

KAJIAN TERHADAP POTENSI PENGETERAN POLI(VINIL ALKOHOL)
SEBAGAI BAHAN ELEKTROLIT POLIMER
(STUDY ON THE POTENTIAL OF ETHERIFIED POLY(VINYL ALCOHOL)
AS POLYMER ELECTROLYTE MATERIAL)

LOH MINYI¹, MOHD SUKOR SU'AIT^{2,3**}, MARLIYANA MOKHTAR³, FATIHAH
NAJIRAH JUMAAH², NADHRATUN NAIIM MOBARAK^{1,3}, AZIZAN AHMAD^{1,3*}

¹ Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan, Fakulti Sains dan Teknologi

²Institut Penyelidikan Tenaga Suria (SERI)

³Pusat Penyelidikan Polimer (PORCE), Fakulti Sains dan Teknologi

⁴Solar Energy Research Institute (SERI)

Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600, UKM Bangi, Selangor, MALAYSIA

Pengarang utama: azizan@ukm.edu.my* mohdsukor@ukm.edu.my**

ABSTRAK

Potensi pengeteran poli(vinil alkohol) (PVA) sebagai polimer induk untuk aplikasi elektrolit polimer telah dikaji. Poli(propil vinil eter) (PPVE) telah disintesis melalui proses pengeteran yang juga dikenali sebagai tindak balas sintesis eter Williamson dengan mekanisme penukargantian nukleofilik dwimolekul, S_N2 di mana PVA dan pelbagai kepekatan iodopropana telah ditindakbalaskan dengan kemolaran NaOH yang berbeza. Hasil tindak balas, PPVE ditentukan dengan menggunakan spektroskopi inframerah dan spektroskopi resonans magnet nukleus. Didapati struktur kimia PVA mengalami anjakan nombor gelombang bagi kumpulan hidroksil, –OH. Manakala perubahan dari segi keamatan bagi puncak penyerapan kumpulan alkil iaitu –CH₃ dan –CH₂ serta kumpulan eter, –C–O menunjukkan tindak balas penukargantian S_N2 telah berjaya dilakukan. Sifat kekonduksian polimer terubahsuai yang dianalisis menggunakan kaedah spektroskopi impedans elektrokimia memberikan nilai kekonduksian bagi elektrolit polimer PPVE iaitu $2.79 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Keputusan kajian awal ini menunjuk bahawa polimer terubahsuai perlu melalui langkah pengoptimuman kekonduksian bagi mengenalpasti potensinya sebagai polimer induk dalam sistem elektrolit polimer serta aplikasi bateri ion litium.

Kata kunci: bahan penyimpanan tenaga; elektrolit polimer; poli(vinil alkohol); poli(propil vinil eter); tindak balas penukargantian; tindak balas sintesis eter Williamson

ABSTRACT

Potential of etherified poly(vinyl alcohol) (PVA) as the polymer host in polymer electrolyte applications has been studied. Poly(propyl vinyl ether) (PPVE) was synthesized through etherification process which also known as Williamson ether synthesis reaction with a bimolecular nucleophilic substitution mechanism, S_N2 where PVA and various concentration of iodopropane was reacted with different molarity of NaOH. The resulting product was determined using infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. It was found that the chemical structure of PPVE was assigned to wavenumber for hydroxyl group, –OH for alkyl group while for ether group indicating the mechanism of S_N2 substitution was succeeded. Conductivity of etherified PVA were analysed by electrochemical impedance spectroscopy and gave value of $2.79 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. The preliminary results showed that the etherified polymers, PPVE needs to go through a conductivity optimization step to identify the potentials of PPVE as a polymer host in a polymer electrolyte system for lithium-ion battery applications.

Keywords: energy storage material; polymer electrolyte; poly(vinyl alcohol); poly(propyl vinyl ether); Williamson ether synthesis reaction

PENGENALAN

Pada era globalisasi ini, elektrolit polimer memainkan peranan yang semakin penting dalam peranti elektrokimia seperti bateri ketumpatan tinggi, peranti elektronik, sel bahan api dan sensor. Wright dan Armand telah memperkenalkan bidang penyelidikan “elektrolit polimer” sejak tahun 1970-an [1]. Elektrolit polimer merupakan kompleks polimer-garam yang dibentuk dengan melarutkan garam dalam matriks polimer yang mengandungi heteroatom seperti O, N, S dan sebagainya [2]. Elektrolit berasaskan poli(etilena oksida), PEO adalah sistem yang pertama dikaji dan ia telah memberi nilai kekonduksian sebesar 10^{-4} S cm⁻¹. Tahap kekonduksian ini dianggap rendah kerana tahap kehabluran yang tinggi dalam PEO [3]. Dewasa ini, polimer seperti PEO, poli(vinilidena fluorida), PVdF, dan polikarbonat semakin digunakan dalam pembangunan elektrolit polimer. Walau bagaimanapun, peningkatan penggunaan produk polimer telah menambah kebimbangan mengenai kesan buruk terhadap alam sekitar. Hal ini kerana kebanyakan polimer sintetik dihasilkan menggunakan bahan api fosil atau sumber petroleum yang tidak boleh terbiodegradasi dan memerlukan kos yang tinggi. Kebimbangan ini telah memupuk pembangunan polimer yang mesra alam, lestari dan boleh biodegradasi. Polimer biodegradasi secara umumnya ditakrifkan sebagai polimer yang boleh terurai melalui aerobik secara semula jadi atau anaerobik.

Poli(vinil alkohol), PVA juga dikenali sebagai polietanol adalah sejenis polimer termoplastik biodegradasi sintetik yang murah dan tidak bertoksik kerana berupaya terurai dengan sempurna menjadi air, H₂O dan CO₂ dengan kehadiran mikroorganismenya [4]. PVA boleh disediakan melalui proses hidrolisis poli(vinil asetat) dalam etanol dengan kehadiran kalium hidroksida, KOH [5,6]. PVA adalah polimer berkutub yang mempunyai kapasiti storan cas yang baik dan kekuatan dielektrik yang tinggi. Kumpulan hidroksil, -OH di rantai sisinya menjadi sumber ikatan hidrogen dan membantu pembentukan kompleks polimer secara langsung. Oleh itu, PVA berpotensi tinggi untuk dijadikan polimer induk untuk penyediaan elektrolit polimer [7]. Terdapat dua ciri utama supaya polimer dijadikan perumah iaitu kewujudan kumpulan berkutub atau kumpulan berfungsi dengan penderma elektron untuk membentuk kompleks pengkoordinatan dengan kation. Keduanya ialah halangan yang rendah terhadap putaran ikatan demi memudahkan pergerakan segmen [8]. Oleh itu, PVA yang mempunyai atom oksigen pada rantai sisinya telah dipilih sebagai bahan yang dikaji dalam penyelidikan ini kerana sumber yang kaya dan berpotensi tinggi untuk diaplikasikan sebagai elektrolit polimer.

Elektrolit polimer PVA tulen mempunyai kekonduksian sebesar $\sim 10^{-10}$ S cm⁻¹ pada suhu 303 K. Rajendran et al., [9] meningkatkan nilai kekonduksian kepada $\sim 10^{-4}$ S cm⁻¹ pada suhu 302 K, dengan menambah garam Li dan bahan pemplastik iaitu dimetil ftalat, DMP dengan berat molekul 194.19 g mol⁻¹. DMP telah menyediakan lebih banyak tapak pembawa cas dan medium untuk ion bergerak. Berdasarkan kajian yang dilakukan oleh Zapata et al., [10], PVA dengan pelbagai jenis garam Li mendapati nilai kekonduksian dalam julat 10^{-8} – 10^{-4} S cm⁻¹. PVA juga disediakan sebagai elektrolit polimer pepejal terproton melalui penambahan larutan berasid sehingga memberi nilai kekonduksian sebesar $\sim 10^{-2}$ S cm⁻¹ pada suhu bilik. Sistem ini mematuhi teori Vogel-Tamman-Fulcher, VTF yang menerangkan mekanisme kekonduksian ion dalam matriks polimer dengan pergerakan segmen rantai utama polimer [11]. Selain itu, Abarna dan Hirankumar, telah membincangkan sistem PVA-LiClO₄ dengan penambahan sulfolena, 10 mol% C₄H₆SO₂ meningkatkan nilai kekonduksian kepada $\sim 10^{-2}$ S cm⁻¹ berbanding tanpa kehadiran C₄H₆SO₂ iaitu $\sim 10^{-5}$ S cm⁻¹ [12].

Selain daripada itu, sifat kekonduksian dan mekanikal sesuatu elektrolit polimer dapat ditambahbaik dengan pengadunan dua jenis polimer yang berbeza untuk menjadikannya sebagai polimer induk dalam polimer elektrolit. Sistem adunan elektrolit polimer PVA dengan poli(vinil pirolidon), PVP yang dikaji oleh Rajeswari et al., [13] telah menghasilkan nilai kekonduksian $\sim 10^{-6}$ S cm⁻¹ pada peratus komposisi PVA:PVP (70:30) tanpa kehadiran garam. Kadir et al., [14] pula

mengkaji PVA melalui proses pengadunan dengan kitosan dan ammonium nitrat, NH_4NO_3 sebagai garam terdop telah menghasilkan nilai kekonduksian sebesar $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu bilik. Apabila penambahan pemplastik etilena karbonat, EC ke dalam sistem tersebut nilai kekonduksian yang tinggi iaitu $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ telah dicapai. Manakala, kekonduksian yang optimum iaitu $\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ telah dicapai dengan penambahan 25 bt.% garam LiNO_3 . Di samping itu, PVA juga telah diadun dengan poliakrilonitril, PAN dalam nisbah 92.5:7.5 untuk menghasilkan lebih banyak kumpulan berkutub bagi pembentukan kompleks polimer-ion. Nilai kekonduksian ion bagi sistem adunan elektrolit polimer ini adalah $\sim 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Dengan penambahan 50 bt.% LiCF_3SO_3 ke dalam sistem PVA-PAN, nilai kekonduksian telah meningkat kepada $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu bilik kerana penambahan garam Li mengganggu fasa hablur polimer [15]. Bagi sistem pengadunan PVA-PVdF telah menghasilkan kekonduksian $\sim 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ dengan nisbah 80:20 pada suhu 303 K dan penambahan 15 mol% LiCF_3SO_3 , menambahbaik kekonduksian kepada $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [16].

Walau bagaimanapun, PVA tidak mempunyai ketahanan fizikal dan mekanikal yang diperlukan bagi menampung tekanan yang dikenakan semasa proses fabrikasi bateri Li ion [4]. Tambahan pula, sifat hidrofilik PVA menunjukkan keterlarutan yang tinggi dalam air disebabkan oleh kewujudan $-\text{OH}$ pada rantai sisi molekul PVA dan ini melemahkan kekuatan mekanikal filem PVA yang mana ia mudah rapuh apabila menjalani proses pendehidran. Sifat mudah rapuh ini disumbangkan oleh fasa separa hablur. PVA merupakan polimer separa hablur dengan mempunyai kedua-dua fasa berhablur dan amorfus. Tahap kehabluran polimer menentukan sifat fizikal lain seperti ketebalan, kekuatan tegangan, kekakuan, takat lebur dan juga keterlarutan sebagai elektrolit polimer. Hal ini disebabkan oleh kehadiran ikatan hidrogen yang wujud di antara $-\text{OH}$ di rantai sisi PVA. Kumpulan ini bertindak sebagai penyumbang ikatan hidrogen melalui atom hidrogen pada $-\text{OH}$ dan penerima ikatan hidrogen melalui pasangan elektron pencil yang terdapat pada atom oksigen pada segmen polimer yang lain dan sebaliknya. Secara teorinya, fasa berhablur mempengaruhi tahap kekonduksian ion dengan memberi kesan negatif kepada pengangkutan ion dalam matriks polimer. Apabila fasa berhablur berkurangan, kekonduksian ion akan meningkat. Dengan ini, fleksibiliti rantai utama polimer akan meningkat dan peningkatan pergerakan ion dalam polimer melalui gerakan segmen sehingga menambahbaik sifat kekonduksian [17]. Ini adalah cabaran utama dalam mengaplikasikan PVA sebagai elektrolit polimer dalam bateri berasaskan logam alkali seperti bateri ion Li atau Na.

Hal ini dapat diatasi melalui proses pengubahsuaian struktur kimia, PVA melalui tindak balas pengalkilan melalui proses pengeteran [18]. Proses pengeteran melalui tindak balas pengalkilan merupakan tindak balas penukargantian nukleofilik dwimolekul, $\text{S}_{\text{N}}2$. Ringkasan dapatan kajian kepustakaan ke atas proses pengeteran PVA diberikan pada Jadual 1. Tindak balas ini akan menggantikan $-\text{OH}$ sedia ada di sisi rantai polimer PVA kepada kumpulan eter, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Pengurangan kumpulan $-\text{OH}$ menghalang pembentukan ikatan hidrogen dan seterusnya dapat mengurangkan sifat hidrofilik PVA. Dengan ini, pelbagai masalah lain yang membawa kepada kegagalan di dalam sistem elektrolit yang sensitif kepada kelembapan seperti kestabilan, penguraian dan pembentukan oksida logam yang cenderung membentuk dendrit pada antaramuka elektrolit-pepejal (SEI) seterusnya mencetuskan kebakaran bateri melalui pembentukan litar pintas [3]. Melalui tindak balas pengeteran ini juga, sifat terma polimer dijangka dapat ditambahbaik seperti suhu peralihan kaca, T_g akan dikurangkan manakala takat lebur hablur, T_m dan kestabilan terma dapat dikekalkan. Selain daripada itu, sifat kekonduksian polimer induk juga akan dapat ditingkatkan. Hal ini kerana pembentukan ikatan hidrogen antara polimer dapat dikurangkan sehingga memudahkan pergerakan ion. Oleh yang demikian, proses pengubahsuaian kimia yang dijalankan akan menghasilkan polimer induk elektrolit yang ideal dan stabil serta menambahbaik sifat kekonduksian bagi memenuhi keperluan peranti tenaga dan kelestarian alam sekitar [19].

Jadual 1 Ringkasan dapatan kajian kepustakaan proses pengeteran

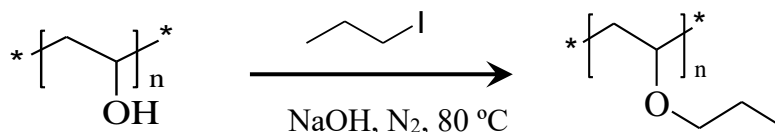
Penyelidik	Komposisi (mol)	Pelarut	Keadaan tindak balas	Peratus (%) pengalkilan
Duncan et al. [20]	PVA : NaOC ₂ H ₅ : C ₄ H ₉ Br (1.0 : 1.0 : 1.0)	DMSO	3 jam, 80 °C	34 %
Kuo et al. [18]	PVA : DEAP : C ₃ H ₅ Br (1.0 : - : 7987)	DMSO	48 jam, 60 °C	15 %
Kayser et al. [21]	PVA : NaOH : CH ₃ Cl (1.0 : 7.1 : 99)	aseton	5 jam, 80 °C	10 %
Markova et al. [22]	PVA : NaOH : CH ₃ I (1.0 : 5.1 : 0.9)	DMSO	5 jam, 60 °C	91 %
Li et al. [23]	PVA : NaH : C ₈ H ₁₇ Br (1.0 : 1.0 : 1.0)	DMSO	11 jam, 50 °C	-

Dalam kajian ini, proses pengubahsuaian melalui tindak balas pengalkilan PVA kepada poli(propil vinil eter), PPVE pada pelbagai kepekatan kumpulan alkil halida, iodopropana dengan kehadiran kemolaran bes, NaOH yang berbeza akan dilakukan. Seterusnya, sifat polimer yang terhasil akan dicirikan menggunakan spektroskopi inframerah transformasi Fourier dengan aksesori pantulan keseluruhan dilemahkan (ATR-FTIR), spektroskopi resonans magnet nukleus (NMR) dan spektroskopi impedans elektrokimia (EIS) bagi menentukan struktur kimia dan sifat elektrokimianya.

KAEDAH KAJIAN

Sintesis poli(propil vinil eter), PPVE

Sebanyak 5.0 g PVA dilarut dalam 50 mL dimetil sulfoksida, DMSO. Larutan tersebut dipanaskan kepada 80 °C dan dikacau dengan pengacau magnet semalaman. Pada masa yang sama, larutan NaOH dengan kepekatan tertentu disediakan menggunakan air suling. Seterusnya, larutan NaOH ditambah ke dalam larutan PVA dan dikacau selama 6 jam. Kemudian, iodopropana, CH₃CH₂CH₂I dengan isipadu tertentu ditambah ke dalam campuran larutan dan dikacau sehingga homogen selama 12 jam. Tindak balas pengeteran PVA kepada PPVE menggunakan iodopropana ditunjukkan dalam Rajah 1:



Rajah 1 Tindak balas pengeteran PVA kepada PPVE menggunakan iodopropana

Selepas tindak balas selesai, produk tindak balas diperolehi melalui kaedah pemendakan. Larutan produk dititiskan ke dalam metanol untuk menghasilkan mendakan. Selepas itu, larutan campuran yang mengandungi mendakan dituras dengan corong penuras dan mendakan sampel PPVE dan dicuci dengan aseton sebanyak tiga kali. Seterusnya, mendakan disimpan untuk proses pengeringan di kebuk wasap untuk mendapat sampel PPVE. Kaedah ini diulang dengan menggunakan kemolaran NaOH dan kepekatan CH₃CH₂CH₂I yang berbeza seperti dalam Jadual 2. Kemudian, sampel dianalisis dengan ATR-FTIR dan NMR untuk menentukan sifat kimianya.

Jadual 2 Komposisi nisbah bahan pemula bagi proses pengeteran PVA

Sampel	PVA (mol)	NaOH (M)	Iodopropana (mol)
PVA	1.00	-	-
PPVE1	1.00	0.45	1.00
PPVE2	1.00	0.45	2.00
PPVE3	1.00	0.45	10.0
PPVE4	1.00	1.00	10.0
PPVE5	1.00	0.009	0.220

Penyediaan elektrolit polimer

Penyediaan elektrolit polimer PPVE melalui kaedah penuangan larutan menggunakan pelarut DMSO. Larutan sampel PPVE disejatkan dengan suhu 95 °C dan tekanan 0.1 mbar selama 30 min. Selepas itu, bakinya akan dituangkan ke dalam vial yang mempunyai penutup teflon. Seterusnya, baki ditinggalkan untuk proses penyejatan dan dibiarkan mengering pada suhu bilik sehingga dianalisis. Sampel elektrolit polimer PVA juga disediakan dengan cara yang sama.

Pencirian polimer

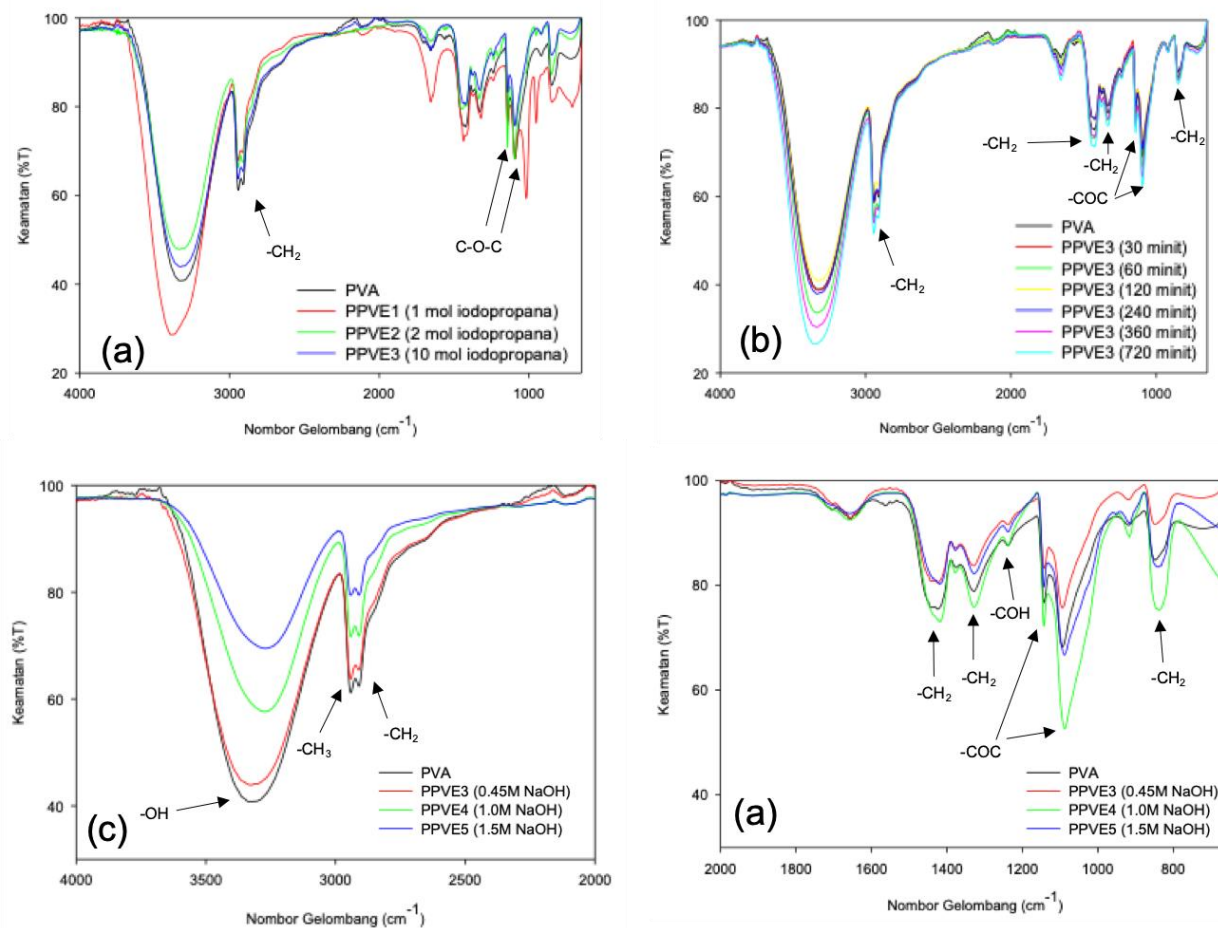
Spektroskopi ATR-FTIR model Agilent Cary 630 memberikan maklumat kehadiran kumpulan berfungsi berdasarkan frekuensi serapannya. Analisis dijalankan di antara julat 4000 cm^{-1} hingga 650 cm^{-1} dengan kadar imbasan 2 cm^{-1} pada suhu bilik untuk mengetahui perubahan kumpulan berfungsi sebelum dan selepas tindak balas dengan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ di mana kehadiran atau kehilangan puncak-puncak baru dapat menerangkan perubahan struktur yang berlaku pada sebatian. Apabila molekul berinteraksi dengan sinaran inframerah, dua jenis getaran molekul iaitu regangan dan bengkokan akan berlaku dan menghasilkan identiti unik yang berbeza [24, 25]. Spektroskopi NMR digunakan untuk menentukan ketulen dan struktur molekul sampel yang disintesis. Penentuan struktur kimia molekul adalah lebih tepat kerana bilangan dan jenis atom yang hadir dalam molekul dapat diperolehi melalui analisis isyarat nukleus berdasarkan persekitaran atom yang berbeza. Struktur kimia molekul dianalisis dengan NMR ^1H dan ^{13}C beroperasi pada 400 MHz (^1H) menggunakan spektrometer NMR Bruker Advance III HD Bruker. Sampel tulen perlu dilarutkan dalam pelarut terdeuterat yang sesuai seperti air terdeuterat, D_2O . Tetrametilsilana, TMS digunakan sebagai rujukan dalaman. Spektroskopi EIS digunakan dalam menentukan nilai kekonduksian ion sistem elektrokimia melalui pengukuran rintangan pukal (R_b). Pertama sekali, konduksian diukur dengan menggunakan sel kuar celup (*dip cell probe*) yang terdiri daripada dua elektrod keluli tahan karat. Pemalar sel ditentukan dengan larutan 0.01 M KCl pada 25 °C. Untuk menentukan kekonduksian ion elektrolit polimer yang disediakan, nilai rintangan pukal (R_b) didapati dari spektrum impedans yang telah dihasil dengan menggunakan VersaSTAT 4 model Princeton Applied Research dalam julat frekuensi diimbis dari 0.1 Hz hingga 1 MHz. Analisis ini dilakukan pada suhu bilik. Kerintangan ditentukan dari titik sentuhan pada paksi nyata dalam plot Nyquist pada data impedans.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Analisis ATR-FTIR

Struktur sampel yang dihasilkan pada amaun iodopropana yang berbeza (1, 2 dan 10 mol) ditentukan melalui spektrum FTIR seperti dalam Rajah 2(a). Ringkasan data cerapan ATR-FTIR bagi puncak serapan serta nombor gelombang PVA dan PVA tereterifikasi menggunakan 0.45 M NaOH telah ditunjukkan dalam Jadual 4. Menurut Pavia, Lampman dan Kriz, [26], $-\text{OH}$, kumpulan eter, $-\text{C}-\text{O}$ dan kumpulan alkil, $-\text{CH}$ akan menunjukkan puncak penyerapan masing-masing pada frekuensi 3400 – 3200 cm^{-1} , 1300 – 1000 cm^{-1} dan 3000 – 2850 cm^{-1} . Bagi PVA,

jalur getaran yang diperhatikan pada 2941 cm^{-1} dan 2908 cm^{-1} adalah sama dengan getaran regangan tak simetri untuk kumpulan alkil, $-\text{CH}_3$ dan $-\text{CH}_2$ masing-masing. Penyerapan yang berlaku pada 1238 cm^{-1} , 1142 cm^{-1} dan 1094 cm^{-1} merupakan regangan kumpulan $-\text{C}-\text{O}$. Jalur getaran bengkokan yang didapati pada 1424 cm^{-1} , 1328 cm^{-1} dan 849 cm^{-1} dapat dikaitkan dengan getaran guntingan, kilasan dan goyangan kumpulan alkil, $-\text{CH}_2$ masing-masing. Manakala puncak penyerapan pada 1655 cm^{-1} adalah disebabkan oleh mod getaran regangan dan bengkokan daripada molekul air di atmosfera [27]. Berdasarkan Rajah 2(a), puncak yang mewakili kumpulan eter, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ di sekitar 1142 cm^{-1} dan 1094 cm^{-1} tidak mengalami perubahan apabila bilangan mol iodopropana bertambah [28]. Hal ini berkemungkinan besar kerana kekurangan bes iaitu NaOH untuk proses penyahproton PVA untuk menghasilkan ion alkoksida iaitu nukleofil yang berperanan untuk bertindak balas dengan iodopropana. Oleh yang demikian, proses pengeteran PVA tidak dapat dilakukan dengan lancar. Jadi, faktor yang lain seperti kemolaran NaOH memainkan peranan yang penting dalam proses ini. Manakala jalur getaran untuk kumpulan alkil pada 2908 cm^{-1} dan 2941 cm^{-1} juga tidak menunjukkan perbezaan bagi 1 mol, 2 mol dan 10 mol iodopropana masing-masing. Penambahan mol iodopropana sepatutnya akan meningkatkan tahap penukargantian pada $-\text{OH}$ pada PVA kepada kumpulan eter, $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ kerana kepekatan substrat telah meningkat. Namun begitu, parameter yang lain seperti kepekatan bes juga mempengaruhi proses pengeteran PVA. Justeru, 10 mol iodopropana yang dikaji dalam bahagian ini merupakan amaun yang paling sesuai bagi tindak balas ini.



Rajah 2 Spektrum ATR-FTIR bagi PVA dan pengeteran PVA pada julat 2000 cm^{-1} – 650 cm^{-1}

Jadual 4 Ringkasan data cerapan bagi puncak serapan serta nombor gelombang PVA dan PPVE yang berbeza kepekatan iodopropana

Puncak Penyerapan Getaran	Nombor Gelombang, cm^{-1}			
	PVA	PPVE1	PPVE2	PPVE3
Regangan –OH	3323	3323	3323	3323
Regangan asimetri –CH ₃	2941	2941	2941	2941
Regangan asimetri –CH ₂	2908	2908	2908	2908
Regangan dan bengkakan air, H ₂ O	1655	1655	1655	1655
Bengkakan guntingan –CH ₂	1424	1424	1424	1424
Bengkakan kilasan –CH ₂	1328	1328	1328	1328
Bengkakan goyangan –CH ₂	849	849	849	849
Regangan –COH	1238	1238	1238	1238
Regangan –COC	1142, 1094	1142, 1094	1142, 1094	1142, 1094

Kesan masa tindak balas iodopropana yang berbeza terhadap proses pengeteran PVA menggunakan nisbah mol iaitu PVA:NaOH:iodopropana (1:1:10) selepas proses penyahprotonan PVA telah dilakukan pada masa 0, 30, 60, 120, 240, 360 dan 720 min. Sampel telah diambil dan dianalisis mengikut masa yang ditentukan. Spektrum FTIR bagi PPVE telah dibandingkan dengan PVA dalam Rajah 2(b) untuk memastikan proses sintesis berjaya dilakukan. Ringkasan data cerapan ATR-FTIR bagi puncak serapan serta nombor gelombang PVA dan pengeteran PVA dengan masa tindak balas yang berbeza ditunjukkan dalam Jadual 5. Merujuk kepada Rajah 2(b), PVA yang menjalani proses pengeteran dengan masa 0 min hingga 720 min tidak menggambarkan perubahan pada jalur getaran regangan bagi kumpulan alkil, –CH₃ dan –CH₂ iaitu pada 2941 cm^{-1} dan 2908 cm^{-1} , kumpulan hidroksil, –OH pada 3323 cm^{-1} dan juga kumpulan eter, C–O–C pada 1238 cm^{-1} , 1142 cm^{-1} dan 1094 cm^{-1} . Ini telah menunjukkan parameter yang lain seperti kepekatan NaOH perlu diutamakan berbanding dengan kepekatan iodopropana dan masa tindak balas. Seterusnya, kajian terhadap kesan kemolaran NaOH dalam proses pengeteran PVA dengan iodopropana telah dilakukan.

Jadual 5 Ringkasan data cerapan ATR-FTIR bagi puncak serapan serta nombor gelombang PVA dan PPVE pada masa tindak balas yang berbeza

Puncak Penyerapan Getaran	Nombor Gelombang, cm^{-1}						
	PVA	30 min	60 min	120 min	240 min	360 min	720 min
Regangan –OH	3323	3323	3323	3323	3323	3323	3323
Regangan asimetri –CH ₃	2941	2941	2941	2941	2941	2941	2941
Regangan asimetri –CH ₂	2908	2908	2908	2908	2908	2908	2908
Regangan dan bengkakan air, H ₂ O	1655	1655	1655	1655	1655	1655	1655
Bengkakan guntingan –CH ₂	1424	1424	1424	1424	1424	1424	1424
Bengkakan kilasan –CH ₂	1328	1328	1333	1328	1328	1333	1333
Bengkakan goyangan –CH ₂	849	849	849	849	849	849	849
Regangan –COH	1238	1238	1238	1238	1238	1238	1238
Regangan –COC	1142, 1094	1142, 1094	1142, 1094	1142, 1094	1142, 1094	1142, 1094	1142, 1094

Rajah 2(c) dan (d) menunjukkan spektrum FTIR bagi kesan kemolaran NaOH (0.45 M, 1.0 M dan 1.5 M) terhadap tindak balas pengeteran PVA dengan 10 mol iodopropana dan masa tindak balas iodopropana 720 min. Jadual 6 pula merupakan ringkasan data cerapan FTIR bagi PVA dan PPVE dengan kemolaran NaOH yang berbeza. Untuk PVA dan PPVE, puncak yang besar pada 3323 cm^{-1} adalah disebabkan oleh getaran regangan –OH daripada ikatan hidrogen antara molekul dan intramolekul. Seperti yang diperhatikan berdasarkan Rajah 2(c), puncak bagi –OH telah mengalami anjakan ke arah kanan iaitu kepada nombor gelombang yang lebih rendah apabila kemolaran NaOH bertambah. Apabila kemolaran NaOH ditingkatkan daripada 0.45 M kepada 1.0

M dan 1.5 M, puncak penyerapan telah beranjak dari 3323 cm^{-1} ke 3272 cm^{-1} dan 3266 cm^{-1} masing-masing. Ini dapat menunjuk bahawa semakin banyak $-\text{OH}$ pada PVA telah bertindak balas dengan ion hidroksida, OH^- . Apabila PVA mengalami proses penyahprotonan, ion alkoksida yang dibentuk akan mengurangkan pembentukan ikatan hidrogen antara molekul dan intramolekul. Jadi, keamatan puncak ini akan berkurang dan beranjak ke kanan dalam spektrum FTIR.

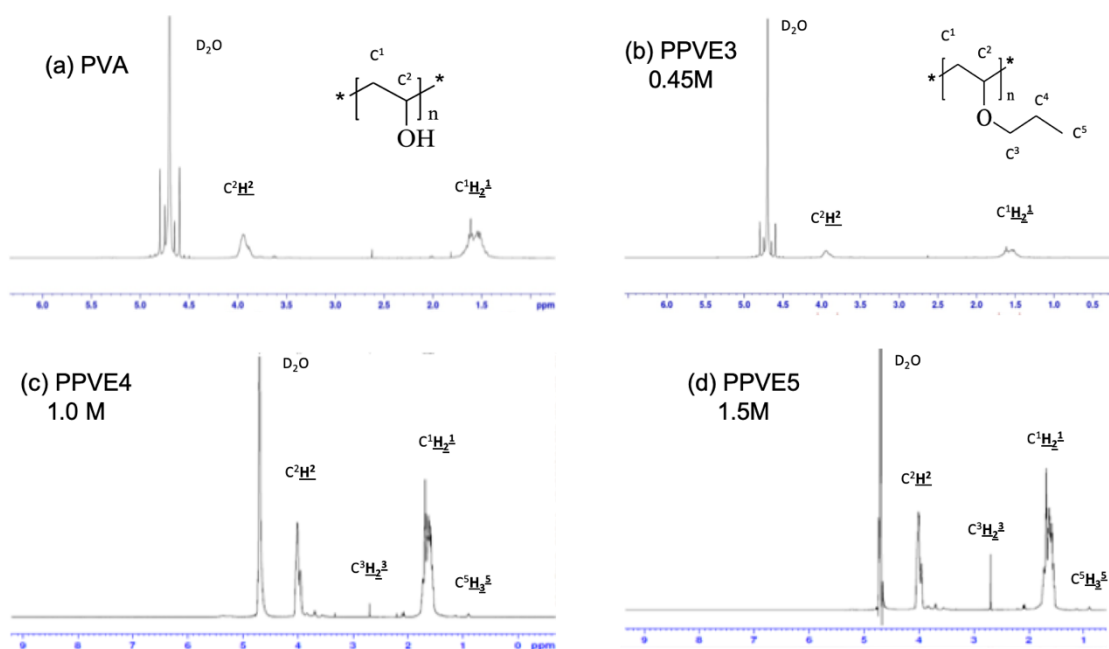
Jadual 6 Ringkasan data cerapan ATR-FTIR bagi puncak serapan serta nombor gelombang PVA dan PPVE dengan berbeza kemolaran NaOH

Puncak Penyerapan Getaran	Nombor Gelombang, cm^{-1}			
	PVA	PPVE3	PPVE4	PPVE5
Regangan $-\text{OH}$	3323	3323	3272	3266
Regangan asimetri $-\text{CH}_3$	2941	2941	2941	2941
Regangan asimetri $-\text{CH}_2$	2908	2908	2908	2908
Regangan dan bengkokan air, H_2O	1655	1655	1657	1657
Bengkokan guntingan $-\text{CH}_2$	1424	1424	1419	1419
Bengkokan kibasan $-\text{CH}_2$	1328	1328	1327	1327
Bengkokan goyangan $-\text{CH}_2$	849	849	838	840
Regangan $\text{C}-\text{OH}$	1238	1238	1238	1238
Regangan $\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1142, 1094	1142, 1094	1142, 1087	1142, 1089

Selain itu, puncak 2941 cm^{-1} dan 2908 cm^{-1} yang merupakan getaran regangan kepada kumpulan $-\text{CH}_3$ dan $-\text{CH}_2$ masing-masing telah mengalami perubahan apabila kemolaran NaOH bertambah. Bentuk puncak bagi getaran kumpulan alkil, $-\text{CH}_2$ pada 2908 cm^{-1} yang tidak simetri dengan puncak getaran pada 2941 cm^{-1} bagi kumpulan alkil, $-\text{CH}_3$ telah menjadi simetri apabila kepekatan NaOH bertambah. Ini bermaksud kumpulan propil telah bertindak balas dengan ion alkoksida selepas penyahprotonan PVA oleh NaOH. Hal ini kerana kehadiran NaOH yang mencukupi untuk menyerang PVA. Dengan ini, peningkatan kemolaran NaOH kepada 1.0 M ke atas memberi kesan yang ketara pada puncak ini. Tambahan pula, regangan bagi kumpulan berfungsi alkohol dan eter juga menunjukkan perubahan dari segi keamatan dengan penambahan kemolaran NaOH seperti dalam Rajah 2(d). Jalur getaran pada 1238 cm^{-1} adalah regangan bagi $\text{C}-\text{OH}$ telah mengalami penurunan keamatan manakala jalur getaran bagi kumpulan eter, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ pada 1094 cm^{-1} pula mengalami pelebaran jalur [28]. Puncak penyerapan pada 1094 cm^{-1} yang dimiliki oleh kumpulan eter, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ telah beranjak ke kawasan nombor gelombang yang lebih rendah iaitu 1087 cm^{-1} dan 1089 cm^{-1} bagi 1.0 M dan 1.5 M NaOH masing-masing. Hal ini demikian kerana kumpulan hidroksil, $-\text{OH}$ telah ditukarganti menjadi kumpulan eter, $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ yang mempunyai tenaga ikatan yang lebih rendah. Dengan ini, molekul yang mempunyai ikatan yang lemah akan menyerap pada frekuensi yang lebih rendah dan membentuk jalur yang lebar. Tambahan lagi, jalur bengkokan bagi kumpulan alkil, $-\text{CH}_2$ pada 1424 cm^{-1} , 1328 cm^{-1} dan 849 cm^{-1} mengalami perubahan puncak penyerapan apabila kemolaran NaOH bertambah. Apabila penambahan iodopropana kepada PVA, kumpulan alkil, $-\text{CH}_2$ akan bertambah. Ini akan memberi perubahan kepada keamatan dan anjakan puncak dalam spektrum FTIR. Dengan penggunaan 1.0 M dan 1.5 M NaOH, mod bengkokkan bagi guntingan $-\text{CH}_2$ iaitu 1424 cm^{-1} telah beranjak ke 1419 cm^{-1} , kilasan $-\text{CH}_2$ pada 1328 cm^{-1} kepada 1327 cm^{-1} dan goyangan $-\text{CH}_2$ dari 849 cm^{-1} kepada 839 cm^{-1} dan 840 cm^{-1} masing-masing seperti dalam Rajah 2(d). Secara kesimpulannya, kemolaran NaOH memainkan peranan yang penting dalam proses pengeteran PVA dengan iodopropana. Kekurangan kemolaran NaOH dalam tindak balas ini akan menyebabkan kesukaran untuk PVA mengalami proses penyahprotonan oleh NaOH. Oleh itu, keadaan yang optimum bagi proses pengeteran PVA dalam kajian ini ialah menggunakan 1.5 M NaOH dan 10 mol iodopropana dengan masa tindak balas iodopropana 720 min dalam suhu 80 °C.

Analisis NMR

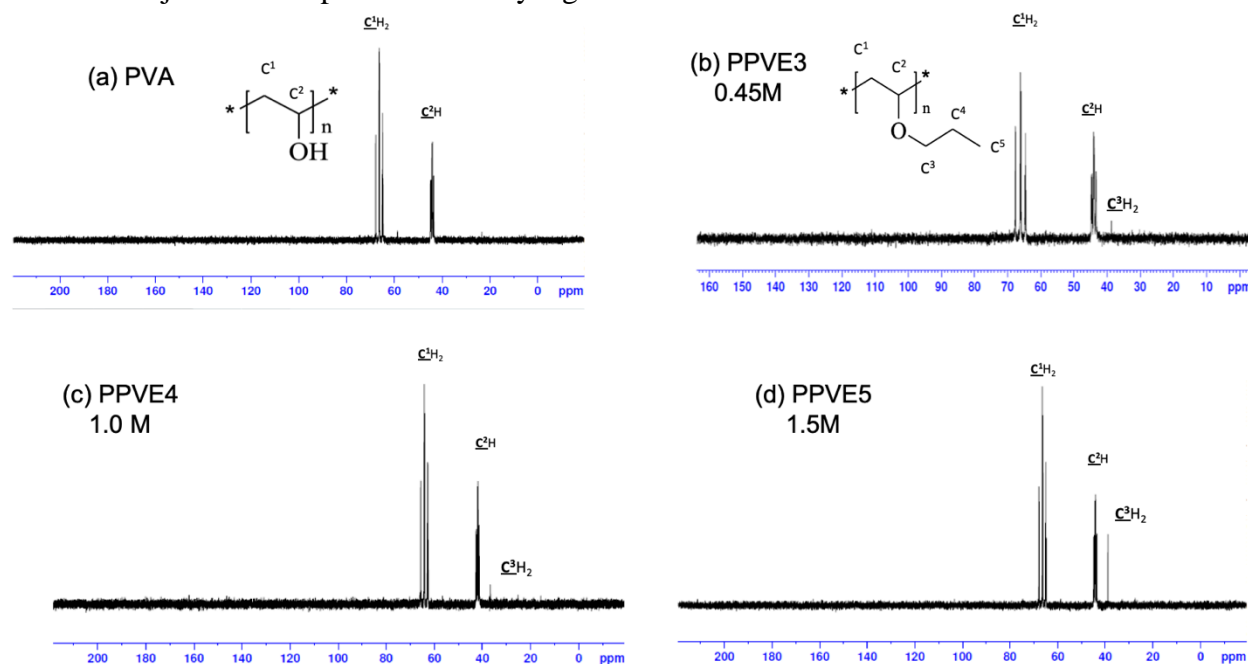
Rajah 3(a) menunjukkan spektrum NMR ^1H bagi PVA dan Rajah 3(b) merupakan spektrum NMR bagi proses pengeteran PVA menggunakan 0.45 M NaOH dan 10 mol iodopropana. Menurut Pavia, Lampman dan Kriz, [26] anjakan kimia bagi proton pada R-OH , RO-CH , R-CH_3 , $\text{R}_2\text{-CH}_2$ dan $\text{R}_3\text{-CH}$ adalah pada julat antara 0.5 – 5.0 ppm, 3.2 – 3.8 ppm, 0.7 – 1.3 ppm, 1.2 – 1.4 ppm dan 1.4 – 1.7 ppm masing-masing. Kedua-dua spektrum mempunyai puncak pelarut air terdeuterat, D_2O yang diperhatikan pada 4.7 ppm. Merujuk kepada struktur PVA, sebanyak 3 jenis hidrogen yang dijangka hadir dan akan menghasilkan puncak dalam spektrum NMR ^1H . Namun, hanya 2 puncak yang ditunjukkan dalam spektrum sahaja kerana kumpulan hidroksil, -OH pada PVA berlakunya penukaran proton dengan pelarut air terdeuterat, D_2O dan menyebabkan puncaknya telah hilang. Puncak pada 3.9 ppm merupakan kepada proton metina, $\text{-C}^2\text{H}$ pada karbon kedua. Manakala satu puncak yang mempunyai sifat dublet dengan anjakan kimia pada 1.5 ppm dan 1.6 ppm dibuktikan kepada proton metilena, $\text{-C}^1\text{H}_2$ pada karbon pertama dalam PVA kerana ia mempunyai satu hidrogen jiran.



Rajah 3 Spektrum NMR ^1H bagi PVA dan kesan kemolaran NaOH berbeza (0.45 M, 1.0 M dan 1.5 M) terhadap tindak balas pengeteran PVA

Merujuk kepada struktur PPVE, sebanyak 10 bilangan hidrogen yang dijangka hadir dan akan menghasilkan puncak dalam spektrum NMR ^1H . Namun, berbanding Rajah 3(a) dan Rajah 3(b), kedua-dua spektrum menunjukkan isyarat yang lebih kurang sama. Hal ini demikian kerana berkemungkinan besar ada parameter yang lain seperti kepekatan bes, NaOH yang memainkan peranan yang penting sebelum proses pengeteran berlaku. Sepatutnya selepas proses pengeteran PVA dengan NaOH dan iodopropana akan memberi anjakan kimia pada sekitar 3.3 ppm bagi hidrogen pada C^3 , 1.5 ppm bagi hidrogen pada C^4 dan 0.9 ppm bagi hidrogen pada C^5 . Hal ini disebabkan hidrogen pada atom C^3 , C^4 dan C^5 mempunyai persekitaran yang tidak sama dengan C^1 dan C^2 .

Apabila peningkatan kemolaran NaOH kepada 1.0 M dan 1.5 M semasa proses pengeteran PVA untuk menghasilkan PPVE, terdapat puncak yang baru muncul dalam spektrum NMR ^1H di sekitar 2.7 ppm seperti dalam Rajah 3(c) dan Rajah 3(d) masing-masing. Puncak ini merupakan hidrogen pada atom C^3 dalam polimer PPVE yang disintesis. Hidrogen pada atom C^3 yang berhampiran dengan atom oksigen memberi anjakan kimia ke arah medan rendah kerana atom oksigen adalah atom elektronegatif bersifat penarik elektron yang menarik ketumpatan elektron dan mengakibatkan kesan nyahlindung. Tambahan pula, terdapat puncak yang kecil di sekitar 0.9 ppm dipercayai adalah hidrogen pada atom C^5 . Hal ini demikian kerana hidrogen pada atom C^5 telah dilindungi oleh kumpulan alkil yang bersifat penderma elektron. Dengan ini, semakin banyak ketumpatan elektron di sekeliling nukleus yang memberi kesan nyahlindung dan seterusnya memberi anjakan kimia pada frekuensi yang lebih rendah.



Rajah 4 Spektrum NMR ^{13}C bagi PVA dan kesan kemolaran NaOH berbeza (0.45 M, 1.0 M dan 1.5 M) terhadap tindak balas pengeteran PVA

Rajah 4(a) dan Rajah 4(b) menggambarkan spektrum NMR ^{13}C bagi PVA dan pengeteran PVA menggunakan 0.45 M NaOH dan 10 mol iodopropana masing-masing. Berdasarkan Pavia, Lampman dan Kriz, [26] anjakan kimia bagi karbon pada $\text{R}-\text{CH}_3$, R_2-CH_2 , R_3-CH , $\text{C}-\text{O}$ adalah di dalam julat 8 – 30 ppm, 15 – 55 ppm, 20 – 60 ppm dan 40 – 80 ppm masing-masing. Untuk NMR ^{13}C , anjakan kimia pelarut air terdeuterat, D_2O tidak menghasilkan puncak dalam spektrum NMR ^{13}C kerana ia tidak mempunyai karbon atom dalam struktur molekulnya. Merujuk kepada struktur PVA, sebanyak 2 bilangan karbon yang dijangka hadir dan akan menghasilkan puncak dalam spektrum NMR ^{13}C . Dengan ini, dua kawasan telah dianalisis dengan spektrum ^{13}C dalam Rajah 3(c). Bagi PVA, tiga puncak terbentuk berdasarkan karbon metilena, $-\text{C}^1\text{H}_2$ iaitu atom C^1 yang berada di antara 45 ppm, 43 ppm dan 38 ppm. Manakala untuk karbon metil, $-\text{C}^2\text{H}$ iaitu atom C^2 juga terdapat tiga puncak dihasil iaitu pada 68 ppm, 65 ppm dan 64 ppm. Ketiga-tiga puncak ini merupakan tiga diad iaitu mm, rm dan rr masing-masing berasaskan ketaktikan yang berbeza. Karbon kedua, $-\text{C}^2\text{H}$ pada PVA mempunyai anjakan kimia pada medan yang lebih tinggi kerana ia diikatkan dengan kumpulan hidroksil, $-\text{OH}$ yang mempunyai atom oksigen bersifat lebih elektronegatif.

Berbanding Rajah 4(b) dengan Rajah 4(a), tiada perbezaan yang ketara dapat ditemui selepas proses pengeteran PVA dengan 0.45 M NaOH dan 10 mol iodopropana. Dua puncak telah terhasil pada kawasan 38-45 ppm dan 64-68 ppm menunjukkan bahawa proses pengeteran terhadap PVA tidak dilakukan dengan sempurna. Hal ini demikian kerana jangkakan anjakan kimia di sekitar 69 ppm, 24 ppm dan 10 ppm yang mewakili atom C³, C⁴ dan C⁵ tidak dapat dikesan dalam spektrum NMR ¹³C. Atom C³ yang berdekatan dengan atom oksigen akan mengalami kesan nyahlindung dan beranjak ke arah medan rendah dan kawasan frekuensi tinggi. Selain itu, karbon kelima, C⁵ harus terbentuk pada anjakan kimia yang lebih rendah di kawasan medan lebih tinggi kerana ia tidak diganggu oleh atom yang bersifat elektronegatif. Akan tetapi, terdapat satu puncak yang kecil di sekitar 38 ppm dijangka merupakan atom C³ bagi sampel yang terhasil.

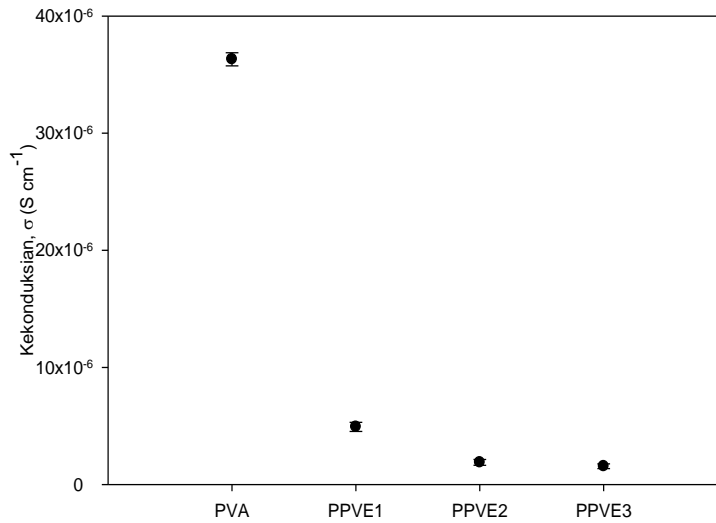
Apabila penambahan kemolaran NaOH kepada 1.0 M dan 1.5 M seperti Rajah 4(c) dan (d), puncak anjakan kimia yang berada pada 38 ppm mengalami perubahan dari segi integral. Hal ini dapat membuktikan bahawa semakin tinggi kemolaran NaOH, semakin banyak kumpulan hidroksil, -OH pada PVA telah penyahproton oleh NaOH untuk membentuk ion alkoksida untuk proses seterusnya. Ion alkoksida berperanan menyerang iodopropana untuk menghasilkan sampel PPVE. Akan tetapi, signal bagi atom C⁴ dan C⁵ tidak dapat dijumpai dalam spektrum ¹³C. Namun, terdapat satu puncak yang baru telah dikesan oleh NMR ¹³C bermaksud proses pengeteran PVA telah berlaku tetapi dengan prestasi yang kurang sempurna. Melalui spektrum NMR ¹H dan ¹³C, dapat dirumuskan bahawa proses pengeteran terhadap PVA dengan 10 mol iodopropana yang menggunakan 0.45 M, 1.0 M dan 1.5 M NaOH tidak mencapai hasil yang optimum. Untuk penambahbaikan, kemolaran NaOH yang digunakan untuk proses pengalkilan PVA seharusnya lebih tinggi untuk memastikan proses berlaku dengan lancar sehingga menghasilkan tahap pengalkilan yang optimum.

Analisis EIS

Analisis sifat kekonduksian elektrolit polimer gel PPVE telah dijalankan untuk menentukan kesan pengalkilan terhadap kumpulan hidroksil, -OH pada PVA kepada kumpulan eter, C-O-CH₂CH₂CH₃ pada PPVE. Pelarut DMSO digunakan untuk melarut kedua-dua jenis polimer oleh kerana kesan pengubahsuaian kimia menjadikan keterlarutan sampel PPVE berkurang dalam pelarut air. Rajah 5 menunjukkan nilai kekonduksian elektrolit polimer gel PVA adalah $3.63 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu bilik. Sifat kekonduksian menurun selepas proses pengeteran terhadap PVA iaitu $4.92 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, $1.89 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, $1.56 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bagi PPVE1, PPVE2 dan PPVE3 masing-masing. Jadual 7 menunjukkan ringkasan nilai kekonduksian bagi sistem elektrolit polimer gel PVA dan PPVE. Ketiga-tiga sampel iaitu PPVE1, PPVE2, PPVE3 adalah mempunyai struktur kimia yang sama. Jadi, nilai purata kekonduksian bagi PPVE ialah $2.97 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Akan tetapi, berdasarkan analisis EIS yang dijalankan, nilai kekonduksian bagi sistem elektrolit polimer PPVE iaitu $\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ adalah lebih rendah daripada PVA dengan $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

Jadual 7 Nilai kekonduksian elektrolit polimer PVA dan PPVE pada suhu bilik

Sampel	Purata Rintangan, R_b (Ω)	Nilai Kekonduksian, σ (S cm^{-1})
PVA	4.44×10^{-4}	3.63×10^{-5}
PPVE1	3.23×10^{-5}	4.92×10^{-6}
PPVE2	8.48×10^{-5}	1.89×10^{-6}
PPVE3	6.46×10^{-5}	1.56×10^{-6}



Rajah 5 Kekonduksian PVA dan PPVE pada suhu bilik

PVA mempunyai nilai kekonduksian iaitu $\sim 10^{-5}\ S\ cm^{-1}$ yang tinggi apabila berbanding dengan produk PPVE yang disintesis. Hal ini adalah disebabkan oleh kewujudan kumpulan hidroksil, $-OH$ di rantai sisinya. Kehadiran heteroatom iaitu atom oksigen dengan penderma elektron memudahkan pembentukan kompleks pengkoordinatan. Ini juga memudahkan ion bergerak dalam matriks polimer antara tapak koordinat polimer induk sehingga meningkatkan kekonduksian ion seperti dalam Rajah 6. Ion akan melompat ke tapak pengkoordinatan jiran yang kosong untuk membentuk kompleks polimer-ion.



Rajah 6 Cadangan interaksi dalam (a) elektrolit polimer gel PVA dan (b) PPVE

Walau bagaimanapun, nilai kekonduksian bagi sistem elektrolit polimer PPVE adalah lebih rendah daripada PVA. Hal ini dapat dijelaskan dengan faktor pengurangan hidrogen terproton selepas tindak balas pengeteran, ketidaksimetrian unit berulang polimer serta kesan halangan sterik antara polimer. Penambahan kumpulan propil pada kumpulan hidroksil, $-OH$ di rantai sisi PVA akan menyebabkan struktur PVA menjadi tidak simetri serta menambah kesan halangan sterik [29]. Oleh yang demikian, PPVE mempunyai nilai kekonduksian yang lebih rendah daripada PVA. Akan tetapi, produk yang terhasil dijangka mempunyai nilai kekonduksian yang lebih baik jika didopkan dengan garam logam alkali berbanding dengan PVA. Walau bagaimanapun, penukargantian kumpulan hidroksil, $-OH$ pada PVA kepada kumpulan eter, $C-O-CH_2CH_2CH_3$ memberi manfaat apabila ia digunakan sebagai bahan elektrolit polimer dalam bateri litium ion. Sifat kumpulan hidroksil, $-OH$ yang hidrofilik akan menyebabkan pengoksidaan pada logam litium, di mana ia akan mengurangkan prestasi bateri. Molekul air yang memupuk pembentukan dendrit pada antaramuka elektrolit-pepejal, SEI sehingga mengganggu permukaan elektrod yang

menyebabkan penurunan prestasi bateri [30]. Oleh itu, PPVE yang disintesis berpotensi untuk dijadikan sebagai polimer induk dalam aplikasi bateri litium ion. Untuk penambahbaikan sistem elektrolit ini, garam litium seperti LiTFSI dan LiPF₆ boleh ditambah untuk meningkatkan kekonduksian ion dalam polimer.

KESIMPULAN

Polimer PPVE telah berjaya disintesis melalui proses pengeteran terhadap polimer PVA menggunakan agen pengalkilan, iodopropana dengan kehadiran bes, NaOH di dalam keadaan terkawal. Didapati bahawa, keadaan yang paling sesuai untuk proses pengeteran PVA adalah dengan 10 mol iodopropana dan 1.5 M NaOH serta masa 720 min. Akan tetapi, spektrum NMR tidak dapat memberikan struktur PPVE dengan penukargantian yang sempurna berkemungkinan tahap penukargantian yang sedikit. Hal ini boleh ditambah baik dengan meningkatkan kepekatan NaOH agar tapak terproton bertambah dan menyediakan lebih tapak untuk tindak balas penukargantian. Faktor kepekatan iodopropana dan NaOH memainkan peranan yang penting dalam menjalankan tindak balas ini. Apabila proses pengeteran berlaku, molekul air akan terhasil sebagai produk sampingan. Air yang dibentuk tidak disingkirkan semasa proses pengeteran secara langsung. Air merupakan pelarut aprotik berkutub yang akan mensolvat nukleofil yang dibentuk melalui ikatan hidrogen sehingga menghalang ia menyerang elektrofil. Dengan ini, S_N2 sukar dipatuhi sehingga hasil peratus produk terganggu. Hal ini demikian kerana air mengarahkan keseimbangan ke arah pembentukan reaktan daripada produk. Oleh itu, agen pengering seperti magnesium sulfat atau penapis molekul boleh digunakan semasa tindak balas berlaku untuk menyerap air.

PENGHARGAAN

Penulis ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) di atas pemberian dana penyelidikan DIP-2018-008. Terima kasih juga kepada Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan serta Pusat Penyelidikan Polimer (PORCE) Fakulti Sains dan Teknologi (FST) UKM, Institut Penyelidikan Tenaga Suria (SERI) dan Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM) UKM di atas dokongan serta kemudahan yang disediakan. Penulis mengisytiharkan bahawa tidak ada konflik kepentingan dalam kajian ini.

RUJUKAN

1. Fenton, D.E., Parker, J.M., & Wright, P.V. Complexes of alkali metal ions with poly (ethylene oxide). *Polymer*, (1973) 14, 589.
2. Sownthari, K. & Suthanthiraraj, S.A. Synthesis and characterization of an electrolyte system based on a biodegradable polymer. *Express Polymer Letters*, (2013) 7(6): 495–504.
3. Zhang, R., Hashemi, N., Ashuri, M. & Montazami, R. Advanced gel polymer electrolyte for Li-ion polymer batteries. Iowa, United States: Iowa State University, *Graduate Theses and Dissertations*. (2013)
4. Jain, N., Singh, V.K. & Chauhan, S. A review on mechanical and water absorption properties of PVA based composites/films. *J. Mechanical Behavior Mater*, (2018) 26(5–6): 213–222.
5. Muppalaneni, S. & Omidian, H. PVA in medicine and pharmacy: A perspective. *J. Developing Drugs*, (2013) 2(3): 1–5.
6. Saxena, S. Polyvinyl alcohol (PVA). *Chemical and Technical Assessment*, (2004) 1(3): 3–5.
7. Bhavani, S., Ravi, M., Pavani, Y., Karthikeya, R. & Rao, V. V. R. Studies on structural,

- electrical and dielectric properties of nickel ion conducting PVA based polymer electrolyte films. *J. Materials Science: Materials in Electronics*, (2017) 28(18): 13344–13349.
8. Aziz, S.B., Woo, T.J., Kadir, M.F.Z. & Ahmed, H. M. 2018. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 3(1): 1–17.
 9. Rajendran, S., Sivakumar, M. & Subadevi, R. Li-ion conduction of plasticized PVA solid polymer electrolytes complexed with various Li salts. *Solid State Ionics*, (2004) 167: 335–339.
 10. Zapata, V.H., Castro, W.A., Vargas, R.A. & Mellander, B. More studies on the PVOH–LiH₂PO₄ polymer system. *Electrochem.* (2007) 53: 1476–1480.
 11. Ek, G. *A study of PVA as a solid polymer electrolyte for lithium ion batteries electrolyte for lithium ion batteries*. Uppsala, Sweden: Uppsala University, *Theses*. (2016)
 12. Abarna, S. & Hirankumar, G. Vibrational, electrical, and ion transport properties of PVA–LiClO₄–sulfolane electrolyte with high cationic conductivity. *Ionics*, (2017) 23(7): 1733–1743.
 13. Rajeswari, N., Selvasekarapandian, S., Prabu, M., Karthikeyan, S. & Sanjeeviraja, C. Li ion conducting solid polymer blend electrolyte based on bio-degradable polymers. *Bulletin of Materials Science*, (2013) 36(2): 333–339.
 14. Kadir, M.F.Z., Majid, S.R. & Arof, A.K. Plasticized chitosan–PVA blend polymer electrolyte based proton battery. *Electrochimica Acta*, (2010) 55(3): 1475–1482.
 15. Genova, K.M.F., Selvasekarapandian, S., Vijaya, N., Sivadevi, S., Premalatha, M. & Karthikeyan, S. Lithium ion-conducting polymer electrolytes based on PVA–PAN doped with Li triflate. *Ionics*, (2017) 23(10): 2727–2734.
 16. Hema, M., Tamilselvi, P. & Hirankumar, G. Influences of LiCF₃SO₃ and TiO₂ nanofiller on ionic conductivity and mechanical properties of PVA:PVdF blend polymer electrolyte. *Ionics* (2017) 23(10): 2707–2714.
 17. Mokhtar, M., Majlan, E.H., Talib, M.Z., Ahmad, A., Tasirin, S.M. & Wan Daud, W.R. A short review on alkaline solid polymer electrolyte based on PVA as polymer electrolyte for electrochemical devices applications. *Int. J. Appl. Eng. Res.*, (2016) 11(19): 10009–10015.
 18. Kuo, S. M., Liou, C. C., Chang, S. J. & Wang, Y.-J. Synthesis and characterizations of hydrogel based on PVA-AE and HEMA. *J. Polym. Res.*, (2001) 8(3): 169–174.
 19. Fan, L., Wang, M., Zhang, Z., Qin, G., Hu, X. & Chen, Q. Preparation and characterization of PVA alkaline solid polymer electrolyte with addition of bamboo charcoal. *Materials*, (2018) 11(5): 679.
 20. Duncan, A.C., Sefton, M.V & Brash, J.L. Preparation and characterization of alkylated PVA hydrogels using alkyl halides. *J. Biomaterials Science*, (1996) 7(8): 647–659.
 21. Kayser, B., Bauer, W., Dietrich, U., Bacher, A., Schmitz, M., Zeh, H. & Mayer, T. Use of etherified vinyl alcohol polymers as thickeners. *United States Patent*. (2002). US20020198292A1.
 22. Markova, D., Christova, D. & Velichkova, R. Synthesis of novel poly(vinyl methyl ether) copolymers by alkylation of poly(vinyl acetate) and PVA. *Polym. Int.*, (2003) 52(10): 1600–1604.
 23. Li, L., Shi, H. & Zhang, X. Preparation and characterization of octadecylated PVA polymers. *Advanced Materials Research*, (2012) 482: 1921–1924.
 24. Gaina, C., Ursache, O., Gaina, V. & Ionita, D. Study on the chemical modification of PVA with 4-maleimidophenyl isocyanate. *Polymer-Plastics Technol. Eng.*, (2012) 51(1): 65–70.
 25. Rani, M.S.A., Rudhzhiah, S., Ahmad, A. & Mohamed, N.S. Biopolymer electrolyte based on derivatives of cellulose from kenaf bast fiber. *Polymers*, (2014) 6(9): 2371–2385.

26. Pavia, D.L., Lampman, G.M., & Kriz, G.S. 3rd Edition. Introduction to Spectroscopy: A guide for students of organic chemistry. United States: Brooks/Cole- Thomson Learning (2001)
27. Wade, L.G. Organic chemistry, 8th Edition, United States: Pearson. (2013).
28. Khairuddin, Pramono, E., Utomo, S., Wulandari, V., Zahrotul, W. & Clegg, F. FTIR studies on the effect of concentration of polyethylene glycol on polymerization of Shellac. *J. Physics: Conference Series* (2016) 776(1): 012053.
29. Groenendaal, L., Zotti, G. & Jonas, F. Optical, conductive and magnetic properties of electrochemically prepared alkylated PEDOT. *Synthetic Metals*, (2001) 118: 2–6.
30. Li, Q., Chen, J., Fan, L., Kong, X. & Lu, Y. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy & Environment*, (2016) 1(1): 18–42.