

PENINGKATAN KELARUTAN POLIANILIN MELALUI TURUNANNYA UNTUK BAHAN KOMPOSIT

FITRILAWATI[†]

*Departemen Fisika,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363*

Abstrak. Polianilin (PANI) memiliki sifat yang beragam bergantung pada tingkat oksidasinya. Keunggulan tersebut membuat PANI sampai saat ini banyak digunakan untuk berbagai bahan komposit. Namun kelarutan PANI kurang baik, sehingga untuk meningkatkan kelarutannya perlu memodifikasi struktur dengan membuat turunan PANI. Pada makalah ini dilaporkan pembuatan turunan PANI berupa poliethoksi anilinin (E-PANI) melalui substitusi atom H dengan gugus ethoksi (OC_2H_5) pada gugus fenil. Polimer E-PANI yang dihasilkan memiliki kelarutan yang lebih baik dibanding PANI sehingga dapat dibuat menjadi lapisan tipis dengan ketebalan yang beragam. Struktur dan sifat optik E-PANI sedikit berubah dibandingkan dengan PANI, yang mana λ_{maks} bergeser ke arah panjang gelombang pendek. Berkurangnya λ_{maks} mengindikasikan berkurangnya panjang konjugasi yang mungkin disebabkan terganggunya konjugasi rantai akibat kehadiran gugus substitusi.

Kata kunci : PANI, E-PANI, kelarutan, sifat optik, komposit

Abstract. Polyaniline (PANI) has varied properties depend on its oxidation state. The advantages of PANI make this material widely used for various composite material. However, PANI is less soluble, so in order to improve its solubility, it is necessary to modify its structure through derivatization. We report synthesis of PANI derivative of polyethoxy aniline (E-PANI) through substitution of H atoms of phenyl ring with ethoxy (OC_2H_5) side chain. The synthesized E-PANI has better solubility than PANI and can be made into thin films with varying thickness. Structure and optical property of E-PANI is slightly changed than PANI, its λ_{max} is slightly shifted to shorter wavelength that indicated reduction of conjugation length due to present of ethoxy side chain.

Keywords: PANI, E-PANI, solubility, optical property, composite

1. Pendahuluan

Polianilin (PANI) merupakan bahan fungsional yang unik karena sifatnya dipengaruhi oleh tingkat oksidasinya [1, 2]. Ada tiga macam tingkat oksidasi PANI yaitu basa leucoemeraldin yang tereduksi penuh, basa emeraldin yang teroksidasi sebagian dan basa pernigranilin yang teroksidasi penuh [2]. Variasi sifat yang berkaitan dengan struktur tersebut memungkinkan bahan PANI digunakan untuk berbagai aplikasi seperti sensor, baterai, antistatik, elektrokromik dan sebagainya [1]. Hingga saat ini bahan PANI masih banyak dikaji [3, 4] dan digunakan sebagai bahan komposit. Salah satu bahan komposit PANI yang banyak dikaji adalah PANI-Graphene Oxide yang digunakan untuk aplikasi divais penyimpan energi [5, 6].

Sama seperti polimer konduktif umumnya, kelarutan PANI dalam pelarut organik kurang baik. PANI hanya larut sedikit pada pelarut organik seperti N,N-Dimethyl formamide (DMF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), dan Dimethyl sulfoxide (DMSO). Kondisi tersebut tidak

[†] Email : fitrilawati@phys.unpad.ac.id

memungkinkan pembuatan lapisan PANI yang relatif tebal untuk suatu aplikasi. Selain itu, kelarutan polimer juga merupakan faktor penting dalam pembuatan bahan komposit.

Untuk meningkatkan solubilitas polimer konduktif biasa dibuat bentuk turunan melalui modifikasi struktur (pendekatan kimia), diantaranya dengan mensubstitusi atom-atom H tertentu dengan gugus alkil atau alkoksi [7]. Modifikasi tersebut dilakukan pada tahap monomernya, sehingga sintesisnya dapat dilakukan dengan menggunakan proses reaksi yang sama dengan proses sintesis polimer yang bersangkutan.

Pada makalah ini akan disintesis turunan PANI berupa poliethoksi anilin (E-PANI), yaitu polimer yang dibuat dari monomer anilin yang atom H diganti dengan gugus fungsi ethoksi (OC_2H_5). Polimer tersebut selanjutnya akan digunakan untuk membentuk komposit dari Graphene Oxide yang sudah dilaporkan sebelumnya [8, 9]. Hasil polimer yang didapat diuji kelarutannya, diukur struktur dan berat molekulnya, sifat termal dan sifat optiknya. Data-data tersebut berguna untuk memanfaatkan PANI dalam pembuatan komposit.

2. Eksperimen

Sintesis polimer PANI dan E-PANI dilakukan secara kimiawi menggunakan monomer anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 99,9 % *Merck*) dan o-Phenitidine ($((\text{C}_2\text{H}_6\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 97 %, Aldrich). Pembuatan polimer diawali dengan penyiapan larutan monomer yang terdiri dari monomer yang telah didestilasi dan 250 ml 1M HCl (*Merck* 37 %) dengan suhu sekitar 1°C dan penyiapan larutan inisiator yang terdiri dari amonium persulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ *Merck*) dan 250 ml 1 M HCl dengan suhu sekitar 1°C . Polimerisasi dilakukan dengan meneteskan larutan inisiator ke dalam larutan monomer dengan kecepatan sekitar 2 ml/menit pada suhu sekitar 0°C . Selama proses tersebut, larutan monomer diaduk dengan pengaduk magnetik agar reaksi tersebut dapat berjalan dengan baik. Polimerisasi ini selesai dalam waktu 4 jam dan sebagai hasilnya diperoleh garam emeraldin (*Emeraldine Salt*, ES). Bentuk basa emeraldin (*Emeraldine Base*, EB) diperoleh dengan proses deprotonasi dalam larutan 0,1 M NH_4OH . Basa emeraldine E-PANI tersebut kemudian dicuci dengan Acetone sampai filtratnya menjadi tidak berwarna, dan kemudian dikeringkan dalam vakum selama 48 jam.

Selain kelarutan, efek dari substitusi gugus etoksi juga dikaji pada berat molekul, struktur, sifat optik dan stabilitas termal. Spektrum IR dari polimer diukur dengan spektrometer *Shimadzu Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* FT-IR 8501 dengan sampel berupa pelet yang dibuat dari bubuk polimer dan KBr. Selanjutnya, berat molekul polimer diukur dengan teknik GPC dengan menggunakan polistiren (PS) sebagai pembanding dan dimetilformamid (DMF) sebagai pelarut. Sifat termal polimer diukur dengan metoda TGA menggunakan alat analisa termal Mettler TA 3000 system dengan laju pemanasan 10°C /menit. Spektrum transmisi UV-Vis diukur menggunakan lambda 9 spectrophotometer dari Perkin Elmer.

3. Hasil dan Pembahasan

Polimer hasil sintesis berupa bubuk yang berwarna hitam kehijauan pada keadaan ES dan berwarna hitam kecoklatan pada keadaan EB. Dalam bentuk ES, PANI hasil sintesis tersebut dapat larut dengan baik dalam H_2SO_4 dan HCl pekat, namun tidak larut dalam pelarut organik yang lazim dipakai. Dalam bentuk EB, PANI hasil sintesis selain dapat larut dengan baik dalam H_2SO_4 dan HCl pekat, dapat pula larut sebagian dalam pelarut organik seperti DMSO, DMF, dan NMP,

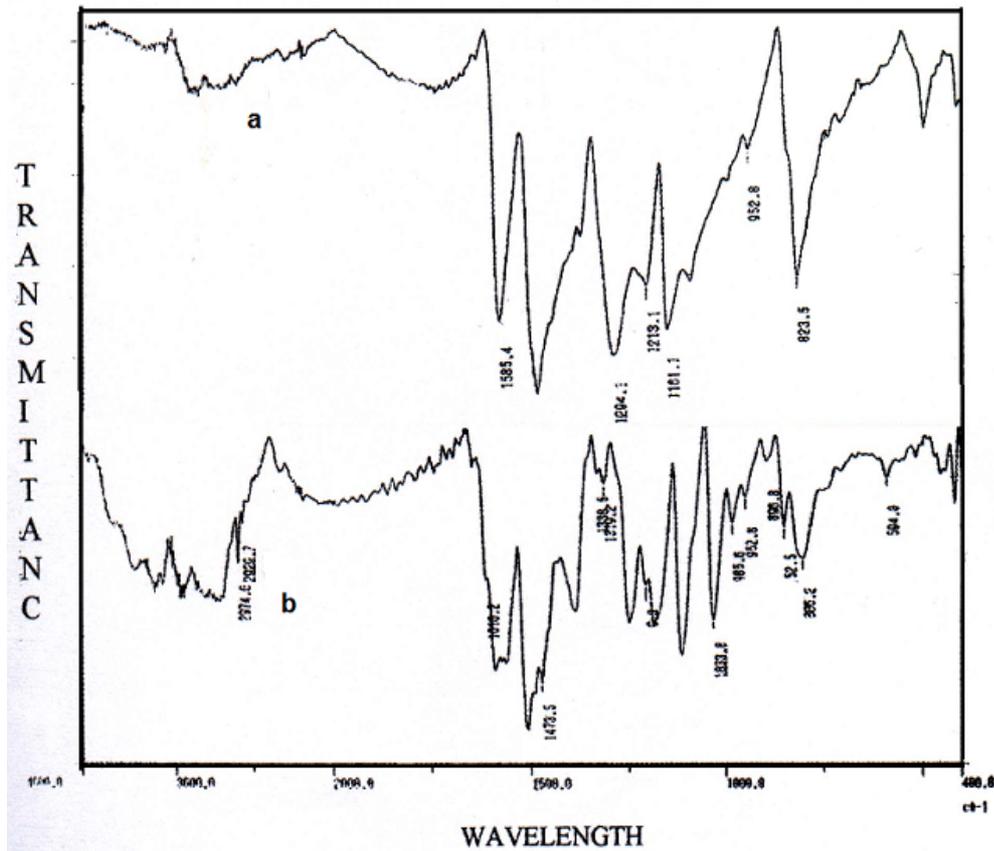
sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan sebelumnya [2]. Hasil uji kelarutan pada polimer tersebut menunjukkan bahwa E-PANI dari hasil sintesis mempunyai kelarutan yang lebih baik dibandingkan PANI. Sebagai contoh, E-PANI yang berbentuk EB dapat larut dalam pelarut organik seperti kloroform, DMF, NMP, dan DMSO sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan sebelumnya [7]. Selain itu, E-PANI dapat juga larut di dalam THF. Hasil tersebut menunjukkan bahwa penambahan gugus alkoksi pada gugus fenil telah berhasil meningkatkan kelarutan PANI. Peningkatan kelarutan tersebut sangat penting dan berguna dalam rangka perbaikan kualitas film tipis yang dibuat karena dimungkinkan variasi konsentrasi pada proses fabrikasi film yang menggunakan teknik larutan seperti *solution casting*, *dipcoating* dan *spincoating*. Peningkatan kelarutan juga penting dalam pembuatan komposit, terutama komposit dengan struktur multilayer.

Berat molekul (BM) dari polimer yang bersangkutan yang diukur dengan menggunakan standar polistiren dengan pelarut DMF diperlihatkan dalam tabel 1. Berat molekul dari polimer tersebut lebih besar dari 15000 g/mol sehingga memenuhi persyaratan untuk fabrikasi film tipis yang menggunakan teknik larutan.

Tabel 1. Berat molekul PANI dan E-PANI dari hasil pengukuran dengan GPC menggunakan polistiren sebagai standar dan DMF sebagai pelarut.

Polimer	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_v (g/mol)
PANI	$8,46 \times 10^3$	$1,69 \times 10^4$	$3,26 \times 10^4$	$1,54 \times 10^4$
E-PANI	$1,25 \times 10^4$	$2,59 \times 10^4$	$4,04 \times 10^4$	$2,40 \times 10^4$

Perbandingan antara struktur PANI dan E-PANI yang berbentuk EB diperlihatkan oleh spektrum FTIR dalam gambar 1. Beberapa puncak absorpsi yang terdapat baik pada PANI adalah 1585 cm^{-1} (C=C *stretching*), 1488 cm^{-1} (C=N atau C-C *stretching*), 1294 cm^{-1} (C-N *stretching*, C-C *stretching*, C-H *bending*), 1161 cm^{-1} (C-H *bending*), 1100 cm^{-1} (*ring deformation* dan C-H *bending*), 823 cm^{-1} (C-H *out-plane bending*). Pola spektrum E-PANI mempunyai kemiripan dengan spektrum PANI seperti yang diperlihatkan dalam tabel 2. Kehadiran gugus substitusi etoksi (OC₂H₅) pada turunan PANI ditunjukkan oleh kehadiran puncak absorpsi baru pada daerah 1200 cm^{-1} dan 1030 cm^{-1} , yang berkaitan dengan modus vibrasi ikatan C-O-C dan puncak absorpsi pada daerah 2930 cm^{-1} , 2830 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} dan 1400 cm^{-1} , yang berkaitan dengan modus vibrasi CH₃. Keberadaan gugus etoksi diperjelas oleh vibrasi *scissoring* gugus CH₂ pada daerah 1465 cm^{-1} . Posisi gugus substitusi etoksi pada gugus fenil ditunjukkan oleh adanya vibrasi pada daerah 840 cm^{-1} dan 800 cm^{-1} . Secara umum, molekul turunan PANI mempunyai tingkat oksidasi yang mirip dengan molekul PANI-EB yang ditunjukkan oleh perbandingan puncak absorpsi IR di daerah sekitar 1600 cm^{-1} dan 1500 cm^{-1} . Hasil ini menunjukkan bahwa turunan PANI yang dibuat sudah sesuai dengan yang diharapkan, yaitu berbentuk EB.

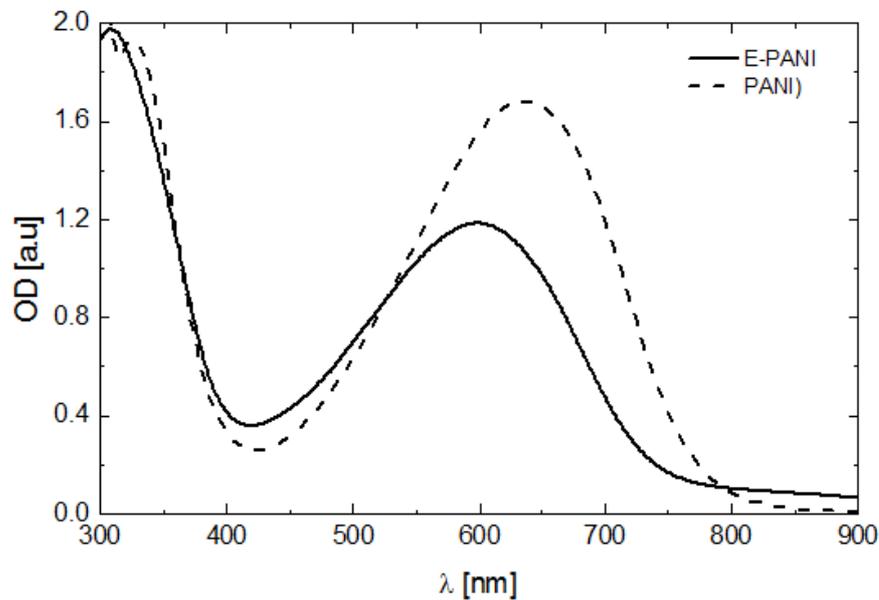


Gambar 1. Spektrum inframerah bubuk polimer PANI (a), dan E-PANI (b) dalam bentuk pelet yang terbuat dari bubuk polimer dan KBr.

Tabel 2. Perbandingan puncak absorpsi spektrum FTIR PANI dan E-PANI

PANI	E-PANI	Indikasi
	2974	CH ₃ asymmetric stretching
	2929	CH ₂ asymmetric stretching
1585	1591 1508	C=C stretching (Q)
	1465	CH ₂ scissoring
1488	1473	C=N stretching (Q), C-C stretching (B)
	1442	CH ₃ asymmetric bending
	1392	CH ₃ symmetric bending
1294	1319	C-H bending (Q)
1213	1252	C-N stretching, C-C stretching, C-H bending (B)
	1200	(C-O-C) asymmetric stretching
1161	1188	C-H bending (Q)
1100	1115	Ring deformation (Q), C-H bending (Q)
	1033	(C-O-C) symmetric stretching
823	852	C-H out-plane bending
	806	bensen pada posisi orto

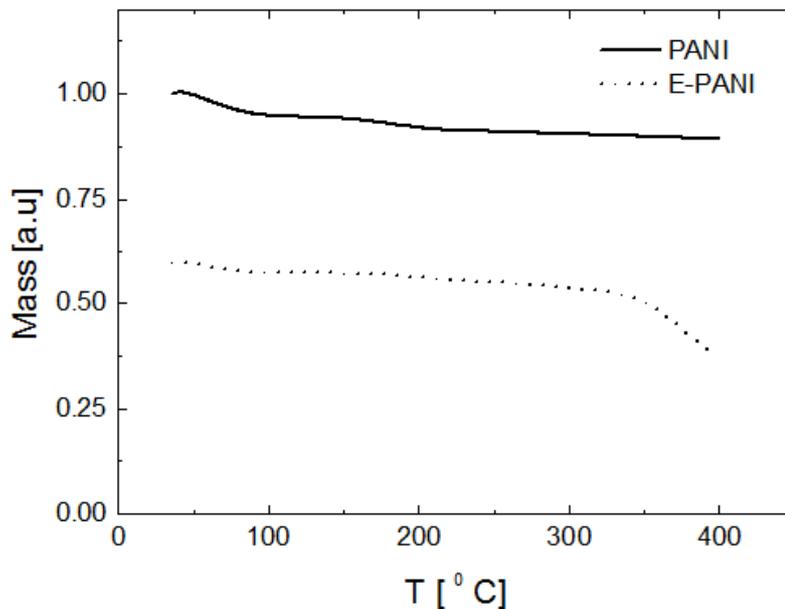
Spektrum UV-VIS dari PANI yang diukur dalam larutan NMP dan E-PANI dalam larutan kloroform diperlihatkan dalam gambar 2. Semua spektrum tersebut mempunyai pola yang mirip, yaitu terdiri dari dua puncak absorpsi yang masing-masing pada daerah UV dan Vis. Puncak absorpsi pada daerah UV dan pada daerah Vis berkaitan dengan keberadaan gugus benzoid dan kuinoid. Perbedaan di antara kedua spektrum UV-Vis tersebut terletak pada posisi λ_{maks} yang menyiratkan perbedaan struktur elektronik akibat substitusi gugus ethoksi pada gugus fenil dalam polimer tersebut.



Gambar 2. Spektrum UV-Vis-Nir dari E-PANI emeraldine base dalam pelarut Chloroform dibandingkan dengan PANI dalam pelarut NMP

Sebagai hasil polimerisasinya diperoleh bubuk E-PANI yang berwarna kehitaman. Bubuk ini berubah menjadi warna biru, jika dilarutkan dalam pelarut seperti NMP dan Chloroform. Dibandingkan dengan bahan PANI, E-PANI memiliki kelarutan lebih baik dalam Chloroform, DMF, NMP, dan DMSO. Dengan demikian, pembuatan film tipis dengan metoda “casting” dapat dilakukan lebih mudah dengan menggunakan berbagai macam konsentrasi.

Hasil pengukuran stabilitas termal PANI dan turunannya dengan menggunakan TGA diperlihatkan dalam gambar 3. Termogram dari PANI memperlihatkan adanya pengurangan berat secara cepat dari suhu ruang sampai dengan 120 °C dan pengurangan berat secara perlahan sampai dengan suhu 400 °C. Pengurangan berat yang pertama berkaitan dengan kelembaban, yaitu pengurangan kadar air pada polimer yang bersangkutan, sedangkan pengurangan berat yang kedua berkaitan dengan putusannya rantai-rantai pendek. Secara keseluruhan, pemanasan PANI dari suhu ruang sampai dengan 400 °C telah mengurangi berat PANI sebanyak 10 %. Karakteristik termogram dari E-PANI mirip dengan PANI. Suhu dekomposisi dari polimer hasil sintesis cukup tinggi yaitu masing-masing di atas 400 °C untuk PANI dan 360 °C untuk E-PANI.



Gambar 3. Termogram dari PANI (garis solid) dan E-PANI (garis titik)

4. Simpulan

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa pencantolan gugus ethoksi pada gugus fenilen telah meningkatkan kelarutan PANI. Peningkatan kelarutan tersebut sangat bermanfaat dalam pemanfaatan PANI sebagai bahan komposit. Peningkatan kelarutan akibat perubahan struktur tersebut disertai perubahan sifat optik dan sifat termal. Pencantolan gugus ethoksi tersebut telah menyebabkan pergeseran puncak absorpsi ke daerah panjang gelombang pendek yang mengindikasikan berkurangnya konjugasi akibat kehadiran gugus ethoksi.

Daftar Pustaka

1. MacDiarmid, A.G., and A.J. Epstein, 1989, Faraday Discuss. Chem. Soc. 88, 317 -332
2. Angelopoulos, M., G.E. Asturias, S.P. Ermer, A. Ray, E.M. Scherr, and A.G. MacDiarmid., 1988, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **160**, 151-163
3. Liao, G., Q. Li, Z. Xu, 2019, Progress in Organic Coatings 126, 35–43
4. Waware, U.S., A.M.S. Hamouda, M. Rashid, 2019, Appl. Phys. A 125: 127
5. Li, J., H. Xie, Y. Li, J. Wang, 2013. J. Nanoscience and Nanotech., 13, 1132-1135
6. Huang, Z., L. Li, Y. Wang, C. Zhang, T. Liu, 2018, Composites Communications 8, 83-91
7. D'Aprano, G., M. Leclerc, G. Zotti, G. Schiavon, 1995, Chem. Mater. 7, 33-42.
8. Norman Syakir, Rhesti Nurlina, Syafiu Anam, Annisa Aprilia, Sahrul Hidayat, Fitrilawati, 2015, Jurnal Fisika Indonesia 19 (56), hal 26-19
9. D. Lesmana, G. Pranata, R. Nurlina, A. Aprilia, N. Syakir, Fitrilawati, 2016, Jurnal Material dan Energi Indonesia 6, 15-19