

Sintesis dan Karakterisasi Polianilin dan Poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) sebagai Bahan Sensor Tekanan

Suwardi, Crys Fajar Partana, dan Das Salirawati
Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) sebagai bahan sensor tekanan.

Polianilin disintesis melalui polimerisasi anilin terdistilasi dalam medium HCl (pH = 1, T= 0°C) dengan pengoksidasi larutan kalium persulfat jenuh yang diasamkan dengan HCl (pH = 1, T= 0°C) dalam volum yang sama selama 12 jam. Poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) disintesis melalui polimerisasi campuran anilin-*N,N*-dimetilanilin terdistilasi dengan pengoksidasi larutan kalium persulfat jenuh yang diasamkan dengan HCl (pH = 1, T= 0°C) dalam volum yang sama selama 12 jam.

Hasil sintesis dan karakterisasi menunjukkan bahwa serbuk polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) terdoping berwarna hijau, berdasarkan spektra FTIR struktur kedua polimer mengandung gugus C=C quinoid (1573,8 cm⁻¹), C=C benzenoid (1556,4 cm⁻¹) sedangkan berdasarkan spektra UV-vis puncak serapan polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) bentuk basa dalam pelarut NMP terlihat pada panjang gelombang 631,0 nm (transisi eksitasi molekular) dan 396,0 nm (transisi $\pi \rightarrow \pi^*$); 631,0 nm (transisi eksitasi molekular) dan 393,0 nm (transisi $\pi \rightarrow \pi^*$), daya hantar listrik serbuk polianilin terdoping HCl sekitar 1,1 x 10⁻⁴ S.cm⁻¹ dan 6,25 x 10⁻⁶ S.cm⁻¹ untuk serbuk poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) terdoping HCl, kelarutan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) dalam pelarut NMP, THF, etanol, aseton dan kloroform relatif lebih besar daripada polianilin.

Kata kunci : kopolimerisasi, polianilin, oksidasi

Abstract

*The aim of this research was to synthesize and characterize polyaniline and poly(aniline-*N,N*-dimethylaniline) as pressure sensor material.*

Polyaniline was synthesized by polymerization of distilled aniline in HCl medium (at pH = 1, T=0°C) using acidified saturated persulfate potassium solution with HCl (at pH = 1, T = 0°C) as an oxidant in equal volume ratio for 12 hours.

*Poly(aniline-*N,N*-dimethylaniline) was synthesized by polymerization of distilled aniline-*N,N*-dimethylaniline mixtures in HCl medium (at pH = 1, T=0°C) using acidified saturated persulfate potassium solution with HCl (at pH = 1, T = 0°C) as an oxidant in equal volume ratio for 12 hours.*

*The results of synthesis and characterization showed that powdered doping polyaniline and poly(aniline-*N,N*-dimethylaniline) were green color, based on FTIR spectra structure of both polymers contained C=C quinoid (1573,8 cm⁻¹), C=C benzenoid (1556,4 cm⁻¹) groups while based UV-vis spectra absorption peaks of form base polyaniline and poly(aniline-*N,N*-dimethylaniline) in NMP solvent appeared at 631,0 nm (molecular excitation transition) dan 396,0 nm*

($\pi \longrightarrow \pi^*$ transition); 631,0 nm (molecular excitation transition) dan 393,0 nm ($\pi \longrightarrow \pi^*$ transition) wave lengths, the conductivity of HCl doping powdered polyaniline about $1,1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ and $6,25 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ for HCl doping powdered poly(aniline-N,N-dimethylaniline), the solubilities of poly(aniline-N,N-dimethylaniline) in NMP, THF, ethanol, acetone, and chloroform solvents were larger than polyaniline.

Key Word : Copolymerization, polyaniline, 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*).

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).

Peningkatan kelarutan dapat dicapai dengan memasukkan substituen alkil yang meruah pada tulang punggung polianilin. Penghalusan yang intensif sering digunakan untuk mendispersi serbuk polianilin dalam pembuatan *film free-standing*. Dengan mensubstitusi gugus alkil pada tulang punggung polimer, peningkatan kelarutan dapat dicapai, tetapi keterbatasan kemudian terjadi pada

konduktivitas polimer yang dihasilkan. Sebagai contoh, poli(*o*-toluidine), disintesis dari anilin tersubstitusi-metil, larut dengan cepat dalam tetrahidrofur dan khloroform, berlawanan dengan polianilin tak tersubstitusi yang tidak larut. Akan tetapi konduktivitas dari poli(*o*-toluidin) yang terdoping asam hanya 0,01-0,1 S.cm⁻¹, sedang konduktivitas polianilin terdoping berkisar dari 1-100 S.cm⁻¹. Kombinasi konduktivitas polianilin dengan kelarutan polianilin tersubstitusi adalah penting dan dapat dicapai melalui **kopolimerisasi**. Sebagai contoh, kopolimer anilin dengan *o*-toluidin atau *m*-toluidin dan *N*-butilanilin telah dilaporkan. Kopolimer anilin dengan anilin tersubstitusi menunjukkan kelarutan pelarut yang meningkat, sementara mempertahankan konduktivitas listrik tinggi. Lagi pula, konduktivitas kopolimer ini dapat dengan mudah dihasilkan dengan memvariasi komposisi kopolimer (Conklin, J.A.dkk, 1995 : 6522).

Hal lain yang penting untuk pembentukan film dan kemampuan pemrosesan polianilin adalah stabilitas termal dari polimer dalam bentuk serbuk basa dalam periode waktu lama. Polianilin adalah polimer penghantar listrik dengan stabilitas yang tinggi, turun secara pelan-pelan kelarutannya dalam NMP terhadap waktu telah teramati. Sebagai contoh, jika serbuk polianilin disimpan di udara pada temperatur kamar untuk beberapa minggu, hilang kelarutannya dalam NMP dan lebih sulit untuk memproses menjadi film yang koheren (Conklin, J.A.dkk, 1995 : 6522).

Ada beberapa studi tentang stabilitas termal dari bentuk basa emeraldin polianilin telah dilaporkan. Basa emeraldin adalah bentuk yang paling berguna dari polianilin untuk pemrosesan serbuk menjadi film karena kelarutan yang rendah dari bentuk lain dari polianilin dalam pelarut umumnya. Untuk itu penting untuk menyelidiki sifat termal yang mempengaruhi bentuk basa emeraldin. Bentuk basa juga memberikan sebuah sistem sederhana untuk menginvestigasi perilaku termal tanpa kerumitan tambahan yang disebabkan oleh *counterion*. Kopolimerisasi kimia dari anilin dan *o*-etilanilin dan sifat-sifat termal dari bentuk basa emeraldin dari kopolimer dan homopolimer telah dilaporkan. Serbuk kopolimer yang dihasilkan dengan mudah larut dalam banyak pelarut organik untuk menghasilkan *film standing free* kualitas tinggi. Konduktivitas film terdoping asam berubah dengan komposisi kopolimer (Conklin, J.A.dkk, 1995 : 6523).

Penelitian ini menggambarkan sintesis dan karakterisasi polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) melalui polimerisasi anilin terdistilasi dan campuran anilin-*N,N*-dimetilanilin terdistilasi dalam medium HCl menggunakan pengoksidasi larutan kalium persulfat jenuh pada temperatur 0°C selama 12 jam

Polimer polianilin yang dibuat secara oksidasi kimia pada temperatur kamar memiliki berat molekul yang rendah dan juga kelarutan dalam pelarut organik rendah. Hal ini merupakan masalah, karena berat molekul polimer yang rendah menyebabkan sifat mekaniknya lemah sedang kelarutan yang rendah mengakibatkan pemrosesan yang sulit. Untuk itu penelitian ini dilakukan dengan maksud memecahkan satu masalah yaitu kelarutan polimer polianilin yang rendah tersebut, dengan cara melakukan kopolimerisasi pada kondisi tertentu.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi polianilin, mensintesis dan mengkarakterisasi poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin), mengetahui kelarutan polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) hasil sintesis dalam pelarut NMP, THF, etanol, aseton dan kloroform, dan mengetahui besar daya hantar listrik serbuk/film polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) hasil sintesis. Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi material polimer, juga dapat diaplikasikan antara lain untuk pembuatan baterai *rechargeable*, sensor molekular, sensor tekanan dan pelapis untuk pelindung dari korosi.

METODE PENELITIAN

Objek, subjek, dan variabel penelitian

Objek dalam penelitian ini adalah karakter polimer PANI dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) sedang subjek penelitiannya adalah polimer PANI dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin). Variabel bebas dalam penelitian ini adalah temperatur, waktu polimerisasi dan konsentrasi *dopant* (HCl) sedangkan variabel terikatnya adalah karakter polimer.

Prosedur Penelitian

Sintesis polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin)

Sintesis polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) dilakukan dengan metode oksidasi kimia. Oksidator yang digunakan adalah larutan kalium persulfat jenuh yang diasamkan dengan larutan HCl 1 M sedangkan monomer yang digunakan adalah anilin dan *N,N*-dimetilanilin yang didistilasi.

Sintesis Polianilin

Polianilin disintesis dengan cara mencampurkan secara bertetes tetes larutan kalium persulfat jenuh yang telah diasamkan dengan larutan HCl 1 M sampai pH = 1 pada temperatur 0°C ke dalam larutan anilin yang diasamkan dengan larutan HCl 1 M sampai pH = 1 pada temperatur 0°C dalam volum yang sama dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 12 jam. Endapan yang berwarna hijau yang terbentuk kemudian disaring, dicuci dengan larutan HCl 1 M beberapa kali sampai filtrat tak berwarna lagi. Endapan dikeringkan di udara selama satu hari. Serbuk bentuk basa dan asam diperoleh dengan merendam endapan ini ke dalam larutan NH₃ 1 M dan larutan HCl 1 M selama 12 jam, yang kemudian masing-masing endapan yang direndam tersebut disaring dan dikeringkan di udara selama satu hari.

Sintesis Poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin)

Poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) disintesis dengan cara mencampurkan secara bertetes tetes larutan kalium persulfat jenuh yang telah diasamkan dengan larutan HCl 1 M sampai pH = 1 pada temperatur 0°C ke dalam campuran anilin dan *N,N*-dimetilanilin yang diasamkan dengan larutan HCl 1 M sampai pH = 1 pada temperatur 0°C dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 12 jam. Endapan yang berwarna hijau yang terbentuk kemudian disaring, dicuci dengan larutan HCl 1 M beberapa kali sampai filtrat tak berwarna lagi. Endapan dikeringkan di udara selama satu hari. Serbuk bentuk basa dan asam diperoleh dengan merendam endapan ini ke dalam larutan NH₃ 1 M dan larutan HCl 1 M selama 12 jam, yang kemudian masing-masing endapan yang direndam tersebut disaring dan dikeringkan di udara selama satu hari.

Karakterisasi Polimer

a. Uji Kelarutan

Kelarutan polimer bentuk basa diuji dengan cara sebagai berikut ; Bentuk basa setiap serbuk polimer digerus dalam mortar dengan alat penumbuk (pestle). Serbuk seberat 0,001 g yang telah digerus kemudian ditambahkan ke dalam 6 mL setiap jenis pelarut (NMP, THF, etanol, aseton, dan kloroform) dan diaduk secara magnetik selama 1 jam sebelum penyaringan melalui kertas Whataman No. 42 ke dalam labu. Labu penyaring ditimbang terlebih dahulu, dan filtrat dibiarkan menguap pada temperatur kamar (untuk aseton, etanol, dan THF) atau pada 110 °C (untuk NMP) sebelum penimbangan labu tersebut lagi. Kenaikkan berat setiap labu setelah penguapan sempurna digunakan untuk menentukan jumlah serbuk yang terlarut dalam pelarut

b. Daya Hantar Listrik (konduktivitas)

Daya hantar listrik polianilin diukur pada film terdoping-asam menggunakan multitester sedangkan untuk poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) diukur pada serbuknya.

c. Spektra FTIR, UV-vis

Spektra FT-IR polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) dibuat dengan sampel berupa serbuk dengan teknik pelet KBr. Spektra UV-vis polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) dibuat dalam pelarut NMP.

Teknik Analisis Data

Data kelarutan polianilin dan kopolimer dalam suatu pelarut dibandingkan, apakah kelarutan kopolimer meningkat atau tidak. Jika kelarutan polimer hasil kopolimerisasi meningkat maka dapat disimpulkan bahwa gugus substituen berperan dalam meningkatkan kelarutan.

Daya hantar kopolimer dibandingkan dengan homopolimernya, apakah terjadi peningkatan atau penurunan. Jika terjadi penurunan, apakah penurunan ini signifikan atau tidak dibanding dengan daya hantar listrik polianilin

Dengan mengetahui bahwa kopolimer yang dihasilkan mudah larut dalam pelarut dan daya hantar listrik relatif tinggi dibanding daya hantar listrik polianilin maka diharapkan polimer ini dapat dibuat film yang baik, yang selanjutnya dapat dimanfaatkan sebagai sensor tekanan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Polimer polianilin (PANI) telah berhasil disintesis secara kimia melalui oksidasi anilin dengan larutan kalium persulfat jenuh. Hasil polimer bentuk asam yang diberi perlakuan dengan HCl berupa serbuk berwarna hijau sedang bentuk basanya berwarna biru. Demikian juga untuk poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin).

Serbuk yang telah diperoleh dibuat film, kemudian direndam dalam NH_3 1M untuk memperoleh film bentuk basa. Film bentuk asam diperoleh dengan merendam film bentuk basa dalam larutan HCl 1 M selama 12 jam. Daya hantar listrik pada film-film ini telah ditentukan dengan multitester. Hasil pengukuran daya hantar listrik bagi film tersebut disajikan dalam tabel 1 berikut,

Tabel 1 Daya hantar listrik film polianilin bentuk basa dan asam

Daya hantar listrik film polianilin ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	
Bentuk basa	Bentuk asam
$1,25 \times 10^{-4}$	0,833
$5,0 \times 10^{-5}$	1,00
$5,0 \times 10^{-5}$	1,00

Dari data ini ternyata daya hantar bentuk basa sangat kecil dan bersifat penyekat sedangkan daya hantar listrik untuk bentuk asam relatif besar dan bersifat penghantar. Hasil ini masih identik dengan yang diperoleh Conklin yaitu daya hantar polianilin terdoping berkisar dari 1-100 S.cm^{-1} . Daya hantar listrik polianilin juga diukur pada sampel berupa serbuk. Besarnya adalah sekitar $1,1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ sedangkan daya hantar listrik serbuk poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) besarnya sekitar $6,25 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Dengan demikian daya hantar poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) lebih kecil daripada daya hantar polianilin.

Tabel 2 Data kelarutan polianilin dalam pelarut NMP, THF, etanol, aseton, dan kloroform

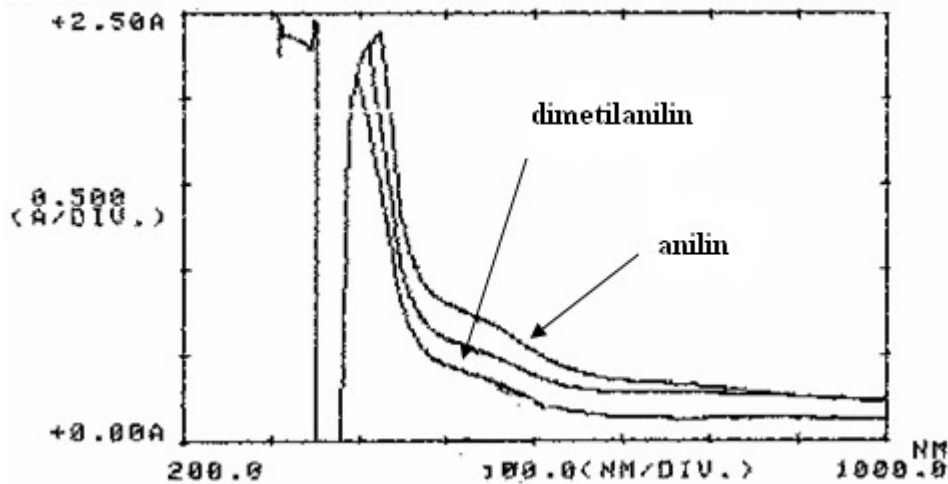
No	Pelarut	Kelarutan (g/ml)
----	---------	------------------

1	NMP	$1,1 \times 10^{-4}$
2	Tetrahidrofur	$3,6 \times 10^{-5}$
3	Etanol	$1,6 \times 10^{-5}$
4	aseton	$6,0 \times 10^{-6}$
5	kloroform	Hampir tidak larut

Tabel 3 Data kelarutan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) dalam pelarut NMP, THF, etanol, aseton, dan kloroform

No	Pelarut	Kelarutan (g/ml)
1	NMP	$1,58 \times 10^{-4}$
2	Tetrahidrofur	$5,6 \times 10^{-5}$
3	Etanol	$3,6 \times 10^{-5}$
4	aseton	$1,2 \times 10^{-5}$
5	kloroform	Hampir tidak larut

Kelarutan polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) ditunjukkan dalam tabel 2 dan 3. Dari data tersebut ternyata kelarutan polimer poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) meningkat dibanding polianilin dalam pelarut yang sama, kecuali dalam kloroform yang menunjukkan hampir tidak larut.

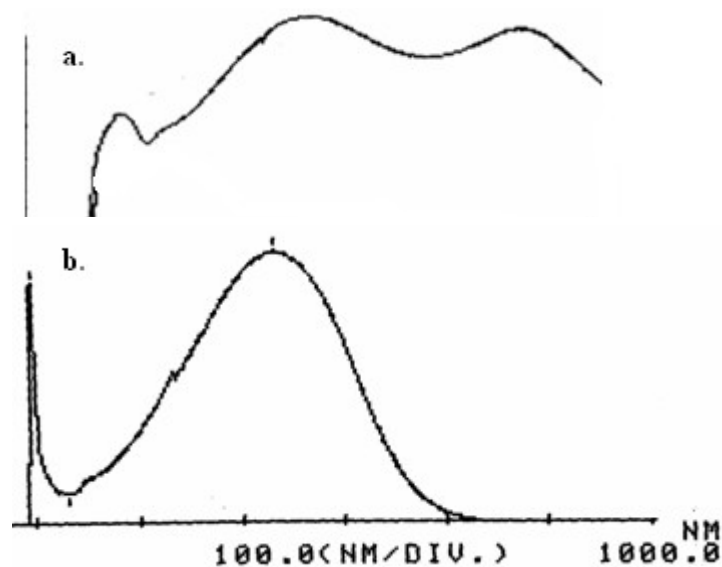


Gambar 1. Spektra UV-vis monomer anilin, dan dimetilanilin

Gambar 1 menunjukkan spektrum UV-Vis anilin dan *N,N*-dimetilanilin sebelum dipolimerisasi. Puncak serapan terjadi pada panjang gelombang sekitar 400 nm akibat transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ ($C=C$). Spektrum polianilin dan poli(anilin-*N,N*-

dimetilanilin) hasil polimerisasi ditunjukkan pada gambar 2. Terdapat dua puncak serapan khas dari kedua gambar ini. Pada spektrum gambar 2 terlihat puncak serapan pada panjang gelombang 393 nm dan 631 nm akibat adanya transisi π ke π^* dan transisi eksitasi molekular. Hal ini identik dengan spektrum polianilin yang diperoleh Kim, E.O.

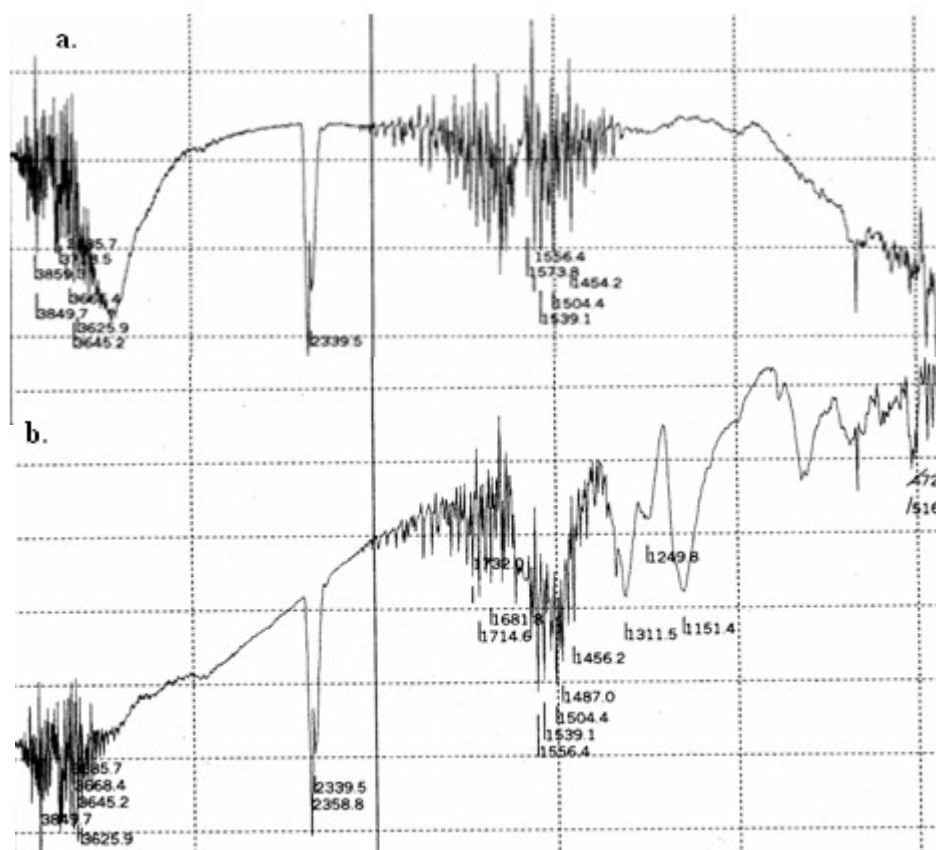
Spektrum poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) dalam pelarut NMP menunjukkan beberapa puncak sekitar 430 nm, 550 nm dan 750 nm dapat dilihat pada gambar 2 juga. Puncak 430 nm disebabkan oleh transisi $\pi \longrightarrow \pi^*$ sedang puncak pada panjang gelombang 550 nm dan 750 nm mungkin disebabkan oleh transisi eksitasi molekular.



Gambar 2. Spektrum a. poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) b. Polianilin dalam pelarut NMP

Spektrum FT-IR polianilin dan poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) ditunjukkan pada gambar 3. Kedua spektra menunjukkan adanya perbedaan gugus fungsi yang terdapat dalam struktur polimer. Spektra FTIR ini menunjukkan serapan gugus fungsi yang khas. Serapan pada $1573,8 \text{ cm}^{-1}$, $1556,4 \text{ cm}^{-1}$, $1539,1 \text{ cm}^{-1}$, 700 cm^{-1} berturut-turut menunjukkan adanya gugus C=C quinoid, C=C benzenoid, C-N dan tekuk C-H. Hal tersebut dapat dibandingkan dengan hasil yang diperoleh oleh

Kim dkk. Dari gambar 3 terlihat puncak serapan pada 2339,5 dan 2358,8 cm^{-1} kemungkinan besar adalah serapan dari gugus CN dalam polimer.



Gambar 3. Spektrum FTIR a. Polianilin, b. poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin)

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari data hasil penelitian adalah, polianilin dapat disintesis melalui oksidasi anilin terdistilasi dengan larutan kalium persulfat jenuh pada kondisi polimerisasi, $\text{pH} = 1$, temperatur 0°C , dan waktu polimerisasi 12 jam. Daya hantar listrik serbuk polianilin bentuk asam relatif besar dibanding dengan serbuk poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) bentuk asam. Poli(anilin-*N,N*-dimetilanilin) bentuk basa lebih mudah larut dibanding polianilin bentuk basa dalam pelarut NMP, THF, etanol, aseton, dan kloroform

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
- Kim, E.O., Heo, S., Park, S.B., Lee, S.J. 2001. **Light Emitting Diodes Based on Polyaniline**. *Journal of the Korean Chemical Society*, 45, 156-159
- Liu G, Freund, M.S. 1997. **New Approach for the Controlled Cross-Linking of Polyaniline : Synthesis and Characterization**. *Macromolecules*, 30, 5660-5665
- Ormecon.1995. **a conductive polymer – an organic metal**.zipperling Kessler & Co., : USA
- 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
- Varela, H., Torresi, R.M., Buttry, D.A. 2000. **Study of Charge Compensation During the Redox Process of Self-Doped Polyaniline in Aqueous Media**. *J. Braz. Chem. Soc.* 11, 32-38