verilmiştir. İlk yapılan analiz için kullanılan MDMO-PPV 1,4-dioksan çözücüsü ile sentezlenmiş olup diğer polimer ise THF çözücüsü kullanılarak sentezlenmiştir.



Şekil 4.1. PPV¹'in UV-Vis absorptans spektrumu

98°C'de 1,4-dioksan çözücüsü kullanılarak Gilch polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen MDMO-PPV polimerinin $\lambda_{max} = 511$ nm olarak bulunmuştur. PPV yapısı gereği sarı renkli bir polimerdir. Bu yapıya alkoksi yan grubunun eklenmesi ile polimerin rengi yapıdaki alkoksi miktarı ile orantılı şekilde kırmızı rene doğru kaymaktadır. Elde edilen sonuca göre polimerin yapısında alkoksi yan grubunun olduğu açıkça bellidir ve bu yüzden polimerin rengi koyu turuncu - kırmızıdır.

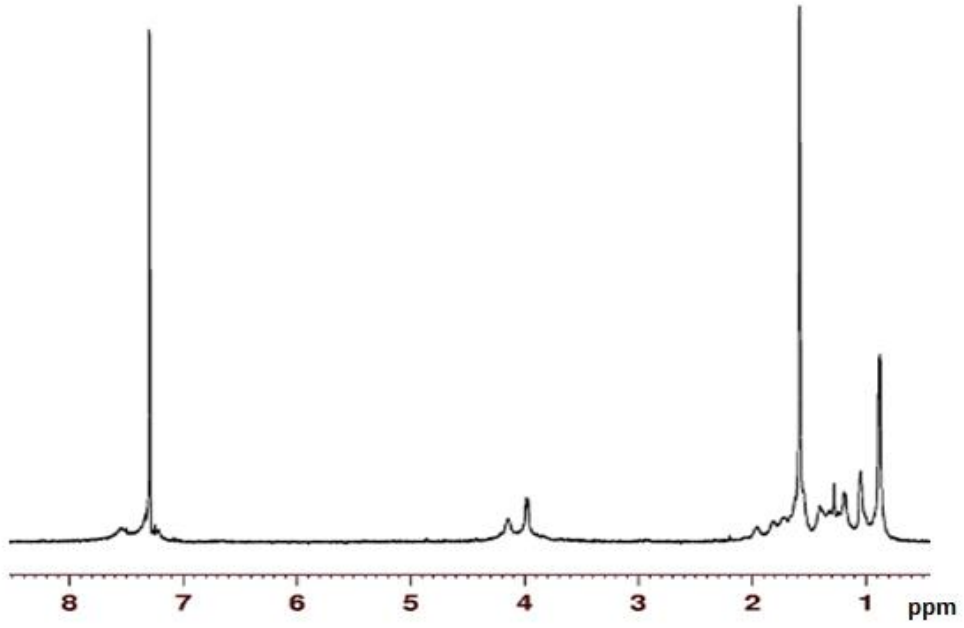


Şekil 4.2. PPV⁷'nin UV-Vis absorbans spektrumu

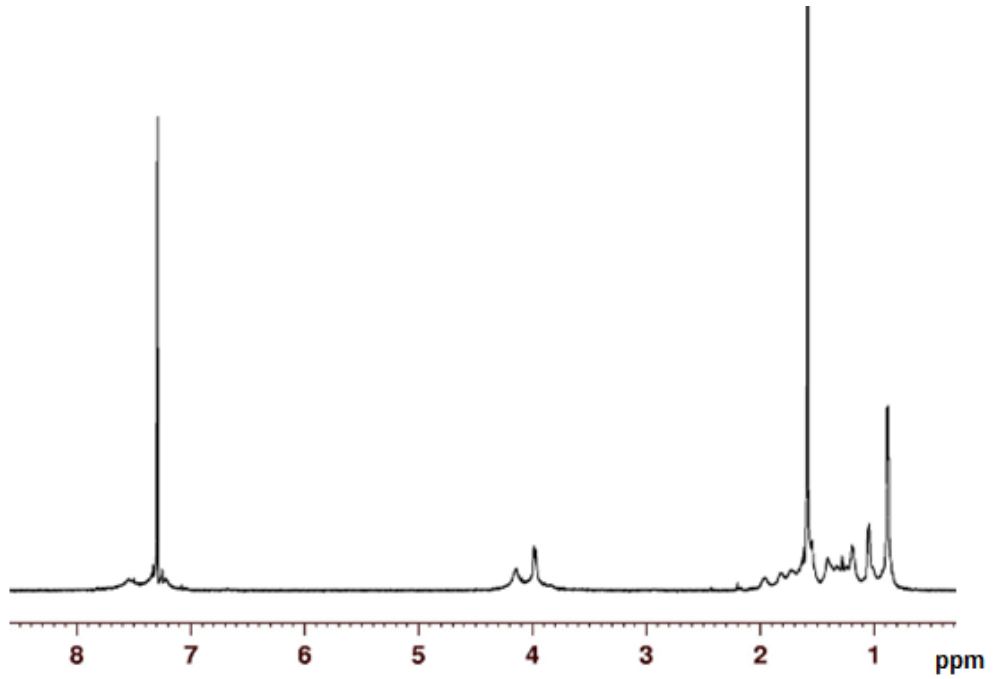
25°C'de THF çözücüsü kullanılarak Gilch polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen MDMO-PPV polimerinin $\lambda_{\max} = 531$ nm olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuca göre polimer yapısında alkoksi grubunun yüksek yoğunluğu dikkat çekmektedir. Çünkü bulunan maksimum dalga boyu, koyu kırmızı renge karşılık gelmektedir.

4.2.2. ¹H-NMR analiz sonuçları

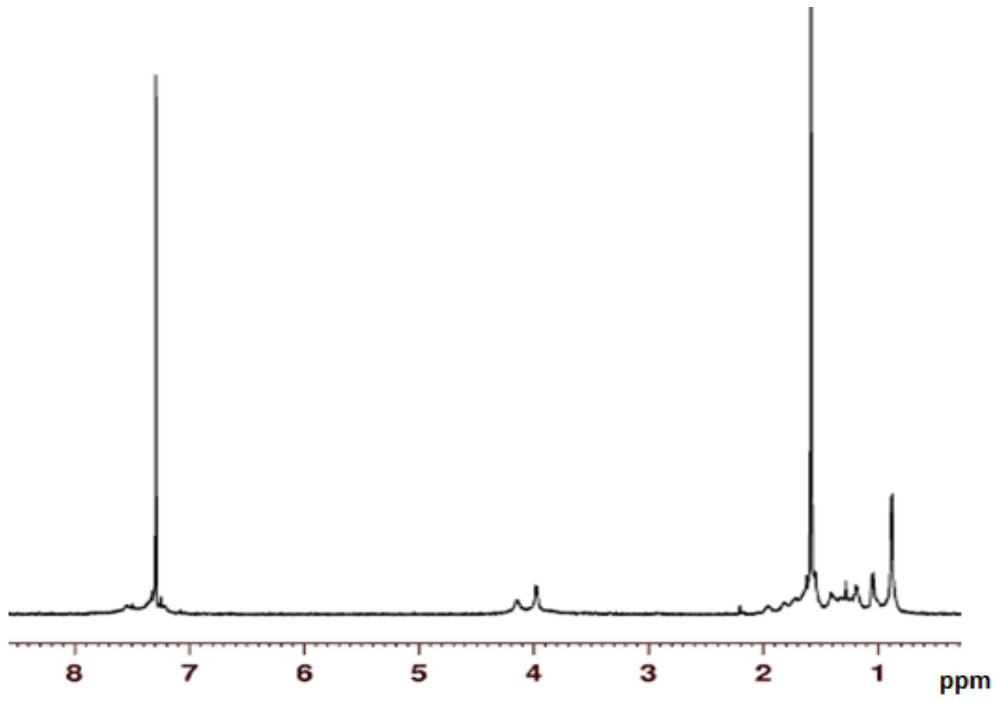
98 °C, 80 °C, 60 °C ve 40 °C sıcaklığında 1,4-dioksan çözücüsü kullanılarak üretilen MDMO-PPV numunelerinin ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.3.-Şekil 4.6.'da verilmiştir.



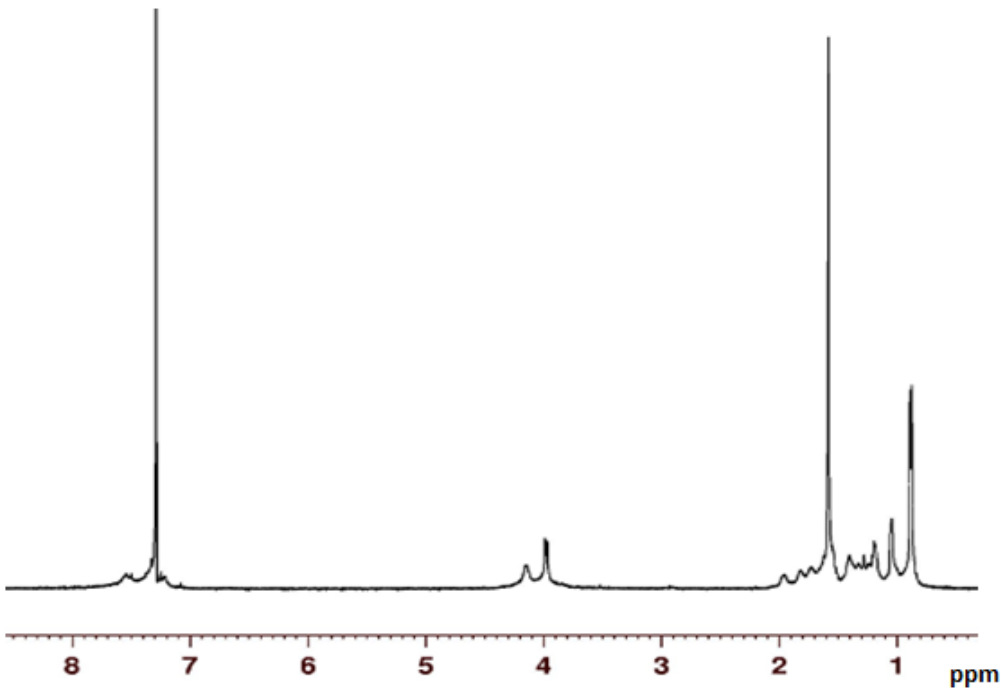
Şekil 4.3. PPV¹'in H-NMR spektrumu



Şekil 4.4. PPV²'nin H-NMR spektrumu



Şekil 4.5. PPV³'ün H-NMR spektrumu



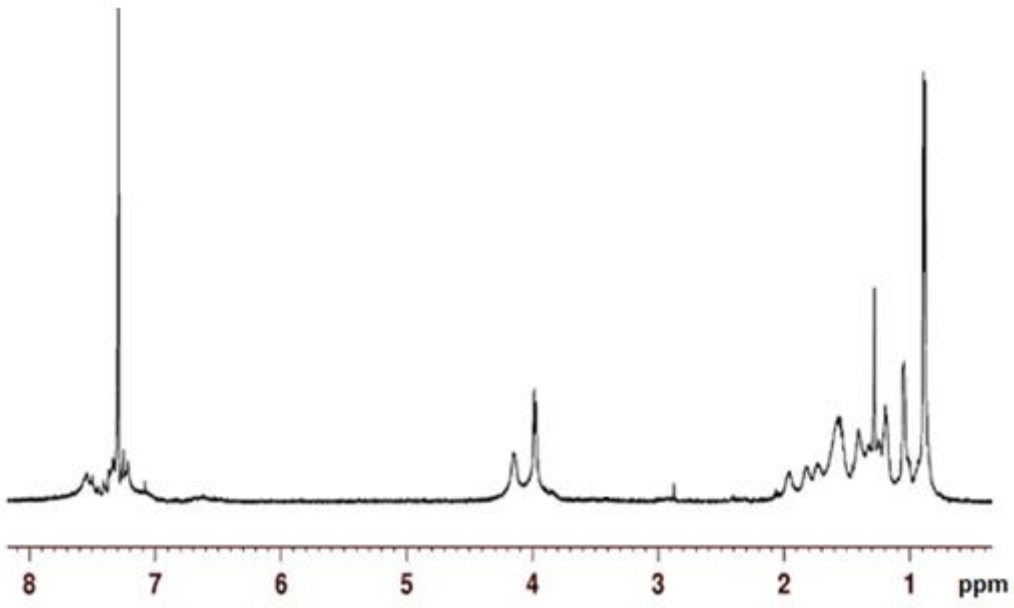
Şekil 4.6. PPV⁴'ün H-NMR spektrumu

Elde edilen sonuçlara göre Şekil 4.3., Şekil 4.4., Şekil 4.5., ve Şekil 4.6. için genel bir açıklama yapacak olursak: 0,7-2,2 ppm ve 4 ppm'deki pikler polimerin yapısında bulunan alkoksi zincirlerini temsil etmektedir. 7-7,2 ppm arasındaki daha küçük sinyallerin varlığı farklı yapısal elementlere karşılık gelmektedir. Bu pikler fenilen bağlarına aittir. 7,5 ppm'deki sinyal ise vinilik bağları temsil etmektedir. $CDCl_3$ sinyali ise 7.28 ppm'de tespit edilmiştir. Ayrıca sentezlenen polimerlerin yapısında cis çift bağ ve dallanmış yapı gibi safsızlıklara rastlanılmamıştır.

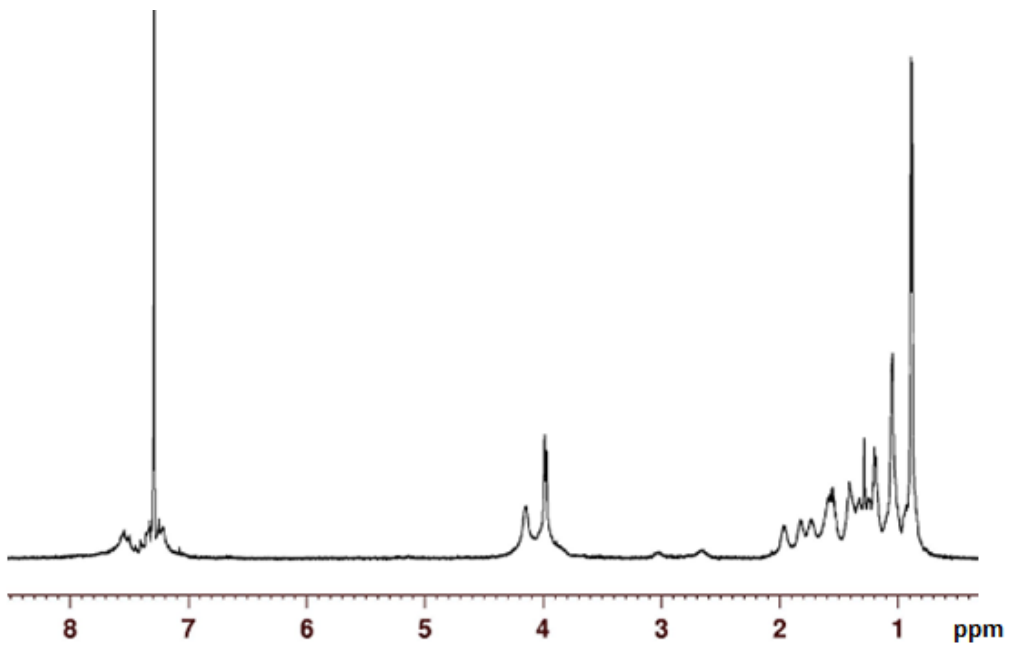
Gilch polimerizasyon yöntemiyle üretilen PPV'lerin H-NMR spektrumlarında 2,9 ppm'de genellikle tolane bisbenzil (TBB) safsızlığı ile karşılaşılmasına rağmen bizim yaptığımız çalışmalarda bu safsızlık ile karşılaşılmamıştır. Bunun sebebi kullanılan monomerin yüksek saflığı ve üretilen polimere uygulanan birden çok saflaştırma işlemi olabileceği düşünülmektedir.

Sadece Şekil 4.1.'de tespit edilen 4,8 ppm'deki bulunan küçük sinyal kloro metil bileşeni olup, monomerin yapısında bulunan HCl'in %100 uzaklaştırılmadığının bir göstergesidir.

60 °C, 40 °C ve 25 °C sıcaklığında THF çözücüsü kullanılarak üretilen MDMO-PPV numunelerinin H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7., Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.

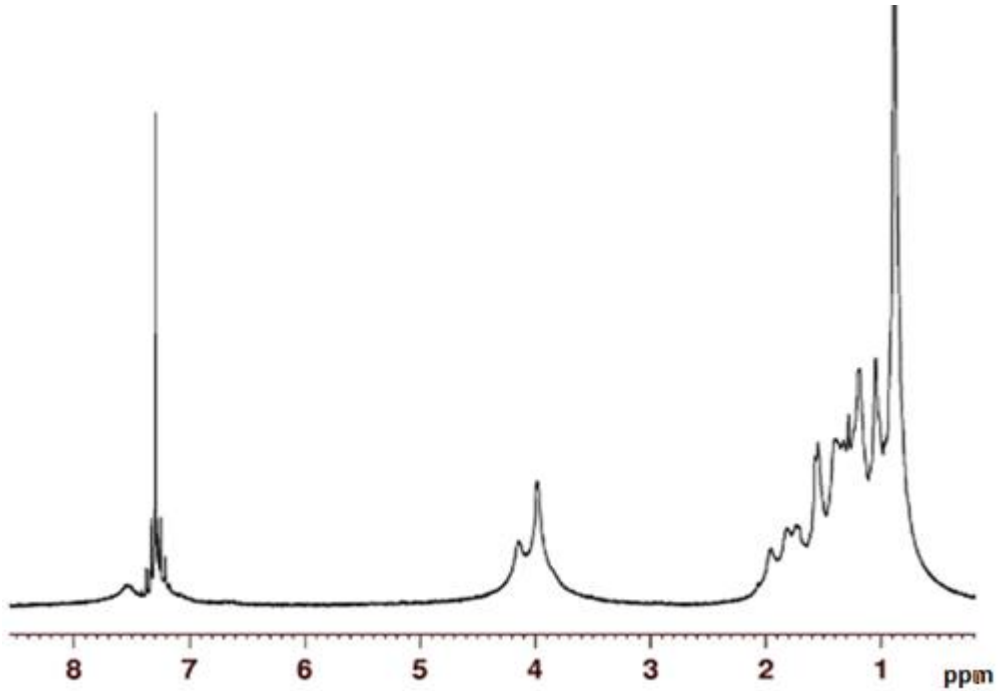


Şekil

Şekil 4.7. PPV⁵'in H-NMR spektrumu

Şekil

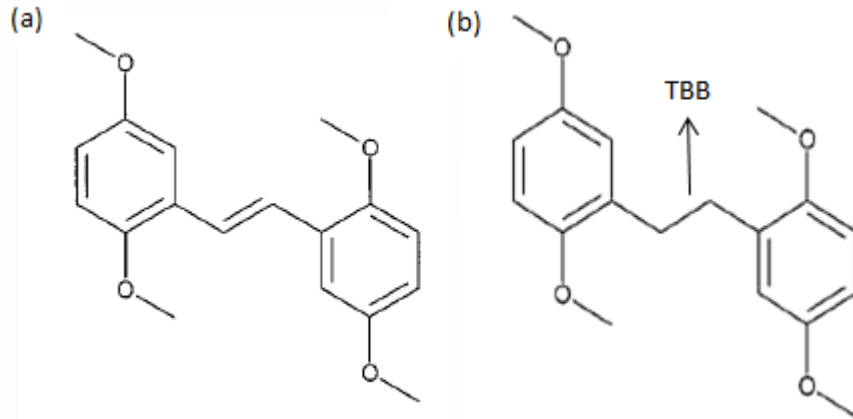
Şekil 4.8. PPV⁶'nın H-NMR spektrumu



Şekil 4.9. PPV⁷'nin H-NMR spektrumu

Elde edilen sonuçlara göre Şekil 4.7., Şekil 4.8., ve Şekil 4.9., için genel bir açıklama yapacak olursak: 0,7-2,2 ppm arasındaki ve 4 ppm'deki pikler polimerin yapısında bulunan alkoksi zincirlerini temsil etmektedir. 7-7,2 ppm arasındaki daha küçük sinyallerin varlığı farklı yapısal elementlere karşılık gelmektedir. Bu pikler fenilen bağlarına aittir. 7,5 ppm'deki sinyal ise vinilik bağları temsil etmektedir. CDCl₃ sinyali ise 7.28 ppm'de tespit edilmiştir. Ayrıca sentezlenen polimerlerin yapısında safsızlık olarak bilinen cis çift bağ, kloro metil ve dallanmış yapılarla rastlanılmamıştır.

25 °C'de THF çözücüsü ile sentezlenen MDMO-PPV'nin Şekil 4.7'de görüldüğü üzere 2,9 ppm'de TBB safsızlığına rastlanılmamıştır. Fakat 40 °C ve 60 °C'de THF ile sentezlenen MDMO-PPV'lerde TBB safsızlıkları görülmüştür. Şekil 4.8.'de görüldüğü üzere TBB safsızlığı 2,7 ppm ve 3 ppm'de olmak üzere ikiye (Şekil 4.10.) ayrılmıştır. Şekil 4.9.'da ise TBB safsızlığı 2,9 ppm'de görülmüştür. Bu, polimerin ana zinciri üzerinde alifatik ve konjuge olmayan yapıların olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. a) Konjuge PPV, b) TBB içeren konjuge olmayan PPV

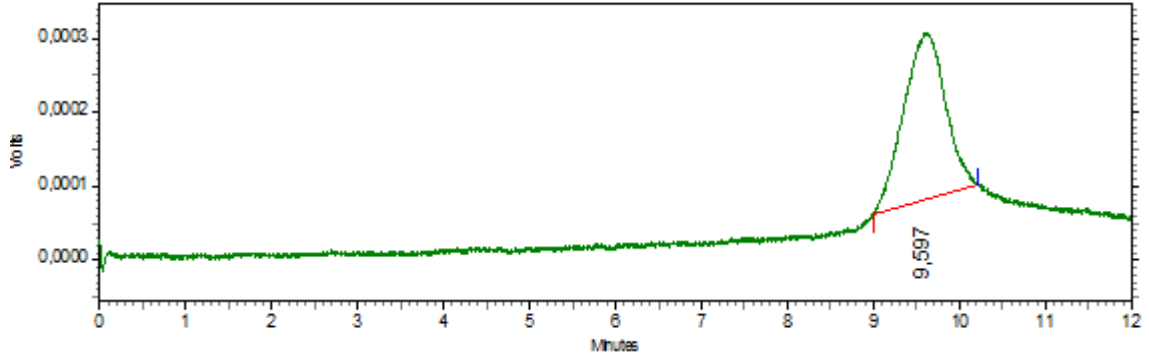
4.2.3. GPC analiz sonuçları

Sentezlenen polimerlerin GPC analizleri yapılmıştır ve her bir polimer için GPC pikleri elde edilmiştir. Oluşan pikler eşit parçalar halinde bölünerek alıkonma zamanları ve bu zamana karşılık gelen pik yüksekliği (h) okunmuştur. Alıkonma zamanlarından yararlanılarak elde edilen kalibrasyon denklemi yardımı ile M_p değerleri hesaplanmıştır. M_w , M_n ve PID değerlerinin hesaplanabilmesi için h/M_p ve $h \cdot M_p$ değerleri hesaplanmıştır. M_w değerleri Eşitlik 4.1, M_n değerleri Eşitlik 4.2 ve PID değerleri ise Eşitlik 4.3'e göre hesaplanmıştır. PPV⁵ için örnek bir hesaplama yapılmıştır ve elde edilen GPC sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ayrıca oluşan PPV⁵'in GPC piki Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

$$M_w = \frac{\sum(h \times M_p)}{\sum h} \quad (4.1)$$

$$M_n = \frac{\sum h}{\sum \left(\frac{h}{M_p}\right)} \quad (4.2)$$

$$PID = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.3)$$



Şekil 4.11. PPV⁵'in GPC analizi sonucu oluşan piki

Çizelge 4.2. PPV⁵'in GPC analiz sonuç ve hesaplamaları

Alıkonma süresi (dk)	h	Mp	h/Mp	h*Mp
9	2	78813	0,00003	157627
9,2	56	67409	0,00083	3774922
9,4	158	57655	0,00274	9109553
9,6	226	49312	0,00458	11144701
9,8	149	42177	0,00353	6284435
10	46	36074	0,00128	1659426
10,2	4	30854	0,00013	123418
	∑h = 641		∑(h/Mp) = 0,01312	∑(h*Mp) = 32254084

$$M_w = \frac{\sum(h \times Mp)}{\sum h} = \frac{32254084}{641} = 50318$$

$$M_n = \frac{\sum h}{\sum \left(\frac{h}{Mp}\right)} = \frac{641}{0,01312} = 48868$$

$$PID = \frac{M_w}{M_n} = \frac{50318}{48868} = 1,03$$

Sentezlenen MDMO-PPV'lerin M_w değerleri 50000-82000 arasında, M_n değerleri 49000-76000 arasında, PID değerleri ise 1,03-1,08 arasında bulunmuştur.

Elde edilen GPC sonuçlarına göre Gilch polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerin yüksek molekül ağırlığına sahip oldukları gözlenmiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip bu polimerler düşük molekül ağırlığına sahip (5000-20000) polimerlere göre PLED uygulamalarında daha gelişmiş elektro optik özellik (düşük voltajda çalışma, parlaklık verimliliği) sergilemektedirler (Becker et al., 2001). M_w değeri arttıkça polimer bağları arasındaki kuvvet artarken organik çözücülerde çözünürlüğü azalmaktadır. Bu doğrultuda PPV⁷ dışındaki diğer polimerler oda sıcaklığında THF içerisinde çözünürken, PPV⁷'nin tamamen çözünmesi için çözücü sıcaklığının ve karıştırma hızının artırılması gerekmiştir. Elde edilen düşük PID değerlerine göre polimerin moleküler dağılımının üniform olduğu tespit edilmiştir. PPV⁵ için elde edilen GPC hesaplamaları diğer polimerler için de uygulanmıştır ve her birinin M_w , M_n ve PID değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen polimerlerin M_w , M_n ve PID değerleri

	M_w	M_n	PID
PPV ¹	53510	51666	1,04
PPV ²	62777	58939	1,07
PPV ³	55263	53292	1,04
PPV ⁴	58671	55364	1,06
PPV ⁵	50318	48868	1,03
PPV ⁶	56466	53750	1,05
PPV ⁷	82225	75840	1,08

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Gilch polimerizasyon yöntemi ile MDMO-PPV polimeri sentezlenmiştir. Polimerizasyon işlemi üzerine etkili olabileceğini düşündüğümüz sıcaklık ve çözücü cinsi parametreleri araştırılmıştır. Bu parametre etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için UV-Vis, ¹H-NMR ve GPC analizleri yapılmıştır ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1,4-dioksan ve THF çözücüleri ile yapılan sentezleme işleminde polimerizasyon sıcaklığının elde edilen polimer verimini çok fazla etkilemediği görülmüştür. 1,4-dioksan çözücüsü için maksimum verim 98 °C’de %33,2, THF çözücüsü için ise maksimum verim 25 °C ‘de %32,5 olarak bulunmuştur. Ancak 1,4-dioksan ile yapılan sentezleme işlemi 2 saat sürerken, THF ile yapılan işlem ise 24 saat sürmektedir. Enerji kaybının önlenmesi ve zamanın iyi değerlendirilmesi açısından çözücü olarak 1,4-dioksanın kullanılması daha uygundur.
- Sentezlenen polimerlerin absorban spektrumlarının bulunması amacıyla UV-Vis analizi yapılmıştır. Buna göre MDMO-PPV polimerlerinin absorban değerleri 510 ± 20 nm olarak bulunmuştur ve en çok yeşil ışığı absorpladığı tespit edilmiştir. Yeşil ışığı maksimum absorplayan renk ise kırmızı renktir.
- Polimer yapısını ve safsızlıkları araştırmak için H-NMR analizi yapılmıştır. 1,4-dioksan çözücüsü ile sentezlenen MDMO-PPV’lerin yapısında H-NMR analizi ile TBB safsızlığı tespit edilemezken, C-NMR analizi ile bu safsızlıkları görmek mümkün olabilir. Buna karşın THF ile 40 ve 60 °C’de sentezlenen MDMO-PPV’lerin yapısındaki TBB safsızlığı H-NMR analizinde dahi tespit edilmiştir. Bu safsızlığın polimerin konjuge yapısını bozduğu bilinmektedir.

- Sentezlenen MDMO-PPV'lerin yüksek molekül ağırlığına sahip oldukları bulunmuştur. Polimerlerin M_w değerleri 50000-82000 arasında, M_n değerleri 49000-76000 arasında, PID değerleri ise 1,03-1,08 arasında hesaplanmıştır. Düşük PID değerlerine göre ise, polimerlerin moleküler dağılımının üniform olduğu, yani polimer zincirlerinin aynı boyutta olduğu anlaşılmıştır.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda elde edilen polimerlerden diğer mühendislik dallarının yardımı ile PLED cihazlarının üretimi gerçekleştirilebilir. Kırmızı ışık yayan MDMO-PPV'nin dışında yeşil ve mavi ışık yayan PPV türevlerinin üretilmesi mümkündür. Kırmızı, yeşil ve mavi renk saçan bu polimerlerin birleştirilmesi ile PLED cihazlarda diğer ara renkler de elde edilebilir. Bunun dışında MDMO-PPV'nin fotovoltaj cihazlarda kullanımını gün geçtikçe artmaktadır.

Gilch polimerizasyon yöntemiyle PPV türevlerinin endüstriyel ölçekte üretimi için monomer sentezi, reaksiyon kontrolü, polimerin saflık oranı ve yeniden sentezlenebilirlik gibi temel sorunların aşılması gerekmektedir. Polimer reaksiyonunun kontrolü, yeniden sentezlenebilirlik ve kalitesinde tutarlılık sağlayabilmek için bilgisayar kontrollü sistemlerin kullanılması gerekmektedir. Sentezleme ve saflaştırma işlemlerinin birbirinden ayrılması ile daha yüksek saflıkta polimerler elde edilebilir.

5. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aguiar, M., Fugihara, M.C., Hümmelgen, I.A., Péres, L.O., Gruber, J.R.J. and Akcelrud, L., 2002 Interchain luminescence in poly(acetoxy-p-phenylene vinylene), *J. Luminescence* 96, 219-225 p.
- Ahn, T., Jang, M.S., Shim, H.K., Hwang, D.H. and Zyung, T., 1999, Blue Electroluminescent Polymers: Control of Conjugation Length by Kink Linkages and Substituents in the Poly(p-phenylenevinylene) Related Copolymers, *Macromolecules*, 32, 3279-3285 p.
- Akcelrud, L., 2003, Electroluminescent Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 875-962 p.
- Andersson, M.R., Yu, G. and Heeger, A.J., 1997, Photoluminescence and electroluminescence of films from soluble PPV-polymers, *Synth. Met.*, 85, 1275-1276 p.
- Andriessen, H., 2005, Layer configuration comprising an electron-blocking element, US Patent, No: 6977390, assigned to Agfa Gevaert (Mortsel, BE).
- Anuragodom, P., Wongchanapiboon, T., Randall Lee, T. and S. Phanichphant, 2006, Synthesis of Poly(9,9-dialkylfluorene-2,7-vinylene) (PFV) via Gilch Polymerization, *Chiang Mai J. Sci.*, 33(3), 301-308 p.
- Arnautov, S.A., Nechvolodova, E.M., Bakulin, A.A., Elizarov, S.G., Khodarev, A.N., Martyanov, D.S. and Paraschuk, D.Y., 2004, Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent evaporation, *Synth. Met.*, 147, 287-291 p.
- Aydın, Z., 2007, İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Babudri, F., Farinola, G.M., Giancane, S., Naso, F., Rella, R., Scarpa, A. and Valli, L., 2002, deposition and application in gas sensors of thin films of a bridged chain dialkoxy PPV derivative, *Mater. Sci. Eng., C*, 22(2), 445-448 p.
- Baigent, D.R., Hamer, P.J., Friend, R.H., Moratti, S.C. and Holmes, A.B., 1995, Polymer electroluminescence in the near infra-red, *Synth. Met.*, 71, 2175-2176 p.
- Becker, H., Spreitzer, H., Ibrom, K. and Kreuder W., 1999, New Insights into the Microstructure of GILCH-Polymerized PPVs, *Macromolecules* 32, 4925-4932 p.
- Becker, H., Spreitzer, H., Kreuder, W., Kluge, E., Vestweber, H., Schenk, H. and Treacher, K., 2001, Advances in polymers for PLEDs: from a polymerization mechanism to industrial manufacturing, *Synthetic Metals* 122, 105-110 p.
- Beerden, A., Vanderzande, D. and Gelan, J., 1992, The effect of anions on the solution behaviour of poly(xylyene tetrahydrothiophenium chloride) and on the elimination to poly(p-phenylene vinylene), *Synth. Metals* 52, 387-394 p.
- Bertho, S., Swinnen, A., Moons, W., Martens, T., Lutsen, L., Vanderzande, D., Manca, J., Senes, A. and Bonfiglio, A., 2007, Influence of thermal ageing on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells, *Sol. Energ. Matter. Sol. Cell*, 91(5), 385-389 p.
- Braun, D. and Heeger, A.J., 1991, Visible Light Emission From Semiconducting Polymer Diodes., *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1982-1984 p.
- Brabec, C.J., Sariciftci, N.S. and Hummelen, J.C., 2001, Plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 11(1), 15-26 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Friend, R. H. and Cymer, R. W., 1992, Chemical tuning of electroluminescent co-polymers to improve emission efficiency and allow patterning, *Nature* 356, 47–49 p.
- Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., MacKay, K., Friend, R.H., Burn, P.L. and Holmes, A.B., 1990, Light-emitting Diodes Based on Conjugated Polymers, *Nature*, 347, 539-541 p.
- Cao, Y., 2001, Electrically active polymer compositions and their use in efficient, low operating voltage, polymer light-emitting diodes with air-stable cathodes, US Patent, No: 6284435, assigned to Uniax Corp.
- Carter, J.C., Grizzi, I., Hecks, S.K., Lacey, D.J., Latham, S.G., May, P.G., Ruiz de los Panos, O., Pichler, K., Towns, C.R. and Wittmann, H.F., 1997, Operating stability of light-emitting polymer diodes based on poly(p-phenylene vinylene), *Appl. Phys. Lett.*, 71, 34-36 p.
- Conticello, V.P., Gin, D.L. and Grubbs, R.H., 1992, Ring-Opening Metathesis Polymerization of Substituted Bicyclo[2.2.2]octadienes: A New Precursor Route to Poly(p-phenylenevinylene), *J. Am. Chem. Soc.* 114, 9708-9710 p.
- Çolak, D.G., 2010, Synthesis And Characterization Of Reactive Intermediates And Macromolecules By Controlled Polymerization And Coupling Processes, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü.
- Dennler, G., Lungenschmied, C., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., Latreche, M., Czeremuszkin, G. and Wertheimer, M.R., 2006: A new encapsulation solution for flexible organic solar cells, *Thin Solid Films*, 511-512 p, 349-353 p.
- Ding, L., Lu, Z., Egbe, D.A.M. and Karasz, F.E., 2004, Structure Morphology Electroluminescence Relationship for Hybrid Conjugated Polymers, *Macromolecules*, 37, 10031-10035 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Doi, S., Kuwabara, M., Noguchi, T. and Ohnishi, T., 1993, Organic electroluminescent devices having poly(dialkoxy-p-phenylene vinylenes) as a light emitting material, *Synth. Met.*, 57, 4174-4179 p.
- Egbe, D.A.M., Bader, C., Klemm, E., Ding, L., Karasz, F.E., Grummt, U.W. and Birckner, E., 2003, Influence of the Conjugation Pattern on the Photophysical Properties of Alkoxy-Substituted PE/PV Hybrid Polymers, *Macromolecules*, 36, 9303-9312 p.
- Egbe, D.A.M., Bader, C., Nowotny, J., Gunther, W. and Klemm, E., 2003, Investigation of the Photophysical and Electrochemical Properties of Alkoxy-Substituted Arylene–Ethyne/Arylene–Vinylene Hybrid Polymers, *Macromolecules*, 36, 5459-5469 p.
- Egbe, D.A.M., Roll, C.P., Birckner, E., Grummt, U.W., Stockmann, R. and Klemm E., 2002, Side-chain effects in hybrid PPV/PPE polymers, *Macromolecules*, 35, 3825-3837 p.
- Ferraris, J.P. and Neef, C.J., 2002 Methods for the Synthesis and Polymerization of a,a'-Dihalo-p-xylenes, US Patent, US 6,426,399 B1.
- Francois, B., Izzillo, S. and Iratçabal, P., 1999, Substituted PPV block co-polymer from anionically prepared precursor, *Synth. Metals* 102, 1211–1212 p.
- Gedelian, C.A., Ten Eyck, G.A. and Lu, T.M., 2007, Onset of thermal degradation in poly (p-phenylene vinylene) films deposited by chemical vapor deposition, *Synth. Met.*, 157(1), 48-52 p.
- Gilch, H.G. and Wheelwright, W.L., 1966, Polymerization of a-halogenated p-xylenes with base, *J. Polym. Sci. Part A* 4, 1337-1349 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Greiner, A. and Heitz, W., 1988, New synthetic approach to poly(1,4-phenylenevinylene) and its derivatives by palladium catalyzed arylation of ethylene, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 9, 581-588 p.
- Gustafsson, G., Cao, Y., Tracey, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N. And Heeger, A.J., 1992, Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers, *Nature*, 357(6378), 477-479 p.
- Halliday, D.A., Burn, P.L., Bradley, D.D.C., Friend, R.H., Gelsen, O.M., Holmes, A.B., Kraft, A., Martens, J.H.F. and Pichler, K., 1993, Large changes in optical response through chemical pre-ordering of poly(p-phenylenevinylene), *Adv. Mater.* 5, 40-43 p.
- Hilberer, A., Brouwer, H.J., van der Scheer, B.J., Wildeman, J. and Hadziioannou, G., 1995, Synthesis and Characterization of a New Efficient Blue-Light-Emitting Copolymer, *Macromolecules* 28, 4525-4529 p.
- Hsieh, B.R. and Feld, W.R., 1993, A dehydrochlorination (DHCL) route to poly(2,3 - diphenyl-1,4-phenylene vinylene) (DP-PPV), *Polym. Preprints*, 34, 410-411 p.
- Hsieh, B.R., Yu, Y., VanLaeken, A.C. and Lee, H., 1997, General Methodology Toward Soluble Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives, *Macromolecules* 30, 8094-8095.
- Ito, T. and Shirakawa, H. 1974, Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science*, 12(1), 11-20 p.
- Iwatsuki, S., Kubo, M. and Kumeuchi, T., 1991, New method for preparation of poly(phenylenevinylene) film, *Chem. Lett.*, 1971-1974 p.
- Jin, J.I., Kim, J.H., Lee, Y.H., Lee, G.H. and Park, Y.W., 1993, Carbonization of poly(1,4-phenylene ethynylene), *Synth. Met.*, 57(1), 3742-3747 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Johansson, D. M., Srdanov, G., Yu, G., Theander, M., Inganäs, O. and Andersson, M., **2000**, *Macromolecules* 33, 2525 p.

Johansson, D.M., Theander, M., Srdanov, G., Yu, G., Inganäs, O. and Andersson M.R., 2001, Influence of Polymerization Temperature on Molecular Weight, Photoluminescence, and Electroluminescence for a Phenyl-Substituted Poly(pphenylenevinylenes), *Macromolecules* 34, 3716-3719 p.

Kim, K., Lee, S.-H., Yi, W., Kim, J., Choi, J.W., Park, Y. and Jin, J.-I., 2003, Efficient field emission from highly aligned, graphitic nanotubes embedded with gold nanoparticles, *Adv. Mater.*,15, 1618-1622 p.

Kim, S.T., Hwang, D.H., Li, X.C.; Grüner, J., Friend, R.H., Holmes, A.B. and Shim, H.K., 1996 *Adv Mater*, 8, 979 p.

Kim, S.T., Hwang, D.H., Li, X.C., Grüner, J., Friend, R.H., Holmes, A.B. and Shim, H.K., 1996, Efficient Green Electroluminescent Diodes Based on Poly(2-dimethyloctylsilyl-1,4-phenylenevinylene), *Adv. Mater.*, 8. 979-982 p.

Kim, T.H., Park, J.H., Park, O.O., Yu, J.W., Kim, J.K. and Kim, Y.C., 2006, Effect of hole transporting layer doped with organic salts on performance of polymer electroluminescent devices, *Curr. Appl. Phys.*, 6(4), 616-619 p.

Kraft, A., Grimsdale, A.C. and Holmes, A.W., 1998, Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 402-428 p.

Kraft, A., Grimsdale, A.C. and Holmes, A.B., 2000, Electroluminescent Conjugated Polymers - Seeing Polymers in a New Light, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 37, 403-428 p.

Lenz, R.W. and Handlovitis, C.E., 1960, Thermally Stable Hydrocarbon Polymers: Polyterephthalylidenes, *J. Org. Chem.* 25, 813 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Liao, J. and Wang, Q., 2004, Ruthenium-Catalyzed Knoevenagel Condensation: A New Route toward Cyano-Substituted Poly(pphenylenevinylene)s, *Macromolecules* 37, 7061-7063 p.
- Lutsen, L., Adriaensens, P., Becker, H., Van Breemen, A.J., Vanderzande, D. and Gelan, J., 1999, New Synthesis of a Soluble High Molecular Weight Poly(arylene vinylene): Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-phenylene vinylene]: Polymerization and Device Properties, *Macromolecules* 32, 6517-6525 p.
- McDonald, R.N. and Campbell, T.W., 1960, The Wittig Reaction as a Polymerization Method, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4669-4671 p.
- Miao, Y.J. and Bazan, G.C., 1994, Paracyclophene route to poly(pphenylene vinylene), *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 9379-9380 p.
- Mo Y., Huang J., Jiang J., Deng X., Niu Y. and Cao Y., 2002, Influence Of Traces Of Water On The Synthesis And Electroluminescence Properties Of Poly(2-Methoxy, 5-(2'Ethyhexyloxy)-1,4-Phenylene Vinylene), *Chinese Journal of Polymer Science* Vol.20, No. 5, 461-465 p.
- Mülher, R., Cravino, A., Williams, J., Stelzer, F., Jakopic, G. and Leising, G., 2001, Poly(2-hexyl-9,10-anthrylene vinylene)-A new class of soluble poly(anthrylene vinylene)s, *Synth. Met.*, 119, 193-194 p.
- Müllen, K. and Scherf, U., 2006, *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Neef, C.J. and Ferraris, J.P., 2000, MEH-PPV: Improved Synthetic Procedure and Molecular Weight Control, *Macromolecules* 33, 2311-2314 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Nguyen, T.P., 2006, Defect analysis in organic semiconductors, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 9(1-3), 198-203 p.
- Ohnishi, T., Murase, I., Noguchi, T. and Hirooka, M., 1986, Highly conductive graphite film prepared from pyrolysis of poly (p-phenylene vinylene), *Synth. Met.*, 14(3), 207-213 p.
- Onoda, M., Ohmori, Y., Kawai, T. and Yoshino, K., 1995, Visible-light electroluminescent diodes using poly(arylene vinylene), *Synth. Met.*, 71, 2181-2182 p.
- Padmanaban, G. and Ramakrishnan, S., 2000, Conjugation Length Control in Soluble Poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV): Synthesis, Optical Properties, and Energy Transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2244-2251 p.
- Peres, L.O. and Gruber, J., 2007, The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses, *Mater. Sci. Eng., C*, 27(1), 67-69 p.
- Pistor, P., Chu, V., Prazeres, D.M.F. and Conde, J.P., 2007, pH sensitive photoconductor based on poly(p-phenylene vinylene), *Sens. Actuators, B*, 123(1), 153-157 p.
- Qu, G., Jiang, F., Zhang, S. and Usuda, S., 2007, A novel poly (p-phenylene vinylene)-b-poly(methyl methacrylate) rod-coil diblock copolymer, *Mater. Lett.*, 61(16), 3421-3424 p.
- Remmers, M., Neher, D., Grüner, J., Friend, R.H., Gelinck, G.H., Warman, J.M., Quattrocchi, C., dos Santos, D.A. and Bredas, J.L., 1996, The Optical, Electronic, and Electroluminescent Properties of Novel Poly(p-phenylene)-Related Polymers, *Macromolecules*, 29, 7432-7445 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Salafsky, J., 2005, Solid-state device, US Patent, No: 7115434, assigned to The Trustees of Columbia University in the city of New York.

Scotheim T., Petersson L.G., Inganas O. and Lundström I., 1982, Photoelectrochemical behaviour of n. si electrodes protected with pt. Polypyrrole, J. Electrochem. So.: Electrochem. Sci. and Teach., 129-8, 1737-1741 p.

Shirakawa, H., Louis, E.M., Macdiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J., 1977, Synthesis of electrically Conducting organic polymers: Halogen derivates of polyacetylene, (CH₂)_x. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 578-580 p.

Skotheim, T. A. et al., 1997, Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.; CRC Press: New York, 343-351 p.

Spreitzer, H., Becker, H., Kluge, E., Kreuder, W., Schenk, H., Demandt, R. and Schoo, H., **1998**, Soluble Phenyl Substituted PPVs - New Materials for Highly Efficient Polymer LEDs, *Adv. Mater.*, 10, 1340–1343 p.

Staring, E. G. J., Braun, D., Rikken, G. L. J. A., Demandt, R. J. C. E., Kessener, Y. A. R. R., Bauwmans, M. and Broer, D., 1994, Chemical vapour deposition of poly(1,4 -phenylenevinylene) films, *Synth. Metals* 67, 71-75 p.

Swatos, W.J. and Gordon III, B., 1990, Polymerization of 2,2-di-n-hexyloxy-a,a'-dichloro-p-xylene with potassium tert-butoxide: a novel route to poly(2,5-di-n-hexyloxy-p-phenylene vinylene), *Polym. Prepr.* 31, 505-506 p.

Şahmetlioğlu, E., Toppare, L. and Demir, İ., 2007, Metal İçerikli İletken Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu, TÜBİTAK Projesi, Niğde Üniversitesi.

Tan, S., Feng, X., and Zhao, B., 2008, Preparation and photoluminescence properties of electrospun nanofibers containing PMO-PPV and Eu(ODBM)₃ phen, *Materials Letters*, 62, 2419-2421 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Tessler N., Harroson, N.T., Friend, R.H., 1998, High peak brightness polymer light-emitting diodes, *Adv. Mater.* 10, 64-68 p.
- Vaeth, K. M. and Jenson, K.F., 1997, Chemical vapor deposition of poly(p-phenylene vinylene) based light emitting diodes with low turn on voltage, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2091-2093 p.
- Vaeth, K.M. and Jenson, K.F., 1999, Selective growth of poly(p-phenylene vinylene) prepared by chemical vapor deposition, *Adv. Mater.* 11, 814-820 p.
- Van Der Borcht, M., Vanderzande, D. and Gelan, J., 1998, Synthesis of high molecular weight poly(4,4'-bisphenylene vinylene) and poly(2,6-naphthalene vinylene) via a non-ionic precursor route, *Polymer*, 39, 4171-4174 p.
- Vestweber, H., Greiner, A., Lemmer, U., Mahrt, F.R., Richert, R., Heitz, W. and Bäessler, H., 1992, Progress towards processible materials for light-emitting devices using poly(p-phenylphenylenevinylene), *Adv. Mater.*, 4, 661-662 p.
- Wessling, R.A. and Zimmerman, R.G., 1968, Polyelectrolytes from bis sulfonium salts, U.S. Pat. No. 3401152.
- Wiesecke, J. and M. Rehahn, 2003, [2,2]Paracyclophanes with Defined Substitution Pattern Key Compounds for the Mechanistic Understanding of the Gilch Reaction to Poly(p-phenylenevinylene), *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 567-570 p.
- Zhang, W., Huang, Z., Yan, E., Wang, C., Xin, Y., Zhao, Q. and Tong, Y., 2007, Preparation of poly (p-phenylene vinylene) nanofibers by electrospinning, *Mater. Sci. Eng., A*, 443(1-2), 292-295 p.
- Zhang, W., Yan, E., Huang, Z., Wang, C., Xin, Y., Zhao, Q. and Tong, Y., 2007, Preparation and study of PPV/PVA nanofibers via electrospinning PPV precursor alcohol solution, *Eur. Polym. J.*, 43(3), 802-807 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Zhao, Q., Huang, Z., Wang, C., Zhao, Q., Sun, H. and Wang, D., 2007, Preparation of PVP/MEH-PPV composite polymer fibers by electrospinning and study of their electrochromic character, Mater. Lett., 61(11-12), 2159-2163 p.