

Pengaruh suhu konversi termal pada kualitas film tipis PPV

F. Fitrilawati, T. Susilawati, C. Panatarani, P. Wulandari, dan R.E. Siregar
Laboratorium Fisika Material, Jurusan Fisika FMIPA,
Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Jatinangor, Sumedang 45363, Jawa Barat

Intisari

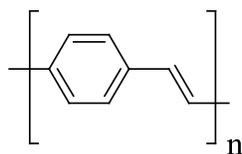
Dalam tulisan ini dilaporkan proses pembuatan polimer PPV menggunakan teknik prekursor yang diawali dengan pembuatan monomer garam sulfonium (*sulphonium salt*) dari senyawa $\alpha - \alpha$ dikloro-p-silen dan tetrahidrotiofen, kemudian dilanjutkan dengan polimerisasi prekursor menggunakan teknik kondensasi, dan diakhiri dengan proses konversi termal. Studi difokuskan pada pengaruh suhu yang digunakan dalam konversi termal terhadap kualitas film tipis PPV. Berdasarkan hasil pengukuran spektroskopi inframerah didapatkan bahwa kualitas film tipis PPV yang dihasilkan sangat bergantung pada suhu yang dipakai dalam proses konversi termal.

KATA KUNCI: monomer garam sulfonium, prekursor polimer, konversi termal, poli(p-fenilenvinilen)

I. PENDAHULUAN

Bahan poli(p-fenilenvinilen) (PPV) merupakan polimer berkonjugasi yang memiliki struktur kimia seperti yang diperlihatkan dalam gambar 1. Polimer tersebut terdiri dari unit ulang gugus asetilena (CH_2) dan bensena (C_6H_6). Studi tentang PPV banyak mendapatkan perhatian karena bahan tersebut relatif mudah dibuat, memiliki stabilitas termal yang tinggi, serta memiliki beberapa sifat fisis yang menarik [1, 2]. Selain itu, dalam bentuk prekursor bahan PPV mempunyai kelarutan yang baik sehingga dapat diproses menjadi film tipis atau serat [1, 3]. Polimer PPV memiliki sifat fungsional yang menarik seperti efek optik nonlinier (ONL) order-3 yang besar [4, 5], efek elektroluminisensi [6, 7], efek fotovoltaik [8] dan efek lasing [9]. Fungsi-fungsi tersebut berkaitan erat dengan teknologi masa depan seperti optoelektronik dan fotonik.

Studi aplikasi polimer PPV yang pernah kami lakukan, menggunakan model devais lapisan tunggal (*single layer*) Al/PPV/ITO sebagai bahan aktif sel surya, menunjukkan bahwa model devais tersebut telah dapat memperlihatkan efek fotovoltaik, namun kinerja model devais tersebut masih belum memadai [10]. Kurang baiknya kinerja model devais tersebut diduga berkaitan erat dengan kemurnian dan kualitas film tipis PPV yang dibuat. Dalam usaha untuk meningkatkan kinerja model devais Al/PPV/ITO untuk aplikasi sel surya, maka perlu dikaji cara peningkatan kualitas film tipis PPV.



Gambar 1: Struktur Molekul PPV terdiri dari unit ulang bensena dan asetilena

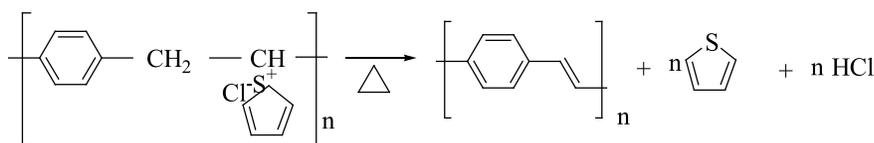
Film tipis PPV dihasilkan melalui *spincoating* larutan prekursor PPV pada substrat kaca, kemudian film prekursor tersebut dikonversi secara termal menjadi film PPV. Kualitas film PPV akan dikaji pada berbagai kondisi pada proses konversi termal. Pada tulisan ini akan dilaporkan hasil studi kualitas film tipis PPV yang dikonversi secara termal pada berbagai suhu, yang efeknya akan diukur melalui spektroskopi FT-IR.

II. EKSPERIMEN

Pembuatan bahan PPV menggunakan teknik polikondensasi mengikuti prosedur yang telah dilaporkan sebelumnya [1, 2]. Monomer garam sulfonium dibuat dengan mereaksikan 0,75 M α, α' -dikloro-p-silen (Aldrich) dengan 2,25 M tetrahidrotiofen (Aldrich) di dalam pelarut campuran methanol-akuades (perbandingan 8:2) pada suhu 50°C. Monomer yang dihasilkan diekstraksi dengan aseton dingin secara berulang sehingga dihasilkan kristal yang tampak halus. Setiap langkah ekstraksi ulang tersebut, didahului dengan pelarutan ulang kristal di dalam metanol. Prekursor polimer PPV diperoleh dengan mereaksi monomer garam sulfonium yang dilarutkan dalam akuades dengan larutan 0,2 M NaOH (Merck) pada suhu 0°C. Terminasi proses polimerisasi tersebut dilakukan dengan penambahan 1 M HCl sehingga pH campuran tersebut berkisar 7. Selanjutnya, prekursor dimurnikan dan dipisahkan dari oligomer berantai pendek di dalam *deionized water* dengan menggunakan membran Spectra/Por 3500 Da. Film prekursor PPV dibuat dengan teknik *spincoating* dari larutan prekursor yg dilarutkan dengan methanol. Kemudian, film prekursor PPV tersebut dikonversi secara termal menjadi film PPV pada berbagai suhu di dalam ruang tertutup dan vakum. Diagram proses konversi termal tersebut diperlihatkan dalam gambar 2. Beberapa suhu konversi yang digunakan dalam eksperimen ini adalah 150°C, 175°C dan 200°C, masing-masing selama 4 jam. Karakterisasi dari film PPV yang dihasilkan melalui berbagai kondisi konversi termal menggunakan spektrometer Shimadzu

TABEL I: Perbandingan puncak-puncak absorpsi spektrum FTIR dari film PPV yang dikonversi pada suhu 150°C, 175°C dan 200°C dengan film prekursor

Film Prekursor	Bilangan Gelombang			Berasal dari
	PPV Tc = 150°C	PPV Tc = 175°C	PPV Tc = 200°C	
3396	-	-	-	OH Stretching
3371	-	-	-	OH Stretching
-	3024	3024	3024	trans vinilen CH stretching
-	1909	1911	-	-
-	-	-	1689	C=O stretching
-	1595	1595	1564	'Quadrant' ring stretching
1512	1516	1516	1518	'Semi-circle' ring stretching
1421	1421	1423	1423	'Semi-circle' ring stretching
-	1337	1337	1338	Ring stretching
1261	1265	1265	1263	p-fenilen CH in plane bend
-	-	-	1211	vinilen CH in plane bend
-	-	1176	-	p-fenilen CH in plane bend
-	1107	1107	1107	p-fenilen CH in plane bend
-	-	1059	-	p-fenilen CH in plane bend
1020	1016	1015	1015	p-fenilen CH in plane bend
-	962	964	964	trans-vinilen CH out of plane bend
846	837	837	837	p-fenilen CH out of plane bend
798	785	785	785	-
650~730	650~730	-	-	cis-vinilen CH out of plane bend
559	557	557	557	p-fenilen out of plane ring bend



Gambar 2: Pembentukan polimer PPV dari prekursor melalui proses konversi termal

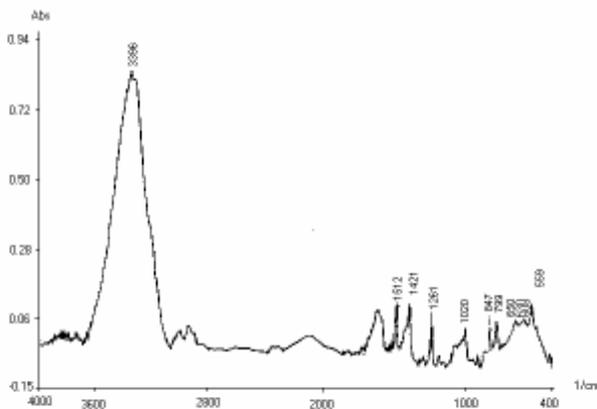
Fourier Transform Infrared Spectrophotometer FT-IR 8501.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Monomer garam sulfonium hasil sintesis berupa bubuk halus berwarna putih tampak sama seperti monomer hasil sintesis sebelumnya [10]. Prekursor PPV yang dihasilkan melalui proses polimerisasi berupa gel berwarna bening yang dapat larut dalam metanol dan campuran metanol-air. Jika sebelum dikonversi film prekursor dapat dilarutkan, maka setelah mengalami proses konversi termal film tersebut tidak dapat dilarutkan kembali dalam pelarut yang sama maupun pelarut lain. Struktur dari prekursor PPV diperlihatkan oleh spektrum FTIR dalam gambar 3. Absorpsi pada 1510 cm^{-1} dan 1420 cm^{-1} dalam gambar tersebut berkaitan dengan struktur fenilen. Spektrum yang berupa pita absorpsi yang lebar pada 3400 cm^{-1} berkaitan dengan vibrasi O-H. Pita tersebut menandakan kehadiran sisa pelarut dalam prekursor PPV. Puncak absorpsi pada 608 cm^{-1} dan 630 cm^{-1} dalam spektrum tersebut menunjukkan kehadiran unsur S dan Cl dalam film prekursor. Pita-pita absorpsi tersebut telah dapat mengkonfirmasi prekursor PPV seperti model yang terli-

hat pada skema di bagian sebelah kiri dalam gambar 2. Karena konversi termal dimaksudkan untuk menghilangkan unsur S dan Cl, maka setelah proses konversi termal diharapkan absorpsi pada 608 cm^{-1} dan 630 cm^{-1} tersebut menghilang seperti yang ditunjukkan pada skema bagian sebelah kanan dalam gambar 2.

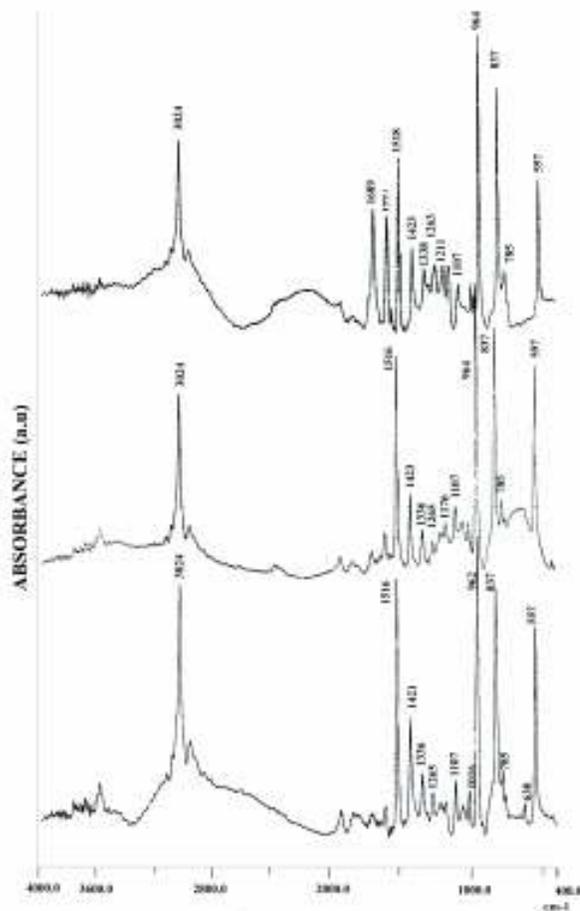
Struktur molekul film PPV setelah proses konversi termal, yang diukur dengan spektroskopi FTIR pada berbagai suhu konversi diperlihatkan dalam gambar 4. Ketiga spektrum tersebut memiliki pola absorpsi yang hampir mirip dan secara umum sama seperti yang dilaporkan sebelumnya [1]. Perbandingan puncak absorpsi FTIR dari masing-masing spektrum tersebut terhadap film prekursor diperlihatkan dalam tabel 1. Khusus untuk film yang dikonversi pada 150°C (gambar 4 bagian bawah), puncak absorpsi yang berkaitan dengan pelarut (3400 cm^{-1}) menghilang dan muncul puncak absorpsi yang baru pada 962 cm^{-1} . Menurut Bradley [1987], puncak yang terjadi di sekitar 962 cm^{-1} tersebut berasal dari vibrasi trans vinylene CH out of plane bending. Hasil ini menunjukkan bahwa PPV yang dikonversi pada suhu 150°C mempunyai struktur trans. Absorpsi yang berkaitan dengan S (608 cm^{-1}) sudah tidak tampak pada spektrum film ini. Namun absorpsi yang berkaitan dengan Cl pada daerah 630 cm^{-1} masih



Gambar 3: Spektrum FTIR film prekursor polimer PPV yang diukur dalam bentuk film free-standing

tampak jelas pada spektrum inframerah dari film tersebut. Keadaan ini menunjukkan bahwa suhu konversi 150°C belum cukup tinggi untuk melepaskan unsur Cl, namun sudah cukup baik untuk melepaskan atom S. Selanjutnya, film PPV yang dikonversi pada suhu 175°C (gambar 4 bagian tengah) memiliki pola absorpsi yang sama dengan film yang dikonversi pada 150°C. Perbedaan utamanya terletak pada puncak absorpsi di daerah 630 cm⁻¹ yang tampak berkurang. Hasil ini menandakan telah berkurangnya kadar Cl pada film PPV yang dikonversi pada 175°C.

Hasil konversi termal pada suhu yang lebih tinggi yaitu 200°C ditunjukkan pada gambar 4 bagian atas. Spektrum tersebut memperlihatkan bahwa puncak absorpsi di daerah 630 cm⁻¹ yg berkaitan dengan unsur Cl menghilang. Namun, spektrum dari film tersebut memiliki puncak absorpsi baru pada 1689 cm⁻¹. Puncak absorpsi tersebut berkaitan dengan vibrasi C=O (ikatan karbonil). Ikatan tersebut diduga terbentuk karena lingkungan konversi termal yang digunakan mengandung oksigen. Pada proses pelepasan gugus tiofen saat konversi termal, radikal pada atom C yang terbentuk akibat suhu yang relatif tinggi mengikat oksigen yang terdapat di sekitarnya. Ikatan karbonil yang terbentuk tersebut tidak diharapkan karena menjadi ketidakhadiran pada film PPV. Ketidakhadiran tersebut akan menjadi cacat yang mengganggu konjugasi rantai polimer tersebut dan mengurangi kinerjanya jika digunakan dalam model divais Al/PPV/ITO. Pengamatan yang lebih teliti menunjukkan masih adanya jejak atom Cl pada spektrum film tersebut. Hal ini mungkin berkaitan dengan sistem konversi tertutup yang dipergunakan sehingga atom Cl yang terlepas pada proses konversi termal tidak bisa keluar dari sistem dan kembali mengotori film PPV. Untuk mengatasi hal ini perlu dilakukan perbaikan dari sistem/tabung konversi termal yang dapat menyediakan atmosfer inert dan memungkinkan aliran dari hasil-hasil yang dilepaskan saat proses konversi termal.



Gambar 4: Spektrum FTIR film PPV yang dikonversi pada suhu 150°C (bawah), 175°C (tengah) dan 200°C (atas) yang diukur dalam bentuk film free-standing

IV. KESIMPULAN DAN REKOMENDASI

Hasil studi ini menunjukkan bahwa suhu merupakan parameter yang penting dalam proses konversi termal guna mengubah prekursor polimer menjadi polimer PPV. Suhu yang relatif rendah menghasilkan film PPV yang tidak murni karena masih mengandung unsur Cl. Namun, suhu konversi yang relatif tinggi juga tidak baik karena menimbulkan terbentuknya ikatan karbonil (CO) pada film PPV. Suhu 200°C dapat dipakai untuk menghasilkan film PPV yang berkualitas baik, namun atmosfer dari tabung konversi harus dibuat inert. Hasil ini mengindikasikan bahwa film PPV yang murni dan berkualitas baik dapat dihasilkan melalui perbaikan proses konversi termal.

-
- [1] D. D. C. Bradley, *J. Phys. D* **20** (1987).
- [2] J. D. Stenger-Smith, R. W. Lenz, and G. Wegner, *Polymer* **30**, 1048 (1989).
- [3] D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. E. Karasz, R. W. Lenz, and S. Antoun, *Polymer* **28**, 567 (1987).
- [4] T. Kaino, K. I. Kubodera, S. Tomaru, and T. Kurihara, *Electron. Lett.* **23**, 1095 (1987).
- [5] A. Mathy, K. Ueberhofen, R. Schenk, H. Gregorius, R. Garay, K. Muellen, and C. Bubeck, *Phys. Rev. B* **53**, 4367 (1996).
- [6] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, R. N. A. R. Brown, R. N. Mark, K. McKay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature* **347**, 1389 (1987).
- [7] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, et al., *Nature* **397**, 121 (1999).
- [8] J. J. M. Halls and R. H. Friend, *Synth. Met.* **85**, 1307 (1997).
- [9] N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, *Nature* **382**, 695 (1996).
- [10] R. E. Siregar, Y. Yuliah, V. Sary, and R. Hardisanto, *Kontribusi Fisika Indonesia* **10**, 47 (1999).