

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI FILM POLIANILIN MENGGUNAKAN
DOPAN ASAM SITRAT DAN ASAM TARTRAT**

NOVENA DAMAR ASRI

0303030495



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2008

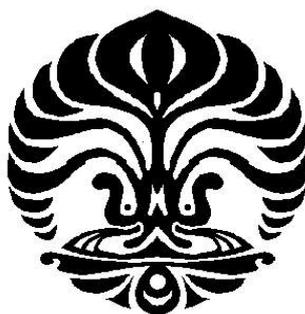
**SINTESIS DAN KARAKTERISASI FILM POLIANILIN MENGGUNAKAN
DOPAN ASAM SITRAT DAN ASAM TARTRAT**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

Oleh:

NOVENA DAMAR ASRI

0303030495



DEPOK

2008

SKRIPSI : SINTESIS DAN KARAKTERISASI FILM POLIANILIN
MENGUNAKAN DOPAN ASAM SITRAT DAN
ASAM TARTRAT

NAMA : NOVENA DAMAR ASRI

NPM : 0303030495

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI
DEPOK, DESEMBER 2008

Prof. Dr. ENDANG ASIJATI, M.Sc

PEMBIMBING I

Dr. YOKI YULIZAR, M.Sc

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana:

Penguji I : Dr. Widajanti wibowo

Penguji II : Asep saefumillah, Ph.D

Penguji III : Dr. Emil Budianto

KATA PENGANTAR

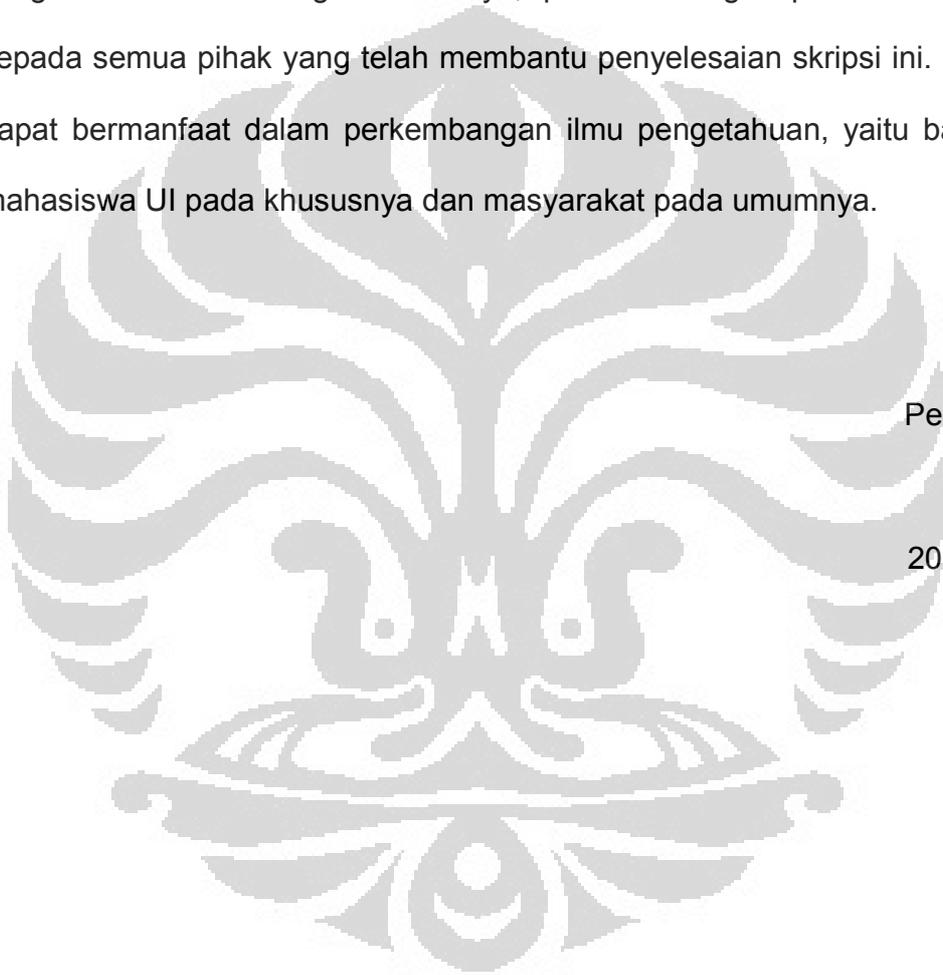
Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan YME atas segala berkat dan penyertaan-Nya sehingga penyusunan skripsi ini dapat selesai. Penulis mengucapkan terima kasih sebesar-sebesarannya kepada kedua orang tua atas kasih sayang, pengorbanan, restu dan bimbingan doanya, ketiga kakak atas semangat, perhatian dan dorongannya serta keempat keponakan atas hiburan dan keceriaannya. Penulis juga mengucapkan banyak terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Endang Asijati, M.Sc selaku pembimbing pertama atas kesediaan, nasehat, masukan, perhatian, dan pelajaran berharga serta kesabaran ekstra dalam membimbing penulis selama penelitian berlangsung hingga terselesaikannya skripsi ini
2. Dr. Yoki Yulizar selaku pembimbing kedua atas bimbingan, motivasi, semangat dan masukan-masukan berharga serta kesediaan waktu dan pikiran dalam membimbing selama penelitian berlangsung hingga tersusunnya skripsi ini
3. Ridla Bakri, M.Phil, Ph.D selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia
4. Drs. Rahmat Wibowo, M.Sc selaku Pembimbing Akademik
5. Dra. Tresye Utari, M.Si selaku Koordinator Penelitian
6. Dra. Siti Channah, M.Si selaku dosen Kimia Organik 3

7. Dr. Widajanti Wibowo, Asep Saefumillah, Ph.D dan Dr. Emil Budianto selaku penguji, atas saran-saran dan masukkannya
8. Bapak dan Ibu dosen Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia
9. Pak Hedi, Pak Marji, Mas Tris, Mas Hadi, Pak Trisno, Mbak Ina, Mbak Cucu, Mbak Ema, Mbak Tri, Pak Kiri, Pak Bunyamin, Pak Wito dan seluruh staf Departemen Kimia atas segala bantuannya
10. Krisnu atas diskusi dan masukkannya di awal-awal penelitian
11. (*Special Thanks*) to Irwan (*especially at the last time!*) atas kesediaannya meluangkan waktu dan diskusi-diskusinya yang sangat membantu
12. Theo dan Lili atas masukan-masukannya
13. Tim seperjuangan penelitian: Santi (atas pencerahannya di awal penulisan), Dinul (atas semangat dan penghiburannya), Mbak Isti (atas hiburannya yang membantu mengurangi *stress*)
14. Teman-teman lantai 3 seperjuangan penelitian: Santi, Dinul, Mbak Isti, Lany, Ella, Nagun, Opik, Hanum, Hamim, Ratna, Nurhayati dan Bernat
15. Teman-teman lantai 4 seperjuangan penelitian: Vera, Mais, Riki, Tina, Eka, Citra, k' Laili dan Ruth
16. Teman-teman seperjuangan seminar dan sidang hingga kelulusan: Redy, Andi Su, Farid, Lukman, Alex, Visti dan Ruth (tetap semangat!!!)
17. Teman-teman 'di luar sana' yang selalu menyemangati: Uthie atas perhatinnya, Anita (atas pertemanannya), Pak Budi, Mbak Dina, Lenny (maaf merepotkan), Gita, Wewe, dan seluruh 'kru' yang terlibat
18. *Mijn engel, voor alles en je eindeloose schat*

19. Seluruh anak Kimia angkatan 2007, 2006, 2005, 2004, 2003, 2002 yang tidak dapat disebutkan satu per satu

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun. Akhirnya, penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu penyelesaian skripsi ini. Semoga dapat bermanfaat dalam perkembangan ilmu pengetahuan, yaitu bagi para mahasiswa UI pada khususnya dan masyarakat pada umumnya.



Penulis

2008

ABSTRAK

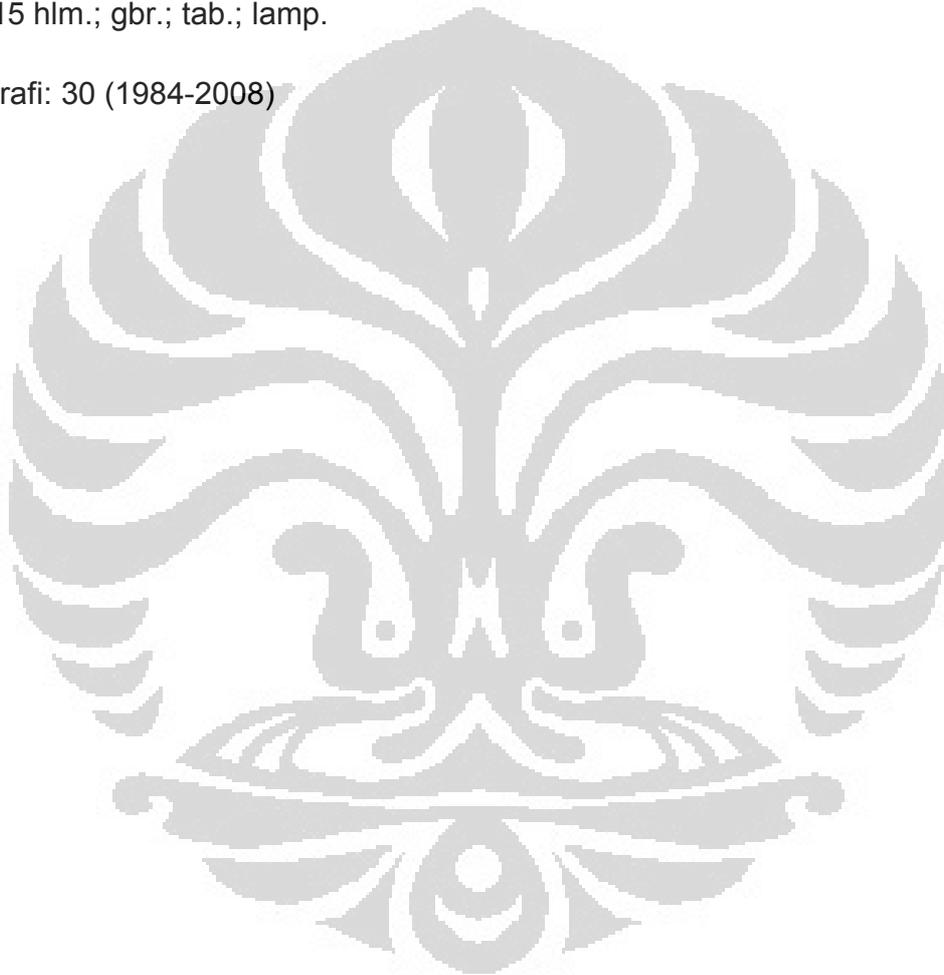
Polimerisasi anilin dilakukan secara *in situ* dengan terlebih dahulu membuat garam anilinium- sitrat dan anilinium- tartrat dengan perbandingan mol antara anilin dengan asam 1:1 dan dengan tetap menjaga rasio APS/anilin sebesar 1,25. Pemantauan reaksi polimerisasi dipelajari melalui profil suhu, pengukuran berat bubuk polianilin, serta nilai absorbansi film polianilin pada substrat kaca. Faktor-faktor yang mempengaruhi polimerisasi anilin dipelajari melalui variasi konsentrasi reaktan dengan perbandingan tetap, suhu awal polimerisasi, dan perbedaan kepolaran substrat. Karakterisasi dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Visibel, FT-IR, dan SEM. Variasi suhu dan perbandingan konsentrasi berpengaruh terhadap tahapan polimerisasi dan nilai absorbansi secara umum mengalami kenaikan seiring dengan naiknya suhu dan konsentrasi reaktan. Secara umum terlihat bahwa polimerisasi dengan menggunakan dopan asam sitrat dan asam tartrat berpengaruh terhadap tahapan polimerisasi dimana asam lemah dengan nilai pKa lebih rendah cenderung membutuhkan waktu lebih lama untuk berpolimerisasi yang diikuti dengan semakin tingginya nilai absorbansi seiring dengan semakin lamanya tahapan polimerisasi. Karakterisasi dengan menggunakan FT-IR menunjukkan bahwa reaksi antara anilin dengan asam mengikuti perbandingan mol 1:1 yang ditunjukkan dengan adanya gugus

-COOH bebas. Hasil karakterisasi dengan SEM menunjukkan bahwa polimer yang terbentuk tumbuh pada permukaan substrat.

Kata kunci: Sintesis dan karakterisasi polianilin, dopan asam organik, polimerisasi *in situ*

xx + 115 hlm.; gbr.; tab.; lamp.

Bibliografi: 30 (1984-2008)



DAFTAR ISI

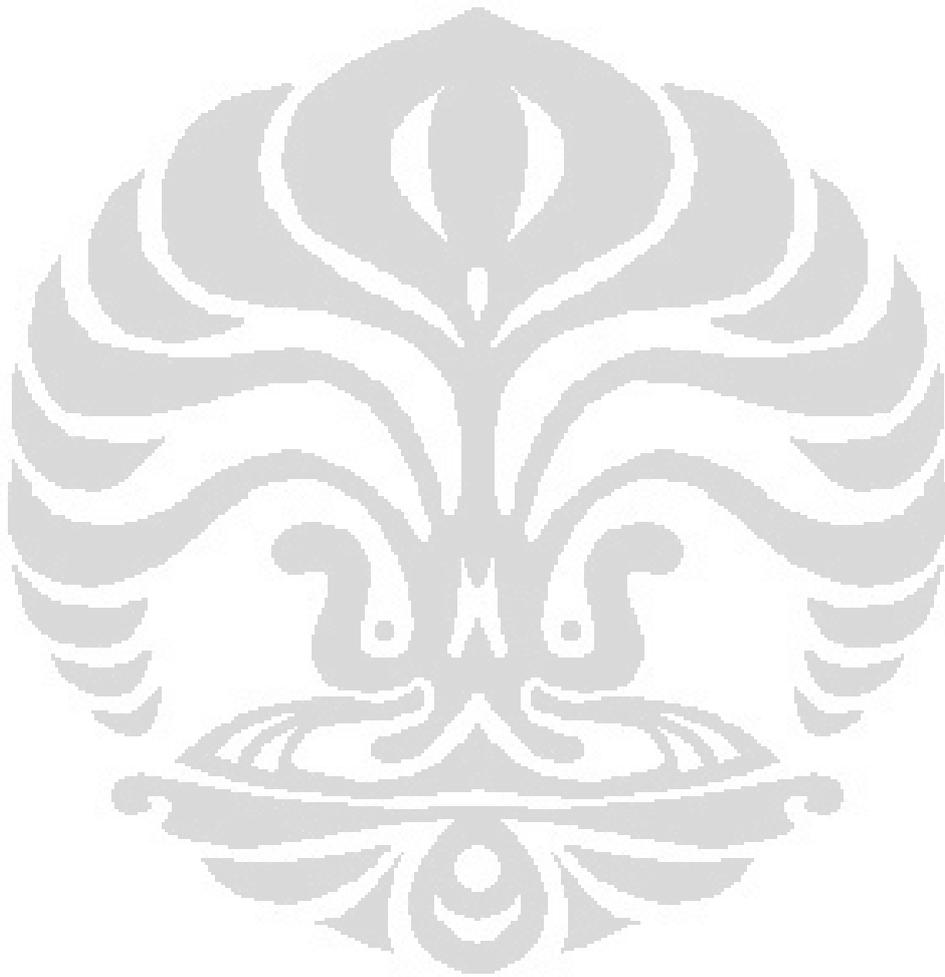
	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xvii
DAFTAR LAMPIRAN	xix
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar belakang masalah	1
1.2 Tujuan penelitian	4
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Tinjauan umum polimer	5
2.2 Mekanisme polimerisasi.....	6
2.3 Polianilin.....	7
2.4 Polimerisasi Anilin	11
2.4.1 Pengaruh konsentrasi anilin	14
2.4.2 Pengaruh konsentrasi asam.....	14
2.4.3 Pengaruh perbandingan monomer dengan oksidator.....	14
2.4.4 Pengaruh suhu	15
2.4.5 Pengaruh waktu polimerisasi	15
2.5 Pembuatan Film Polianilin	15
2.6 Dopan dan Jenisnya	17

2.6.1 Dopan Asam Sitrat	17
2.6.2 Dopan Asam Tartrat	18
2.7 Substrat dan Modifikasinya	19
2.7.1 Kaca.....	19
2.7.2 Kaca-DMDCS	19
2.7.3 Kaca-TEA	20
2.8 Karakterisasi film polianilin	20
2.8.1 Spektrofotometer UV-Vis	20
2.8.2 Spektrofotometer IR	24
2.8.3 SEM	26
2.9 Aplikasi film polianilin	28
BAB III. BAHAN DAN CARA KERJA	29
3.1 Lokasi	29
3.2 Bahan kimia	29
3.3. Peralatan	29
3.4 Cara kerja	29
3.4.1 Penyiapan Larutan	30
3.4.1.1 Pemurnian Anilin	30
3.4.1.2 Larutan Asam Sitrat 2.7M	30
3.4.1.3 Larutan Asam Tartrat 2.7M	30
3.4.1.4 Larutan Ammonium Peroksodisulfat	31
3.4.1.5 NaOH 1M	31
3.4.1.6 Larutan Dimetildiklorosilane (DMDCS)	31

3.4.1.7 Larutan Trietilamin (TEA).....	32
3.4.2 Penyiapan Substrat	32
3.4.2.1 Kaca	32
3.4.2.2 Kaca yang dilapisi DMDCS	33
3.4.2.3 Kaca yang dilapisi TEA	33
3.4.3 Eksperimental	34
3.4.3.1 Pembuatan garam anilinium-sitrat	34
3.4.3.2 Pembuatan garam anilinium-tartrat	34
3.4.3.3 Penentuan konsentrasi garam anilinium-sitrat	34
3.4.3.4 Penentuan konsentrasi garam anilinium-tartrat	35
3.4.3.5 Pembuatan Polianilin dengan Prosedur Standar	35
3.4.3.6 Standardisasi Teknis Polimerisasi dengan Substrat Kaca, Kaca-TEA, dan Kaca-DMDCS	36
3.4.4 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Polimerisasi Anilin ..	37
3.4.4.1 Pengaruh Konsentrasi Reaktan (Anilinium-Sitrat/Tartrat dan APS)	37
3.4.4.2 Pengaruh suhu polimerisasi	37
3.4.4.3 Pengaruh substrat dan kepolaran substrat	38
3.4.4.5 Pemantauan reaksi polimerisasi dan karakterisasi produk	39
3.4.4.5.1 Pemantauan reaksi polimerisasi dengan suhu reaksi	39
3.4.4.5.2 Pengukuran berat bubuk polianilin	40

3.4.4.5.3	Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Visibel	40
3.4.4.5.4	Pengamatan spektrum film polianilin.....	40
3.4.4.5.5	Karakterisasi dengan Spektroskopi Inframerah	41
3.4.4.5.6	Karakterisasi dengan SEM (<i>Scanning Electron Micrograph</i>)	41
BAB IV.	HASIL DAN PEMBAHASAN	43
4.1	Gambaran umum	43
4.2	Pembuatan garam anilinium	44
4.3	Polimerisasi anilin pada keadaan standar	47
4.4	Studi faktor-faktor yang mempengaruhi proses polimerisasi	56
4.4.1	Pengaruh suhu awal polimerisasi	56
4.4.2	Pengaruh konsentrasi reaktan	62
4.4.3	Pengaruh kepolaran substrat	68
4.4.4	Pengaruh suhu terhadap absorbansi film berbagai substrat	69
4.4.5	Pengaruh konsentrasi reaktan terhadap absorbansi film berbagai substrat	72
4.5	Karakterisasi polianilin	74
4.5.1	FT-IR	74
4.5.2	SEM	75
4.5.2.1	Karakterisasi SEM PANI-Sitrat pada ketiga substrat	75
4.5.2.2	Karakterisasi SEM PANI-Tartrat pada ketiga substrat ..	76

BAB V. KESIMPULAN	79
DAFTAR PUSTAKA	83
LAMPIRAN	87



DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Bentuk derajat oksidasi polianilin	9
2.2 Struktur polianilin dalam berbagai derajat oksidasi dan protonasi	10
2.3 Tahap-tahap reaksi polimerisasi anilin	13
2.4 Struktur molekul Asam Sitrat	18
2.5 Struktur molekul Asam Tartrat	18
2.6 Skema alat UV – Vis	23
2.7 Skema alat SEM	23
3.1 Susunan substrat (kaca) dalam wadah polimerisasi	32
3.2 Rangkaian percobaan dengan <i>waterbath</i>	38
4.1 Reaksi pembentukan garam anilinium	46
4.2 Profil temperatur polimerisasi standar	49
4.3 Kurva absorbansi awal dan akhir film polianilin standar	53
4.4 Profil temperatur polimerisasi PANI-sitrat dan PANI-tartrat pada berbagai suhu awal polimerisasi.....	57
4.5 Profil temperatur polimerisasi PANI-sitrat dan PANI-tartrat pada berbagai konsentrasi APS/garam anilinium	63
4.5 Hasil karakterisasi SEM PANI-Sitrat pada substrat Kaca-DMDCS, Kaca, dan Kaca-TEA	75
4.7 Hasil karakterisasi SEM PANI-Tartrat pada substrat Kaca-DMDCS, Kaca, dan Kaca-TEA	52

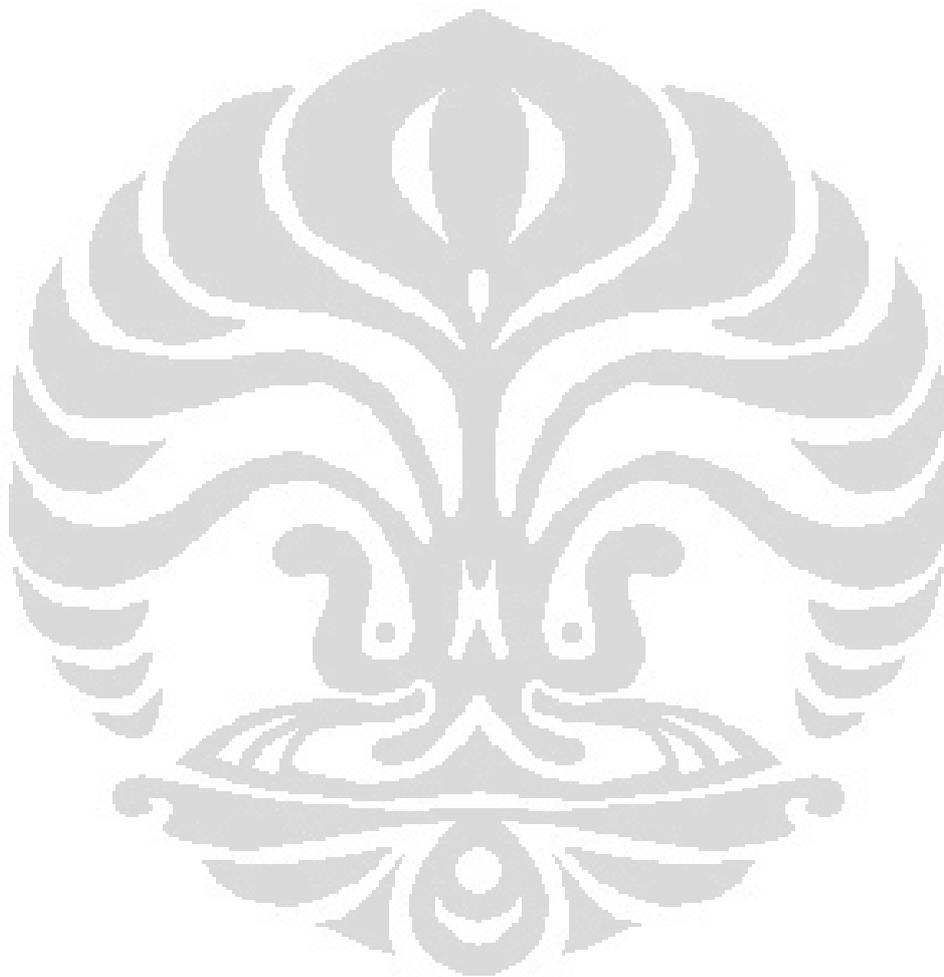
4.8	Perubahan warna anilin selama dan setelah polimerisasi	88
4.9	Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada variasi suhu awal	89
4.10	Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada variasi suhu awal	90
4.11	Hubungan perbandingan konsentrasi reaktan dengan Waktu Inisiasi dan Waktu Polimerisasi	91
4.12	Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada variasi konsentrasi reaktan	92
4.13	Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada variasi konsentrasi reaktan	94
4.14	Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada variasi kepolaran substrat	95
4.15	Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada variasi kepolaran substrat	96
4.16	Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada variasi kepolaran substrat (suhu 39°C)	97
4.17	Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada variasi kepolaran substrat (suhu 44°C)	96
4.18	Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada variasi kepolaran substrat (suhu 49°C)	96
4.19	Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada variasi kepolaran substrat (suhu 39°C)	100

4.20	Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada variasi kepolaran substrat (suhu 44°C)	101
4.21	Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada variasi kepolaran substrat (suhu 49°C)	102
4.22	Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada variasi konsentrasi reaktan (substrat kaca)	103
4.23	Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada variasi konsentrasi reaktan (substrat K-D)	104
4.24	Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada variasi konsentrasi reaktan (substrat K-T)	105
4.25	Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada variasi konsentrasi reaktan (substrat kaca)	106
4.26	Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada variasi konsentrasi reaktan (substrat K-D)	107
4.27	Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada variasi konsentrasi reaktan (substrat K-T)	108
4.28 (a)	Karakterisasi IR terhadap PANI-Sitrat	109
4.28 (b)	Karakterisasi IR terhadap PANI-Tartrat	110
4.28 (c)	Karakterisasi IR terhadap anilinium-tartrat	111
4.29	Penempelan PANI-Sitrat pada permukaan substrat	113
4.30	Mekanisme Polimerisasi anilin	115

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
4.1 Waktu induksi, polimerisasi, pasca polimerisasi dan temperatur maksimum pada PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat	50
4.2 Absorbansi awal dan akhir PANI-sitrat dan PANI-tartrat	54
4.3 Perbandingan berat kering PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat	55
4.4 Pengaruh suhu awal polimerisasi pada Polimerisasi P-S	58
4.5 Pengaruh suhu awal polimerisasi pada Polimerisasi P-T	58
4.6 Berat bubuk kering PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat pada berbagai suhu awal polimerisasi	60
4.7 Absorbansi akhir film PANI-sitrat dan PANI-tartrat pada berbagai suhu awal polimerisasi	61
4.8 Pengaruh konsentrasi reaktan terhadap tahapan polimerisasi PANI-Sitrat	64
4.9 Pengaruh konsentrasi reaktan terhadap tahapan polimerisasi PANI-Tartrat	64
4.10 Pengaruh konsentrasi reaktan terhadap berat bubuk PANI-Sitrat dan PANITartrat	66
4.11 Absorbansi film PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat pada berbagai konsentrasi reaktan ($\lambda = 820 \text{ nm}$, Substrat kaca)	66
4.12 Pengaruh Kepolaran Substrat terhadap film PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat	69

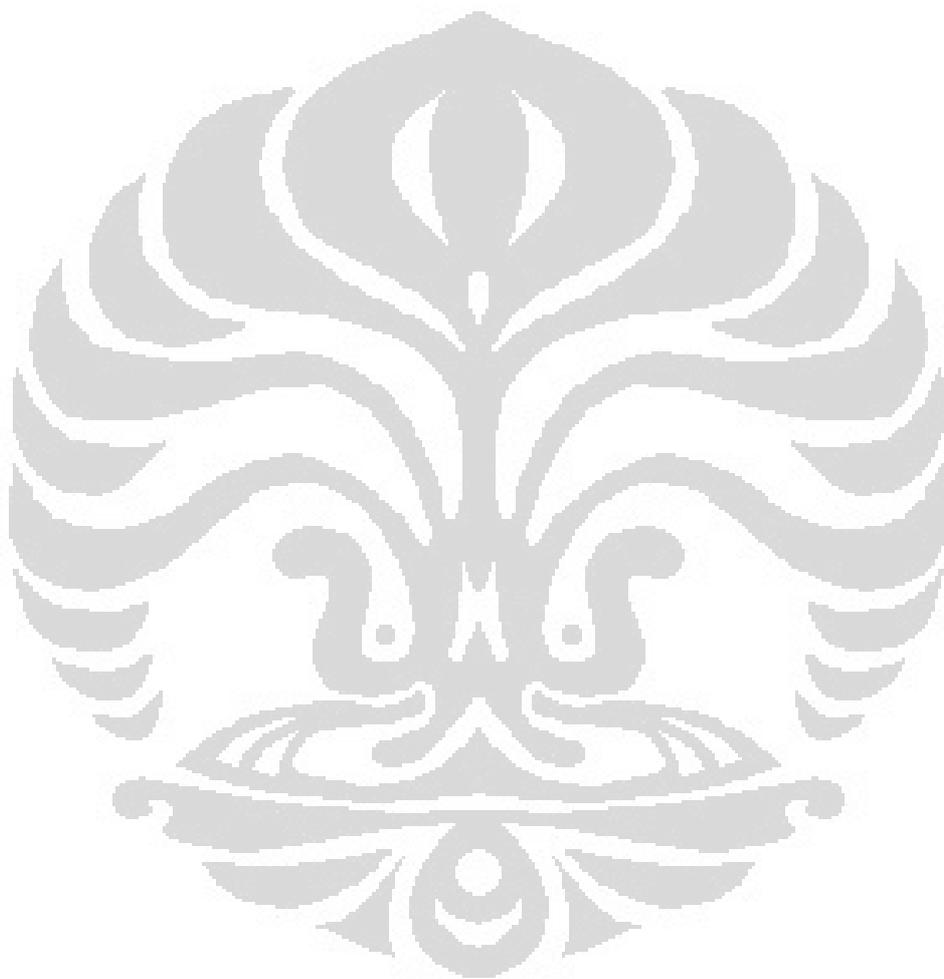
4.13	Pengaruh suhu terhadap absorbansi film PANI-Sitrat	70
4.14	Pengaruh suhu terhadap absorbansi film PANI-Tartrat	70
4.15	Pengaruh konsentrasi terhadap absorbansi film PANI-Sitrat	72
4.16	Pengaruh konsentrasi terhadap absorbansi film PANI-Tartrat	72



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1 Garam Anilinium-Sitrat	87
2 Garam Anilinium-Sitrat	87
3 Perubahan warna anilin pada Fasa <i>Bulk</i> dan Film	88
4. Absorbansi Film (kaca) Polianilin per waktu pencelupan berbagai suhu	89
5. Hubungan perbandingan konsentrasi reaktan dengan waktu Inisiasi dan waktu polimerisasi	91
6 Absorbansi per waktu pencelupan film (substrat kaca) pada berbagai konsentrasi reaktan	92
7 Absorbansi per waktu pencelupan film (substrat kaca, kaca-DMDCS, dan kaca-TEA) pada suhu ruang	95
8 Absorbansi per waktu pencelupan film (substrat kaca, kaca-DMDCS, dan kaca-TEA) pada variasi suhu awal	97
9 Absorbansi per waktu pencelupan film (konsentrasi 1,5x, 2x, 2,5x, dan 3x) pada substrat kaca, kaca-DMDCS, dan kaca-TEA	103
10 Karakterisasi IR terhadap PANI-Sitrat, PANI-Tartrat dan garam anilinium-tartrat	109
11 Skema reaksi polimerisasi menurut N. Gospodnova dan L. Terlemeyzan	112
12 Penempelan PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat pada Substrat	113

13	Skema kerja	114
14	Mekanisme Polimerisasi Oksidatif Anilin	115



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Selama tiga puluh tahun, senyawa karbon berupa polimer bertindak sebagai insulator. Ide bahwa plastik dapat menghantarkan listrik masih *absurd*. Hal ini dikarenakan saat itu plastik hanya digunakan dalam industri elektrik sebagai insulator dan wadah yang tidak mampu menghantarkan listrik. Pendapat tersebut berubah setelah diketahui bahwa polimer pada hakekatnya mampu menghantarkan listrik sebagai polimer elektroaktif. Walaupun polimer elektroaktif masih dalam taraf penelitian, penggunaannya dalam industri sangat signifikan sejak tahun tiga puluhan dan lima puluhan (Pratt, Colin. 1996).

Selama dekade terakhir, sintesis dan karakterisasi polimer menjadi salah satu area penelitian penting dalam sains polimer. *Conducting polymers* sangatlah menarik perhatian karena aplikasi potensialnya. Diantara semua polimer tersebut, polianilin (PANI) merupakan polimer yang menarik karena teknologi sintesis yang sederhana, mempunyai karakterisasi elektrokimia yang unik, bersifat *reversible* dalam proses *doping/dedoping*, memiliki kestabilan lingkungan dan kimia yang baik (Cheng Sun, Zai *et al.* 1998).

Sifat polianilin menunjukkan adanya potensial untuk diarahkan pada teknologi aplikasi seperti *rechargeable batteries*, *electrochromic displays*, *high performance composites*, dan sensor. Polianilin sendiri memiliki beberapa keadaan oksidasi yang berbeda yaitu leucoemeraldin, emeraldin, dan pernigranilin. Garam emeraldine, merupakan satu-satunya bentuk terkonduksi, telah banyak diteliti selama 20 tahun terakhir ini. Bentuk poli-emeraldin dapat didoping secara kimia maupun elektrokimia dengan bermacam-macam anion, yang akan menghasilkan perubahan yang signifikan pada sifat-sifat transfer elektroniknya (Kulkarni, Milind V, dkk. 2003)

Polianilin dapat disintesis dengan dua cara, yaitu polimerisasi elektrokimia dan oksidasi kimia. Polimerisasi polianilin diawali dengan mengoksidasi monomer anilin terlebih dahulu. Namun dari penelitian yang telah dilakukan, polianilin lebih banyak disintesis melalui metode elektrokimia dibandingkan oksidasi kimia, karena struktur polianilin yang kompleks (Vilcnik, Maja dkk. 1998).

Terdapat tiga cara pembuatan film polianilin yang baik, antara lain dengan metode adsorpsi polianilin secara *in situ* pada suatu substrat yang salah satunya dilakukan oleh Erika Prindsheim dkk.(1997), metode polimerisasi "2 wadah" yang diusulkan oleh Rethi Madathil (2005), dan dengan metode *casting* larutan polianilin pada substrat yang sesuai (Hatchet, David. 1999). Berbagai jenis sensor telah diteliti dan

dikembangkan dengan polianilin sebagai bahan dasarnya (*polyaniline based sensor*).

Menurut *IUPAC Technical Report* tahun 2002, sintesis polianilin dilakukan dengan mereaksikan anilin dalam HCl 0,2 M, dengan rasio oksidator APS (amonium peroksodisulfat) terhadap anilin adalah 1,25. Polimerisasi yang dilakukan pada suhu kamar selama 10 menit menghasilkan produk lebih dari 90%. Parameter yang diatur dalam reaksi polimerisasi adalah konsentrasi anilin, konsentrasi asam, konsentrasi oksidator, perbandingan jumlah monomer dengan oksidator, suhu dan waktu polimerisasi.

Pembuatan polianilin dalam penelitian ini mengikuti standar kerja *IUPAC Technical Report*, dengan mengganti asam klorida dengan asam sitrat dan asam tartrat sebagai dopan dengan rasio oksidator APS (ammonium peroksodisulfat) terhadap anilin standar tetap dijaga sebesar 1,25. Karakterisasi terhadap bubuk polimer yang dihasilkan dilakukan dengan FTIR.

Pembuatan film polianilin dilakukan dengan metode polimerisasi adsorpsi *insitu* pada substrat kaca sebagai standar, kaca yang dilapisi Trietilamin (TEA) dan kaca yang dilapisi Dimetil dikolorosilane (DMDCS). Pemantauan reaksi polimerisasi dilakukan dengan pengukuran suhu reaksi. Film polianilin yang dihasilkan dikarakterisasi dengan spektrofotometri UV-Visibel dan SEM (*Scanning Electron Micrograph*).

1.2 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh gambaran pengaruh:

- a. Kondisi polimerisasi terhadap film polianilin pada substrat kaca yang dihasilkan, dilihat dari ketebalan dan kehomogenan
- b. Jenis dopan pada proses dan produk polimerisasi yang dihasilkan
- c. Jenis substrat terhadap karakteristik film yang dihasilkan.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tinjauan Umum Polimer

Polimer didefinisikan sebagai molekul makro yang terbentuk dari pengulangan molekul-molekul kecil yang lazim disebut monomer. Panjang rantai polimer dispesifikkan dengan banyaknya unit berulang yang membentuk rantai polimer. Banyaknya unit berulang ini disebut dengan polimerisasi. Adapun hubungan berat molekular polimer dengan derajat polimerisasi merupakan hasil perkalian antara derajat polimerisasi dengan berat molekul unit berulangnya (Billmeyer F. 1984).

Ada beberapa cara yang digunakan untuk mengklasifikasikan polimer. Penggolongan pertama polimer didasarkan pada responnya terhadap perlakuan termal, sehingga polimer dikelompokkan atas polimer termoplastik dan polimer termoset. Polimer termoplastik adalah polimer yang meleleh ketika melalui proses pemanasan dan kembali ke bentuk semula ketika didinginkan. Sedangkan polimer termoset adalah polimer yang tidak meleleh, jika dipanaskan pada temperatur yang cukup tinggi, dan terdekomposisi secara ireversibel.

Berdasarkan proses yang berlangsung selama polimerisasi, polimer dibagi menjadi polimer kondensasi dan polimer adisi. Polimer kondensasi

adalah polimer yang dihasilkan dari reaksi kondensasi yang berlangsung melalui pelepasan molekul kecil, seperti air, sedangkan polimer adisi adalah polimer yang terbentuk dari reaksi adisi monomer berikatan rangkap (Carothers, 1929).

Berdasarkan mekanisme reaksinya, polimer diklasifikasikan menjadi dua golongan, yakni polimerisasi bertahap dan polimerisasi berantai. Pada polimerisasi bertahap, dua spesi molekular secara sembarang dapat bergabung dan berat molekul bertambah secara stabil sepanjang reaksi. Sedangkan pada polimerisasi berantai, unit monomer hanya dapat bertambah pada spesi yang sedang tumbuh dan berat molekul hanya sedikit berubah selama berlangsungnya reaksi (P.J, Flory. 1998).

2.2 Mekanisme Polimerisasi

Berdasarkan mekanismenya, polimerisasi dibagi menjadi polimerisasi bertahap dan polimerisasi berantai. Pada polimerisasi bertahap, pertumbuhan rantai polimer terjadi secara perlahan dan bertahap. Sedangkan pada polimerisasi berantai, polimerisasi terjadi secara cepat. Oleh karena itu, pada polimerisasi berantai, selain terdapat polimer sebagai produk, juga ditemukan monomer yang tidak bereaksi.

Mekanisme polimerisasi pada polimerisasi bertahap melibatkan pembentukan intermediet. Sementara itu, polimerisasi berantai tidak melibatkan pembentukan intermediet. Polimerisasi berantai melibatkan

radikal bebas yang terbentuk secara termal ataupun oleh proses iradiasi.

Polimerisasi berantai melibatkan tahap-tahap sebagai berikut:

- Inisiasi

Proses ini melibatkan pembentukan radikal bebas.

- Propagasi

Pada tahap ini perpanjangan rantai polimer berlangsung melalui penambahan radikal bebas pada ikatan rangkap dua molekul monomer. Proses ini menghasilkan radikal, dan pembentukan radikal tersebut berlangsung berulang kali.

- Terminasi

Pada tahap ini proses polimerisasi berakhir melalui penggabungan radikal polimer dengan radikal bebas lain yang terdapat pada sistem.

2.3 Polianilin

Anilin adalah salah satu senyawa yang termasuk dalam kelompok amina. Rumus molekul anilin adalah $C_6H_5NH_2$, anilin merupakan senyawa turunan benzena, yang salah satu atom H diganti dengan gugus $-NH_2$. Polianilin merupakan polimer yang berasal dari polimerisasi anilin. Polianilin merupakan polimer terkonjugasi yang memiliki tingkat kestabilan yang tinggi dan bersifat *reversible* dalam proses *doping-dedoping*.

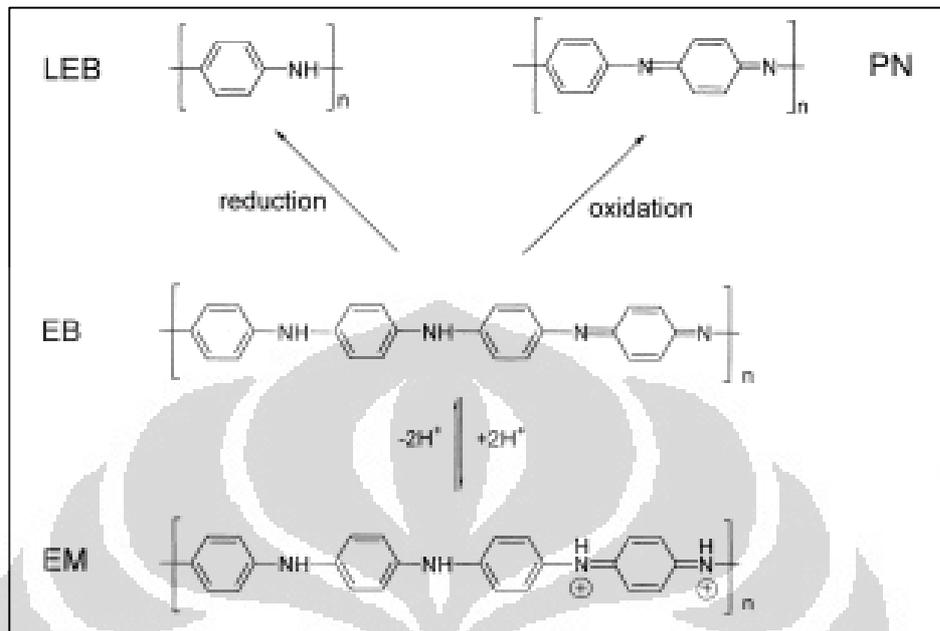
Polianilin termasuk dalam *conductive polymer*, dan memiliki sifat yang mirip dengan beberapa logam. Polianilin pertama kali ditemukan pada tahun

1934 sebagai *aniline black* dalam bentuk organik sebagai bagian dari melanin, yang termasuk dalam jenis polimer organik. Polianilin biasanya ditemukan dalam bentuk campuran bersama dengan polimer lainnya. Pada tahun 1990 ditemukan bukti bahwa polianilin bersifat fleksibel dan merupakan polimer dengan kegunaan tinggi, sehingga dapat diaplikasikan sebagai *intelligent windows* sampai dengan *chips* komputer.

Polianilin merupakan tipe polimer yang unik karena memiliki sifat semikonduktor. Polianilin dapat diaplikasikan pada skala luas, mulai dari penggunaannya yang bersifat non-konduktif seperti *insulation* (penyekatan) sampai yang bersifat *highly conductive* seperti penggunaannya pada hal-hal yang berkaitan dengan listrik. Polianilin, sama seperti polimer lainnya, memiliki tingkat fleksibilitas yang tinggi, sehingga penggunaannya dalam manufaktur merupakan sesuatu yang menarik. Selain itu polianilin dapat digunakan dalam berbagai macam aplikasi karena sifatnya yang mudah dikombinasikan dengan polimer lainnya.

Polianilin terdapat dalam berbagai derajat oksidasi dan protonasi. Kedua hal ini menentukan bentuk dan sifat kimia polianilin. Berdasarkan derajat oksidasinya, polianilin dapat ditemukan dalam tiga bentuk, yakni:

- Leukoemeraldin (bentuk tereduksi penuh)
- Emeraldin (bentuk setengah teroksidasi)
- Pernigranilin (bentuk teroksidasi penuh)

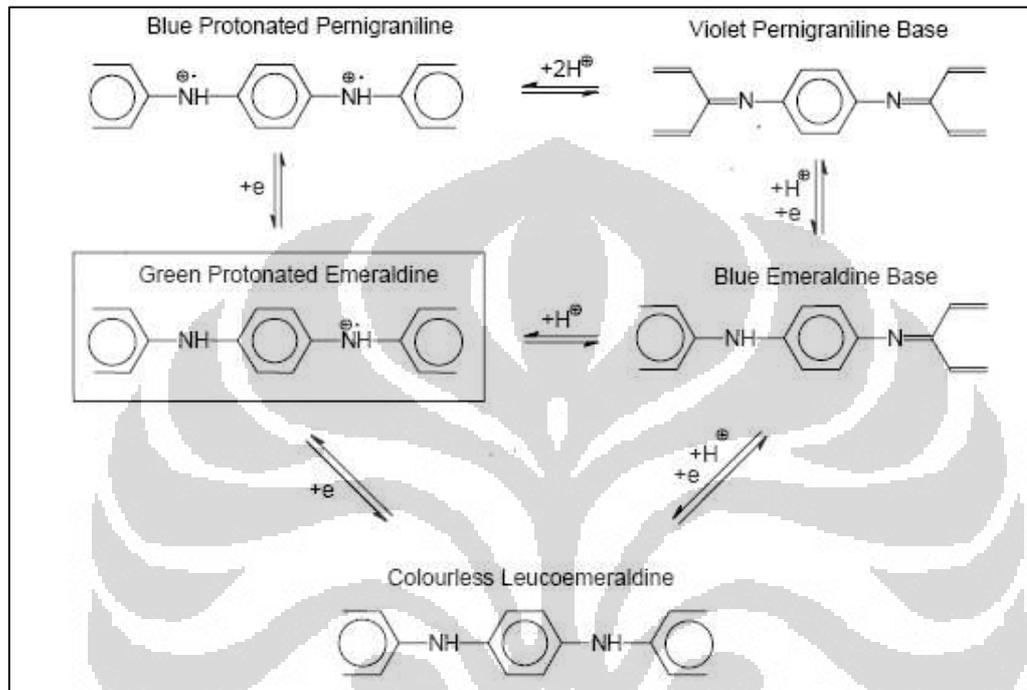


Gambar 2.1 Bentuk derajat oksidasi polianilin, dimana EB: Basa Emeraldin, LEB: Basa Leukoemeraldin, PN: Pernigranilin, EM: bentuk terprotonasi dari EB (Jhin, Zhe. *Et al.* 2000)

Pada keadaan pernigranilin, semua nitrogen yang ada berbentuk imina. Pada bentuk emeraldin, perbandingan antara gugus amina dengan imina yang tidak terprotonasi adalah 1:1. Sedangkan pada bentuk leukoemeraldin, semua nitrogen berbentuk amina. Sifat dan bentuk dari leukoemeraldin tidak dipengaruhi oleh pH. Emeraldin terprotonasi merupakan bentuk setengah teroksidasi dari polianilin.

Polianilin merupakan polimer terkonjugasi yang unik karena sifat optoelektriknya dapat dikontrol yakni dengan mengubah derajat oksidasi pada rantai utama dan dengan melakukan protonasi pada rantai amina. Hal

inilah yang menyebabkan polianilin dapat diaplikasikan sebagai sensor material (Virji, Shabnam *et al* 2004).



Gambar 2.2 Struktur polianilin dalam berbagai derajat oksidasi dan protonasi (Trchova, Miroslava *et al*)

Doping dan oksidasi merupakan faktor penting yang berpengaruh terhadap sifat elektrik dan sifat lain polianilin. Terkait dengan hal ini, emeraldin terprotonasi merupakan bentuk terpenting anilin yang dihasilkan dari polimerisasi oksidatif anilin dalam larutan asam. Dari gambar diatas, muatan positif anilin distabilkan oleh muatan negatif dari *counterions*, seperti anion sulfat atau klorida. Inilah yang menyebabkan garam emeraldin (emeraldin terprotonasi) bersifat stabil dan tidak dapat larut pada pelarut apapun. Basa emeraldin memiliki gugus imina dan amina yang sama banyak.

Inilah yang menyebabkannya tidak memiliki sifat konduktivitas dan dapat larut dalam pelarut organik.

2.4 Polimerisasi Anilin

Terdapat dua mekanisme berbeda pada proses doping Polianilin, yaitu *redox doping* dan *acid doping*. Pada *redox doping*, protonasi emeraldin akan menyebabkan terjadinya kenaikan konduktivitas sampai dengan 10^{10} karena adanya transfer muatan pada rantai polimer. Sedangkan pada *acid doping*, asam mineral kuat mengubah bentuk basa emeraldin menjadi bentuk garam emeraldin. Kemudian secara simultan, komposisi kimia rantai polimer diubah. Ini merupakan perbedaan penting antara *redox doping* dan *acid doping* dari proses konduksi polimer lainnya (Matveeva, E.S. 1996)

Polimerisasi anilin dilakukan untuk memperoleh polianilin. Dasar dari sintesis polianilin adalah pencampuran dalam larutan aqua, antara asam, anilin dan oksidator. Hasil yang didapatkan adalah emeraldin terprotonasi (garam emeraldin) (Stejskal, J. 2005).

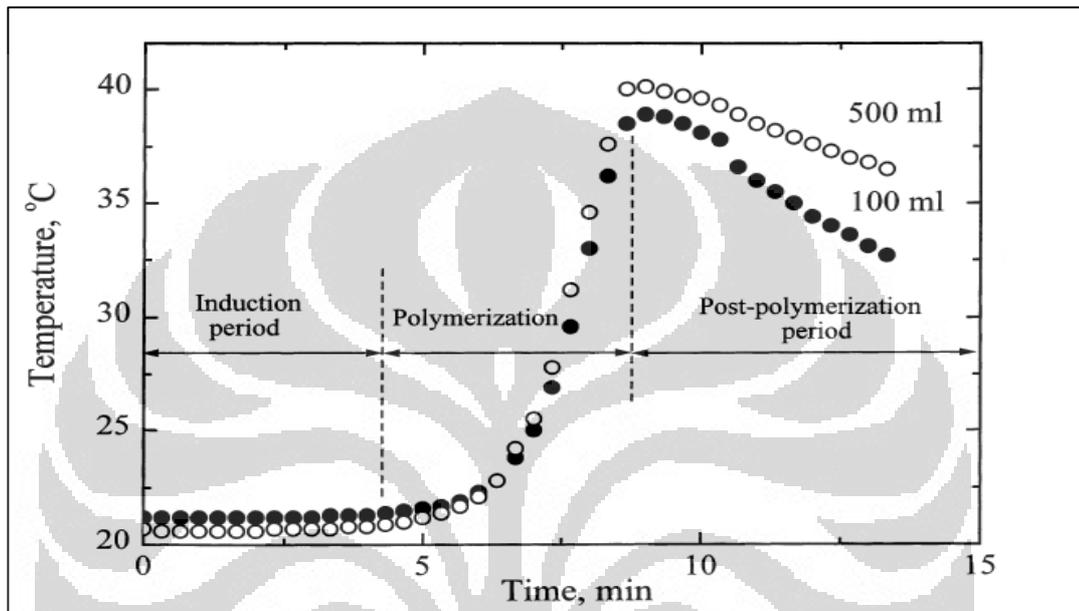
Polimerisasi anilin melibatkan tahap inisiasi, propagasi dan terminasi dan biasanya diiringi dengan meningkatnya temperatur reaksi yang berlanjut pada penurunan kembali temperatur reaksi. Tahap awal polimerisasi anilin yang berupa inisiasi polimerisasi anilin berupa oksidasi anilin menjadi radikal kation (potensial mendekati 0,9 V) yang akan langsung diikuti dengan pembentukan dimer p-aminodifenilamin (PADPA). PADPA merupakan

growing site pada reaksi polimerisasi selanjutnya (Lampiran14). PADPA kemudian segera teroksidasi menjadi N-fenil-1,4-benzokuinondiimin (PBQ) ($\lambda = 420$ nm). Tahap propagasi rantai polimer berupa penambahan monomer pada ujung rantai melalui proses redoks antara rantai yang sedang tumbuh (teroksidasi penuh) sebagai oksidator dan anilin sebagai reduktor.

Proses ini bersifat eksotermik. Konsentrasi tinggi oksidan pada tahap awal polimerisasi memungkinkan oksidasi singkat dari oligoanilin dan polianilin, yang memungkinkan keberadaan mereka dalam bentuk teroksidasi penuh. Hal ini ditunjukkan dengan potensial elektrokimia yang semakin meningkat dari 0,4 V (terkait dengan PBQ) ke 0,7 V (terkait dengan pernigranilin ($\lambda = 560$ nm)). Proses ini kemudian diikuti dengan proses reduksi rantai polianilin oleh anilin (reduktor) karena pada tahap ini, E sistem telah menjadi begitu tinggi (0,7 V). Hasilnya adalah mulai berkurangnya E sistem ke nilai 0,25 V, yang bersesuaian dengan keadaan oksidasi bentuk emeraldin dari polianilin ($\lambda = 420$ nm dan 820 nm). Potensial oksidasi dalam keadaan emeraldin ini tidak lagi cukup untuk memungkinkan terjadinya penambahan anilin pada rantai polimer (Gospodnova, N dan Terlemeyzan, 1998).

Polimerisasi anilin lebih efektif dilakukan pada medium asam, dengan mengubah anilin menjadi bentuk kation. Oleh sebab itu, berdasarkan penelitian terdahulu, polimerisasi diindikasikan melalui mekanisme oksidasi kationik. Oleh karena terdapat perbedaan temperatur pada tiap tahapan

reaksi, maka profil temperatur dapat dijadikan alat pemantauan reaksi (stejskal, J.2002).



Gambar 2.3 Tahap-tahap reaksi polimerisasi anilin (Stejskal, J. 2002)

Proses polimerisasi memerlukan kondisi reaksi tertentu sehingga polianilin yang dihasilkan optimum. Beberapa faktor yang harus diatur untuk mendapatkan hasil yang optimum antara lain suhu polimerisasi, waktu polimerisasi, konsentrasi anilin, konsentrasi asam, serta perbandingan jumlah monomer dengan oksidator (Cheng Sun, Zai *et al.* 1998).

2.4.1 Pengaruh Konsentrasi Anilin

Produk polimerisasi anilin akan meningkat jika konsentrasi anilin yang digunakan besar. Hal ini disebabkan anilin yang tersedia cukup untuk terjadinya proses oksidasi oleh oksidator (APS). Namun, pada konsentrasi yang terlalu tinggi produk yang dihasilkan akan berkurang karena terbentuknya produk samping berupa rantai oligomer dengan bobot molekul yang lebih rendah.

2.4.2 Pengaruh Konsentrasi Asam

Penambahan asam pada proses polimerisasi bertujuan untuk menciptakan suasana asam, dan berperan sebagai *dopant* bagi polianilin. Saat konsentrasi asam terlalu tinggi, hidrolisis akan dominan sehingga polianilin yang dihasilkan akan memiliki bobot molekul rendah (Cheng Sun, Zai *et al.* 1998).

2.4.3 Pengaruh Perbandingan Monomer dengan Oksidator

Tingginya konsentrasi oksidator akan meningkatkan konsentrasi radikal bebas. Akibatnya, polimer yang dihasilkan akan mengalami penguraian oleh radikal bebas yang berlebih sehingga dihasilkan oligomer dengan bobot molekul yang lebih kecil. Konsentrasi oksidator yang tinggi akan menurunkan kestabilan polianilin.

2.4.4 Pengaruh Suhu

Suhu berpengaruh pada banyaknya oksidator yang dapat terurai menjadi radikal. Pada suhu yang rendah, oksidator sulit terurai menjadi radikal sehingga laju polimerisasi akan menurun. Hanya sedikit produk yang dihasilkan. Pada suhu yang tinggi, laju reaksi akan meningkat disertai degradasi polianilin. Degradasi produk menyebabkan polianilin yang dihasilkan tidak stabil. (Cheng Sun, Zai *et al.* 1998).

2.4.5 Pengaruh Waktu Polimerisasi

Waktu polimerisasi bergantung pada jumlah monomer yang direaksikan untuk membentuk polimer. Selain jumlah monomer, waktu polimerisasi juga bergantung pada jumlah asam, oksidator dan suhu polimerisasi. Semakin panjang waktu polimerisasi, polimer yang dihasilkan akan meningkat (Cheng Sun, Zai *et al.* 1998).

2.5 Pembuatan Film Polianilin

Teknik pembuatan film polianilin umumnya didasarkan pada *bulk polymerization*. Film polianilin dibuat dengan meletakkan substrat berupa kaca, silikon atau plastik ke dalam larutan anilin, kemudian menginisiasi polimerisasi untuk menghasilkan film PANI pada substrat. Teknik *bulk*

polymerization telah dilakukan menggunakan substrat silikon (Li, Z.F. dan Ruckenstein, E. 2002).

Sementara itu, terdapat tiga macam metode dalam pembuatan film polianilin. Pertama adalah metode adsorpsi polianilin secara *in situ*, dimana anilin, asam dan oksidatornya berada dalam satu wadah yang sama. Pada metode ini, hanya sejumlah kecil serbuk polianilin yang menempel pada substrat dan sisanya terakumulasi sebagai PANI yang tidak larut. Selain itu, metode ini menyebabkan tidak efisiennya penggunaan reagen yang ada (Stejskal, J. 1999).

Pembuatan film polianilin dapat pula dilakukan dengan menggunakan metode dua wadah, dimana anilin dan asam berada pada satu wadah, dan oksidator pada wadah lainnya. Dengan metode ini, film polianilin yang dihasilkan memiliki ketebalan yang lebih baik bila dibandingkan dengan pembuatan film polianilin yang menggunakan metode satu wadah. Selain itu, anilin dan oksidator dapat digunakan seefisien mungkin (Madathil, Rethi. 2005). Sedangkan metode terakhir adalah metode *casting* larutan polianilin pada substrat yang sesuai. Namun, polianilin yang dihasilkan harus dilarutkan terlebih dahulu pada pelarut yang sesuai (Hatchet, David. 1999)

2.6 Dopan dan jenisnya

Pada pembuatan garam anilin, diperlukan asam sebagai dopan. Interaksi yang terjadi antara PANI dengan dopan merupakan jenis ikatan antara kation anilin dengan anion asam.

Jenis dopan ternyata berpengaruh terhadap sifat polianilin yang dihasilkan. Doping dengan menggunakan asam kuat (HCl) akan menyebabkan polianilin memiliki konduktivitas tinggi tetapi tidak stabil terhadap kondisi kelembapan yang tinggi. Sedangkan doping dengan menggunakan asam lemah (Asam Maleat) terbukti lebih stabil secara mekanis (Jain, Shilpa *et al.* 2003).

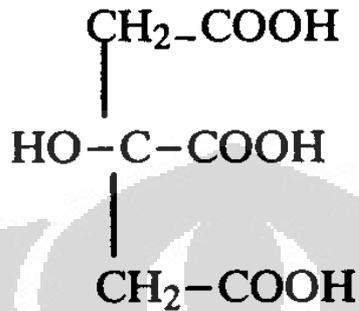
Pada penelitian ini akan dilihat perbedaan penggunaan dua buah dopan yaitu asam sitrat dan asam tartrat yang keduanya merupakan asam organik lemah.

2.6.1 Dopan Asam Sitrat

Asam sitrat merupakan asam organik lemah yang berupa padatan kristal putih pada suhu kamar. Asam sitrat memiliki rumus molekul $C_6H_8O_7$ dan memiliki massa molekular sebesar 210.14 gr/mol.

Asam sitrat secara alami terdapat dalam buah-buahan dan sayuran. Dalam kehidupan sehari-hari asam sitrat telah banyak digunakan mulai dari perasa pada makanan dan minuman sampai pada pemutih pada cucian. Asam sitrat meleleh pada suhu $153^{\circ}C$ dan mendidih pada suhu $175^{\circ}C$. Asam

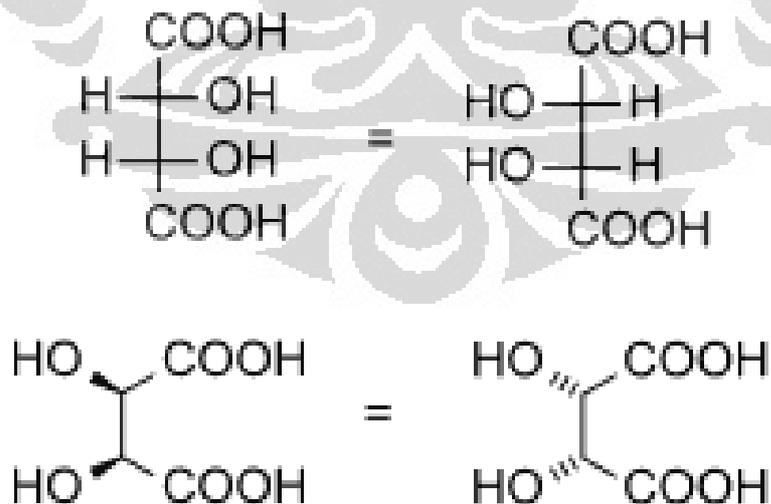
Sitrat memiliki tiga buah gugus COOH sehingga memiliki tiga nilai pKa, yaitu 3.15, 4.77, dan 6.4.



Gambar 2.4 Struktur molekul Asam Sitrat

2.6.2. Dopan Asam Tartrat

Asam tartrat merupakan asam organik lemah yang memiliki rumus molekul $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ dan memiliki masa molekular sebesar 150.09 gr/mol.



Gambar 2.5 Struktur molekul Asam Tartrat

Penggunaannya dalam kehidupan sehari-hari adalah sebagai zat aditif pada makanan (perasa asam) dan antioksidan. Asam tartrat berupa kristal putih pada suhu kamar dan meleleh pada suhu 168-170°C. Asam tartrat memiliki dua buah gugus COOH, sehingga memiliki dua buah nilai pKa, yaitu 3.03 dan 4.54.

2.7 Substrat dan Modifikasinya

2.7.1 Kaca

Kaca merupakan substrat yang digunakan dalam penelitian ini. Meskipun kaca merupakan bahan yang bersifat inert, namun permukaannya bersifat sedikit asam dan mempunyai daya serap yang tinggi. Hal ini dikarenakan adanya gugus silanol (SiOH) pada kaca. Gugus ini dapat bereaksi melalui ikatan hidrogen dengan gugus amina (-NH), asam karboksilat (-COOH), hidroksil (-OH), atau thiol (-SH) dan senyawa lain yang mengandung gugus-gugus tersebut (Crissman, Jack. 2006).

2.7.2 Kaca yang dilapisi dengan Dimetildiklorosilane (DMDCS) (C₂H₆Cl₂Si)

Dimetildiklorosilan merupakan senyawa yang mudah terbakar dan mengeluarkan asap jika terekspos oleh udara. Senyawa ini dapat bereaksi dengan air dan menghasilkan gas hidrogen klorida. Larutan

dimetildiklorosilane 2% digunakan sebagai senyawa yang melapisi kaca sehingga bersifat sebagai *water repellent* (Crissman, Jack.2006).

2.7.3 Kaca yang dilapisi dengan Trietilamin (TEA) ($N(CH_2CH_3)_3$)

Trietilamin merupakan senyawa kimia dengan rumus molekul $N(CH_2CH_3)_3$ atau dikenal juga sebagai Et_3N . Trietilamin memiliki bau ammonia yang khas, bertindak sebagai basa di dalam sintesis organik. Larutan trietilamin digunakan sebagai senyawa yang melapisi kaca agar kaca lebih bersifat hidrofil.

2.8 Karakterisasi Film Polianilin

Karakterisasi film polianilin dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Visibel, FT-IR, dan SEM (*Scanning Electron Micrograph*). Spektrofotometer UV-visibel digunakan untuk mengukur absorbansi film polianilin yang dihasilkan. FT-IR digunakan untuk mengetahui gugus apa saja yang terdapat dalam polianilin dan garamnya. SEM digunakan untuk mengetahui homogenitas dari permukaan substrat (film) yang dihasilkan.

2.8.1 Spektrofotometer Ultra Violet-Visibel (UV-Vis)

Spektrofotometer UV-Vis mempunyai rentang pengukuran pada panjang gelombang 190-1100 nm. Gugusan atom yang mengabsorpsi radiasi

UV-Vis adalah gugus kromofor. Ketika suatu molekul sederhana dikenakan radiasi elektromagnetik, molekul tersebut akan mengabsorpsi radiasi elektromagnetik yang energinya sesuai. Pada molekul terjadi transisi elektronik dan absorpsi tersebut menghasilkan garis spektrum.

Eksitasi elektron senyawa berikatan tunggal dan rangkap berbeda bila diberi sinar. Elektron dalam ikatan tunggal tereksitasi dari σ ke σ^* sedangkan elektron dalam ikatan rangkap dua maupun rangkap tiga mempunyai eksitasi elektron dari π ke π^* . Jika suatu molekul memiliki elektron bebas (*non bonding*) maka elektron tersebut akan dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi, karena elektron non bonding terikat lebih lemah dibandingkan elektron bonding. Pada kasus ini transisi yang terjadi adalah $n-\sigma^*$. Untuk molekul terkonjugasi, yaitu molekul yang memiliki ikatan rangkap berselang-seling dengan ikatan tunggal, absorpsi bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang (pergeseran batokromik). Ketika pergeseran panjang gelombang semakin besar menandakan bahwa energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasikan elektron dalam ikatan adalah lebih sedikit. Hal ini dikarenakan bahwa panjang gelombang dengan energi mempunyai hubungan berbanding terbalik.

Spektrum UV-Vis secara ideal diambil dari larutan encer. Apabila radiasi atau cahaya putih dilewatkan melalui larutan berwarna maka radiasi dengan panjang gelombang tertentu akan diserap (absorpsi) secara selektif sedangkan radiasi lainnya akan diteruskan (transmisi).

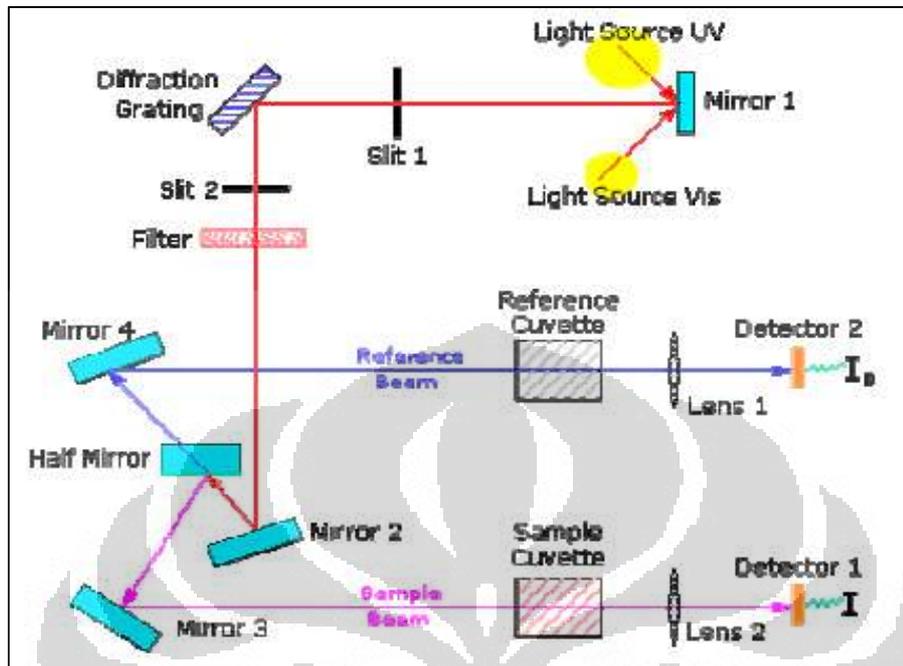
Pengukuran larutan dengan UV-Vis spektrofotometer dilakukan pada nilai absorbansi. Absorbansi dengan simbol A dari larutan merupakan logaritma dari ($1/T$ atau logaritma I_0/I). Absorbansi yang diukur sesuai dengan hukum Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Keterangan :
A = Absorbansi
 ϵ = Absorptivitas molar ($M^{-1}cm^{-1}$)
b = Tebal larutan (cm)
C = Konsentrasi larutan (M)

Spektrofotometer UV-Vis terdiri dari lima komponen pokok (**Gambar 2.6**), yaitu :

- Sumber radiasi: lampu hidrogen, deuterium atau wolfram.
- Tempat sampel/kuvet: kuarsa, kaca atau plastik dengan panjang lintasan, $b = 1$ cm.
- Monokromator
- Detektor
- Rekorder



Gambar 2.6 Skema alat UV - Vis

Ada beberapa istilah transisi serapan elektronik pada pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis, diantaranya adalah pergeseran batokromik dan pergeseran hipsokromik. Pergeseran batokromik yaitu pergeseran serapan ke arah panjang gelombang yang lebih tinggi. Sedangkan pergeseran hipsokromik merupakan pergeseran serapan ke arah panjang gelombang yang lebih pendek. Baik pergeseran batokromik, maupun hipsokromik dapat disebabkan oleh substitusi atau pengaruh pelarut.

2.8.2 Spektrofotometer IR

Spektrofotometer IR sangat penting dalam kimia modern, terutama dalam bidang organik. Spektrofotometer ini dapat digunakan untuk mendeteksi gugus fungsional, mengidentifikasi senyawaan dan menganalisis campuran.

Spektrofotometer IR didasarkan pada gugus-gugus atom dalam suatu molekul dapat bergerak secara kontinyu terhadap yang lain bolak-balik di sekitar posisi keseimbangannya dengan memberikan vibrasi pada molekul tersebut.

Jumlah pita serapan dalam spektra IR berhubungan dengan derajat kebebasan suatu molekul. Molekul non linier dengan jumlah atom n , mempunyai mode vibrasi sebanyak derajat kebebasannya yaitu $3n-6$, sementara untuk molekul linier derajat kebebasannya adalah $3n-5$.

Secara umum vibrasi atom dibagi menjadi 2 jenis yaitu:

- a. Vibrasi yang menyebabkan perubahan panjang ikatan atau jarak antar atom. Vibrasi ini disebut vibrasi ulur atau *stretching* dan terbagi lagi menjadi uluran simetris dan tak simetris.
- b. Vibrasi yang menyebabkan perubahan sudut ikatan. Vibrasi ini disebut vibrasi tekuk atau bending dan terdiri dari beberapa tipe yaitu: vibrasi tekuk menggunting (*scissoring*, d), vibrasi tekuk menggoyang (*rocking*, p), vibrasi tekuk ke dalam bidang (*twisting*, r), dan vibrasi tekuk ke luar bidang (*wagging*, w).

Daerah radiasi spektroskopi infra merah berkisar pada bilangan $12800-10\text{ cm}^{-1}$ atau panjang gelombang $0,78-1000\ \mu\text{m}$. Umumnya kisaran daerah infra merah yang sering digunakan adalah daerah infra merah tengah yaitu $4000-690\text{ cm}^{-1}$ ($12-2 \times 10^{13}\text{ Hz}$; $2,5-15\ \mu\text{m}$). Molekul hanya menyerap frekuensi tertentu dari radiasi infra merah. Untuk dapat mengabsorpsi, molekul harus memiliki perubahan momen dipol sebagai akibat dari vibrasi. Perbedaan radiasi medan listrik berinteraksi dengan molekul menimbulkan perubahan amplitudo sebagian gerakan molekul.

Setiap tipe ikatan yang berbeda, mempunyai frekuensi vibrasi yang berbeda, maka tidak ada dua molekul yang berbeda strukturnya memiliki spektrum infra merah yang tepat sama. *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) memakai sebuah metoda matematik yaitu transform *Fourier* yang dipakai untuk konversi spektrum waktu ke spektrum frekuensi. Adapun informasi yang dapat diperoleh adalah sebagai berikut:

- a. Identifikasi spesies-spesies yang diadsorpsi oleh adsorben.
- b. Tipe dan keadaan terjadinya interaksi adsorben dengan adsorbat.
- c. Identifikasi tempat terjadinya adsorpsi pada permukaan.

Suatu sumber akan mengemisikan energi infra merah melalui bagian optik dari spektrometer. Sinar yang melewati interferometer dipisahkan lalu bergabung kembali menghasilkan suatu pola interferensi, kemudian ditransmisikan lalu diukur oleh detektor. Produk dari detektor adalah interferogram. Pengukuran ini diubah menjadi format digital yang dapat

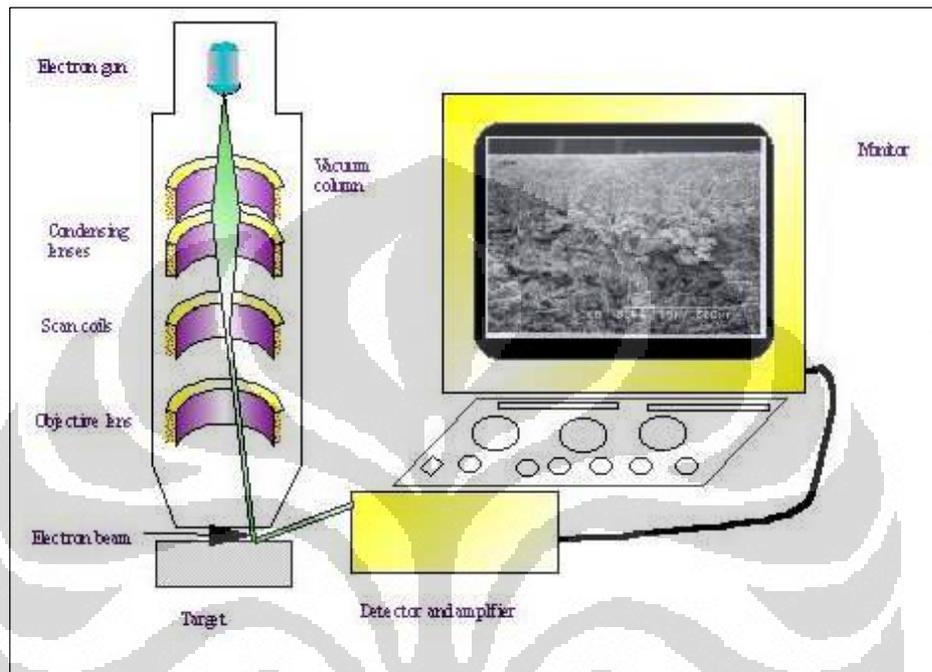
dibaca komputer oleh *Analog Digital Converter* (ADC). Kemudian interferogram diubah mejadi suatu pita spektrum tunggal oleh *Fast Fourier Transform* (FFT).

2.8.3 Scaning Electron Micrograph (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) atau *Secondary Electron Microscope* merupakan suatu mikroskop elektron yang menerapkan prinsip difraksi elektron yang prinsip kerjanya sama dengan mikroskop optik. Dalam SEM ini, lensa yang digunakan adalah suatu lensa elektromagnetik, yaitu medan magnet dan medan listrik yang dibuat sedemikian rupa, sehingga elektron yang melewatinya (setelah ditembakkan) dibelokkan oleh lensa elektromagnetik tersebut.

Sebagai pengganti sumber cahaya dipergunakan suatu pemicu elektron (*electron gun*) yang berfungsi sebagai sumber elektron. Sumber elektron ini dapat menembakkan elektron berenergi tinggi (20 KeV – 200 KeV atau sampai 1 MeV). Untuk membebaskan elektron ini diperlukan kalor (emisi termionik). Elektron yang dipancarkan dari katoda (Pt, Ni, W) yang dipanaskan dan kemudian dipercepat oleh suatu beda potensial disebut elektron primer. Sedangkan elektron yang keluar dari permukaan setelah ditembaki oleh elektron primer disebut elektron sekunder (berenergi rendah). Elektron sekunder ini dibebaskan dari atom di permukaan. Detektor akan

mengumpulkan elektron sekunder tersebut dan mengubah menjadi suatu sinyal image.



Gambar 2.7 Skema alat SEM

SEM dapat menyediakan hasil gambar dari suatu permukaan dan memberikan perbesaran yang cukup tinggi. Hasil gambar dari SEM hanya dapat ditampilkan dalam warna hitam dan putih, karena cahaya dapat memberikan informasi warna.

Perbesaran gambar dan resolusi SEM yang tinggi dipengaruhi oleh besarnya energi elektron yang diberikan atau panjang gelombang yang sangat kecil.

Preparasi sampel pada SEM harus hati-hati karena memanfaatkan kondisi vakum serta menggunakan elektron berenergi tinggi, misalnya sampel harus dalam keadaan kering. Sampel harus bersifat konduktif (menghantarkan elektron), jika tidak sampel harus dibuat konduktif dahulu dengan melapisinya dengan karbon, emas atau platina. Peralatan SEM dapat dilihat pada Gambar 2.7.

2.9 Aplikasi Film Polianilin

Aplikasi film polianilin dikaitkan dengan jenis dopannya telah banyak dilakukan. Misalnya penggunaan Asam Maleat, Camphosulphonic Acid (CSA) dan diphenyl phosphate (DPPH) sebagai dopan asam lemah dalam polianilin untuk diaplikasikan sebagai sensor kelembapan (Jain, Shilpa *et al* 2003). Anilin yang didoping dengan Asam Sulfat (H_2SO_4), Kromium (III) trioksalat (CTO) dan naftalen 1,5 asam disulfonat NSA) diaplikasikan sebagai sensor uap pelarut-pelarut organik (Anitha, G dan E. Subramanian. 2002). Sedangkan anilin yang didoping dengan Asam Klorida (HCl), Asam Metasulfonat (MSA) dan Asam Benzensulfonat (BSA) diaplikasikan sebagai sensor pH (Lindfors, Tom dan Ari Ivaska. 2002).

BAB III

BAHAN DAN CARA KERJA

3.1 Lokasi

Penelitian dilakukan di laboratorium penelitian Departemen Kimia FMIPA UI, kampus UI Depok.

3.2 Bahan Kimia

Anilin, asam sitrat, asam tartrat, ammonium peroksodisulfat, natrium hidroksida, kalium hidrogen ftalat, trietil amin, dimetil dikoloro silane, etanol, n-heksana, akuabides, akuademin, aseton, gelas dari *slide* mikroskop (*Sail* 23), dan aluminium foil.

3.3 Peralatan

Alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium, neraca timbang analitis, termometer, *waterbath*, *heating mantel*, kondensor, labu bulat, oven, pencatat waktu, *magnetic stirrer*, pH meter, kamera digital, *Perkin Elmer FT-IR Spectrometer*, dan Agilent UV-Visibel Spektrofotometer.

3.4 Cara Kerja

3.4.1 Penyiapan Larutan

3.4.1.1 Pemurnian Anilin

Distilasi anilin dilakukan dengan distilasi vakum, yakni dengan memasukkan serbuk seng (Zn) sebanyak 12 g ke dalam labu bulat, kemudian menambahkan anilin sebanyak 20 ml ke dalam labu tersebut. Selanjutnya suspensi yang diperoleh didistilasi, dan ditampung fraksinya pada suhu 184°C sampai 185°C. Distilasi dilakukan hingga didapatkan anilin yang jernih dan tidak berwarna.

3.4.1.2 Larutan Asam Sitrat 2,7 M

Larutan asam sitrat 2,7 M yang digunakan dibuat dengan melarutkan 15,7605 gr padatan sitrat dalam labu ukur 25 ml. Larutan tersebut selanjutnya distandardisasi dengan larutan NaOH dengan menggunakan teknik potensiometri. NaOH yang digunakan telah distandardisasi sebelumnya dengan larutan standar Kalium Hidrogen Phtalat (KHP). Prosedur pembuatan larutan standar mengacu kepada buku Vogel.

3.4.1.3 Larutan Asam Tartrat 2,7 M

Larutan asam tartrat 2,7 M yang digunakan dibuat dengan melarutkan 11,25675 gr padatan tartrat dalam labu ukur 25 ml. Larutan tersebut selanjutnya distandardisasi dengan larutan NaOH dengan menggunakan

teknik potensiometri. NaOH yang digunakan telah distandardisasi sebelumnya dengan larutan standar KHP. Prosedur pembuatan larutan standar mengacu kepada buku Vogel

3.4.1.4 Larutan Ammonium Peroksodisulfat (APS) ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Larutan ammonium peroksodisulfat (APS) dibuat tanpa terlebih dahulu membuat larutan induknya dan dibuat dengan melarutkan sejumlah APS padatan yang diperlukan dalam sejumlah volume akuades sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan.

3.4.1.5 Larutan NaOH 1M

Sebanyak 3,9999 gr NaOH dilarutkan dalam akuades dalam labu ukur 100 ml. Larutan NaOH tersebut selanjutnya distandardisasi dengan larutan standar KHP dan indikator Fenolftalein (PP). Prosedur pembuatan larutan standar dapat dilihat pada buku Vogel.

3.4.1.6 Larutan Dimetildiklorosilane ($\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si}$) ($M_r=101,19$ gr/mol)

Untuk membuat larutan DMDCS konsentrasi 0,166M, larutan Dimetildiklorosilane 5% dipipet sebanyak 4,3 ml, kemudian dencerkan dalam labu ukur 10 ml dengan pelarut heksana.

3.4.1.7 Larutan Trietilamin ($C_6H_{15}N$) ($M_r=101,19$ gr/mol)

Untuk membuat larutan TEA konsentrasi 0,166M, larutan trietilamin 99% dipipet sebanyak 0,23 ml, kemudian diencerkan dalam labu ukur 10 ml dengan pelarut etanol.

3.4.2 Penyiapan Substrat

Substrat yang digunakan untuk deposisi polianilin adalah kaca, kaca yang dilapisi dengan dimetildiklorosilane (kaca-DMDCS), dan kaca yang dilapisi dengan trietilamin (kaca-TEA).

3.4.2.1 Kaca

Kaca yang digunakan untuk mendeposisikan polianilin adalah kaca *slide* mikroskop dengan merek *Sail 23*, dengan spesifikasi panjang 76,2 mm, lebar 25,4 mm dan ketebalan sebesar 0,8 sampai 1 mm.



Gambar 3.1 Susunan substrat (kaca) dalam wadah polimerisasi

Kaca ini dipotong dengan ukuran tinggi 50 mm dan lebar 8 mm. Perlakuan awal untuk substrat kaca ini adalah dicuci menggunakan akuabides dan dikeringkan di udara bebas. Setelah kering, kaca tersebut disusun seperti Gambar 3.1.

3.4.2.2 Kaca yang dilapisi dengan Dimetildiklorosilane (DMDCS)

Kaca yang telah dipotong sesuai ukuran di atas direndam selama 2 menit di dalam larutan dimetildiklorosilane dengan konsentrasi 0,166 M. Setelah kering, kaca yang telah dilapisi tersebut dicuci dengan heksana dan dilanjutkan dengan akuabides. Kaca tersebut kemudian dikeringkan di dalam oven bersuhu 60°C. Setelah kering, kaca tersebut disusun seperti Gambar 3.1.

3.4.2.3 Kaca yang dilapisi dengan Trietilamin (kaca-TEA)

Kaca yang telah dipotong sesuai ukuran di atas direndam selama 2 menit di dalam larutan trietilamin dengan konsentrasi 0,166 M. Setelah kering, kaca yang telah dilapisi tersebut dicuci dengan etanol dan dilanjutkan dengan akuabides. Kaca tersebut kemudian dikeringkan di dalam oven bersuhu 60°C. Setelah kering, kaca tersebut disusun seperti Gambar 3.1.

3.4.3 Eksperimental

3.4.3.1 Pembuatan Garam Anilinium-sitrat

Garam anilinium-sitrat dibuat dengan mencampurkan anilin hasil distilasi dengan larutan asam sitrat 2,7 M dengan perbandingan mol 1:1. Garam yang terbentuk direaksikan dengan APS dengan segera (tidak dapat dibuat *stock*) mengingat wujud fisiknya yang berupa larutan.

3.4.3.2 Pembuatan Garam Anilinium-tartrat

Garam anilinium-tartrat dibuat dengan mencampurkan anilin hasil distilasi dengan larutan Asam Tartrat 2,7 M dengan perbandingan mol 1:1. Untuk menyempurnakan pembentukan garam, larutan asam tartrat ditambahkan berlebih hingga jenuh. Garam yang terbentuk kemudian disaring dan selanjutnya direkristalisasi menggunakan akuabides:aseton dengan perbandingan 1:4. Garam yang dihasilkan kemudian dicuci lalu dioven pada suhu 60°C. Setelah kering, garam disimpan dalam botol coklat tertutup yang dilapisi aluminium foil.

3.4.3.3 Penentuan Konsentrasi Garam Anilinium-sitrat

Penentuan konsentrasi garam anilinium- sitrat dilakukan dengan mereaksikan anilin dengan asam sitrat dengan prinsip stoikiometri.

3.4.3.4 Penentuan Konsentrasi Garam Anilinium-tartrat

Penentuan konsentrasi garam anilinium-tartrat dilakukan dengan cara titrasi balik asam tartrat berlebih (yang terdapat pada filtrat endapan) dengan menggunakan larutan NaOH dan BTB sebagai indikator.

3.4.3.5 Pembuatan Polianilin dengan Prosedur Standar

Pembuatan polianilin dengan prosedur standar adalah prosedur polimerisasi anilin menurut laporan teknis IUPAC (Stejskal, J. 2002). Pada penelitian ini, prosedur standar tersebut dimodifikasi dengan mengganti asam yang digunakan dengan asam sitrat dan asam tartrat. Sedangkan konsentrasi garam, konsentrasi APS, dan perbandingan konsentrasi garam/APS yang digunakan tetap mengikuti prosedur standar, yaitu 0,2 M garam, 0,25 M APS, dan $[APS]/[garam]$ sebesar 1,25. Polimerisasi anilin dilakukan dengan deposisi polianilin pada kaca. Polimerisasi anilin pada kondisi standar dilakukan dengan membuat 0,2 M garam anilinium-sitrat/tartrat dalam labu ukur 50 ml. Larutan kemudian dikocok hingga homogen. Selanjutnya dibuat 0,25 M ammonium peroksodisulfat dalam labu ukur 50 ml. Larutan dikocok hingga homogen. Kedua larutan tersebut disamakan suhunya dengan cara membiarkannya selama beberapa saat pada temperatur ruang ($\sim 27-28^\circ \text{C}$). Sesaat sebelum polimerisasi dilangsungkan, kaca yang telah disusun dimasukkan ke dalam wadah polimerisasi. Kedua larutan kemudian dicampurkan dan dibiarkan bereaksi hingga suhu reaksi tidak lagi

menunjukkan kenaikan (konstan) dan sampai akhirnya menurun. Setelah reaksi polimerisasi anilin berlangsung, produk yang dihasilkan adalah bubuk dan film polianilin. Bubuk polianilin yang terbentuk kemudian disaring, lalu dicuci dengan 3 porsi 100 ml asam sitrat/tartrat 0,2 M dan selanjutnya dengan 3 porsi 100 ml aseton teknis sebelum akhirnya dikeringkan dalam oven 60°C. Sedangkan film polianilin yang dihasilkan langsung diangkat, dicuci dengan larutan sitrat/tartrat 0,2 M dan dilanjutkan dengan akuabides. Setelah itu, film dikeringkan pada udara terbuka namun di tempat yang gelap untuk menghindari teroksidasinya film oleh cahaya.

3.4.3.6 Standardisasi Teknis Polimerisasi dengan Substrat Kaca, Kaca-TEA, dan Kaca-DMDCS

Standardisasi teknis polimerisasi pada percobaan kali ini berupa pencucian substrat dan film polianilin, skala pengadukan reaksi polimerisasi, dan waktu pengeringan bubuk polianilin, yang kesemuanya dilakukan dengan mengikuti nilai optimum yang telah dilakukan pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Herlianti, N (2007). Pencucian substrat dan film polianilin dilakukan dengan menggunakan akuabides dan larutan asam sitrat/tartrat. Skala pengadukan yang digunakan dalam penelitian ini adalah skala pengadukan 2 dan waktu pengeringan bubuk polimerisasi dilakukan sampai dengan waktu 90 menit atau telah tercapainya berat bubuk yang konstan.

3.4.4 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Polimerisasi Anilin

Reaksi polimerisasi dilakukan dengan tetap menjaga rasio APS/anilin sebesar 1,25. Polimerisasi kemudian dilakukan setelah suhu kedua larutan sama.

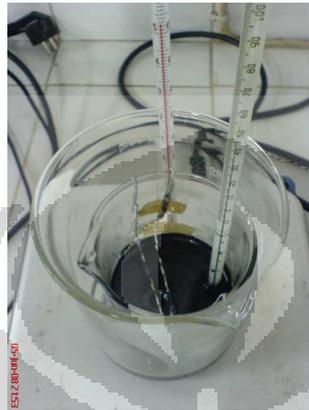
3.4.4.1 Pengaruh Konsentrasi Reaktan (Anilinium-Sitrat/Tartrat dan APS)

Pengaruh konsentrasi reaktan (anilinium-sitrat/tartrat dan APS) dipelajari dengan memvariasikan konsentrasi anilinium- sitrat/tartrat dan APS pada konsentrasi kelipatan 1,5; 2; 2,5 dan 3 kali dari konsentrasi anilinium-sitrat/tartrat dan APS standar.

3.4.4.2 Pengaruh Suhu Polimerisasi

Pengaruh suhu reaksi polimerisasi dipelajari pada konsentrasi anilinium-sitrat/tartrat sebesar 0,10 M dan APS sebesar 0,125 M . Pengaruh suhu dilakukan dengan cara mengkondisikan lingkungan reaksi sesuai dengan kondisi suhu yang diinginkan yaitu 39°C, 44°C, dan 49°C. Pengkondisian lingkungan reaksi dilakukan dengan cara memasukkan wadah polimerisasi ke dalam *waterbath* yang suhunya disesuaikan dengan suhu yang diinginkan untuk diamati. Perlakuan awal pada kedua reaktan, adalah dengan cara mengkondisikan suhu awal reaktan sesuai dengan kondisi (suhu) yang diinginkan untuk diamati. Reaksi kemudian dilangsungkan

dalam *waterbath* sampai dicapai suhu yang konstan. Gambar rangkaian percobaan dapat dilihat pada Gambar 3.2 di bawah ini.



Gambar 3.2 Rangkaian percobaan dengan *waterbath*

3.4.4.3 Pengaruh Substrat dan Kepolaran Substrat

Untuk mempelajari pengaruh substrat dan kepolarannya, polimerisasi dilakukan dengan menggunakan kaca, kaca yang di-*coating* dengan TEA (triethylamin), dan kaca yang di-*coating* dengan DMDCS (dimetildiklorosilane) sebagai substrat. Kaca yang digunakan untuk variasi kepolaran substrat terlebih dahulu dilapisi dengan 0,166 M triethylamin (TEA) dan 0,166 M dimetildiklorosilane (DMDCS). Variasi pengaruh substrat terhadap deposisi film polianilin dilakukan pada setiap variasi suhu dan konsentrasi reaktan dengan perbandingan tetap.

3.4.4.5 Pemantauan Reaksi Polimerisasi dan Karakterisasi Produk

Pemantauan reaksi polimerisasi dilakukan terhadap perubahan temperatur yang terjadi sepanjang reaksi polimerisasi untuk substrat kaca, kaca-TEA, dan kaca-DMDCS. Selanjutnya produk polimerisasi polianilin yang berupa film akan dikarakterisasi, dan dilakukan pengukuran berat terhadap produk polimerisasi yang berupa bubuk polianilin yang tersaring. Film polianilin yang dihasilkan dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visibel, FT-IR dan SEM (*Scanning Electron Micrograph*).

3.4.4.5.1 Pemantauan Reaksi Polimerisasi dengan Suhu Reaksi

Pemantauan reaksi polimerisasi dilakukan pada suhu awal 28-29°C. Pemantauan suhu reaksi tersebut dilakukan dengan mengamati suhu reaksi selama waktu tertentu, mulai dari terjadinya kenaikan sampai dengan terjadinya penurunan suhu dan akhirnya dicapai suhu yang konstan. Pemantauan reaksi polimerisasi melalui suhu reaksi dilakukan dengan menggunakan termometer dengan skala 0-100°C. Percobaan ini dilakukan pada variasi suhu awal polimerisasi, variasi konsentrasi reaktan dengan perbandingan tetap, dan variasi kepolaran substrat.

3.4.4.5.2 Pengukuran Berat Bubuk Polianilin

Bubuk polianilin yang dihasilkan dicuci menggunakan larutan asam sitrat/tartrat, dilanjutkan dengan pencucian menggunakan aseton, kemudian disaring dengan penyaring *buchner*, Setelah itu, bubuk polianilin yang diperoleh dikeringkan di dalam oven pada suhu 60°C selama 90 menit. Bubuk polianilin yang diperoleh pada berbagai kondisi reaksi ditimbang.

3.4.4.5.3 Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Visibel

Spektrum daerah tampak dari film polianilin yang dihasilkan diamati pada panjang gelombang 360-900 nm, dengan *baseline* yang digunakan adalah kaca dengan medium berupa udara.

3.4.4.5.4 Pengamatan Spektrum Film Polianilin

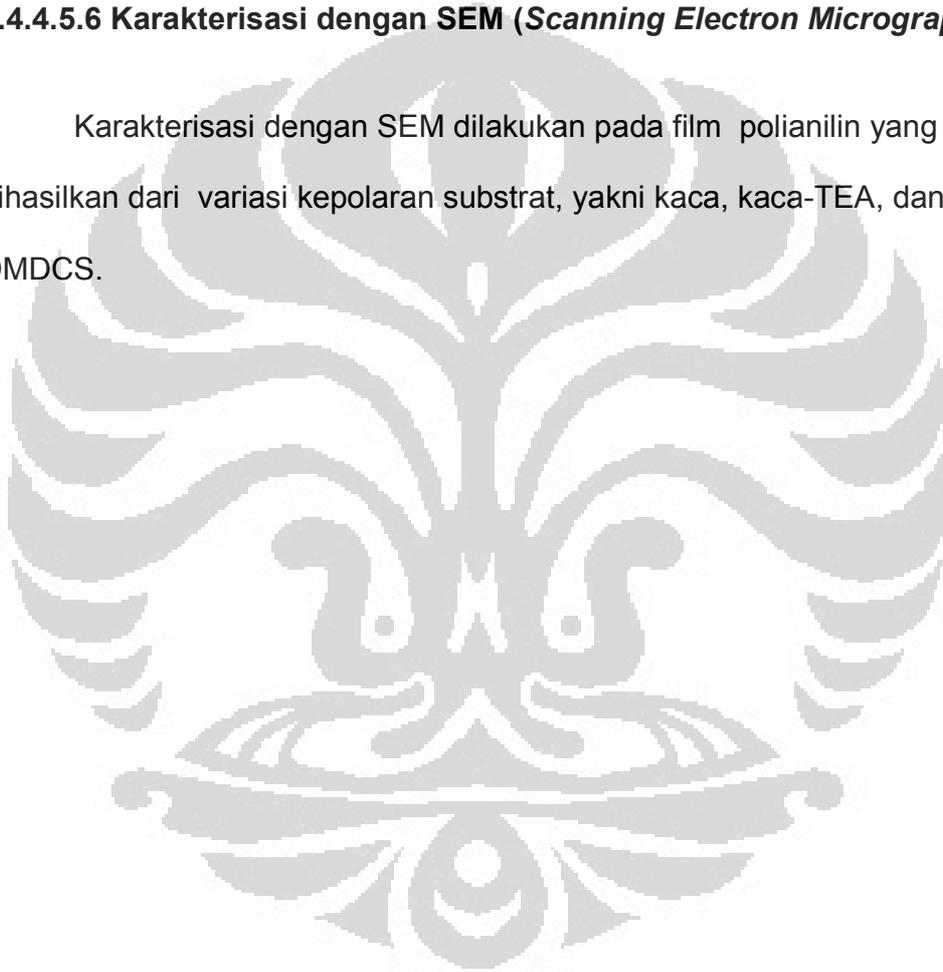
Pengamatan spektrum film polianilin dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visibel dilakukan terhadap masing-masing waktu pencelupan film yaitu 10, 15, atau 20 menit (sebanyak lima kelipatan) bergantung pada lamanya waktu polimerisasi. Film polianilin yang digunakan berasal dari ketiga jenis substrat, yaitu kaca, Kaca-TEA, dan kaca-DMDCS. Sehingga jumlah film keseluruhan adalah lima rangkaian dengan setiap rangkaian terdiri dari tiga rangkaian jenis film yang divariasikan kepolarannya.

3.4.4.5.5 Karakterisasi dengan Spektroskopi Inframerah

Karakterisasi dengan spektroskopi inframerah dilakukan pada garam anilinium dan *bulk* polimer yang dihasilkan dari polimerisasi anilin.

3.4.4.5.6 Karakterisasi dengan SEM (*Scanning Electron Micrograph*)

Karakterisasi dengan SEM dilakukan pada film polianilin yang dihasilkan dari variasi kepolaran substrat, yakni kaca, kaca-TEA, dan kaca-DMDCS.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Gambaran Umum

Penelitian ini dilakukan dengan mengacu pada polimerisasi keadaan standar dari IUPAC Technical Report, 2002. Keadaan standar tersebut adalah penggunaan asam klorida (HCl) 0,2 M sebagai dopan, APS 0,25 M sebagai oksidator dan dilakukan pada suhu ruang. Ini berarti perbandingan konsentrasi garam anilin/konsentrasi oksidator adalah 1,25. Pada penelitian sebelumnya telah dipelajari pengaruh asam kuat (HCl, HBr) sebagai dopan terhadap karakteristik polianilin yang dihasilkan. Pengaruh beberapa variabel (konsentrasi reaktan, suhu, kelebihan APS, dan kelebihan asam), serta jenis substrat dipelajari melalui pembentukan film polianilin pada substrat dan endapan polimer yang terbentuk pada fasa *bulk*.

Penelitian ini menggunakan asam organik lemah sebagai dopan untuk melihat bagaimana pengaruhnya terhadap karakteristik polianilin yang dihasilkan, dengan menggunakan acuan yang sama yaitu standar IUPAC Technical Report tahun 2002. Pada penelitian ini, asam yang digunakan adalah asam sitrat dan asam tartrat. Kedua asam tersebut merupakan asam organik lemah yang memiliki gugus -COOH lebih dari satu sehingga memiliki nilai pKa lebih dari satu. Asam sitrat memiliki tiga buah gugus -COOH

sehingga memiliki tiga buah pKa yaitu 3,15; 4,77 dan 6,4; sedangkan asam tartrat memiliki dua buah gugus -COOH sehingga hanya memiliki dua buah pKa, yaitu 3,03 dan 4,54.

Beberapa variabel yang mempengaruhi kondisi polimerisasi anilin diamati melalui profil suhu selama proses polimerisasi pada fasa *bulk* dan pembentukan lapisan film polianilin yang terbentuk pada substrat kaca, kaca yang dilapisi dengan DMDCS dan kaca yang dilapisi dengan TEA. Langkah-langkah yang dilakukan dalam penelitian ini adalah pembuatan garam anilinium dengan mereaksikan anilin dengan asam sitrat dan asam tartrat yang dilanjutkan polimerisasi garam anilinium, serta mempelajari beberapa faktor yang mempengaruhi polimerisasi seperti suhu, perbandingan konsentrasi dan jenis substrat, serta karakterisasinya menggunakan Spektrofotometer UV-Vis untuk lapisan film serta FT-IR dan SEM untuk bubuk polianilin.

4.2 Pembuatan Garam Anilinium

Pembuatan garam anilinium dilakukan setelah sebelumnya anilin yang akan digunakan dimurnikan terlebih dahulu dengan cara distilasi. Hal ini disebabkan karena ketika disimpan, anilin dapat teroksidasi sehingga berwarna merah kecoklatan. Distilasi mengembalikan tampilan anilin menjadi jernih dan tidak berwarna. Setelah itu, anilin hasil distilasi direaksikan dengan asam untuk dijadikan garam.

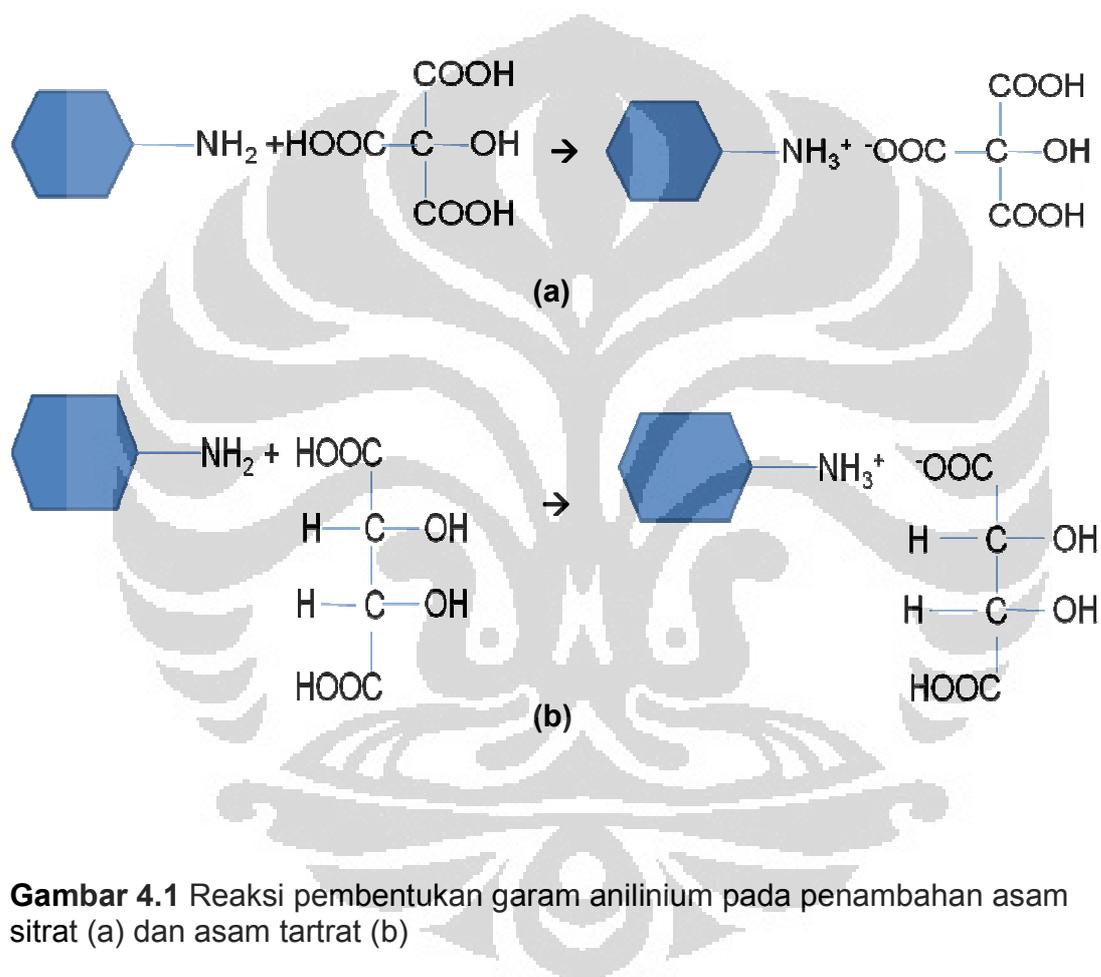
Penambahan asam ke dalam anilin untuk membuat garam anilinium dilakukan dengan mengikuti perbandingan mol antara anilin dengan asam 1:1, dengan harapan, bahwa gugus -COOH yang akan bereaksi dengan anilin nantinya hanya satu gugus saja dan membiarkan gugus -COOH lainnya bebas untuk menghindari faktor sterik (Lampiran 12). Selain itu gugus -COOH yang masih bebas tersebut diharapkan dapat direaksikan dengan senyawa lain sehingga dapat berfungsi sebagai sensor. Namun pada penelitian ini, langkah kerja dilakukan hanya sebatas sintesis dan karakterisasi film polianilin sedangkan aplikasi film polianilin sebagai sensor tidak dilakukan.

Pembuatan garam anilinium sitrat dilakukan dengan menambahkan larutan asam sitrat konsentrasi tertentu ke dalam anilin dengan memperhitungkan perbandingan mol asam sitrat dengan anilin yaitu 1:1. Penambahan asam sitrat tersebut dilakukan bersamaan dengan pengadukan. Pada awalnya penambahan asam sitrat membentuk dua fasa; penambahan dilakukan sampai terbentuknya larutan satu fasa yang membuktikan telah terbentuknya garam anilinium-sitrat (Lampiran 1).

Pembuatan garam anilinium-tartrat dilakukan dengan cara yang sama seperti pembuatan garam anilinium-sitrat, yaitu dengan mencampurkan anilin dan larutan asam tartrat konsentrasi tertentu dengan perbandingan mol 1:1 yang diikuti dengan pengadukan. Hasil reaksi tersebut menghasilkan

endapan garam anilinium-tartrat yang berbeda dengan garam anilinium-sitrat yang berupa larutan (Lampiran 2).

Penentuan konsentrasi garam anilinium-tartrat dilakukan dengan cara titrasi balik, dimana kelebihan asam tartrat dititrasi dengan NaOH.



Gambar 4.1 Reaksi pembentukan garam anilinium pada penambahan asam sitrat (a) dan asam tartrat (b)

Perbedaan sifat fisik garam yang dihasilkan kemungkinan disebabkan karena perbedaan kepolaran antara garam anilinium-sitrat dengan garam anilinium-tartrat. Adanya ion sitrat yang mengandung tiga buah gugus

–COOH memberikan sifat polar yang lebih besar dibandingkan dengan ion tartrat yang hanya mengandung 2 buah gugus –COOH sehingga garam anilinium-sitrat lebih larut karena lebih suka tersolvasi oleh pelarut.

Reaksi pembentukan garam anilinium merupakan reaksi kesetimbangan bolak-balik antara anilin dengan garam anilinium, seperti yang dituliskan pada reaksi berikut.



Semakin besar nilai K_a , maka reaksi akan cenderung mengarah pada pembentukan produk (garam anilinium). Sebaliknya, reaksi akan lebih condong ke arah reaktan (anilin) jika nilai K_a -nya kecil.

4.3 Polimerisasi Anilin pada Keadaan Standar

Polimerisasi anilin dilakukan dengan mereaksikan garam anilinium dengan APS sebagai oksidator. Reaksi polimerisasi berlangsung pada fasa bulk dan permukaan kaca yang dicelupkan dalam larutan untuk membuat film polianilin. Kondisi polimerisasi diamati pada berbagai suhu, konsentrasi reaktan dengan perbandingan tetap dan beberapa jenis substrat kaca.

Selama polimerisasi, terjadi perubahan warna dari bening sampai hijau kebiruan pada fasa bulk dan film yang menunjukkan perubahan spesi anilin sampai terbentuknya spesi emeraldin (Lampiran 3).

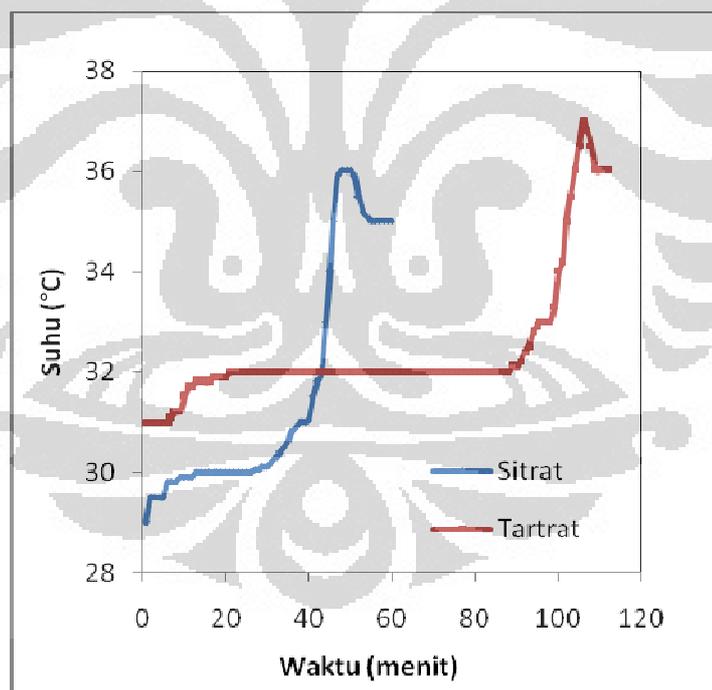
Pemantauan polimerisasi pada fasa bulk diamati melalui profil suhu selama proses polimerisasi berlangsung dan lapisan film pada substrat diamati melalui pengukuran absorbansi UV-Vis pada berbagai waktu polimerisasi. Karakterisasi produk polimerisasi pada fasa bulk dilakukan dengan mengukur berat polimer yang telah dikeringkan pada suhu 60°C hingga dicapai berat yang konstan.

Homogenitas lapisan film dan ketebalannya diamati secara kualitatif melalui pengukuran serapan pada daerah UV-Vis. Hubungan antara ketebalan film polianilin dan absorbansi adalah linier sesuai persamaan $A_{400} = (5,4 \pm 0,2) \times 10^{-3} d_f$ (Stejskal, J. 1999). Karakterisasi produk polimerisasi pada lapisan film yang dilakukan menggunakan SEM (*Scanning Electron Micrograph*) bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan film dan homogenitas permukaan substrat yang telah dilapisi dengan polianilin. Karakterisasi bubuk polianilin dilakukan menggunakan FT-IR untuk mengetahui gugus-gugus yang terdapat dalam polimerisasi anilin.

Polimerisasi anilin pada keadaan standar dilakukan pada suhu ruang (29 °C) dengan konsentrasi garam anilin 0,2 M dan APS 0,25 M serta menggunakan substrat kaca yang tidak dilapis. Profil temperatur pada keadaan standar untuk anilinium-sitrat dan anilinium-tartrat dapat dilihat pada

Gambar 4.2. Kurva pada gambar tersebut menunjukkan tiga tahapan reaksi polimerisasi anilin, yakni tahap inisiasi, propagasi, dan terminasi.

Ketiga tahapan polimerisasi anilinium-sitrat dan anilinium-tartrat dapat dilihat pada Tabel 4.1. Pada tahap inisiasi terjadi reaksi oksidasi monomer anilin yang menghasilkan oligomer dan pernigranilin serta terjadinya pembentukan *growing site* baru yang diikuti dengan propagasi. Tahap terminasi didominasi oleh reduksi pernigranilin oleh sisa monomer anilin menjadi garam emeraldin (Gospodinova, L. Terlemeyzan 1998).



Gambar 4.2 Profil temperatur polimerisasi standar (konsentrasi garam anilin 0,2 M, rasio [APS]/[garam anilinium] 1,25, suhu ruang)

Tabel 4.1 Waktu induksi, polimerisasi, pasca polimerisasi dan temperatur maksimum (T_{Max}) pada PANI-Sitrat (P-S) dan PANI-Tartrat (P-T)

PANI	Induksi	Polimerisasi	Pasca Polimerisasi	T_{Max}
P-S	0-40 menit	40-50 menit	> 50 menit	36 °C
P-T	0-88 menit	88-106 menit	> 106 menit	37 °C

Tabel tersebut menunjukkan perbedaan tahapan polimerisasi yang besar antara anilinium-sitrat dan anilinium-tartrat. Lamanya tahapan polimerisasi pada anilinium-tartrat lebih dari dua kali lipat dibandingkan dengan polimerisasi pada anilinium-sitrat. Hal ini kemungkinan disebabkan pembentukan *growing site* pada anilinium-sitrat lebih mudah bila dibandingkan pada anilinium-tartrat. Kemudahan pembentukan *growing site* ini dikaitkan dengan kemudahan garam anilinium berada dalam bentuk kesetimbangannya dengan anilin (reaksi kesetimbangan pembentukan garam anilinium antara anilin dengan asam) karena pembentukan *growing site* (PADPA = paraamino difenil amin) diawali dengan terjadinya radikal kation anilin yang dihasilkan dari proses oksidasi anilin oleh oksidator (Lampiran 14). Semakin banyak spesi anilin dalam larutan (dibandingkan dengan anilinium), maka semakin banyak radikal kation yang dapat terbentuk sehingga pembentukan PADPA akan semakin mudah.

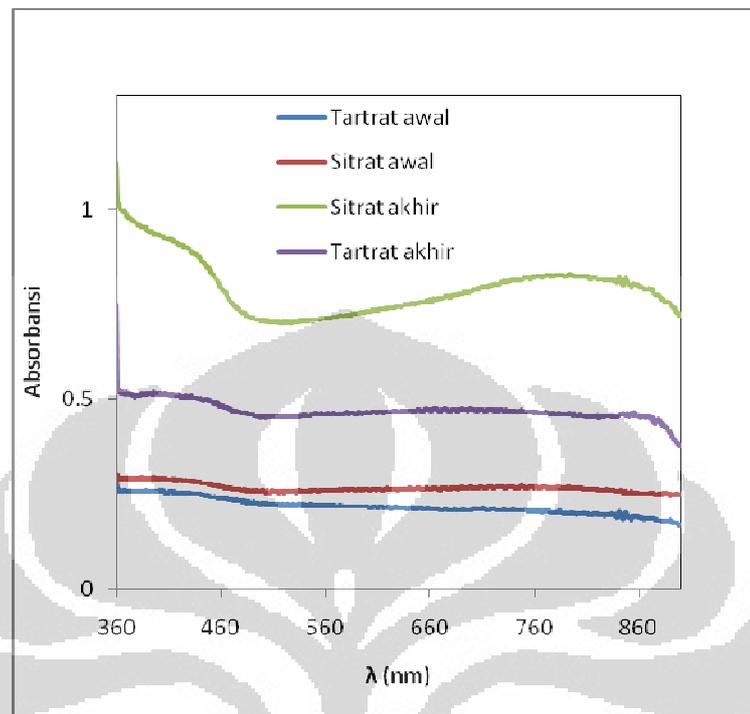
Telah disebutkan pada sub-bab sebelumnya (sub-bab 4.2 pembuatan garam anilinium) bahwa reaksi akan cenderung ke arah pembentukan produk

(garam anilinium) jika nilai K_a besar dan sebaliknya ke arah reaktan (anilin) jika nilai K_a -nya kecil. Nilai pK_a asam tartrat lebih kecil dibandingkan dengan pK_a asam sitrat yang berarti bahwa nilai K_a asam tartrat lebih besar dibandingkan asam sitrat. Nilai K_a yang besar menunjukkan kemudahan untuk membentuk produk dibandingkan pereaksi. Sehingga, dalam reaksinya dengan anilin untuk membentuk anilinium, asam tartrat akan lebih mudah membentuk produk (dalam hal ini anilinium) dibandingkan untuk bereaksi ke arah sebaliknya membentuk pereaksi (dalam hal ini anilin). Sedangkan pada asam sitrat, kecondongan arah reaksi untuk membentuk anilinium-sitrat lebih sulit, tetapi reaksi akan lebih condong pada pembentukan pereaksi (anilin). Oleh karena itu ketersediaan anilin pada sistem anilinium-sitrat lebih banyak dibandingkan pada anilinium-tartrat sehingga kemudahan reaksi pembentukan radikal kation dari anilin pada sistem kesetimbangan anilinium-sitrat lebih mudah yang berarti mempermudah proses pembentukan *growing site* sehingga tahapan polimerisasi pada sistem anilinium-sitrat menjadi lebih singkat dibandingkan anilinium-tartrat. Hal ini sesuai dengan penelitian yang menggunakan dopan asam organik lemah yaitu asam asetat dan asam propionat (Kertati, Santi, 2008) dimana asam lemah dengan tingkat keasaman lebih tinggi cenderung membutuhkan waktu lebih lama untuk berpolimerisasi.

Tahapan polimerisasi pada anilinium-sitrat dan anilinium-tartrat di atas (Gambar 4.2) menunjukkan kesamaan dengan kurva yang ditampilkan pada

laporan teknis yang dikeluarkan oleh IUPAC (Stejskal, J. 2002) dengan dopan HCl. Namun, terdapat perbedaan kenaikan suhu dan waktu yang dibutuhkan untuk setiap tahapan polimerisasi anilin. Penggunaan asam kuat (HCl) pada polimerisasi anilin (Stejskal) membutuhkan waktu yang jauh lebih cepat dan disertai dengan kenaikan suhu yang tinggi pada saat propagasi. Hal ini disebabkan karena HCl merupakan asam kuat sehingga protonasi anilin berlangsung mudah dan sempurna. Selain itu, penambahan dopan asam kuat tersebut mempermudah pembentukan *growing site* (PADPA) sehingga penambahan monomer pada saat perpanjangan rantai PANI pun berlangsung lebih mudah (Stejskal, J. 2008).

Absorbansi awal dan akhir film polianilin standar pada PANI-sitrat dan PANI-tartrat ditunjukkan pada Gambar 4.3. Kurva tersebut merupakan kurva absorbansi awal dan akhir film polianilin pada keadaan standar dimana pada keadaan akhir, kurva tersebut memperlihatkan adanya absorbansi pada panjang gelombang 360 nm, 420 nm, dan 820 nm yang sesuai dengan kurva yang dihasilkan dari Gospodinova dan Terlemeyzan (1998). Nilai tersebut sesuai dengan nilai absorbansi polianilin dalam bentuk garam emeraldin. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa polianilin yang dideposisikan pada kaca adalah bentuk garam emeraldin.



Gambar 4.3 Kurva absorbansi awal dan akhir film polianilin standar (konsentrasi garam anilin 0,2 M, rasio [APS]/[garam anilin] 1,25, suhu ruang, substrat kaca)

Nilai absorbansi pada panjang gelombang 420 nm dan 560 nm masing-masing merupakan nilai absorbansi PBQ dan pernigranilin sedangkan 420 nm dan 820 nm merupakan nilai absorbansi emeraldin. Spesi PBQ dan pernigranilin merupakan spesi awal pembentukan polimer anilin, sehingga tahap awal polimerisasi anilin dapat diamati dengan nilai absorbansi PBQ dan pernigranilin. Perbandingan nilai absorbansi awal dan akhir PANI-sitrat dan PANI-tartrat, dapat dilihat pada Tabel 4.2, dimana A-S merupakan anilinium-sitrat dan A-T merupakan anilinium-tartrat.

Tabel 4.2 Absorbansi awal dan akhir PANI-sitrat (P-S) dan PANI-tartrat (P-T) ($\lambda = 820$ nm, substrat kaca)

PANI	$\lambda = 420$ nm		$\lambda = 560$ nm		$\lambda = 820$ nm	
	Abs.Awal	Abs.Akhir	Abs.Awal	Abs.Akhir	Abs.Awal	Abs.Akhir
P-S	0,288	0,907	0,265	0,713	0,261	0,817
P-T	0,254	0,509	0,22	0,461	0,199	0,457

Pada tabel di atas terlihat bahwa pada awal polimerisasi, nilai absorbansi yang rendah pada panjang gelombang 820 nm menunjukkan pembentukan spesi emeraldin yang belum sempurna, yang juga ditandai dengan masih tingginya nilai absorbansi PBQ dan pernigranilin masing-masing pada 420 nm dan 560 yang merupakan spesi awal pembentukan polimer anilin. Nilai absorbansi yang lebih tinggi pada PANI-sitrat dibandingkan PANI-tartrat pada waktu pencelupan yang sama yaitu 20 menit, menunjukkan bahwa polimerisasi pada PANI-sitrat berlangsung lebih cepat dibandingkan pada PANI-tartrat.

Pada akhir polimerisasi, nilai absorbansi pada panjang gelombang 420 nm dan 820 nm lebih tinggi dibandingkan dengan nilai absorbansi pada panjang gelombang 560 nm. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan emeraldin sudah sempurna yang ditunjukkan dengan berkurangnya spesi pernigranilin. Nilai absorbansi pernigranilin yang lebih tinggi daripada nilai absorbansi emeraldin pada PANI-tartrat menunjukkan bahwa pada akhir polimerisasi tersebut masih terdapat spesi pernigranilin sehingga polimerisasi

(bisa dikatakan) belum selesai sempurna walaupun sebenarnya telah selesai. Hal ini disebabkan karena penambahan monomer pada ujung rantai melalui proses redoks antara rantai yang sedang tumbuh (teroksidasi penuh) sebagai oksidator dan anilin sebagai reduktor terhambat akibat jumlah anilin yang lebih banyak berada dalam bentuk anilinium-tartrat daripada anilin sehingga perpanjangan rantai pada PANI-tartrat lebih sulit dibandingkan pada PANI-sitrat (terkait dengan tahapan polimerisasi pada PANI-tartrat yang berlangsung lebih lama dibandingkan pada PANI-sitrat). Sehingga, pada akhir polimerisasi masih terdapat jumlah pernigranilin yang cukup banyak dan emeraldin yang tidak terlalu banyak (dibandingkan dengan emeraldin pada polianilin-sitrat). Oleh karena itu berat bubuk kering polianilin pada PANI-sitrat lebih tinggi jika dibandingkan dengan berat bubuk kering polianilin pada PANI-tartrat (Tabel 4.3)

Tabel 4.3 Perbandingan berat kering PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat

PANI	Berat PANI
PANI-Sitrat	1,3171 gr
PANI-Tartrat	0,943 gr

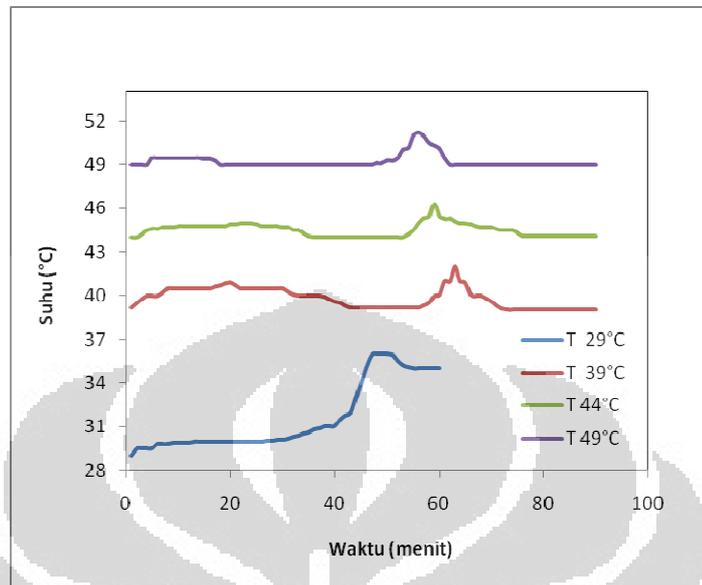
4.4 Studi Faktor-faktor yang Mempengaruhi Proses Polimerisasi

Beberapa faktor yang mempengaruhi polimerisasi adalah perbandingan konsentrasi anilin dan APS, suhu, waktu reaksi, dan pH (Vilcnik, Maja, dkk 1998). Pada penelitian ini ingin dilihat pengaruh suhu awal polimerisasi dan konsentrasi anilin/APS terhadap tahapan-tahapan polimerisasi anilin. Selain itu juga dilihat pengaruh kepolaran substrat terhadap karakteristik film polianilin yang dihasilkan.

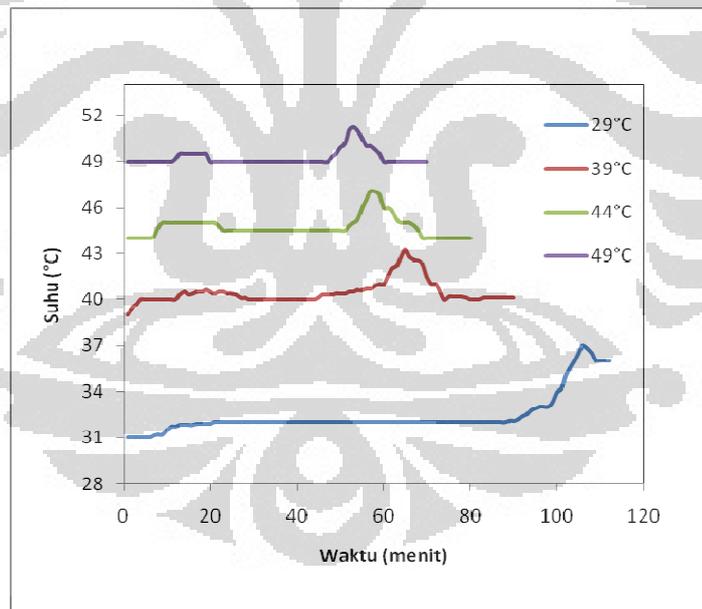
4.4.1 Pengaruh Suhu Awal Polimerisasi

Pengaruh suhu awal terhadap polimerisasi dilakukan dengan memvariasikan suhu awal polimerisasi pada suhu 39°C, suhu 44°C, dan suhu 49°C. Variasi suhu awal polimerisasi ini akan dilihat pengaruhnya terhadap tahapan-tahapan polimerisasi yaitu inisiasi, propagasi, dan terminasi. Berikut merupakan profil temperatur polimerisasi dengan berbagai suhu awal polimerisasi pada PANI-sitrat dan PANI-tartrat.

Kurva pada Gambar 4.4 merupakan profil temperatur polimerisasi PANI-sitrat dan PANI-tartrat yang dilakukan pada suhu awal yang berbeda. Secara umum, kurva di atas memperlihatkan bahwa semakin tinggi suhu maka akan semakin mempercepat tahapan polimerisasi.



(a)



(b)

Gambar 4.4 Profil temperatur polimerisasi PANI-sitrat (a) dan PANI-tartrat (b) pada berbagai suhu awal polimerisasi (konsentrasi garam anilin 0,2 M, rasio [APS]/[garam anilin] 1,25)

Kurva polimerisasi PANI-sitrat yang dilakukan pada suhu ruang tersebut sedikit menunjukkan penyimpangan, dimana waktu polimerisasi pada suhu ruang lebih pendek dibandingkan polimerisasi pada suhu 39°C, 44°C, ataupun 49°C. Hal ini masih merupakan suatu anomali yang belum diketahui penyebabnya.

Tabel 4.4 Pengaruh suhu awal polimerisasi terhadap waktu induksi, polimerisasi, dan pasca polimerisasi serta T_{Max} pada Polimerisasi A-S

T_{Awal}	Induksi	Polimerisasi	Pasca Polimerisasi	T_{Max}
29°C	0-40 menit	40-50 menit	> 50 menit	36 °C
39°C	0-57 menit	57-63 menit	> 63 menit	42°C
44°C	0-54 menit	54-59 menit	> 59 menit	46,3°C
49°C	0-48 menit	48-57 menit	> 57 menit	51°C

Tabel 4.5 Pengaruh suhu awal polimerisasi terhadap waktu induksi, polimerisasi, dan pasca polimerisasi serta T_{Max} pada Polimerisasi A-T

T_{Awal}	Induksi	Polimerisasi	Pasca Polimerisasi	T_{Max}
29°C	0-88 menit	88-106 menit	> 106 menit	37°C
39°C	0-60 menit	60-65 menit	> 65 menit	43,2°C
44°C	0-52 menit	52-58 menit	> 58 menit	47°C
49°C	0-49 menit	49-54 menit	> 54 menit	51,2°C

Pengaruh suhu awal polimerisasi pada PANI-sitrat dan PANI-tartrat dipelajari terhadap waktu induksi, polimerisasi, dan pasca polimerisasi, seperti yang tertera pada Tabel 4.4 dan 4.5. Secara umum, tabel tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu awal polimerisasi maka waktu yang dibutuhkan untuk melakukan inisiasi akan semakin cepat (terkecuali pada polimerisasi suhu ruang PANI-sitrat), sesuai dengan hasil yang didapat pada penelitian sebelumnya (Herlianti, N. 2007). Namun, energi yang dihasilkan juga semakin rendah, terlihat dari semakin kecilnya selisih suhu awal dan maksimum polimerisasi dari setiap keadaan. Jadi, peningkatan suhu mengakibatkan waktu inisiasi yang makin cepat dengan energi yang dihasilkan semakin kecil. Semakin cepatnya waktu inisiasi ini akan mempercepat pembentukan kation dan *growing site* pada tahap awal reaksi polimerisasi. Karena pada suhu yang tinggi, laju reaksi akan meningkat namun disertai dengan degradasi polianilin. Degradasi produk akan menyebabkan polianilin yang dihasilkan pada fasa *bulk* tidak stabil (Cheng Sun, Zai *et al*). Degradasi produk tersebut menyebabkan banyaknya oligomer yang terlarut. Hal ini terlihat dengan semakin menurunnya berat bubuk kering polianilin yang dihasilkan (Tabel 4.6).

Tabel 4.6 Berat bubuk kering PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat pada berbagai suhu awal polimerisasi

T _{Awal}	Berat PANI-Sitrat	Berat PANI-Tartrat
39°C	0,835 gr	0,8536 gr
44°C	0,7949 gr	0,8164 gr
49°C	0,758 gr	0,7979 gr

Pengaruh suhu awal pada polimerisasi PANI-sitrat dan PANI-tartrat ternyata memberi pengaruh yang lebih besar dibandingkan pengaruh asam pembentuk garam anilinium itu sendiri. Hal ini terlihat dari waktu tahapan polimerisasi, selisih temperatur akhir dan awal polimerisasi serta berat bubuk kering polimer yang dihasilkan dari polimerisasi PANI-sitrat tidak berbeda jauh dengan yang dihasilkan dari PANI-tartrat. Hal ini membuktikan bahwa perbedaan satu gugus COOH antara asam sitrat dengan asam tartrat tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan jika polimerisasi dilakukan pada suhu awal yang berbeda.

Pengamatan karakteristik film polianilin diamati terhadap absorbansi akhir film polianilin yang dihasilkan. Absorbansi akhir film polianilin pada PANI-sitrat dan PANI-tartrat ditunjukkan pada Tabel 4.7 sedangkan absorbansi per waktu pencelupan film pada berbagai suhu awal polimerisasi anilin-sitrat dan anilin-tartrat terdapat pada Lampiran 5.

Tabel 4.7 Absorbansi akhir film PANI-sitrat dan PANI-tartrat pada berbagai suhu awal polimerisasi ($\lambda = 820 \text{ nm}$, substrat kaca)

T _{Awal}	PANI-Sitrat	PANI-Tartrat
39°C	0,521	1,01
44°C	0,615	1,323
49°C	0,63	1,371

Tabel di atas menunjukkan bahwa nilai absorbansi semakin besar seiring dengan kenaikan suhu. Hal ini disebabkan karena kenaikan suhu, selain menyebabkan percepatan masa induksi (yang berarti mempercepat pembentukan *growing site*), juga menambah kekuatan interaksi penempelan polimer pada permukaan substrat, sehingga nilai absorbansi film pada permukaan substrat semakin bertambah. Hal ini menunjukkan semakin banyaknya polimer yang terdeposisi pada substrat, sehingga polimer yang terdapat pada fasa *bulk* semakin berkurang (menurunnya berat kering bubuk polimer yang dihasilkan).

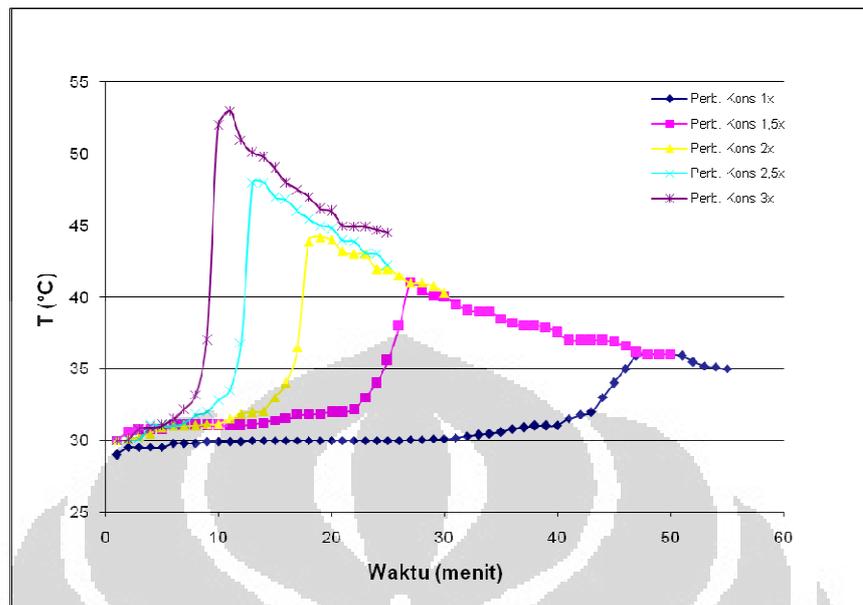
Hasil pengamatan-pengamatan terhadap polimerisasi PANI-sitrat dan PANI-tartrat di atas menunjukkan bahwa penggunaan asam dengan jumlah gugus -COOH yang berbeda tidak memberikan pengaruh yang terlalu signifikan terhadap periode tahapan polimerisasi, T_{Max} , dan berat kering bubuk polimer yang dihasilkan. Namun, penggunaan asam dengan gugus -COOH yang lebih sedikit (asam tartrat) sebagai dopan menghasilkan nilai absorbansi yang lebih tinggi dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari

penggunaan asam dengan gugus –COOH lebih banyak (asam sitrat) sebagai dopan pada polimerisasi dengan berbagai suhu awal.

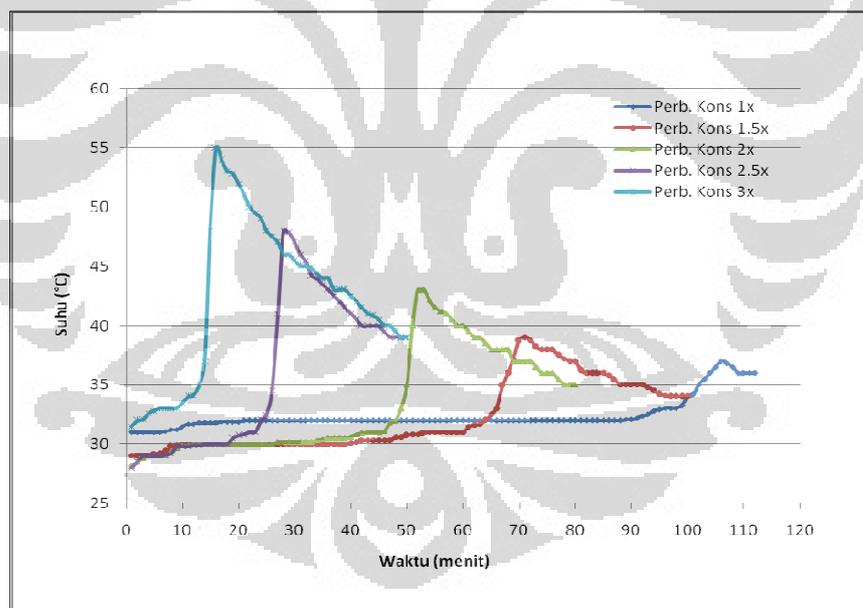
4.4.2 Pengaruh Konsentrasi Reaktan

Pengaruh konsentrasi reaktan terhadap reaksi polimerisasi dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi kedua reaktan pada perbandingan konsentrasi APS/garam anilinium sebesar 0,375/0,3; 0,625/0,5 dan 0,75/0,6 yang merupakan kelipatan 1,5; 2; 2,5 dan 3 kali dari perbandingan konsentrasi standar yaitu $[APS]/[garam\ anilinium] = 0,25/0,2$ dan dilakukan pada suhu ruang. Variasi ini dibuat dengan tetap menjaga perbandingan $[APS]/[garam\ anilinium]$ sebesar 1,25. Pada penelitian ini akan dilihat bagaimana variasi konsentrasi reaktan dengan perbandingan tetap berpengaruh terhadap tahapan-tahapan polimerisasi PANI-sitrat dan PANI-tartrat

Pengamatan profil temperatur polimerisasi PANI-sitrat dan PANI-tartrat di fasa bulk pada berbagai konsentrasi reaktan (Gambar 4.6) menunjukkan bahwa konsentrasi reaktan berpengaruh besar terhadap berlangsungnya berbagai tahap reaksi polimerisasi anilin. Kurva tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi reaktan yang semakin tinggi akan menyebabkan semakin cepatnya tahapan-tahapan polimerisasi.



(a)



(b)

Gambar 4.5 Profil temperatur polimerisasi PANI-sitrat (a) dan PANI-tartrat (b) pada berbagai konsentrasi APS/garam anilinium (rasio $[\text{APS}]/[\text{garam anilinium}]$ 1,25, suhu ruang)

Data pada Tabel 4.8 di bawah ini menunjukkan waktu induksi, polimerisasi dan pasca polimerisasi serta T_{Max} pada polimerisasi PANI-sitrat dan PANI-tartrat pada berbagai konsentrasi reaktan.

Tabel 4.8 Pengaruh konsentrasi reaktan terhadap tahapan polimerisasi PANI-Sitrat

[APS]/[A-S]	Induksi	Polimerisasi	Pasca Polimerisasi	T_{Max}
0,25/0,2	0-40 menit	40-50 menit	> 50 menit	36 °C
0,375/0,3	0-22 menit	22-27 menit	> 27 menit	41 °C
0,5/0,4	0-14 menit	14-19 menit	> 19 menit	44,2 °C
0,625/0,5	0-11 menit	11-14 menit	> 14 menit	48 °C
0,75/0,6	0-8 menit	8-11 menit	> 11 menit	53 °C

Tabel 4.9 Pengaruh konsentrasi reaktan terhadap tahapan polimerisasi PANI-Tartrat

[APS]/[A-T]	Induksi	Polimerisasi	Pasca Polimerisasi	T_{Max}
0,25/0,2	0-95 menit	95-106 menit	> 106 menit	37 °C
0,375/0,3	0-61 menit	61-72 menit	> 72 menit	39 °C
0,5/0,4	0-47 menit	47-54 menit	> 54 menit	43 °C
0,625/0,5	0-24 menit	24-29 menit	> 29 menit	47 °C
0,75/0,6	0-13 menit	13-16 menit	> 16 menit	55 °C

Tabel di atas menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi kedua reaktan, maka waktu yang dibutuhkan untuk melakukan inisiasi akan semakin cepat, yang berarti mempersingkat waktu polimerisasi (Lampiran 6). Selain itu, peningkatan konsentrasi reaktan akan menghasilkan energi yang semakin besar yang ditunjukkan dengan semakin meningkatnya temperatur maksimum (T_{Max}) reaksi yang dicapai. Peningkatan temperatur reaksi diakibatkan oleh semakin tingginya konsentrasi APS yang digunakan bersamaan dengan bertambahnya anilin yang dapat dioksidasi. Hal ini dikarenakan konsentrasi APS yang tinggi akan mempercepat reaksi oksidasi berbagai spesi ke bentuk pernigranilin yang bersifat eksotermik (Gospodanova dan Terlemeyzan, 1998).

Jika dibandingkan dengan variasi terhadap suhu awal polimerisasi, variasi yang dilakukan terhadap konsentrasi reaktan memberikan hasil yang signifikan terhadap masa setiap tahapan polimerisasi (namun tetap, bahwa polimerisasi dengan menggunakan asam sitrat sebagai dopan memiliki tahapan yang lebih cepat bila dibandingkan dengan polimerisasi menggunakan asam tartrat). Hal ini menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi reaktan akan mempercepat waktu inisiasi sehingga mempercepat pembentukan *growing site* yang menyebabkan semakin banyaknya jumlah *growing site* yang terbentuk. Sehingga secara tidak langsung, berat bubuk polimer yang tersaring akan mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya konsentrasi reaktan (Tabel 4.10)

Tabel 4.10 Pengaruh konsentrasi reaktan terhadap berat bubuk PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat

[APS]/[A-S]	Berat PANI-Sitrat	Berat PANI-Tartrat
0,25/0,2	1,3171 gr	0,943 gr
0,375/0,3	1,7432 gr	1,5318 gr
0,5/0,4	2,2004 gr	2,2408 gr
0,625/0,5	3,4042 gr	7,1921 gr
0,75/0,6	5,0866 gr	9,7691 gr

Meningkatnya absorbansi seiring dengan meningkatnya konsentrasi reaktan mengindikasikan terjadinya penambahan ketebalan film polianilin (Stejskal, J. 2002). Berikut ini merupakan Absorbansi film polianilin pada berbagai konsentrasi reaktan.

Tabel 4.11 Absorbansi film PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat pada berbagai konsentrasi reaktan ($\lambda = 820$ nm, Substrat kaca)

[APS]/[A-S]	PANI-Sitrat	PANI-Tartrat
0,25/0,2	0,817	0,457
0,375/0,3	1,367	0,759
0,5/0,4	1,856	0,891
0,625/0,5	1,519	1,323
0,75/0,6	1,171	2,00

Kurva absorbansi per waktu pencelupan film PANI-sitrat dan PANI-tartrat pada substrat kaca suhu ruang pada berbagai konsentrasi terdapat pada Lampiran 7.

Pada film PANI-sitrat, terlihat bahwa nilai absorbansi semakin besar seiring dengan kenaikan konsentrasi reaktan hingga konsentrasi tertentu yaitu $[APS]/[A-S] = 0,5/0,4$. Namun, jika konsentrasi melebihi konsentrasi tersebut, terjadi penurunan nilai absorbansi yang menunjukkan bahwa nilai absorbansi yang dihasilkan memiliki batas nilai maksimum yang menunjukkan telah jenuhnya substrat oleh polimer. Konsentrasi reaktan yang tinggi akan menghasilkan rantai yang panjang dengan konsentrasi *growing site* yang besar karena kecepatan pertumbuhan *growing site* yang cepat. Rantai polimer yang terlalu panjang menjadi tidak efektif ketika polimerisasi berlangsung pada permukaan substrat. Oleh karena itu, walaupun peningkatan konsentrasi reaktan akan memperbesar konsentrasi *growing site* dan memperpanjang rantai yang dihasilkan, tetapi terdapat batas maksimum dimana substrat telah jenuh oleh polimer. Sehingga penggunaan konsentrasi reaktan yang terlalu besar nantinya menjadi tidak efektif. Selain itu, penurunan nilai absorbansi ini juga disebabkan oleh semakin banyaknya sinar UV yang direfleksikan seiring dengan semakin tebalnya polimer yang menempel pada substrat yang berarti semakin tebalnya permukaan substrat. Oleh karena itulah mengapa konsentrasi yang terlalu tinggi akan menyebabkan turunnya nilai absorbansi pada film PANI-sitrat.

Pada film PANI-tartrat, kenaikan nilai absorbansi yang tidak diikuti dengan penurunan nilai absorbansi kemungkinan disebabkan karena konsentrasi reaktan ($[APS]/[A-T]$) yang digunakan sampai 0,75/0,6 belum melebihi batas dimana substrat menjadi jenuh oleh polimer (sedangkan pada PANI-sitrat, konsentrasi $[APS]/[A-T] = 0,5/0,4$ sudah merupakan konsentrasi dimana substrat telah jenuh oleh polimer). Sehingga konsentrasi dimana jenuhnya substrat oleh polimer pada PANI-tartrat lebih tinggi dibandingkan dengan PANI-sitrat. Hal ini didukung dengan hasil yang didapatkan sebelumnya bahwa tahapan polimerisasi pada PANI-sitrat jauh lebih cepat dibandingkan pada PANI-tartrat. Sehingga konsentrasi yang dibutuhkan untuk menjenuhkan substrat pada PANI-tartrat pun lebih tinggi dibandingkan pada PANI-sitrat.

4.4.3 Pengaruh Kepolaran Substrat

Pengaruh kepolaran substrat terhadap film PANI-sitrat dan PANI tartrat diamati terhadap substrat yang lebih hidrofil dan lebih hidrofob yaitu dengan menggunakan kaca yang dilapisi dengan TEA sebagai substrat yang lebih hidrofil dan kaca yang dilapisi dengan DMDCS sebagai substrat yang lebih hidrofob serta menggunakan kaca sebagai standar. Pemantauan penempelan polianilin pada berbagai kepolaran substrat ini dilakukan dengan mengamati absorbansi film polianilin pada substrat kaca (K), kaca-DMDCS

(K-D), dan Kaca-TEA (K-T) per waktu pencelupan film pada suhu ruang (Lampiran 8). Hasil yang diperoleh terdapat pada Tabel 4.12.

Tabel 4.12 Pengaruh Kepolaran Substrat terhadap film PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat ($\lambda = 820$ nm, suhu ruang)

PANI	Absorbansi K-D	Absorbansi K	Absorbansi K-T
PANI-Sitrat	0,465	0,817	0,55
PANI-Tartrat	0,558	0,457	0,473

Nilai absorbansi film PANI-sitrat yang lebih tinggi pada substrat kaca dibandingkan kedua jenis substrat lainnya menunjukkan bahwa interaksi PANI-sitrat lebih kuat terjadi pada permukaan substrat kaca dibandingkan pada permukaan substrat lainnya. Sehingga pada suhu ruang, PANI-Sitrat lebih menyukai substrat yang tidak terlalu hidrofil dan tidak terlalu hidrofob. Sedangkan interaksi PANI-Tartrat lebih kuat dengan permukaan substrat kaca yang dilapisi DMDCS atau lebih menyukai substrat yang lebih bersifat hidrofob.

4.4.4 Pengaruh Suhu terhadap Absorbansi Film Berbagai Substrat

Pengaruh suhu terhadap absorbansi film berbagai substrat dipelajari dengan memvariasikan suhu awal polimerisasi dan waktu pencelupan film (Lampiran 9), baik pada PANI-sitrat maupun pada PANI-tartrat (Tabel 4.13 dan 4.14)

Tabel 4.13 Pengaruh suhu terhadap absorbansi film PANI-Sitrat

T_{Awal}	Absorbansi K-D	Absorbansi K	Absorbansi K-T
39°C	0,628	0,521	0,619
44°C	0,397	0,615	0,591
49°C	0,383	0,63	0,49

Tabel 4.14 Pengaruh suhu terhadap absorbansi film PANI-Tartrat

T_{Awal}	Absorbansi K-D	Absorbansi K	Absorbansi K-T
39°C	0,644	1,01	0,863
44°C	0,684	1,323	1,402
49°C	0,82	1,371	1,408

Tabel 4.13 menunjukkan kenaikan suhu berpengaruh terhadap interaksi antara PANI-sitrat dengan permukaan ketiga jenis substrat. Tabel tersebut menunjukkan bahwa kenaikan suhu akan memperbesar nilai absorbansi film PANI-Sitrat pada substrat kaca dan memperkecil nilai absorbansi film PANI-sitrat pada substrat Kaca-DMDCS maupun kaca-TEA. Hal ini membuktikan bahwa PANI-sitrat lebih menyukai permukaan substrat yang tidak terlalu hidrophil ataupun terlalu hidrofob sehingga interaksi PANI-sitrat lebih kuat pada permukaan substrat kaca dimana kenaikan suhu akan memperbesar kekuatan interaksi antara PANI-sitrat dengan permukaan substrat kaca. Oleh karena itu nilai absorbansi film PANI-sitrat pada

permukaan kaca semakin besar seiring dengan adanya kenaikan suhu. Sedangkan pada substrat kaca-DMDCS dan kaca-TEA kenaikan suhu justru memperkecil nilai absorbansi film PANI-sitrat pada permukaan kedua substrat tersebut. Hal ini membuktikan bahwa PANI-sitrat kurang menyukai substrat yang terlalu hidrofil ataupun terlalu hidrofob sehingga interaksi PANI-sitar pada permukaan kedua substrat tersebut tidak terlalu kuat (lemah) dimana kenaikan suhu akan semakin mengurangi kekuatan interaksi antara PANI-sitrat dengan permukaan kedua substrat tersebut. Oleh karena itu nilai absorbansi film PANI-sitrat pada permukaan kaca-DMDCS dan kaca-TEA semakin kecil seiring dengan adanya kenaikan suhu.

Tabel 4. 14 menunjukkan bahwa kenaikan suhu akan memperbesar nilai absorbansi film PANI-tartrat baik pada substrat kaca-DMDCS, kaca ataupun kaca-TEA. Hal ini menunjukkan bahwa jenis kepolaran substrat tidak mempengaruhi interaksi antara PANI-tartrat dengan permukaan substrat sehingga kenaikan suhu akan memperbesar nilai absorbansi film PANI-tartrat pada permukaan ketiga jenis substrat. Namun, nilai absorbansi film PANI-tartrat pada substrat kaca-DMDCS lebih rendah dibandingkan pada substrat kaca dan kaca-TEA. Hal ini menunjukkan bahwa kekuatan interaksi PANI-tartrat bertambah seiring dengan adanya kenaikan sifat hidrofilitas permukaan substrat.

4.4.5 Pengaruh Konsentrasi Reaktan terhadap Absorbansi Film Berbagai Substrat

Pengaruh konsentrasi reaktan terhadap absorbansi film berbagai substrat dipelajari dengan memvariasikan konsentrasi reaktan dan waktu pencelupan film (Lampiran 10), baik pada PANI-sitrat maupun pada PANI-tartrat (Tabel 4.15 dan 4.16).

Tabel 4.15 Pengaruh konsentrasi terhadap absorbansi film PANI-Sitrat

[APS]/[A-S]	Absorbansi K-D	Absorbansi K	Absorbansi K-T
0,25/0,2	0,465	0,817	0,55
0,375/0,3	1,228	1,367	1,324
0,5/0,4	1,384	1,856	1,542
0,625/0,5	1,461	1,519	1,19
0,75/0,6	1,105	1,171	1,102

Tabel 4.16 Pengaruh konsentrasi terhadap absorbansi film PANI-Tartrat

[APS]/[A-T]	Absorbansi K-D	Absorbansi K	Absorbansi K-T
0,25/0,2	0,558	0,457	0,473
0,375/0,3	0,643	0,759	0,789
0,5/0,4	0,762	0,891	1,021
0,625/0,5	1,179	1,323	1,212
0,75/0,6	1,536	2,00	2,154

Tabel 4.15 menunjukkan bahwa variasi kepolaran substrat secara umum tidak terlalu berpengaruh terhadap nilai absorbansi film PANI-tartrat. Hal ini terlihat dengan semakin besarnya nilai absorbansi baik pada substrat kaca-DMDCS, kaca, ataupun kaca-TEA seiring dengan kenaikan konsentrasi reaktan. Hal ini menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi reaktan tidak dipengaruhi oleh perbedaan kepolaran substrat. Namun yang perlu diperhatikan di sini adalah bahwa terdapat batas konsentrasi maksimum dimana substrat telah jenuh oleh polimer yang ditunjukkan dengan adanya penurunan nilai absorbansi. Ini ditemukan baik pada substrat kaca, kaca-DMDCS, maupun kaca-TEA; yang membedakannya adalah besarnya konsentrasi reaktan dimana substrat tersebut telah jenuh sehingga nilai absorbansinya turun.

Tabel 4.16 memperlihatkan bahwa kenaikan konsentrasi semakin memperbesar nilai absorbansi film. Hal ini sama dengan yang terjadi pada film PANI-sitrat. Namun pada film PANI-tartrat konsentrasi reaktan yang digunakan sampai dengan tiga kali lipat dari konsentrasi standar belum cukup untuk membuat permukaan substrat jenuh oleh polimer sehingga nilai absorbansinya terus menunjukkan kenaikan seiring dengan semakin besarnya konsentrasi reaktan yang digunakan.

4.5. Karakterisasi Polianilin

4.5.1 FT-IR

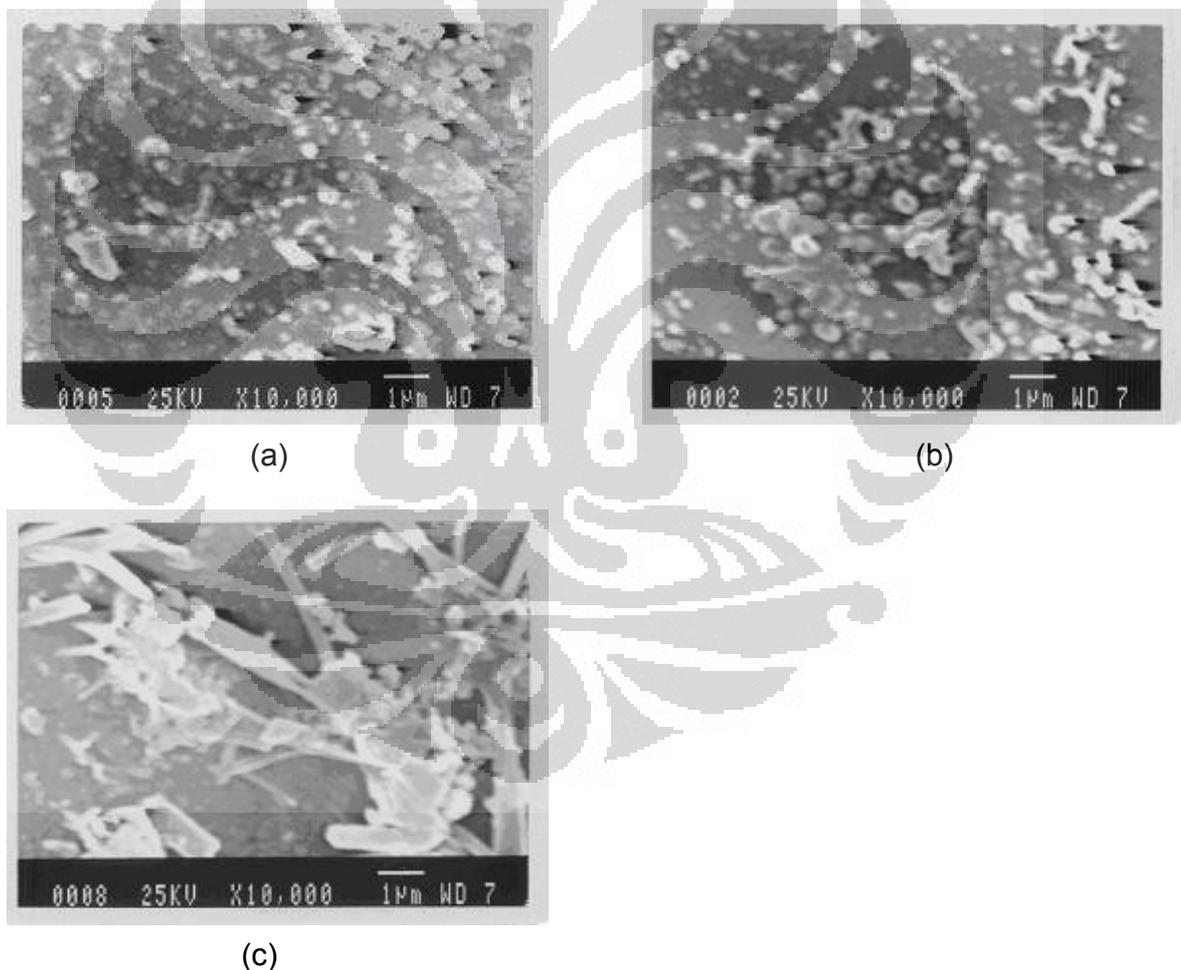
Polimer yang dikarakterisasi diambil dari bubuk kering PANI keadaan standar, yaitu pada perbandingan $[APS]/[A-S] = 0,25/0,2$ dengan suhu polimerisasi 29°C (suhu ruang). Dari hasil karakterisais IR (Lampiran 11), baik terhadap PANI-sitrat (Lampiran 11 (a)) maupun PANI-tartrat (Lampiran 11 (b)) didapatkan serapan pada daerah sekitar 3.400 yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen N-H dan O-H. Serapan pada daerah 1700-1500 menunjukkan adanya gugus C=O.. Adanya serapan pada daerah sekitar 820 menunjukkan adanya 1,4 disubstitusi terhadap cincin aromatik. Serapan-serapan pada daerah tersebut menunjukkan bahwa pada pembentukan PANI, reaksi antara anilin dengan asam sitrat maupun asam tartrat mengikuti perbandingan mol 1:1 yang ditunjukkan dengan adanya gugus -COOH bebas

Hasil karakterisai terhadap garam anilin-tartrat (Lampiran 11 (c)) menunjukkan adanya serapan pada 3300 dan 3200 yang menunjukkan adanya gugus -OH. Serapan pada daerah 2900-2800an menunjukkan adanya ikatan C-H aromatik. Serapan pada daerah 1700 menunjukkan adanya gugus C=O karbonil dan serapan pada daerah 740an menunjukkan adanya monosubstitusi pada gugus aromatik.

4.5.2 SEM

Hasil karakterisasi film baik pada PANI-Sitrat maupun PANI-tartrat menunjukkan permukaan substrat yang tidak merata. Hal ini membuktikan bahwa partikel polimer tumbuh pada substrat (Stejskal, J. 1999).

4.5.2.1 Karakterisasi SEM PANI-Sitrat pada Ketiga Substrat

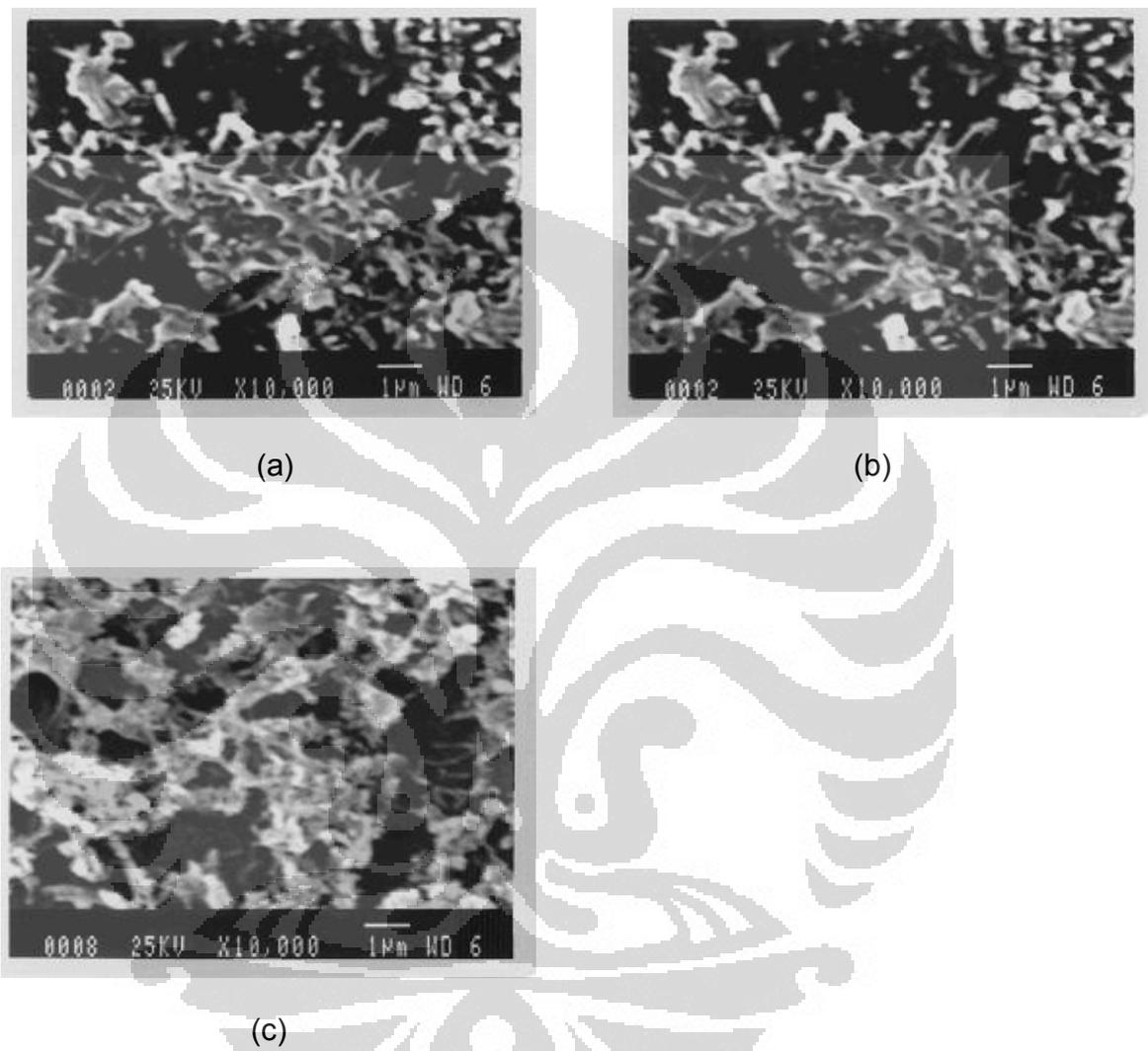


Gambar 4.6 Hasil karakterisasi SEM pada substrat Kaca-DMDCS (a), Kaca (b), dan Kaca-TEA (c)

Hasil karakterisasi dengan SEM terhadap film PANI-sitrat menunjukkan bahwa semakin polar sifat permukaan substrat, maka rantai yang terbentuk akan semakin panjang. Sedangkan permukaan substrat yang bersifat hidrofob akan memberikan pengaruh terhadap bentuk polimer yang berbentuk granular (Wang, PC *et al* 1999).

4.5.2.2 Karakterisasi SEM PANI-Tartrat pada Ketiga Substrat

Hasil karakterisasi film PANI-tartrat pada ketiga jenis substrat menunjukkan bahwa distribusi polimer pada permukaan substrat lebih merata seiring dengan kenaikan sifat hidrofilitas permukaan substrat. Morfologi polimer pada PANI-tartrat pada gambar di bawah berbentuk serat (*fibrous*) (Madhatil, Rethi. 2005), dimana semakin tinggi hidrofilitas substrat akan semakin menambah kepadatan serat polimer yang dibentuk. Hal ini menunjukkan bahwa pada substrat dengan sifat hidrofilitas yang semakin tinggi, maka interaksi yang terjadi antara polimer dengan substrat akan semakin kuat.



Gambar 4.7 Hasil karakterisasi SEM pada substrat Kaca-DMDCS (a), Kaca (b), dan Kaca-TEA (c)

BAB V

KESIMPULAN

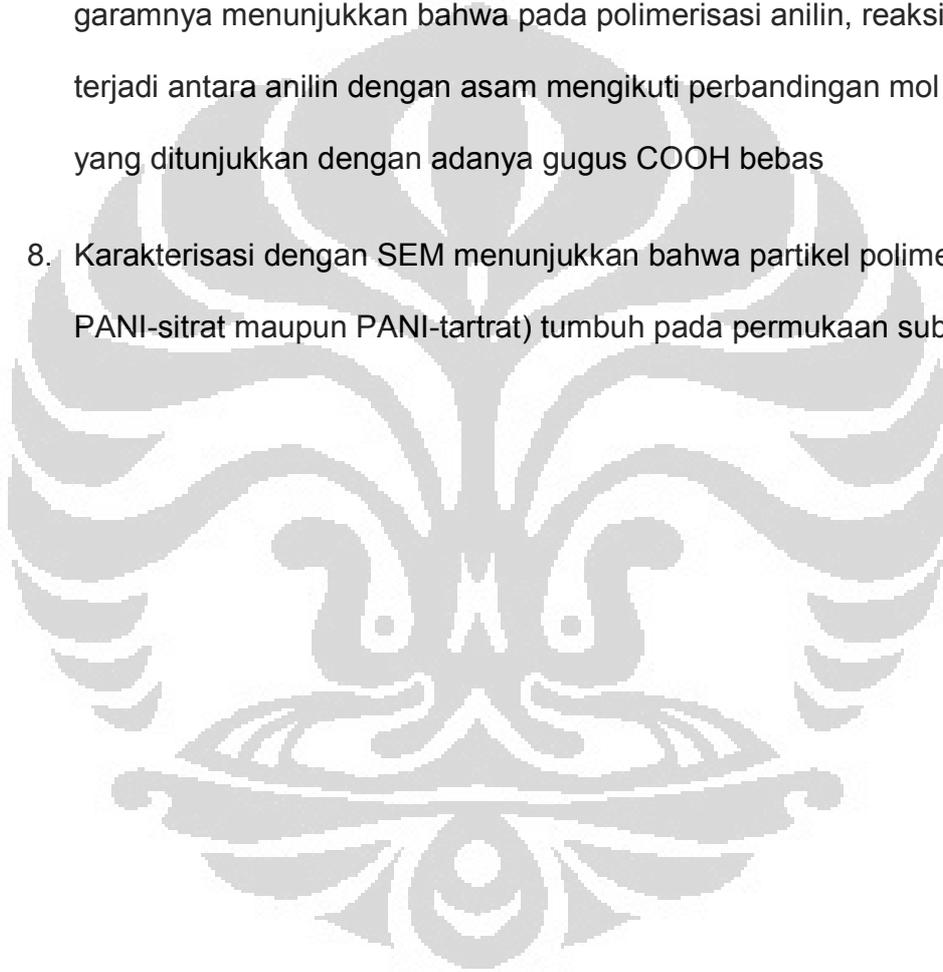
Dalam penelitian ini dapat disimpulkan bahwa semua film polianilin yang dihasilkan berada dalam bentuk garam emeraldin, baik dilihat secara visual ataupun dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengaruh masing-masing variabel pada deposisi film polianilin pada permukaan kaca dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Nilai absorbansi akhir film PANI-sitrat standar lebih tinggi daripada nilai absorbansi akhir film PANI-tartrat standar, yang menunjukkan bahwa kecepatan polimerisasi pada PANI-sitrat lebih cepat dibandingkan pada PANI-tartrat, yang ditunjukkan pula dengan berat kering bubuk PANI-sitrat yang lebih besar dibandingkan berat kering bubuk PANI-tartrat.
2. Suhu awal polimerisasi yang berbeda secara umum memberikan pengaruh terhadap kecepatan tahapan polimerisasi, baik pada PANI-sitrat maupun pada PANI-tartrat yaitu dengan semakin naiknya suhu maka masa setiap tahapan polimerisasi semakin berkurang. Pengaruh ini berdampak terhadap berat bubuk kering yang dihasilkan

yang semakin menurun seiring dengan naiknya suhu awal polimerisasi sedangkan nilai absorbansi semakin bertambah dimana absorbansi film PANI-tartrat lebih tinggi dibandingkan PANI-sitrat

3. Kenaikan perbandingan konsentrasi reaktan memberikan pengaruh yang signifikan terhadap masa setiap tahapan polimerisasi anilin yang diiringi dengan kenaikan berat bubuk kering dan nilai absorbansi film PANI. Namun, terdapat batas konsentrasi tertinggi dimana substrat telah jenuh oleh polimer sehingga penggunaan reaktan yang terlalu banyak menjadi tidak efektif.
4. Pada suhu ruang, interaksi yang terjadi antara polimer dengan permukaan substrat memiliki kekuatan yang berbeda dimana kekuatan interaksi PANI-sitrat dengan permukaan substrat kaca lebih besar dibandingkan kedua substrat lainnya sedangkan PANI-tartrat dengan permukaan substrat kaca-DMDCS
5. Perbedaan suhu memberikan pengaruh yang berbeda terhadap kekuatan interaksi antara polimer dengan permukaan substrat dimana kekuatan interaksi PANI-sitrat lebih besar pada permukaan substrat yang tidak terlalu hidrofil atau hidrofob (substrat kaca), sedangkan kekuatan interaksi PANI-tartrat lebih besar pada permukaan substrat yang bersifat lebih hidrofil dan relatif hidrofil (kaca dan kaca-TEA) dibandingkan substrat yang bersifat hidrofob (kaca-DMDCS)

6. Pada konsentrasi reaktan yang tinggi, kekuatan interaksi PANI (baik PANI-sitrat maupun PANI-tartrat) dengan permukaan substrat tidak dipengaruhi oleh jenis kepolaran substrat
7. Karakterisasi dengan FT-IR baik pada PANI-sitrat, PANI-tartrat dan garamnya menunjukkan bahwa pada polimerisasi anilin, reaksi yang terjadi antara anilin dengan asam mengikuti perbandingan mol 1:1 yang ditunjukkan dengan adanya gugus COOH bebas
8. Karakterisasi dengan SEM menunjukkan bahwa partikel polimer (baik PANI-sitrat maupun PANI-tartrat) tumbuh pada permukaan substrat



DAFTAR PUSTAKA

- Bassett J. *et al.* *Vogel's textbook of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*. Terj : Pudjaatmaka A.H. & L. Setiono. 1994. *Kimia Analisis Kuantitatif*. Buku Kedokteran EGC. Jakarta.
- Bejan, Doina & Alexandru Duca. 1998. *Croatia Chemica acta* 71. Vol.3.
- Bilmeyer, Fred W.Jr. 1984. *Textbook of Polymer Science*. Edisi ke-3. USA: A Wiley Interscience Publication.
- Day Jr, RA da Underwood, A.L.1996. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga.
- Erika Prindsheim dkk. 1997. *Analytica Chimica Acta* 357 (247-252).
- G. Anitha & E. Subramanian. 2002. *Sensors and Actuators B* 92 (49-59)
- Gospodinova, N & L. Terlemeyzan. 1998. Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization :Polyaniline. *Prog. Polym Sci.* **23**, 1443-1484
- Herlianti, N. 2007 Pembuatan Film Polianilin yang didoping dengan HCl serta Aplikasinya sebagai Sensor Vitamin C. Karya Utama Sarjana Kimia FMIPA UI, Depok, xiii + 102 hlm.
- Kertati, Santi. 2007. Sintesis dan Karakterisasi Polianilin dari Anilinium Asetat dan Anilinium Propionat serta aplikasinya sebagai Sensor Uap Amonia. Karya Utama Sarjana Kimia FMIPA UI, Depok, xix + 92 hlm.

- Linden, C.J & Franter, F.G. 2000. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, vol 2&3*. Academic press: London
- Lindfors, Tom & ari Ivaska. 2002. *Journal of electroanalytical Chemistry* 531. Elsevier Science Ltd. Finland; pp.43-52
- LI, Z.F dan E. Ruckenstein. 2002. *Macromolecules* .35,9506.
- Madathil, Rethi. 2005. Multilayer Growth of Conductive Polyaniline : a Two Pot, Alternate, Oxidation and Reduction Strategy. *Synthetic Metals* 150, 123-126.
- Matveeva, E.S. 1996. Could the Acid Doping of Polyaniline Represent The Charge Transfer Interaction?. *Synthetic Metals* .83, 89-96.
- Mulja, Dr. H Muhammad. Analisis Instrumental. 1995. Surabaya: Airlangga University Press
- Pratt, Colin. 22 Februari 1996. *Conducting Polymers*.
- Stejskal, J. *et al.* 2008. Oxydation of Aniline: Polyaniline Granulare, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres. *Macromolecules*. 4, 3530-3536
- Saputra, Hens. 2003. *Synthesis and Characterization of zirconium-containing nanoporous silica membranes*. Osaka University, Japan: x + 137 hlm.
- Skoog, Douglas, dkk. *Analytical Chemistry* 7th. Hartcourt Brace College Publisher. 1996.
- Stejskal, J. 2005. *Polyaniline : Thin Film and Colloidal Dispersion*. IUPAC *Technical Report*.

Stejskal, J. 2002. Polyaniline : Preparation of a Conducting Polymer.

IUPAC Technical Report.

Stejskal, J, dkk. 1999. In-situ polymerized polyaniline films. *Synthetic Metals*. 195-202.

Sun, Zaicheng, dkk. 1998. Catalytic Oxidization Polymerization of Aniline in an $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{+2}$ System. *Synthetic Metal*.

Tockary, Theofilus Agrios. 2005. *Pembuatan dan Karakterisasi Film Polianilin sebagai Sensor Optis pH*. FMIPA UI, Depok, xvi+105hlm.

Trchova, Miroslava, dkk. 2000. *Spectroscopy of Conjugated Polymers : Polyaniline*. *Macromol. Symp.* **190**, 105-110

Trchova, Miroslava, dkk. 2002. FTIR Spectroscopy of ordered polyaniline films. *Synthetic Metals*.135-136.

Vilcnik, Maja, dkk.1998. Influence of Polymerization Parameters on the Molecular Weight of Polyaniline. *Acta Chim. Slov.* **45** (2), 173-183

Virji, Shabnam, dkk. 2004. Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms. *Nano Letters*. **Vol.4**, No.3, 491-496.

Yulizar, Yoki.2005. *Diktat Teknik Pengukuran Spesies Permukaan/ Antarmuka*. Depok: FMIPA Kimia UI.

Zhe, Jin, Yongxuan Su. 2000. An Improved Optical pH Sensor Based on Polyaniline

Lampiran 1

Garam anilinium-sitrat



Lampiran 2

Garam anilinium-tartrat

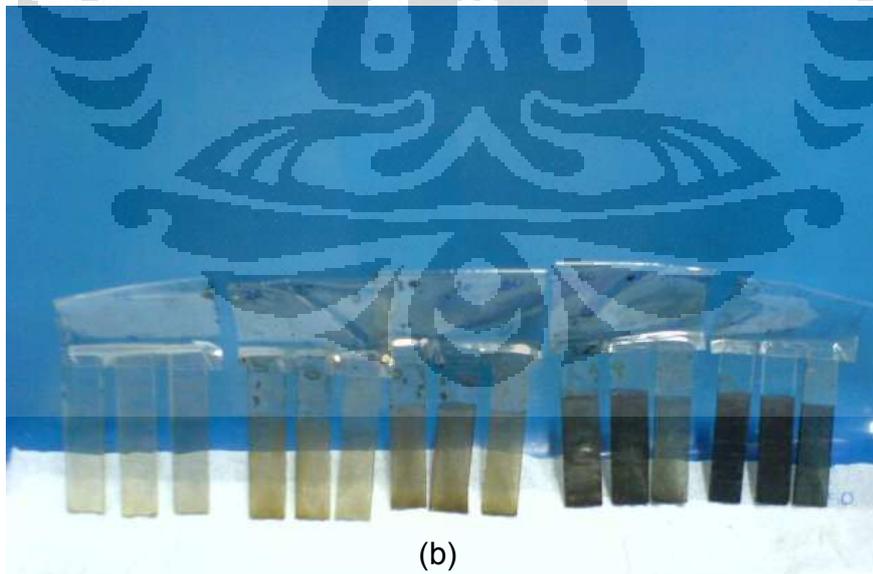
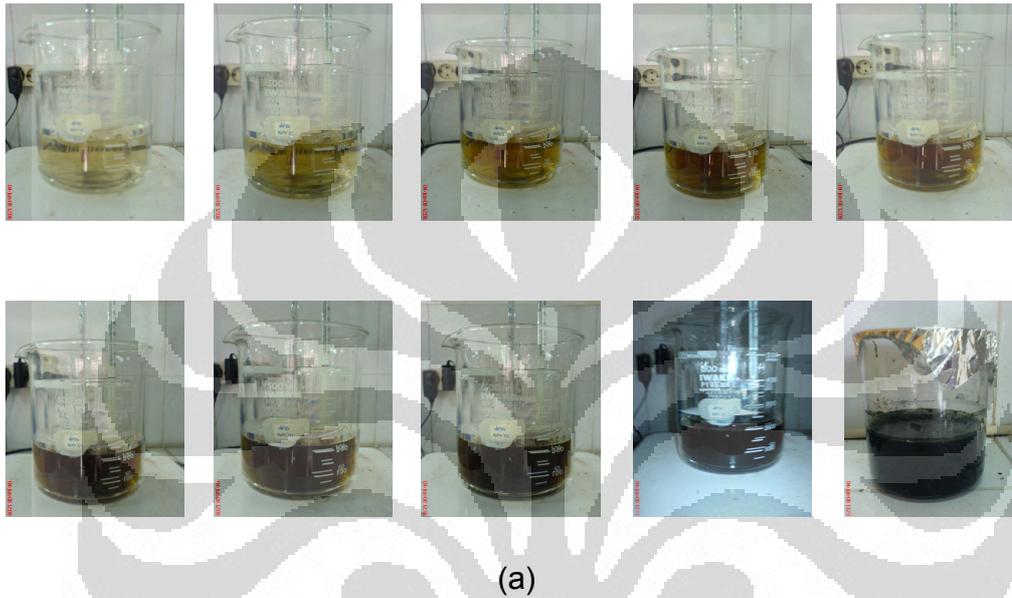


(a) sebelum dicuci



b) setelah dicuci dan dikeringkan

Lampiran 3

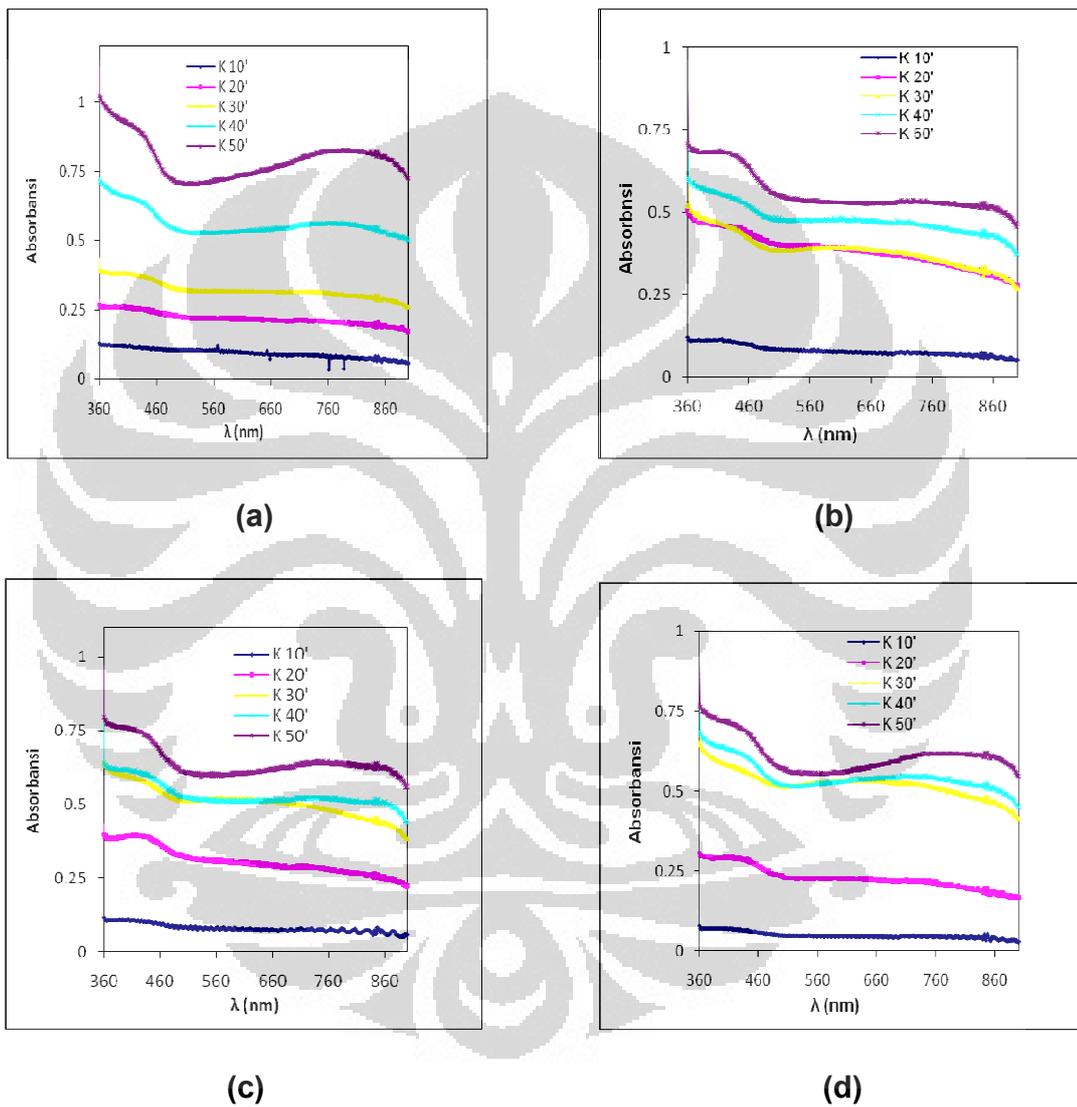
Perubahan warna anilin pada Fasa *Bulk* dan Film

Gambar 4.8 Perubahan warna anilin selama polimerisasi pada fasa *bulk* (a) dan setelah polimerisasi pada film (b)

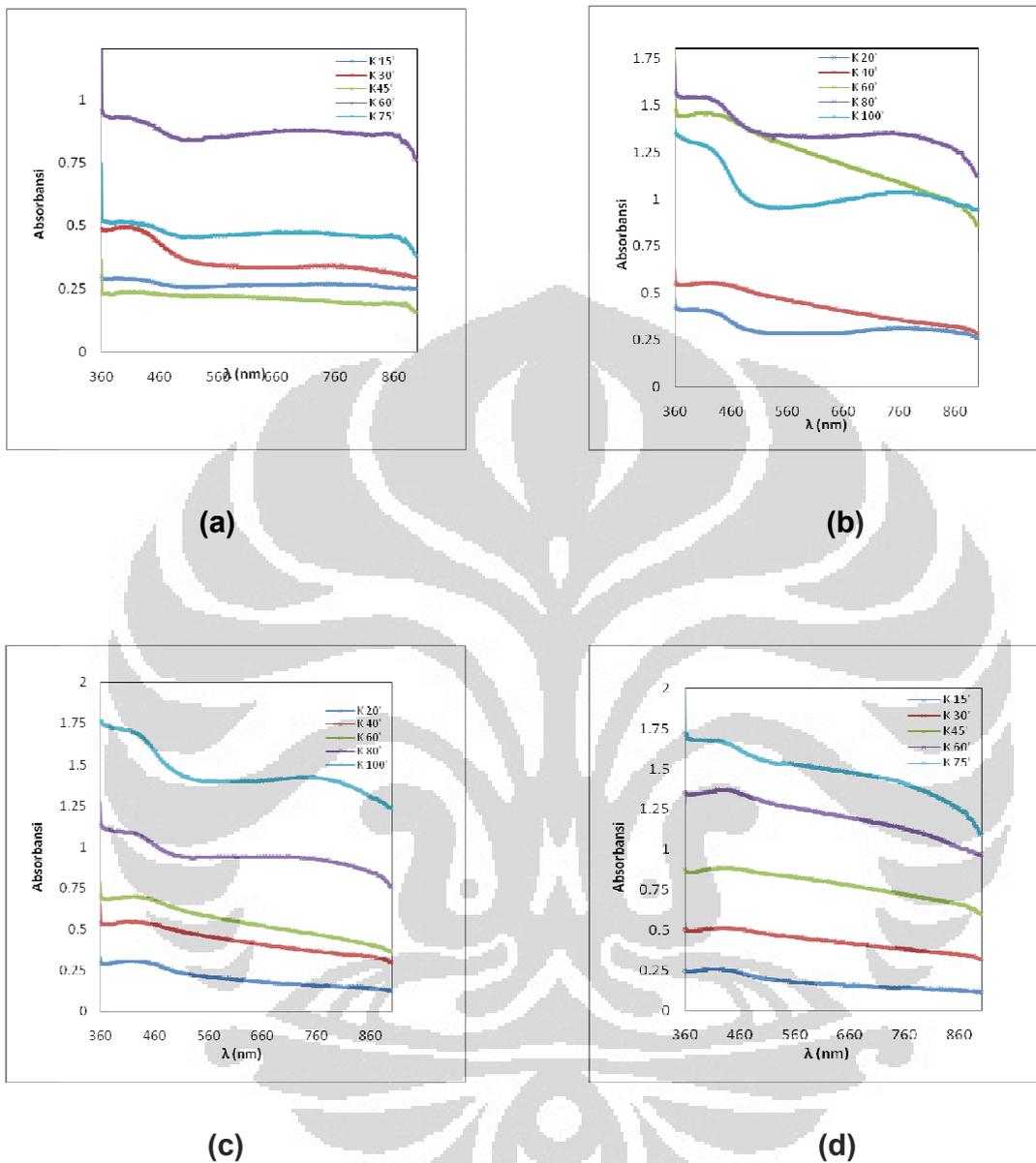
06-Jun-08 09:45

Lampiran 4

Absorbansi Film (kaca) Polianilin per waktu pencelupan berbagai suhu



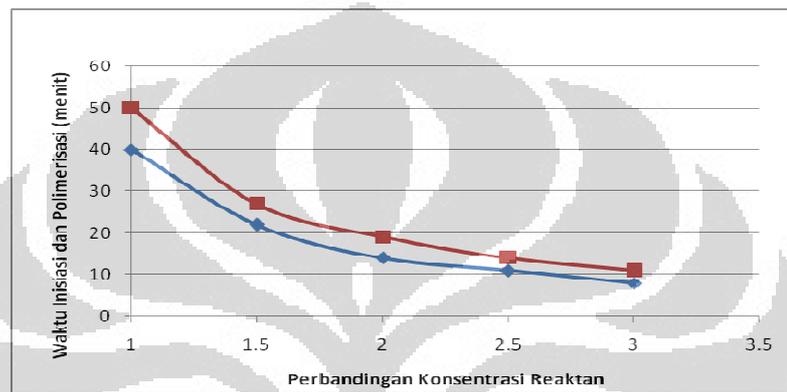
Gambar 4.9 Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada suhu 29°C (a), 39°C (b), 44°C (c), dan 49°C (d) (konsentrasi A-S 0,2 M, rasio [APS]/[anilinium-sitrat] 1,25, substrat Kaca)



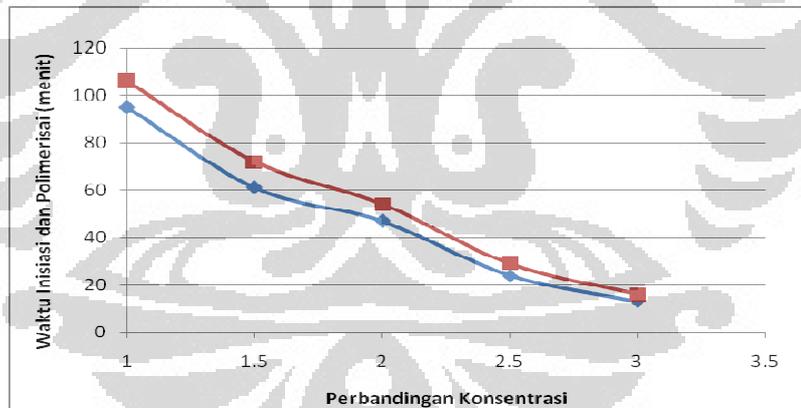
Gambar 4.10 Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada suhu 29°C (a), 39°C (b), 44°C (c), dan 49°C (d) (konsentrasi A-T 0,2 M, rasio [APS]/[anilinium-tartrat] 1,25, substrat Kaca)

Lampiran 5

Hubungan perbandingan konsentrasi reaktan dengan waktu Inisiasi dan waktu polimerisasi



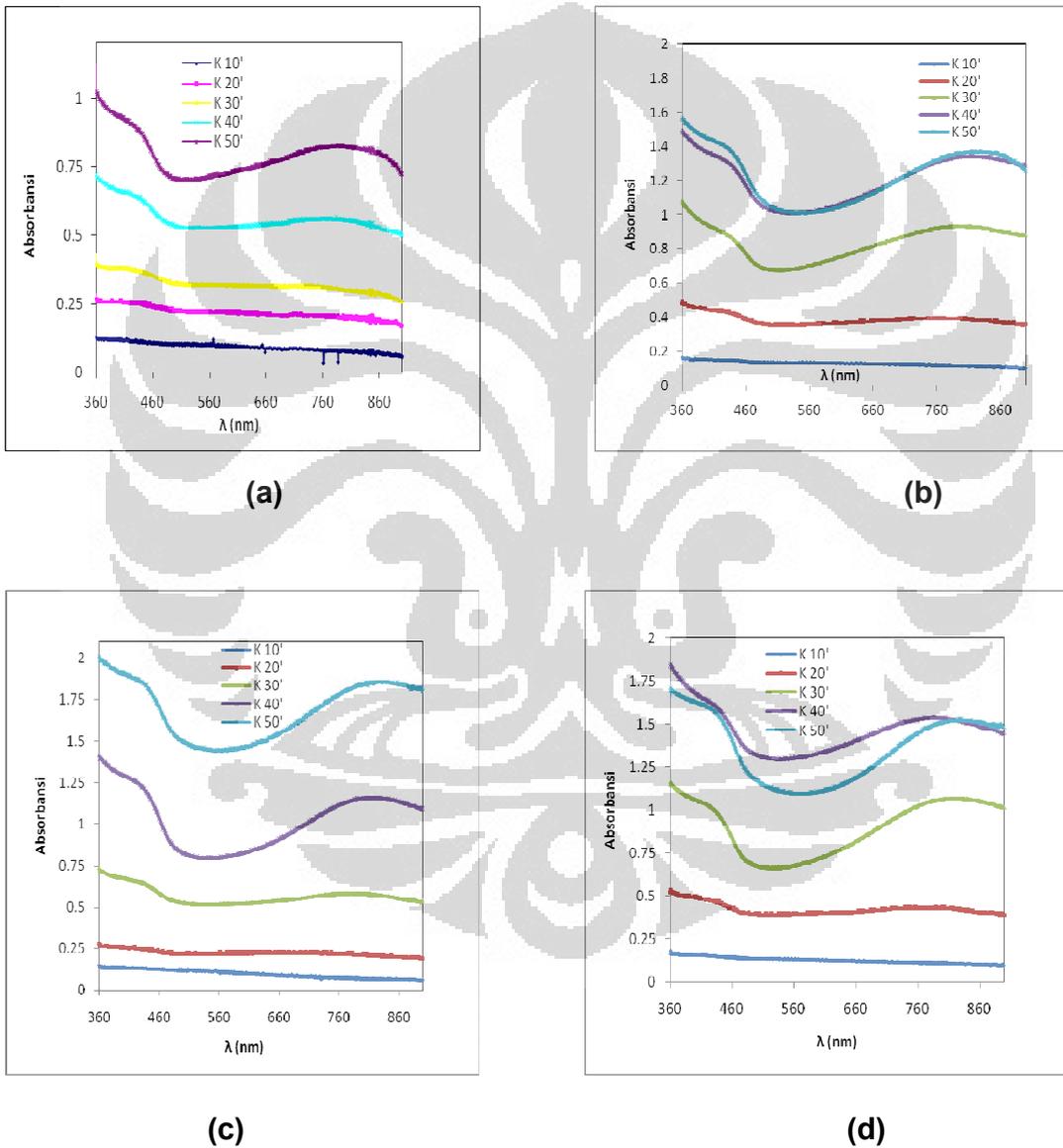
(a)

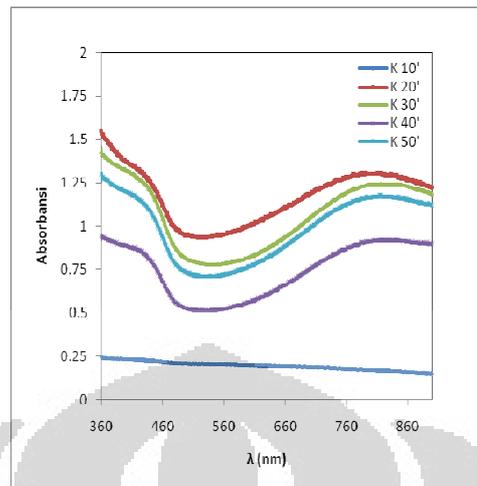


(b)

Gambar 4.11 Hubungan perbandingan konsentrasi reaktan dengan Waktu Inisiasi dan Waktu Polimerisasi PANI-Sitrat (a) dan PANI-Tartrat (b)

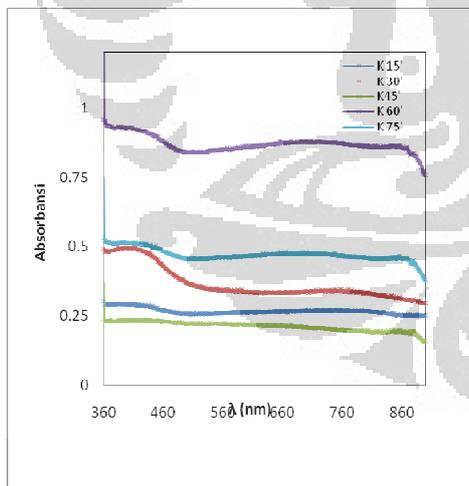
Lampiran 6

Absorbansi per waktu pencelupan film (substrat kaca) pada berbagai konsentrasi reaktan

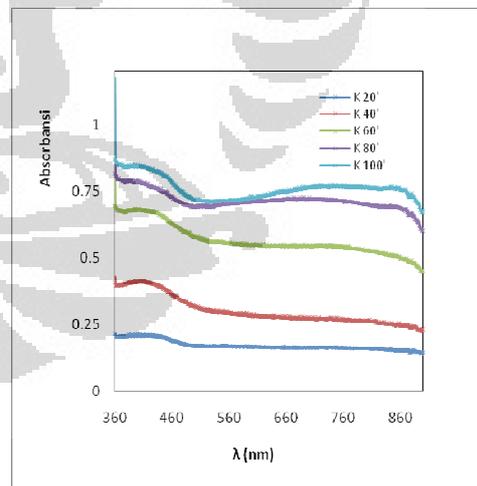


(e)

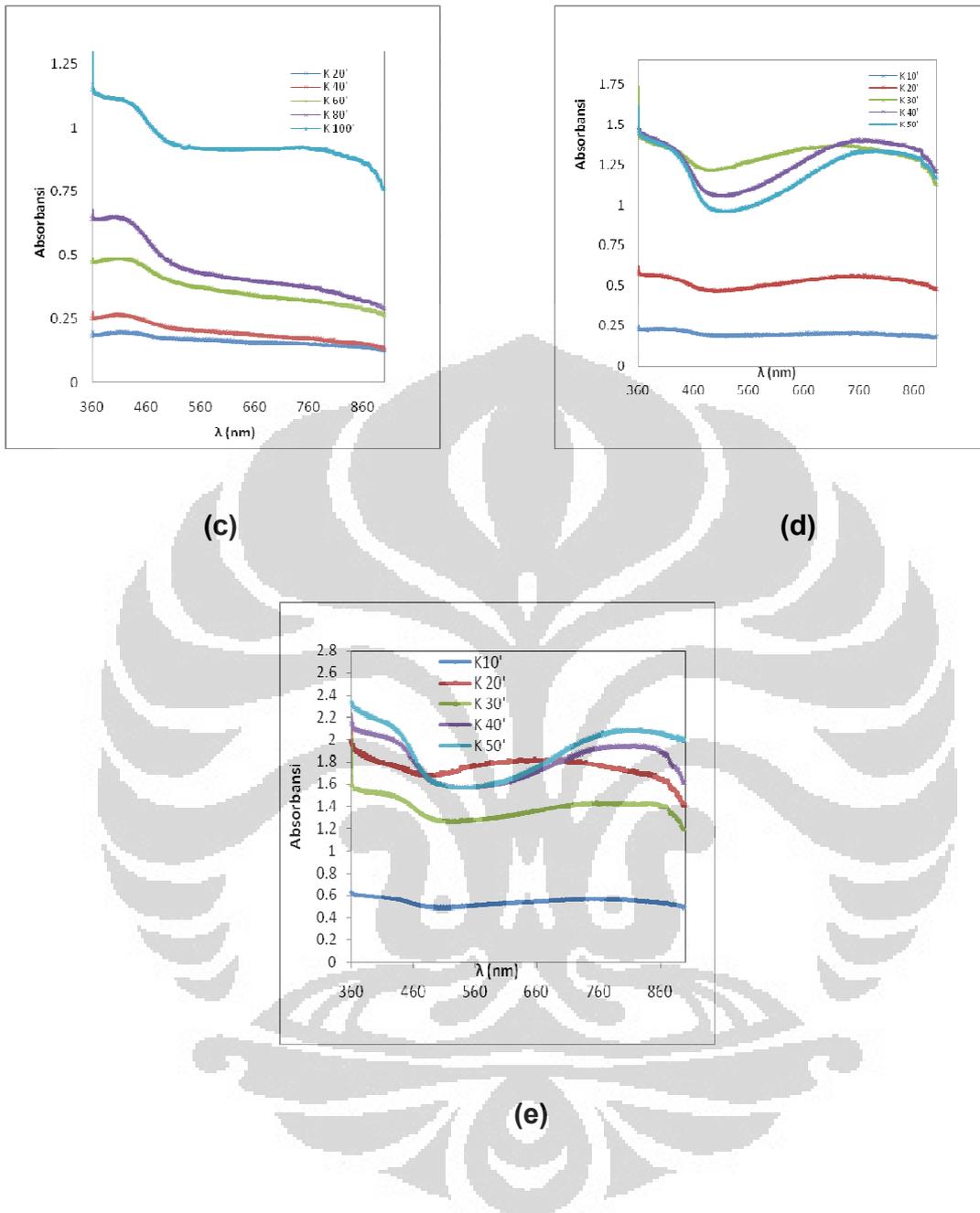
Gambar 4.12 Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada [APS]/[anilinium-sitrat] 1x (a), 1,5x (b), 2x (c), 2,5x (d), dan 3x (e) dari konsentrasi standar (rasio [APS]/[anilinium-sitrat] 1,25, substrat Kaca)



(a)



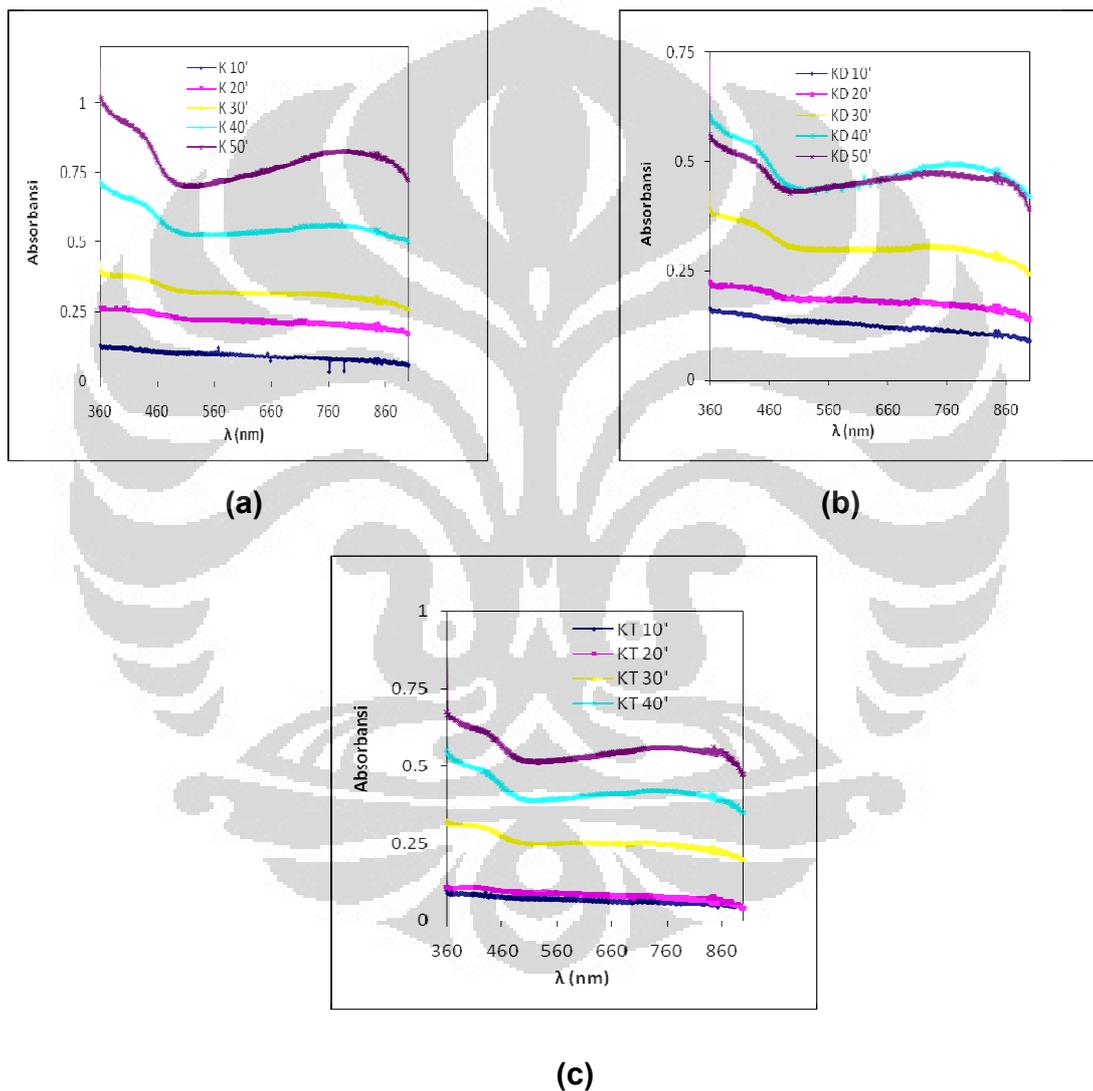
(b)



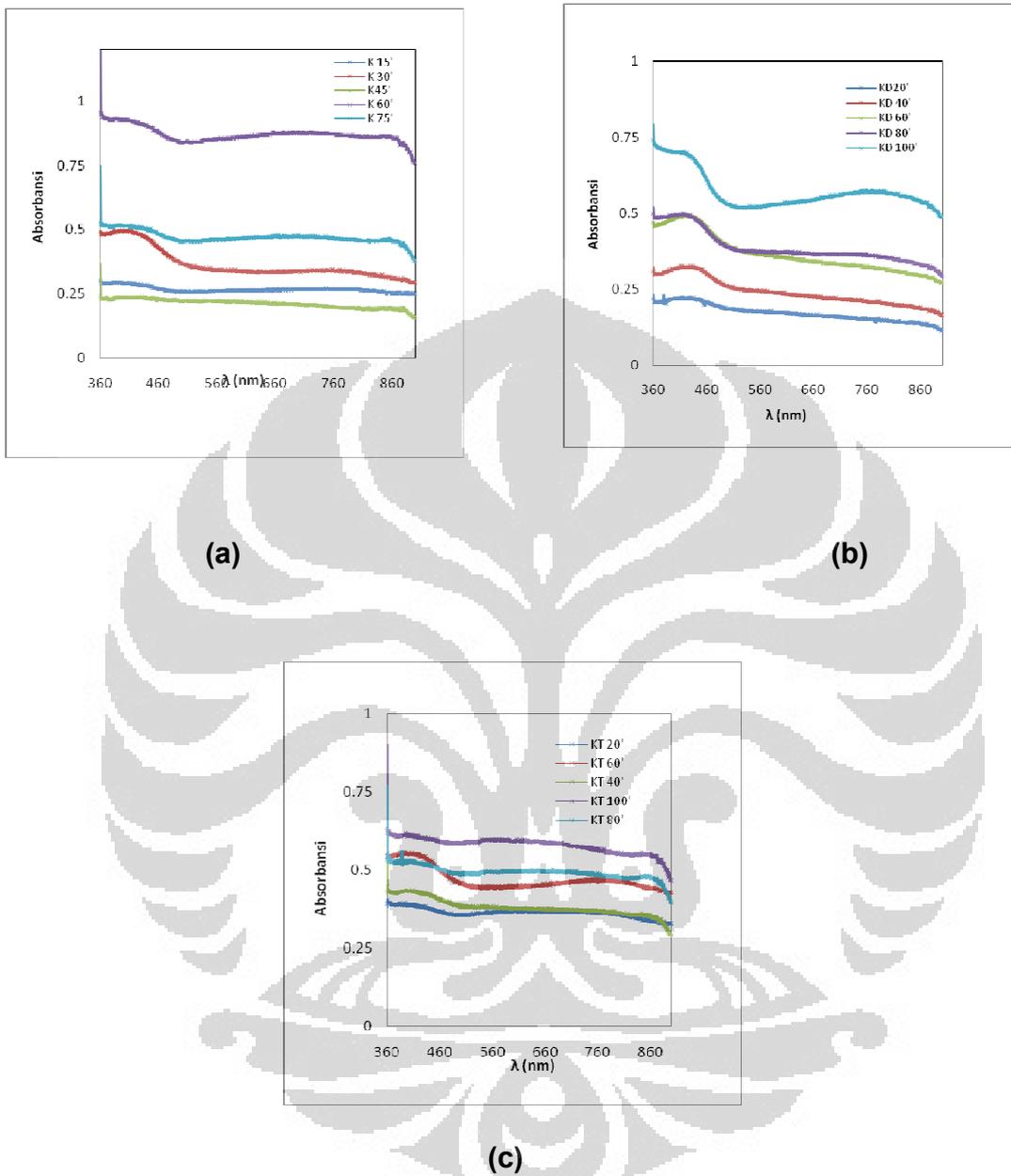
Gambar 4.13 Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada [APS]/[anilinium-tartrat] 1x (a), 1,5x (b), 2x (c), 2,5x (d), dan 3x (e) dari konsentrasi standar (rasio [APS]/[anilinium-tartrat] 1,25, substrat Kaca)

Lampiran 7

**Absorbansi per waktu pencelupan film (substrat kaca, kaca-DMDCS,
dan kaca-TEA) pada suhu ruang**



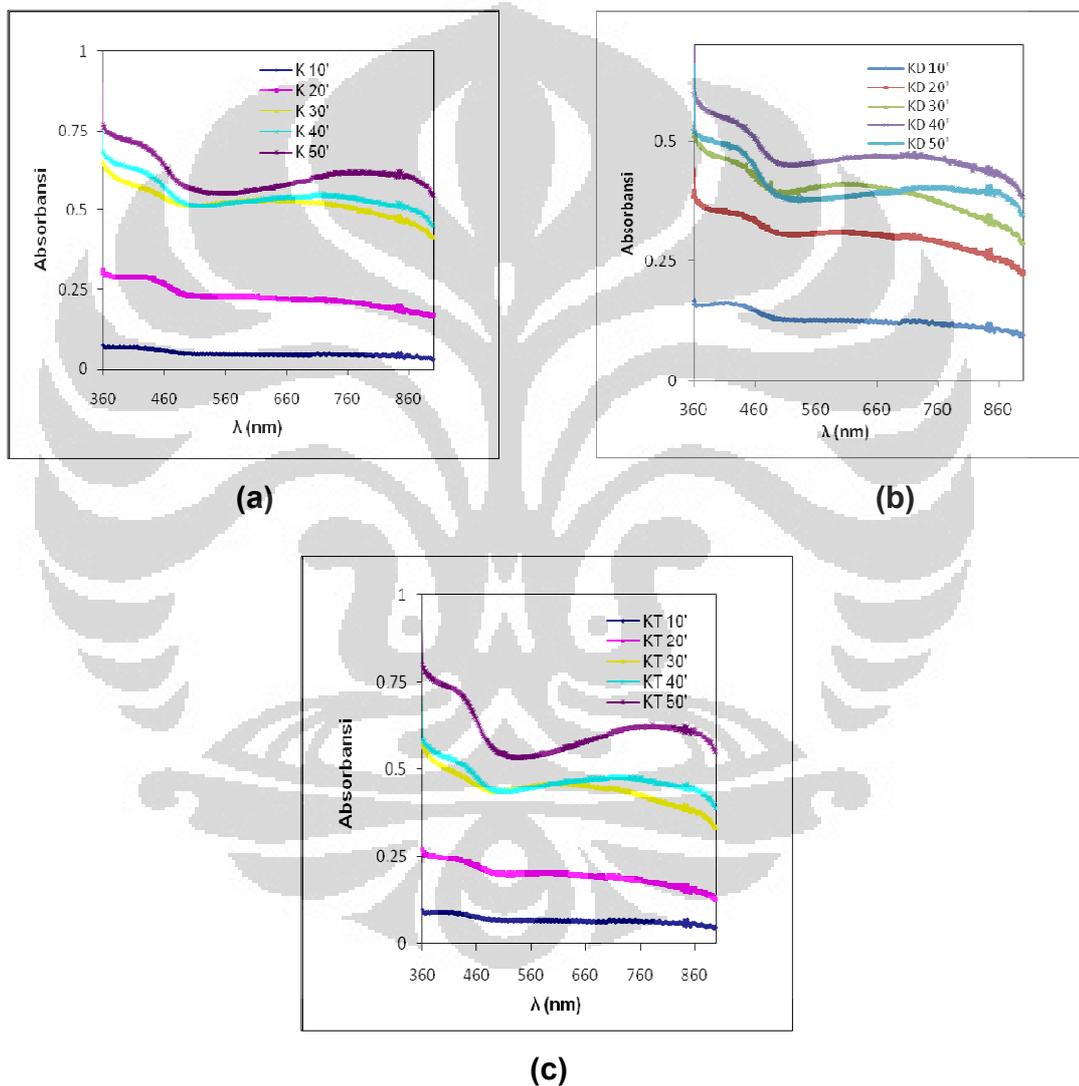
Gambar 4.14 Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada substrat kaca (a), kaca-DMDCS (b), dan kaca-TEA (c) (rasio [APS]/[anilinium-sitrat] 1,25, suhu ruang)



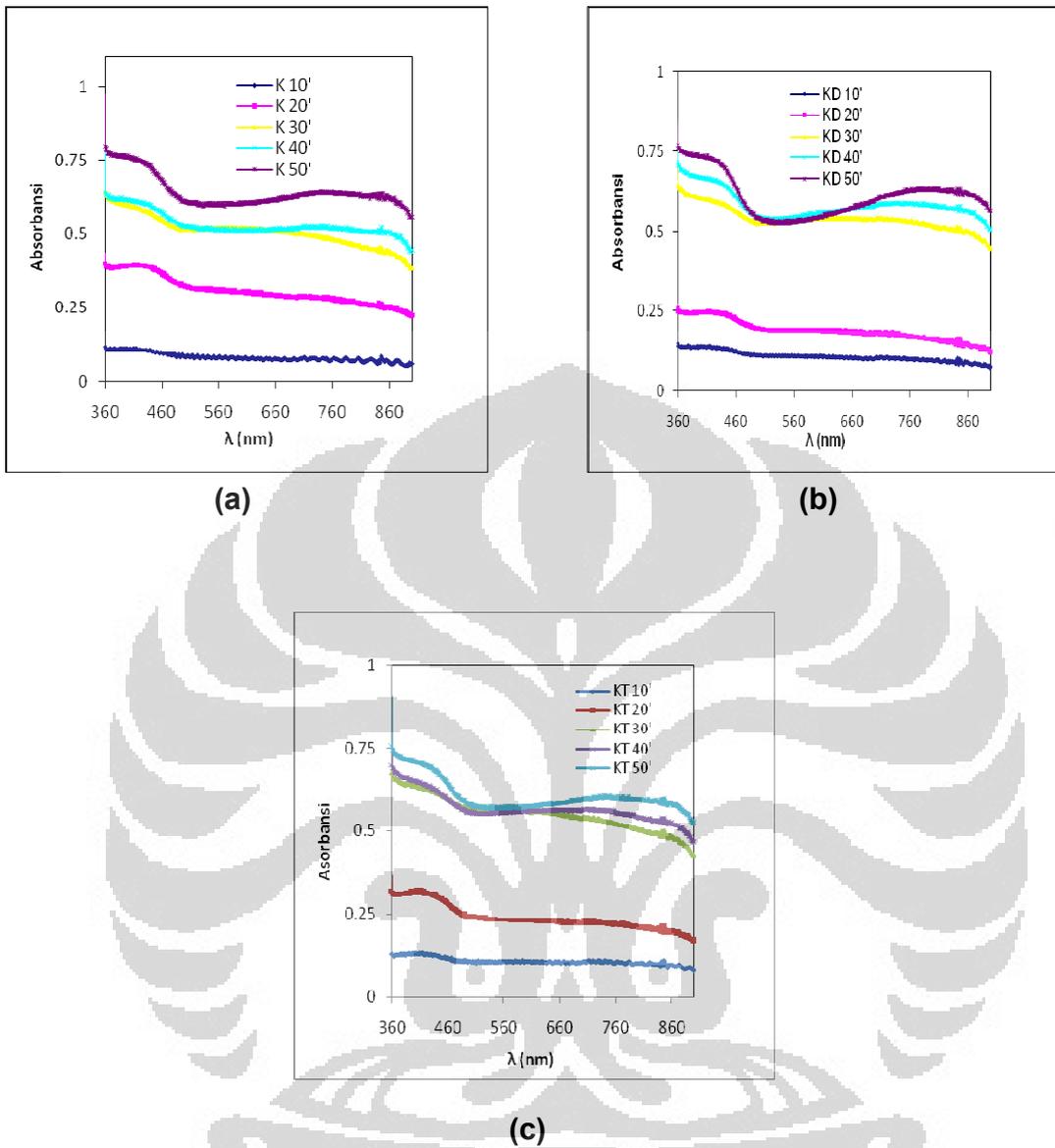
Gambar 4.15 Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada substrat kaca (a), kaca-DMDCS (b), dan kaca-TEA (c) (rasio [APS]/[anilinium-tartrat] 1,25, suhu ruang)

Lampiran 8

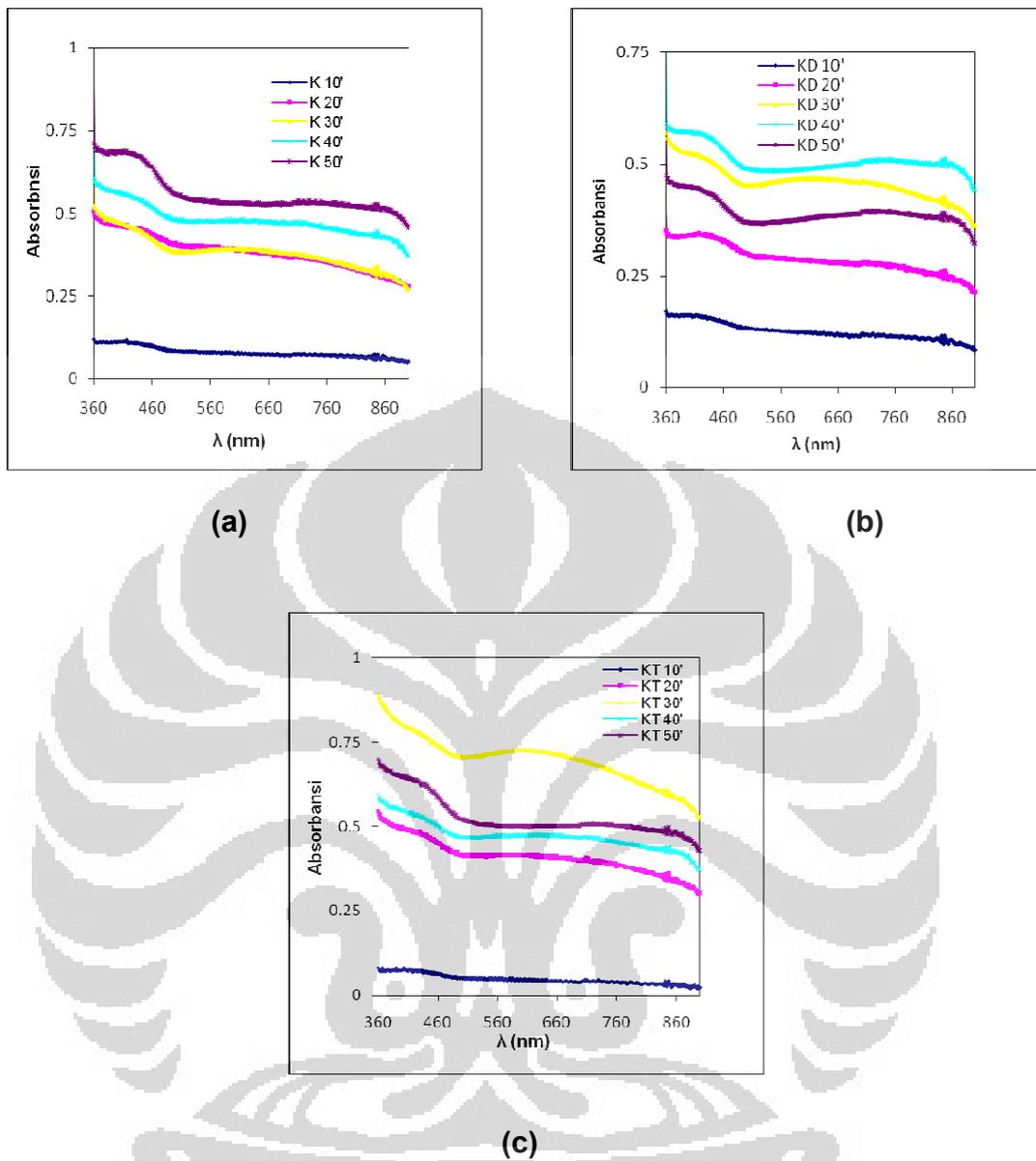
Absorbansi per waktu pencelupan film (substrat kaca, kaca-DMDCS, dan kaca-TEA) pada variasi suhu awal



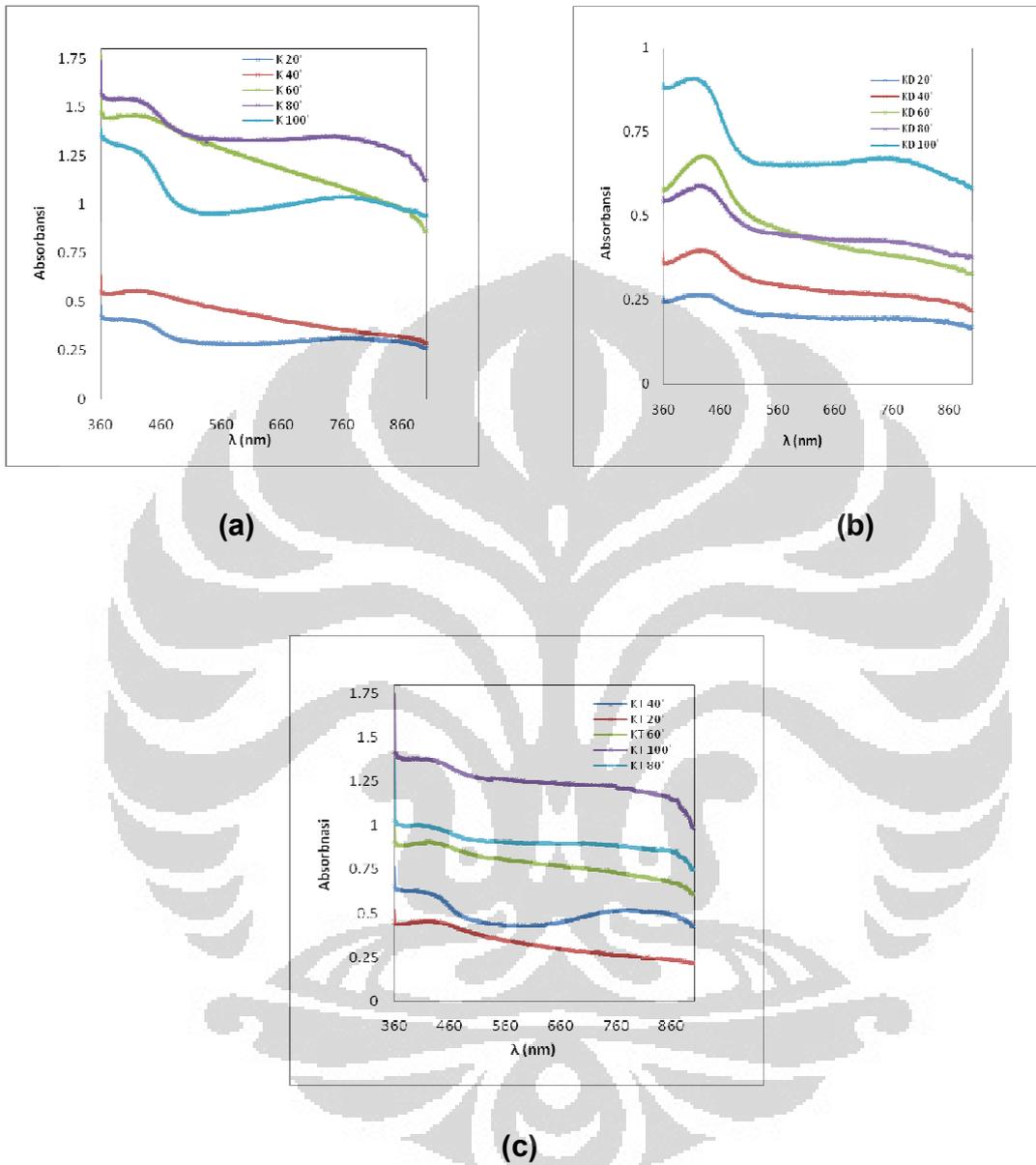
Gambar 4.16 Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada substrat kaca (a), kaca-DMDCS (b), dan kaca-TEA (c) (rasio [APS]/[anilinium-sitrat] 1,25, suhu 39°C)



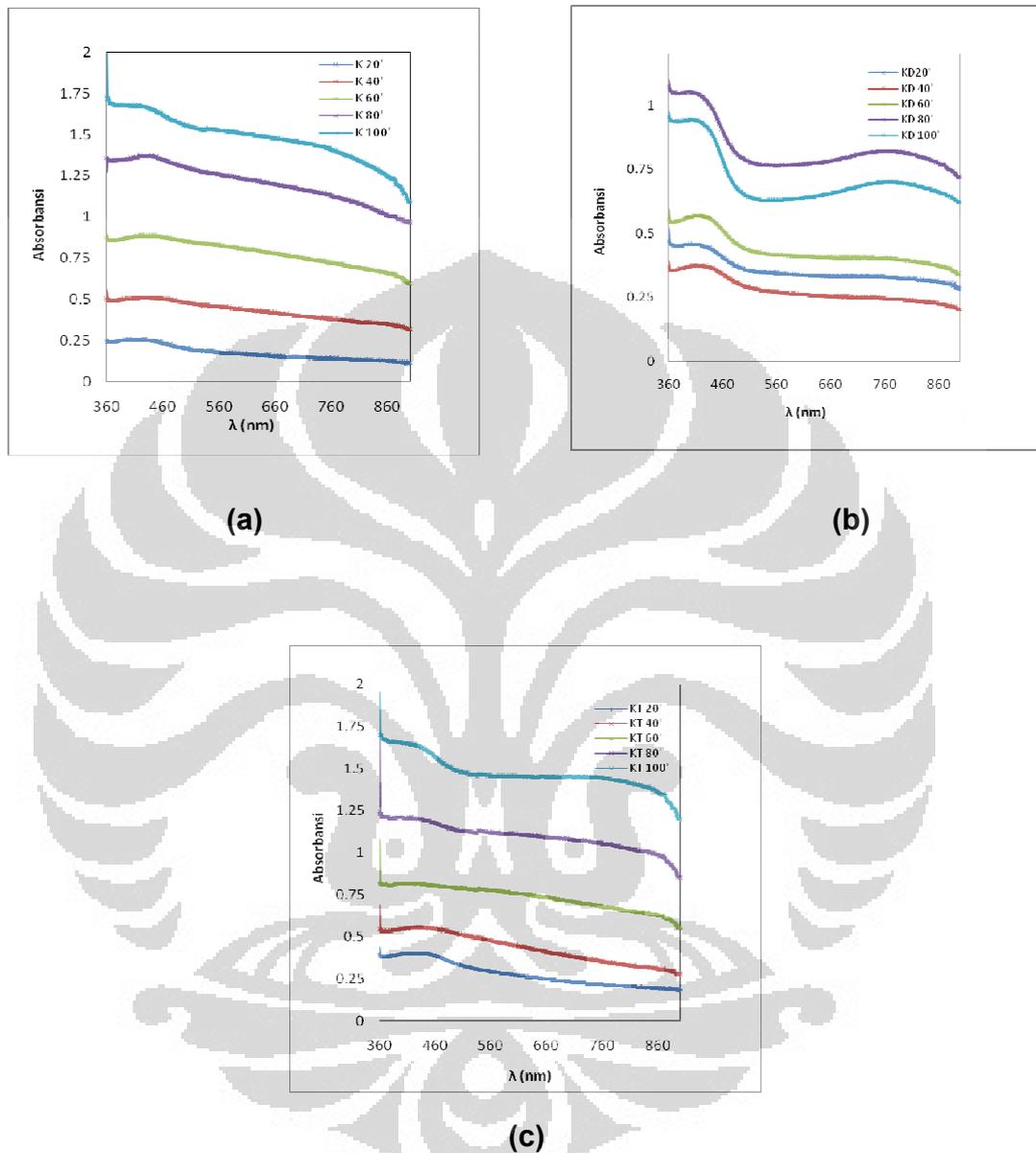
Gambar 4.17 Absorbansi Film PANI- Sitrat per waktu pencelupan film pada substrat kaca (a), kaca-DMDCS (b), dan kaca-TEA (c) (rasio [APS]/[anilinium-sitrat] 1,25, suhu 44°C)



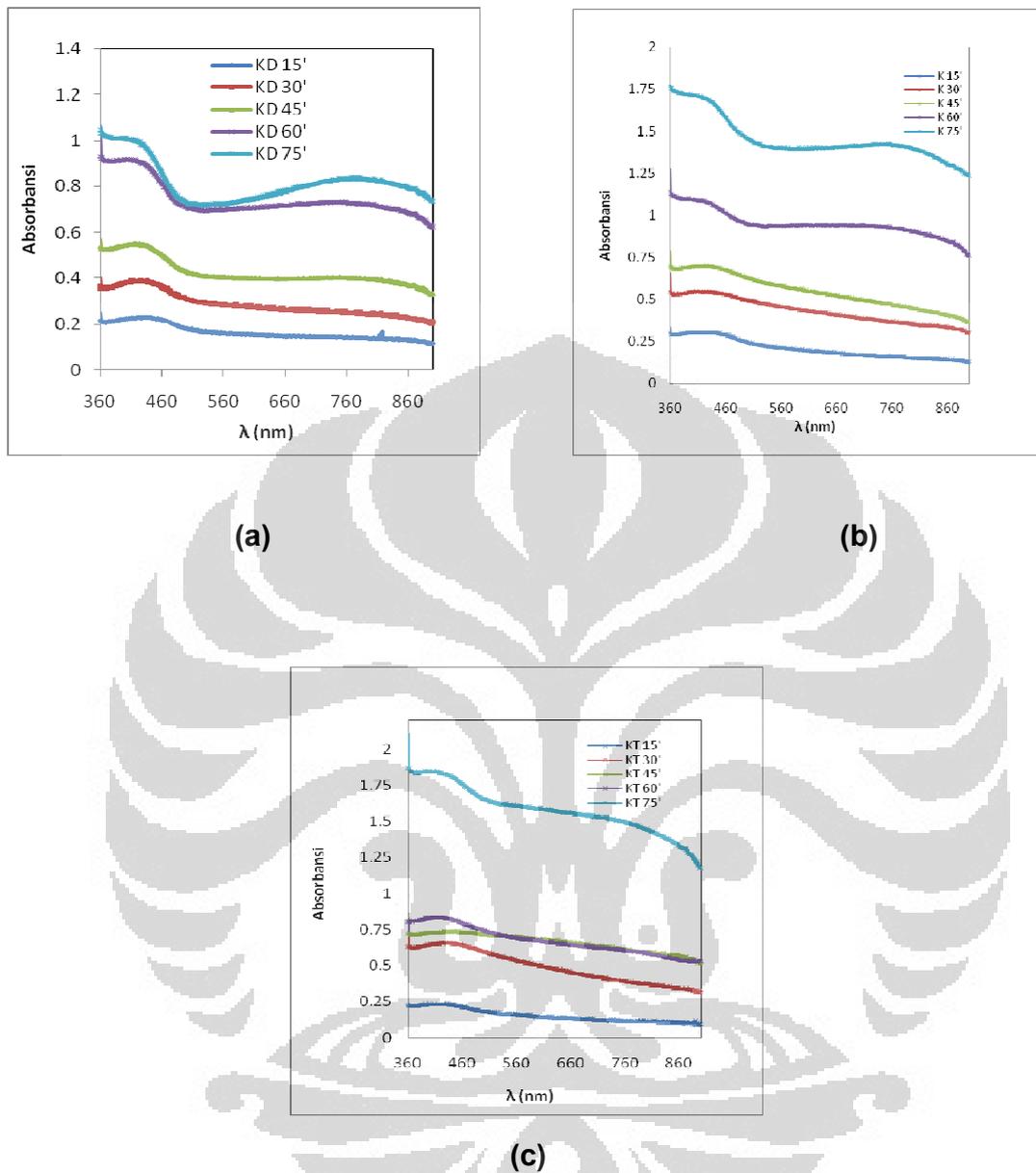
Gambar 4.18 Absorbansi Film PANI- Sitrat per waktu pencelupan film pada substrat kaca (a), kaca-DMDCS (b), dan kaca-TEA (c) (rasio [APS]/[anilinium-sitrat] 1,25, suhu 49°C)



Gambar 4.19 Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada substrat kaca (a), kaca-DMDCS (b), dan kaca-TEA (c) (rasio [APS]/[anilinium-tartrat] 1,25, suhu 39°C)



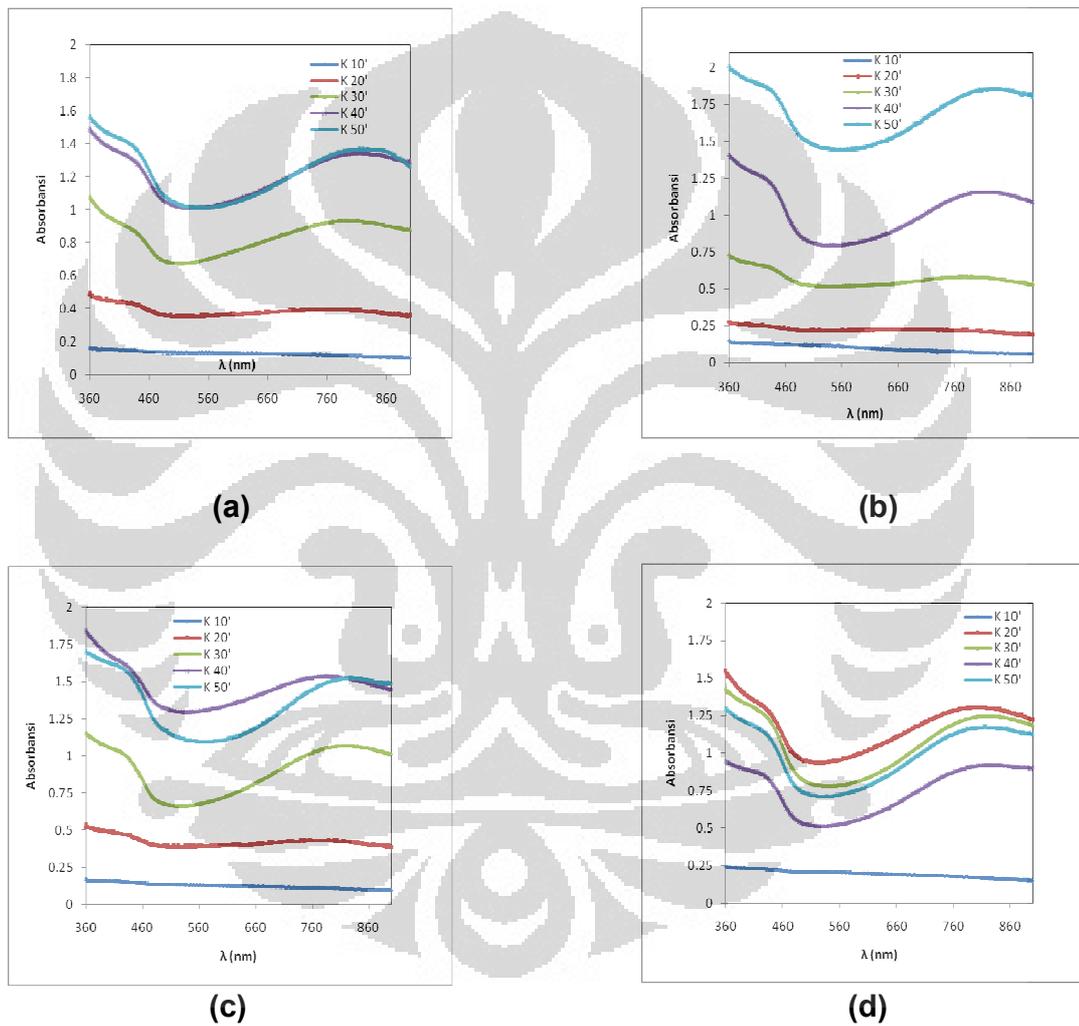
Gambar 4.20 Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada substrat kaca (a), kaca-DMDCS (b), dan kaca-TEA (c) (rasio [APS]/[anilinium-tartrat] 1,25, suhu 44°C)



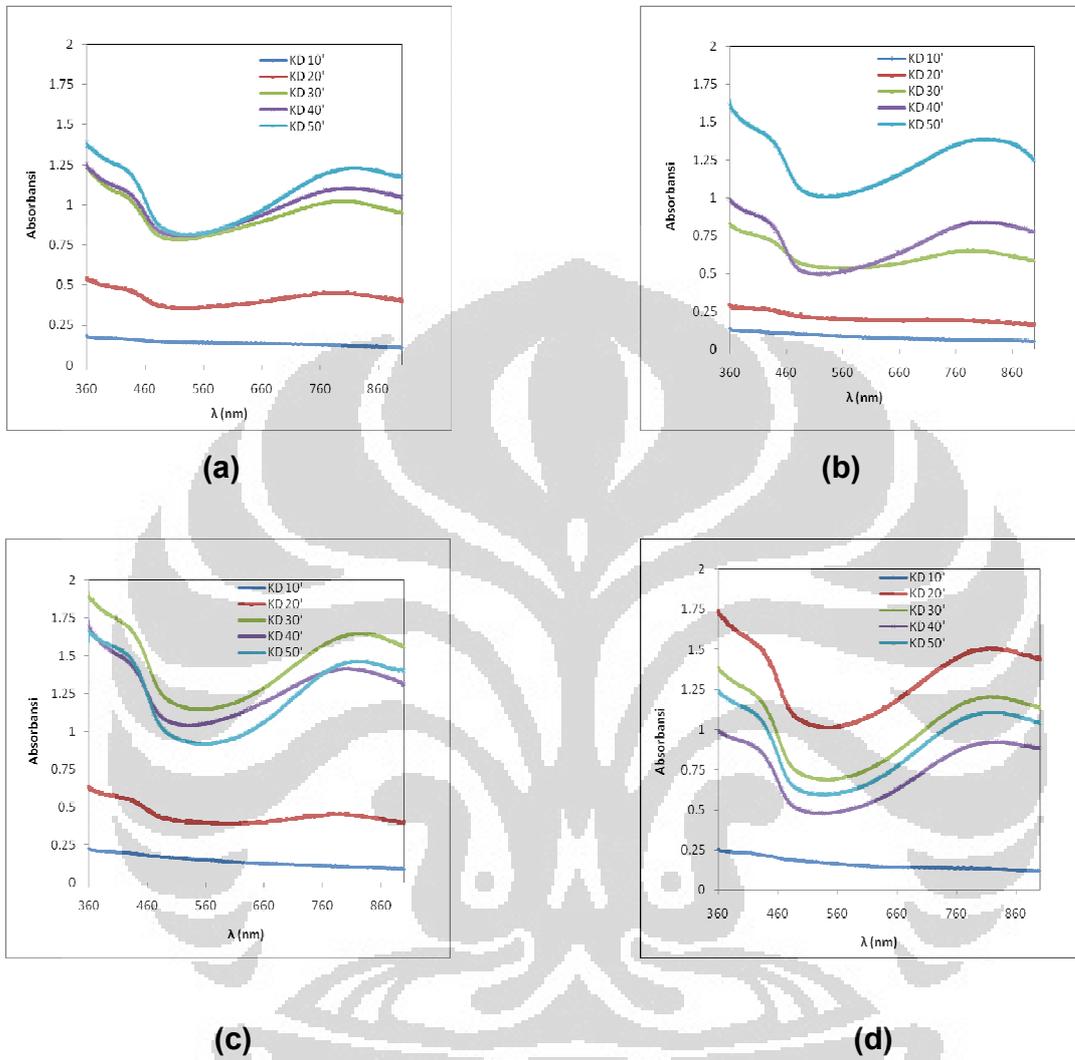
Gambar 4.21 Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada substrat kaca (a), kaca-DMDCS (b), dan kaca-TEA (c) (rasio [APS]/[anilinium-tartrat] 1,25, suhu 49°C)

Lampiran 9

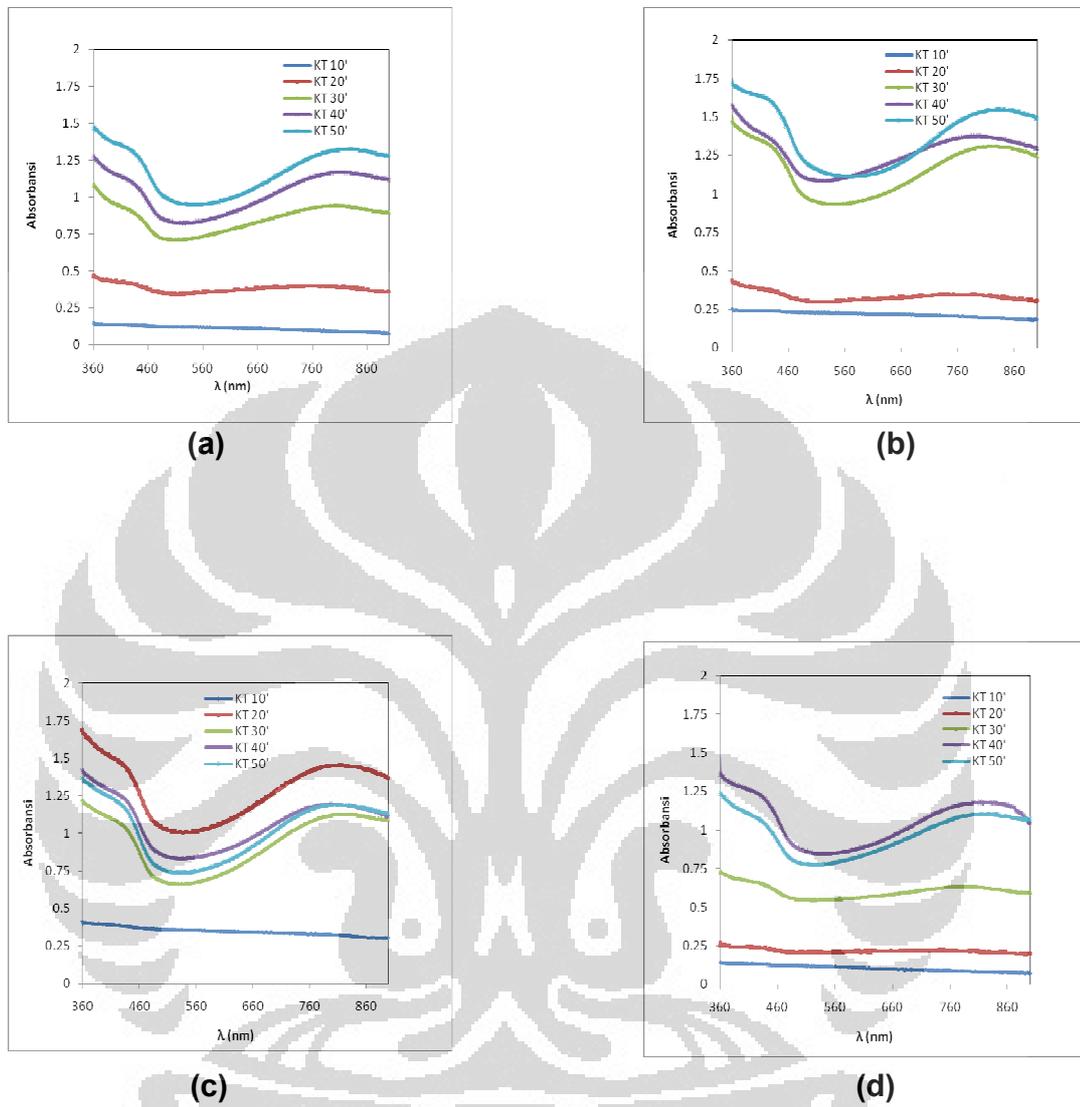
Absorbansi per waktu pencelupan film (konsentrasi 1,5x, 2x, 2,5x, dan 3x) pada substrat kaca, kaca-DMDCS, dan kaca-TEA



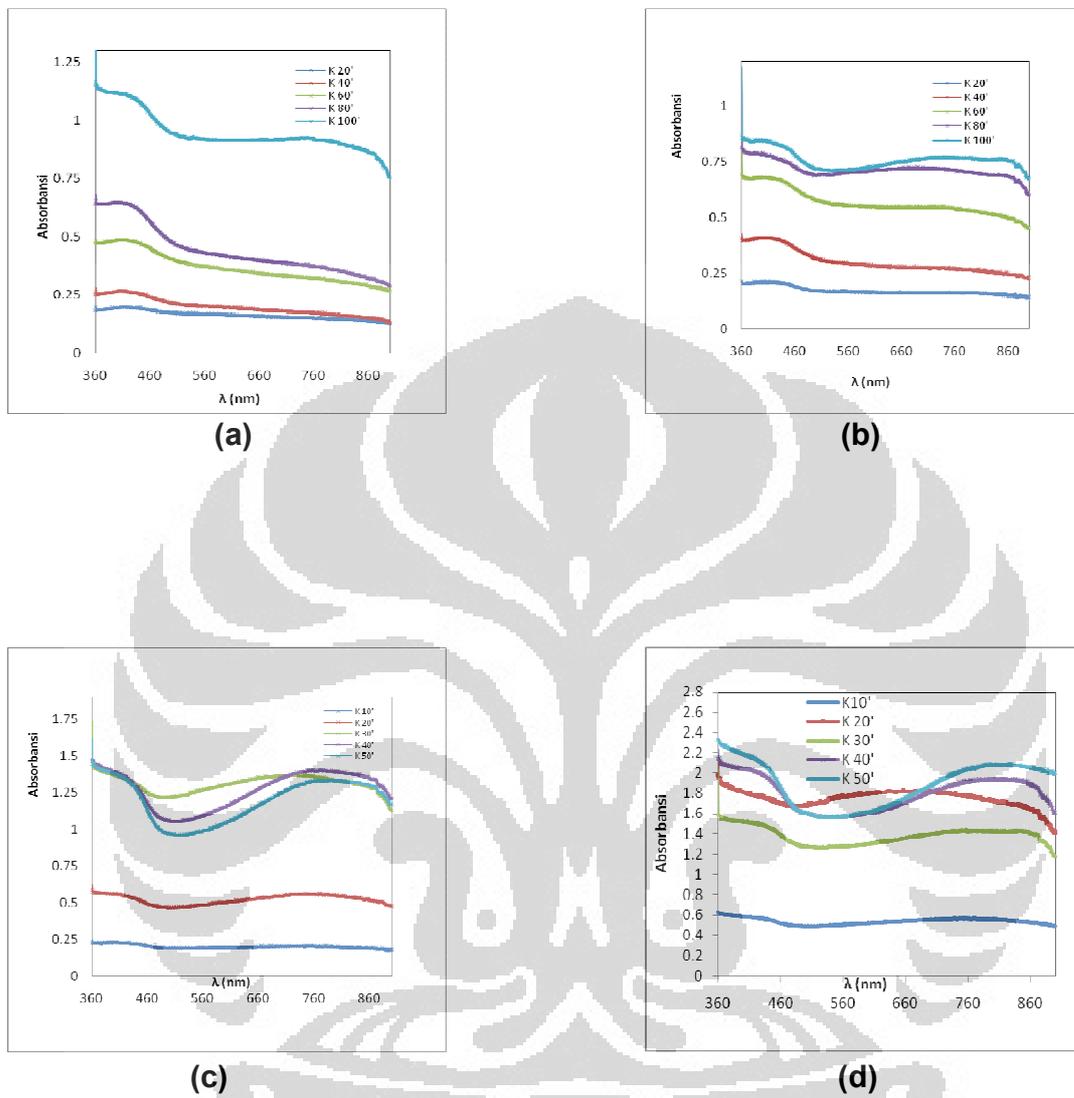
Gambar 4.22 Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada [APS]/[anilinium-sitrat] 1,5x (a), 2x (b), 2,5x (c), dan 3x (d) dari konsentrasi standar (substrat kaca, suhu ruang)



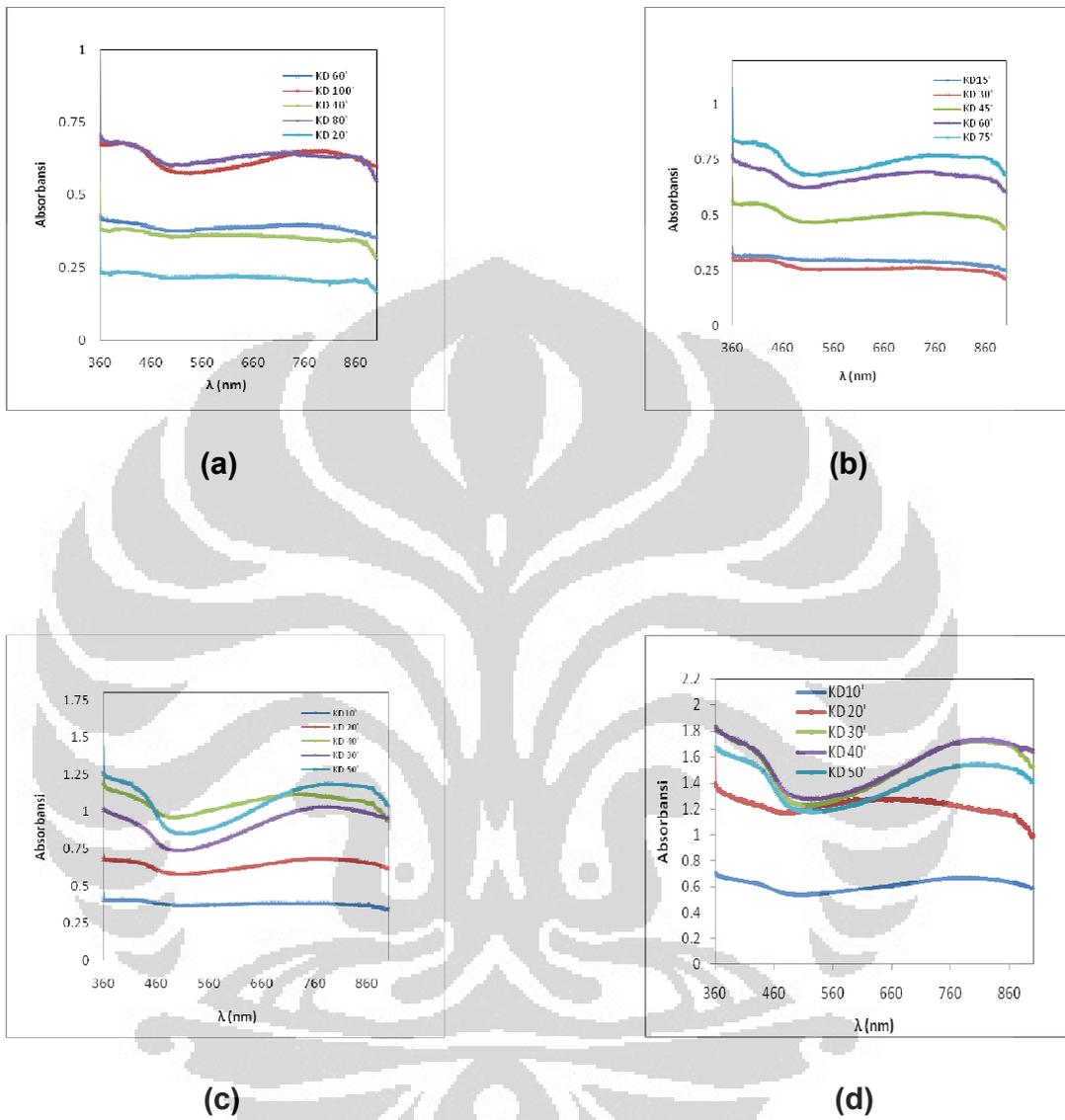
Gambar 4.23 Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada $[APS]/[anilinium-sitrat]$ 1,5x (a), 2x (b), 2,5x (c), dan 3x (d) dari konsentrasi standar (substrat kaca-DMDCS, suhu ruang)



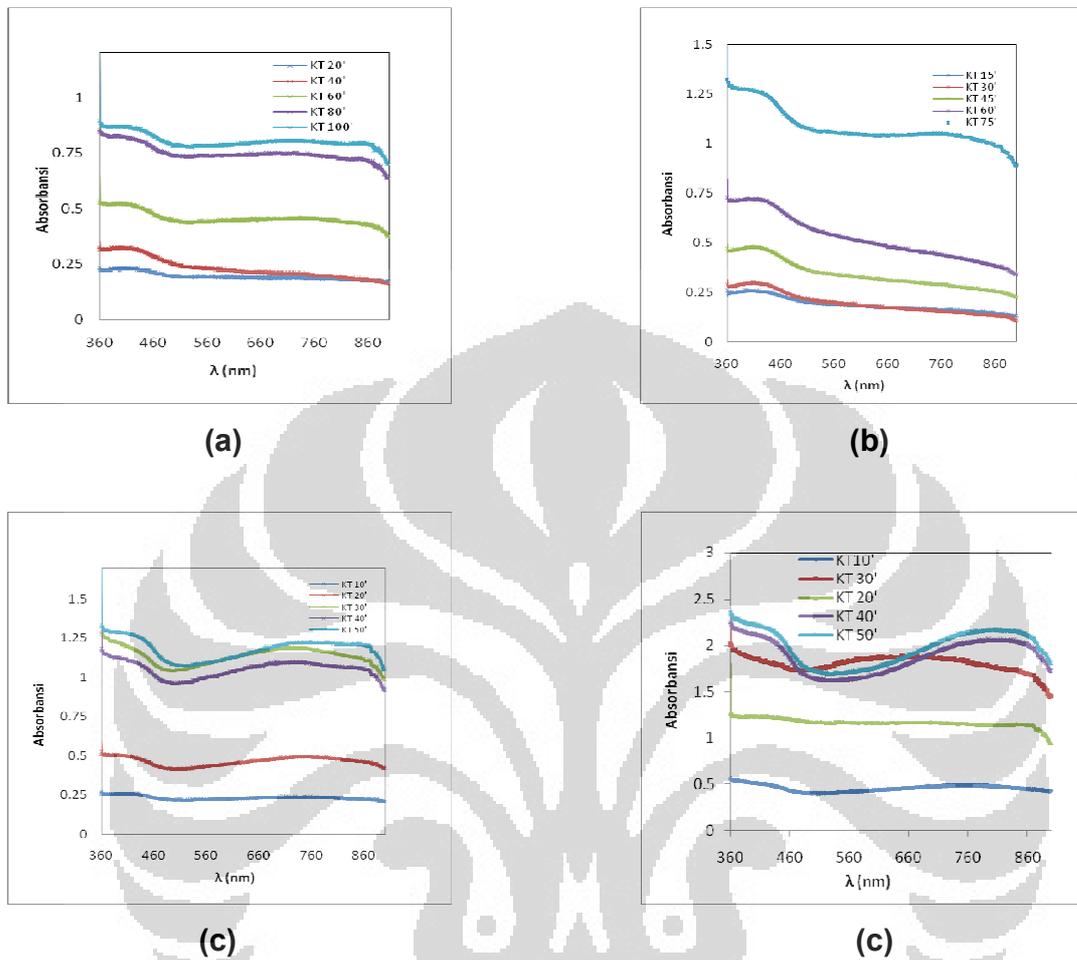
Gambar 4.24 Absorbansi Film PANI-Sitrat per waktu pencelupan film pada [APS]/[anilinium-sitrat] 1,5x (a), 2x (b), 2,5x (c), dan 3x (d) dari konsentrasi standar (substrat kaca-TEA, suhu ruang)



Gambar 4.25 Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada [APS]/[anilinium-tartrat] 1,5x (a), 2x (b), 2,5x (c), dan 3x (d) dari konsentrasi standar (substrat kaca, suhu ruang)



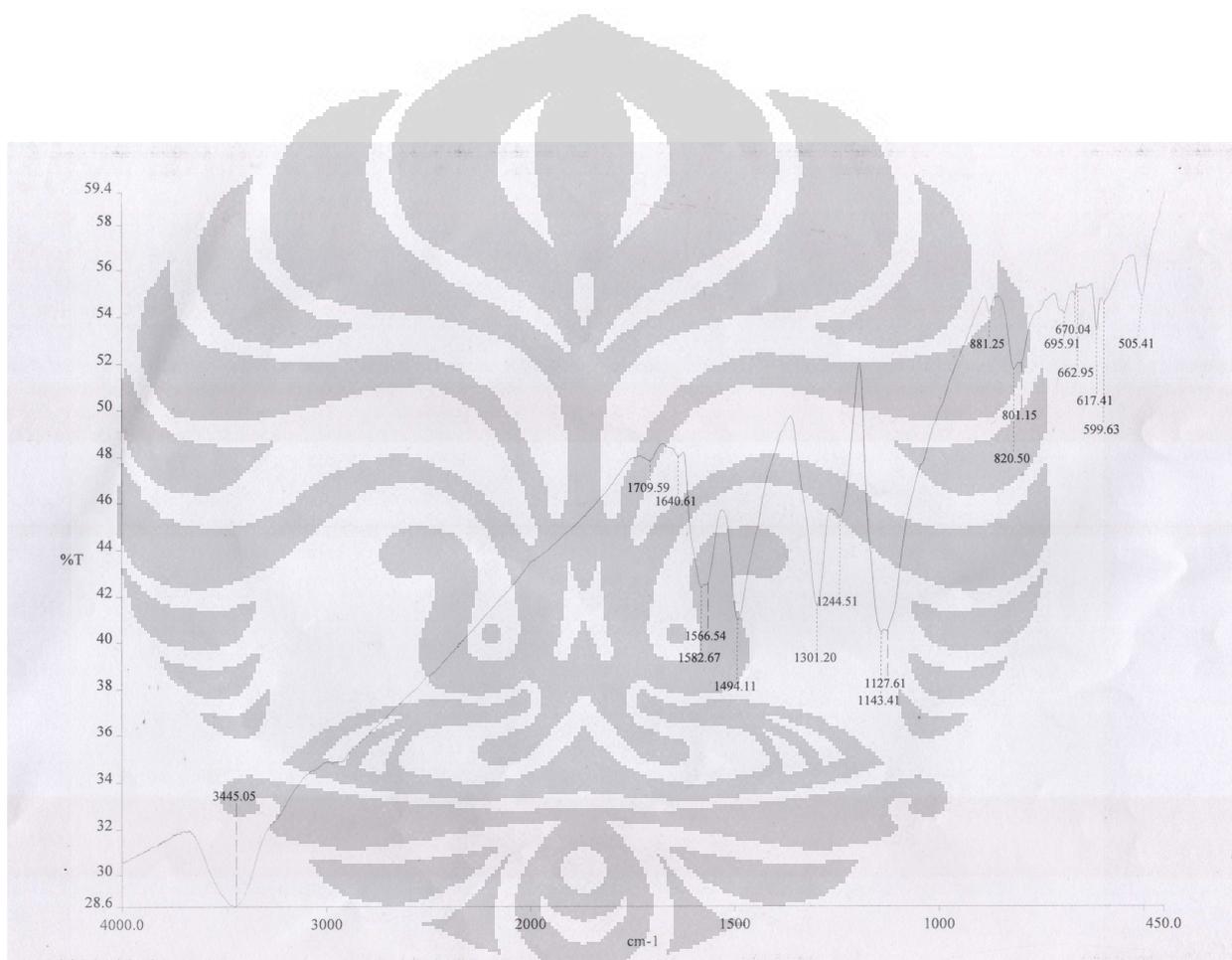
Gambar 4.26 Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada [APS]/[anilinium-tartrat] 1,5x (a), 2x (b), 2,5x (c), dan 3x (d) dari konsentrasi standar (substrat kaca-DMDCS, suhu ruang)



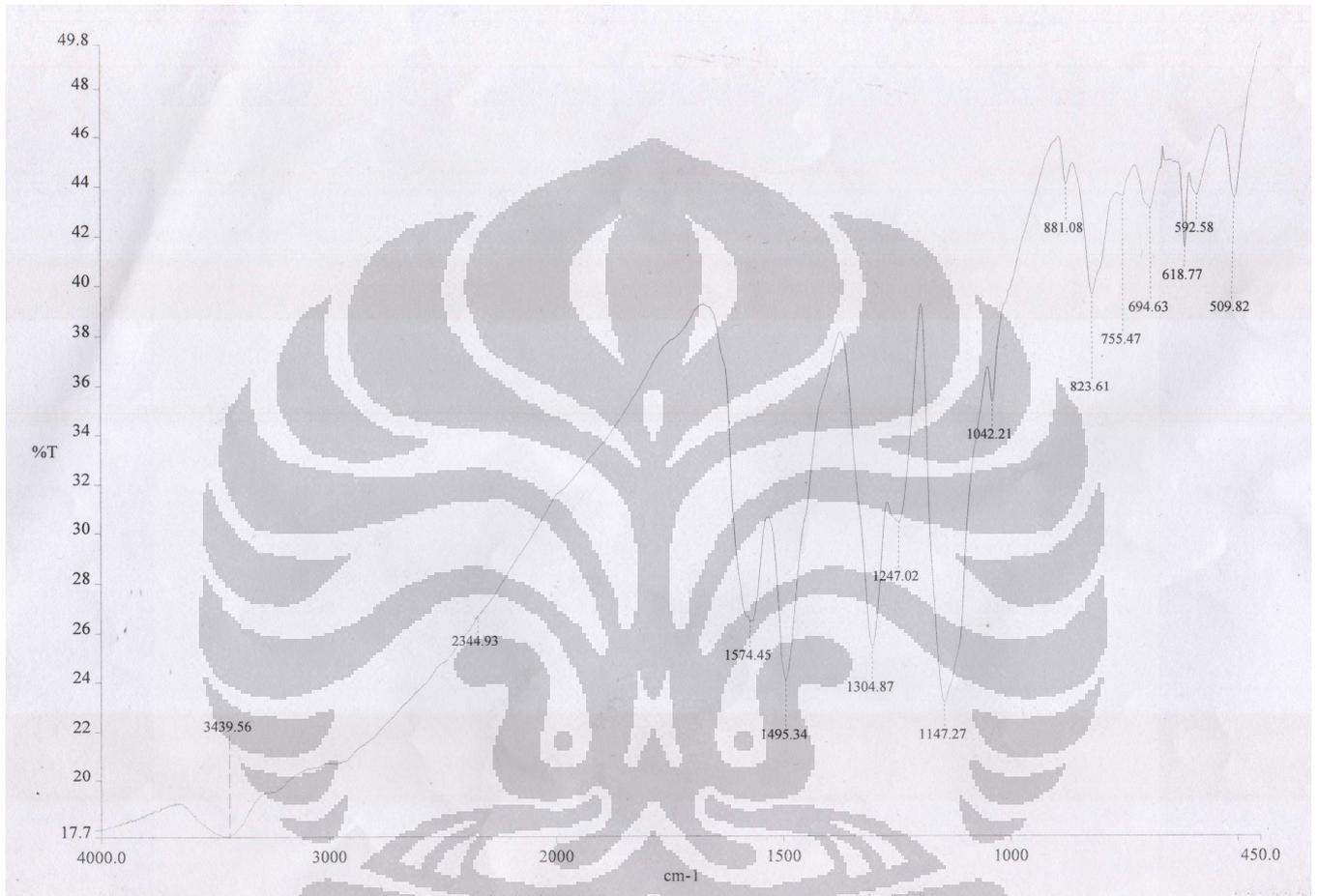
Gambar 4.27 Absorbansi Film PANI-Tartrat per waktu pencelupan film pada [APS]/[anilinium-tartrat] 1,5x (a), 2x (b), 2,5x (c), dan 3x (d) dari konsentrasi standar (substrat kaca-TEA, suhu ruang)

Lampiran 10

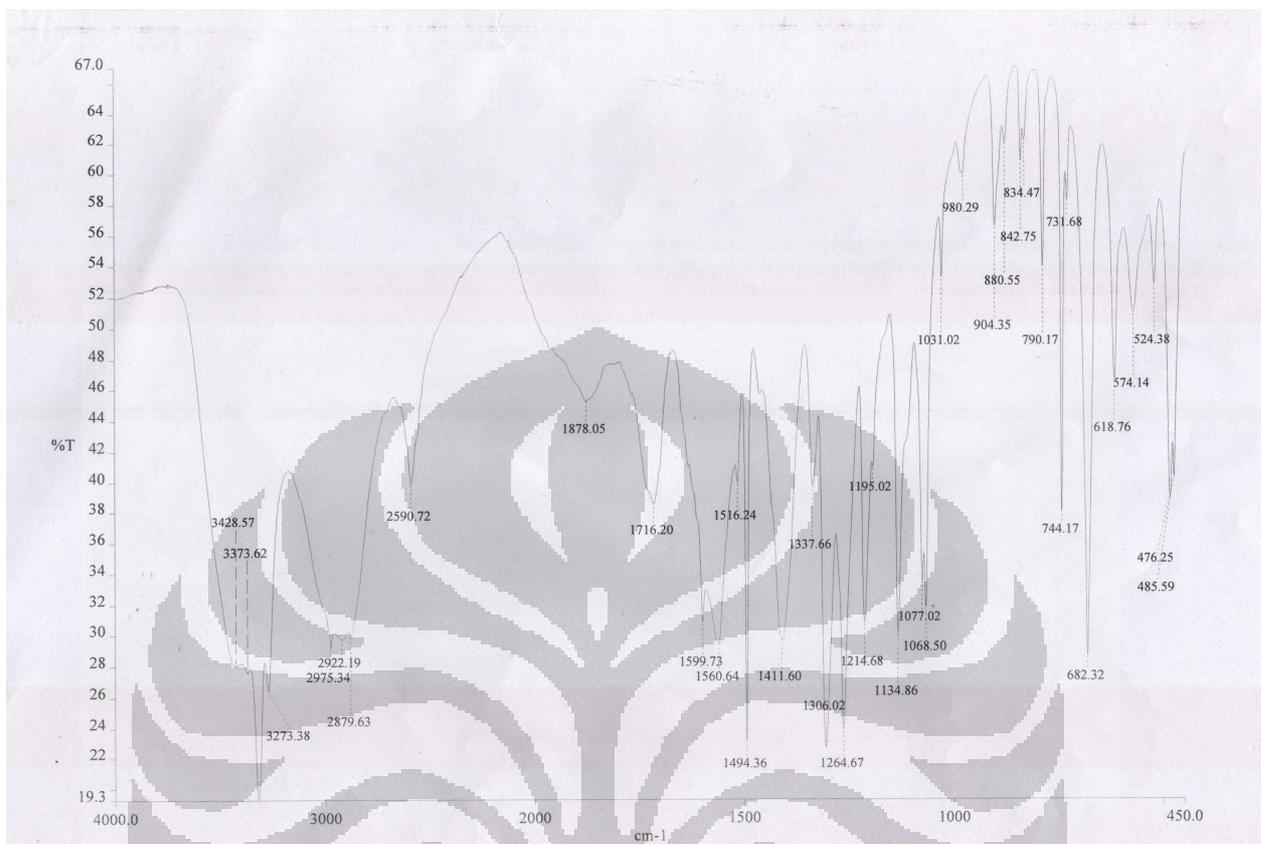
Karakterisasi IR terhadap PANI-Sitrat, PANI-Tartrat dan garam anilinium-tartrat



(a)



(b)

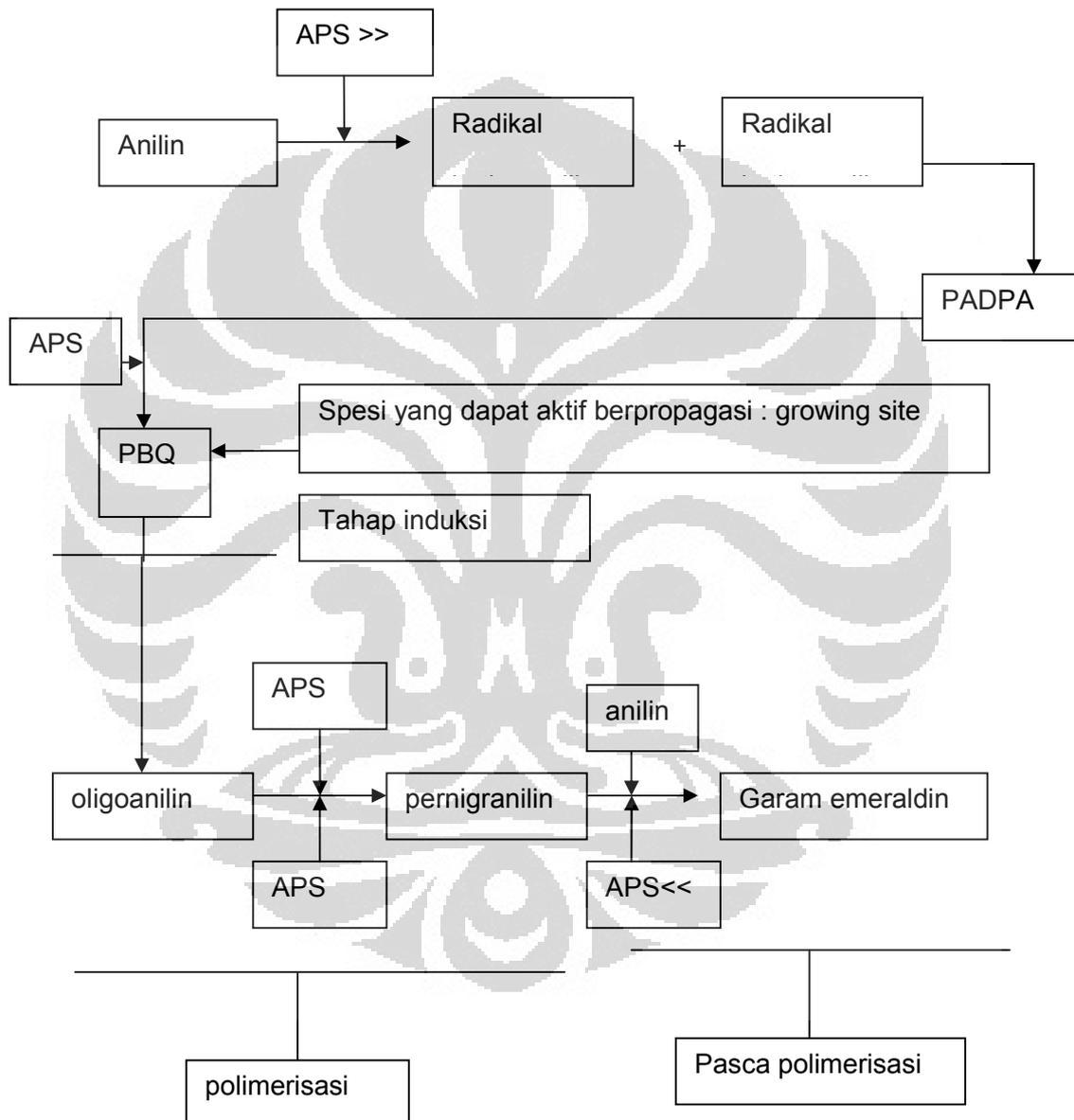


(c)

Gambar 4.28 Karakterisasi IR terhadap PANI-Sitrat (a), PANI-Tartrat (b) dan garam anilinium-tartrat (c)

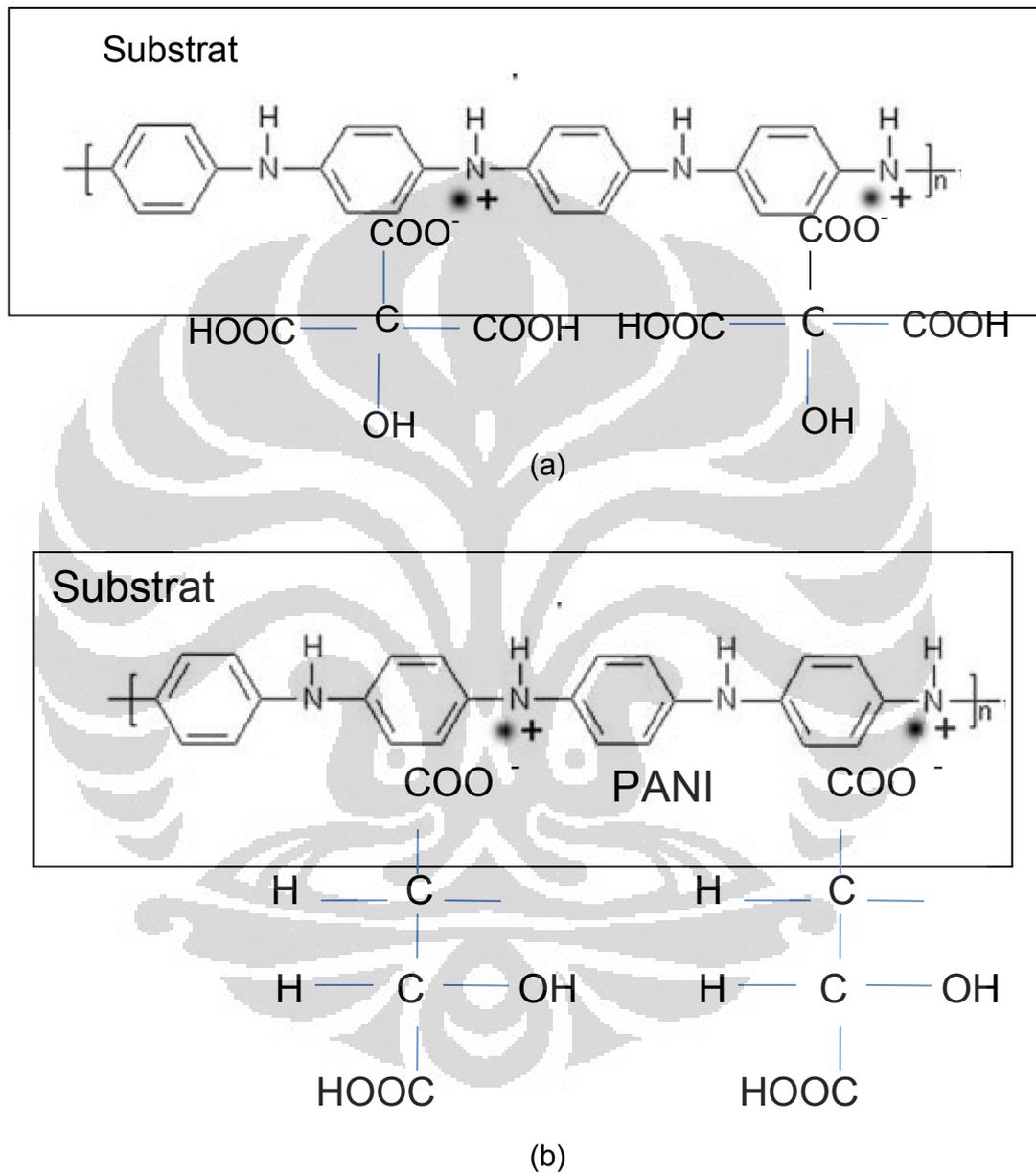
Lampiran 11

Skema Reaksi Polimerisasi Menurut N. Gospodinova dan L. Terlemeyzan dan IUPAC



Lampiran 12

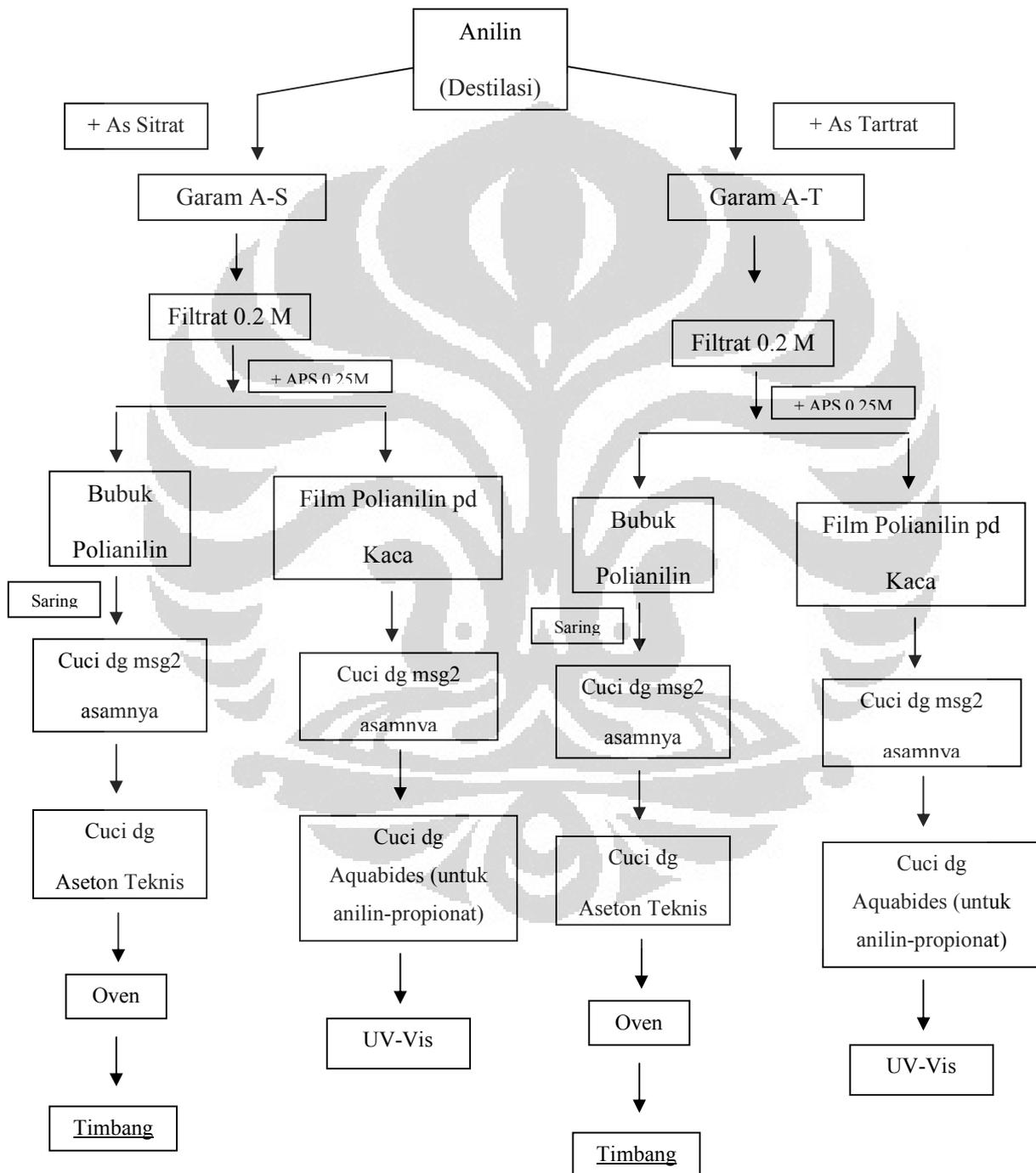
Penempelan PANI-Sitrat dan PANI-Tartrat pada Substrat



Gambar 4.29 Penempelan PANI-Sitrat (a) dan PANI-Tartrat (b) pada permukaan substrat

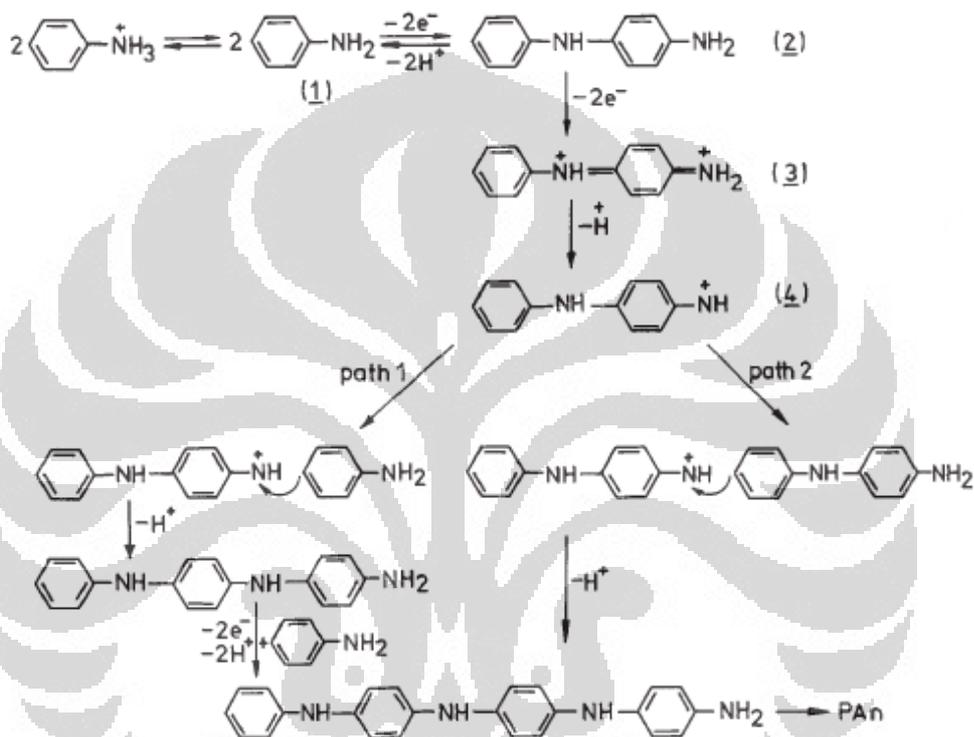
Lampiran 13

Skema Kerja



Lampiran 14

Mekanisme Polimerisasi Oksidatif Anilin



Gambar 4.30 Mekanisme Polimerisasi anilin dimana (1) adalah anilin, (2) adalah PADPA, (3) adalah PBQ