View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
brought to you by CORE
provided by Sebelas Maret Institutional Repository

Biofarmasi 2 (2): 53-57, Agustus 2004, ISSN: 1693-2242
© 2004 Jurusan Biologi FMIPA UNS Surakarta

Sintesis Kopoli(Eugenol-DVB) Sulfonat dari Eugenol Komponen Utama Minyak Cengkeh (*Syzygium aromaticum*)

Synthesis of co-poly(eugenol sulfonate)-DVB from eugenol as a major component of Syzygium aromaticum *oils*

DESI SUCI HANDAYANI♥, TRIANA KUSUMANINGSIH, MARIA YULI
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta 57126.
♥ Korespondensi: Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta 57126. Tel. & Fax.: +62-271-663375. e-mail: d_suci@mipa.uns.ac.id

Diterima: 17 Mei 2004. Disetujui: 28 Juli 2004.

Abstract. Cationic co-polymerization between eugenol and divinilbenzene (DVB) (2%, 4%, 6%, 8%, 10% and 12%) with $BF_3O(C_2H_5)_2$ as a catalyst at room temperature without media under nitrogen atmosphere has been investigated. Co-poly (eugenol sulfonate)-DVB has been synthesized by sulfonation of co-poly(eugenol-DVB). In the sulfonation, concentrated sulfuric acid was used as the reagent and Ag_2SO_4 as a catalyst. Structure and characterization of co-poly (eugenol-DVB) and Co-poly(eugenol sulfonate)-DVB were analyzed by Infra Red (IR), Defferential Thermal Analysis) DTA and UV-Vis. Measurement of the number-average molecular weight (Mn) of copolymer were used Ostwald capillary viscometer. The yields of co-polymerization of eugenol-DVB were solid matter and the highest result was found on a copolymer of 10% of DVB. Its melting point was 69.33°C. The increasing of mole of DVB increase the number-average molecular weight (Mn) of co-poly (eugenol sulfonate)-DVB. A copolymer of 12% of DVB gave the highest molecular weight, Mn = 2984 g/mole. Synthesized of co-poly (eugenol sulfonate)-DVB were solid matter too and the highest result was found on a copolymer of 12% of DVB. Its melting point was 95.5°C.

Keywords: Co-polymerization, Sulfonation, Co-poly(eugenol sulfonate)-DVB

PENDAHULUAN

Polimer dari tahun ke tahun terus diteliti, dikembangkan dan penggunaannya semakin diperluas. Perkembangan industri polimer yang cukup pesat memberikan sejumlah terobosan baru untuk menciptakan berbagai sistem polimer baru maupun pengembangan sistem polimer yang telah ada. Polimer terus menerus menggantikan material tradisional mulai dari konstruksi bangunan (cat, pipa, dan sebagainya), industri kemasan (botol, film, plastik, nampan, dan sebagainya), industri serat kain (poliester, nylon), hingga ke industri otomotif dan pesawat terbang. Oleh karena itu pembuatan dan penggunaan polimer sintetis memegang peranan penting dalam perekonomian masyarakat industri modern.

Minyak cengkeh merupakan salah satu minyak atsiri yang mempunyai nilai ekonomis cukup tinggi dan dihasilkan dalam jumlah yang cukup besar di Indonesia. Minyak daun cengkeh diperoleh dengan cara distilasi uap dari daun cengkeh, *Syzygium aromaticum* L (*Eugenia caryophyllata* Tumberg, *Caryophyllus aromaticus* L). Menurut Sastrohamidjojo (1981), konstituen minyak daun cengkeh dibagi menjadi 2 kelompok yaitu eugenol (sekitar 80%) dan sisanya berupa senyawa fenolat (kariofilena). Eugenol mempunyai beberapa gugus fungsional (gugus alil, metoksi, dan hidroksi) sehingga dapat diubah menjadi senyawa lain yang lebih bermanfaat.

Polielektrolit dari polimer eugenol dan turunannya semakin luas digunakan. Aplikasi dari polielektrolit antara lain sebagai katalis, membran dan resin penukar ion. Andrea dan Pinnell (1989) memanfaatkan polistirena yang disulfonasi sebagai resin penukar ion. Van der Maarel (1996) mempelajari penggunaan hasil poli(stirena sulfonat) yang disambungsilangkan dengan divinil benzena (DVB) sebagai resin penukar ion. Setyowati (1999) memanfaatkan polimer eugenol yang disambungsilangkan dengan DVB sebagai resin penukar kation.

Polimer eugenol dapat digunakan sebagai resin penukar ion. Penggunaan polimer eugenol sebagai resin penukar ion kurang efektif, karena hanya mempunyai satu pusat reaksi (gugus –OH) yang bersifat lemah. Hal ini dapat diatasi dengan melakukan sulfonasi sehingga pusat reaksi bertambah dan efektifitas sebagai resin penukar ion meningkat.

Peningkatan kualitas resin dengan penambahan zat aditif divinil benzena (DVB) berfungsi untuk menyambungsilangkan polimer sehingga terbentuk kopoli(eugenol-DVB). Struktur kopoli(eugenol-DVB) yang menyerupai jaring dapat meningkatkan kualitas resin, karena selain

kation yang dipertukarkan dapat terikat secara ionik menggantikan H^+, kation dengan ukuran yang sesuai dapat juga terjebak dalam jaring.

Oleh karena struktur eugenol mirip dengan struktur turunan stirena yaitu β-metil stirena maka dalam penelitian ini dilakukan reaksi kopolimerisasi kationik (eugenol-DVB) menggunakan katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$. Sintesis kopoli(eugenol-DVB) sulfonat dilakukan melalui reaksi sulfonasi dengan penambahan H_2SO_4 pekat sebagai reagen dan Ag_2SO_4 sebagai katalis.

BAHAN DAN METODE

Alat dan bahan

Seperangkat alat refluks, seperangkat evaporator buchii, alat-alat gelas, spektrofotometer FTIR Shimadzu 8201 PC, viskometer Ostwald, DTA. Eugenol (P.T Indesso Aroma Purwokerto), DVB (E. Merck), $BF_3O(C_2H_5)_2$ (E. Merck), dietil eter (E. Merck), CH_3OH (E. Merck), Na_2SO_4 (E. Merck), H_2SO_4 pekat (E. Merck), Ag_2SO_4 (E. Merck), $CaCl_2$ (E. Merck), akuades (Laboratorium Pusat MIPA, UNS, Surakarta), akuabides (P.A.U. Yogyakarta), Kertas pH, dan glasswool

Cara kerja

Kopolimerisasi kopoli(eugenol-DVB)

Eugenol dimasukkan dalam labu leher tiga dan ditambahkan DVB dengan variasi berat 2%, 4%, 6%, 8%, 10% dan 12% (persen berat eugenol). Selama proses polimerisasi dengan dialiri gas nitrogen pada suhu kamar sambil ditambahkan $BF_3O(C_2H_5)_2$ Setelah reaksi berlangsung selama 6 jam, polimerisasi dihentikan dengan menambahkan sejumlah metanol. Hasil polimerisasi dilarutkan dalam dietil eter dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Fasa organik dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous, dan pelarutnya diuapkan dengan evaporator buchi. Residu dikeringkan dalam desikator, selanjutnya polimer dianalisis dengan spektrofotometer FTIR, DTA dan ditentukan berat molekulnya dengan viskometer Ostwald.

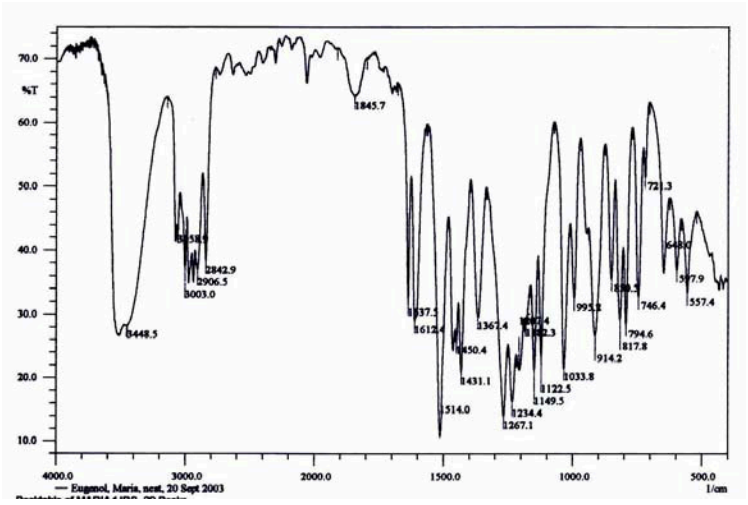
Sulfonasi kopoli(eugenol-DVB) sulfonat

Asam sulfat pekat dimasukkan ke dalam labu leher tiga kemudian ditambahkan sedikit Ag_2SO_4 secara hati-hati hingga larut. Campuran direfluks pada suhu 90°C dalam waterbath kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit kopoli(eugenol-DVB). Campuran tetap dipanaskan dan diaduk selama 3 jam. Ketika reaksi akan berakhir didinginkan pada suhu kamar, setelah itu ditambahkan H_2SO_4 6 M dalam keadaan dingin. Larutan disaring kemudian dicuci dengan akuades hingga pH netral. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam desikator. Analisis struktur polimer dengan spektrofotometer FTIR dan DTA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Eugenol sebagai bahan awal yang diperoleh oleh PT. Indesso Aroma Purwokerto berupa larutan tidak berwarna. Analisis eugenol dilakukan dengan Spektrofotometer FTIR untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsional karakteristik yang terdapat pada eugenol. Analisis spektrofotometer FTIR memberikan data spektra seperti yang terlihat pada Gambar 1.

Dari Gambar 1 terlihat adanya serapan lebar pada 3448,5 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus –OH. Serapan pada daerah 1300-1000 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus eter (-C-O-). Serapan pada 3100-3000 cm^{-1} menunjukkan vibrasi Csp^2-H dan adanya suatu senyawa aromatis ditunjukkan oleh pita serapan 1612,4 cm^{-1} dan 1514,0 cm^{-1}, sedangkan pita serapan pada 900-800 cm^{-1} yaitu suatu senyawa aromatis tersubstitusi 1,2,4. Pita serapan pada 1637,5 cm^{-1} merupakan pita serapan karakteristik untuk rentangan C=C yang dikuatkan oleh pita serapan keluar bidang pada 900-650 cm^{-1}. Serapan pada 995,2 cm^{-1} dan 914,2 cm^{-1} menunjukkan gugus tak jenuh berupa gugus vinil (-C=CH_2-). Serapan pada 3000-2800 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi Csp^3-H. Gugus alkil yaitu metil (-CH_3) yang ditunjukkan oleh pita serapan pada 1367,4 cm^{-1} dan adanya gugus metilena (-CH_2-) ditunjukkan oleh serapan pada 1431,1 cm^{-1}. Berdasarkan analisis yang telah dilakukan dapat



Gambar 1. Spektra infra merah eugenol.

disimpulkan bahwa senyawa mengandung inti aromatis tersubstitusi 1,2,4; eter (-C-O-C-); -OH; metil ($-CH_3$) dan metilena ($-CH_2-$) serta gugus vinil ($-CH=CH_2$).

Kopolimerisasi eugenol- divinilbenzena (DVB)

Kopolimerisasi eugenol dalam penelitian ini dilakukan dengan sejumlah tertentu DVB tanpa media pelarut, menggunakan katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ dengan perbandingan mol antara katalis dan monomer eugenol kira-kira 1: 4. Reaksi kopolimerisasi eugenol dengan DVB dilakukan pada variasi berat DVB 2%, 4%, 6%, 8%, 10% dan 12% menggunakan katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ dilakukan pada temperatur kamar ($\pm$ 30^{O}C) dan reaksi dilakukan dalam atmosfer gas nitrogen. Reaksi mulai berlangsung ditandai dengan berubahnya warna larutan dari jernih menjadi gel merah keunguan. Pada tahap inisiasi ini BF_3 dengan orbital kosongnya dialihkan ke monomer menghasilkan ion karbanium baru. Selanjutnya sistem dibiarkan dan tetap dalam atmosfer gas nitrogen. Penambahan katalis dilakukan bertahap dengan tujuan agar pembentukan inisiator baru terjadi secara berulang-ulang. Tahap ini disebut tahap propagasi.

Tujuan pengaliran gas nitrogen adalah untuk mengusir uap air dan gas-gas lain yang dapat mengganggu polimerisasi. Adanya air atau molekul-molekul pemberi proton lain yang dikhawatirkan dapat mengganggu proses polimerisasi kationik. Selain itu adanya air atau alkohol dalam sistem reaksi, dapat bereaksi dengan inisiator itu sendiri. Adanya air akan menyebabkan reaksi hidrolisis terhadap katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ sehingga katalis tersebut menjadi inaktif (Odian, 1991). Reaksi BF_3 dengan air akan menghasilkan suatu larutan asam fluoroborat dan BF_3 akan terhidrolisis sebagian dalam air. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:

$$4BF_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + 3BF_4^- + B(OH)_3$$

Reaksi kopolimerisasi berlangsung selama 6 jam, ditandai dengan berubahnya larutan gel merah keunguan. Kopolimerisasi diakhiri (tahap terminasi) dengan menambah sejumlah metanol. Hasil polimerisasi dan kopolimerisasi dapat dilihat dalam Tabel 1.

Tabel 1. Hasil kopolimerisasi eugenol-DVB.

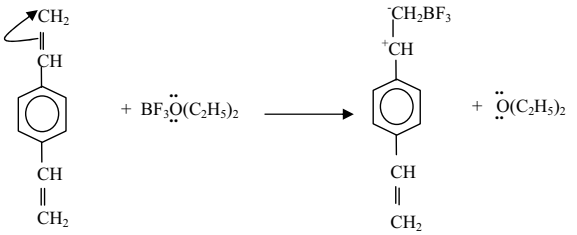
Eugenol (g)	DVB (g)	DVB (%)	$BF_3O(C_2H_5)_2$ (mL)	Polimer (g)	Mulai terdegradasi (^{o}C) *)
10	0,2	2	2	7,625	53,59
10	0,4	4	2	8,455	47,06
10	0,6	6	2	7,913	43,91
10	0,8	8	2	9,118	64,37
10	1,0	10	2	9,752	69,33
10	1,2	12	2	8,733	65,57

Keterangan: ***)** data diambil dari analisis DTA

Analisis hasil kopolimerisasi eugenol dengan DVB 2% menggunakan spektrofotometer FTIR didapatkan spektra yang disajikan pada Gambar 2. Dengan membandingkan spektra, terlihat adanya perbedaan jelas, yaitu hilangnya serapan 1637,5 cm^{-1} yang merupakan rentangan gugus C=C (gugus alil), serta hilangnya serapan karakteristik gugus vinil ($-CH=CH_2$) pada 995,2 cm^{-1} dan 912,3 cm^{-1}. Selain itu didukung pula oleh hilangnya serapan-serapan pada 1000-650 cm^{-1}, menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi kopolimerisasi dan terbentuknya kopoli (eugenol-DVB). Serapan pada 3000-2800 cm^{-1} merupakan serapan rentangan Csp^3-H, gugus metilen ($-CH_2-$) ditunjukkan oleh pita serapan pada 1461,9 cm^{-1}. Dari analisis spektra IR menunjukkan bahwa telah terjadi kopolimerisasi. Kopolimerisasi dengan prosen DVB yang lain memberikan hasil yang sama untuk analisis dengan spektrofotometer infra merah.

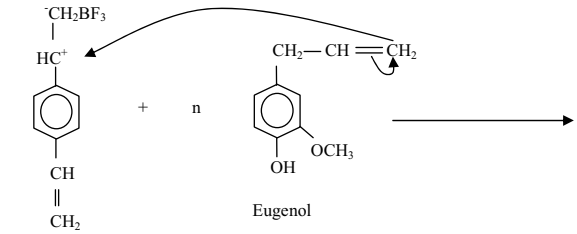
Usulan mekanisme kopolimerisasi eugenol dengan DVB sebagai berikut

1. Tahap inisiasi:

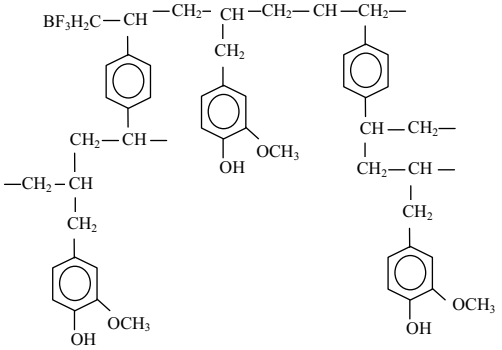


Divinil benzena

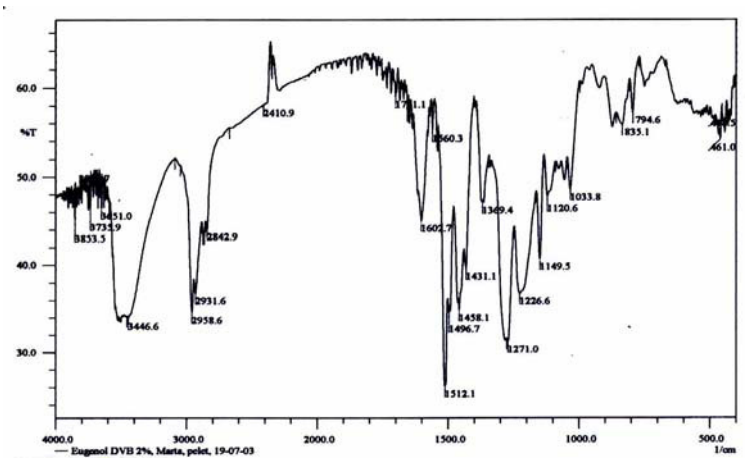
2. Tahap propagasi:



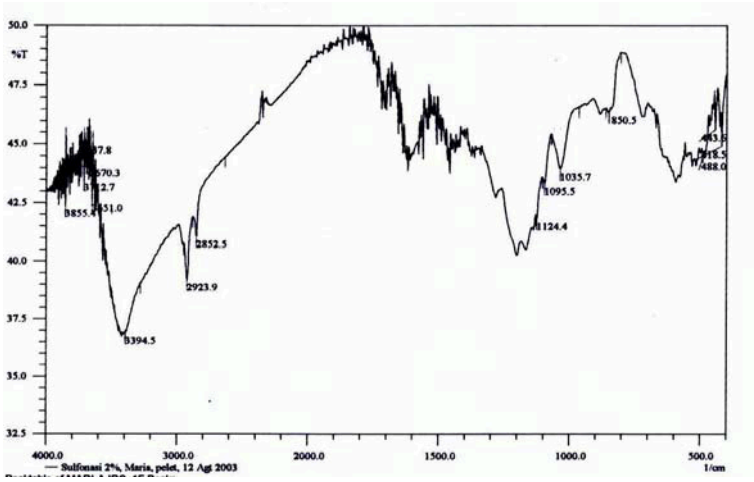
Eugenol



3. Tahap terminasi dengan penambahan metanol



Gambar 2. Spektra infra merah hasil kopolimerisasi eugenol-DVB 2%.



Gambar 3. Spektra infra merah hasil sulfonasi kopolieugenol-DVB 2%.

Penentuan berat molekul kopoli eugenol-DVB

Penentuan berat molekul polimer dilakukan dengan metode viskometri menggunakan viscometer Ostwald. Dari data waktu alir beberapa konsentrasi larutan kopoli eugenol-DVB dan pelarut murni metanol, dihitung viskositas relatif dan viskositas spesifiknya (η_{sp}), kemudian dibuat kurva η_{sp}/C lawan C, untuk masing-masing variasi jumlah mol DVB, maka akan diperoleh persamaan sesuai dengan kurva linier. Intersep setara dengan nilai viskositas intrinsik [η]. Massa molekul relatif dihitung dengan persamaan Mark – Houwink $[\eta]_i = K M_i^a$, dimana untuk kopoli eugenol-DVB harga $k = 11 \times 10^{-3}$ dan a = 0,725. Hasil Penentuan berat molekul disajikan pada Tabel 2.

Sintesis kopoli (eugenol sulfonat) - DVB

Kopoli (eugenol-DVB) Sulfonat disintesis melalui reaksi sulfonasi terhadap kopoli eugenol-DVB. Reaksi sulfonasi merupakan reaksi substitusi elektrofilik, yang merupakan reaksi pembentukan gugus $-SO_3H$ dalam senyawanya. Sulfonasi menggunakan H_2SO_4 pekat akan berjalan lambat, untuk mempercepat reaksi digunakan Ag_2SO_4 sebagai katalis. Hasil sulfonasi kopolieugenol-DVB disajikan pada Tabel 3.

Analisis hasil sulfonasi kopoli eugenol-DVB dengan spektrofotometer infra merah diperoleh spektra seperti pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3 diketahui perbedaan yang jelas antara spektra infra merah kopoli(eugenol-DVB) dengan kopoli(eugenol-DVB) sulfonat yaitu adanya serapan 1176,5 cm^{-1} dan 1037,6 cm^{-1} yang merupakan rentangan vibrasi S=O dari $-SO_3H$. Pita serapan di luar bidang pada 862,1 cm^{-1} berasal dari vibrasi cincin aromatis tersubstitusi, yang berarti masuknya satu gugus $-SO_3H$. Pita serapan 3423,4 cm^{-1} merupakan vibrasi dari gugus –OH yang berikatan hidrogen, serapan ini berasal dari dari –OH yang terikat pada cincin aromatis dan –OH yang terikat pada $-SO_2$-OH. Dari spektra Infra Merah tersebut juga terlihat hilangnya serapan karakteristik vinil ($-CH=CH_2$) pada 995,2 cm^{-1} dan 916,1 cm^{-1}. Pita serapan 3000-2800 cm^{-1} merupakan pita serapan Csp^3-H, walaupun lemah, adanya gugus metilen ditunjukkan oleh pita serapan 1458,3 cm^{-1}.Sulfonasi terhadap kopolieugenol-DVB pada prosen yang lain memberikan hasil yang sama untuk analisis spektrofometri infra merah.

Tabel 2. Hasil penentuan berat molekul dengan viskometer Ostwald.

No	Kopoli eugenol – DVB	Berat molekul (g/mol)
1	2%	1142
2	4%	1718
3	6%	1915
4	8%	2417
5	10%	2454
6	12%	2984

Tabel 3. Hasil sulfonasi kopolieugenol-DVB.

DVB	Kopoli (eugenol sulfonat) - DVB (g)	Mulai terdegra-dasi (°C) *)
2%	1,513	162,95
4%	1,797	108,39
6%	1,360	210,09
8%	1,704	105,90
10%	1,693	208,84
12%	1,909	95,57

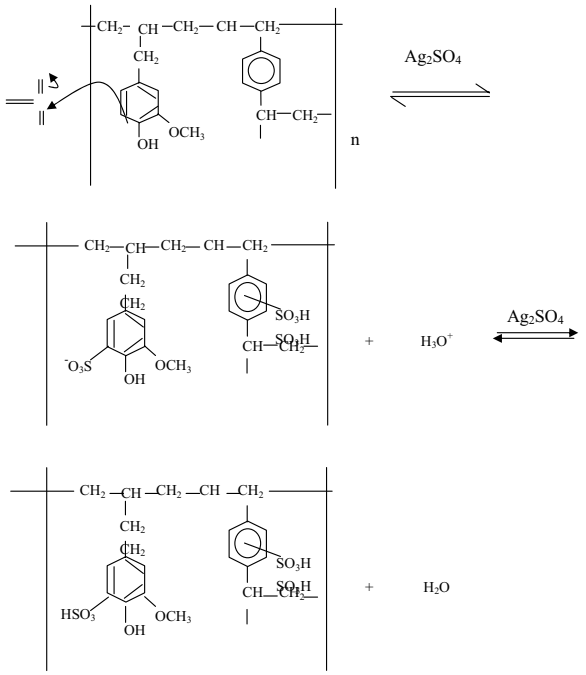
Keterangan: *) data diambil dari analisis DTA

Reaksi sulfonasi kopoli (eugenol-DVB) dengan pereaksi H_2SO_4 pekat meliputi tahap-tahap sebagai berikut:

Tahap I :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Tahap II:



KESIMPULAN

Dalam penelitian ini diperoleh bahwa: (i) Variasi jumlah DVB yang ditambahkan pada kopolimerisasi kationik eugenol dengan divinil benzena (DVB) menggunakan katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ mempengaruhi harga berat molekul rata-rata jumlah (M_n) kopolimer yang ditentukan dengan metode viskometri. Kopoli (eugenol-DVB) 12% memberikan nilai (M_n) paling besar yaitu 2984 g/mol; (ii) Kopoli(eugenol-DVB) sulfonat dapat disintesis melalui reaksi sulfonasi menggunakan pereaksi H_2SO_4 pekat dan Ag_2SO_4 sebagai katalis menghasilkan produk berupa padatan. Analisis struktur dengan FTIR tampak serapan pada daerah 1176,5 cm^{-1} dan 1037,6 cm^{-1} yang merupakan rentangan vibrasi S=O dari $–SO_3H$ yang menunjukkan masuknya gugus $–SO_3H$.

DAFTAR PUSTAKA

Andrea, E.H. and R.P. Pinnel. 1989. Sulfonation of Polystyrene. *Chemical Education* 66: 613-619.

Anggraini, B. 1998. *Polimerisasi Eugenol dengan Katalis Kompleks BF_3 Dietil Eter dan Pemakaian Eugenol sebagai Katalis Transfer Fasa.* [Skripsi]. Yogyakarta. FMIPA Universitas Gadjah Mada.

Atkins, P.W. 1994. *Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press.

Billmeyer, F.W.Jr. 1991. *Textbook of Polymer Science*. 2nd edition. New York: John Wiley and Sons.

Handayani, D.S. 1999. *Sintesis Poli (Eugenol-Sulfonat) sebagai Katalis Asam dalam Siklisasi Sitronelal.* [Tesis]. Yogyakarta: FMIPA Univeristas Gadjah Mada.

Handayani, W. 1998. *Polimerisasi Kationik Eugenol dan sifat Pertukaran Kation Poligaramnya*. [Tesis]. Yogyakarta: FMIPA Universitas Gadjah Mada.

March, J. 1992. *Advanced Organic Chemistry Reaction, Mechanism and Structure*. 4th edition. Los Angeles: Brooks Publishing Company.

Odian, 1991. *Principles of Polymerization*. 3rd edition. New York: John Wiley and Sons.

Rastuti, U. 1998. *Pengaruh Media pada Polieugenol dengan Katalis H_2SO_4 pekat dan Sintesis Polielektrolit.* [Skripsi]. Yogyakarta: FMIPA Universitas Gadjah Mada.

Remmpp, P. and E.W. Merril. 1991. *Polymer Synthesis*. 2nd Revised Edition. Berlin: Bacel.

Sastrohamidjojo, H. 1981. A *Study of Some Indonesian Essential Oils*. [Desertasi]. Yogyakarta: FMIPA Universitas Gadjah Mada.

Setyowati, L. 1998. *Pengaruh Penambahan Divinil Benzena (DVB) pada Kopolimerisasi Kationik Eugenol-DVB dan Sifat Pertukaran Kation Kopoligaramnya.* [Tesis]. Yogyakarta: FMIPA Universitas Gadjah Mada.

Simon, G.P. 1991*. Ion Exchange Training Manual*. London: Chapman and Hall.

Stevens, M.P. 1975. *Polymer Chemistry An Introduction*. London: Adisson-Wesley Publishing Company Inc.

Van der Maarel, J.R.C. 1996. Structure and charge distribution in poly(styrene-sulfonat) ion exchange resins. *American Chemical Society* 49: 2039-2045.

Widodo, M. 1987*. Isomerisasi Metil Eugenol dengan Poli (Etilen Glikol) sebagai Katalis Transfer Fasa.* [Skripsi]. Yogyakarta: FMIPA Universitas Gadjah Mada.