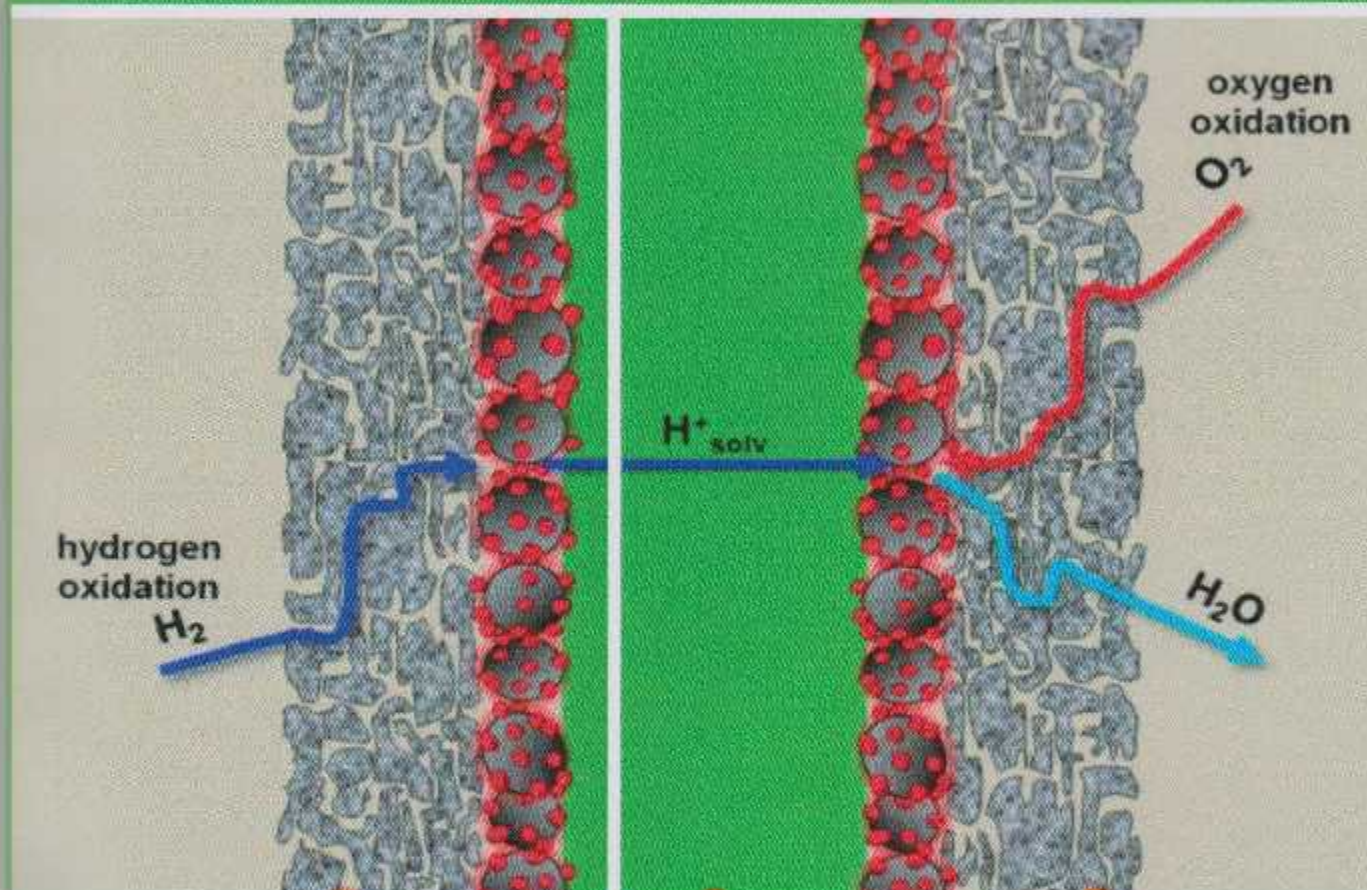


# Pengantar

## Sintesis dan Karakterisasi Membran Sel Bahan Bakar Berbasiskan Polimer



- ◇ Irfan Gustian
- ◇ Asdim
- ◇ Evi Maryanti



Banyak usaha yang telah dilakukan untuk mencari dan menemukan cara dalam penggunaan energi yang efisien dan ramah lingkungan. Telah disadari bahwa kebutuhan terhadap energi pada era teknologi sekarang ini sangat tinggi, sehingga penggunaan dan pemanfaatan energi yang berasal dari sumber energi bahan alam tidak terbaharukan (unrenewable) seperti minyak bumi, gas alam dan batu bara perlu dikurangi dan direduksi. Hal ini mengingat cadangan dari energi jenis ini semakin berkurang serta dampak terhadap lingkungan akibat penggunaannya.

Beberapa sumber energi yang dapat diperbaharui dan terbaharukan telah ditemukan dan menjanjikan, diantaranya adalah sel bahan bakar (fuel cell). Sel bahan bakar menggunakan dasar konversi elektrokimia, konversi energi kimia tersebut dapat langsung menghasilkan listrik. Sel bahan bakar bekerja dengan efisiensi tinggi dan ramah lingkungan. Salah satu komponen sel bahan bakar adalah Proton Exchange Membran (PEM) yang berupa membran penghantar proton. Arah penelitian polimer yang sangat pesat saat ini adalah tentang sintesis dan proses pembuatan produk polimer penghantar proton, diantaranya sulfonasi polimer, blending dan membran komposit.

Materi membran penghantar proton untuk pembelajaran pada Perguruan Tinggi menjadi salah satu kunci untuk pengembangan energi alternatif berbasis membran bahan bakar dan bidang ini tidak hanya dipelajari oleh bidang tertentu, tetapi merupakan interdisipliner bidang ilmu. Sehingga buku ini sesuai untuk dipelajari tidak hanya oleh bidang Kimia. Bidang-bidang lain yang dapat memanfaatkan buku ini seperti Teknik Kimia, Teknik Energi, Teknik Fisika dan Fisika Energi.



ISBN 9786029071191



9

786029

071191

Pengantar Sintesis dan Karakterisasi  
Membran Selbahan Bakar  
Berbasiskan Polimer



# Pengantar Sintesis dan Karakterisasi Membran Selbahan Bakar Berbasiskan Polimer

**Irfan Gustian  
Asdim  
Evi Maryanti**



Judul : Pengantar Sintesis dan Karakterisasi Membran Sel Bahan Bakar Berbasiskan Polimer  
Penulis : Irfan Gustian  
Asdim  
Evi Maryanti  
Penyunting : Irfan Gustian  
Penata Letak : Agus S'to  
Desain Sampul : *Nyalira Creativa*  
Cetakan Pertama : 2016

**ISBN. 978-602-9071-19-1**

Diterbitkan pertama kali oleh:  
Badan Penerbitan Fakultas Pertanian UNIB  
Alamat: Gedung Fakultas Pertanian UNIB,  
Jl. WR Supratman, Kandang Limun Bengkulu Kode Pos 38371A  
Telp. 0736-21170 ext. 206 Faks. 0736-21290  
Email: bfpunib@gmail.com

Sumber Gambar Sampul:  
Choi, K.S., B.G.Kim, K. Park, H.M.Kim, 2012, Current Advances in Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on the Promotional Role of Under-rib Convection, FUEL CELLS 12, No. 6, 908-936.

**Undang-Undang No. 19 Tahun 2002  
tentang Perubahan atas Undang-Undang No. 12 Tahun 1997 Pasal 44  
tentang Hak Cipta**

**Pasal 72**

1. Barangsiapa dengan sengaja dan tanpa hak mengumumkan atau memperbanyak suatu ciptaan atau memberi izin untuk itu, dipidana dengan pidana penjara paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 5.000.000.000,00 (lima milyar rupiah).
2. Barangsiapa dengan sengaja menyerahkan, menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta atau Hak Terkait sebagaimana dimaksud pada ayat (1), dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

## Kata Pengantar

Banyak usaha yang telah dilakukan untuk mencari dan menemukan cara dalam penggunaan energi yang efisien dan ramah lingkungan. Telah disadari bahwa kebutuhan terhadap energi pada era teknologi sekarang ini sangat tinggi, sehingga penggunaan dan pemanfaatan energi yang berasal dari sumber energi bahan alam tidak terbaharukan (*unrenewable*) seperti minyak bumi, gas alam dan batu bara perlu dikurangi dan direduksi. Hal ini mengingat cadangan dari energi jenis ini semakin berkurang serta dampak terhadap lingkungan akibat penggunaannya.

Beberapa sumber energi yang dapat diperbaharui dan terbaharukan telah ditemukan dan menjanjikan, diantaranya adalah sel bahan bakar (*fuel cell*). Sel bahan bakar menggunakan dasar konversi elektrokimia, konversi energi kimia tersebut dapat langsung menghasilkan listrik. Sel bahan bakar bekerja dengan efisiensi tinggi dan ramah lingkungan. Salah satu komponen sel bahan bakar adalah *Proton Exchange Membran* (PEM) yang berupa membran penghantar proton. Arah penelitian polimer yang sangat pesat saat ini adalah tentang sintesis dan proses pembuatan produk polimer penghantar proton, diantaranya sulfonasi polimer, blending dan membran komposit.

Materi membran penghantar proton untuk pembelajaran pada Perguruan Tinggi menjadi salah satu kunci untuk pengembangan energi alternatif berbasis membran bahan bakar dan bidang ini tidak hanya dipelajari oleh bidang tertentu, tetapi merupakan interdisipliner bidang ilmu. Sehingga buku ini sesuai untuk dipelajari tidak hanya oleh bidang Kimia. Bidang-bidang lain yang dapat memanfaatkan buku ini seperti Teknik Kimia, Teknik Energi, Teknik Fisika dan Fisika Energi.

Penghargaan disampaikan setinggi-tingginya kepada KEMENRISTEK DIKTI melalui Direktur riset dan pengabdian kepada masyarakat yang telah mendanai sehingga tersusunnya buku ini. Tak lupa juga disampaikan kepada Rektor Universitas Bengkulu, Dekan FMIPA Universitas Bengkulu serta Ketua LPPM Universitas Bengkulu yang telah memfasilitasi dalam tersusunnya buku ini. Kepada segenap kolega dosen Kimia FMIPA Universitas Bengkulu Kami mengucapkan terimakasih atas dukungannya. Terakhir “Tak ada gading yang tak retak”.

Bengkulu, Oktober 2016

Irfan Gustian  
Asdim  
Evi Maryanti



# Daftar Isi

Kata Pengantar .....	v
Daftar Isi .....	vii
<b>Bab 1 Pendahuluan</b> .....	1
1.1 Sejarah sel bahan bakar ( <i>Fuel cell</i> ) .....	1
1.2 Sel Bahan Bakar .....	2
Pustaka Bab 1 .....	7
<b>Bab 2 Reaksi Kimia Organik Sebagai Dasar dalam Sintesis Membran Penghantar Proton Berbasis Polimer</b> .....	8
2.1 Substitusi Aromatik pada Benzen .....	8
2.2 Sulfonasi .....	11
Pustaka Bab 2 .....	14
<b>Bab 3 Sulfonasi Polimer</b> .....	15
3.1 Sulfonasi Homogen .....	15
3.2 Sulfonasi Heterogen .....	31
Pustaka Bab 3 .....	34

<b>Bab 4 Karakterisasi .....</b>	<b>37</b>
4.1 Derajat Sulfonasi.....	37
4.2 Analisis inframerah .....	37
4.3 Analisis stabilitas termal (TGA) .....	43
4.4 Analisis suhu transisi gelas (Tg) dengan DSC.....	48
4.4 Analisis difraksi sinar X .....	54
4.5 Analisis morfologi membran.....	57
4.6. Analisis konduktivitas proton .....	58
Pustaka Bab 4.....	60
<b>Bab 5 Dasar-Dasar Transportasi Proton pada Membran Bahan Bakar .....</b>	<b>61</b>
5.1 Mekanisme transportasi proton.....	63
5.2 Interaksi molekul .....	66
Pustaka Bab 5.....	68

# B A B

# 1

## Pendahuluan

### 1.1 Sejarah sel bahan bakar (*Fuel cell*)

Sel bahan bakar adalah sel elektrokimia yang secara kontinyu mengubah energi kimia dalam bahan bakar dan oksidan (oksigen) menjadi air dan menghasilkan energi listrik, dengan proses yang melibatkan sistem elektroda-elektrolit. Sel bahan bakar merupakan suatu bentuk teknologi seperti baterai yang dapat diisi bahan bakar, layaknya seperti sebuah baterai sel kering. Semua jenis sel bahan bakar mempunyai elektroda negatif (anoda) dan elektroda positif (katoda) yang merupakan tempat terjadinya reaksi elektrokimia. Selain elektroda di dalam satu unit sel bahan bakar terdapat elektrolit yang akan menghantarkan muatan-muatan listrik dari satu elektroda ke elektroda lain, serta katalis yang akan mempercepat reaksi di elektroda. Arus listrik dan energi panas yang dihasilkan dari setiap jenis sel bahan bakar merupakan hasil reaksi kimia yang terjadi di katoda dan anoda.

Alat konversi energi elektrokimia jenis ini tidak akan menghasilkan limbah yang berbahaya bagi lingkungan jika dibandingkan dengan alat konversi energi konvensional seperti sistem pembakaran pada mesin mobil, karena energi yang diproduksi sel bahan bakar berasal dari reaksi kimia pembentukan air<sup>1</sup>.

Prinsip sel bahan bakar pertama kali dikemukakan oleh ilmuwan Jerman Christian Friedrich Schon Bein pada tahun 1838. Berdasarkan prinsip ini sel bahan bakar pertama kali dikembangkan oleh ilmuwan Wales, Sir William Robert Groove pada tahun 1839 dimana bahan yang digunakan untuk membuat sel bahan bakar ini berbasis  $H_2/O_2$  <sup>2</sup>.

Pada tahun 1959 Francis Thomas Bacot, berkebangsaan Inggris berhasil mengembangkan sel bahan bakar alkali dengan kapasitas 5 kW. Pada tahun 1960 *General Electric* berhasil mengembangkan sel bahan bakar dengan menggunakan membran polimer elektrolit atau yang dikenal PEMFC (*proton exchange membran fuel cell*) namun aplikasinya masih terbatas akibat biaya yang terlalu tinggi. Penelitian sel bahan bakar terus berkembang dengan penggunaan karbon berpori sebagai substrat dengan jumlah katalis yang sedikit membuat sel bahan bakar  $H_2/O_2$  menjadi lebih efisien. Pada saat yang sama sel bahan bakar juga dikembangkan untuk sektor otomotif.

Pada tahun 1970, Koordesch. berhasil membuat sel bahan bakar hidrogen untuk aplikasi kendaraan hibrid dengan kapasitas 4 orang. Sejak tahun 1980 sel bahan bakar banyak mendapat perhatian, khususnya PEMFC ketika diperkenalkan polimer perfluorokarbon sebagai membran elektrolit. Penggunaan perfluorokarbon sebagai elektrolit dalam PEMFC cukup berarti untuk meningkatkan kinerja dan penggunaan PEMFC tersebut <sup>3,4</sup>.

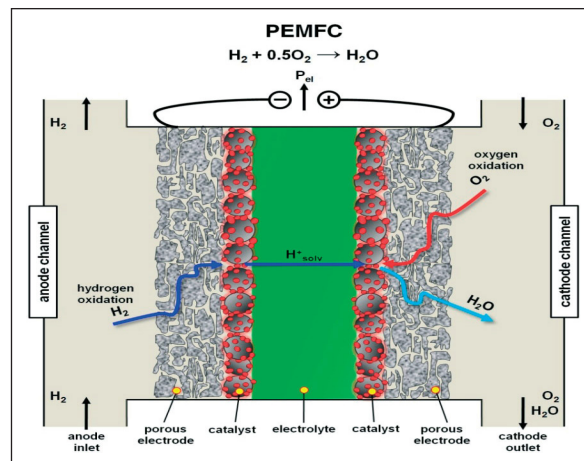
## 1.2 Sel Bahan Bakar

Operasi sel bahan bakar tidak berdasarkan siklus termal dan sebagai konsekuensinya sel ini mempunyai efisiensi konversi yang sangat tinggi, mempunyai emisi yang sangat rendah dan bahkan nol, sedangkan air adalah hanya produk ketika hidrogen dan oksigen digunakan sebagai reaktan<sup>4</sup>. Pada prinsipnya operasi sel bahan bakar mirip dengan baterai yang mempunyai peralatan elektrokimia. Seperti mempunyai elektroda positif atau katoda dan elektroda negatif sebagai anoda serta material penghantar ion sebagai elektrolit. Tidak seperti baterai, sel bahan bakar kadangkala tidak memerlukan pengisian ulang energi. Sel bahan bakar akan menghasilkan listrik dan panas sepanjang bahan bakar dan pengoksidasi ditambahkan.

Sel bahan bakar membran pertukaran proton (PEMFC) merupakan salah satu sumber energi yang sangat menjanjikan khususnya pada mesin-mesin kendaraan, dimana sel bahan bakar membran pertukaran proton ini mempunyai kerapatan daya yang tinggi, cepat mengalami perpindahan terhadap kebutuhan daya yang diperlukan serta sangat cepat pada proses inisiasi. Bahan bakar dari sel ini adalah hidrogen yang dioksidasi oleh oksigen dan proton sebagai pembawa muatan.

Komponen utama dari sel bahan bakar pertukaran proton adalah kombinasi antara membran-elektroda. Komponen ini mengandung anoda, katoda dan membran proton yang bersifat konduktif. Membran tersebut tersusun atas dua elektroda, seperti ditunjukkan pada Gambar 1.1 berikut :

**Gambar 1.1.** Sel bahan bakar dengan umpan hidrogen <sup>5</sup>.



Umumnya elektroda pada sel bahan bakar mengandung 3 lapisan, yang terdiri atas:

1. Lapisan tempat terjadinya difusi gas, dimana lapisan ini mengandung deposit serbuk karbon berupa lapisan karbon seperti kertas.
2. Lapisan katalis, dimana lapisan ini mengandung deposit katalis seperti Pt.
3. Lapisan membran lapis tipis, dimana bagian ini digunakan sebagai pengikat antara elektroda dan membran.

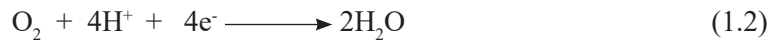
Pada sel bahan bakar membran pertukaran proton ini yang

digunakan sebagai umpan adalah gas hidrogen, dimana pada bagian anoda gas ini akan mengalami oksidasi menjadi proton dan elektron. Proton bergerak dari anoda menuju ke katoda melalui membran<sup>6</sup>. Sementara elektron akan mengalir melalui sirkuit bagian luar. Pada bagian lain, oksigen pada katoda tereduksi kemudian bereaksi dengan proton yang menghasilkan air.

Tinjauan energi sel bahan bakar dapat dipelajari secara teoritis; pada anoda terjadi reaksi oksidasi bahan bakar (gas hidrogen) sesuai dengan reaksi :



Pada katoda terjadi reduksi oksigen sesuai dengan reaksi :



Reaksi secara keseluruhan menghasilkan 1 mol air sesuai dengan reaksi :



Reaksi (1.1) dan (1.2) dapat berlangsung melalui beberapa tahap intermediet, namun reaksi tersebut sudah menggambarkan proses utama dalam sel bahan bakar. Reaksi (1.3) menunjukkan bahwa reaksi dalam sel bahan bakar sama dengan reaksi pembakaran. Reaksi pembakaran merupakan reaksi eksotermis yang menghasilkan kalor, sehingga reaksi (1.3) dapat ditulis seperti dibawah ini:



Kalor atau entalpi dari reaksi kimia adalah selisih antara kalor pembentukan produk dan kalor pereaksi. Kalor pembentukan standar  $\text{H}_2\text{O}$  adalah -286 kJ/mol pada suhu 25°C, dan kalor pembentukan standar  $\text{O}_2$  dan  $\text{H}_2$  adalah nol sehingga reaksi (1.3) dan (1.4) menjadi:



Jadi entalpi pembakaran 1 mol hidrogen adalah 286 kJ.

Perubahan entropi ( $\Delta S$ ) reaksi (1.3) merupakan selisih antara entropi produk dan entropi pereaksi menurut persamaan berikut :

$$\Delta S = \Delta S_f^{\circ} H_2O - (\Delta S_f^{\circ} H_2 + 1/2 \Delta S_f^{\circ} O_2) \quad (1.6)$$

Entropi pembentukan  $H_2O$ ,  $H_2$ , dan  $O_2$  masing-masing adalah 0.06296 kJ/mol K, 0,12366 kJ/mol K, dan 0.20517 kJ/mol K <sup>7</sup>.

Jadi dengan memasukkan nilai-nilai entropi pembentukan tersebut ke dalam persamaan (2.6) diperoleh perubahan entropi ( $\Delta S$ ) sebesar -0,163 kJ/mol K.

Hubungan perubahan entalpi ( $\Delta H$ ), perubahan entropi ( $\Delta S$ ), dan perubahan energi bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) dalam reaksi kimia yang terjadi adalah:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.7)$$

Secara teoritis perubahan energi bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) dalam reaksi yang terjadi pada sel bahan bakar  $H_2/O_2$  sama dengan perubahan energi bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) reaksi pembakaran hidrogen.

Dengan menggunakan persamaan (1.7) pada suhu 25°C diperoleh perubahan energi bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) untuk sel bahan bakar hidrogen sebesar -237,34 kJ/mol. Perubahan energi bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) dari reaksi kimia yang terjadi dalam sel bahan bakar dapat diubah menjadi energi listrik, sehingga kerja listrik yang dihasilkan dalam sel bahan bakar sama dengan energi bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) dan potensial sel menurut persamaan berikut :

$$W_{el} = -\Delta G \quad (1.8)$$

$$W_{el} = n F E \quad (1.9)$$

dimana n adalah jumlah elektron per molekul hidrogen, F adalah tetapan Faraday yang menyatakan jumlah muatan dalam 1 mol elektron ( $F = 96485 \text{ C/mol}$ ). Jadi potensial sel dapat dituliskan sebagai berikut :

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.10)$$

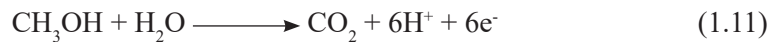
Sehingga secara teoritis potensial sistem sel bahan bakar  $H_2/O_2$  pada keadaan standar adalah:

$$\begin{aligned} E^\circ &= \frac{237340 \text{ J/mol}}{2 \times 96485 \text{ C/mol}} \\ &= 1,23 \text{ Volt} \end{aligned}$$

Selain sel bahan bakar pertukaran proton, sel bahan bakar dengan umpan metanol/*direct methanol fuel cell* (DMFC) merupakan salah satu tipe sel bahan bakar yang juga menjanjikan sebagai sumber daya untuk alat-alat elektronik yang *portable* yang menggunakan larutan metanol sebagai bahan bakar<sup>8</sup>. Komponen dari jenis sel bahan bakar ini mirip sel bahan bakar pertukaran proton, dimana membran pertukaran proton berfungsi sebagai elektrolit.

Sel bahan bakar jenis ini mengandalkan oksidasi metanol yang direaksikan dengan air dan menggunakan katalis untuk menghasilkan karbon dioksida. Proton yang dihasilkan akan melewati membran menuju ke katoda, dimana reaksi terhadap oksigen akan menghasilkan air sementara elektron akan melewati bagian luar sirkuit. Adapun reaksi yang terjadi pada elektroda adalah sebagai berikut:

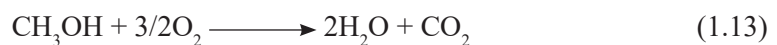
Reaksi pada bagian anoda:



Reaksi pada bagian katoda:

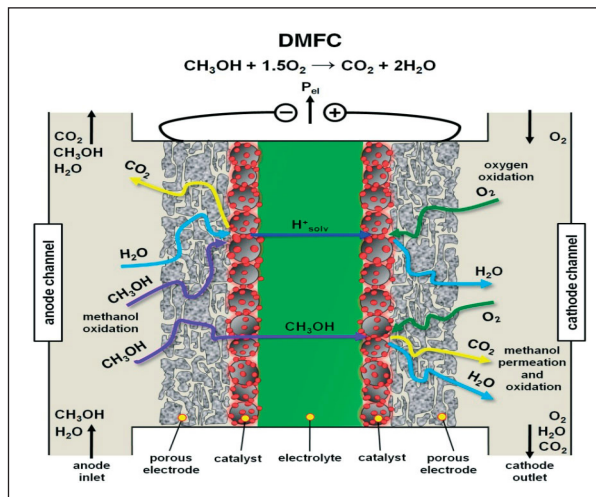


Reaksi total:





**Gambar 1.2.** Sel bahan bakar dengan umpan metanol <sup>5</sup>.



## Pustaka Bab 1

- [1] Sjunnesson, L. 1998. Utilities and their investment in fuel cell. *Journal of power sources* 71: 44-48.
- [2] Yuan, X.Z., Sang, C., Wang, H., and Zhing, J. 2009. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM Fuel cell*. Springer Canada.
- [3] Hoogers, G. 2003. *Fuel cell technology hand book*. CRC Press.
- [4] Sheng, L.C., Bocarsly, A.B., and Benjiger, J. 2005. Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membrans. *Journal of power sources* 152: 27-33.
- [5] Choi. K.S., B.G.Kim, K. Park, H.M.Kim, 2012, Current Advances in Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on the Promotional Role of Under-rib Convection, *FUEL CELLS* 12, No. 6, 908–938.
- [6] Fimrite, J., Struchtrup, H., and Djilali, N. 2005. Transport phenomena in polymer electrolyte membrans. *Journal of the electrochemical society* 152: 1804-1814.
- [7] Lide, D.R. 2007. *Hand book of chemistry and physics*. 87 ed. Taylor and Francis.
- [8] Nasef, M., Nor Aida Zubir, Ahamed Fauzi Ismail., and Mohamed Khayet, 2006, Sulfonated radiation grafted polistiren pore-filled poly(vinylidene fluoride) membrans for direct methanol fuel cells: structure–property correlations. *Desalination*, 200: 642-644.

# B A B

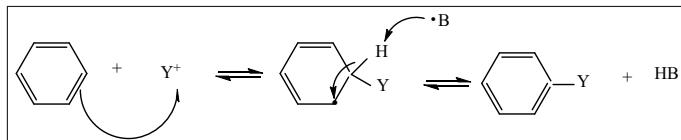
## 2

### Reaksi Kimia Organik Sebagai Dasar dalam Sintesis Membran Penghantar Proton Berbasis Polimer

#### 2.1 Substitusi Aromatik pada Benzen

Substitusi aromatik elektrofilik merupakan metode umum untuk memperoleh turunan benzen, benzen sangat nukleofil sehingga dapat mengalami substitusi.

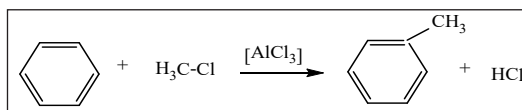
**Gambar 2.1.** Prinsip substitusi aromatik pada benzen<sup>1</sup>.



Berikut ini beberapa reaksi substitusi dari benzen yang menghasilkan beberapa turunannya:

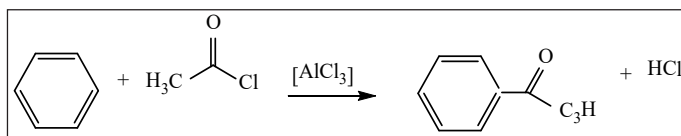
a) **Reaksi Alkilasi Friedel-Crafts**, merupakan substitusi aromatik elektrofilik. reaksi meliputi tahap alkilasi dari benzen dengan suatu alkil halida menggunakan katalis asam Lewis yang kuat, seperti aluminium klorida atau besi klorida<sup>1</sup>.

**Gambar 2.2.** Prinsip alkilasi pada benzen<sup>1</sup>.



**b) Reaksi Asilasi Friedel-Crafts**, merupakan substitusi aromatik elektrifilik. reaksi meliputi asilasi dari benzen dengan suatu asil klorida menggunakan katalis asam Lewis yang kuat, seperti aluminium klorida atau besi klorida<sup>1</sup>.

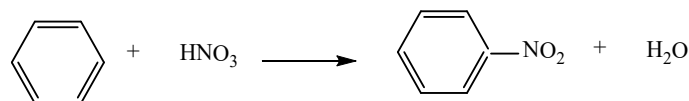
**Gambar 2.3.** Prinsip asilasi pada benzen



**c) Reaksi Nitirasi Benzen**, benzen dapat mengalami nitirasi dengan ion nitronium ( $\text{NO}_2^+$ ) sebagai elektrofilik. Benzen di panasi pada suhu  $50\text{-}55^\circ\text{C}$  kemudian kombinasi dari asam sulfat pekat dan asam nitrat untuk menghasilkan elektrofil yang menyerang benzen sehingga terbentuklah nitrobenzene<sup>2</sup>.



atau:



Asam sulfat pekat bereaksi sebagai katalisator.

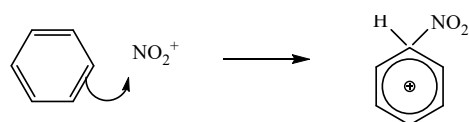
Formasi dari elektrofil

Yang merupakan elektrofil disini adalah ion nitronium atau kation nitril,  $\text{NO}_2^+$ . yang terbentuk dari reaksi antara asam nitrat dan asam sulfur.



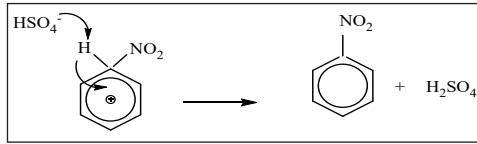
Mekanisme substitsusi elektrofilik

Tahap pertama



Tahap kedua

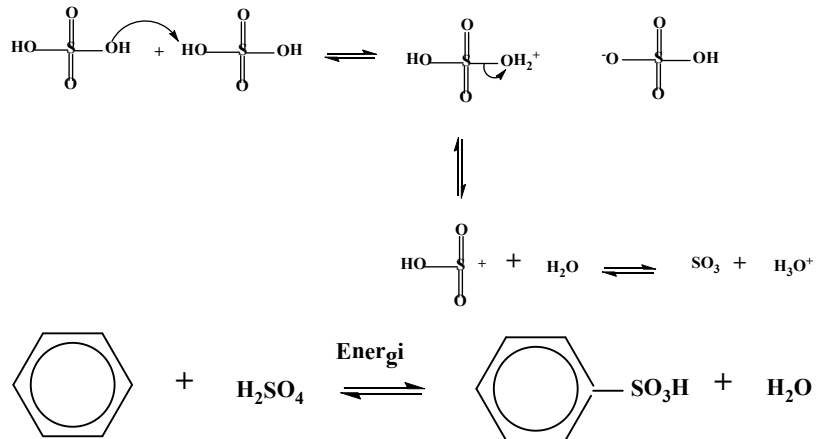
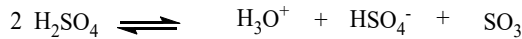
Gambar 2.4. Prinsip nitrasi pada benzen<sup>2</sup>.



**d) Reaksi Sulfonasi benzen**, merupakan reaksi organik dimana atom hidrogen pada salah satu cincin benzen digantikan oleh gugus asam sulfonat sebagai substitusi aromatik elektrofilik<sup>2</sup>.

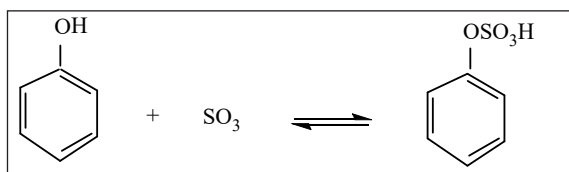
Sulfur trioksida merupakan elektrofilik yang diperoleh dari asam sulfat pekat yang dipanasi, reaksi sulfonasi merupakan reversibel.

Gambar 2.5. Prinsip sulfonasi pada benzen<sup>2</sup>.



**e) Reaksi sulfasi**, sulfasi berbeda dengan sulfonasi, sulfasi merupakan proses penambahan gugus  $\text{SO}_3$  pada suatu molekul senyawa organik melalui hubungan antara sulfur dan karbon melalui suatu jembatan oksigen. Hal ini dapat dilakukan melalui adisi langsung dari sulfur trioksida pada suatu alkohol. Adisi asam sulfat pada ikatan *double bond* pada suatu alkena atau reaksi kompleks dari sulfur trioksida dengan alkohol. Bila alkohol tidak digunakan pada senyawa organik awal maka senyawa yang mengandung air harus ada dalam medium reaksi<sup>2</sup>.

Gambar 2.6. Prinsip sulfasi pada benzen<sup>2</sup>.



## 2.2 Sulfonasi

Reaksi sulfonasi merupakan reaksi dengan tipe substitusi elektrofilik, dimana bila atom yang lebih elektronegatif seperti oksigen dan kerapatan elektron tertarik pada atom sulfur yang kemudian akan menjadi suatu pusat elektrofilik. Pusat elektrofilik ini dapat bereaksi dengan sistem elektron phi yang mengalami delokalisasi dari suatu cincin aromatik pada posisi kerapatan elektron yang lebih tinggi, yang mengontrol posisi dan tipe dari gugus fungsi lain di sekitar cincin aromatik. Reaksi sulfonasi berlangsung sangat mudah dengan adanya gugus seperti -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OH, -SH, diketahui dapat meningkatkan kerapatan elektron pada cincin aromatik. Keberadaan substituen lain pada cincin aromatik dapat menyebabkan lebih menyukai pemasukan gugus -SO<sub>3</sub>H tergantung pada substituen pengarahnya contohnya untuk yang lebih menyukai pengarah para dari pada orto adalah -OH, -OR, -SH, -SR, -halogen, -NO<sup>2</sup>.

Kondisi reaksi sulfonasi biasanya bergantung pada faktor:

1. Tingkat sulfonasi (jumlah dari -SO<sub>3</sub>H yang dapat masuk pada cincin aromatik)
2. Tipe bentuk isomer
3. Jumlah dari asam sulfonat (mereduksi desulfonasi)

Reaksi sulfonasi dari literatur biasanya dilakukan pada rentang temperatur 20°C hingga 300°C. Sulfonasi dapat memberikan hasil dengan naiknya temperature pada beberapa agen sulfonasi tertentu.

Metode konvensional untuk preparasi dari senyawa aromatik dengan massa molekul yang rendah dilakukan secara sulfonasi homogen dalam suatu larutan dengan menggunakan asam sulfat pekat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebagai agen sulfonasi. Metode lain yang sangat potensial adalah sulfonasi heterogen yang dapat di gunakan untuk polimer dengan massa molekul yang lebih besar, pada metode ini senyawa

kimia asal dan keberadaan agen sulfonasi berada dalam fasa yang berbeda.

Asam sulfat dengan sistem  $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  merupakan agen sulfonasi yang sering digunakan bersifat agen oksidatif dan agen dehidrasi untuk senyawa hidroksi pada oleum. Beberapa reaksi seperti oksidasi dan dehidrasi, sulfonasi dilakukan dengan mereaksikan asam sulfat pekat dengan senyawa alifatik. Asam sulfat juga merupakan agen sulfonasi yang baik untuk sulfonasi senyawa aromatik. Suatu senyawa cincin aromatik dapat di sulfonasi dengan kation sulfonik. Asam asetat anhidrid dan tetraklorometana sering dipilih digunakan pada pelarutan reaksi sulfonasi.

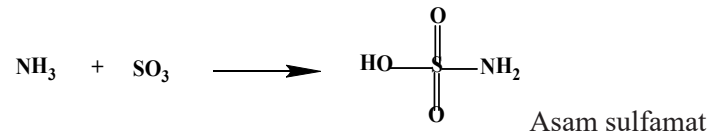
Sulfonasi homogen pada senyawa organik molekul kecil menggunakan  $\text{SO}_3$ , oksidasi pada senyawa alifatik berjalan secara paralel dengan sulfonasi dan pembentukan senyawa tidak jenuh menghasilkan produk samping dapat berupa alkohol, keton, asam karboksilat. Penambahan penstabil asam asetat untuk mereduksi pembentukan gugus sulfon pada reaksi ini. Konsentrasi  $\text{SO}_3$  berkurang setelah adisi asam asetat dimana asetil sulfat dan asam sulfat berada dalam kesetimbangan. Reaksi sulfonasi  $\text{SO}_3$  dengan molekul aromatis kecil terjadi dengan cepat pada keadaan awal dan kompleks  $\text{SO}_3$  dengan produk tersulfonasi terbentuk pada akhir reaksi, seperti pada reaksi sulfonasi benzen yang terjadi dalam waktu yang singkat dan toluena dapat bereaksi lebih cepat. Hasil sulfonasi sangat tergantung pada temperatur reaksi.

Pada umumnya proses sulfonasi di industri memproduksi senyawa tersulfonasi untuk detergen berdasarkan reaksi pada fasa heterogen menggunakan  $\text{SO}_3$  sebagai agen sulfonasi dan asam lemak sebagai substrat <sup>3</sup>. Sulfonasi pada suatu film tipis menggunakan  $\text{SO}_3$  telah berhasil membuat alkil benzen tersulfonasi. Metode sulfonasi kontinu dari asam lemak dengan mencampurkan gas sulfur trioksida dengan rasio 5 : 85 pada temperatur sekitar  $90^\circ\text{C}$  <sup>4</sup>. Metode ini menghasilkan 93% konversi, hasil yang sangat baik dalam memproduksi detergen. Produk hasil di-substitusi hanya sekitar 1%, bila metode yang digunakan di buat seperti bubuk mengandung campuran 60%-70% surfaktan. Eniricerce dan Snam Progetti telah mematenkan metode sulfonasi aspal, dimana larutan aspal direaksikan dengan  $\text{SO}_3$  pada

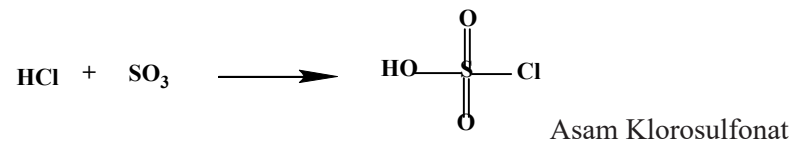
fasa gas dalam tetraklorometana pada temperatur berkisar 0°C hingga 60°C<sup>5</sup>.

Berikut ini agen yang dapat mereduksi kereaktifan SO<sub>3</sub>.

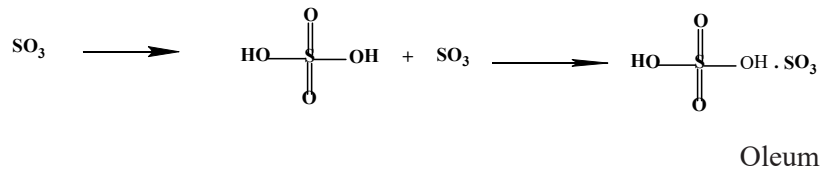
### 1. Ammonia



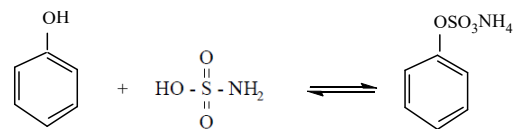
### 2. Asam klorida



### 3. Air



Reaksi berikut adalah reaksi fenol dengan asam sulfamida



## Pustaka Bab 2

- [1] Friedel, C.; Crafts, J. M. *Compt. Rend.* 1877, 84.
- [2] Fessenden & Fessenden, *Kimia Organik edisi 3 Jilid 1*, Penerbit Erlangga, 1992.
- [3] Solvay Process Co, US2195186 paten, Process for the production of sulphonated fatty acids, 1940.
- [4] Henkel & Cie GmbH, US2785193 paten, Preparation of sulfonated fatty- acid nitriles, 1957.
- [5] Eniricerce and Snam Progetti, US. 450201 paten, a method for sulfonation of asphalt 1989.



# B A B

## 3

### Sulfonasi Polimer

Prinsip dari sulfonasi telah di diskripsikan sebelumnya untuk senyawa dengan massa molekul yang kecil, dan sulfonasi juga dapat dilakukan terhadap molekul yang besar seperti polimer. Dimana agen sulfonasi yang digunakan pada polimer adalah identik termasuk kondisi reaksi yang sama juga dapat digunakan. Kinetika sulfonasi terkadang berubah dan banyak halangan untuk meningkatkan hasil sulfonasi akibat efek sterik karena ukuran substrat molekul polimer yang cukup besar. Secara umum sulfonasi polimer dapat dilakukan dengan reaksi heterogen atau reaksi homogen dalam pelarut terklorinasi. Komponen sulfonasi meliputi seperti:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan asetil sulfat atau -lauril sulfat, -stearil sulfat, kompleks  $\text{SO}_3$  dengan alkilphospat dan dioksan, telah digunakan untuk sulfonasi polimer khususnya polistiren.

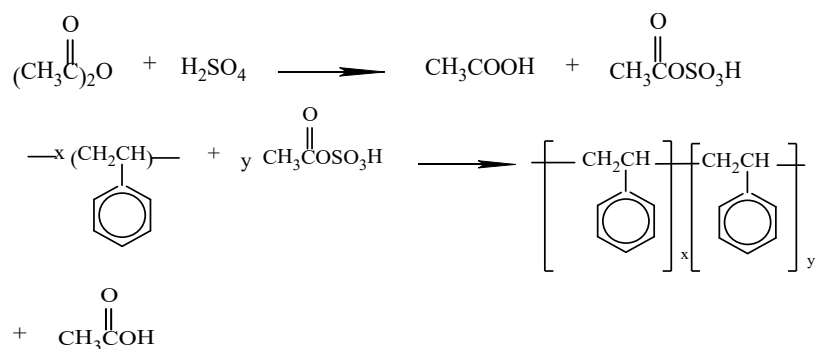
#### 3.1 Sulfonasi Homogen

Sulfonasi homogen dapat dilakukan dimana fasa polimer sama terhadap fasa agen sulfonasi. Bila polimer pada fasa cair maka agen sulfonasi dipilih pada fasa cair. Sulfonasi homogen awalnya dilakukan didalam kloroform pada temperatur  $20^\circ\text{C}$  dengan  $\text{SO}_3$  atau  $\text{HSO}_3$

sebagai agen sulfonasi<sup>1</sup>. Telah dilaporkan bahwa sulfonasi polivinil toluena dan polistirena didalam fasa homogen tanpa *crosslinking* yang berarti menggunakan kompleks SO<sub>3</sub> dengan trietilphosphat sebagai agen sulfonasi. Sulfonasi dilakukan dengan menambahkan 2% (wt) larutan polimer dengan pelarut dikloroetana kedalam larutan agen sulfonasi. Kompleks agen terbentuk dengan meneteskan cairan SO<sub>3</sub> kedalam larutan dikloroetana dan trietilphosphat pada temperatur sekitar 25°C. Polimer tersulfonasi yang diperoleh berupa larutan berwarna jernih dengan viskositas yang rendah. Pada kasus lain ketika SO<sub>3</sub> sebagai kompleks terbentuk dengan phosphat, reaksi pada temperatur tinggi atau waktu sulfonasi tidak menyebabkan *crosslinking* yang kuat hasil dari polistiren tersulfonasi. Walaupun polistiren tersulfonasi tidak di dapat dalam keadaan padat, penyaringan 2 jam dari campuran reaksi dihasilkan didalam pemisahan produk polistiren tersulfonasi dan dari analisis diperoleh kandungan sulfur 15% wt.

Dari U.S. Patent 3,870,841 diketahui untuk sulfonasi polistiren, dimana polistiren dilarutkan ke dalam dikloroetana kemudian ditambahkan asetil sulfat pada temperatur 50°C selama 1 jam. Asetil sulfat sebagai agen sulfonasi dibuat dengan mereaksikan asam sulfat pekat dan asam asetat anhidrid dalam larutan dikloroetana pada temperatur rendah dibawah 10°C. Produk tersulfonasi diisolasi dengan *steam stripping* dan dilembutkan dengan air dalam kecepatan pencampuran yang tinggi. Polistiren tersulfonasi kemudian disaring dan dikering vakum dalam oven. Polistiren tersulfonasi diperoleh dengan kandungan sulfur 0,1 hingga 1,3 % wt<sup>2</sup>.

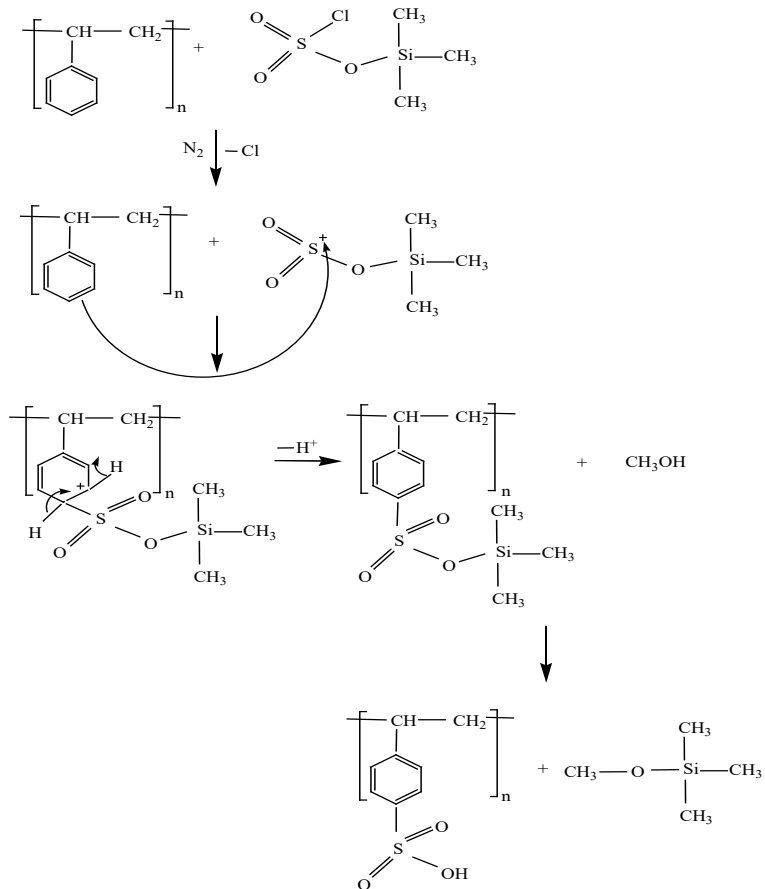
**Gambar 3.1.** Reaksi sulfonasi polistirena fasa homogen<sup>3</sup>.



Sulfonasi juga dapat dilakukan menggunakan pelarut 1,2,4-trichlorobenzene dan tidak dihasilkan *crosslinking*. Makowski juga telah melakukan sulfonasi pada kopolimer t-butyl-styrene-isoprene. Kopolimer di larutkan dalam metilen klorida dan *agen sulfonasi* yang telah disiapkan dari  $\text{SO}_3$  dan  $\text{EtO}_3\text{PO}$  telah ditambahkan dengan pengadukan, setelah 2,5 jam kopolimer tersulfonasi dituangkan ke sejumlah metanol dan setelah terjadi pengendapan dilakukan isolasi dengan penguapan pelarut.

Sulfonasi kopolimer triblok dari poly(styrene-ethylene/butylene-styrene) dengan konsentrasi  $\text{SO}_3$  sekitar 18 mol % juga telah dilaporkan<sup>4</sup>. Asetil sulfat dan dikloroetana digunakan sebagai agen sulfonasi seperti yang dilakukan Makowski, dengan waktu reaksi 1 jam hingga 2 jam. Kedua metode ini menghasilkan polimer tersulfonasi yang baik.

**Gambar 3.2.** Reaksi sulfonasi polistirena fasa homogen menggunakan agen sulfonasi trimetil-silikrosulfonat<sup>5</sup>.



Sulfonasi homogen polipheniloksida juga telah dilakukan didalam larutan kloroform menggunakan asam klorosulfonat ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) sebagai agen sulfonasi. Polipheniloksida dilarutkan dalam kloroform membentuk larutan 3% dan sejumlah  $\text{ClSO}_3\text{H}$  di tambah dengan hati-hati sambil diaduk selama 20 menit. Polifeniloksida tersulfonasi yang diperoleh dapat digunakan pada proses osmosis balik. Dengan cara yang sama juga telah dilakukan sulfonasi untuk poli 2,6-dimetil-1,4-phenylene oxide menggunakan asam klorosulfonat dan pelarutan kopolimer dilakukan dalam kloroform dan di netralisasi dengan garam sodium. Kinetika reaksi tergantung pada konsentrasi dari kedua reaktan dan reaksinya irreversible <sup>6</sup>.

Sulfonasi pada molekul kecil seperti etilidenenorbornana (ENB), dihidrodisiklopentadiene (DCPDH) juga telah dilakukan dengan sulfonasi homogen. Disini ada dua model perilaku senyawa yang berbeda. Model (1) etilidenenorbornana (ENB) memberikan suatu penataan ulang kerangka bereaksi dengan asetil sulfat. Berbeda dengan model disiklopentadiene (DCPD) memberikan *single alilik* asam sulfonat. Sulfonasi homogen poli eter-eter-keton (PEEK), reaksi PEEK telah dilakukan dengan asam sulfat pekat. Reaksi *crosslinking* tidak terjadi dengan adanya kehadiran air selama reaksi sulfonasi terjadi<sup>7</sup>. Sulfonasi polistiren dapat juga dilakukan menggunakan pelarut sikloheksana, Polistirena di larutkan dalam sikloheksana kemudian di campur dengan asam sulfat pekat dan fosfor pentaoksida. Reaksi dilakukan pada temperatur 40°C selama 30 menit dengan agitasi, produk tersulfonasi dimurnikan dengan dialisa, hasil diperoleh 90 hingga 95% mol <sup>8</sup>. Sulfonasi homogen senyawa model dengan unit struktur dari polisulfon dan bis fenol A polietersulfon telah dilakukan dengan menggunakan  $\text{SO}_3$  didalam larutan dikloroetana pada temperatur ruang. Dua model tersebut: bis (metoksi-4-fenil) sulfon (I) and bis (metoksi-4-fenil)-2,2 propan (II). Sulfonasi dari model (I) 0.8 mol/kg ditambahkan secara perlahan di lakukan dengan mereaksikan menggunakan  $\text{SO}_3$  Didalam larutan dikloroetana 0,1 N. Temperatur dijaga 20°C untuk 1 atau 2 jam dan peningkatan temperatur untuk beberapa kasus. Setelah reaksi, solven di uapkan dan produk dilarutkan di dalam air <sup>9</sup>.

Sintesis tentang membran penukar proton terdiri dari poli eter

keton keton tersulfonasi (SPEKK) dan partikel polistiren *crosslink* tersulfonasi (SXLPS) yang dipreparasi melalui *solution casting* menggunakan N-metil pirolidon. Konduktivitas dari proton membran (SPEKK) mempunyai *ion exchange* kapasitas relative rendah (IEC = 0,8–1,3 meq/g) menjadi meningkat setelah penambahan partikel (SXLPS) (IEC = 5,2 meq/g). Konduktivitas proton menunjukkan ketergantungan sigmoidal terhadap konsentrasi partikel SXLPS dengan nilai antara 0.04–0.07 S/cm untuk berat fraksi SXLPS > 0,4. Kesetimbangan penyerapan air dari membran komposit ini meningkat secara proporsional dengan meningkatnya konsentrasi SXLPS. Tetapi untuk perbandingan IEC membran, penyerapan membran komposit terhadap air lebih sedikit dibanding dengan *pure* SPEKK ketika total IEC melampaui 1,5 meq/g. Untuk partikel dengan berat fraksi > 0,2 dispersi dari partikel serba sama tetapi untuk konsentrasi partikel yang lebih rendah konsentrasi partikel menentukan disamping larutan casting membran. Struktur membrannya adalah asimetrik yang berguna untuk beberapa penggunaan<sup>10</sup>. Sulfonasi PEKK dilakukan dengan melarutkan polimer (5%, w/v) dalam campuran polimer dengan rasio 53/47 (v/v) sulfuric acid (96.3%) dan fuming sulfuric acid (30% SO<sub>3</sub> bebas). Waktu sulfonasi dan temperatur sulfonasi di variasi. Hasil polimer tersulfonasi diendapkan dengan secara cepat pengadukan dengan air de-ion. SPEKK disaring dan di cuci secara berulang dengan air de-ion untuk menghilangkan asam setelah pencucian, direndam secara berlebih (5 gram polimer dalam 2 L air) selama 24 jam untuk menghilangkan sisa asam. Berikutnya diikuti dengan pengukuran pH dari larutan perendam, perendam hingga pH air perendaman netral, SPEKK kemudian dikeringkan dengan uap tertutup selama semalaman pada temperatur kamar dan di vakum pada 120°C selama 3 hari.

Penentuan tingkat sulfonasi ditentukan dengan menentukan rasio karbon/sulfur melalui analisis elemen atau titrasi gugus sulfonat. Selanjutnya pertukaran ion SPEKK dengan larutan jenuh sodium klorida selama semalam. Kemudian produk HCl dititrasi dengan NaOH menggunakan indikator asam-basa pp. Derajat sulfonasi didefinisikan sebagai jumlah rata-rata gugus sulfonat per unit ulangan

$$X_s = \frac{300(\text{IEC})}{1000 - 81(\text{IEC})}$$

*ekivalen Weight* merupakan massa polimer per gugus sulfonat, hubungannya terhadap kapasitas pertukaran ion .

$$W_{eq} = \frac{1000}{\text{IEC}} = \frac{300 + 81X_s}{X_s}$$

IEC maksimum dari SPEKK adalah 4,35 meq/g (2 SO<sub>3</sub>H gugus per unit ulang)<sup>10</sup>.

Investigasi struktur polistiren tercangkok dan poli tetrafluoroetilen (PTFE) dilakukan diawali induksi radiasi grafting dari stiren pada film PTFE dan dilanjutkan dengan sulfonasi. Karakterisasi perubahan struktur dari membran menggunakan DSC, X-ray: meliputi T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub> dan Kalor pelelehan. Dari investigasi menunjukkan T<sub>m</sub> tergantung pada derajat grafting selain itu derajat kristalinitas menurun dengan naiknya derajat grafting. Grafting pada fasa amorf menunjukkan tanpa adanya gangguan yang signifikan pada struktur kristal film PTFE dan penurunan derajat kristalin merupakan sifat efek pelarut.

Polistirena grafted dan PTFE tersulfonasi dilakukan dalam dua tahap.

Tahap pertama adalah grafting pada film PTFE komersil menggunakan teknik iradiasi secara simultan, lalu di cuci dengan toluene dan dikeringkan pada keadaan vakum selama beberapa waktu sehingga di dapat berat konstan, Derajat grafting ditentukan dengan cara

$$\text{Derajat Grafting (\%)} = \frac{w_g - w_o}{w_o} \times 1000$$

w<sub>g</sub> = Film PTFE yang telah tergrafting dan

w<sub>o</sub> = Film PTFE awal

Tahap kedua adalah tahap sulfonasi pada reaktor gelas menggunakan campuran asam klorosulfonat dan 1,1,2,2-tetrakloroetana pada 90°C selama 4 jam. Membran hasil sulfonasi di hidrolisis dengan larutan KOH 0,5 M dan di regenerasi dengan larutan HCl 1 M, lalu asam bebas dicuci dengan air bebas ion<sup>11</sup>.

Sulfonasi dari polistiren yang tidak terpakai lagi/styrofoam. Dimana 0,25 g limbah polistiren dilarutkan dalam 25 mL sikloheksane, dengan pengadukkan dan pemanasan pada 40 °C. 3 g fosfor pentaoksida ditambahkan secara perlahan pada 50 ml asam sulfat pekat dan larutan tetap diaduk selama 30 min. Polistiren yang di larutkan pada sikloheksan dan ditambahkan larutan asam dan diaduk dengan temperatur 45°C selama dua jam. Campuran kemudian di masukkan dalam corong pisah. Hasil pemisahaan terdiri dari tiga fasa: i) sikloheksan pada bagian atas, fasa jernih. ii) poli asam polistiren tersulfonasi, fasa keruh, iii) fasa bagian bawah warna kuning mengandung larutan asam dan fosfor pentaoksida. Penghilangan larutan asam dengan 150 mL air ditambahkan secara perlahan pada larutan polimer (kadang-kadang menghasilkan buih) memerlukan waktu 15 hingga 30 min. setelah dekantasi, fasa air direcoveri. Netralisasi dilakukan dengan menambahkan natrium hidroksida sampai pH basa. Serbuk kuning terbentuk pada larutan polimer yang merupakan PSSNa setelah didistilasi. Asam sulfonat dan sulfonat group yang tersulfonasi pada polistiren di dilihat menggunakan FTIR dan persentase sulfonasi di tentukan melalui titrasi dengan NaOH menggunakan indikator phenolphthalein<sup>12,13</sup>.

Kopolimer Sodium poli(stiren sulfonat)-blok-poli(4-tert-butilstiren) dan (NaPSS-b-Pt BS) yang merupakan homopolimer juga telah disintesis. Prekursor PS-b-Pt BS block kopolimer di sintesis melalui polimerisasi anionik, pertama diawali dengan pembuatan blok polimer dengan penambahan monomer S (18.3 ml) and t BS (0.95 ml) kedalam reaktor dengan inisiator sec-butillitium (0.5 mmol dalam 2.8 ml heksan) dan di murnikan dengan benzen (250 ml) sebagai pelarut, *living diblock copolymers* ditentukan dengan *degassed* metanol dan presipitasi metanol. Polimer di keringkan pada vakum 70–80 °C selama semalam dan di hasilkan *isolated yield* sekitar 95%. Triblocks S dan tBS disintesa dengan penambahan S,

t BS, dan S secara berurutan. Selama reaktivitas S dan tBS sama pada polimerisasi anionik, *living anions* nya dapat menginisiasi tiap yang lain secara cepat lengkap/ Polimerisasi radikal dari sodium 4-styrene sulfonate (monomer) telah di perlakukan pada air distilasi menggunakan inisiator redok. 7.8 g Monomer di larutkan dalam air distilat lalu sodium sulfite (0.44 g) dan potassium persulfate (0.21 g) di tambahkan dalam reaktor. Dan dilakukan *degassing* dua kali melalui *freeze-thaw method* pada vakum dan reaksi di jaga pada 20 °C dengan pengadukan selama 5 menit untuk memastikan reagen larut secara sempurna sebelum temperatur di naikkan menjadi 45 °C dan di jaga sekitar 45–50 °C selama dua jam. Hasil reaksi di presipitasi dalam 250 ml aseton dan di keringkan pada vakum dan temperatur kamar. Sulfonasi dilakukan dalam reaktor dengan 0.2 ekuivalen TEP (dilarutkan dalam DCE, 2 g TEP/100 ml DCE/dikloroetana) dan diaduk. Larutan kemudian didinginkan hingga 0°C dan 1,0 ekuivalen polimer (relative PS blok) di larutkan dalam DCE (5 g polimer/100 ml DCE) dan 1.1 ekuivalen SO<sub>3</sub> (relative terhadap PS block) dalam DCE. Penambahan SO<sub>3</sub> yang pertama kira-kira 1 – 2 tetes per detik. penambahan larutan polimer kemudian dengan kecepatan yang sama dengan pengaduk dengan cepat, water bath es dan garam digunakan agar suhu tetap terjaga 0°C selama periode reaksi. Polimer tersulfonasi akan mengendap dari larutan di cuci dengan pentana, lalu dilarutkan dalam air (bisa juga campuran air metanol), Penetralkan di lakukan dengan sodium methoxid hingga pH mendekati 7, pelarut-pelarut dihilangkan dengan penguapan rotary lalu polimer di dimurnikan<sup>14</sup>.

Sulfonasi polistiren fungsional SWCNTs (*single-walled carbon Nanotubes*) dimana polistiren fungsional SWCNTs (*single-walled carbon Nanotubes*) dibuat menggunakan katalis copper (1) dari *coupling* alkali-SWCNTs. Derajat sulfonasi yang di dihasilkan bervariasi dari 21 hingga 34% dan di temukan proporsinya secara langsung material tersebut di dalam larutan. Hasil sulfonasi Polistiren fungsional SWCNTs mempunyai pH bervariasi, pembentukan larutan homogen dalam air antara 3 dan 13, selain pada ring pH ini pengendapan SPS-SWCNTs berlangsung dengan cepat dari larutan juga di temukan agregat *nanotube* yang dapat mereduksi pada pH tinggi dimana gugus sulfonat terjadi tolak-menolak elektrostatik



dengan nanotubes.

Agen sulfonasi. Asam asetat anhidrat (5.50 g, 54.0 mmol) ditambahkan 15 mL Kloroform kemudian larutan didinginkan hingga 10 °C. Kemudian tambahkan asam sulfat pekat 98%, 1.80 g, 18.0 mmol secara perlahan sambil di aduk. Setelah campuran sempurna tambahkan 25 mL kloroform pada temperatur kamar, diasumsikan bahwa reaksi menghasilkan asetil sulfat 18 mmol secara kuantitatif.

Sulfonasi polystirene fungsional SWCNTs (SPSSWCNTs). PS-SWCNTs sample 20,0 mg, 36,0 wt% of PS, 0.0692 mmol of stirena units dan 50 ml kloroform dibiarkan selama 5 menit lalu tambahkan 0,720 M asetil sulfat dalam kloroform (7,70 mL, 5,54 mmol, 80 ek/mol of stirena unit). Campuran diaduk selama 3 jam pada suhu 50 °C setelah itu tambahkan 10 mL metanol untuk menghentikan reaksi, hasil disaring menggunakan membran teflon berpori kemudian produk dipresipitasi dengan metanol, lalu dengan air kemudian metanol lagi dan dengan dikloroetana dan dikeringkan dalam ruang vakum 55 °C selama 72 jam.

Sulfonasi SWCNTs murni sebagai kontrol dilakukan SWCNTs murni sebanyak 20 mg tambahkan 50 ml Kholoform selama 5 menit dan masukkan 0.720M asetil sulfat dalam kloroform (7.70 mL, 5.54 mmol). Campuran diaduk pada 50 °C selama 3 jam. Setelah itu tambahkan metanol 10 ml untuk menghentikan reaksi lalu langkah berikutnya sama dengan diatas.

Penentuan kelarutan turunan SWCNT, SWCNT sebanyak 10 mg dan pelarut 10 ml di campurkan dengan menghasilkan bunyian selama 3 menit kemudian disentrifugasi pada 5000 rpm selama 20 menit kemudian dibiarkan semalam. Dan pisahkan supernatan secara hati-hati dan tambahkan pelarut untuk ditentukan konsentrasinya dengan UV/vis absorpsi.

Derajat sulfonasi ditentukan sebagai persen mol stiren yang tersulfonasi sebagai berikut:

$$Ds = \{ns/[(wp-81ns)/104]\} \times 100\%$$

ns ; molar number dari -SO<sub>3</sub>H groups pada SPS-SWCNTs

wp ; massa polimer yang tersulfonasi dan yang tidak tersulfonasi  
104 dan 81 adalah molar mass stirena unit dan -SO<sub>3</sub>H group

Dapat juga di tentukan dengan cara

$D_s = \{104 S\% / (32 M\% - 81 S\%)\} \times 100\%$  dan S% adalah kandungan sulfur

M% adalah massa yang hilang waktu pemanasan menggunakan TGA antara suhu 200 -500 °C.

Derajat sulfonasi dapat di kontrol dengan melakukan variasi konsentrasi asetil sulfat dengan range 20 – 30 %<sup>15</sup>.

Sulfonasi polistiren untuk sensor polimer dimana polistiren tersulfonasi (SPS) dilakukan melalui sulfonasi polistiren dalam  $CH_2Cl_2$  pada 40°C dengan asetil sulfat. Pada tahap pelarutan termoplastis amorf menggunakan pelarut lain, sintesis dilakukan pada kondisi lunak dan konsumsi energi yang rendah. Derajat sulfonasi ditentukan dengan titrasi diekspresikan sebagai persen mol SPS x%. dan setelah sulfonasi disimpan dalam desikator yang mengandung  $CaCl_2$ .

Dari FTIR spektra polistiren tersulfonasi (SPS) pada panjang bilangan gelombang 400 to 4000  $cm^{-1}$ , tetapi untuk analisis gugus sulfonat dapat di lihat dari range 800 to 1400  $cm^{-1}$ . Dari hasil memperlihatkan adanya pita vibrasi pada daerah 1040 and 1180  $cm^{-1}$ <sup>16</sup>.

Daerah karakteristik untuk SPS yaitu yaitu gugus sulfonat yang terikat pada PS (polistiren). Pada daerah 1040  $cm^{-1}$  menghasilkan symmetric stretching vibration untuk  $SO_3H$  groups dan 1127  $cm^{-1}$  merupakan aniaon sulfonat yang teriket pada cincin phenil. Dari hasil SEM film PS menunjukkan relative smooth dengan beberapa pori yang halus hal ini dimungkinkan olah terjadinya gelembung kecil sewaktu penguapan pelarut. Film SPS memperlihatkan permukaan yang lebih *smooth* tetapi adanya *fractures*. Ini yang membedakan SPS dan SP. Hal ini berhubungan dengan  $SO_3H$  group dari SPS dan karena adanya perbedaan pelarut yang digunakan pada saat pencetakan PS dan SPS, yaitu  $CH_2Cl_2$  dan  $CH_3OH$ . Ketidak teraturan porositas permukaan mungkin karena peningkatan area kontak pada *ambient humidity*. Di mana terjadinya kenaikan kecepatan penyerapan dan efek respon waktu. Pada pengukuran *microprobe* pada analisi PS menunjukkan hanya adanya kehadiran karbon dan oksigen sedangkan pada analisis SPS powder menunjukkan klarbon, oksigen and sulfur. Adanya sulfur merupakan hasil reaksi sulfonasi. SPS sensor pada

range 33–90 RH% menghasilkan bahwa sensor impedansi adanya suatu eksponensial yang tergantung pada lingkungan relatif humidity. Secara empirik model peluruhan 450 k pada 33 RH% menjadi 6.4 k pada 90 RH% terukur pada 1 kHz. Waktu Respon yang baik pada pengukuran absorpsi dan desorpsi terjadi selama 30 menit dengan kelembaban terbatas yaitu 11 dan 90 RH%. Ini menunjukkan bahwa penyerapan yang terjadi sangat cepat lebih dari 30 detik sementara desorpsi terjadi dengan waktu yang konstan yaitu 5 menit.

Sintesis sulfonasi polistirena blok kopolimer yang dapat larut dalam tetrahidrofuran dilakukan dengan sulfonasi rasio  $H_2SO_4$ /stiren temperatur reaksi 50 °C. PS-*b*-PIH yang sudah kering (1 g, 3.36 mmol stirena) dilarutkan dalam 17 ml solvent chlorinated ( $CHCl_3$  atau  $CH_2Cl_2$  atau 1,2-dichloroethane) dan dipanaskan pada 50 °C yang dialiri argon pada oil bath. Asetil sulfat dalam 1,2-dichloroethane disiapkan dengan menambahkan  $H_2SO_4$  (0.375 ml, 6.72 mmol) di stirrer (0–5 °C). campuran 1,2-dichloroethane (1.268 ml) dan asam asetat anhidrid (1.268 ml, 13.44 mmol). Setelah 10 menit stirring pada 0–5 °C, solution yang jernih di hasilkan kemudian ditambah dengan PS-*b*-PIH dan campuran di stirrer dengan kehadiran uap argon pada 50 °C selama 3 jam. Campuran reaksi berwarna gelap tapi kadangkala transparan, setelah 3 jam campuran reaksi di dinginkan pada temperatur kamar dan reaksi diakhiri dengan penambahan propan-2-ol (0.52 ml, 6.75 mmol) dan ptesipitasi dengan penambahan 200 ml air distilasi. Pelarut dan bahan volatil lain akan menguap dari hasil yang seperti bubur tersebut pada temperatur kamar dan kenaikan temperatur 40 °C hasil di filtrasi dan di cuci dengan air distilasi sampai air cucian netral dan produk di isolasi, produk yang masih basah ini kemudian dilarutkan dalam 50–100 ml tetrahidrofuran THF, produk berwarna dan transparan<sup>17</sup>.

Sintesis polistiren grafting dilakukan melalui tiga tahap, Inisiator untuk polimerisasi yaitu immobilisasi membran, pelarutan stiren dalam toluene dan aktivasi polimer dengan asam sulfat pekat, semua reaksi dilakukan di bawah tekanan uap nitrogen. Permeat di tampung pada tekanan atmosfer, membran dicuci beberapa kali dengan air hingga pH 7 dan dikeringkan untuk menghilangkan residu kimia sebelum dilakukannya perlakuan dan setelah perlakuan basa atau

asam di cuci dengan deionizedwater hingga pH 7, pada temperatur kamar.

Tahap inisiator immobilisasi, sulfonasi dari polimer aromatik menggunakan larutan agen sulfonasi kompleks dengan pengadukan. Penelitian lain telah menggunakan asam sulfat pekat pada sulfonasi poli(eter eter keton) dan polyethersulfone, pada kasus ini dapat menyebabkan terjadinya endapan sebagai asam atau garam dan di cetak dengan menggunakan fasa inversi, pada tulisan ini hanya permukaan pori yang dimodifikasi dengan mencampurkan 0,5 N  $H_2SO_4$  pada temperatur kamar selama 3 jam untuk membentuk gugus sulfonic acid yang immobile. Membran *ion-exchange capacity* ditentukan dengan 0,4 N NaOH, morfologi ditentukan dengan SEM dan gugus fungsi ditentukan dengan FTIR<sup>18</sup>.

Untuk polimer polisulfon, seperti yang dilaporkan oleh Gustian, et al 2012. Sulfonasi polisulfon dapat dilakukan secara homogen dengan menggunakan dua sistem pelarut yaitu kloroform dan 1,2-dikloroetana. Sulfonasi polisulfon diawali dengan proses pelarutan kristal polisulfon dengan masing-masing sistem pelarut. Lamanya proses pelarutan, 2 jam untuk yang menggunakan pelarut kloroform dan 5 jam menggunakan pelarut 1,2-dikloroetana. Hasil proses pelarutan masing-masing adalah larutan polimer bening dan kental (*viscous*). Larutan polimer *viscous* dari masing-masing sistem pelarut tersebut dipresipitasi kedalam methanol<sup>19</sup>.

Perbedaan waktu yang diperlukan untuk pelarutan polisulfon menunjukkan bahwa polisulfon lebih mudah larut pada pelarut kloroform dibandingkan dengan pelarut 1,2-dikloroetana. Hal ini dapat dilihat karena adanya perbedaan kepolaran dari kedua pelarut yang digunakan. Bila ditinjau dari momen dipol, pelarut kloroform memiliki momen dipol lebih rendah yaitu 1,15 debye sedangkan pelarut 1,2-dikloroetana memiliki momen dipol 1,86 debye. Fenomena ini juga didukung oleh perbedaan sifat fisik lain dari kedua pelarut, yaitu konstanta dielektrik. Konstanta dielektrik kloroform 4,81 lebih rendah dibandingkan dengan konstanta dielektrik 1,2-dikloroetana sebesar 10,36<sup>19</sup>.

Dari produk sulfonasi yang menggunakan kloroform diperoleh produk polisulfon tersulfonasi padatan granular berwarna keputih-

putihan dan tidak larut dalam metanol ketika proses presipitasi berlangsung. Sedangkan produk sulfonasi yang menggunakan pelarut 1,2-dikloroetana larut dalam metanol ketika presipitasi, dan produk polisulfon tersulfonasi diperoleh dengan cara penguapan pada 1 atm selama 24 jam. Komponen lain sebagai hasil samping reaksi dihilangkan melalui proses evaporasi pada oven vakum pada tekanan 400 mmHg dan suhu 55 °C.

Sulfonasi menggunakan pelarut kloroform yang telah dilakukan, diperoleh derajat sulfonasi yang masih rendah yaitu 8% dengan rasio mol 1 : 1,55 dan waktu reaksi 20 jam. Penggunaan pelarut kloroform pada sintesis polisulfon tersulfonasi sebagai membran penghantar proton yang telah dilakukan penelitiannya dan dilaporkan oleh Lufrano, *et al.* (2000), menghasilkan derajat sulfonasi maksimum 48,7% dan rasio mol antara polimer dan agen sulfonasi 1 ; 1,4 dan waktu reaksi 48 jam pada suhu kamar. Kemudian hasil penelitian Lufrano, *et al.* (2001) diperoleh derajat sulfonasi maksimum 77%. Berikutnya hasil penelitian Lufrano, *et al.* (2006) diperoleh derajat sulfonasi antara 50% hingga 70%, kemudian penelitian selanjutnya yang dilaporkan oleh Lufrano, *et al.* (2008) diperoleh derajat sulfonasi maksimum 70% dengan mol rasio antara polimer dan agen sulfonasi 1 : 2,3 pada suhu kamar<sup>20-23</sup>.

Dari hasil penelitian Lufrano, *et al.* (2000, 2001) melaporkan bahwa untuk menghilangkan senyawa lain seperti silikon dapat dilakukan melalui proses presipitasi dari produk polimer tersulfonasi yang dihasilkan dengan cara menambahkan larutan polimer tersulfonasi sedikit demi sedikit kedalam metanol sambil diaduk hingga diperoleh produk polimer tersulfonasi berwarna keputih-putihan. Pada metode ini dihasilkan derajat sulfonasi yang rendah, hasil ini mirip dengan beberapa hasil penelitian yang dilaporkan<sup>20-21</sup>.

Pada sistem pelarutan dengan kloroform ini, ketika penambahan larutan polimer tersulfonasi kedalam metanol saat proses presipitasi tidak terjadi pelarutan. Sementara itu komponen lain yang mengandung silikon dapat larut dalam metanol. Pada penggunaan pelarut kloroform diperoleh derajat sulfonasi di bawah 100%, sedangkan dari hasil pelarutan yang menggunakan pelarut 1,2-dikloroetana diperoleh derajat sulfonasi di atas 100%. Pada pelarutan polisulfon

yang menggunakan 1,2-dikloroetana, dari tiga kali percobaan memperlihatkan adanya sedikit perbedaan derajat sulfonasi yang diperoleh. Hal ini terjadi diduga karena adanya aliran gas nitrogen menuju reaktor tidak stabil pada saat eksperimen, sehingga pada selang waktu tertentu laju pengusiran HCl sebagai hasil reaksi menjadi tidak konstan dan mempengaruhi jalannya reaksi sulfonasi. Dari hasil secara umum terlihat adanya keterulangan derajat sulfonasi yang diperoleh pada penggunaan pelarut 1,2-dikloroetana pada proses sulfonasi polisulfon. Jika dibandingkan dengan hasil sulfonasi yang diperoleh Sheng, *et al.* (2005) yakni 87% dengan rasio mol 1 : 1,43 dan 127% dengan rasio mol 1 : 2,86, maka hasil sulfonasi 134% dengan rasio mol 1 : 1,5 didalam penelitian ini merupakan hasil yang optimum. Kelarutan hasil sulfonasi polisulfon dari sistem yang menghasilkan derajat sulfonasi tinggi, sangat sukar larut dalam metanol. Produk ini juga tidak larut dalam kloroform dan 1,2-dikloroetana tetapi produk ini larut dalam pelarut dimetil formamida<sup>24</sup>.

Penelitian lain yang menggunakan pelarut 1,2-dikloroetana pada sintesis polisulfon tersulfonasi telah dilakukan, dimana dari hasil penelitiannya disebutkan bahwa kondisi reaksi pada 50 °C selama 5 jam dan rasio mol polimer terhadap agen sulfonasi 1 : 2 diperoleh derajat sulfonasi maksimum 83,4%<sup>25</sup>. Penelitian sebelumnya yang dilakukan juga menggunakan pelarut 1,2-dikloroetana pada sulfonasi polisulfon menghasilkan derajat sulfonasi maksimum 136% pada suhu kamar selama 72 jam<sup>26</sup>.

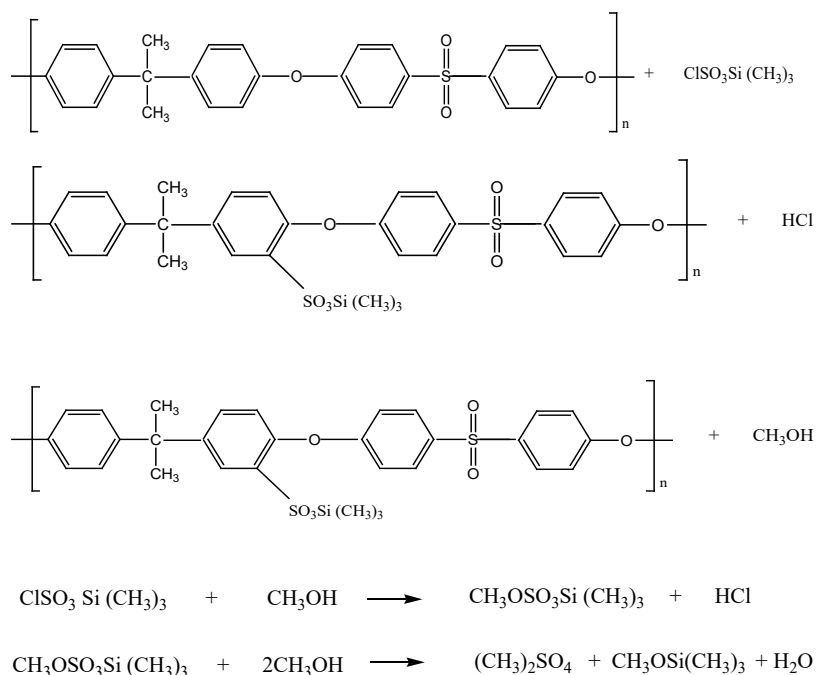
Dari penelitian-penelitian tersebut, sangat jelas menunjukkan adanya perbedaan derajat sulfonasi yang diperoleh antara yang menggunakan pelarut kloroform dan pelarut 1,2-dikloroetana. Ini sejalan dengan hasil penelitian yang diperoleh pada sintesis polisulfon tersulfonasi menggunakan pelarut kloroform dan pelarut 1,2-dikloroetana<sup>27</sup>.

Sintesis polisulfon tersulfonasi ini bertujuan untuk mensubstitusi atom hidrogen yang terdapat pada cincin benzen pada rantai utama polisulfon (*backbone*) dengan gugus sulfonat. Polisulfon dapat mengalami reaksi substitusi lebih dari dua gugus sulfonat yang dapat menempel pada setiap unit ulang monomer. Seperti pada orientasi substitusi elektrofilik lainnya yang sangat dipengaruhi oleh substituen

penyumbang elektron atau substituen penarik elektron yang ada pada cincin aromatik. Gugus  $\text{SO}_2$ , yang terdapat pada rantai utama polisulfon dapat mengurangi reaktivitas, sementara yang awalnya dapat mempercepat laju sulfonasi.

Pada Gambar 3.3 terlihat reaksi sulfonasi polisulfon dengan agen sulfonasi trimetilsilil klorosulfonat. Reaksi sulfonasi diawali dengan pelarutan polisulfon dalam pelarut. Setelah polisulfon larut sempurna dan sistem homogen, kemudian ditambahkan agen sulfonasi trimetilsilil klorosulfonat secara perlahan. Indikasi terbentuknya zat antara terlihat dari keluarnya uap  $\text{HCl}$ , selanjutnya reaksi dihentikan melalui presipitasi larutan polimer kedalam metanol secara perlahan-lahan sehingga diperoleh polisulfon tersulfonasi. Bentuk fisik polisulfon tersulfonasi yang diperoleh dengan tekstur berserat, dengan warna putih seperti susu dan mengkilat.

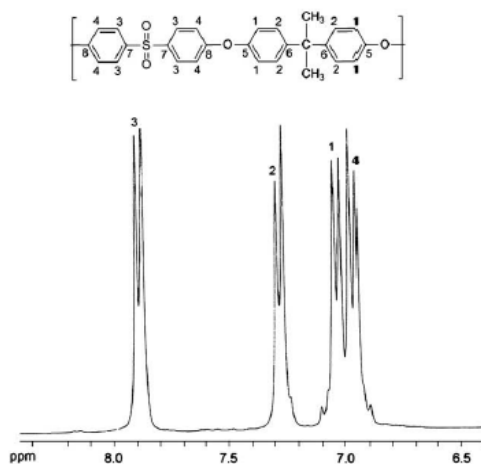
**Gambar 3.3.** Reaksi sulfonasi polisulfon dengan agen sulfonasi trimetilsilil klorosulfonat<sup>24</sup>.



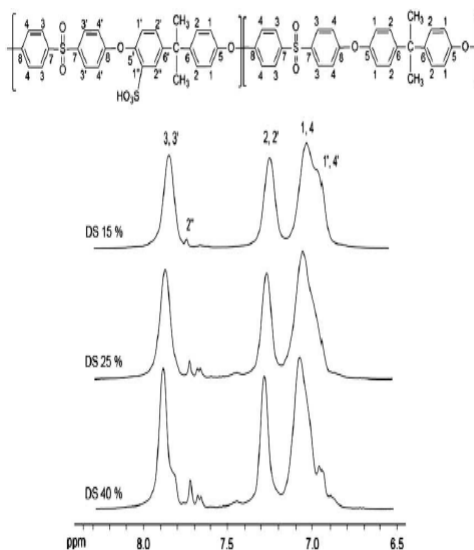
Reaktivitas dan orientasi reaksi sulfonasi pada polisulfon dipengaruhi oleh efek induksi (I) dan efek resonansi (M) dari substituen  $\text{SO}_2$ . Karena efek substituen penarik elektron  $\text{SO}_2$ , mengakibatkan

efek induksi (-I) dan efek resonansi (-M) terakumulasi, sulfonasi tidak akan terjadi pada bagian fenil sulfon tetapi pada fenil eter. Hal ini terjadi, karena adanya efek induksi (-I) penarik elektron dari eter, yang mengakibatkan pada posisi orto terjadi efek resonansi penyumbang elektron (+M)<sup>28</sup>. Substitusi akan terjadi terutama pada posisi orto dari gugus fungsi eter, hal ini telah dilaporkan sebelumnya oleh Yilser, *et al.* (2010) menggunakan <sup>1</sup>H NMR dengan membandingkan spektrum <sup>1</sup>H NMR yang belum disulfonasi seperti pada Gambar 3.4<sup>29</sup>.

**Gambar 3.4.** (a) Spektrum <sup>1</sup>H NMR yang belum disulfonasi dan (b) spektrum <sup>1</sup>H NMR polisulfon tersulfonasi<sup>29</sup>.



(a)

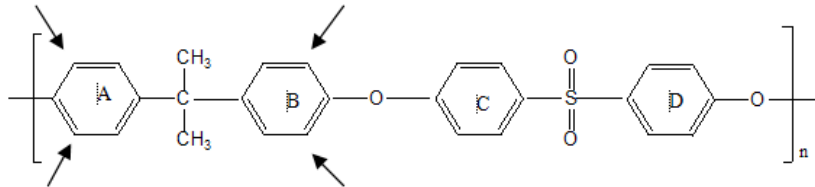


(b)



Orientasi penempelan gugus sulfonat pada polisulfon dapat dilihat pada Gambar 3.5. Orientasi substitusi gugus sulfonat akan lebih mudah terjadi pada cincin B dan diikuti pada cincin A sedangkan pada cincin C dan D sangat sukar terjadi yang disebabkan adanya halangan sterik gugus  $-SO_2-$  yang terdapat pada rantai utama polisulfon.

**Gambar 3.5.**  
Orientasi penempelan gugus sulfonat pada polisulfon<sup>26</sup>.



### 3.2 Sulfonasi Heterogen

Sulfonasi metode heterogen lebih menguntungkan dibandingkan dengan metode homogen, karena tidak perlu memisahkan pelarut lagi, tetapi sangat sedikit laporan penelitian yang berhubungan dengan sulfonasi heterogen tersebut. Sulfonasi heterogen dapat berupa reaksi dalam:

1. Fasa padat – cair (solid – liquid),
2. Fasa padat – gas (solid – gas),

yang dapat digunakan secara komersial di industri karena dapat membuat ionomer tersulfonasi dengan murah dengan bahan baku limbah polimer polistiren sebagai contohnya.

Penggunaan metode sulfonasi heterogen ini dengan fasa padat–gas pada pembentukan ikatan silang dengan sampel butiran-butiran polistiren monodispers sebagai substrat. Butiran ini di treatmen dengan gas  $SO_3$ , dimana uap asam sulfat telah digunakan pada sulfonasi polistiren tersebut. Butiran polistiren monodispers tersebut (diameter 450 nm) disulfonasi dalam fasa gas selama 3 hari pada temperatur kamar dan diperoleh produk tersulfonasi berwarna kuning. Polistiren tersulfonasi ini digunakan untuk membuat *conducting polymer* dengan menambahkan poli (xylylene tetrathioephonium chloride), dan poly(tetrafluoroethylene)<sup>30</sup>.

Reaksi sulfonasi polistiren-divinilbenzen yang membentuk

struktur jaringan tiga dimensi, dimana reaksi *crosslinking* terjadi dengan mengembangkannya didalam larutan dikloroetana dengan asam sulfat pekat pada temperatur 80°C selama 10 menit. Pada kasus ini ketika asam klorosulfonat digunakan sebagai *agen sulfonasi*, temperatur reaksi diturunkan menjadi 0°C karena reaktivitas reaksi sangat tinggi. Produk yang telah dihasilkan ditentukan *ion exchange capacity* <sup>31</sup>.

Sulfonasi heterogen padat – cair dengan substrat polistiren telah dilakukan, dimana serbuk polistiren dicampurkan dengan metal-etil keton dan metanol, sulfonasi serbuk polistiren dilakukan menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebagai *agen sulfonasi* dengan kehadiran Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebagai katalis pada temperatur kamar selama 10 menit. Kehadiran Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untuk mencegah pembentukan produk samping dari reaksi. Produk 100% akan diperoleh dalam waktu 5 hingga 15 menit, produk diperoleh dalam bentuk gelatin tidak berwarna dan setelah pengamatan 24 jam tidak terjadi perubahan. Reaksi ini menghasilkan mono substitusi hanya pada posisi para reaksi berlangsung <sup>32</sup>.

Penelitian tentang perilaku penambahan larutan poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylene kloronyl-1,4-phenylene) (PEEK) didalam asam kuat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ClSO<sub>3</sub>H. Kopolimer selanjutnya tersulfonasi pada pelarutan dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atau ClSO<sub>3</sub>H. Agregasi dari rantai polimer menyebabkan adanya interaksi elektrostatik antara rantai tersulfonasi, *crosslinking* teramati sebagai hasil samping yang menyertai proses sulfonasi <sup>33</sup>. Sulfonasi heterogen terhadap 4,4'-Hexafluoroisopropylidenediphthalic-4,4' Diaminodiphenylether (6FDA-ODA) poli imid, Polyimide powder (5.0 g) dilarutkan dalam sulfuric acid (100ml) dalam *glass reactor* yang di lengkapi dengan pengaduk. 6FDA-ODA polyimide powder dapat di larutkan asam sulfat pekat secara cepat dan larutan pada temperatur kamar menunjukkan warna kuning jernih. Setelah waktu reaksi ditentukan, larutan reaksi bercampur dan di tuangkan kedalam air dingin dengan pengadukan. Presipitat berwarna kuning pucat dikumpulkan dengan filtrasi dan di cuci dengan air deion hingga air cucian netral. Polimer dikeringkan selama 24 jam pada 40°C dan represipitasi dilakukan dengan N,N-Dimethyl formamide (DMF) dan di keringkan lagi pada 40°C selama 48 jam pada oven vakum.

Sintesis dan sulfonasi isomer alkil benzene menggunakan linear 1-phenylalkanes dan cabang isomer alkilbenzen telah dilaporkan, reaksi inisiasi dengan suatu reagen alkyl Grignard dengan phenyl ketone. Hasilnya merupakan alkohol tersier dan di dehidrasi. Hasil dari reaksi Grignard dengan hasil kasar 85–98%. Hasil kasar ini di distilasi dengan mereduksi tekanan. Pada sulfonasi, peralatan yang akan digunakan di panasi selama satu malam. Nitrogen dengan aliran 5 L/min di control dan diukur menggunakan *connected* nitrogen inlet, selanjutnya dari sini gas kering menuju botol yang mengandung  $H_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ , dan *glass wool*. Dari sini aliran nitrogen di bagi dua, yang pertama dialirkan secara langsung ke dalam labu 250 ml yang telah dipanasi di mana gas  $SO_3$  yang berasal dari labu penguapan bereaksi disini. Aliran gas ke dua mengalir dari bagaian atas buret yang mengandung cairan  $SO_3$  dan cairan ini di teteskan ke labu penguapan yang di panasi, sejumlah  $SO_3$  yang ditambahkan diukur. Labu reaksi dengan leher tiga, gas mengalir melalui salah satu leher dan mekanik *stirrer* pada leher bagian tengah dan  $CaCl_2$  *guard tube* pada yang ketiga. Labu reaksi diisi dengan alkil benzen dan solven aktif, pengaduk *stirrer*. Karakterisasi menggunakan gas kromatografi. Solven aktif yang dipilih untuk alkil benzen adalah 1,2,3,4- tetrahydronaphthalene (tetralin). Penggunaannya di karenakan tetralin dapat bertindak sebagai solven asalkan medium bagi alkil benzen dan dapat larut tetapi juga dapat terlibat pada reaksi. Keuntungan lainnya adalah bahwa aktif solven pada keadaan berlebih mempermudah sistem reaksi secara keseluruhan kemudian tetralin lebih cepat sulfonasinya.

Kecepatan relative reaksi sulfonasi berurutan adalah 1-phenilalkana dan cabang isomer-rantai alkil benzene oleh gas  $SO_3$ , yang menunjukkan komposisi dari campuran mengalami sulfonasi dan penting dalam menunjang untuk memperoleh konstanta kecepatan relative yang *actual* dan ini merupakan bukti bahwa keterlibatan pyrosulfonic acids sebagai *actual sulfonating species* pada reaksi sulfonasi. Konsistensi dari nilai *k* rel yang diperoleh menggunakan solven aktif pada sepuluh kali berlebih pada medium sulfonasi. Mengingat rantai cabang isomer menghasilkan variasi yang sedikit pada laju sulfonasi dan kecepatan sulfonasi 1-phenylalkanes

meningkat dengan pendeknya rantai alkil <sup>34</sup>.

Sulfonasi dengan menggunakan metode heterogen dari limbah polistiren untuk mengolah air sadah yang mengandung Ca dan Mg. Polistiren cup dihancurkan hingga berukuran partikel 0,2 -0,3 cm<sup>2</sup>. Setelah itu 5 g partikel yang telah kering ini dan 100 ml asam sulfat pekat dicampurkan dalam gelas *flask* dan direaksikan dengan agitasi dengan waktu dan temperatur reaksi yang divariasikan. Setelah reaksi selesai disaring dan dicuci dengan air distilasi, setelah beberapa kali pencucian, air pencucian di periksa pHnya untuk memastikan residu asam sulfat sudah hilang dari resin lalu resi tersulfonasi dikeringkan pada suhu 40°C selama 30 menit. Teknik *recycle* limbah polistiren ini untuk produksi massa sangat menguntungkan, dari sini akan diperoleh resin pertukaran kation dari limbah dan dapat digunakan untuk melunakkan air sadah. Resin ini telah dicobakan untuk melunakkan air sadah yang mengandung 150 mg/L ion kalsium dan ion magnesium. Untuk ion kalsium kapasitas pertukaran kation bervariasi dari 0,22 untuk sampel yang di treatmen pada satu jam dan temperatur 60°C hingga 0,93 untuk 4 jam pada temperatur 40°C, sementara untuk ion magnesium pada treatmen 2 jam temperatur 60°C adalah 0,78 mmol/g

35-36

### Pustaka Bab 3

- [1] Turbak. A.F, 1962, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1(4), 275.
- [2] Makowski et al., 1975, U.S. Patent 3,870,841, Nov. 3.
- [3] Martins. C.R, Giacommo Ruggeri, Marco-A. De Paoli. 2003, Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene J. Braz. Chem. Soc. vol.14 no.5 São Paulo Sept./Oct.
- [4] Weiss. R.A, A. Sen, C. L. Willis, and L. A. Pottick, 1991, Polymer, 32(10), 1867.
- [5] I. Gustian, Ghufira, W. K. Fajar, Prosiding Seminar Semirata BKS-PTN Barat, Bogor-Indonesia, p 510, 2014.
- [6] Huang. R.Y.M, and J. J. Kim, 1984, J. Appl. Polym. Sci., 29, 4017.
- [7] Jin Chuan Yang, Michael J. Jablonsky, Jimmy W. Mays, 2002, NMR and FT-IR studies of sulfonated styrene-based homopolymers and copolymers, Polymer 43, 5125–5132.

- [8] Vink.H, 1981, *Macromol. Chem.*, 182, 279.
- [9] Mottet, A. Revillon, R Le Perchec, M. F. Llauro and A. Guyot, 1982, Analogous Reaction for Maximum Sulfonation of Polysulfones, *Polymer Bulletin* 8, 511-517.
- [10] Jeffrey V. G, S. Boob, R.A. Weiss, Montgomery T. Shaw, 2006, Proton-exchange membranes composed of slightly sulfonated poly(ether ketone ketone) and highly sulfonated crosslinked polystyrene particles, *Journal of Membrane Science* 269, 177–186.
- [11] Nasef. M, Nor Aida Zubirb, Ahamed Fauzi Ismailb, Mohamed Khayetc, 2006, Sulfonated radiation grafted polystyrene pore-filled poly(vinylidene fluoride) membranes for direct methanol fuel cells: structure–property correlations, *Desalination* 200, 642–644.
- [12] Abbas. I. B., Sami Bayoudh, Mohamed Bakloutic, 2007, A technique for purifying wastewater with polymeric flocculant produced from waste plastic J. *Desalination*, 204, 198–203.
- [13] Abbas. I. B., Sami Bayoudhb, Mohamed Bakloutic, 2008, The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic J. *Desalination*, 222, 81–86
- [14] Jin Chuan Yang, Michael J. Jablonsky, Jimmy W. Mays, 2002, NMR and FT-IR studies of sulfonated styrene-based homopolymers and copolymers, *Polymer* 43, 5125–5132.
- [15] Huaming Li a, Alex Adronov b, 2007, Water-soluble SWCNTs from sulfonation of nanotube-bound polystyrene, *Carbon* 45, 984–990.
- [16] Rubinger. C.P.L., C.R. Martins, M.-A. De Paoli, R.M. Rubinger, 2007, Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: *Sensors and Actuators B* 123, 42–49.
- [17] Janata. M, Vlastimil Kúdela, Daniel Gromadzki, Petr Štěpánek, Frédéric Nallet, Olivier Diat, Petr Vlček, Luděk Toman, 2006, Synthesis of highly sulfonated polystyrene-based block copolymers soluble in tetrahydrofuran, *Polymers*, no. 055.
- [18] Shah. T.N, J.C. Goodwin, S.M.C. Ritchie, 2005, Development and characterization of a microfiltration membrane catalyst containing sulfonated polystyrene grafts, *Journal of Membrane Science* 251, 81–89
- [19] Gustian, I., Celik, S. U., , and Bozkurt.A, Novel proton conductive hybrid membranes based on sulfonated polysulfone and benzotriazole, *J. Mater. Res.*, 2012, *Vol. 27, No. 20*, Oct 28, 2650-2655.
- [20] Lufrano, F. G., Squadrito, Patti, A., and Passalacqua, E. 2000. Sulfonated Polysulfone as Promising Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 77: 1250-1257.
- [21] Lufrano, F.G., Squadrito, Patti, A., and Passalacqua, E. 2001. Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells. *Solid State Ionics* 145: 47-51.

- [22] Lufrano, F.G., Vincenzo Baglio., Pietro Staiti. Antonino, S. A. and Vincenzo Antonucci. 2006. Development and characterization of sulfonated polysulfone membrans for direct methanol fuel cells. *Desalination* 199: 283-285.
- [23] Lufrano, F.G., Vincenzo Baglio., Pietro Staiti. Antonino, S. A. and Vincenzo Antonucci. 2008. Polymer electrolytes based on sulfonated polysulfone for direct metanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 179: 34-41.
- [24] Sheng, L.C., Bocarsly, A.B., and Benjiger, J. 2005. Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membrans. *Journal of power sources* 152: 27-33.
- [25] Filho, F.A.A.M. and Gomes, A.S. 2010. Crosslinked Sulfonated Polysulfone-Based Polymer Electrolyte Membrans Induced by Gamma Ray Irradiation. *International Journal of Polymeric Materials* 59: 424-437.
- [26] Genova, P.D., Baradie, B., Foscallo, D., Poinsignon, C., and Sanchez, J.Y. 2001. Ionomeric membrans for proton exchange membran fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid. *Journal of Membran Science* 185: 59-71.
- [27] Gustian, I. 2016, Sintesis Membran Penghantar Proton Berbasiskan Polisulfon Dengan Tinjauan Pengaruh Pelarut, Semirata BKS PTN Bidang MIPA Universitas Sriwijaya.
- [28] Iojoiu, C., and Jean-Yves Sanche. 2009. Polysulfone-based Ionomers for Fuel Cell Applications. *High Performance Polymers* 10:1177.
- [29] Yilser, D., Serdar, E., Nurcan, B., and Inci Eroglu. 2010. Preparation And Characterization Of Sulfonated Polysulfone/Titanium Dioxide Composite Membrans For Proton Exchange Membran Fuel Cells. *International Journal of hydrogen energy* 34: 3467-3475.
- [30] Kim.G.Y, R. Salovey, and J. J. Aklonis, 1990, Polym. Bulletin, 23, 543.
- [31] Regas.F.P, 1984. Polymer, 25, 249.
- [32] Carrol.W.R, and H. Eisenberg, 1966, J. Polym. Sci., Part A-2, 4, 599.
- [33] Bishop.M.T, F. E. Karasz, P. S. Russo, and K H.Langley,1985,Macromolecules, 18, 86.
- [34] Ward. R.S, Richard L. Diapera, and David W. Robertsb, 2001, Relative Rates of Sulfonation of Linear and Branched Long-Chain Alkylbenzenes, Journal of Surfactants and Detergents, Vol. 4, No. 3.
- [35] Abbes. I. B., Sami Bayoudh, Mohamed Bakloutic, 2007, A technique for purifying wastewater with polymeric flocculant produced from waste plastic J. Desalination, 204, 198–203
- [36] Abbes. I. B., Sami Bayoudhb, Mohamed Bakloutic, 2008, The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic J. Desalination, 222, 81–86

# B A B

# 4

## Karakterisasi

### 4.1 Derajat Sulfonasi

Derajat sulfonasi dari polimer tersulfonasi dapat ditentukan dengan metode titrasi, dimana sejumlah polimer tersulfonasi terlebih dahulu ditimbang kemudian dilarutkan dalam pelarut. Pelarut yang digunakan seperti dimetilformamida untuk polisulfon tersulfonasi, tetrahidrofuran untuk polistirentersulfonasi. Setelah polimer larut sempurna kemudian dititrasi menggunakan larutan NaOH yang sudah distandarisasi sebelumnya.

Derajat sulfonasi dapat dihitung menggunakan rumus sebagai berikut:

$$\% \text{ derajat sulfonasi} = \frac{\text{mol SO}_3\text{H}}{\text{mol Spol}} \times 100\%$$

Spol = polimer tersulfonasi.

### 4.2 Analisis inframerah

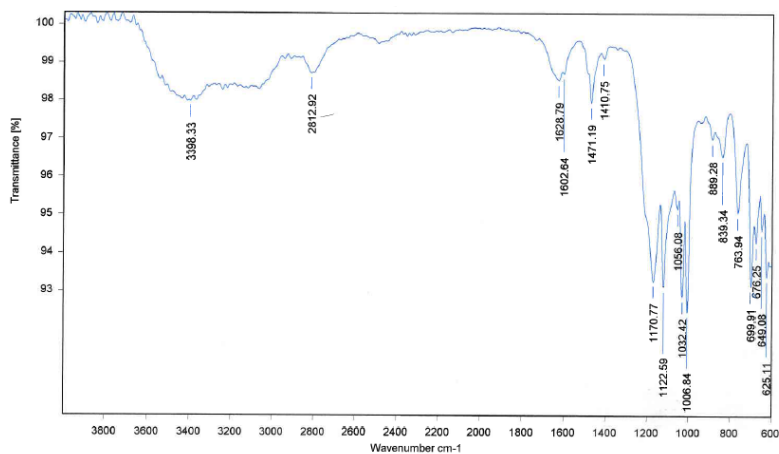
Karakterisasi ini digunakan untuk melihat perubahan bilangan gelombang dari spektrum polimer sebelum dan sesudah dilakukannya

sulfonasi. Spektrum FT-IR direkam pada rentang bilangan gelombang 4000  $\text{cm}^{-1}$  - 400  $\text{cm}^{-1}$ . Berikut contoh analisis inframerah dalam melakukan karakterisasi polimer hasil sulfonasi dengan contoh polistiren yang disulfonasi dan polisulfon yang disulfonasi.

## 1. Polistiren tersulfonasi

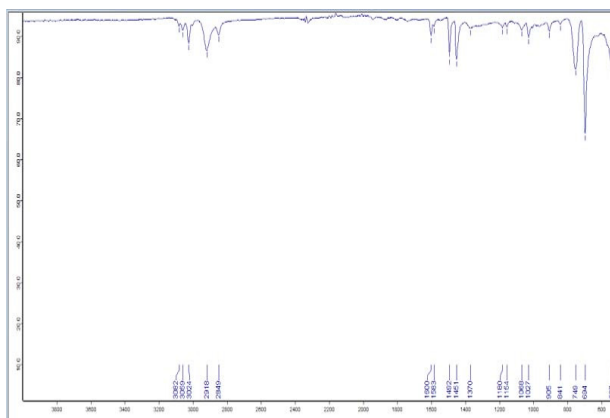
Untuk melihat adanya gugus sulfonat pada polistiren yang telah disulfonasi dapat dilakukan melalui analisis gugus fungsi menggunakan FTIR. Secara kualitatif, gugus fungsi polistiren dan polistiren tersulfonasi dapat dianalisis menggunakan FTIR pada daerah bilangan gelombang 600-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Perbedaan spektrum FTIR polistiren dan polistiren tersulfonasi adalah pada daerah vibrasi gugus sulfonatnya. Masuknya gugus sulfonat ditandai dengan muncul puncak pada bilangan gelombang 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil analisa spektrum FTIR polistiren pada bilangan gelombang 2853-2926  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur dari C-H alkana sedangkan pada bilangan gelombang 1340-1470  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari C-H alkana dan pada bilangan gelombang 690-900  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari C-H aromatik, selanjutnya pada bilangan gelombang 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur dari C-C dan pada bilangan gelombang 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  vibrasi ulur dari C=C aromatik<sup>1,2</sup>.

**Gambar 4.1.**  
Spektrum  
FTIR polistiren  
tersulfonasi<sup>1,2</sup>.





**Gambar 4.2.**  
Spektrum FTIR  
polistiren<sup>1,2</sup>.

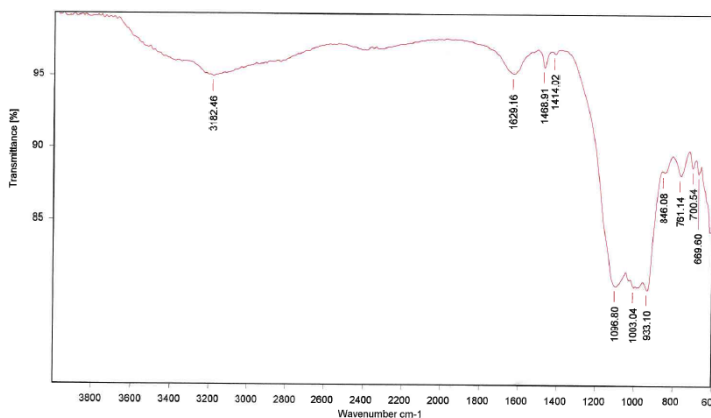


Secara detail perbedaan spektrum polistiren tersulfonasi dan polistiren dapat dilihat pada Tabel 4.1. Pada Gambar 4.3, 4.4 dan 4.5 dapat dilihat perbedaan spektrum FTIR polistiren tersulfonasi yang telah diblending dengan CNT

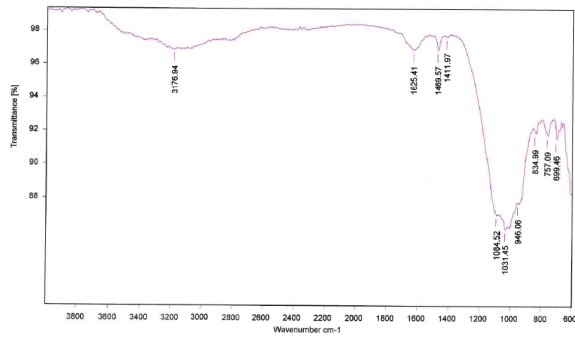
**Tabel 4.1. Spektrum FTIR polistiren tersulfonasi dan polistiren**

Jenis Ikatan	Bilangan Gelombang polistiren tersulfonasi cm <sup>-1</sup>	Bilangan Gelombang polistiren cm <sup>-1</sup>
Vibrasi Ulur C-H Alkana	2853-2926	2853-2926
Vibrasi Tekuk C-H Alkana	1340-1460	1340-1460
Vibrasi Tekuk C-H Aromatik	690-900	690-900
Vibrasi ulu C-C	800-1200	800-1200
Vibrasi ulur C=C	1500-1600	1500-1600
Vibrasi Ulur OH	3000-3700	-
Vibrasi Regang SO <sub>3</sub>	1033-1168	-

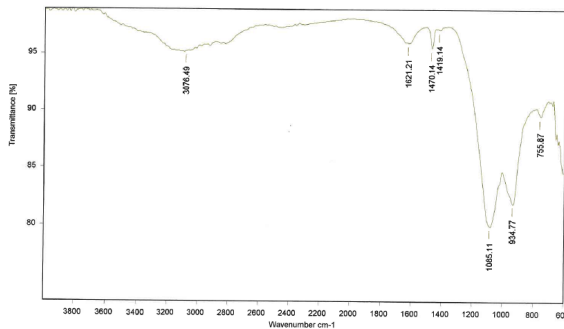
**Gambar 4.3.**  
Spektrum FTIR  
polistiren tersulfonasi-  
CNT 1:1<sup>1,2</sup>.



**Gambar 4.4.**  
Spektrum FTIR  
polistiren tersulfonasi-  
CNT 1:1,5<sup>1,2</sup>.



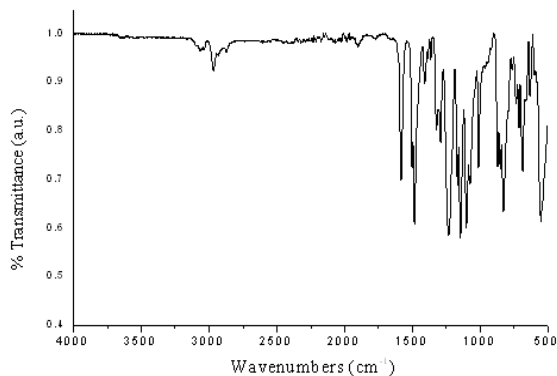
**Gambar 4.5.**  
Spektrum  
FTIR polistiren  
tersulfonasi-CNT  
1:2<sup>1,2</sup>.



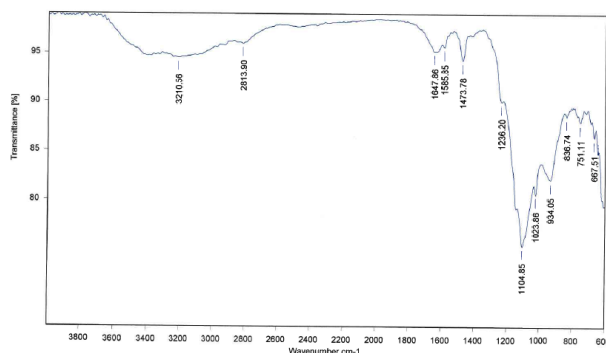
## 2. Polisulfon tersulfonasi

Pada Gambar 4.6 diperlihatkan spektrum FTIR polisulfon sebelum disulfonasi, bila dibandingkan dengan spektrum FTIR polisulfon tersulfonasi terlihat jelas adanya perbedaan. Perbedaan ini jelas terlihat pada bilangan gelombang  $3700\text{ cm}^{-1}$  hingga  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Pada daerah ini memperlihatkan adanya vibrasi regang gugus  $\text{-OH}$  yang terdapat pada gugus sulfonat  $\text{-SO}_3\text{H}$ <sup>2</sup>.

**Gambar 4.6.**  
Spektrum FTIR  
polisulfon<sup>2</sup>.



**Gambar 4.7.**  
Spektrum FTIR  
polisulfon  
tersulfonasi<sup>2</sup>.



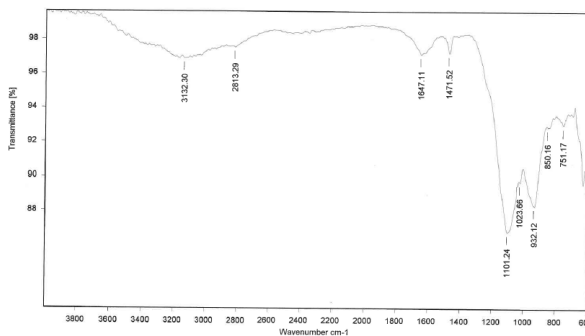
Pada tabel berikut memperlihatkan adanya perbedaan bilangan gelombang antara spektrum polisulfon dan polisulfon tersulfonasi.

**Tabel 4.2.** Perbedaan bilangan gelombang dari spektrum polisulfon dan polisulfon tersulfonasi <sup>2</sup>.

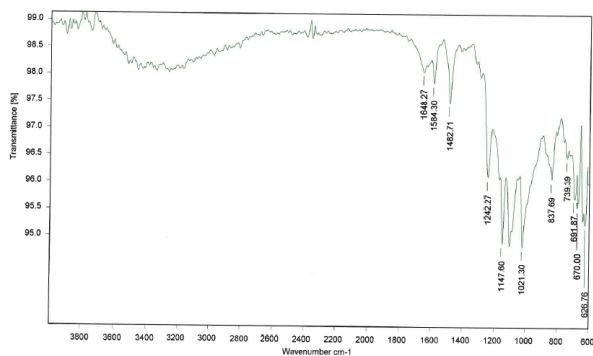
Gugus fungsi spesifik polisulfon	Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Gugus fungsi spesifik polisulfon tersulfonasi	Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> )
Vibrasi regang gugus C-S	690	Vibrasi regang gugus C-S	690
Regang simetri -SO <sub>3</sub> -	-	Regang simetri -SO <sub>3</sub> -	1310-1200
Vibrasi regang -SO <sub>2</sub> -	1360-1300	Vibrasi regang -SO <sub>2</sub> -	1360-1300
Vibrasi regang C-O-C	1300-1175	Vibrasi regang C-O-C	1300-1175
Vibrasi regang C=C	1700-1500	Vibrasi regang C=C	1700-1500
CH (alipatik)	3400-2700	CH (alipatik)	3400-2700
CH (aromatik)	3110	CH (aromatik)	3110
Vibrasi regang O-H	-	Vibrasi regang O-H	3700-2900

Setelah diblending, pola spektrum yang dihasilkan hampir mendekati kesamaan pada blending CNT 1:1, tetapi setelah diblending dengan CNT 1:1,5 dan CNT 1:2 spektrum yang dihasilkan menjadi lebih kompleks. Ini diperlihatkan pada daerah bilangan gelombang dari 800 cm<sup>-1</sup> hingga 1200 cm<sup>-1</sup> <sup>2</sup>.

**Gambar 4.8.**  
Spektrum FTIR  
polisulfon tersulfonasi-  
CNT 1:1 <sup>2</sup>.

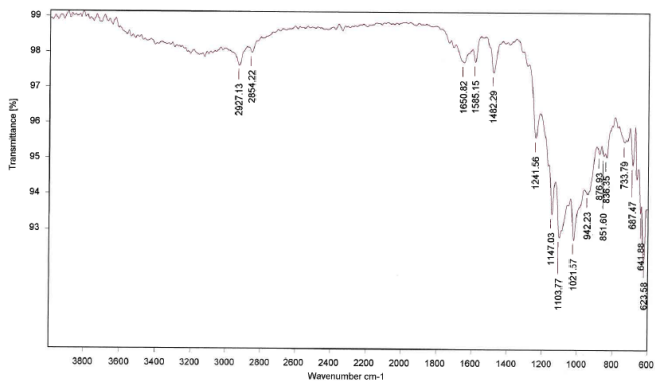


**Gambar 4.9.**  
Spektrum FTIR  
polisulfon tersulfonasi-  
CNT 1:1,5 <sup>2</sup>.



Semakin banyak CNT yang ditambahkan pada polisulfon tersulfonasi pada daerah ini akan mengganggu simetri regang gugus sulfonat dan vibrasi regang  $-SO_2-$  pada rantai utama polimer, hal inilah yang menyebabkan sifat fisik termal dari polimer juga berbeda. Spektrum FTIR polisulfon tersulfonasi-CNT 1:1, 1,5 dan 2 dapat dilihat pada Gambar 4.10.

**Gambar 4.10.**  
Spektrum FTIR  
polisulfon tersulfonasi-  
CNT 1:2 <sup>2</sup>.



## 4.3 Analisis stabilitas termal (TGA)

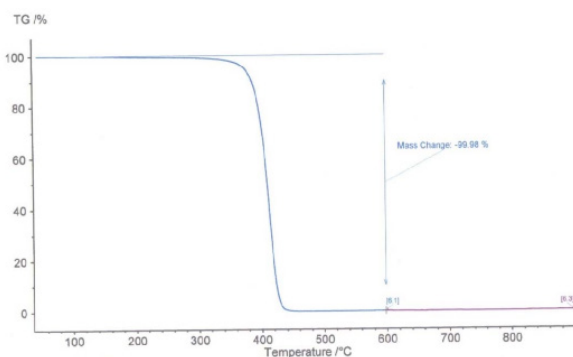
Kestabilan termal dari membran polimer elektrolit dapat diperiksa dengan analisis TGA menggunakan instrument Perkin Elmer STA 6000. Sampel (~10 mg) dipanaskan dari suhu kamar sampai 700 °C di bawah atmosfer nitrogen dengan laju pemindaian 10°C/menit.

Analisis dekomposisi termal merupakan salah satu teknik yang umum digunakan untuk mengamati kestabilan suatu polimer dan mempelajari ketergantungan polimer terhadap panas serta pola degradasi suatu polimer. Antara polimer yang satu dengan polimer yang lainnya memiliki pola degradasi yang berbeda, hal ini juga terjadi pada polistiren, polistiren tersulfonasi, polisulfon dan polisulfon tersulfonasi serta material blending <sup>2</sup>.

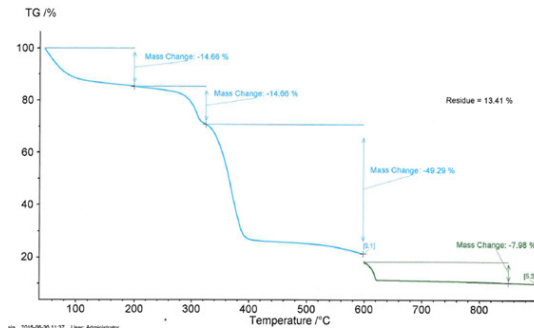
### 1. Polistiren tersulfonasi

Setelah dilakukannya sulfonasi terlihat bahwa kestabilan termal menurun, yang ditandai dengan kehilangan berat sekitar 14,66% pada fase pertama dan 14,66% pada fase kedua. Bila dibandingkan dengan termogram dekomposisi polistiren murni, polistiren tersulfonasi sudah menunjukkan ketidakstabilan. Polistiren murni memiliki kestabilan hingga temperatur 400°C, sedangkan polistiren tersulfonasi kehilangan 14,66% terjadi hingga temperatur 300°C. Pada rentang ini dianggap polistiren tersulfonasi masih mampu mempertahankan diri terhadap termal, sehingga saran penggunaan polistiren tersulfonasi dapat dibatasi dibawah 300°C atau dengan kata lain penggunaan polistiren tersulfonasi dapat dimulai dari 0°C hingga 300°C <sup>1,2</sup>.

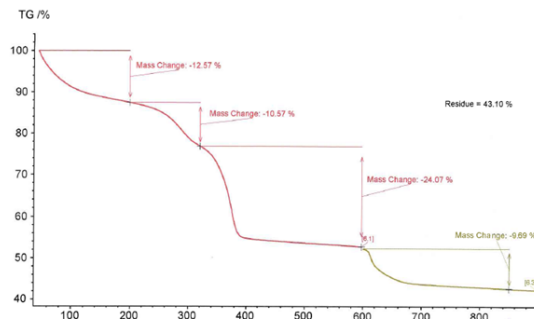
**Gambar 4.11.**  
Thermogram dekomposisi polistiren<sup>1,2</sup>.



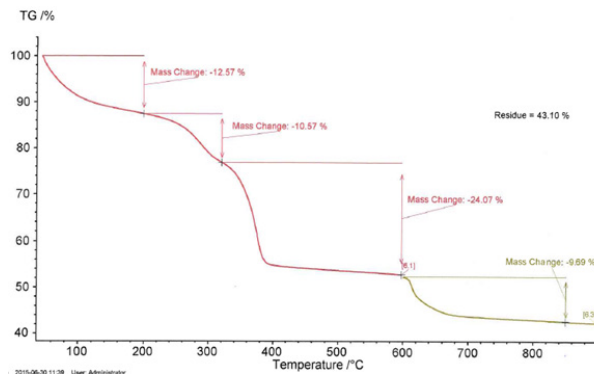
**Gambar 4.12.**  
Thermogram  
dekomposisi polistiren  
tersulfonasi<sup>1,2</sup>.



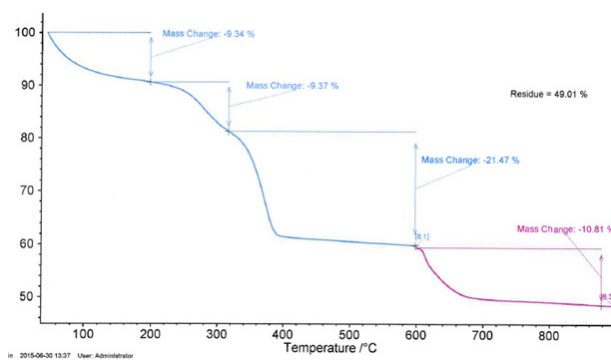
**Gambar 4.13.**  
Thermogram  
dekomposisi polistiren  
tersulfonasi-CNT  
1:1<sup>1,2</sup>.



**Gambar 4.14.**  
Thermogram  
dekomposisi polistiren  
tersulfonasi-CNT  
1:1,5<sup>1,2</sup>.



**Gambar 4.15.**  
Thermogram  
dekomposisi polistiren  
tersulfonasi-CNT  
1:2<sup>1,2</sup>.



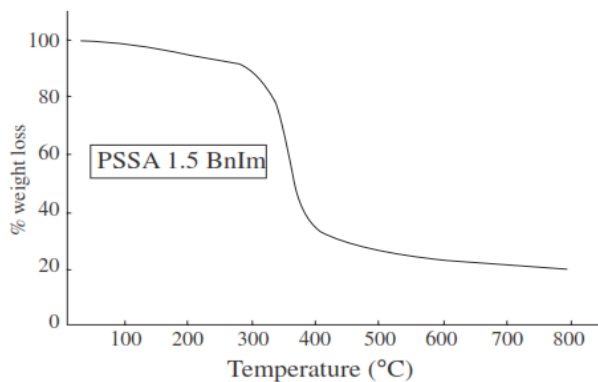
Untuk polistiren tersulfonasi yang diblending dengan CNT, terlihat gugus samping mulai terdegradasi didaerah 200°C. Dari data Tg telah dikonfirmasi bahwa temperatur glassy berada didaerah 123 hingga 130°C sehingga penggunaannya dimungkinkan pada daerah 130 hingga 150°C. Bila suhu operasi digunakan pada daerah rentang 130 hingga 150°C belum terjadinya pelepasan *pendant groupe/* rantai samping dari polimer. Berikut material hasil dekomposisi dari Gambar diatas:

**Tabel 4.3.** Dekomposisi TGA <sup>1,2</sup>.

No	Sampel	Highly Volatile Matter	Medium Volatile Matter	Medium Volatile Matter	Medium Volatile Matter	Combustible	Residu Inorganic
1	polisulfon tersulfonasi	14,66	14,66	49,29	-	7,98	13,41
2	polisulfon tersulfonasi -CNT 1:1	15,16	11,55	27,82	-	22,42	15,47
3	polisulfon tersulfonasi -CNT 1:1,5	12,57	10,57	24,07	-	9,69	43,10
4	polisulfon tersulfonasi -CNT 1:2	9,34	9,37	21,47	-	10,81	49,01

Sebagai perbandingan dapat dilihat dekomposisi termal seperti yang dilaporkan oleh Bozkurt, 2005:

**Gambar 4.16.** Thermogram polistiren tersulfonasi terdoping benzoimidazol<sup>3</sup>.



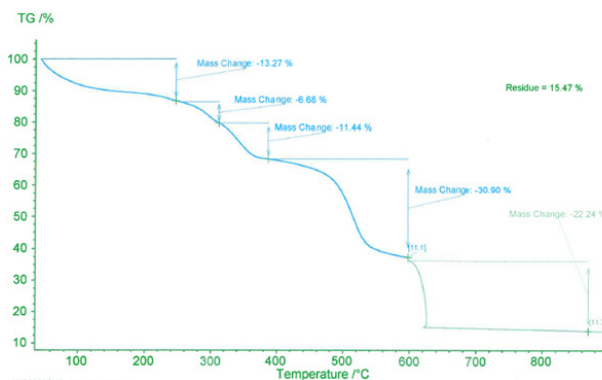
## 2. Polisulfon tersulfonasi

Polisulfon mempunyai kestabilan termal hingga 500°C, tetapi setelah disulfonasi menyebabkan kestabilan menurun. Penyisipan gugus sulfonat akan menyebabkan konformasi rantai menjadi lebih *soft*, dekomposisi akan dimulai dari *pendant group* dari rantai utama polimer. Dekomposisi termal yang terjadi mendukung tempertur gelas

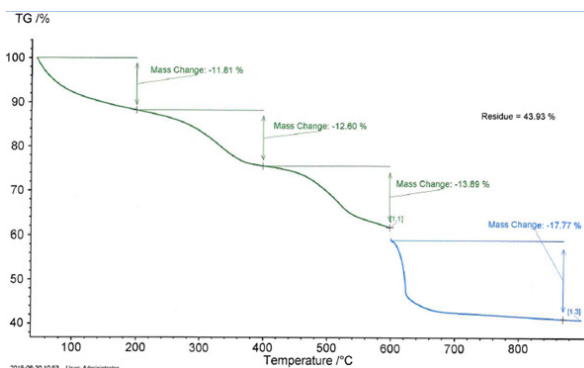
(Tg) yang sudah diperoleh sebelumnya. Pada thermogram polisulfon tersulfonasi terlihat terjadi pengurangan berat 13,27% pada rentang temperatur 100 °C hingga 240°C, artinya pada rentang temperatur ini polisulfon tersulfonasi masih mempunyai kemampuan untuk bekerja.

Pada kondisi ini terjadi pelunakan rantai utama, yang mana pada polisulfon murni mempunyai sifat rigiditas yang cukup besar, tetapi setelah disisipi gugus sulfonat terjadi pelunakan <sup>2</sup>. Menurut Park, *et al.* (2005) degradasi polisulfon tersulfonasi yang diukur dengan menggunakan *Thermogravimetry–mass spectroscopy* diawali dengan pelepasan molekul uap air yang terikat oleh polisulfon tersulfonasi yang bersifat hidrofil pada suhu di sekitar 100°C. Kemudian diikuti dengan pelepasan molekul SO pada daerah antara 200-300°C. Degradasi selanjutnya adalah pelepasan molekul SO<sub>2</sub> pada daerah antara 300-400°C, sedangkan pada suhu 400-500°C adalah awal degradasi dari rantai utama dengan melepaskan benzil alkohol dan daerah antara 600-700°C merupakan tahap pelepasan molekul benzene <sup>2,4</sup>.

**Gambar 4.17.**  
Thermogram dekomposisi polisulfon tersulfonasi<sup>2</sup>.

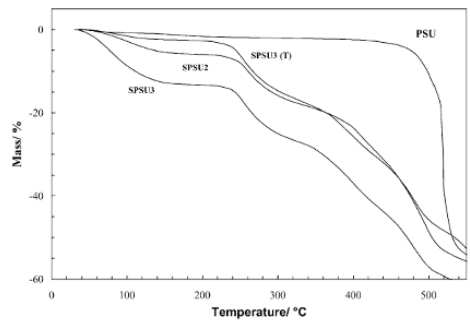


**Gambar 4.18.**  
Thermogram dekomposisi polisulfon tersulfonasi-CNT 1:1<sup>2</sup>.

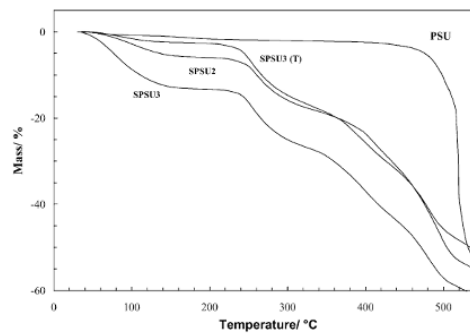




**Gambar 4.19.**  
Thermogram  
dekomposisi polisulfon  
tersulfonasi-CNT  
1:1,5<sup>2</sup>.

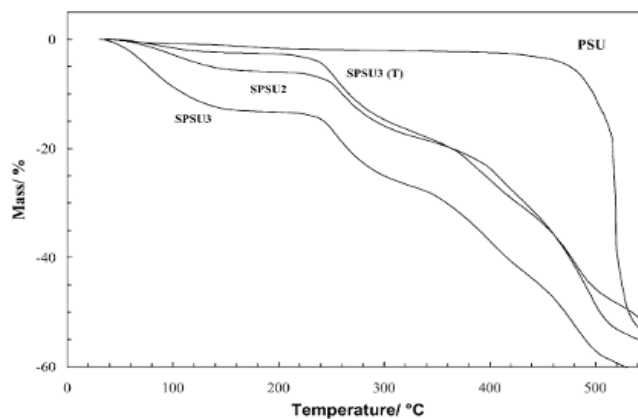


**Gambar 4.20.**  
Thermogram  
dekomposisi polisulfon  
tersulfonasi-CNT 1:2<sup>2</sup>.



Penelitian lain sebelumnya yang berhubungan dengan degradasi dari rantai utama dari polisulfona; ini mirip dengan hasil penelitian yang dilaporkan oleh Lufrano, *et al.* (2008), seperti pada Gambar berikut:

**Gambar 4.30.**  
Thermogram  
polisulfon  
dan polisulfon  
tersulfonasi<sup>5</sup>.



Pada thermogram yang setelah ditambahkan CNT, terlihat bahwa pada CNT 1:1 mulai terjadi penurunan stabilitas lebih cepat dibandingkan polisulfon tersulfonasi, kestabilan 90% massa terjadi dari rentang temperatur 100°C hingga 200°C. Ketika penambahan CNT 1:1,15 pola yang dihasilkan hampir sama, hal ini juga terjadi untuk penambahan CNT 1:2. Tetapi untuk penambahan CNT 1:2 massa yang hilang lebih banyak dibandingkan variasi yang lainnya <sup>2</sup>.

#### 4.4 Analisis suhu transisi gelas (T<sub>g</sub>) dengan DSC

Analisis T<sub>g</sub> dilakukan menggunakan DSC Mettler Toledo type 821, Sampel ditimbang sekitar 4 - 5 mg dan dimasukkan dalam *crucible* 40 µL. Analisis dilakukan dengan program suhu dari -10 °C hingga 250 °C. Kecepatan pemanasan adalah 10 °C/menit. Sebagai gas pembersih digunakan gas nitrogen dengan kecepatan aliran 50 ml/menit <sup>2</sup>.

##### 1. Polistiren tersulfonasi

Jika polimer dipanaskan mendekati suhu transisi gelas (T<sub>g</sub>), maka lambat laun molekul-molekulnya mulai bisa bergerak. Secara fisik T<sub>g</sub> adalah suhu pada saat polimer berubah dari kaku (*glassy*) dan relatif gelas.

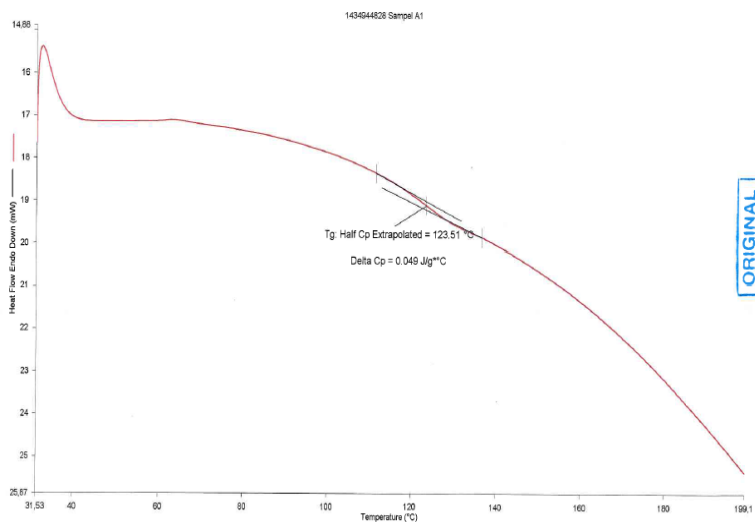
Dari hasil analisis untuk polistiren tersulfonasi diperoleh nilai T<sub>g</sub> 123,51°C, sedangkan T<sub>g</sub> untuk polistiren murni yang diperoleh dari literatur adalah 108°C. Kenaikan nilai T<sub>g</sub> dari 108°C menjadi 123,51°C merupakan konsekuensi logis dari kehadiran gugus sulfonat pada cincin stirena. Diketahui bahwa dengan kehadiran gugus sulfonat yang mengandung gugus asam, akan membentuk ikatan hidrogen terhadap gugus asam pada antar rantau ataupun dalam satu rantai sebagai backbone. Hal ini mengakibatkan terjadinya suatu struktur kearah yang lebih kompak <sup>2</sup>. Setelah penambahan karbon secara struktural menjadikan material lebih kompak ini dibuktikan dari hasil analisis DSC seperti pada Tabel halaman berikut:

**Tabel 4.4.** Transisi gelas polistiren, polistiren tersulfonasi dan material blending <sup>2</sup>.

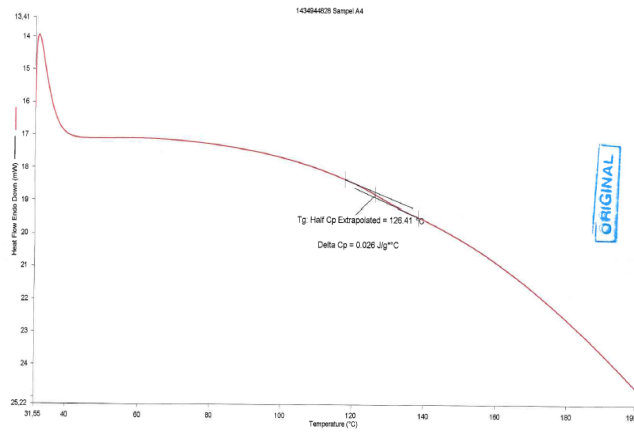
No	Sampel	Tg (°C)
1	Polistiren murni	108
2	Polistiren tersulfonasi	123,51
3	Polistiren tersulfonasi-CNT 1:1	126,42
4	Polistiren tersulfonasi-CNT 1:1,5	128,52
5	Polistiren tersulfonasi-CNT 1:2	130,12

Dari Tabel diatas dapat dilihat bahwa secara fisik Tg adalah suhu pada saat polimer berubah dari kaku (*glassy*) dan relatif gelas. Dari definisi tersebut maka dapat dipahami bahwa Tg tergantung dari mobilitas ikatan molekul polimer; semakin sukar suatu molekul polimer bergerak semakin tinggi nilai Tg-nya. Oleh sebab itu pada umumnya sesuatu yang menghambat pergerakan molekul polimer akan menaikkan nilai Tg. Semakin kaku gugus utama suatu polimer, semakin tinggi nilai Tg-nya. Semakin kuat gaya intermolekul suatu polimer semakin tinggi Tg polimer. Dengan menempelnya gugus sulfonat pada cincin stirena dapat dianggap sebagai penyebab terhambatnya pergerakan /mobilitas rantai utama polimer. Polistiren tersulfonasi menjadi kaku dikarenakan terjadi ikatan silang antar rantai pada polimer <sup>6</sup>. Alasan ini diperkuat dengan besarnya nilai derajat sulfonasi polistiren yang dihasilkan. Adapun thermogram hasil analisis DSC dapat dilihat pada Gambar berikut:

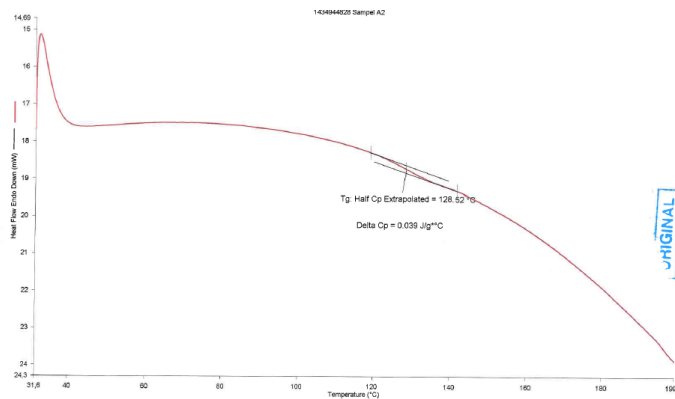
**Gambar 4.31.**  
Thermogram polistiren tersulfonasi<sup>2</sup>.



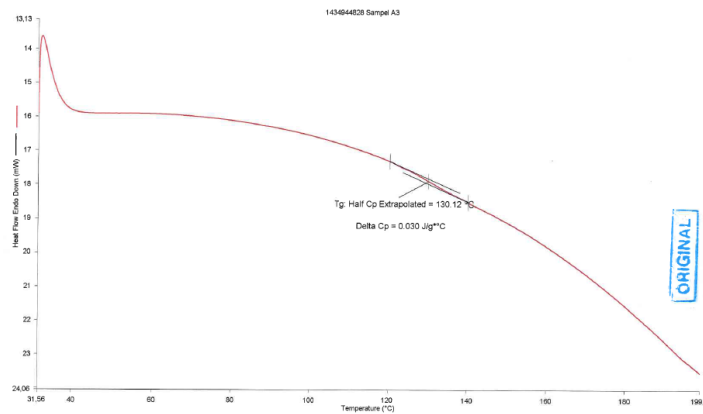
**Gambar 4.32.**  
Thermogram polistiren tersulfonasi-CNT 1:1<sup>2</sup>.



**Gambar 4.33.**  
Thermogram polistiren tersulfonasi-CNT 1:1,5<sup>2</sup>.

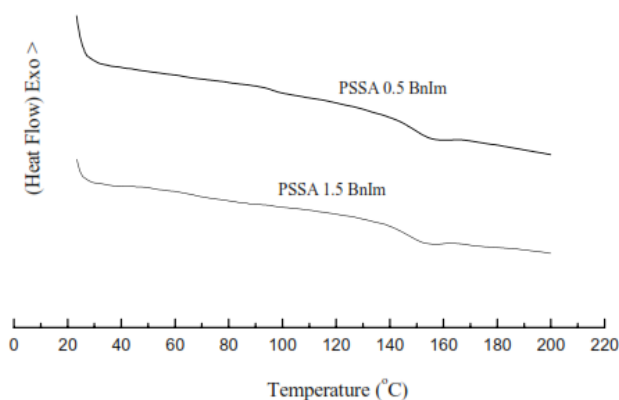


**Gambar 4.44.**  
Thermogram polistiren tersulfonasi-CNT 1:2<sup>2</sup>.



Pola thermogram yang dihasilkan mirip dengan pola thermogram yang telah dilaporkan oleh Bozkurt, 2005 tetapi polistiren tersulfonasi didoping dengan benzoimidazol seperti Gambar berikut:

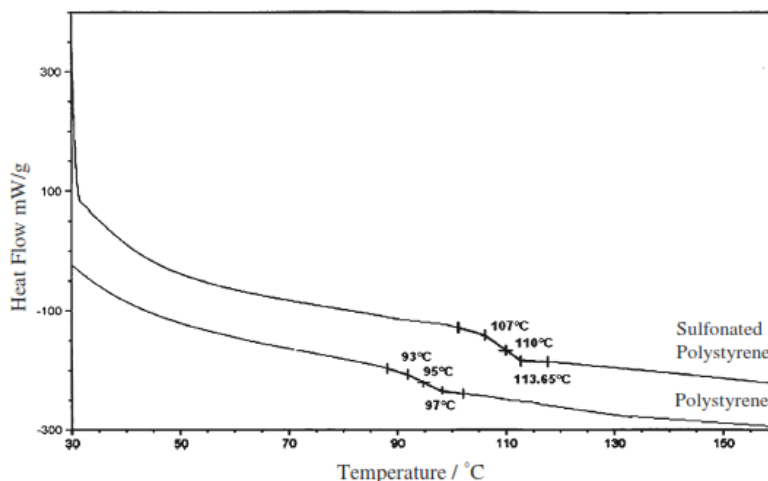
**Gambar 4.45.**  
Thermogram  
polistiren tersulfonasi  
yang didoping oleh  
benzimidazol<sup>3</sup>.



Pada gambar diatas terlihat bahwa semakin banyak benzimidazol yang ditambahkan pada polistiren tersulfonasi, maka tempertur gelas (Tg) akan menjadi turun. Berbeda dengan polistiren yang di blending dengan CNT pada penelitian ini, semakin meningkat penambahan CNT maka semakin meningkat juga temperatur gelas. Hal ini akan memperjelas bahwa CNT yang ditambahkan pada polistiren tersulfonasi akan menyebabkan peningkatan sifat kekakuan rantai utama polimer. Sedangkan laporan Bozkurt, 2005, benzimidazol akan menurunkan kekakuan rantai utama polimer dimana sifat ini dikenal dengan *softening efect/* efek pelunakan pada rantai polimer <sup>2</sup>.

Selain itu juga telah dilaporkan pola thermogram Tg (DSC) dari polistiren tersulfonasi. Dari laporannya memperlihatkan bahwa adanya perubahan temperatur gelas dari polistiren, yang awalnya pada daerah sekitar 95°C dan setelah disulfonasi meningkat menjadi 110°C. Hasil yang telah dilaporkan menunjukkan pola yang sama dengan penelitian yang dilaporkan ini, tetapi Tg polistiren awal yang diperoleh pada 108°C dan setelah disulfonasi meningkat menjadi 123,51°C <sup>7</sup>. Perbedaan antara Tg yang dilaporkan Abbas *et al.*, 2007 dan hasil yang dilaporkan dari penelitian ini diduga dari pengaruh derajat sulfonasi yang berbeda. Hasil yang telah dilaporkan oleh Abbas *et al.*, 2007 seperti gambar berikut

**Gambar 4.46.**  
Thermogram polistiren tersulfonasi dan polistiren<sup>7</sup>.



## 2. Polisulfon tersulfonasi

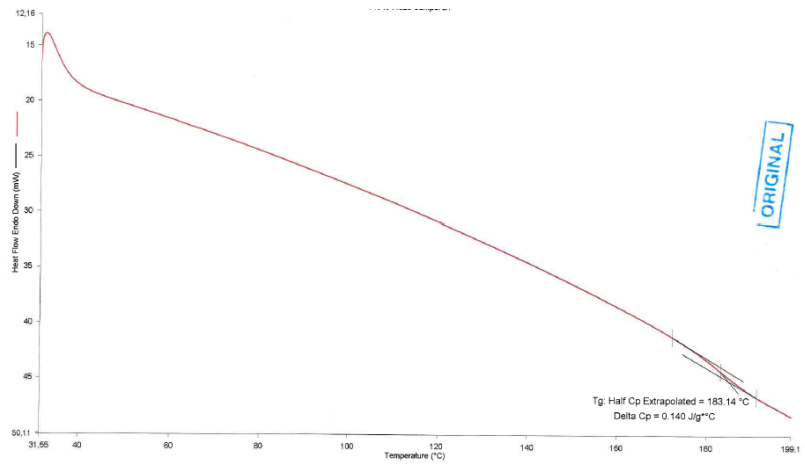
Polisulfon murni diketahui titik temperatur gelasnya ( $T_g$ ) adalah sebesar  $185^\circ\text{C}$  dengan rentang kestabilan dimensi antara  $-100^\circ\text{C}$  dan  $150^\circ\text{C}$ . Setelah dilakukan sulfonasi nilai  $T_g$  diperoleh sebesar  $183,14$ , terjadi penurunan yang tidak berarti. Secara struktur polisulfon yang mengandung heteroatom mengakibatkan adanya pergerakan bebas walaupun belum disulfonasi sehingga penurunan  $T_g$  tidak terlalu signifikan. Setelah dilakukannya blending dengan CNT menunjukkan terjadinya peningkatan/kenaikan  $T_g$ . Semakin banyak CNT yang ditambahkan maka akan semakin meningkat  $T_g$  dari material yang di blending. Secara lengkap  $T_g$  yang dihasilkan dapat dilihat pada tabel berikut:

**Tabel 4.5** Transisi gelas polisulfon, polisulfon tersulfonasi dan material blending<sup>2</sup>.

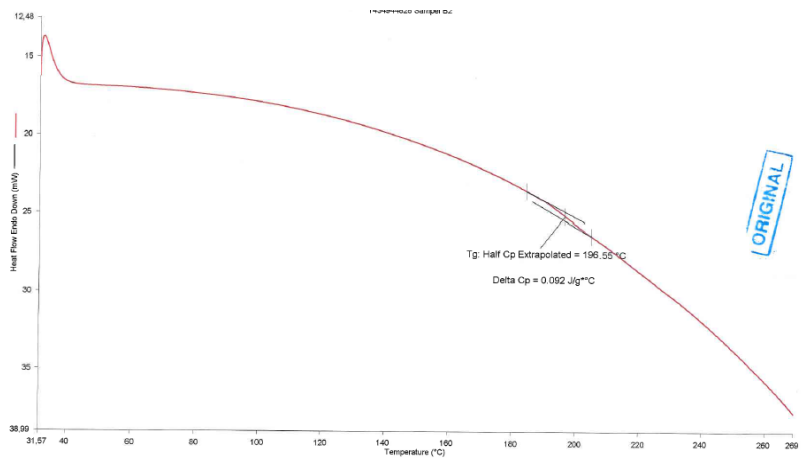
No	Sampel	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
1	polisulfon murni	185
2	polisulfon tersulfonasi	183,14
3	polisulfon tersulfonasi -CNT 1:1	196,55
4	polisulfon tersulfonasi -CNT 1:1,5	210,39
5	polisulfon tersulfonasi -CNT 1:2	220,95

Thermogram hasil analisis DSC polisulfon, polisulfon tersulfonasi dan material blending dapat dilihat pada Gambar berikut:

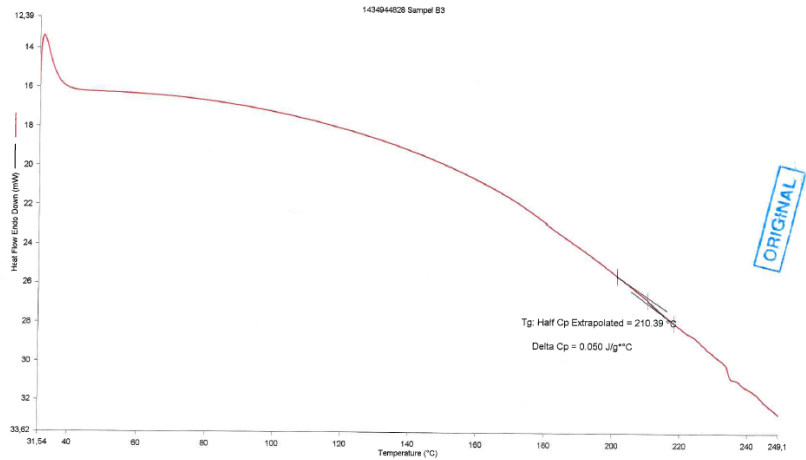
**Gambar 4.47.**  
 Thermogram  
 Polisulfon  
 tersulfonasi<sup>2</sup>.



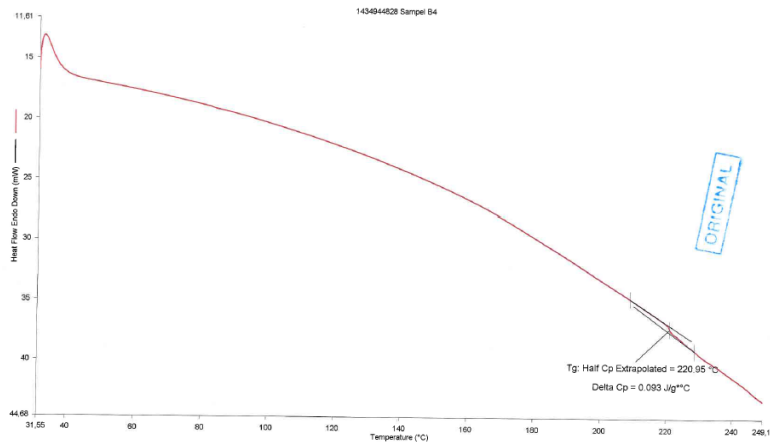
**Gambar 4.48.**  
 Thermogram  
 Polisulfon tersulfonasi-  
 CNT 1:1<sup>2</sup>.



**Gambar 4.49.**  
 Thermogram  
 Polisulfon tersulfonasi-  
 CNT 1:1,5<sup>2</sup>.

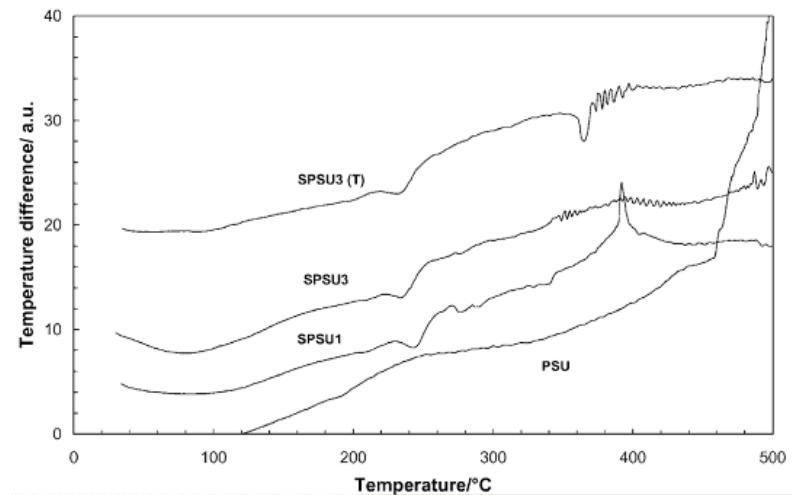


**Gambar 4.50.**  
 Thermogram  
 Polisulfon tersulfonasi-  
 CNT 1:2<sup>2</sup>.



Pola thermogram yang dihasilkan dari polisulfon tersulfonasi dan yang diblending dengan CNT mempunyai berbeda pola dengan penelitian yang telah dilaporkan oleh Lufrano *et al.*, 2001, perbedaan ini diduga berasal dari derajat sulfonasi yang diperoleh, penelitian yang telah dilaporkan oleh Lufrano *et al.*, 2001, seperti pada Gambar berikut:

**Gambar 4.51.**  
 Thermogram polisulfon  
 tersulfonasi<sup>8</sup>.



#### 4.4 Analisis difraksi sinar X

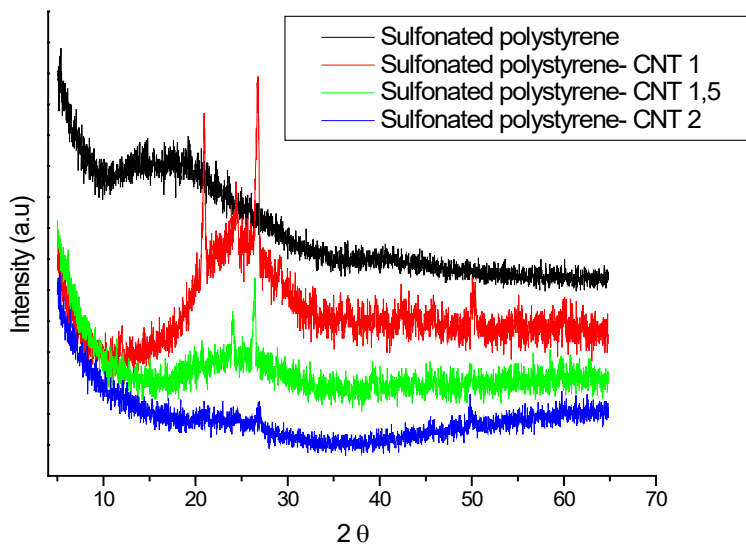
Dengan menggunakan difraksi sinar-X, akan dapat di peroleh informasi tentang pengaruh penambahan CNT terhadap polistiren tersulfonasi dan polisulfon tersulfonasi pada beberapa variasi



penambahan massa CNT. Pola difraksi sinar-X dari polistiren tersulfonasi dan polisulfon tersulfonasi yang diblending dengan CNT 1:1, 1:1,5 dan 1:2 sebagai material komposit diperlihatkan pada Gambar 4.52 dan 4.53.

Dari Gambar 4.52 terlihat terjadinya perubahan pola difraksi yang dihasilkan disekitar antara  $10^\circ$  hingga  $30^\circ$  pada sudut  $2\theta$  untuk dari tiap-tiap material. Pola intensitas puncak berubah yang pada awalnya polistiren tersulfonasi sebelum diblending dengan CNT memiliki puncak kristalin yang melebar, setelah diblending, untuk penambahan variasi massa 1:1 berubah menjadi agak lebih melebar puncak kristalin dengan intensitas yang lebih tinggi dibanding dengan intensitas sebelum diblending. Hal ini dapat disebabkan oleh kehadiran CNT, tetapi ketika penambahan CNT variasi 1,5 dan 2, pola difraktogram berubah sangat berbeda. Puncak intensitas pada daerah  $20^\circ$  hingga  $30^\circ$  menjadi turun, yang menunjukkan fenomena fasa kristalin lebih dominan dibanding dengan fasa amorf. Dari difraktogram tersebut dapat dikatakan bahwa pada saat diblending dengan CNT 1:1, material masih menunjukkan sifat semi kristalin seperti material awal, dari difraktogram dapat dilihat bahwa derajat keristalin yang lebih rendah dibandingkan dengan material awal polistiren tersulfonasi<sup>1,2</sup>.

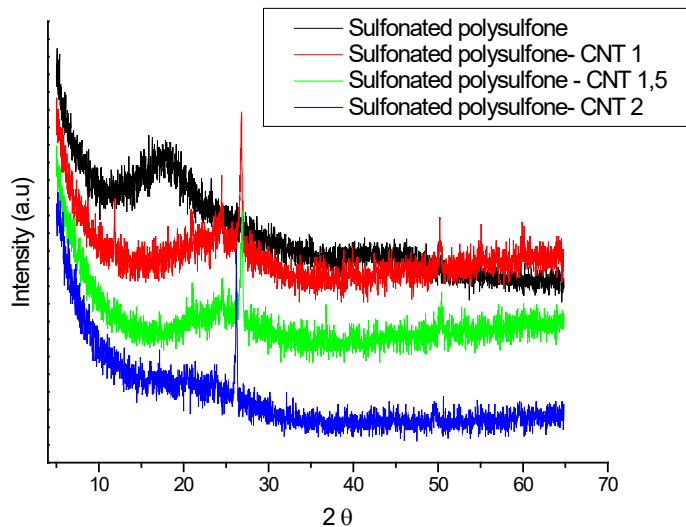
**Gambar 4.52.**  
Difraktogram polistiren tersulfonasi dan material komposit, blending polistiren tersulfonasi-CNT ; 1:1, 1:1,5 dan 1:2<sup>1,2</sup>.



Dari Gambar 4.53 terlihat pola difraktogram Polisulfon tersulfonasi dan polisulfon tersulfonasi yang diblending dengan CNT dengan variasi massa 1:1, 1:1,5 dan 1:2. Pola difraktogram untuk polisulfon tersulfonasi sesudah diblending menghasilkan pola yang berbeda dengan polisulfon tersulfonasi sebelum diblending dengan CNT. Dari difraktogram terlihat terjadinya peningkatan kristalinitas untuk dari polisulfon tersulfonasi, polisulfon tersulfonasi-CNT 1:1, polisulfon tersulfonasi-CNT 1:1,5 hingga polisulfon tersulfonasi-CNT 1:2. Untuk polisulfon tersulfonasi sesudah diblending, penambahan CNT berpengaruh terhadap peningkatan kristalinitas material dan bila dihubungkan dengan sifat transisi gelas yang diperoleh bahwa pergerakan molekul menjadi terhambat dan menghasilkan material yang lebih kompak. Untuk material komposit polisulfon tersulfonasi-CNT 1:1, polisulfon tersulfonasi-CNT 1:1,5 hingga polisulfon tersulfonasi-CNT 1:2. setelah penambahan CNT secara keseluruhan memperlihatkan sifat semi kristal yang menurun yang ditunjukkan dengan berkurangnya fasa amorf<sup>2</sup>.

**Gambar 4.53.**

Difraktogram polisulfon tersulfonasi dan material komposit, blending polisulfon tersulfonasi-CNT; 1:1, 1:1,5 dan 1:2<sup>2</sup>.



Dari studi yang menggunakan polimer dengan struktur yang amorf dan ditambahkan *dopant* asam fosfat dan dilakukan karakterisasi difraksi sinar X, ditemukan adanya fenomena pembentukan ikatan

hidrogen sepanjang rantai utama berupa antar rantai maupun intra rantai<sup>9</sup>. Pembentukan ikatan hidrogen ini memungkinkan untuk menghasilkan struktur yang lebih teratur dan memberikan karakter kristal yang baru pada polimer. Sementara itu, Bouchet dan Siebert (1999) dalam studi FT-IR, mengemukakan bahwa pada pembentukan ikatan hidrogen pada polimer sebagai penyebab pembentukan karakter kristal yang baru. Fenomena ini mendukung terhadap pembentukan material komposit polisulfon tersulfonasi-CNT<sup>10</sup>.

## 4.5 Analisis morfologi membran

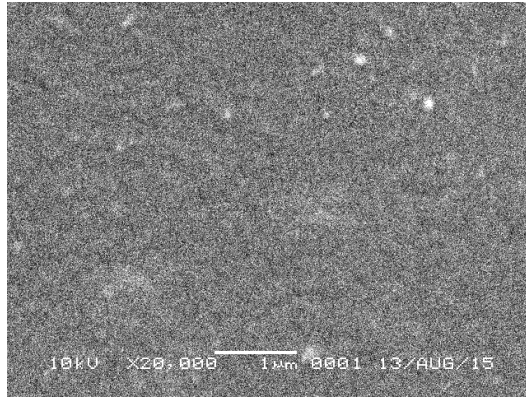
Analisis morfologi membran dapat dilakukan dengan menggunakan peralatan *Scanning Electron Microscope* (SEM) type JEOL JSM 35C. Analisis ini dilakukan dengan menempatkan sampel pada *holder* dengan ukuran tertentu, kemudian sampel dilapisi dengan menggunakan emas dalam ruang vakum. Sampel yang telah dilapisi emas selanjutnya ditempatkan pada tempat sampel. Berkas elektron dengan diameter 5 sampai 10 nm, diarahkan pada spesimen. Ineteraksi berkas elektron dengan spesimen menghasilkan beberapa fenomena yaitu hamburan balik berkas elektron, sinar X, sinar tampak, elektron sekunder dan absorpsi elektron. Sinyal yang dihasilkan dari penembakan elektron ditangkap oleh detektor lalu diteruskan ke monitor. Pada monitor akan diperoleh citra yang khas menggambarkan permukaan spesimen.

Dari morfologi permukaan polistiren tersulfonasi dan material komposit polistiren tersulfonasi-CNT1;1, 1:1,5 dan 1:2 diperoleh informasi tentang pengaruh CNT yang ditambahkan pada polistiren tersulfonasi pada berbagai variasi massa CNT. Morfologi diamati dengan menggunakan pemindaian mikroskop elektron (SEM) ditampilkan pada Gambar 4.54 dan 4.55.

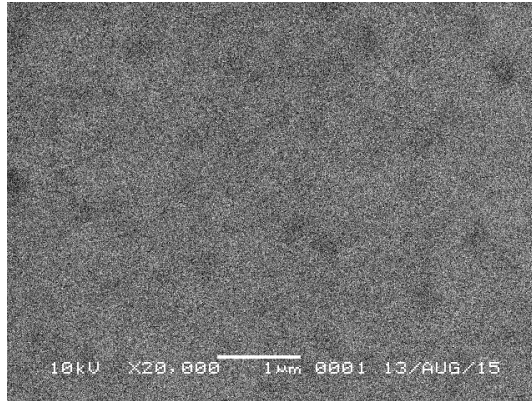
Morfologi yang dihasilkan pada bidang permukaan dari Gambar 4.54 dan 4.55 menunjukkan adanya perbedaan akibat pengaruh dari penambahan dopant CNT pada polistiren tersulfonasi. Morfologi permukaan material komposit penambahn CNT 1:1 hampir memiliki morfologi yang sama terhadap polistiren tersulfonasi pada perbesaran 20.000 kali. Tetapi untuk penambahan CNT 1:1 terlihat lebih halus

dan sedikit pengotor dibanding polistiren tersulfonasi, CNT terlihat terdistribusi merata pada polistiren tersulfonasi sebagai fasa kontinyu ketika penambahan CNT 1:1<sup>2</sup>.

**Gambar 4.54.**  
Morfologi polistiren tersulfonasi



**Gambar 4.55.**  
Morfologi material komposit, blending polistiren tersulfonasi-CNT 1:1<sup>2</sup>.

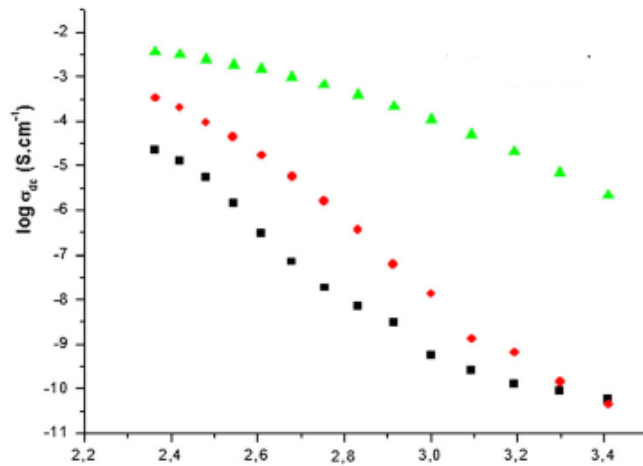


## 4.6. Analisis konduktivitas proton

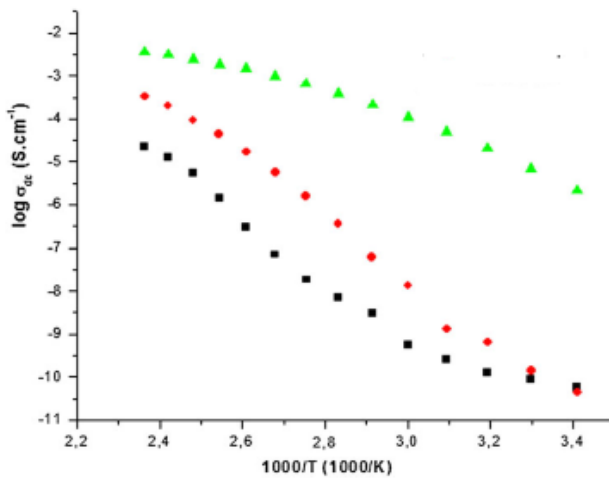
Pengukuran konduktivitas proton sampel dilakukan dengan menggunakan alat spektrometer analisis Novokontrol dielektrik-impedansi atau alat Impedansi analyzer. Instrumen yang paling mutakhir dalam penentuan konduktivitas proton dari suatu membran adalah spektrometer analisis Novokontrol dielektrik-impedansi, untuk alat ini film membran diletakkan di antara dua elektroda emas dan konduktivitas diukur pada rentang frekuensi 0,1 Hz sampai 1 MHz pada interval 10 °C. Suhu dikontrol dengan cryosistem Novocontrol, yang berkisar antara -100 hingga 250 °C.

Gambar 4.56 dan 4.57 menunjukkan kurva konduktivitas AC dari polisulfon tersulfonasi dan kurva konduktivitas DC polisulfon tersulfonasi

**Gambar 4.56.** Kurva konduktivitas AC dari polisulfon tersulfonasi<sup>11, 12</sup>.



**Gambar 4.57.** Kurva konduktivitas DC dari polisulfon tersulfonasi<sup>11, 12</sup>.



Dari kedua kurva maka dapat diperoleh nilai konduktivitas proton dari membran yang disintesis.

## Pustaka Bab 4

- [1] Gustian. I, Asdim, Evi Maryanti, 2015, Hybrid material based on sulfonated polystyrene and graphene, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(9):388-392.
- [2] Gustian, I. Laporan Akhir Penelitian Hibah Kompetensi 2015.
- [3] Bozkurt. A, Anhydrous Proton Conductive Polystyrene Sulfonic Acid Membranes, *Turk J Chem.* 29 (2005) , 117 (123).
- [4] Park, H.B., Hyun-Soo Shin., Young Moo Lee., and Ji-Won Rhim. 2005. Annealing effect of sulfonated polysulfone ionomer membrans on proton conductivity and methanol transport. *Journal of Membran Science* 247: 103-110.
- [5] Lufrano, F.G., Vincenzo Baglio., Pietro Staiti. Antonino, S. A. and Vincenzo Antonucci. 2008. Polymer electrolytes based on sulfonated polysulfone for direct metanol fuel cells. *Journal of Power Sources.* 179: 34-41.
- [6] Martins. C.R, Giacomo Ruggeri, Marco-A. De Paoli. 2003, Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polistiren *J. Braz. Chem. Soc.* vol.14 no.5.
- [7] Abbas. I. B., Sami Bayouhd, Mohamed Bakloutic, 2007, A technique for purifying waste water with polymeric flocculant produced from waste plastic *J. Desalination*, 204, 198–203.
- [8] Lufrano, F.G., Squadrito, Patti, A., and Passalacqua, E. 2001. Sulfonated polysulfone ionomer membrans for fuel cells. *Solid State Ionics* 145: 47-51.
- [9] Staiti, P., and Minutoli, M. 2001. Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membrans. *Journal of Power Sources* 94: 9 - 13.
- [10] Bouchet, R. and Siebert, E. 1999. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics* 89: 118-123.
- [11] Gustian, I., Celik, S. U., and Bozkurt, A., 2012, Novel proton conductive hybrid membranes based on sulfonated polysulfone and benzotriazole, *J. Mater. Res.*, Vol. 27, No. 20, Oct 28, 2650-2655.
- [12] Gustian, I., Celik, S. U., Bozkurt, A., Zainuddin, A., Suratno, W., Siregar, R.E., 2014, Synthesis Of Polymer Electrolyte Membrane Based On Acid-Base Complex Pair And Its Characteristics, *J. Math. Fund. Sci., (ITB Journal)*, Vol. 46, No. 1, 50-61.

# B A B

## 5

---

### Dasar-Dasar Transportasi Proton pada Membran Bahan Bakar

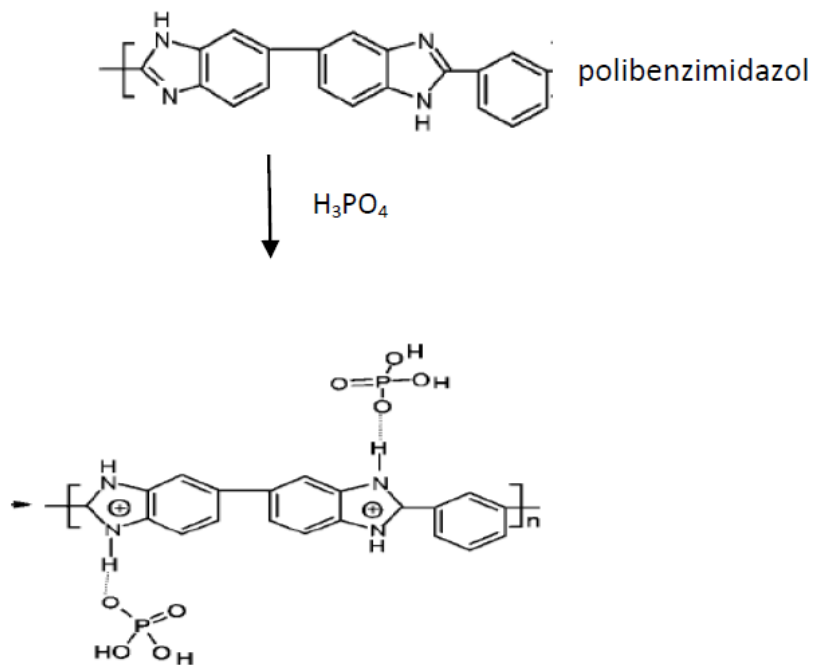
Pada membran penghantar proton dengan rantai utamanya merupakan poliaromatik seperti polisulfon tersulfonasi dibutuhkan pertukaran kapasitas ion yang cukup besar. Artinya diperlukan derajat sulfonasi yang cukup tinggi untuk menghasilkan pergerakan proton yang tinggi. Tetapi dengan meningkatnya derajat sulfonasi memungkinkan membran untuk menyerap banyak molekul air dikarenakan banyaknya gugus hidrofil pada membran. Hal ini dapat menyebabkan terjadinya pengembangan (*swelling*) pada membran yang mengakibatkan terjadinya penurunan konduktivitas proton.

Berkaitan dengan hal tersebut diatas, cara yang dapat dilakukan agar membran dapat beroperasi sebagai sel bahan bakar yang dapat bekerja dengan kelembaban yang rendah dan suhu operasi cukup tinggi adalah dengan mengisi atau menambahkan partikel oksida atau partikel padatan anorganik. Sistem ini juga dapat dilakukan dengan menambahkan suatu *dopant* yang dapat berinteraksi dengan polimer dan konduksi proton dapat terjadi pada pasangan asam-basa Bronsted. Untuk sistem ini konduktivitas proton yang tinggi hanya dapat dicapai pada komposisi asam yang lebih tinggi. Suatu teknik yang dapat digunakan dalam sintesis proton anhidrat yaitu *doping* proton ke dalam matriks polimer sehingga transportasi

proton terjadi hampir seluruhnya melalui struktur difusi. Prosedur ini dapat dilakukan melalui pencampuran polimer netral atau yang bersifat basa antara lain dengan asam fosfat, serta dapat juga dengan *doping* polimer pada struktur heterosiklik asam. Oleh karena itu yang menarik adalah mencari lingkungan kimia yang berbeda yang tidak memiliki kelemahan ini dan juga memungkinkan untuk terjadinya konduksi proton yang cepat.

Berikut ini adalah membran komposit yang disintesis berdasarkan pasangan asam-basa Bronsted. Diantaranya adalah tentang *doping* asam fosfat pada polibenzimidazol dengan tinjauan konstanta protonasi pada afinitas tinggi dan afinitas rendah, seperti terlihat pada Gambar 5.1. Konstanta protonasi dari polibenzimidazol dengan asam fosfat yang ditemukan  $12,7 \text{ mol L}^{-1}$  untuk afinitas yang tinggi, dan  $0,19 \text{ mol L}^{-1}$  untuk afinitas yang rendah <sup>1</sup>.

**Gambar 5.1.** Reaksi pembuatan membran komposit polibenzimidazol yang *didoping* dengan asam fosfat <sup>1</sup>.

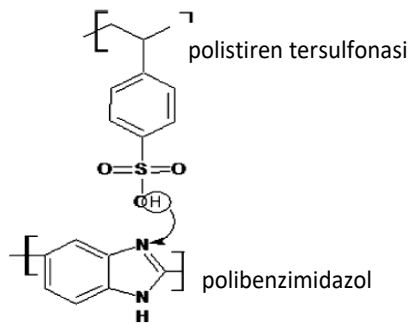


Penelitian lain juga telah melakukan sintesis membran polimer elektrolit menggunakan polibenzimidazol yang *didoping* dengan polstiren tersulfonasi pada perbandingan beberapa mol yang terlihat pada Gambar 5.2. Interaksi yang terjadi antara polimer dianalisa



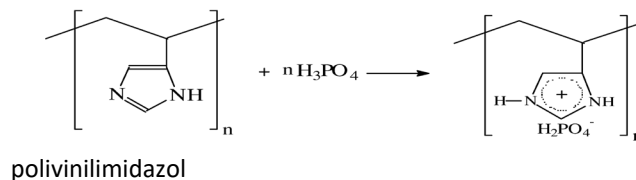
dengan menggunakan spektroskopi FT-IR dan daya hantar proton dari membran polimer elektrolit menggunakan spektroskopi impedansi. Dari hasil pengujian teramati daya hantar proton maksimum membran diperoleh  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  pada suhu  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  dibawah kondisi anhidrat untuk perbandingan mol 1 : 4, sedangkan untuk perbandingan mol 1 : 2 diperoleh konduktivitas proton pada suhu kamar  $0,02 \text{ S cm}^{-1}$ .

**Gambar 5.2.**  
Interaksi polimer polibenzimidazol dan polistiren tersulfonasi<sup>2</sup>.



Laporan yang lainnya adalah sintesis membran penghantar proton berdasarkan polivinylimidazol yang didoping dengan asam fosfat seperti pada Gambar 5.3. Membran ini dibuat berdasarkan perbandingan mol antara polimer dan asam fosfat. Dari hasil analisis termogravimetri menunjukkan kestabilan kimia hingga suhu  $150^\circ\text{C}$ . Peningkatan perbandingan mol mengakibatkan adanya efek pergeseran suhu gelas dari membran komposit yang dihasilkan ke daerah suhu yang lebih rendah. Konduktivitas proton dihasilkan pada suhu kamar adalah  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ .

**Gambar 5.3.**  
Interaksi polimer polivinylimidazol yang didoping dengan asam fosfat<sup>3</sup>.



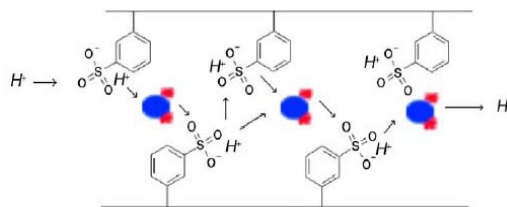
## 5.1 Mekanisme transportasi proton

Transportasi proton pada membran pertukaran proton merupakan suatu hasil dari sebuah proses kompleks yang didominasi oleh sifat kimia dari material membran polimer. Daerah hidrofilik yang terdapat

pada rantai samping tersulfonasi dapat menyebabkan penyerapan air dalam jumlah yang besar, bila gugus asam yang terkandung cukup banyak. Hal ini dapat meningkatkan berat basah dari material hingga 50%. Sedangkan pada polimer membran yang mengandung *doping*, pada suhu tinggi akan terjadi suatu penstabilan muatan karena interaksi polimer dan *dopant* melalui ikatan hidrogen. Dalam daerah ini terjadi hidrasi ion  $H^+$  yang relatif lemah dan tertarik dengan gugus  $SO_3^-$  dan mampu bergerak. Meskipun daerah terhidrasi agak terpisah, masih mungkin bagi  $H^+$  untuk berpindah dari satu situs ke situs lain menembus melalui membran. Mekanisme ini dikenal sebagai mekanisme Grotthus; mekanisme Grotthus melibatkan perpindahan proton dari satu situs ke situs lain pada membran, dimana proton dipindahkan ke molekul lain yang diilustrasikan pada Gambar 5.4. Dengan demikian, maka proton yang dihasilkan di anoda akan dipindahkan ke katoda.

Selain membran-membran yang mengandung gugus sulfonat, pengembangan jenis membran seperti membran yang mengandung kompleks asam basa merupakan salah satu alternatif material baru yang dapat menggantikan membran komersial Nafion.

**Gambar 5.4.** Transportasi proton pada membran polimer tersulfonasi pertukaran proton kehadiran air <sup>4</sup>.



 : air

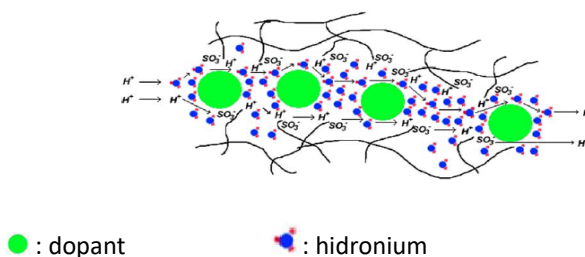
Salah satu contoh membran kompleks asam basa yang dapat dijadikan rujukkan untuk memahami mekanisme transport proton adalah polibenzimidazol dengan asam fosfat. Dalam mekanismenya, proton bergerak karena adanya tarikan ke ion oksigen yang berada dalam polimer. Proton melompat diantara sisi basa polimer dan atau sisi ikatan hidrogen antara anion. Mekanisme ini bergantung pada konsentrasi asam dan tidak memerlukan migrasi spesi *host* (spesi

yang tidak bergerak). Konduktivitas pasangan kompleks asam basa ini tidak bergantung pada daya serap air melainkan pada kadar asam dalam matriks polimer (Kreuer, *et al.*, 1998; Bozkurt, *et al.*, 2001).

Dalam larutan asam fosfat murni proton mempunyai mobilitas yang tinggi. Hal ini disebabkan oleh adanya interaksi spesi-spesi antara muatan yang berlawanan. Spesi-spesi ini adalah hasil autoprotolisis asam fosfat yaitu:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_4\text{PO}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , dan  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ . Mekanisme selengkapnya dari struktur difusi dengan pemutusan dan pembentukan ikatan hidrogen antara spesi-spesi fosfat yang berbeda sampai saat ini belum diketahui. Tetapi penambahan air tidak mengubah mekanisme transport proton. Berkurangnya kadar air pada pasangan kompleks asam basa tidak terlalu berpengaruh pada konduktivitas walaupun air juga berperan penting dalam pasangan kompleks polibenzimidazol dan asam fosfat, karena air berguna pada proses pembentukan polifosfat dan hidrolisis<sup>3,5</sup>.

Disamping itu kombinasi pembawa muatan dan mobilitas yang tinggi ikut menyebabkan konduktivitas proton dalam asam fosfat menjadi tinggi. Dalam pasangan kompleks polibenzimidazol dan asam fosfat, proses transport satu proton akan menyebabkan pembentukan ikatan hidrogen antara kation benzimidazolium dan anion dihidrogen fosfat seperti yang diilustrasikan pada Gambar 5.5. Pada sistem pasangan kompleks asam basa, konduktivitas proton akan bertambah dengan naiknya konsentrasi asam. Dengan naiknya kadar asam dalam pasangan kompleks asam basa maka konduktivitasnya pun akan naik<sup>6</sup>. Jika ditinjau melalui proses pengikatan proton, gugus kompleks asam basa dapat menjadi penghantar proton yang baik dibandingkan dengan gugus bermuatan negatif pembentuk asam kuat seperti gugus sulfonat yang digunakan sebagai agen penghantar proton pada membran Nafion.

**Gambar 5.5.**  
Transportasi proton pada membran pertukaran proton yang *didoping*<sup>4</sup>.

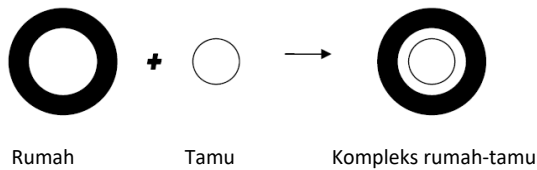


## 5.2 Interaksi molekul

Interaksi yang terjadi pada sintesis membran komposit sebagai material sel bahan bakar berdasarkan pasangan asam-basa Bronsted, yang merujuk pada bidang kimia yang memusatkan perhatian pada ikatan nonkovalen antar molekul. Sintesis organik tradisional menyangkut pembentukan dan pemutusan ikatan kovalen untuk membentuk molekul yang diinginkan. Sebaliknya, interaksi pasangan asam-basa Bronsted menggunakan ikatan nonkovalen yang jauh lebih lemah dan reversibel, seperti ikatan hidrogen, koordinasi logam, gaya hidrofob, gaya van der Waals, interaksi phi-phi, dan/atau efek elektrostatik untuk menggabungkan molekul-molekul menjadi kompleks multimolekul. Tetapi justru hal ini menguntungkan karena interaksi lemah dalam material ini memiliki selektivitas dan keteraturan sangat tinggi. Konsep-konsep penting yang telah ditunjukkan oleh interaksi kimia dari pasangan asam-basa Bronsted mencakup pengenalan molekul (*molecular recognition*) dan penyatuan molekul (*'self-assembly'*).

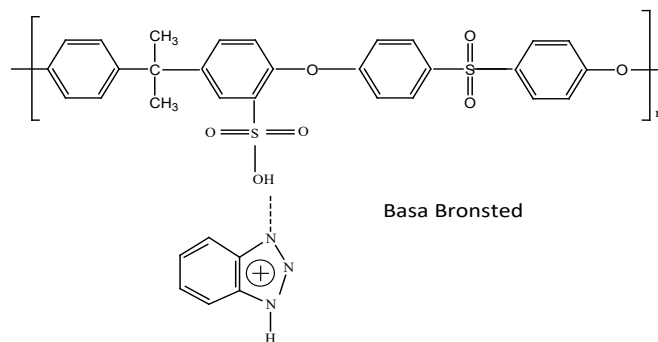
Lehn adalah orang pertama yang mempelajari interaksi pasangan asam-basa Bronsted menggunakan ikatan nonkovalen. Interaksi ini didefinisikannya sebagai kimia penyatuan molekul dan ikatan intermolekul. Interaksi pasangan asam-basa Bronsted berhubung erat dengan penyatuan dua atau lebih molekul kimia untuk membentuk dan menyusun molekul kompleks<sup>7</sup>. Pengenalan molekul (*molecular recognition*) dan penyatuan molekul (*'self-assembly'*) merupakan dua prinsip dalam interaksi pasangan asam-basa Bronsted untuk menghasilkan senyawa dengan sifat-sifat yang lebih baik. Khusus dalam pengembangan kompleks *host-guest* yang bersifat selektif, molekul *host* mengenali dan secara selektif mengikat *guest* tertentu. Prinsip pengenalan molekul melibatkan senyawa organik yang bertindak sebagai rumah dan dimodifikasi agar dapat mengenal molekul lain yang lebih kecil yang dipandang sebagai tamu seperti yang di ilustrasikan pada Gambar 5.6.

**Gambar 5.6.** Ilustrasi pembentukan kompleks rumah-tamu<sup>7</sup>.



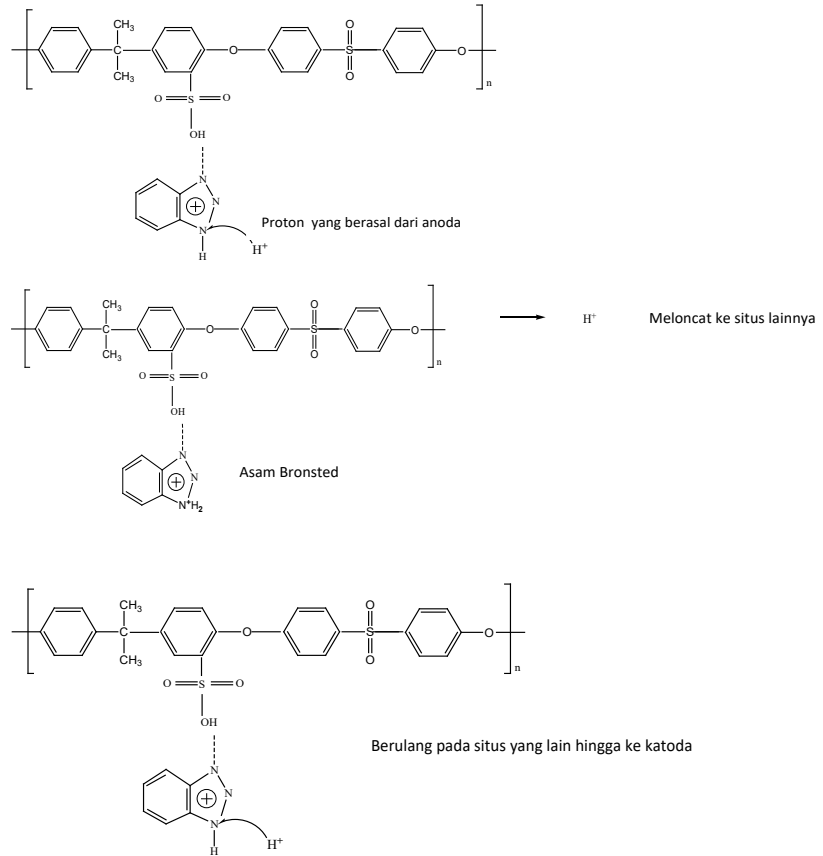
Umumnya polimer terdiri dari rantai molekul panjang yang terdiri dari banyak unit ulang dihubungkan oleh ikatan kovalen. tetapi polimer yang berdasarkan interaksi pasangan asam-basa Bronsted berbeda. Sifat dinamis dari polimer tersebut timbul dari ikatan reversibel yang memegang rantai secara bersama-sama, reversibilitas tinggi dari ikatan non kovalen seperti kemampuan untuk memperbaiki ikatan yang putus pada strukturnya sendiri. Polimer jenis ini menggabungkan sifat material yang baik dan mudah untuk diproses. Inilah beberapa karakteristik dan keunikan polimer yang dihasilkan dari interaksi pasangan asam-basa Bronsted. Semua sifat-sifat polimer ini adalah akibat langsung dari interaksi sekunder khususnya reversibilitas.

Gambar 5.7. mengilustrasikan mekanisme pengantaran proton dengan mekanisme Grotthus, meliputi mekanisme loncatan proton dari satu situs ke situs berikutnya pada daerah dimana terjadinya interaksi ikatan hidrogen pada membran. Secara prinsip yang mendasari mekanisme ini adalah interaksi pasangan asam-basa Bronsted. Karena reaksi ini bersifat reversibel, interaksi polisulfon tersulfonasi dan benzotriazol dianggap terjadi pada setiap unit ulang dari polimer, maka proton akan meloncat ke unit lainya selama umpan proton diberikan hingga akhirnya sampai ke katoda.



Kemungkinan pemodelan transport proton yang terjadi seperti mekanisme yang disebutkan sebelumnya adalah:

**Gambar 5.7.**  
Pemodelan transport berdasarkan “the Grotthius mechanism”.



## Pustaka Bab 5

- [1] Ronghuen, H., Qingfeng, L., Jens Oluf Jensen., and Niels J. Bjerrum. 2007. Doping Phosphoric Acid in Polybenzimidazole Membrans for High Temperature Proton Exchange Membran Fuel Cells. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 45: 2989-2997.
- [2] Oktay, A., Unal, S., Ayhan, B., and Ali, A. 2009. Blend membrans from poly(2,5-benzimidazole) and poly(styrene sulfonic acid) as protonconducting Polymer electrolytes for fuel cells. *J Mater Sci.* 45: 993-998.
- [3] Bozkurt, A. and Meyer, W.H. 2001. Proton conducting blends of poly(4 vinylimidazole) with phosphoric acid. *Solid State Ionics* 138: 259-265.
- [4] Helen, I.M., Viswanathan, B., Himakumar, L., and Srinivasamurthy, S. 2006.

Strategies for the design of membrans for fuel cells. *Photo/Electrochemistry & Photobiology in the Environment, Energi and Fuel* 23: 1-42.

- [5] Kreuer, K.D., Fuchs, A., Ise, M., Spaeth, and Maier, M. 1998. Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymer and liquids. *J. Electrochim Acta.* 43: 1281-1288.
- [6] Kreuer, K.D., Paddisa, S.J., Spohr, E., and Schuster. 2004. Transport in proton conductors for fuel cell, application, simulation, and elementary, phenomenology. *Chem Rev* 104: 4637-4678.
- [7] Amirah, A.A.T. 2008. *Sintesis dan pencirian terbitan dari kalizarena dan penggunaannya pada pengekstrakan ion logam*. Thesis: Universiti Sains Malaysia.

Banyak usaha yang telah dilakukan untuk mencari dan menemukan cara dalam penggunaan energi yang efisien dan ramah lingkungan. Telah disadari bahwa kebutuhan terhadap energi pada era teknologi sekarang ini sangat tinggi, sehingga penggunaan dan pemanfaatan energi yang berasal dari sumber energi bahan alam tidak terbaharukan (unrenewable) seperti minyak bumi, gas alam dan batu bara perlu dikurangi dan direduksi. Hal ini mengingat cadangan dari energi jenis ini semakin berkurang serta dampak terhadap lingkungan akibat penggunaannya.

Beberapa sumber energi yang dapat diperbaharui dan terbaharukan telah ditemukan dan menjanjikan, diantaranya adalah sel bahan bakar (fuel cell). Sel bahan bakar menggunakan dasar konversi elektrokimia, konversi energi kimia tersebut dapat langsung menghasilkan listrik. Sel bahan bakar bekerja dengan efisiensi tinggi dan ramah lingkungan. Salah satu komponen sel bahan bakar adalah Proton Exchange Membran (PEM) yang berupa membran penghantar proton. Arah penelitian polimer yang sangat pesat saat ini adalah tentang sintesis dan proses pembuatan produk polimer penghantar proton, diantaranya sulfonasi polimer, blending dan membran komposit.

Materi membran penghantar proton untuk pembelajaran pada Perguruan Tinggi menjadi salah satu kunci untuk pengembangan energi alternatif berbasis membran bahan bakar dan bidang ini tidak hanya dipelajari oleh bidang tertentu, tetapi merupakan interdisipliner bidang ilmu. Sehingga buku ini sesuai untuk dipelajari tidak hanya oleh bidang Kimia. Bidang-bidang lain yang dapat memanfaatkan buku ini seperti Teknik Kimia, Teknik Energi, Teknik Fisika dan Fisika Energi.



ISBN 9786029071191



9

786029

071191