

SINTESIS POLY(P-PHENYLENE VINYLENE) SEBAGAI MATERIAL POLIMER ELEKTRONIK

Soni Setiadji, MT.
sonisetiadji@yahoo.com

Abstract

In this research has been done synthesis of PPV poly (p-phenylene vinylene) and its characterization. PPV synthesis was done by using method of precursor route that including steps of monomerization, PPV precursor polymerization and thermal conversion. Thermal conversion was done in nitrogen gas system with a temperature 300°C for 12 hours. From FT-IR characterization of monomerization given bonds of C-S, C-Cl, C-H, and C=C which indicates the monomer is sulfonium salt. From FT-IR characterization of PPV precursor polymerization follows bonds of C-H aliphatic, C-H trans-vinylene, C-H p-phenylene, C-Cl and C-S which indicates structure of precursor has been formed. However, the result of FT-IR to identify PPV polymer still found C-Cl bond and carbonyl which it showing PPV polymer is not excellent. From UV-Vis characterization of PPV shows it has a maximum absorption peak at 312 nm. PPV precursor of absorption peak is longer than PPV, that has value 326 nm.

Key words: poly(p-phenylene vinylene), conjugated polymer, conducting polymer.

PENDAHULUAN

Dewasa ini perkembangan polimer terkonjugasi sebagai material elektronik mengalami kemajuan yang sangat pesat. Di antara berbagai polimer terkonjugasi yang banyak menarik perhatian para peneliti yaitu poly(p-phenylene vinylene) atau PPV.¹¹ Bahan polimer yang digunakan untuk aplikasi material elektronik ini disintesis dari sumber daya alam yang melimpah.

Sintesis PPV pertama kali dilakukan menurut rute reaksi Wittig dan Horner. Tetapi PPV yang dihasilkan sulit larut dan memiliki berat molekul yang rendah.^{7,11} Sekitar tahun 1968 sintesis PPV dilakukan melalui rute prekursor yang menghasilkan PPV dengan berat molekul tinggi dan dapat larut dalam beberapa pelarut organik biasa. Melalui rute prekursor ini dihasilkan polimer prekursor tak terkonjugasi yang

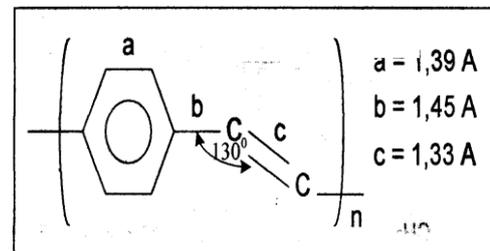
kemudian dapat diubah menjadi polimer terkonjugasi dengan memberikan perlakuan panas.^{1,11} Proses ini dinamakan proses konversi termal. Sampai saat ini proses konversi termal PPV berlangsung pada suhu yang tinggi yaitu lebih dari 300°C dalam lingkungan bebas oksigen dan waktu yang cukup lama.^{2,5,6,11}

Sintesis PPV dilakukan dengan teknik rute prekursor yang terdiri dari polimerisasi prekursor PPV dan konversi termal. Polimerisasi prekursor PPV diawali dengan pembuatan monomer garam sulfonium.^{1,11} Proses polimerisasi bertujuan untuk menghasilkan prekursor PPV, kemudian dilakukan proses konversi termal untuk mengubah struktur prekursor PPV yang bersifat isolator menjadi PPV yang bersifat semikonduktor.^{5,8,9,11} Karakterisasi film PPV bertujuan untuk mengetahui homogenitas dan kemurnian dari film tersebut. Dalam penelitian ini merumuskan bagaimana metode untuk mendesain sintesis monomer garam sulfonium dan poly(p-phenylene vinylene) dengan

kemurnian tinggi sehingga mampu diaplikasikan sebagai material polimer elektronik.

KAJIAN TEORI

PPV adalah polimer organik konduktif terkonjugasi yang memiliki ikatan rangkap tunggal berupa bentuk unit berulang dari gabungan cincin benzena dan ikatan transasetilena. Jenis ikatan tersebut memungkinkan elektron-elektron π terdelokalisasi sepanjang rantai polimer, sehingga mampu memberikan sifat semikonduktor pada polimer tersebut. PPV memiliki konduktivitas sebesar $10^{-9} - 10^{-13}$ S/cm.⁶ Struktur PPV menurut Dugay dan Fabre diperlihatkan pada gambar 1 berikut,

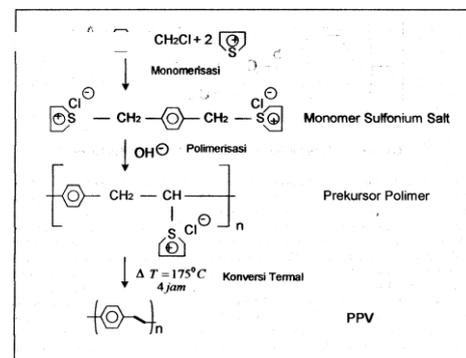


Gambar 1. Struktur PPV (Dugay dan Fabre).⁶

Beberapa bahan polimer konduktif memiliki sifat optik yang merupakan interaksi bahan dengan foton. PPV merupakan polimer organik yang memiliki ikatan yang kuat dan respon non linier terhadap eksitasi elektron. Injeksi elektron dan lubang ke rantai terkonjugasi dapat membentuk suatu eksitasi lokal kemudian terjadi rekombinasi elektron-lubang untuk menghasilkan efek luminisensi, sehingga PPV mempunyai potensi untuk digunakan sebagai bahan aktif dalam devais elektroluminisensi seperti OLEP, divais fotonik seperti fotovoltaiik (solar sel) dan fotodiode, serta divais material optik. OLEP yang terbuat dari bahan PPV dapat memancarkan cahaya pada daerah hijau-kuning dengan efisiensi cukup baik.^{1,6,8}

PPV yang memiliki celah energi 2,5 eV merupakan polimer yang memiliki struktur *micro crystalline rigid-rod*, sehingga tidak mudah mencair dan tidak larut dalam pelarut umum. Oleh karena itu pembuatannya tidak dapat langsung melalui reaksi konvensional. Selain itu PPV memiliki sifat mekanik yang baik dengan modulus elastisitas yang tinggi dan stabilitas termal mencapai 400°C. PPV mudah dimodifikasi secara kimiawi untuk memvariasi celah energinya.^{1,6,8}

Sintesis PPV dilakukan dengan teknik *precursor route*^{1,6} yang terdiri dari polimerisasi prekursor PPV dan konversi termal. Mekanisme reaksi kimia PPV ditunjukkan pada gambar 2,



Gambar 2. Mekanisme reaksi kimia PPV.^{1,6}

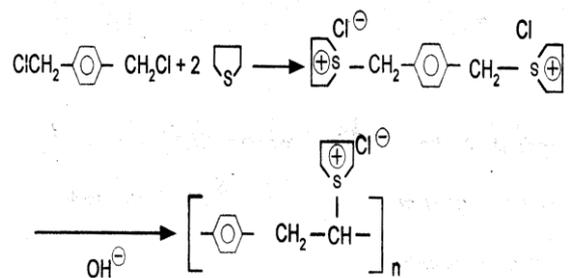
Polimerisasi prekursor PPV diawali dengan pembuatan monomer garam sulfonium. Proses polimerisasi bertujuan untuk menghasilkan prekursor PPV, kemudian dilakukan proses konversi termal untuk mengubah struktur prekursor PPV yang bersifat isolator menjadi PPV yang bersifat semikonduktor.

METODE PENELITIAN

Sintesis PPV (Poly-(P-Phenylene Vinylene)) dilakukan dengan teknik rute prekursor yang terdiri dari polimerisasi prekursor dan konversi termal.

Pembuatan Prekursor PPV - Pembuatan prekursor PPV diawali dengan pembuatan monomer garam sulfonium yang berbentuk serbuk halus berwarna putih. Dalam proses ini dilakukan pencampuran 1,25 gram garam sulfonium dengan 9,5 ml methanol pada suhu di jaga konstan 0°C dalam suasana *inert* nitrogen, lalu diteteskan 9 ml NaOH 0,4 M dan didiamkan selama 105 menit. Tahap akhir dilakukan titrasi HCl 0,4 M hingga didapatkan larutan berbentuk gel

dengan pH sekitar 6,8 – 7 berwarna bening berbias hijau, lalu di dialisa menggunakan *dialysis tubing spectrapor* 3500 Da dalam air d-ionisasi selama 3 hari. Air d-ionisasi diganti sehari sekali. Hasil akhir adalah prekursor polimer yang bersifat higroskopis yang rumus kimianya ditunjukkan pada gambar 3.



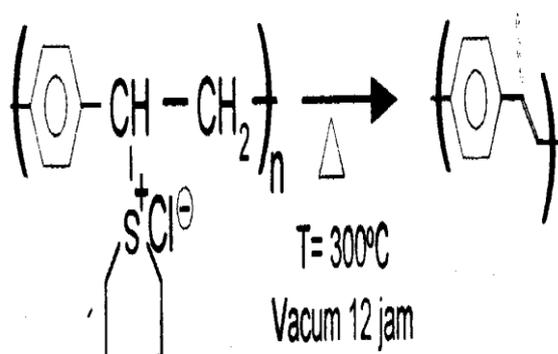
Gambar 3. Reaksi kimia dalam rute monomerisasi dan polimerisasi.

Pembuatan Film Tipis PPV - Pada pembuatan film tipis PPV terlebih dahulu dilakukan persiapan substrat kaca yang telah dibersihkan dan persiapan prekursor PPV dengan cara mengaduk prekursor dengan kecepatan 1 rpm hingga homogen pada suhu 0°C, lalu di saring menggunakan *sterile membrane filter whatman* berukuran 0,45µ dengan diameter 47 mm. Proses ini

dilakukan di dalam *glove box* yang telah divakumkan. Proses pembuatan film tipis PPV dilakukan dengan metoda *spin coating* diatas substrat kaca, kemudian diletakkan di dalam desikator vakum hingga didapat film prekursor yang telah siap untuk dikonversi termal.

Konversi Termal Film Prekursor PPV -

Proses konversi termal dilakukan untuk mengubah struktur kimia prekursor PPV yang bersifat isolator menjadi PPV yang bersifat semikonduktor yang ditunjukkan pada gambar 4. Konversi termal dilakukan didalam tabung kaca *pyrex* dalam kondisi *inert* nitrogen. Tungku yang digunakan untuk konversi termal adalah *programmable oven* berbahan keramik.

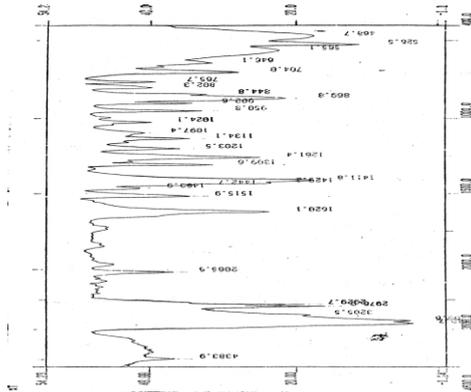


Gambar 4. Reaksi kimia proses konversi termal prekursor PPV menjadi PPV.

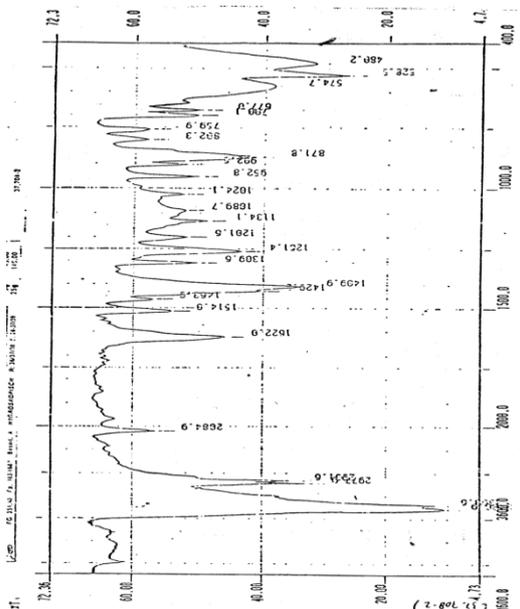
Karakterisasi - Karakterisasi yang dilakukan terdiri dari karakterisasi spektrum UV-VIS, FT-IR dan *Thermal Analysis Gravimetric* (TGA).

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Hasil karakterisasi FT-IR monomer diperlihatkan pada gambar 5, yang dibandingkan dengan data pembanding (*Sigma Aldrich*) pada gambar 6. Dari gambar 5 dan 6 terlihat hadirnya ikatan C-S, C-Cl, C-H, dan C=C menunjukkan monomer yang dihasilkan adalah garam sulfonium. Akan tetapi juga ditemukan ikatan C-OH dan O-H (gugus hidroksil) kemungkinan dikarenakan lingkungan penyimpanan monomer dan kondisi karakterisasi terkontaminasi dengan udara. Monomer ini bersifat higroskopis. Sisa pelarut selama proses sintesis dapat pula menandai hadirnya gugus hidroksil. Hadirnya gugus hidroksil dapat mempengaruhi kualitas PPV yang dihasilkan.



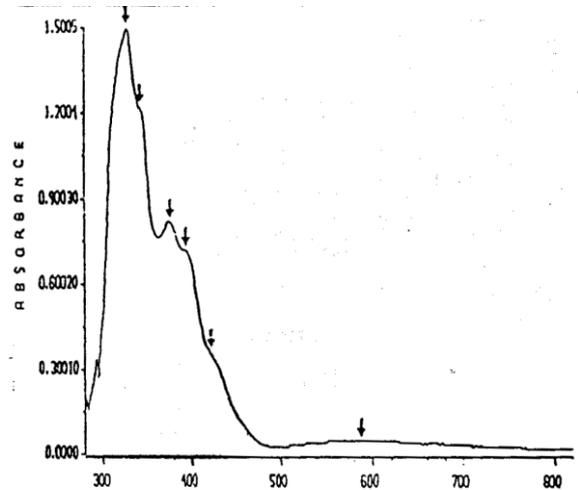
Gambar 5. Hasil FT-IR monomer garam sulfonium hasil sintesis.



Gambar 5. Hasil FT-IR monomer garam sulfonium Aldrich.

Hasil karakterisasi UV-Vis ditunjukkan pada gambar 6, terlihat bahwa prekursor memiliki puncak absorpsi maksimum pada panjang gelombang 326 nm, sedangkan *band edge* berada pada panjang gelombang

sekitar 475 nm, yang setara dengan celah energi sebesar 2,603 eV.

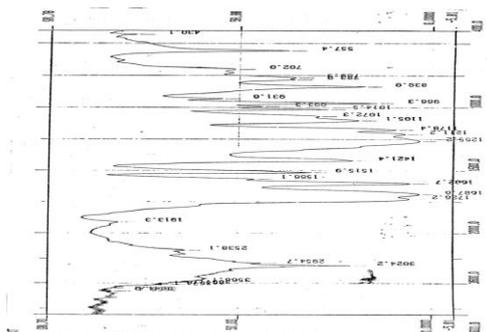


Gambar 6. Hasil UV-Vis prekursor PPV.

Hasil karakterisasi FT-IR diperlihatkan pada gambar 7, dari gambar ditemukan adanya ikatan C-H aliphatic, ikatan C-H trans-vinylene, ikatan C-H p-phenylene, ikatan C-Cl dan ikatan C-S yang menandakan struktur kimia prekursor telah terbentuk. Akan tetapi masih ditemukan adanya gugus hidroksil (O-H) yang mencirikan prekursor masih mengandung pelarut.

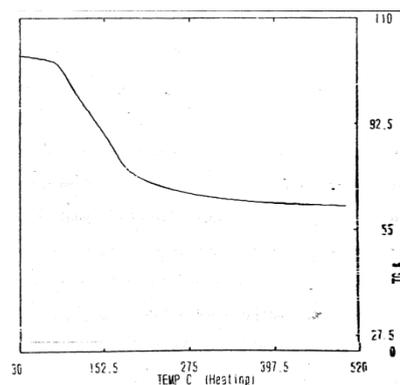
Perlakuan konversi termal terhadap prekursor PPV menghasilkan PPV yang bersifat semikonduktor. PPV yang diharapkan memiliki ikatan π terkonjugasi (ikatan rangkap tunggal), dimana dengan

dapat menyebabkan terputusnya sistem konjugasi PPV. Berdasarkan hasil FT-IR tersebut menunjukkan bahwa PPV yang terbentuk masih jauh dari yang diharapkan (belum sempurna).



Gambar 9. Hasil FT-IR PPV.

Hasil spektrum TGA (gambar 10), dijelaskan bahwa prekursor hasil polimerisasi memiliki *inflection point* pada 300°C. *Inflection point* menunjukkan suatu keadaan dimana massa film prekursor relatif stabil meskipun suhu dinaikkan. Dengan demikian dapat diasumsikan bahwa setelah *inflection point* tidak ada lagi massa yang hilang dari prekursor, karena unsur-unsur yang mengotori film seperti sisa pelarut, gugus sulfonium, dan gugus chlor sudah terlepas seluruhnya.



Gambar 10. Hasil TGA prekursor PPV.

Dari hasil penelitian dapat diambil beberapa simpulan, yaitu: Sintesis monomer garam sulfonium telah berhasil dilakukan, yang ditunjukkan dari data FT-IR yang dibandingkan dengan data FT-IR Sigma Aldrich. Akan tetapi masih dijumpai hadirnya gugus hidroksil yang dapat mempengaruhi kualitas PPV yang dihasilkan. Sisa pelarut selama proses sintesis dapat pula menandai hadirnya gugus hidroksil. Sintesis prekursor PPV telah berhasil dilakukan, yang ditunjukkan dari data FT-IR ditemukan adanya ikatan C-H aliphatic, ikatan C-H trans-vinylene, ikatan C-H p-phenylene, ikatan C-Cl dan ikatan C-S yang menandakan struktur kimia prekursor telah terbentuk. Akan tetapi

masih ditemukan adanya gugus hidroksil (O-H) yang mencirikan prekursor masih mengandung pelarut. Berdasarkan hasil FT-IR masih ditemukan karbonil dan Cl pada PPV. Berdasarkan hasil UV-Vis, puncak serapan PPV memiliki panjang gelombang yang lebih pendek dari puncak serapan prekursornya. Dari hasil karakterisasi tersebut menunjukkan bahwa PPV yang terbentuk masih jauh dari yang diharapkan (belum sempurna). Hasil TGA memberikan informasi polimer memiliki *inflection point* pada 300°C. Hal ini sesuai dengan kondisi operasi proses konversi termal prekursor menjadi PPV. Ketidaksesuaian struktur PPV yang diharapkan disebabkan oleh faktor suhu yang digunakan pada konversi termal terlalu tinggi dalam selang waktu yang sangat lama. Konversi termal pada 300°C selama 12 jam mengakibatkan sistem konjugasi PPV rusak. Sehingga pada penelitian lanjutan diperlukan metode baru yang menggunakan suhu dan waktu konversi termal yang jauh lebih rendah.

1. J. Gmeiner, S. Kang, M. Meier, W. Rieb, P. Strohhriegl and M. Schoerer, *Electrical Conductivity and Electroluminescence of Poly(p-phenylene vinylene) prepared by Precursor Route*, Acta polymer 44 (1993) 201-205.
2. D.DC. Bradley, R.H. Friend, H. Lindenberger and S. Roth, *Infra Red Characterization of oriented poly(p-phenylene vinylene)*, polymer 27 (1986) 1709-1713.
3. D.R. Gagnon, et.al., *Synthesis, Doping and Electrical Conductivity of High Molecular weight poly(p-phenylene vinylene)*, polymer, Vol. 28 (1987) 567-573.
4. M. Herold, et.al. *Preparation of Light Emitting Diodes on Flexible Substrates: Elimination Reaction of Poly(p-phenylene vinylene) at Moderate Temperature*, Acta Polymer 45 (1994) 392-395.

DAFTAR PUSTAKA

5. J.H. Bunoughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K.Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns and A.B. Holmes, *Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymer*, Nature 347 (1990) 539-541.
6. D.D.C. Bradley, precursor-route poly(p-phenylene vinylene) : *Polymer Characterisation and control of Electronic Properties*, J.phys D : Appl. phys D (1987) 1389-1410.
7. J.L. Segura, *The Chemistry of Electroluminescent Organic Materials*, Acta Polymer 49 (1998) 319-344.
8. J.J.Halls et.al., *Light-Emitting and Photoconductive Diodes Fabricated with Conjugate Polymers Thin solid Film* 276 (1996) 13-20.
9. M. Herold et.al., *Influence of The Elimination Temperature on Light Emitting Devices Prepared from poly(p-phenylene vinylene)*, Acta polymer 47 (1996) 436- 440.
10. Tobat P.I.Saragi, *Sintesis poly(p-phenylene vinylene) dan penerapannya dalam Model Devais Elektroluminisensi ITO/PPV/Al*, Tesis S-2, program pasca Sariana ITB (2000).
11. Lusi Safriani, Tuti Aryati D., *Sintesis Poly(p-phenylene vinylene) (PPV) Dengan suhu Konversi Rendah Dan Aplikasinya Sebagai Divais OLED (Organic Light Emitting Diode)*, UNPAD (2002).