

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI
KOPOLIMER SAMBUNG- SILANG POLIANILIN-KAF
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CROSS-LINKING
POLYANILINE-AFC COPOLYMERS**

Oleh :
Suwardi, Agus Salim, dan Crys Fajar Partana
Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY

Abstrak

Telah dilakukan modifikasi polimer polianilin melalui kopolimerisasi dengan kondensat anilin-formaldehid (KAF).

Kopolimerisasi dilakukan dengan mengoksidasi campuran anilin dan kondensat anilin formaldehid dalam suasana asam HCl pada temperatur 30°C selama 6 jam. Larutan besi(II) sulfat ditambahkan ke dalam campuran tersebut sebagai katalis.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa polianilin dan kopolimer polianilin-KAF hasil sintesis berbentuk serbuk hijau tua. Berdasarkan spektra UV-Vis dan FTIR menunjukkan bahwa KAF mungkin telah tersambung-silang ke dalam polianili. Spektra RMN ¹H untuk KAF menunjukkan adanya proton benzen, metilen, dan amin, tetapi untuk polianilin, dan polianilin-KAF hampir tidak teridentifikasi karena kelarutan yang rendah dalam pelarut DMSO.

Kata kunci : kopolimerisasi, polianilin-KAF, oksidasi

Abstract

Polyaniline was modified by an aniline-formaldehyde condensates (AFC) copolymerization.

The copolymerization was performed by an oxidation mixtures of aniline- aniline formaldehyde condensates in HCl at 30°C for 6 h. A trace amount of FeSO₄ was added to the mixtures as a catalyst

The result of characterizations indicated that synthesized polyaniline and polianiline-AFC were dark green powder. Based spectra of UV-Vis and FTIR that AFC might be cross-linked in polyaniline. Spectra of ¹H NMR AFC showed the presence of proton benzene, methylene, and amine while in polyaniline and polianiline-KAF that spectra unidentified as low solubility in DMSO.

Key word : copolymerization, polyaniline-AFC, oxidation

PENDAHULUAN

Polianilin (PANI) telah menarik perhatian sejak Mac Diarmid dkk menyelidiki bahan ini sebagai polimer konduktif karena sintesisnya sederhana, stabilitas di lingkungan, dan konduktivitas listriknya cukup baik. Sifat listrik polianilin dapat dikontrol secara dapat balik melalui *charge-transfer doping* dan protonasi. Pembuatan polimer yang dilakukan pada temperatur kamar menunjukkan berat molekul yang rendah dan tapak yang cacat (*defect sites*). Polimer-polimer konduktif menjadi pusat riset karena aplikasinya yang luas terutama dalam bidang elektronik, penyimpanan energi, katalis, sensor kimia dan biokimia. Polianilin adalah diantara polimer konduktif yang unik karena sifat-sifat optik, elektrokimia dan listrik yang kisarannya luas juga stabilitasnya yang baik.

Polianilin biasanya disintesis melalui oksidasi monomer anilin secara kimia atau elektrokimia. Polianilin yang disintesis secara elektrokimia sulit untuk diproses karena kelarutannya yang rendah, sedangkan polianilin yang disintesis secara kimia memiliki berat molekul yang rendah, yang berakibat pada kekuatan mekaniknya rendah. Saat ini terdapat usaha-usaha untuk mengembangkan metoda baru untuk mensintesis polianilin agar memperoleh sifat mekanik yang lebih baik sementara mempertahankan konduktivitas yang tinggi. Strategi yang paling umum yang diimplementasikan adalah mengubah agen pengoksidasi yang digunakan dalam reaksi polimerisasi kimia. Sebagai contoh, telah ditunjukkan bahwa bila $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ atau $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ digunakan, berat molekul yang tinggi dapat dicapai dengan menurunkan temperatur polimerisasi sampai di bawah 0°C . Berat molekul rata-rata berat yang telah dilaporkan menggunakan pendekatan ini adalah pada orde 10^5 (Liu G., 1997 : 5660).

Disamping kekuatan mekanik yang rendah, daya lekat polianilin pada substrat padatan adalah faktor penting lain yang membatasi penggunaannya dalam aplikasinya seperti sebagai pelapis antistatik. Sebagai contoh, meskipun film polianilin yang dicetak dari larutan *N*-metil-2-pirrolidon (NMP), dimetil sulfoksida (DMSO), atau dimetilformamida (DMF) melekat kuat pada gelas di suasana atmosfer kering, kelekatan tersebut cepat hilang bila film dicelupkan ke dalam air. Kenaikkan berat molekul polianilin diharapkan menaikkan kekuatan daya lekat juga kekuatan mekaniknya.

Salah satu usaha untuk menaikkan berat molekul polianilin tersebut adalah dengan menyambung-silang (cross-linking) polianilin sehingga berdampak pada makin kuatnya daya lekat pada gelas. Kondensat anilin formaldehid (KAF), hasil polimerisasi anilin dengan formaldehid yang memiliki gugus fungsi NH_2 diharapkan dapat menyambung-silang polianilin pada cincin benzen. Untuk itulah peneliti terdorong untuk mensintesis polianilin-KAF tersebut.

Dalam penelitian ini pembuatan polianilin-KAF dilakukan secara kimia yaitu melalui oksidasi H_2O_2 terhadap campuran anilin dan KAF (kondensat anilin-formaldehid). Hasil sintesis selanjutnya dapat dimanfaatkan untuk pembuatan sensor kimia (penentuan konsentrasi ion H^+ atau pH), sensor tekanan dan temperatur

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan

Anilin digunakan sebagai monomer, sebelum digunakan terlebih dahulu didistilasi Formaldehid 37% sebagai bahan pembuatan KAF, hidrogen peroksida 30 % sebagai pengoksidasi, larutan HCl 1 M untuk pengasaman, FeSO_4 sebagai katalis, dan CH_3CN untuk pencuci kopolimer hasil sintesis.

Alat dan instrumen yang digunakan

Alat gelas laboratorium, oven, alat distilasi, *waterbath*, neraca, pengaduk magnetik, dan spektrometer UV-vis, FTIR, dan RMN ^1H untuk karakterisasi

Prosedur eksperimen

Sintesis KAF (Kondensat Anilin-Formaldehid)

Sintesis KAF dilakukan sebagai berikut : 9,3 g anilin dan 3 mL HCl 37% dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer ukuran 100 mL, lalu ditambahkan 5 mL formaldehid 37%. Reaksi kondensasi dilangsungkan pada 100°C selama 2 jam. Temperatur lalu diturunkan sampai pada temperatur 60°C dan campuran dinetralkan dengan 4 mL NaOH 30% sehingga terbentuk resin cair yang tak dapat larut. Resin ini lalu dicuci dengan air hangat 3 kali dan dipisah dari lapisan berair.

Sintesis Kopolimer anilin-KAF

Dalam labu erlenmeyer 150 mL, monomer KAF dan anilin dilarutkan dalam larutan 100 mL HCl 1 M dengan rasio yang bervariasi. Sejumlah FeSO_4 ditambahkan ke dalam larutan sebagai katalis. Selanjutnya 3 mL H_2O_2 30% ditambahkan ke dalam larutan secara bertetes-tetes sambil diaduk. Setelah polimerisasi selama 6 jam pada 30°C , serbuk polimer yang berwarna hijau gelap diperoleh. Serbuk dicuci dengan HCl 1 M sampai larutan tampak jernih. Oligomer berat molekul rendah dihilangkan dengan pencucian lanjut dengan asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, CH_3CN). Bentuk polimer terdoping (atau konduktif) diperoleh melalui pengasaman polimer dengan HCl 1 M.

Teknik Analisis Data

Data yang diperoleh dipaparkan secara deskriptif dalam bentuk tabel dan grafik. Dari gambar spektra UV-Vis dapat ditentukan pola spektra yang berbeda yang menunjukkan polimerisasi telah terjadi.

Dari data FTIR akan diketahui gugus fungsional amin baik pada polianilin ataupun kopolimer KAF-anilin, pada posisi panjang gelombang yang berbeda. Hal ini menunjukkan adanya penyisipan KAF pada polianilin.

Data spektra RMN ^1H yang diperoleh akan dapat diketahui jenis proton yang ada pada monomer, polimer polianilin dan kopolimer polianilin-KAF

HASIL PENELITIAN Dan PEMBAHASAN

Hasil Penelitian

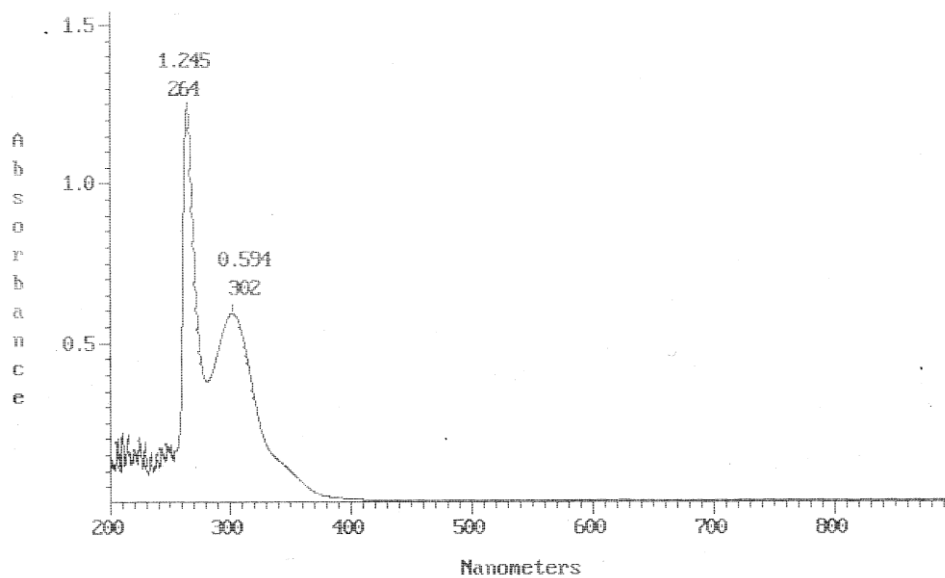
Data penelitian yang diperoleh berupa KAF yang berbentuk seperti gel (resin), polianilin serbuk yang berwarna hijau tua, kopolimer polianilin-KAF yang juga berwarna hijau tua. Data selengkapnya disajikan dalam tabel 1 berikut,

Tabel 1 Data hasil sintesis polianilin-KAF

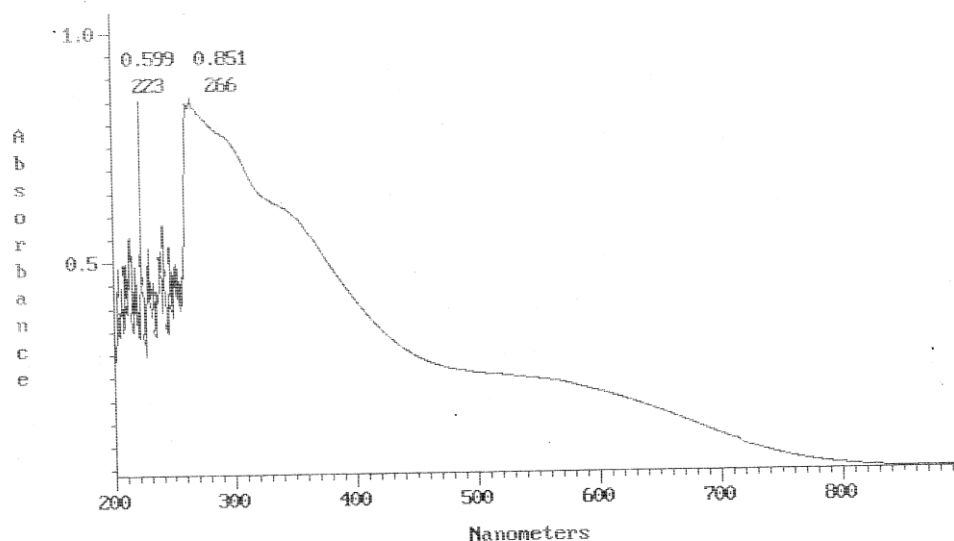
NO	Bahan/kondisi	Polianilin	Polianilin-KAF	Polianilin-KAF	Polianilin-KAF
1	Anilin (g)	3	3	2,5	2,0
2	KAF (g)	0	0,15	0,5	0,5
3	V HCl (mL)	45	55	27	30
4	pH	0,3	0,4	0	0,2
5	Temperatur (°C)	30	30	30	30
6	Hasil	Serbuk hijau tua	Serbuk hijau tua	Serbuk hijau tua	Serbuk hijau tua
7	Berat hasil (g)	0,492	0,720	1,793	0,263

Pembahasan

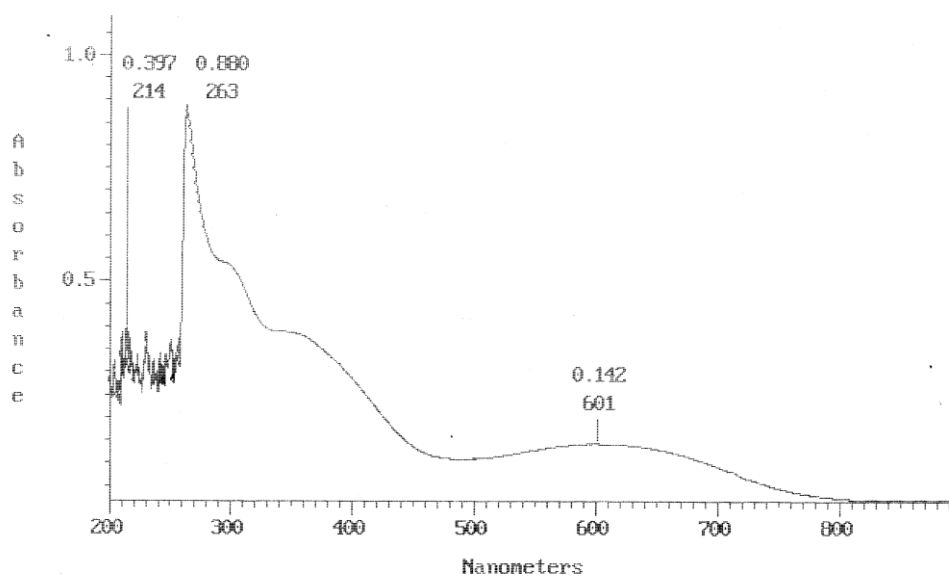
Spektra UV-Vis dan FTIR untuk setiap sampel adalah sebagai berikut



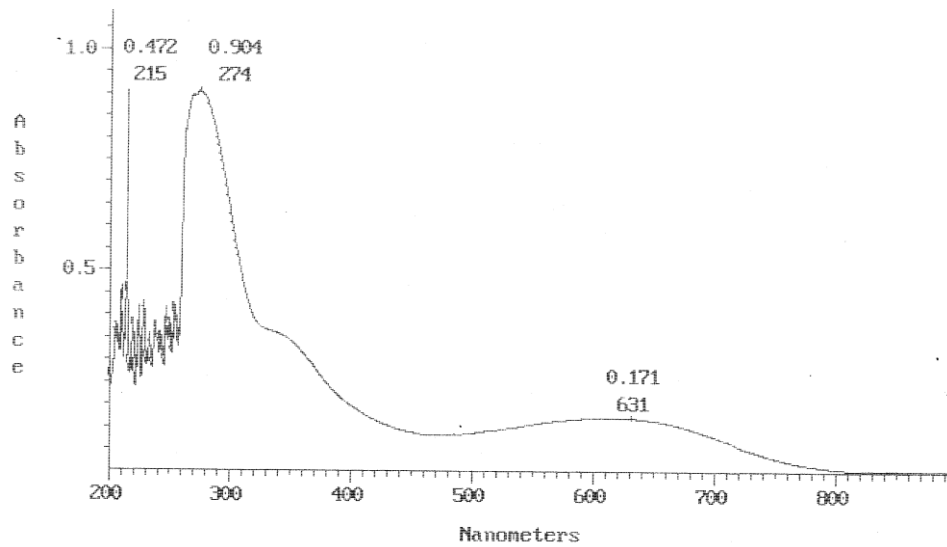
Gambar 1 Spektra UV-Vis Kondensat anilin-formaldehid (KAF)



Gambar 2 Spektra UV-Vis polianilin hasil oksidasi anilin dalam larutan HCl selama 6 jam pada temperatur 30°C dan pH 0,3

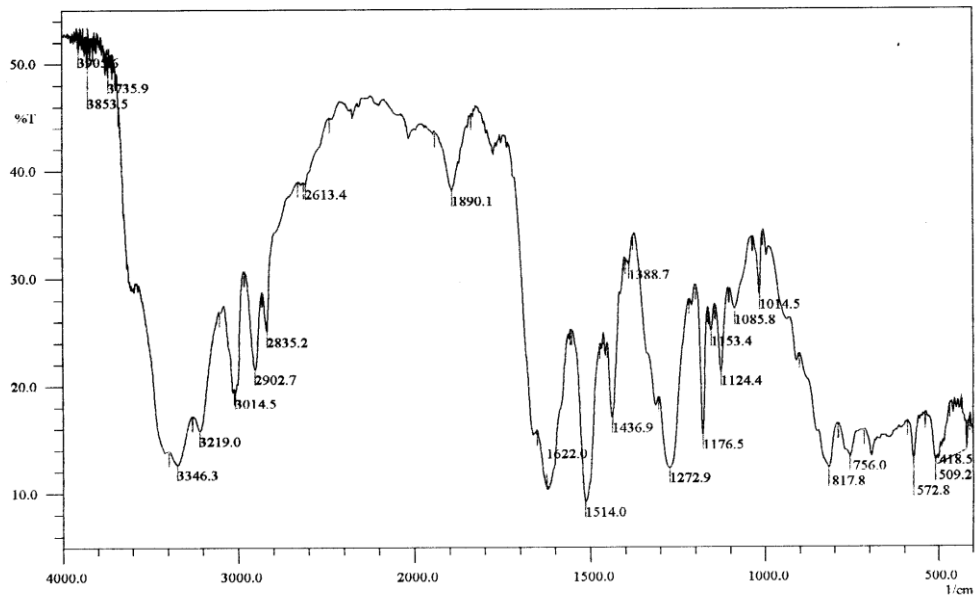


Gambar 3 Spektra UV-Vis polianilin-KAF hasil oksidasi campuran anilin (3 g) dan KAF (0,15 g) dalam larutan HCl selama 6 jam pada 30°C dan pH 0,4

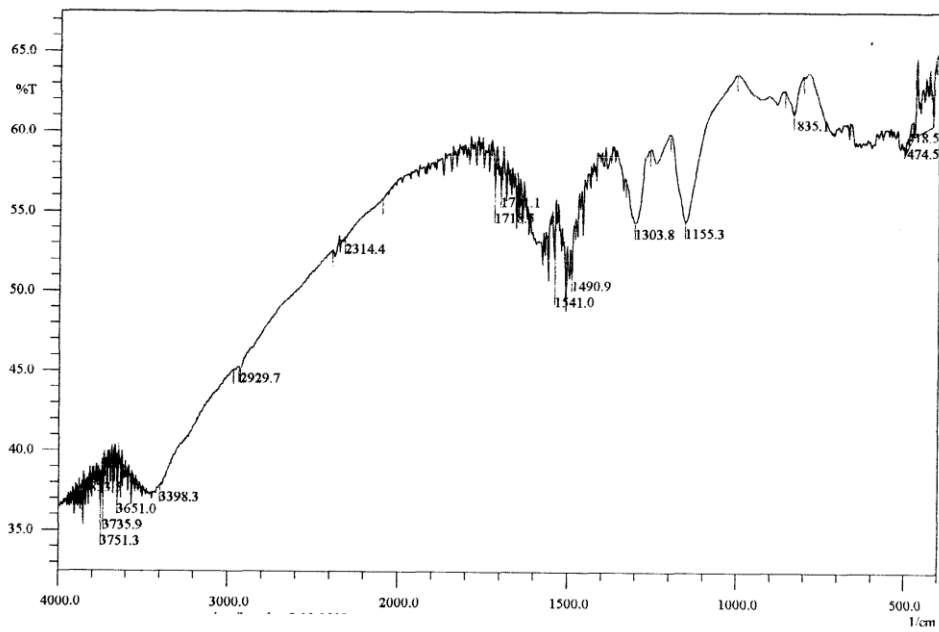


Gambar 4 Spektra UV-Vis polianilin-KAF hasil oksidasi campuran anilin (2,5) dan KAF (0,5 g) dalam larutan HCl selama 6 jam pada 30°C dan pH 0,4

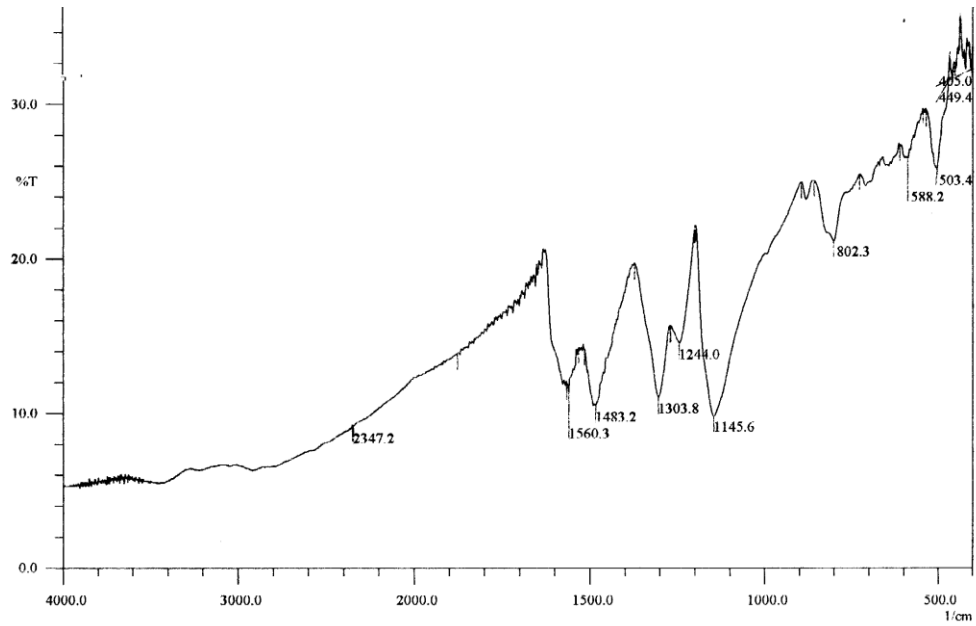
Dari data spektra pada gambar 1 sampai 4 menunjukkan bahwa KAF telah berkurang dan kemungkinan telah menyambung-silang polianilin. Hal ini ditunjukkan pada gambar spektra 1 yang tidak menunjukkan panjang gelombang sekitar 600 nm sedangkan spektra hasil kopolimerisasi nampak puncak pada daerah visibel yaitu sekitar 600 nm yang merupakan panjang gelombang untuk sistem terkonjugasi. Data spektra FTIR untuk KAF, polianilin dan hasil kopolimerisasi adalah sebagai berikut.



Gambar 5 Spektra FTIR untuk kondensat anilin-formaldehid (KAF)

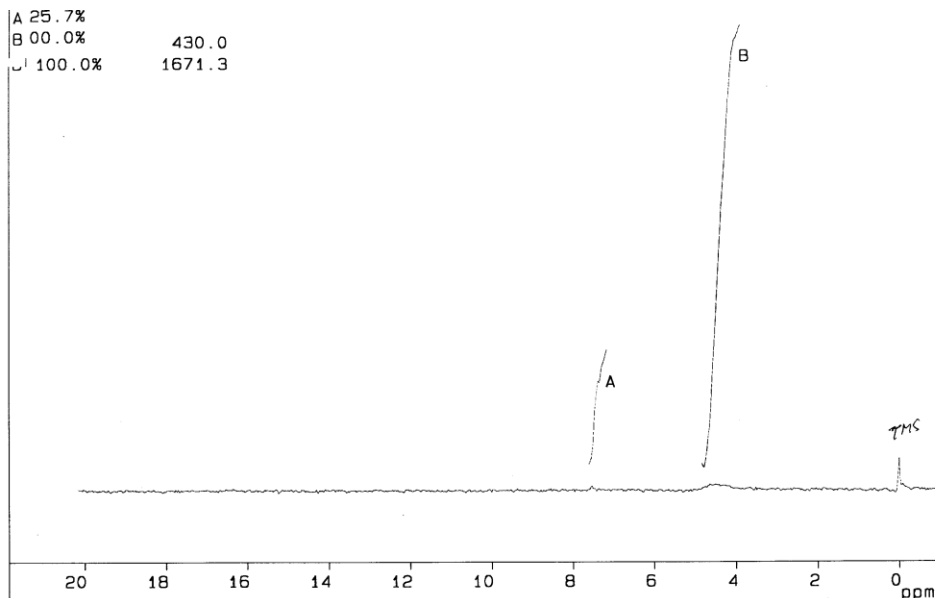


Gambar 6 Spektra FTIR untuk polianilin

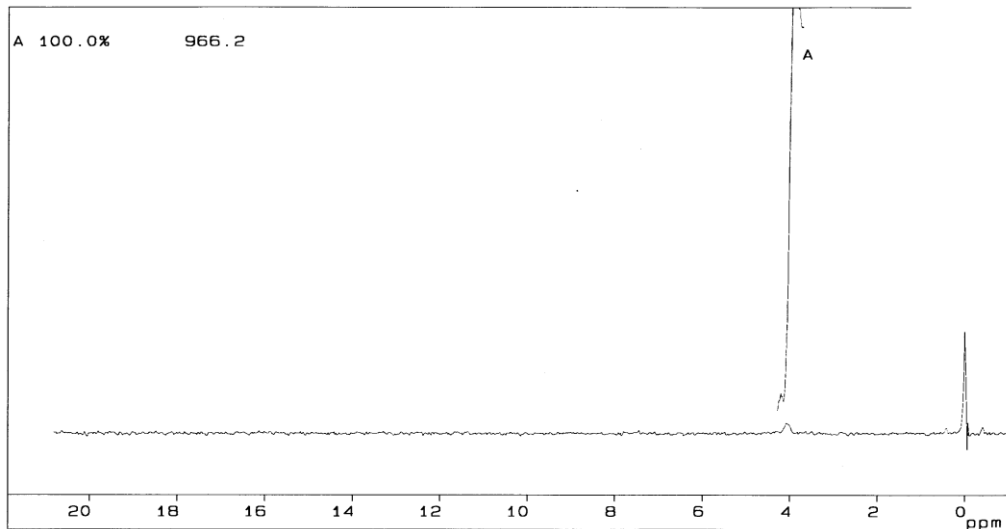


Gambar 7 Spektra FTIR untuk polianilin-KAF (0,15 g)

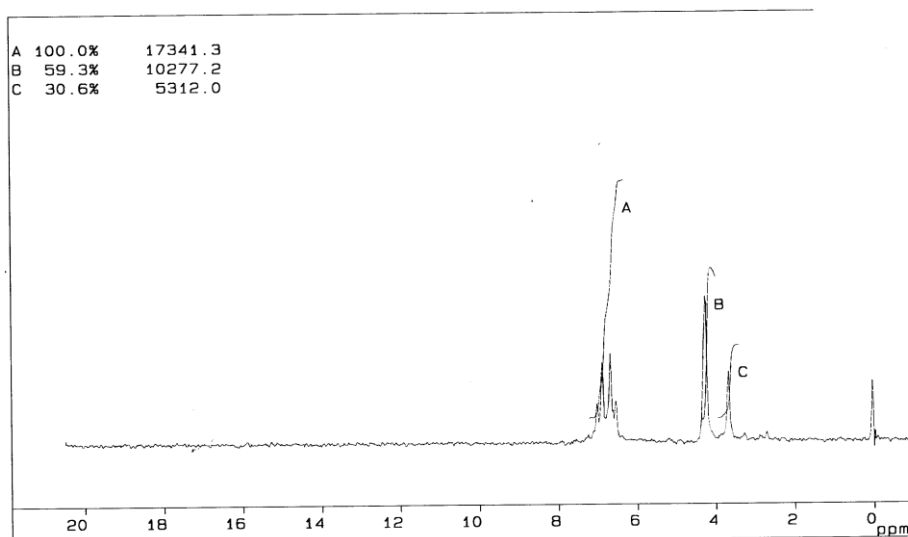
Dari spektra FTIR 6 sampai 7 dapat ditunjukkan bahwa puncak pada gugus metilen untuk polianilin dan polianilin-KAF tidak dapat diidentifikasi dengan mudah seperti pada spektra FTIR untuk KAF. Hal ini menunjukkan bahwa KAF mungkin telah menyambungsilang polianilin.



Gambar 8 Spektra RMN ^1H polianilin dengan pelarut DMSO



Gambar 9 Spektra RMN ^1H kopolimer polianilin-KAF



Gambar 10 Spektra RMN ^1H kondensat anilin-formaldehid (KAF)

Dari gambar 8 dan 9 tidak terlihat puncak yang jelas yang menunjukkan adanya proton benzen (~ 7 ppm), metilen (~ 4 ppm), dan amin ($\sim 3,7$ ppm) sebagaimana pada gambar 10 untuk spektra KAF.

SIMPULAN DAN SARAN

Dari data spektra UV-Vis dan IR menunjukkan bahwa KAF kemungkinan telah menyambung-silang polianilin. Puncak spektra RMN ^1H untuk polianilin dan polianilin-KAF tidak teridentifikasi secara jelas karena kelarutan yang rendah dalam pelarut DMSO sedangkan untuk spektra RMN ^1H KAF terlihat jelas yang menunjukkan adanya proton benzen (~ 7 ppm), metilen (~ 4 ppm), dan amin (3,7 ppm).

DAFTAR PUSTAKA

- Conklin, J.A., Huang, S.C, Wen, T., Kaner, R.B.1995. "Thermal Properties of Polyaniline and Poly(aniline-co-o-ethylaniline)", *Macromolecules*, 28, 6522-6527
- Liu G., Freund M.S., 1997. :New Approach for the Controlled Cross-Linking of Polyaniline : Synthesis and Characterization", *Macromolecules.*, 30, 5660-5665
- Roy, B.C, Gupta, M.D. 2001. "Synthesis and Characterization of Poly(2,5-dimethoxyaniline) and Poly(aniline-co-2,5-dimethoxyaniline) : the Processable Conducting Polymers". *Bull. Matter Sci.* 24, 389-396
- Ryu, K.S, Chang, S.H., Kang, S.G., Oh, E.J. 1999. "Physicochemical and Electrical Characterization of Polyaniline Induced By Crosslinking, Stretching, and Doping". *Bull. Korean Chem. Soc.* 20, 333-336
- Safier, F.P., Inigo, A.R., Golsmidh, G.J. 1999. "Role of Metal Phthalocyanine in Redox Complex Conductivity of Polyaniline and Aniline Black". *Journal Of Porphyrine and Phthalocyanines.* 3, 679-686