

Sintesis dan Karakterisasi Polianilina Doping Asam Klorida dengan Metode Interfasial

Iman Rahayu¹, Anissa Wijayati¹, Sahrul Hidayat²

¹Departemen Kimia, FMIPA Universitas Padjadjaran

²Departemen Fisika, FMIPA Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Bandung Sumedang km. 21, Jatinangor, Jawa Barat 45363, Indonesia Telp/Fax 022 7794391,

Email: imanrahayu@yahoo.com

Received: October 2015; Revised: November 2015; Accepted: November 2015; Available Online: August 2016

Abstrak

Polimer konduktif dapat diaplikasikan dalam perangkat elektronik (transistor, display, sensor, penyimpan energi, dan sel memori), pelindung iradiasi elektromagnetik, pencegah korosi, konstruksi membran, katalis, serta obat-obatan. Pengkajian polianilina (PANI) dan polimer konduktif lainnya menunjukkan sifat semikonduktif, stabilitas yang tinggi serta sifat unik lainnya. PANI merupakan salah satu polimer konduktif yang digunakan sebagai bahan elektrode baterai, pencegah korosi, dan sensor. PANI tanpa dopan mempunyai konduktivitas 10^{-10} S.cm⁻¹. PANI disintesis dengan metode interfasial melalui oksidasi anilina dengan amonium peroksidisulfat (APS) sebagai oksidator dalam sistem dua fase larutan organik/air, dengan asam klorida sebagai dopan. Fase organik toluena terkandung anilina, sedangkan oksidator dilarutkan dalam asam. PANI yang diproduksi memiliki konduktivitas dalam kisaran 0.03-0.07 S cm⁻¹, memiliki morfologi serat nano yang dikonfirmasi menggunakan SEM-EDX. Struktur molekul PANI hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan FTIR.

Kata kunci: Polianilina, polimerisasi interfasial, serat nano.

Abstract

Conducting polymers can be used in new electronic devices (transistors, displays, sensors, energy storage and memory cells), materials for shielding electromagnetic irradiation, inhibition of corrosion, membrane constructing, catalysis and medicine. The studies of polyaniline (PANI) and other conducting polymers have shown that they possess semiconducting properties. Due to its high stability and unique complex of properties, PANI was the first among conducting polymers to be used in practice as an electrode material for batteries, as a corrosion inhibitor and detecting material for sensors. PANI without dopant material possesses controlled conductivity 10^{-10} S.cm⁻¹. PANI was synthesized by the interfacial method by oxidation of aniline with ammonium peroxydisulfate (APS) as an oxidant in an immiscible organic/aqueous biphasic system, with hydrochloric acid as dopant. An organic phase contained aniline dissolved in toluene, while the oxidant was dissolved in acid. The produced PANIs have conductivities in the range 0.03-0.07 S.cm⁻¹. Their nanofiber morphology was confirmed by SEM-EDX. Molecular structure of synthesized PANIs was investigated by FTIR Spectroscopy.

Keywords : Polyaniline, interfacial polymerization, nanofiber.

DOI : <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v0i0.3143>.

1. PENDAHULUAN

Polimer konduktif adalah polimer yang memiliki konduktivitas listrik sebanding dengan konduktivitas logam. Salah satu

karakteristik umum polimer konduktif adalah memiliki ikatan *backbone* terkonjugasi karena adanya oksidasi maupun reduksi akibat sifat donor-akseptor elektron (Skotheim dan Reynolds, 2007).

Polianilina (PANI) adalah salah satu polimer konduktif yang banyak dipelajari karena sifat fisika dan kimianya yang khas sehingga memiliki potensi aplikasi yang luas. PANI memiliki kestabilan yang tinggi di lingkungan, mudah disintesis, dan dapat mengalami perubahan sifat listrik yang reversibel melalui protonasi-deprotonasi. Berdasarkan tingkat oksidasinya, polianilina dapat disintesis dalam beberapa bentuk yaitu bentuk leukomeraldina (tereduksi penuh), bentuk emeraldina (setengah teroksidasi), dan pernigranilina (teroksidasi penuh). Bentuk konduktif dari emeraldina disebut garam emeraldina atau *emeraldine salt* (ES). Derajat konduktivitas emeraldina ini bergantung pada tingkat doping yang diberikan, yaitu jumlah proton (H^+) yang didoping ke dalam struktur emeraldina (Wan, 2008).

Berbagai metode telah dikembangkan untuk sintesis polianilina, diantaranya *electrospinning*, metode polimerisasi *bulk*, dan polimerisasi interfasial. Metode *electrospinning* jarang diaplikasikan karena membutuhkan sumber potensial tinggi dan peralatan rumit lainnya. Metode polimerisasi interfasial adalah metode polimerisasi anilina secara kimia pada bidang batas pelarut yang tidak saling bercampur. Polimerisasi interfasial memiliki beberapa keunggulan, yaitu proses sintesis dan purifikasi lebih mudah (tanpa *template*), diameter polianilina yang dihasilkan dalam skala nano, keseragaman dari sampel yang diproduksi berupa nanofiber >95% (Eftekhari, 2010).

2. METODE PENELITIAN

Pemurnian Anilina

Anilina yang digunakan terlebih dahulu dimurnikan dengan metode distilasi vakum, bertujuan untuk mencegah adanya oksigen yang ikut bereaksi yang akan mengakibatkan anilina mengalami dimerisasi kembali. Pemurnian anilina dilakukan dengan memasukkan 100 mL anilina dan batu didih ke dalam labu dasar bulat kemudian labu tersebut dipanaskan dalam mantel pemanas dan proses distilasi dilakukan hingga suhu mencapai 184 °C.

Sintesis Polianilina

Pertama, dibuat dua larutan secara terpisah, yaitu larutan toluena 100 mL yang ditambahkan 2 mL monomer anilina 1.0 M

sebagai fase organik dan asam klorida 1 M sebanyak 100 mL yang ditambahkan 5.705 g oksidan ammonium peroksidisulfat sebagai fase air (*aqueous*). Kedua larutan dicampurkan ke dalam satu wadah kimia dan didiamkan selama 24 jam. Produk berupa endapan polianilina dikumpulkan dan dimurnikan melalui filtrasi, kemudian dibilas dengan akuades serta metanol hingga filtrat menjadi tidak berwarna. Selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 80 °C selama tiga jam sehingga akhirnya diperoleh polianilina terdopan asam (PANI ES).

Proses Dedoping PANI ES

Serbuk PANI ES yang diperoleh pada proses polimerisasi dimasukan pada larutan NH_4OH 0.1 M 250 mL dan kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama satu jam. Reaksi telah selesai ditandai dengan terbentuknya endapan berwarna coklat kehitaman. Endapan PANI EB yang diperoleh disaring dengan corong buchner, sehingga diperoleh endapan coklat kehitaman. Endapan PANI yang berwarna coklat kehitaman tersebut dicuci dengan akuades. Pencucian dilakukan secara terus-menerus hingga warna filtrat menjadi bening. Pencucian dilanjutkan dengan menggunakan metanol, dilakukan hingga filtrat berwarna bening kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80 °C selama dua jam. Pada tahapan ini diperoleh endapan dengan warna coklat kehitaman. Polianilina yang diperoleh dari tahap ini adalah PANI EB yang bersifat isolator.

Plastisasi

Proses plastisasi terdiri dari tiga tahap, yaitu pembuatan larutan PANI EB-NMP, proses casting, dan pengeringan. Pembuatan larutan PANI EB-NMP dilakukan dengan menambahkan PANI EB sebanyak 0.143 g ke dalam 10 mL pelarut NMP sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Selanjutnya dilakukan proses pengadukan selama 16 jam sampai dihasilkan larutan PANI EB-NMP yang benar-benar homogen. Pembuatan film PANI dilakukan dengan cara mencetak larutan PANI EB-NMP yang telah homogen pada kaca berukuran 2x2 cm secara merata dan kemudian dikeringkan dalam oven selama enam jam pada suhu 80 °C.

Optimasi Pendopongan

Proses ini dilakukan untuk mencari konsentrasi dopan optimum PANI EB-NMP. Film yang diperoleh kemudian direndam pada larutan asam berbagai variasi konsentrasi 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25; 1.5M selama satu jam, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80 °C selama dua jam. Film yang telah dikeringkan kemudian masing-masing diukur ketebalannya dan diukur konduktivitasnya dengan metode *four point probe*.

Karakterisasi

Karakterisasi yang dilakukan meliputi uji morfologi dan komposisi unsur dalam senyawa dengan SEM-EDS, uji gugus fungsional polianilina dengan spektroskopi infra merah, serta uji konduktivitas dengan metode *four point probe*.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam keadaan bebas, anilina cenderung membentuk dimer. Ciri khas dimer anilina adalah larutan berwarna coklat kemerahan dan tidak berbau menyengat. Dimer anilina yang tidak melalui proses pemurnian terlebih dahulu tidak akan terpolimerisasi menjadi polianilina, tetapi akan menghasilkan fenanzina. Distilat anilina yang diperoleh memiliki ciri tidak berwarna, berbau menyengat serta memiliki titik didih 184 °C.



Gambar 1. Dimer anilina yang berwarna coklat kemerahan

Polimerisasi Anilina

Polimerisasi anilina dapat dilakukan dengan berbagai jenis oksidator. Pada mulanya propagasi rantai polimer dalam suasana asam membutuhkan energi yang jauh lebih tinggi, menyesuaikan dengan potensial oksidasi anilina sebesar +1.05 V. Ketika propagasi berlangsung, potensial oksidasi reaksi akan

menurun. APS digunakan karena memiliki potensial oksidasi sebesar +1.94 V (melebihi potensial oksidasi anilina).

Pada saat polimerisasi berlangsung, terjadi perubahan warna yang mengindikasikan pertumbuhan makromolekul dan transformasi keadaan oksidasi sampel serta level protonasi tidak terjadi perubahan warna dalam 5 detik pertama, lalu menjadi merah dan coklat gelap (Gambar 2) (Rakić *et al.*, 2014). Warna coklat yang mengindikasikan oligomer, perlahan-lahan bertransformasi menjadi biru *navy* (basa emeraldina), kemudian menjadi ungu tua (basa pernigranilina), biru indigo (garam pernigranilina), dan akhirnya menjadi hijau tua (garam emeraldina, konduktor dari PANI). Warna coklat yang mengindikasikan oligomer, perlahan-lahan bertransformasi menjadi biru *navy* (basa emeraldina), kemudian menjadi ungu tua (basa pernigranilina), biru indigo (garam pernigranilina), dan akhirnya menjadi hijau tua (garam emeraldina, konduktor dari PANI).



Gambar 2. Proses polimerisasi anilina dengan metode interfasial

Irregularitas, seperti gelembung udara, yang terbentuk pada interfase dimunculkan sebagai nukleasi. Rendahnya kelarutan APS dalam toluena dibandingkan kelarutannya dalam asam telah membuat kontak diantara reaktan sangat terbatas dan sebagian besar terjadi pada interfase asam/toluena. Rantai

oligomer yang semakin panjang, kemungkinan memiliki level protonasi rendah dan tidak larut dalam air, berdifusi dalam fase organik dan memberikan warna merah. Waktu polimerisasi yang lama, yaitu 24 jam menyebabkan rantai PANI semakin teroksidasi dan semakin panjang yang diindikasikan oleh fase organik berwarna merah. Produk yang diperoleh merupakan bentuk emeraldina terprotonasi (ES) yang berwarna hijau gelap. Produk dipisahkan dari sisa reaksi dengan cara penyaringan lalu dicuci dengan akuades hingga filtrat berwarna bening dan dilanjutkan dengan pencucian dengan metanol untuk menghilangkan intermediet senyawa organik dengan berat molekul yang rendah dan oligomer.

Dedoping PANI

PANI hasil polimerisasi selanjutnya didedoping terlebih dahulu menjadi bentuk basa emeraldina (EB). Hal ini dikarenakan garam emeraldina (ES) tidak larut dalam pelarut polar seperti NMP yang akan dipergunakan dalam proses plastisasi, selain itu pula untuk mencari konsentrasi optimum dengan doping asam klorida. PANI yang terbentuk dapat di-dedoping dengan penambahan basa, misalnya ammonium

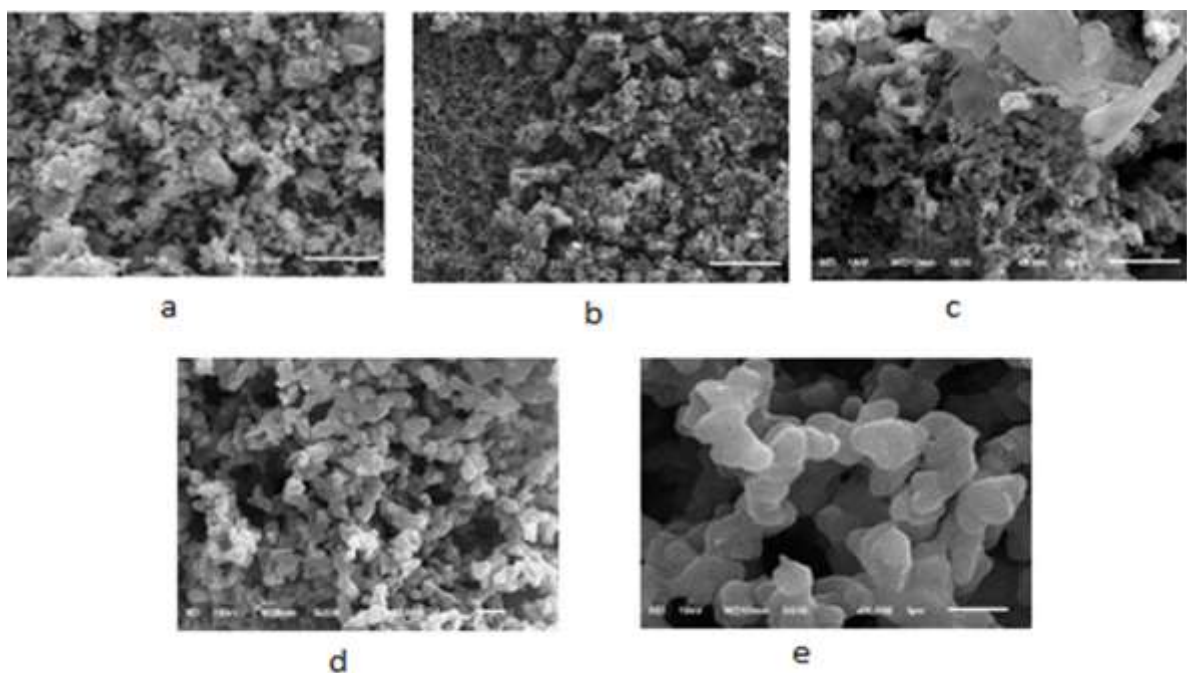
hidroksida (NH_4OH). Ketika garam emeraldina dilarutkan dalam NH_4OH , garam emeraldina mengalami deprotonasi dengan melepaskan proton (H^+) yang diikuti pengikatan OH^- dari larutan NH_4OH , akibatnya garam emeraldina berubah menjadi basa emeraldina (EB) yang berwarna coklat.

Pendopingan Film PANI EB Variasi Konsentrasi HCl

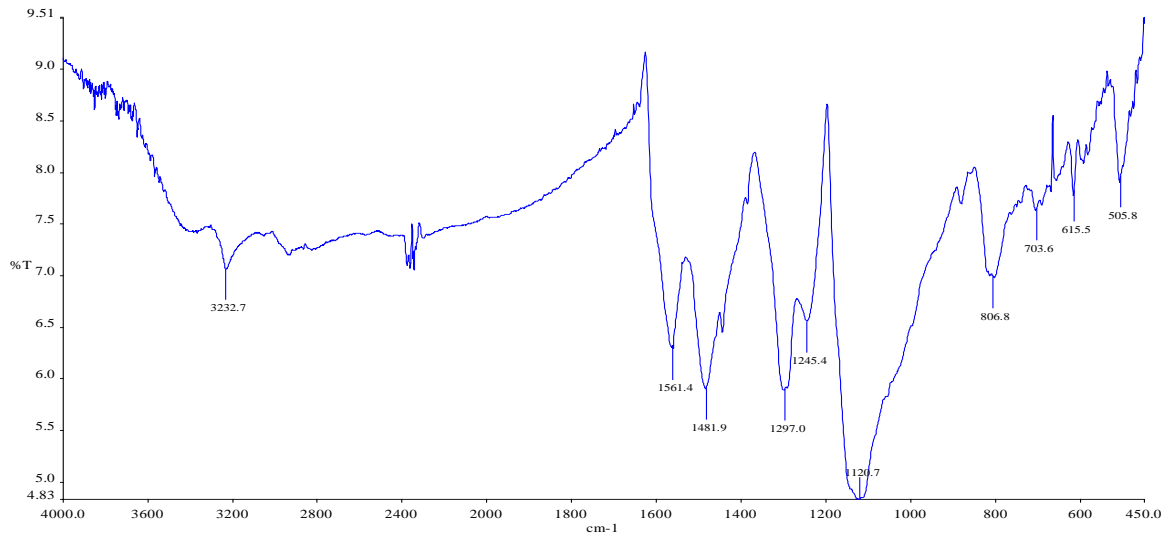
Pendopingan asam dilakukan untuk mengetahui tingkat doping optimum PANI. Doping optimum memiliki nilai konduktivitas yang semakin tinggi. Doping dilakukan dengan cara merendam film tipis PANI-NMP dengan larutan HCl variasi konsentrasi, yaitu: 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25; dan 1.50M.

Karakterisasi Morfologi

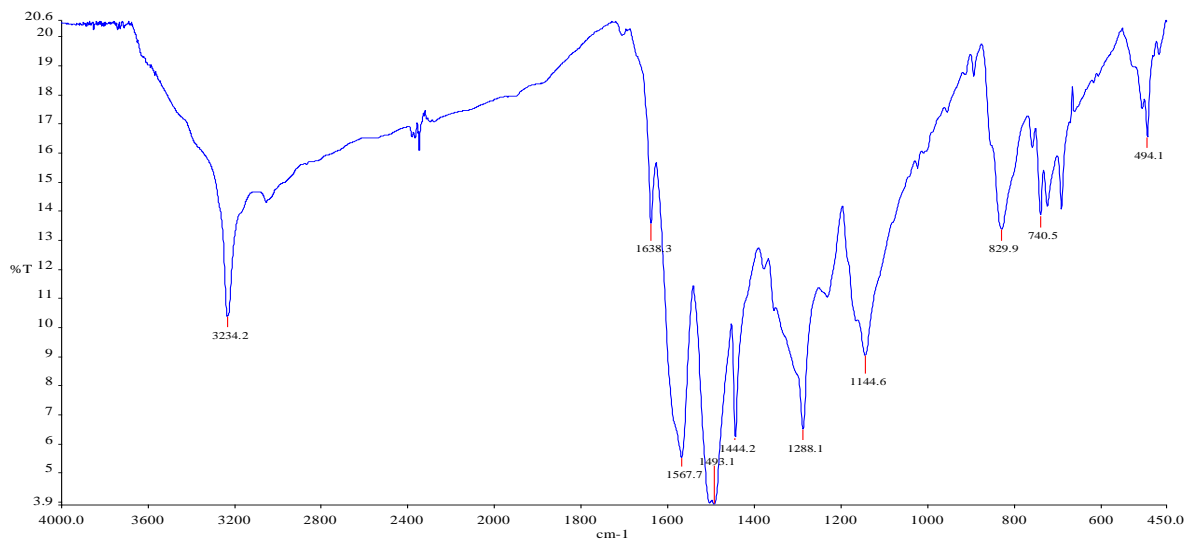
Morfologi permukaan komposit tersusun atas agregat-agregat yang besar. Hal ini terjadi karena dipengaruhi oleh proses pengeringan. Pada proses pengeringan menggunakan oven, molekul air dilepaskan secara konstan. Pelepasan air tersebut disebabkan oleh pemanasan dan terjadi penarikan fluida sehingga partikel saling berdekatan. Dengan berdekatnya partikel maka akan membentuk agregat yang besar.



Gambar 3. Mikrograf SEM dari (a) PANI murni pembesaran 5.000x; (b) PANI ES perbesaran 500x; (c) PANI ES perbesaran 5.000x; (d) PANI ES perbesaran 10.000x; (e) PANI ES (50:50) perbesaran 20.00



Gambar 4. Grafik spektra inframerah PANI ES



Gambar 5. Grafik spektra inframerah PANI EB

Spektra FTIR sampel PANI berada dalam bentuk protonasi (Gambar 4). Semuanya menunjukkan pita karakteristik garam emeraldina PANI pada bilangan gelombang $1560\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$, $1480\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$, $1302\text{--}1304\text{ cm}^{-1}$, $1243\text{--}1245\text{ cm}^{-1}$, $1108\text{--}1119/1139\text{--}1142\text{ cm}^{-1}$, $800\text{--}805$ dan $819\text{--}822\text{ cm}^{-1}$. Pita terjadi karena vibrasi dalam counter ion Cl^- yang teramati dalam spektra $750\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Perbedaan penting teramati pada spektra dimana pita pada (780 cm^{-1}) lebih kuat daripada pita lainnya pada rentang $750\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Perbedaan yang disebutkan dapat berkorelasi dengan bentuk delokalisasi polaronik yang lebih tinggi dari rantai PANI

(kisi polaronik) dalam sampel PANI ES dengan rasio molar yang lebih besar, terstabilkan oleh ion Cl^- , daripada sampel PANI EB. Puncak utama berada pada 1570 dan 1490 cm^{-1} dapat diasosiasikan dengan vibrasi regang $\text{C}=\text{N}$ dan $\text{C}=\text{C}$ cincin quinona dan cincin benzena. Puncak pada 1300 dan 1240 cm^{-1} merupakan mode regang $\text{C}-\text{N}$. Puncak pada 1150 cm^{-1} merupakan unit quinonoid pada PANI terdopan.

Karakteristik pita baru basa emeraldina PANI muncul pada $\approx 1380\text{ cm}^{-1}$ (Gambar 5). Pita deformasi $\text{N}-\text{Q}-\text{N}/\text{C}-\text{H}$ *in-plane* muncul pada $1165\text{--}1167\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel deprotonasi. Pada pita 1415 cm^{-1} , terbentuk

unit seperti fenanzina, yang cukup sukar untuk dilihat dalam spektra sampel PANI terprotonasi, menjadi lebih terlihat jelas setelah deprotonasi sampel tersebut. Deformasi vibrasi pita C-H menjauhi bidang unit anilina berpita para diamati doublet pada $800/820\text{ cm}^{-1}$ dalam spektra sampel protonasi muncul dengan meningkatnya intensitas dan pergeseran biru menuju 832 cm^{-1} dalam spektra bentuk basa. Hal ini mungkin terjadi akibat perubahan gugus yang mengandung-N, bertindak sebagai substituen pada cincin benzena, dikarenakan deprotonasi.

Tabel 1. Nilai konduktivitas PANI variasi konsentrasi HCl

M HCl	S/cm
0.25	0.043417
0.5	0.073277
0.75	0.033085
1.0	0.070787
1.25	0.062702
1.5	0.016554

Dari hasil pengukuran konduktivitas, terlihat adanya perubahan nilai konduktivitas pada tiap variasi terhadap konsentrasi dopan yang ditambahkan. Pada penambahan konsentrasi dopan HCl 0.25 M menghasilkan nilai konduktivitas yang masih rendah yaitu 0.0434 S/cm hal ini dikarenakan penambahan dopan yang masih sedikit. Pada penambahan konsentrasi dopan 0.5 M konduktivitas meningkat menjadi 0.0732 S/cm dan pada penambahan dopan 0.75 M memberikan nilai konduktivitas 0.0330 S/cm. Hal ini menunjukkan nilai konduktivitas masih dalam orde yang sama. Pada penambahan konsentrasi dopan 1 M terjadi peningkatan konduktivitas signifikan menjadi 0.0707 S/cm. Pada penambahan konsentrasi dopan 1.25 M menunjukkan penurunan nilai konduktivitas menjadi 0.0627 S/cm. Pada penambahan konsentrasi dopan 1.50 M menunjukkan penurunan nilai konduktivitas menjadi 0.01655 S/cm. Hal ini disebabkan oleh rusaknya struktur rantai polimer disebabkan

apabila konsentrasi asam yang diberikan terlalu tinggi sehingga terjadi penurunan konduktivitas PANI yang dihasilkan. Kenaikan kadar tersebut hingga harga tertentu menghasilkan kenaikan konduktivitas namun kenaikan selanjutnya justru akan menurunkan konduktivitas.

4. SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, hal yang dapat disimpulkan adalah sebagai berikut:

1. PANI dapat disintesis dengan APS dan penambahan asam klorida secara polimerisasi interfasial.
2. Konsentrasi doping HCl yang optimum adalah 0.5 M pada polianilin dengan nilai konduktivitas sebesar 0.0733 S.cm^{-1}

DAFTAR PUSTAKA

- Detsri E, Dubas T. 2009. Interfacial polymerization of water-soluble polyanilinae and its assembly using the layer-by-layer technique. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 19(1): 39-44.
- Eftekhari A. 2010. *Nanostructured Conductive Polymers*. New York (USA): Wiley.
- Rakić AA, Trifunović S, Ćirić-Marjanović G. 2014. Dopant-free interfacial oxidative polymerization of aniline. *Synthetic Metals*. 192: 56-65.
- Skotheim TA, Reynolds JR. 2007. *Conjugated Polymers Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. Third Edition. New York (USA): CRC Press.
- Wallace GG, Spinks GM, Kane-Meguire LAP, Teasdale PR. 2009. *Intelligent Polymer System: Conductive Electroactive Polymers*. Third Edition. London (UK): CRC Press.
- Wan M. 2008. *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. New York (USA): Springer.