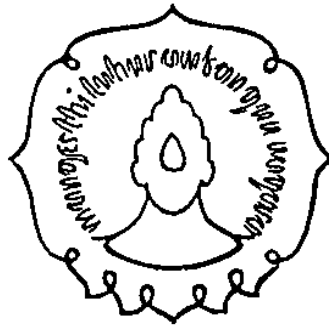


**SINTESIS KOPOLI(ANETOL-DVB) SULFONAT
SEBAGAI RESIN PENUKAR KATION**



Oleh

Muslimin

NIM : M0300035

Skripsi

Ditulis dan diajukan untuk memenuhi sebagian
persyaratan mendapatkan gelar Sarjana Sains

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS SEBELAS MARET
SURAKARTA**

2005

PENGESAHAN

Skripsi ini dibimbing oleh :

Pembimbing I

Pembimbing II

Desi Suci Handayani, M.Si
NIP 132 240 167

Triana Kusumaningsih, M.Si
NIP 132 240 166

Dipertahankan didepan Tim Penguji Skripsi pada :

Hari : Senin

Tanggal : 31 Oktober 2005

Anggota Tim Penguji :

1. Dr rer.nat. Fajar Rakhman W., M.Si
NIP 132 258 067

1. _____

2. Fitria Rahmawati, M.Si
NIP 132 258 066

2. _____

Disyahkan oleh :

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sebelas Maret

Dekan,

Ketua Jurusan Kimia,

Drs H. Marsusi, MS
NIP 130 906 776

Drs. Sentot Budi Raharjo, Ph.D.
NIP 131 570 162

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi saya yang berjudul “SINTESIS KOPOLI(ANETOL-DVB) SULFONAT SEBAGAI RESIN PENUKAR KATION ” adalah benar–benar hasil penelitian saya sendiri dan tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi, dan sepanjang pengetahuan saya juga tidak terdapat kerja atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Surakarta, Oktober 2005

MUSLIMIN
NIM M0300035

ABSTRAK

Muslimin, 2005. SINTESIS KOPOLI(ANETOL-DVB) SULFONAT SEBAGAI RESIN PENUKAR KATION. Skripsi. Jurusan Kimia. Fakultas MIPA. Universitas Sebelas Maret

Telah dilakukan sintesis kopolimer anetol-divinilbenzena (DVB) melalui reaksi kopolimerisasi kationik dilanjutkan dengan reaksi sulfonasi. Tujuan penelitian ini adalah sintesis kopolimer sebagai resin penukar kation.

Kopolimerisasi kationik anetol-DVB dilakukan dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, tanpa media dan di bawah kondisi atmosfer nitrogen. Reaksi sulfonasi dilakukan dengan pereaksi H_2SO_4 dan katalis Ag_2SO_4 . Perkiraan struktur hasil sintesis dilakukan analisis gugus fungsi menggunakan spektrometer IR, sedangkan karakterisasinya dengan analisis termal menggunakan DTA. Penentuan berat molekul relatif kopolimer dengan metode viskometri. Resin kopolimer(anetol-DVB) sulfonat diujikan dengan menukarkan ion H^+ pada gugus SO_3H dengan ion Ca^{2+} dalam kolom. Besarnya kapasitas pertukaran kation ditentukan dengan analisis kandungan ion Ca^{2+} yang terikat pada resin dengan menggunakan AAS.

Hasil kopolimerisasi anetol-DVB berupa padatan berwarna kuning muda kehijauan, dengan berat molekul relatif sebesar 24.789 g/mol. Hasil sulfonasi berupa padatan berwarna ungu. Hasil analisis DTA menunjukkan kopolimer(anetol-DVB) mengalami reaksi kristalisasi pada suhu 157 °C, teroksidasi pada suhu 341 °C dan terdegradasi pada suhu 550 °C, sedangkan kopolimer(anetol-DVB) sulfonat mengalami reaksi kristalisasi pada suhu 170 °C, teroksidasi pada suhu 465 °C dan mulai terdegradasi pada suhu 840 °C. Hasil analisis data AAS menunjukkan bahwa kopolimer(anetol-DVB) sulfonat mempunyai kapasitas pertukaran sebesar 296,756 meq ion Ca^{2+} /g kopolimer.

Kata kunci : Anetol, kopolimerisasi kationik, reaksi sulfonasi, resin penukar kation, kopolimer(anetol-DVB) sulfonat.

ABSTRACT

Muslimin, 2005. SYNTHESIS OF COPOLY(ANETHOLE-DVB) SULFONATE AS CATION EXCHANGE RESIN Thesis. Department of Chemistry. Mathematic and Science Faculty. Sebelas Maret University

A synthesis of copolymer anethole-divinylbenzene (DVB) by cationic polymerization followed with sulfonation reaction has been done. The aim of this research is a synthesis of copolymer as cation exchange resin.

Cationic copolymerization of anethole-DVB was done by $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ catalyst, without medium and under nitrogen atmosphere condition. Sulfonation reaction was done by H_2SO_4 reagent and Ag_2SO_4 catalyst. The structural prediction of the synthesis yield was done by functional groups analysis with IR spectrophotometer, while characterization of copolymer was done by thermal analysis using DTA (Differential Thermal Analysis). The relative molecular weight of copolymer was determined by viscometry method. The copolymer tested as cation exchange resin by exchanging H^+ (SO_3H group) with Ca^{2+} in column. The level of cationic exchanging capacity of copoly(anethole-DVB) sulfonat resin was determined by measuring the Ca^{2+} that replace H^+ at resin using AAS.

Result of copolymerization of anethole-DVB is moon green colored solid with relative molecular weight equal to 24,789 g/mole. Result of sulfonation was purple colored solid. Result of DTA analysis show that crystallisation reaction of copoly(anethole-DVB) begin at 157 °C, oxidation reaction at 341 °C and degradation at 550 °C while crystallisation reaction of copoly(anethole-DVB) sulfonate begin at 170 °C, oxidation reaction at 465 °C and degradation at 840 °C. AAS analysis show the exchanging capacity of copoly(anethole-DVB) sulfonate equal to 296.756 meq Ca^{2+} ion/g of copolymer.

Key words : Anethole, cationic copolymerization, sulfonation reaction, cation exchange resin, copoly(anethole-DVB) sulfonate.

MOTTO

Sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan. Maka
apabila kamu telah selesai dari suatu urusan,
kerjakanlah dengan sungguh-sungguh urusan yang lain
(QS. Alam Nasyroh : 6-7)

Allah tidak membebani seseorang melainkan sesuai dengan
kesanggupannya
(QS. Al Baqoroh : 286)

PERSEMBAHAN

Karya ini kupersembahkan kepada :
Ayah dan ibu yang tercinta,
Kakak-kakakku di rumah dan di kampus,

Adik-adikku di rumah dan di kampus serta ikhwan dan akhwat *fillah* semuanya.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT. atas segala limpahan nikmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi. Sholawat dan salam senantiasa penulis haturkan kepada Nabi Muhammad SAW. sebagai *khudwah khasanah* umat manusia di seluruh dunia.

Penulisan skripsi ini dapat terselesaikan atas bantuan dari banyak pihak, karena itu penulis menyampaikan terima kasih kepada:

1. Bapak Drs. Marsusi, M.S selaku Dekan F.MIPA UNS
2. Bapak Drs. Sentot Budi Rahardjo, Ph.D selaku ketua jurusan Kimia
3. Ibu Desy Suci Handayani, M.Si selaku pembimbing I
4. Ibu Triana Kusumaningsih, M.Si selaku pembimbing II sekaligus Pembimbing Akademis
5. Bapak Drs. Mudjijono, Ph.D selaku Ketua Sub-Lab Kimia Pusat UNS
6. Ibu Sayekti Wahyuningsih, M.Si selaku Ketua Laboratorium Kimia UNS
7. Bapak-Ibu dosen Jurusan Kimia UNS
8. Karyawan-karyawati Jurusan Kimia UNS

Semoga Allah SWT. membalas segala kebaikan dan pengorbanan yang telah diberikan pada penulis dengan balasan yang lebih baik. Amiin.

Penulis menyadari bahwa banyak kekurangan dalam penulisan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran untuk menyempurnakannya. Namun demikian, penulis berharap semoga karya ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca yang budiman.

Surakarta, Oktober 2005

Muslimin

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	ii
HALAMAN PERNYATAAN.....	iii
HALAMAN ABSTRAK.....	iv
HALAMAN ABSTRACT.....	v
HALAMAN MOTTO.....	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN.....	vii
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
BAB I. PENDAHULUAN.....	1
A. Latar Belakang Masalah.....	1
B. Perumusan Masalah.....	3
1. Identifikasi Masalah.....	3
2. Batasan Masalah.....	4
3. Rumusan Masalah.....	4
C. Tujuan Penelitian.....	5
D. Manfaat Penelitian.....	5
1. Manfaat Teoritis.....	5
2. Manfaat Praktis.....	5
BAB II. LANDASAN TEORI.....	6
A. Tinjauan Pustaka.....	6
1. Anetol.....	6
2. Kopolimer dan polimerisasi.....	7

2. Polimerisasi Radikal Bebas.....	9
3. Polimerisasi Ionik.....	10
1). Polimerisasi Anionik.....	10
2). Polimerisasi Kationik.....	12
3). Kopolimerisasi yang melibatkan senyawa diena.....	14
3. Berat Molekul Polimer.....	14
4. Viskositas Larutan.....	16
5. Reaksi sulfonasi.....	19
6. <i>Differential Thermal Analysis</i>	20
7. Polielektrolit dan Pertukaran Ion.....	23
a. Polielektrolit.....	23
b. Pertukaran Ion dan Resin Penukar Ion.....	24
1). Resin Penukar Kation Asam Kuat.....	25
2). Resin Penukar Kation Asam Lemah.....	25
3). Resin Penukar Anion Basa Kuat.....	26
4). Resin Penukar Anion Basa Lemah.....	26
B. Kerangka Pemikiran.....	27
C. Hipotesis.....	28
 BAB III. METODOLOGI PENELITIAN.....	 29
A. Metode Penelitian.....	29
B. Tempat dan Waktu Penelitian.....	29
C. Teknik Pengambilan Data.....	29
1. Bahan yang Digunakan.....	29
2. Alat yang Digunakan.....	30
D. Cara Kerja.....	30
E. Teknik Penyimpulan Hasil.....	32
1. Pengumpulan Data.....	32
2. Analisis Data.....	32
 BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	 33

A. Sintesis Kopoli(Anetol-DVB).....	33
B. Penentuan Berat Molekul Rata-rata Kopoli(Anetol-DVB).....	39
C. Sintesis Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat.....	41
D. Analisis Kurva DTA.....	45
E. Aplikasi Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat sebagai Resin Penukar	
Kation	46
 BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN.....	48
A. Kesimpulan.....	48
B. Saran.....	48
 DAFTAR PUSTAKA.....	49
LAMPIRAN.....	52

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Harga Tetapan k dan a pada Berbagai Sistem Polimer-Pelarut ...	18
Tabel 2. Serapan IR Anetol dan Kopoli(Anetol-DVB).....	36
Tabel 3. Hasil Perhitungan Viskositas Spesifik dan Viskositas Relatif Kopoli(Anetol-DVB).....	37
Tabel 4. Serapan IR Kopoli(Anetol-DVB) dan Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat	42
Tabel 5. Data Absorbansi Larutan Standart Ca.....	53
Tabel 6. Data AAS Resin Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat.....	57

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Struktur kimia Anetol.....	6
Gambar 2. Struktur kimia (a) Cis anetol, (b) Trans anetol.....	7
Gambar 3. Berbagai jenis kopolimer, (a) Kopolimer selang-seling, (b) Kopolimer acak, (c) Kopolimer blok, (d) Kopolimer bercabang	8
Gambar 4. Reaksi pembentukan karbanion	10
Gambar 5. Reaksi tahap inisiasi polimer anionik	11
Gambar 6. Reaksi tahap propagasi polimer anionik	12
Gambar 7. Reaksi tahap terminasi polimer anionik	12
Gambar 8. Reaksi tahap inisiasi polimer kationik	13
Gambar 9. Reaksi tahap propagasi polimer kationik	14
Gambar 10. Reaksi tahap terminasi polimer kationik	14
Gambar 11. Struktur monomer diena, (a) Divinil adipat, (b) Divinil benzena, (c) Etilen glikol	15
Gambar 12. Kurva hubungan berat molekul dengan kekuatan mekanik polimer.....	15
Gambar 13. Viskometer kapiler (a) Viskometer Ostwald, (b) Viskometer Ubbelohde, (c) Viskometer Cannon-Fenske	17
Gambar 14. Reaksi sulfonasi benzena	19
Gambar 15. Mekanisme reaksi sulfonasi benzena	19
Gambar 16. Skema umum kurva dta senyawa polimer	21
Gambar 17. Poli asam akrilat dalam garam natrium	22
Gambar 18. Kurva hubungan pH dengan kapasitas resin pada resin asam lemah dan resin basa lemah	25
Gambar 19. Reaksi pembentukan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	32
Gambar 20. Reaksi antara $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dengan DVB.....	33
Gambar 21. Reaksi antara DVB terinsiasi dengan anetol.....	34

Gambar 22. Kemungkinan reaksi terminasi Kopoli(Anetol-DVB).....	35
Gambar 23. Spektra FTIR (a) Anetol, (b) Kopoli(anetol-DVB)	36
Gambar 24. Kurva η_{sp}/C Vs C larutan polimer kopoli(Anetol-DVB).....	39
Gambar 25. Reaksi kesetimbangan H_2SO_4	40
Gambar 26. Reaksi antara SO_3 dengan kopoli(anetol-DVB).....	41
Gambar 27. Reaksi antara HSO_4^- dengan kopoli(anetol-DVB) yang telah tersubstitusi SO_3^-	41
Gambar 28. Reaksi protonasi H_2SO_4 pada kopoli(anetol-DVB) yang telah tersubstitusi SO_3^-	42
Gambar 29. Spektra FTIR kopoli(anetol-DVB) sulfonat	42
Gambar 30. Kurva DTA kopoli(anetol-DVB)	44
Gambar 31. Kurva DTA kopoli(anetol-DVB) sulfonat	44
Gambar 32. Kemungkinan struktur kopoli(Anetol-DVB) sulfonat- Ca^{2+} ...	46
Gambar 33. Kromatogram anetol.....	51
Gambar 34. Kurva Ca standart.....	54
Gambar 35. Skema kerja penelitian sintesis kopoli(anetol-DVB) sulfonat	56

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Kromatogram Anetol Hasil Destilasi Minyak Adas (Schiemel Rect-DAB) Fraksi III.....	51
Lampiran 2. Penentuan Berat Molekul Kopoli(Anetol-DVB).....	52
Lampiran 3. Perhitungan Kapasitas Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat sebagai Resin Penukar Kation Ca^{2+}	53
Lampiran 4. Cara Kerja Penelitian Sintesis Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat.....	56
Lampiran 5. Data AAS Resin Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat.....	57

BAB I

PENDAHULUAN

Latar Belakang Masalah

Polimer adalah makromolekul yang tersusun dari monomer-monomer yang memiliki ukuran molekul lebih kecil dalam jumlah yang besar. Polimer dapat tersusun dari ratusan, ribuan atau lebih dari puluhan ribu monomer yang saling terikat (O dian, 1993).

Polimer diklasifikasikan menjadi dua yakni polimer alam dan polimer sintesis. Pembagian ini ditinjau dari asal pembuatannya. Polimer alam mencakup protein (sutra, serat otot, enzim), polisakarida (pati dan selulosa), karet alam dan asam nukleat. Polimer sintesis yang telah dikembangkan manusia yakni poliester, polivinil, poliakrilat, polipropilena, nilon, lateks, melamin dan produk polimer yang digunakan sehari-hari berupa kantung plastik, sikat, penyekat listrik, teflon (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Sintesis polimer diawali oleh Gerald B dan Carothers pada tahun 1935 dengan mensintesis nilon (sutra sintesis). Tahun 1938, Dr Roy J Plunkett membuat membran polimer berupa lapisan anti lengket dan praktis (*Teflon fluoropolymer*). Sintesis kevlar dilakukan pada tahun 1965. Kevlar adalah bahan yang digunakan untuk optik, kabel, peralatan otomotif, kapal, roket dan industri. Sintesis serat tahan panas *Nomex* pada tahun 1969 (Dewi, 2002). Penelitian-penelitian tentang polimer terus dilakukan untuk menghasilkan polimer dengan sifat tertentu atau meningkatkan daya guna dari suatu senyawa.

Sintesis polimer dapat dilakukan dengan menggunakan senyawa bahan alam. Hal ini dapat meningkatkan daya guna dari senyawa bahan alam tersebut. Adas merupakan salah satu tanaman yang banyak ditemukan di Indonesia ataupun di berbagai negara lain seperti India, Argentina, Eropa dan Jepang. Tanaman ini termasuk tumbuhan perdu yang hidup pada daerah dataran rendah hingga ketinggian 1.800 m dari permukaan laut. Senyawa kimia utama pada

tanaman adas adalah anetol (http://www.asiamaya.com/jamu/isi/adas_foeniculum_vulgare.htm).

Minyak adas dan senyawa anetol telah diteliti sejak tahun 1970. Tahun 1973, Wijesekera melakukan identifikasi minyak adas dari Sri Lanka, dan Asraf (1975) mengidentifikasi minyak adas dari Pakistan. Tahun 1985, Anwar mengisolasi minyak adas dari buah *Foeniculum vulgare* miller dan identifikasi komponen utamanya. Sudri (1989) melakukan studi polimerisasi metilisoeugenol dengan katalis boron trifluorida dieter kompleks. Keberhasilan polimerisasi metilisoeugenol ini telah mendorong penelitian sintesis polimer secara kationik dengan katalis boron trifluorida dieter kompleks dalam media ataupun tanpa media (Baki, 1997).

Kasmiran (1996) mensintesis polietilisoeugenol dengan katalis asam sulfat pekat, Anggraeni (1998) melakukan polimerisasi eugenol dengan katalis BF_3 kompleks eter, Handayani (1998) melakukan polimerisasi kationik eugenol dan mempelajari sifat pertukaran kation garamnya.

Kemiripan struktur anetol dengan eugenol yang tersusun dari satu cincin aromatis, gugus alil dan karbon ikatan rangkap dua, memungkinkan anetol untuk dipolimerisasi secara kationik, seperti pada eugenol.

Polimer dengan jumlah muatan ionik yang besar dikenal sebagai polielektrolit. Polimer polielektrolit dapat diaplikasikan sebagai katalis, membran ataupun resin penukar ion. Polimer yang diaplikasikan sebagai resin penukar ion harus memiliki gugus aktif pada rantai polimernya. Gugus–gugus aktif itu antara lain gugus $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, dan R_3NH (Khopkar, 1990).

Andrea dan Pinnell (1989) memanfaatkan polistirena sulfonat sebagai resin penukar ion. Van der Maarel (1996) mempelajari penggunaan hasil sambungsilang polistirena sulfonat dengan divinil benzena sebagai resin penukar ion (Hartati, 2003).

Anetol dengan struktur mirip stirena dapat diaplikasikan sebagai resin dengan menambahkan gugus aktif pada rantai polimernya. Hal ini dapat dilakukan dengan mensubstitusikan gugus SO_3H melalui reaksi sulfonasi. Peningkatan

kapasitas resin dapat dilakukan dengan menyambungkan polimer yang terbentuk dengan DVB (divinil benzena).

Proses pertukaran ion pada resin merupakan salah satu metode terbaik dalam melunakkan air sadah (Petrucci, 1985). Air sadah yang mengandung anion CO_3^{2-} atau SO_4^{2-} dapat membentuk kerak dengan kation Ca^{2+} . Resin kopolimer(anetol-DVB) sulfonat diujikan terhadap ion Ca^{2+} untuk mengetahui kemanfaatannya dalam melunakkan air sadah.

Perumusan Masalah

1. Identifikasi Masalah

Anetol memiliki ikatan karbon rangkap dua pada gugus vinil yang menjadi pusat reaksi polimerisasi. Ikatan karbon rangkap dua ini juga dimiliki stirena dan eugenol yang telah berhasil dipolimerisasi secara kationik, sehingga anetol memungkinkan dipolimerisasi secara kationik. Inisiator polimerisasi kationik yang khas adalah asam lewis seperti boron trifluorida (BF_3), timah klorida, dan aluminium klorida.

Polimerisasi anetol dengan monomer lain akan menghasilkan kopolimer baru. Struktur kopolimer yang mungkin terbentuk adalah kopolimer selang-seling, kopolimer acak, kopolimer blok atau kopolimer bercabang. Proses sambungsilang anetol dengan monomer *crosslinking agent* akan menghasilkan kopolimer bercabang dan berbentuk jaring. Penambahan *crosslinking agent* dalam proses sambungsilang dilakukan dengan jumlah yang sedikit (2 %, 4 %, atau 8 %) (www.lplc.com/misc/ionex.htm). Monomer *crosslinking agent* merupakan senyawa diena seperti etilen glikol dimetakrilat (EGDM), divinil adipat (DVA), dan *p*- atau *m*-divinil benzena (DVB). Monomer khas yang sering dipakai dalam sambungsilang adalah DVB. Struktur kimia DVB terdiri dari gugus aromatis dengan dua rantai alil sebagai pusat reaksi polimerisasi.

Kopolimer anetol-DVB dapat dimanfaatkan sebagai resin penukar ion apabila memiliki gugus aktif yang berfungsi sebagai pusat pertukaran ion. Gugus–

gugus aktif itu antara lain gugus $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, dan R_3NH . Resin dengan gugus aktif terionisasi kuat seperti SO_3H , R_3NH disebut sebagai resin penukar kuat, sedangkan gugus ion yang terionisasi secara parsial seperti $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, dan $-\text{NH}_2$ dikenal sebagai resin penukar lemah.

Kopolimer anetol-DVB sebagai resin penukar kuat dapat disintesis dengan mensubstitusikan gugus $-\text{SO}_3\text{H}$. Penambahan gugus aktif $-\text{SO}_3\text{H}$ pada polimer anetol dilakukan melalui reaksi sulfonasi, yakni reaksi substitusi elektrofilik. Pereaksi dalam reaksi sulfonasi antara lain H_2SO_4 pekat, oleum (asam sulfat berasap), campuran SO_3 dengan H_2SO_4 atau asam kloro sulfonat (ClSO_2OH). Reaksi sulfonasi dapat dipercepat dengan penambahan katalis Ag_2SO_4 .

2. Batasan Masalah

- Polimerisasi kopoli(anetol-DVB) sulfonat menggunakan $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 50 % sebagai inisiatornya.
- Konsentrasi divinilbenzen(DVB) pada kopolimerisasi anetol-DVB sulfonat adalah 2 % dari berat anetol.
- Sulfonasi polimer menggunakan H_2SO_4 pekat sebagai pereaksi dan Ag_2SO_4 sebagai katalis.
- Kopoli(anetol-DVB) sulfonat sebagai resin penukar kation ditukarkan dengan kation Ca^{2+} .

3. Rumusan Masalah

- Apakah sintesis kopoli(anetol-DVB) dapat dilakukan dengan $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 50 % sebagai inisiatornya ?
- Apakah sintesis kopoli(anetol-DVB) sulfonat dapat dilakukan dengan pereaksi H_2SO_4 pekat dan katalis Ag_2SO_4 ?
- Bagaimanakah kemampuan kopoli(anetol-DVB) sulfonat sebagai resin penukar kation Ca^{2+} ?

Tujuan Penelitian

1. Sintesis kopoli(anetol-DVB) dengan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
2. Sintesis kopoli(anetol-DVB) sulfonat dengan pereaksi H_2SO_4 pekat dan katalis Ag_2SO_4 .
3. Mengetahui kemampuan kopoli(anetol-DVB) sulfonat sebagai resin penukar kation Ca^{2+} .

A. Manfaat Penelitian

1. Manfaat Teoritis

Kopoli(anetol-DVB) sulfonat dengan adanya adanya gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ dan sambungsilang dengan DVB diharapkan dapat digunakan sebagai bahan alternatif resin penukar kation.

2. Manfaat Praktis

- a. Penelitian ini semakin memperluas pemanfaatan polimer dari bahan alam.
- b. Penelitian ini diharapkan menambah wawasan dan sumbangan pemikiran pada kimia polimer khususnya dan kimia pada umumnya serta pada perkembangan industri polimer.

BAB II

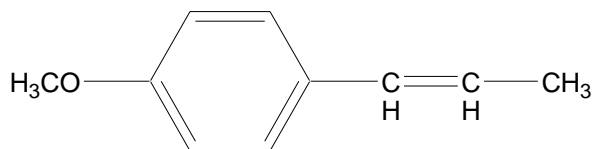
LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

1. Anetol

Anetol merupakan komponen utama minyak adas (*Fennel oil*) dan adas manis (*Anise oil*). Minyak adas mengandung 50–60 % anetol (Tyler, 1976), minyak atsiri (*oleum foeniculi*) 1-6%, 20% fenkon, pinen, limonen, dipenten, felandren, metilchavikol, anisaldehyd, asam anisat, dan 12% minyak. Minyak adas manis yang diperoleh dari tumbuhan *Pimpinella anisum* mengandung sekitar 80–90 % anetol (Trease, 1978). Kandungan anetol menyebabkan adas mengeluarkan aroma yang khas (<http://www.asiamaya.com/jamu/isi/adasfoeniculumvulgare.htm>; Sastromidjojo, 2004).

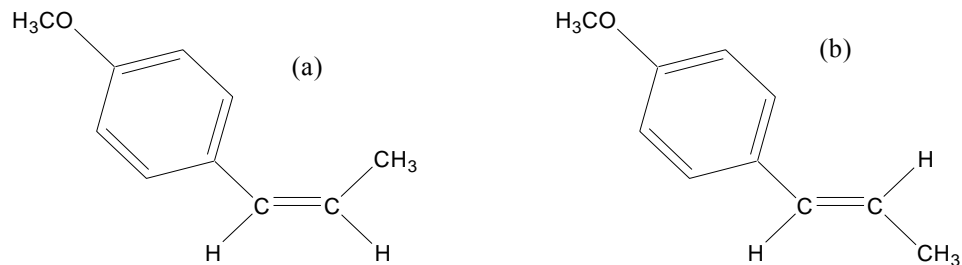
Anetol memiliki nama lain *p*-propenilalanisol, *p*-metoksi propenil benzena atau “anise champor” mempunyai rumus kimia $C_{10}H_{12}O$, berat molekul 148,20 g/mol dan memiliki struktur kimia seperti pada Gambar 1 (Windholz, 1983).



Gambar 1. Struktur kimia anetol

Struktur kimia anetol terdiri dari cincin aromatis dengan dua rantai samping berupa alil dan metoksi. Hal ini memungkinkan anetol untuk dikonversi menjadi senyawa lain dengan tingkat kemanfaatan yang lebih tinggi. Gugus alil pada anetol dapat mengalami polimerisasi kationik dengan menggunakan katalis Friedel-Crafts dan asam mineral (Baki, 1997). Anetol memiliki dua isomer yaitu bentuk *cis* dan *trans*. *Cis* anetol memiliki titik didih 79-79,5 °C/2,3 mmHg dan

trans anetol memiliki titik didih 81-81,5 °C/2,3 mmHg (Windholz, 1983). Struktur kimia cis dan trans anetol ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur kimia (a) Cis anetol, (b) Trans anetol

Anetol berwujud cair tak berwarna pada suhu 22,5 °C dan bersifat optis inaktif (Guenther, 1990), berbau anis dan rasa yang manis. Anetol akan kehilangan kemampuan menjadi kristal, berwarna kuning dan agak pahit dengan disertai kenaikan berat jenis di atas satu apabila terkena cahaya, udara, air atau kalor. Kelarutan anetol dalam medium air kurang baik karena anetol mempunyai sifat polaritas rendah (Baki,1997).

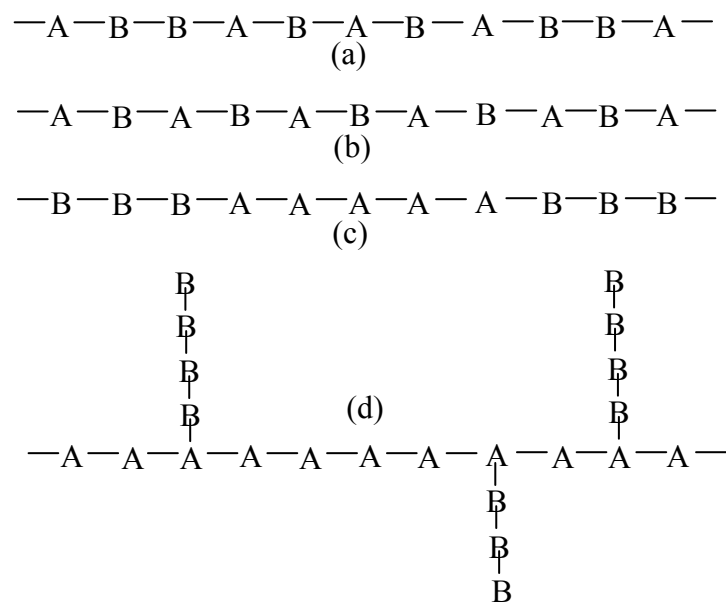
2. Kopolimer dan polimerisasi

Polimer adalah makromolekul rantai panjang yang tersusun dari monomer–monomer. Kata “polimer” berasal dari Yunani yang berasal dari kata “*poly*” yang berarti banyak dan “*meros*” yang berarti bagian. Polimer dibagi dua, polimer alam (DNA, protein) polimer sintesis (PS, PE , PVC) (Pine et al., 1980).

Kopolimer adalah senyawa polimer yang tersusun oleh dua atau lebih macam kesatuan struktur monomer. Rumus umum kopolimer adalah $X(A)_n(B)_m(C)_l(D)_k \dots Y$ dengan A, B, C, D, dst menunjukkan berbagai kesatuan struktur monomer. Sifat kopolimer yang terbentuk dapat jauh berbeda dengan sifat homopolimer dari monomer penyusunnya. Sifat baik monomer penyusunnya dapat dipadukan dan dipertahankan dalam kopolimer, dan ini menjadi salah satu keunggulan kopolimerisasi. Sifat kopolimer yang dibentuk oleh monomer A dan

B bergantung pada persebaran kesatuan A dan B dalam rantai kopolimer. Persebaran ini belum tentu sama dengan nisbah konsentrasi A dan B dalam campuran monomer awal. Kopolimer yang tersusun dari monomer A dan B akan mengandung monomer A lebih banyak apabila monomer A lebih reaktif daripada monomer B. Apabila konsentrasi monomer A menjadi lebih rendah daripada monomer B, kopolimer yang terbentuk akan banyak mengandung B. Perubahan susunan kopolimer selama polimerisasi dapat dikurangi dengan penambahan konsentrasi monomer reaktif sedikit demi sedikit (Cowd, 1991).

Kopolimer dibagi menjadi empat yaitu kopolimer acak, kopolimer selang-seling, kopolimer blok, dan kopolimer bercabang, sebagaimana diperlihatkan oleh Gambar 3.



Gambar 3. Berbagai jenis kopolimer, (a) Kopolimer acak, (b) Kopolimer selang-seling, (c) Kopolimer blok, (d) Kopolimer bercabang.

Kopolimer acak dibuat dengan mempolimerkan campuran monomer yang sesuai, misalnya kopolimer kloroetena-eteniletanoat (vinil klorida-vinil asetat) dan kopolimer feniletena-buta-1,3-diena. Keberadaan eteniletanoat dalam kopolimer kloroetena-eteniletanoat meningkatkan kelarutan dan memperbaiki sifat alir kopolimer dibandingkan terhadap homopolimer kloroetena, sehingga kopolimer lebih mudah dicetak (Cowd, 1982). Contoh lain kopolimer acak adalah

poliesteramida yang disintesis dengan mencampurkan diol, diamina dan dwiasam atau dengan mencampurkan dwiasam dengan diamin alkohol [East *et al.*, 1989] (O dian, 1991).

Kopolimer selang-seling yang memiliki dua gugus fungsi yang berbeda dapat disintesis dengan menggunakan *preformed reactants* [Adduci and Amone, 1989; Gopal and Srinivasan, 1986; Mormann *et al.*, 1989] (O dian, 1991). Contoh kopolimer selang-seling adalah anhidrida maleat dan feniletilena dalam perbandingan molaritas yang setara melalui reaksi radikal bebas.

Kopolimer blok dapat dibuat melalui dua metode umum yakni metode *one-prepolymer* dan *two-prepolymer* [Gaymans *et al.*, 1989; Hendrick *et al.*, 1989; Klein *et al.*, 1986; Leung and Koberstein, 1986; Reiss *et al.*, 1985; Speckhard *et al.*, 1986] (O dian, 1991). Perbedaan metode ini didasarkan pada kesamaan atau ketidaksamaan gugus fungsi dari dua rantai polimer penyusun kopolimer blok tersebut.

Kopolimer bercabang dapat dihasilkan dengan menginisiasi polimerisasi monomer B pada homopolimer A. Tahap inisiasi yang terjadi pada rantai homopolimer A akan menghasilkan pusat reaksi polimerisasi. Polimerisasi monomer B terjadi pada titik pusat reaksi sehingga membentuk cabang pada rantai induk homopolimer A.

Reaksi polimerisasi dapat dibedakan dalam dua kategori yakni polimerisasi radikal bebas dan polimerisasi ionik.

a. Polimerisasi Radikal Bebas

Polimerisasi radikal bebas merupakan jenis polimerisasi adisi yang paling umum dan penting. Radikal bebas dibentuk melalui penguraian zat nirmantap dengan menggunakan panas atau cahaya. Radikal bebas inilah yang menjadi pemicu reaksi polimerisasi (Cowd, 1982).

Tahap-tahap polimerisasi radikal bebas adalah:

1. Inisiasi $R-R \rightarrow 2R\bullet$
 $R\bullet + M \rightarrow RM\bullet$
2. Propagasi $RM\bullet + M \rightarrow RMM\bullet$
 $RMM\bullet + M \rightarrow RMMM\bullet$ dan seterusnya.



3. Terminasi, melalui dua jenis:



Faktor yang berperan dalam reaksi kopolimerisasi radikal bebas:

a. Kereaktifan secara umum.

b. Kecenderungan untuk berselang-seling.

Kereaktifan monomer ditentukan oleh sifat substituen terhadap ikatan rangkap dari monomer (Hartati, 2003).

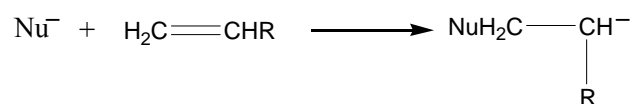
b. Polimerisasi Ionik

Perbedaan dasar reaksi polimerisasi radikal bebas dan ionik adalah pada polimerisasi ion, ion pasangan hadir dalam medium reaksi untuk mempertahankan netralitas listrik. Mekanisme polimerisasi dapat sangat dipengaruhi oleh ion-ion pasangan, apakah bergabung dengan kuat atau bergabung dengan lemah dengan rantai yang terpropagasi. Efek solvasi juga dapat mempengaruhi mekanisme polimerisasi pada skala besar. Polimerisasi ionik lebih kompleks daripada radikal bebas namun polimerisasi ini lebih serbaguna dalam tingkat kontrol steriknya. Polimerisasi ini memiliki cakupan penerapan yang luas, misalkan dalam polimerisasi buka cincin eter-eter siklik (untuk membentuk polieter), laktam (untuk membentuk poliamida) dan lakton (untuk membentuk poliester) (Stevens, 2001).

Polimerisasi ionik terbagi atas polimerisasi anionik dan polimerisasi kationik.

1). Polimerisasi anionik

Rantai propagasi dalam polimerisasi anionik merupakan suatu karbanion, oleh karena itu inisiasi ditimbulkan oleh spesies yang mengalami adisi nukleofilik ke monomer. Reaksi pembentukan karbanion ditunjukkan pada Gambar 4.

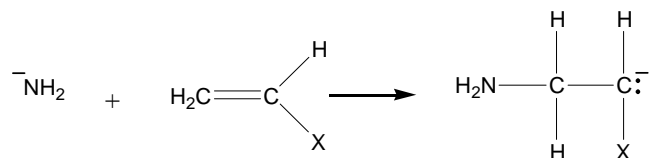


Gambar 4. Reaksi pembentukan karbanion

Monomer–monomer yang memiliki gugus substituen penstabil karbanion melalui resonansi atau induksi, sangat rentan terhadap polimerisasi anionik. Contoh gugus tersebut adalah nitro, siano, karboksil, vinil, fenil. Inisiator anion yang sering dipakai digolongkan menjadi dua jenis yakni inisiator yang bereaksi melalui adisi ion negatif dan inisiator yang mengalami transfer elektron. Inisiator yang bereaksi melalui adisi ion negatif merupakan senyawa organologam sederhana dari logam–logam alkali (butillitium), senyawa organik kalsium dan barium serta pereaksi–pereaksi Grignard. Inisiator melalui transfer muatan dapat ditimbulkan oleh logam–logam alkali bebas atau kompleks adisi dari logam alkali dan senyawa–senyawa tak jenuh atau aromatik (Stevens, 2001).

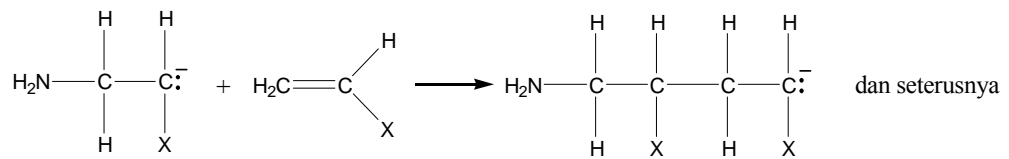
Katalis utama pada polimerisasi anionik ialah katalis Ziegler-Natta (lebih lazim disebut katalis Ziegler). Katalis ini ditemukan Ziegler untuk polimerisasi etena pada tahun 1953. Tahun 1955, Natta menggunakan katalis tersebut untuk polimerisasi propena dan monomer tak jenuh lainnya. Katalis Ziegler-Natta dapat dibuat dengan mencampurkan alkil atau aril dari unsur golongan I–III pada susunan berkala dengan halida unsur transisi (Cowd, 1982).

Salah satu contoh polimerisasi anionik adalah kalium amida (KNH_2) dalam pelarut amonia cair yang mempercepat polimerisasi monomer $\text{CH}_2=\text{CHX}$. Kalium amida akan terionisasi kuat dalam amina cair, sehingga tahap inisiasi dapat digambarkan seperti Gambar 5.



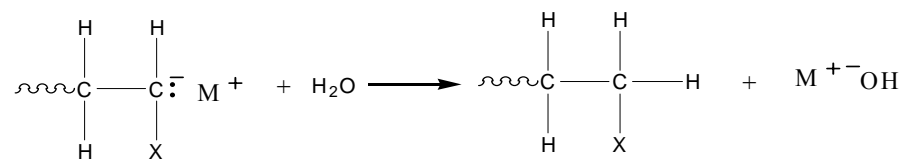
Gambar 5. Reaksi tahap inisiasi polimer anionik

Tahap propagasi merupakan adisi monomer pada karbanion yang dihasilkan di tahap awal, seperti ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Reaksi tahap propagasi polimer anionik

Terminasi reaksi polimerisasi dilakukan dengan menambahkan air, karbondioksida, alkohol atau bahan-bahan lainnya, seperti ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Reaksi tahap terminasi polimer anionik

(Cowd, 1982).

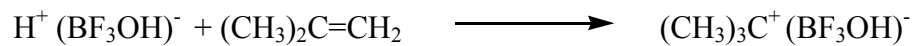
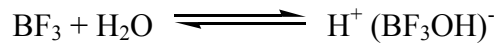
2). Polimerisasi kationik

Spesies yang berpropagasi pada polimerisasi kationik adalah karbokation. Inisiasi ditimbulkan oleh adisi elektrofilik ke molekul monomer. Senyawa yang paling sering dipakai untuk mengefektifkan polimerisasi kation adalah asam-asam mineral, khususnya H_2SO_4 dan H_3PO_4 dan asam-asam lewis seperti AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , dan SnCl_4 . Asam lewis kurang efektif ketika sendirian, ia memerlukan sejumlah kecil air atau beberapa proton lain atau sumber kation. Air atau sumber proton lain dengan asam lewis akan membentuk spesies elektrofilik yang akan menginisiasi polimerisasi, senyawa hasil reaksi ini disebut inisiator dan pasangan asam lewis disebut koinisiator. Inisiator lain yang digunakan dalam polimerisasi kationik adalah senyawa-senyawa mengion (ionizabel) seperti trifenilmetil halida atau tropilium halida, dan iodium yang dapat bereaksi melalui pembentukan di tempat (*in situ*) HI atau melalui pasangan ion (Stevens, 2001).

Polimerisasi kationik yang dikatalis oleh asam lewis BF_3 , melalui tahap-tahap reaksi sebagai berikut.

a. Tahap inisiasi

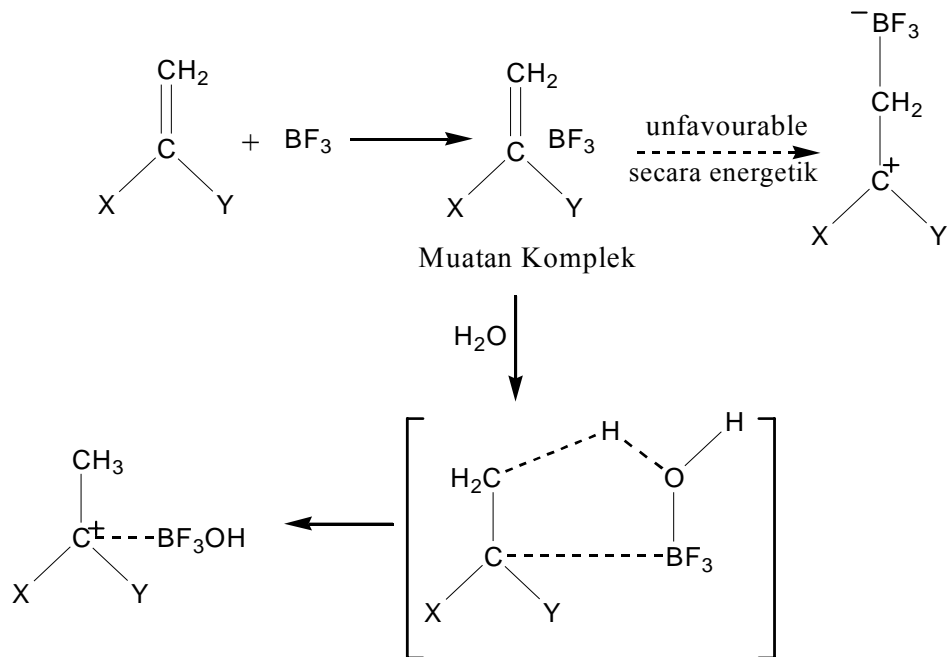
Asam berproton dapat digunakan untuk menginisiasi polimerisasi melalui penambahan proton ke monomer, meskipun aktivitas katalitiknya sangat bergantung pada kondisi reaksi seperti temperatur dan polaritas medium reaksi.



Reaksi pendonoran suatu proton dari kompleks inisiatorkoinisiator pada molekul isobutilen diperlihatkan pada Gambar 8.

Penyusunan ulang secara energetik tidak memungkinkan karena densitas yang tinggi pada ikatan rangkap dua.

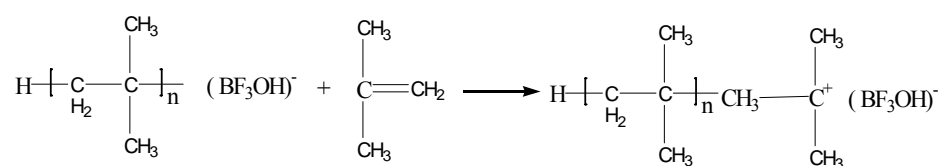
Koinisiator lain yang efektif yaitu alkohol, asam organik, dan hidrokarbon organik rantai lurus. Semua sistem koinisiator mengandung hidrogen aktif. Komponen elektronegativitas dari koinisiator diserang oleh basa lewis, menjadikan inisiator yang efektif dengan cara membebaskan proton.



Gambar 8. Reaksi tahap inisiasi polimer kationik

b. Tahap propagasi

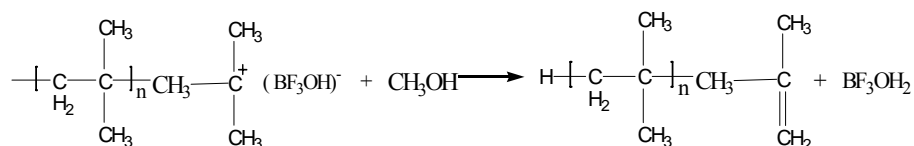
Karbokation dan ion lawan yang dihasilkan pada tahap inisiasi akan mengalami propagasi dengan monomer–monomer yang ada. Laju reaksi propagasi bergantung pada stabilitas ion karbanium yang baru terbentuk, makin stabil ion yang terbentuk maka laju propagasi semakin besar, seperti ditunjukkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Reaksi tahap propagasi polimer kationik

c. Tahap terminasi

Tahap ini dapat terjadi dengan berbagai cara, seperti transfer rantai ke monomer, kombinasi dengan ion lawan transfer rantai ke polimer dan reaksi terminasi yang lain. Salah satu tahap terminasi adalah dengan penataan ulang pasangan ion terpropagasi. Terminasi ini melibatkan pembentukan kembali inisiator dan koinisiator dengan keluarnya pasangan ion terpropagasi. Hasilnya adalah molekul polimer dengan ujung tak jenuh, seperti ditunjukkan pada Gambar 10.

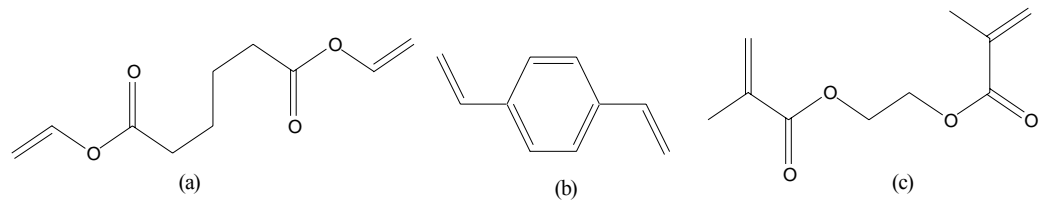


Gambar 10. Reaksi tahap terminasi polimer kationik

(Hartati, 2003).

c. Kopolimerisasi yang melibatkan senyawa diena

Monomer-monomer diena sering digunakan dalam kopolimerisasi ionik untuk mendapatkan struktur bersambungsilang (*crosslinked*) sebagai hasil akhir kopolimerisasi. Senyawa diena yang biasa digunakan adalah etilen glikol dimetakrilat, diviniladipat, *p*- atau *m*-divinil benzena (DVB). Struktur monomer diena ditunjukkan pada Gambar 11.



Gambar 11. Struktur monomer diena, (a) Diviniladipat, (b) Divinil benzena, (c) Etilen glikol dimetakrilat

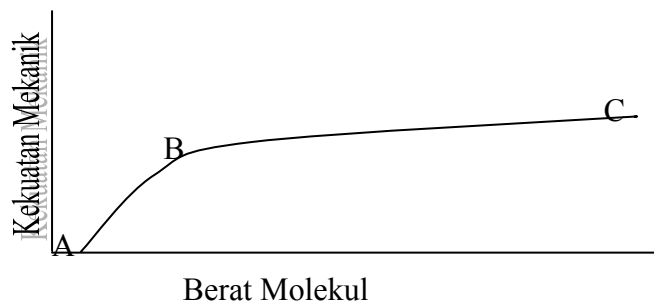
Sambungsilang dapat terjadi di awal atau akhir kopolimerisasi tergantung pada reaktivitas relatif dari ikatan rangkap diena. Tingkat sambungsilang tergantung pada jumlah diena relatif terhadap monomer yang lain serta jenis diena yang digunakan (O dian,1991).

3. Berat Molekul Polimer

Berat molekul polimer merupakan variabel yang sangat penting dalam proses sintesis ataupun aplikasi polimer. Sifat–sifat mekanik yang diinginkan dari suatu bahan polimer berhubungan dengan berat polimer, bahkan kebanyakan sifat polimer yang penting bergantung pada perubahan berat polimer (O dian, 2001).

Sifat–sifat fisika polimer yang berhubungan dengan berat molekul polimer adalah kelarutan, ketercetakan, kekentalan dan lelehan. Berat polimer yang lebih tinggi memiliki sifat lebih kuat, tetapi berat molekul yang terlalu tinggi dapat menyebabkan kesulitan–kesulitan dalam pemrosesan (Stevens, 2001; Cowd, 1982).

Hubungan antara sifat kekuatan mekanik bahan polimer dengan berat polimer ditunjukkan pada Gambar 12.



Gambar 12. Kurva hubungan berat molekul dengan kekuatan mekanik polimer (O dian, 1992)

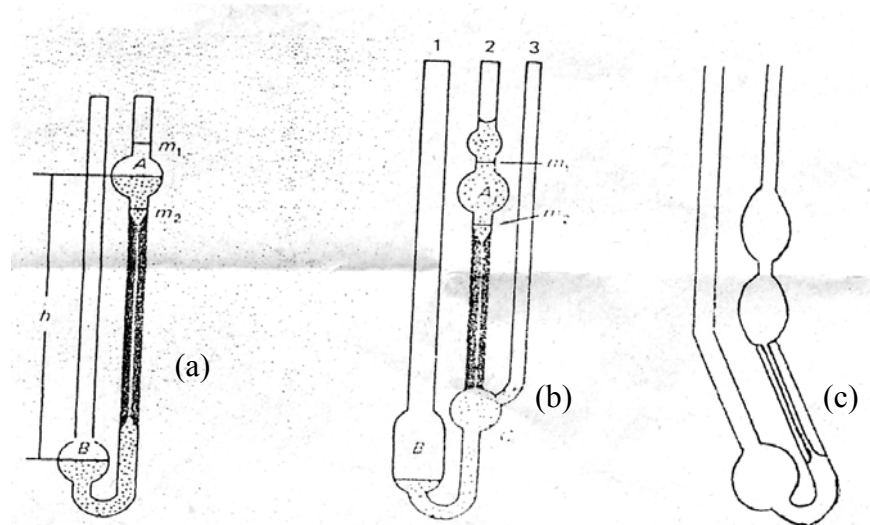
Titik A merupakan berat polimer minimum dengan interval ribuan dan dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan kekuatan mekanik yang penting. Kekuatan mekanik meningkat secara cepat di atas titik A dengan bertambahnya berat molekul sampai di titik B. Kekuatan mekanik meningkat secara lambat di atas titik B sampai di titik C. Titik kritis B berhubungan dengan berat minimum molekul polimer yang menunjukkan kekuatan polimer yang cukup untuk dimanfaatkan. Kebanyakan aplikasi praktis dari polimer membutuhkan berat molekul yang lebih berat untuk mendapatkan kekuatan yang lebih tinggi. Berat molekul di titik B berkisar antara 5.000–10.000, bervariasi untuk polimer yang berbeda. Berat molekul di titik A dan C juga berbeda untuk jenis polimer yang berbeda (Oadian, 2001).

Sifat larutan polimer dapat digunakan untuk menentukan berat molekul rata-rata polimer. Hal ini meliputi metode yang berkaitan dengan sifat koligatif, hamburan cahaya dan viskositas [Billingham, 1977; Bohdanecky and Kovar, 1982; Collins et al, 1973; Morawetz, 1975; Slade, 1975] (Oadian, 2001).

4. Viskositas Larutan

Pengukuran viskositas larutan encer merupakan teknik yang paling sederhana dan sering dipakai untuk menentukan berat molekul polimer. Viskositas larutan diukur pada konsentrasi tertentu sekitar 0,5 g/100 mL pelarut dengan cara menetapkan waktu alir sejumlah volume larutan melalui kapiler yang panjangnya tetap pada suhu konstan.

Viskometer kapiler ada tiga tipe yakni tipe Ubbelohde, Cannon-Fenske dan Ostwald, seperti ditunjukkan pada Gambar 13.



Gambar 13. Viskometer kapiler (a) Viskometer Ostwald, (b) Viskometer Ubbelohde, (c) Viskometer Cannon-Fenske (Allcock & Lampe, 1981)

Viskositas relatif atau rasio viskositas memiliki lambang η_{rel} . Viskositas relatif didefinisikan dengan perbandingan viskositas larutan (η) terhadap viskositas pelarut (η_0), yang proporsional dengan perbandingan waktu alir larutan polimer dengan waktu alir pelarut, sesuai persamaan:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \dots\dots\dots(1)$$

Viskositas spesifik (η_{sp}) merupakan kenaikan fraksi (bagian) dalam viskositas. Bertambahnya konsentrasi larutan maka viskositasnya pun bertambah. Persamaan viskositas spesifik adalah:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1 \dots\dots\dots(2)$$

Oleh karena itu untuk menghilangkan efek konsentrasi, viskositas spesifik tersebut dibagi oleh konsentrasi dan diekstrapolasi ke konsentrasi nol untuk mendapatkan viskositas intrinsik $[\eta]$, sesuai persamaan:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{C=0} \dots\dots\dots(3)$$

Viskositas juga dapat ditentukan pada konsentrasi tunggal dengan viskositas inheren (η_{inh}) sebagai indikasi pendekatan dari berat molekul. Viskositas inheren mengekstrapolasi ke $[\eta]$ yang sama. Persamaan viskositas inheren adalah:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{sp}}{C} \dots\dots\dots(4)$$

Berat molekul rata-rata polimer dapat ditentukan dengan persamaan Mark-Houwink-Sakurada yang mengkaitkan viskositas intrinsik $[\eta]$ dengan berat molekul rata-rata (\overline{M}_v),

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \dots\dots\dots(5)$$

dengan \overline{M}_v adalah berat molekul rata-rata viskositas, yang didefinisikan:

$$\overline{M}_v = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \dots\dots\dots(6)$$

Tetapan K dan a, berturut-turut merupakan perpotongan dan gradien dari plot log $[\eta]$ versus log \overline{M}_n (berat molekul rata-rata jumlah) atau log \overline{M}_w (berat molekul rata-rata berat) dari serangkaian sampel polimer. Sehingga,

$$\text{Log } [\eta] = \text{log K} + a \text{ log } \overline{M}_v \dots\dots\dots(7)$$

Dimana :

$[\eta]$: Viskositas intrinsik

\overline{M}_v : Berat molekul polimer

K : Konstanta khas untuk sistem polimer- pelarut tertentu

a : Konstanta khas untuk bentuk polimer terlarut dalam suatu pelarut
($0 < a < 1$)

Harga K dan a dari berbagai sistem polimer dengan pelarut tertentu dan suhu tertentu diperlihatkan Tabel 1.

Tabel 1. Harga Tetapan K dan a pada Berbagai Sistem Polimer-Pelarut

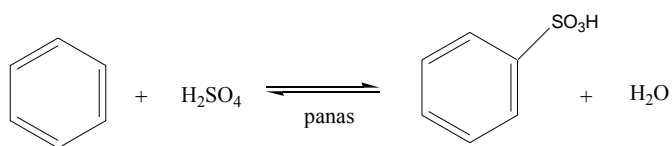
No	Polimer	Pelarut	Suhu	$k \times 10^3$	a
1	Polistirena	Sikloheksana	35 °C	80	0,5
		Sikloheksana	50 °C	26,9	0,599
		Benzena	25 °C	9,52	0,74
2	Polietilen	Dekalin	135 °C	67,7	0,67
3	PVC	Benzil alkohol	155,4 °C	156	0,5
		Sikloheksanon	20 °C	13,7	1,0
4	Polibutadiena				
	98% Cis-1,4, 2%-1,2	Toluena	30 °C	30,5	0,725
	97% trans-1,4, 3%-1,2	Toluena	30 °C	29,4	0,752
5	Poliakrilonitril	DMF	25 °C	39,2	0,75

Sumber : Stevens, M.P., 2001. *Polymer Chemistry: An Introduction*, Oxford University Press.

5. Reaksi Sulfonasi

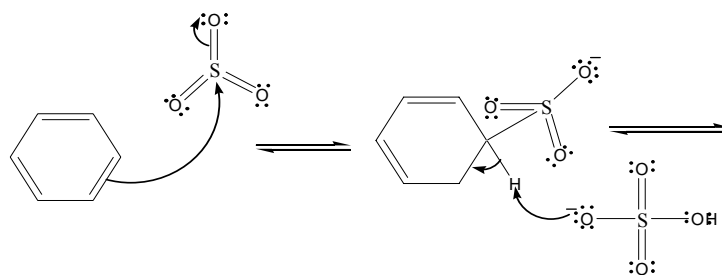
Sulfonasi merupakan salah satu reaksi substitusi aromatik yang penting.

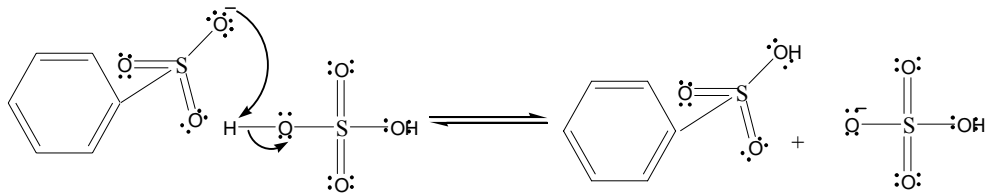
Reaksi sulfonasi pada benzena adalah seperti pada Gambar 14.



Gambar 14. Reaksi sulfonasi benzena

Mekanisme reaksinya ditunjukkan pada Gambar 15.





Gambar 15. Mekanisme reaksi sulfonasi benzena

Tahap pertama, elektron π dari ikatan rangkap aromatik menyerang elektrofil sulfur. Serangan ini mengakibatkan terdorongnya muatan keluar dari elektronegatif O, sehingga membentuk senyawa antara, kation sikloheksadienil.

Tahap kedua, hilangnya proton dari gugus sulfonil sehingga membentuk ikatan C=C pada sistem aromatik.

Tahap ketiga, protonasi basa konjugasi dari asam sulfonik oleh asam sulfat menghasilkan asam sulfonik (Logan, 1997).

Andrea (1989) melakukan sulfonasi terhadap senyawa polistirena menggunakan pereaksi H_2SO_4 dan katalis Ag_2SO_4 pada suhu 90°C (Hartati, 2003).

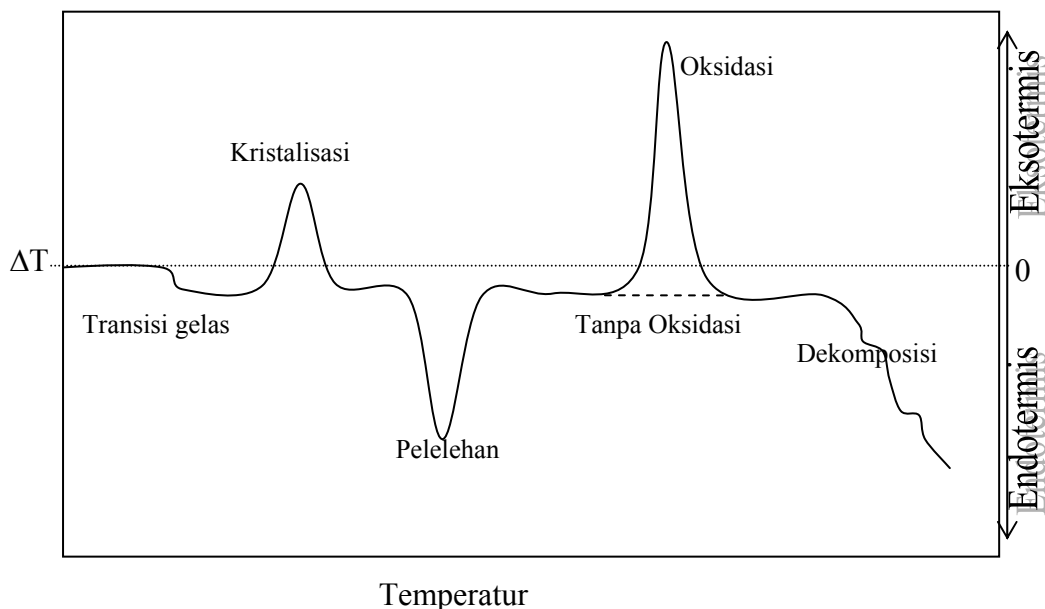
6. Differential Thermal Analysis (DTA)

Analisis termal didefinisikan sebagai pengukuran sifat fisika dan kimia dari suatu material sebagai fungsi temperatur. Panas yang diabsorpsi atau dipancarkan oleh suatu sistem kimia (sampel) DTA diselidiki dengan mengukur perbedaan temperatur antara sistem dengan senyawa pembanding inert. Senyawa pembanding inert yang digunakan dalam DTA adalah alumina, aluminium, silikon karbida, gelas. Temperatur sampel dan pembanding dinaikkan dengan kecepatan yang sama dan konstan. Perbedaan temperatur antara sampel dan senyawa pembanding inert dideteksi dan dicatat. Transisi yang terjadi pada sampel, misalnya transisi gelas atau reaksi silang, akan mempengaruhi perbedaan temperatur antara sampel dengan pembanding inert. Temperatur sampel akan tertinggal di belakang temperatur pembanding jika transisi tersebut endotermis,

dan akan mendahului temperatur pembanding jika transisi tersebut eksotermis (Susilowati, 2001; Stevens, 2001).

Fenomena–fenomena yang muncul sebagai sumber reaksi eksotermis meliputi adsorpsi, transisi kristal, kristalisasi, degradasi oksidasi, oksidasi dalam gas, dekomposisi, kemisorpsi, reaksi redoks dan reaksi fasa padat. Fenomena–fenomena yang muncul sebagai sumber reaksi endotermis meliputi desorpsi, pelelehan, penguapan, penyubliman, reduksi dalam gas, dehidrasi dan desolvasi. Reaksi endotermis dan eksotermis dapat dikelompokkan berdasarkan perubahan kimia atau fisika. Contoh perubahan kimia adalah degradasi oksidatif, oksidasi dalam gas, reduksi dalam gas, dekomposisi, dehidrasi, desolvasi, kemisorpsi, reaksi redoks dan reaksi fasa padat. Contoh perubahan fisika adalah adsorpsi, desorpsi, transisi kristal, kristalisasi, pelelehan, penguapan, penyubliman.

Kurva DTA menunjukkan adanya transisi gelas, kristalisasi, pelelehan, dekomposisi, dan proses dekomposisi dari polimer yang dianalisis, seperti ditunjukkan pada Gambar 16.



Gambar 16 . Skema umum kurva DTA senyawa polimer (Robek, J.F., 1980)

Beberapa aplikasi khusus dari DTA:

a. Transisi Gelas

Penggunaan penting DTA pada gelas adalah untuk mengukur temperatur transisi gelas (T_g). Temperatur transisi muncul sebagai puncak yang tidak terlalu tajam pada kurva DTA. Transisi gelas merupakan sifat yang penting karena menunjukkan temperatur batas atas gelas masih dapat digunakan dan merupakan parameter terukur untuk mempelajari tentang gelas.

b. Mengamati transisi fasa dari polimorfis dan mengontrol sifat-sifatnya

Transisi fase polimorfis bisa dipelajari dengan mudah dan akurat dengan DTA, karena banyak sifat fisika dan sifat kimia pada sampel-sampel tertentu yang dimodifikasi atau dirubah seluruhnya dengan transisi fase ini.

c. Karakterisasi material

Pola dari kurva DTA juga merupakan *finger print* sehingga dapat digunakan untuk karakterisasi suatu material jika sudah ada pola standarnya. DTA juga dapat digunakan untuk mengetahui kemurnian suatu material (*quality control*) secara lebih akurat.

d. Penentuan diagram fase

DTA merupakan metode yang baik untuk menentukan diagram fase. DTA yang dipadukan *X-Ray Diffraction* digunakan untuk mengidentifikasi fase-fase kristalin yang ada.

e. Menentukan jalannya dekomposisi

TGA yang dipadukan dengan DTA pada proses dekomposisi multi tahap dapat digunakan untuk memisahkan dan menentukan tahap-tahap tersebut.

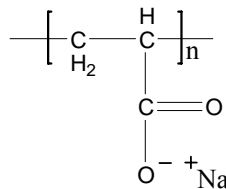
f. Pengukuran entalphi dan kapasitas panas

Penentuan entalphi ditentukan berdasarkan pada luas area dari puncak DTA. Kapasitas panas dari suatu zat sebagai fungsi temperatur dapat ditentukan dengan sel DTA yang didesain untuk tanggapan kalorimetri (Susilowati, 2001).

7. Polielektrolit dan Pertukaran Ion

a. Polielektrolit

Polielektrolit adalah makromolekul yang memiliki sejumlah besar muatan ion (*polyion*) dan sedikit ion lawan untuk menciptakan sistem yang netral. Polielektrolit juga dapat diartikan sebagai polimer yang memiliki grup ion (*ionizable*) di sepanjang rantai polimernya, misalnya asam poliakrilat dalam garam natrium (<http://library.tedankara.k12.tr/carey/ch12-0.html>), seperti ditunjukkan pada Gambar 17.



Gambar 17. Poli asam akrilat dalam garam natrium

Contoh dari polielektrolit kation adalah polivinil amonium klorida dan poli-4-vinil-N-metil piridium bromida, sedangkan contoh polielektrolit anion adalah potasium poliakrilat, asam polivinilsulfat, dan sodium poliphosphat. Polielektrolit poliampolit adalah polielektrolit yang mengandung ion positif dan ion negatif. Polielektrolit disintesis melalui polimerisasi monomer yang mengandung substituen ion (misal polimerisasi asam akrilat menjadi poli asam akrilat) atau dengan memasukkan substituen ion secara reaksi kimia pada suatu polimer. Makromolekul alam biasanya tergolong dalam polielektrolit. Getah arab memiliki grup karboksilat, *carrageenin* yang memiliki grup sulfat, protein memiliki grup positif amonium dan grup negatif karboksilat, asam nukleat memiliki grup negatif pospat serta grup basa purin dan pirimidin (Douglas & Glenn, 1984).

Larutan polielektrolit dalam air atau pelarut yang sesuai dapat menghasilkan arus listrik. Hal ini menunjukkan bahwa polielektrolit terionisasi. Polielektrolit memiliki tekanan osmosis dan kecepatan difusi yang lebih tinggi daripada makromolekul yang tidak memiliki ion lawan karena ion

lawan bersifat aktif terhadap peristiwa osmosis. Polielektrolit lemah adalah polielektrolit yang memiliki grup ion terionisasi secara lambat seperti -COOH , dan disebut kuat manakala memiliki ion yang terionisasi secara sempurna, seperti -COONa .

Aplikasi polielektrolit tergantung pada karakteristik dari ion yang dimilikinya. Kemampuan polielektrolit rantai panjang yang dapat mengikat partikel kecil dapat digunakan dalam pengkondisian tanah. Polielektrolit tertentu dimanfaatkan sebagai bahan pengental karena polielektrolit juga berpengaruh terhadap viskositas larutan. Polielektrolit juga dapat dimanfaatkan sebagai cairan pelembut, inhibitor enzim dan resin penukar ion dengan disambungsilangkan agar tidak larut (Douglas & Glenn, 1984).

b. Pertukaran Ion dan Resin Penukar Ion

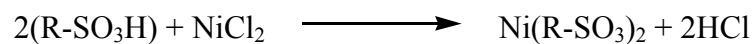
Pertukaran ion adalah suatu reaksi kimia dapat balik yang terjadi pada ion dari larutan yang ditukar dengan sejumlah besar muatan yang sama dari ion yang diserang pada partikel padat (www.remco.com/ix.htm).

Padatan penukar ion dapat berfungsi dengan efektif dan proses pertukaran ion berlangsung dengan cukup cepat, apabila padatan tersebut bersifat terbuka dan memiliki struktur molekul permeabel. Struktur tersebut akan memudahkan ion dan molekul pelarut dapat bergerak secara bebas keluar masuk melewati padatan tersebut. Padatan penukar ion dalam analisis harus memiliki sifat tidak larut dalam air dan pelarut anorganik. Syarat yang lain padatan tersebut juga mengandung ion-ion aktif/ion lawan yang akan menukarkan ion secara reversibel dengan ion-ion lain tanpa adanya perubahan fisik yang terjadi pada padatan tersebut (Vogel's, 1989).

Resin penukar ion diklasifikasikan menjadi dua yakni resin penukar kation dan resin penukar anion. Resin penukar kation apabila ion yang bergerak dan mengalami pertukaran bermuatan positif, dan penukar anion apabila ion yang mengalami penukaran bermuatan negatif. Klasifikasi resin dapat diperluas menjadi penukar kation asam lemah dan kuat, serta penukar anion basa lemah dan kuat.

1). Resin penukar kation asam kuat

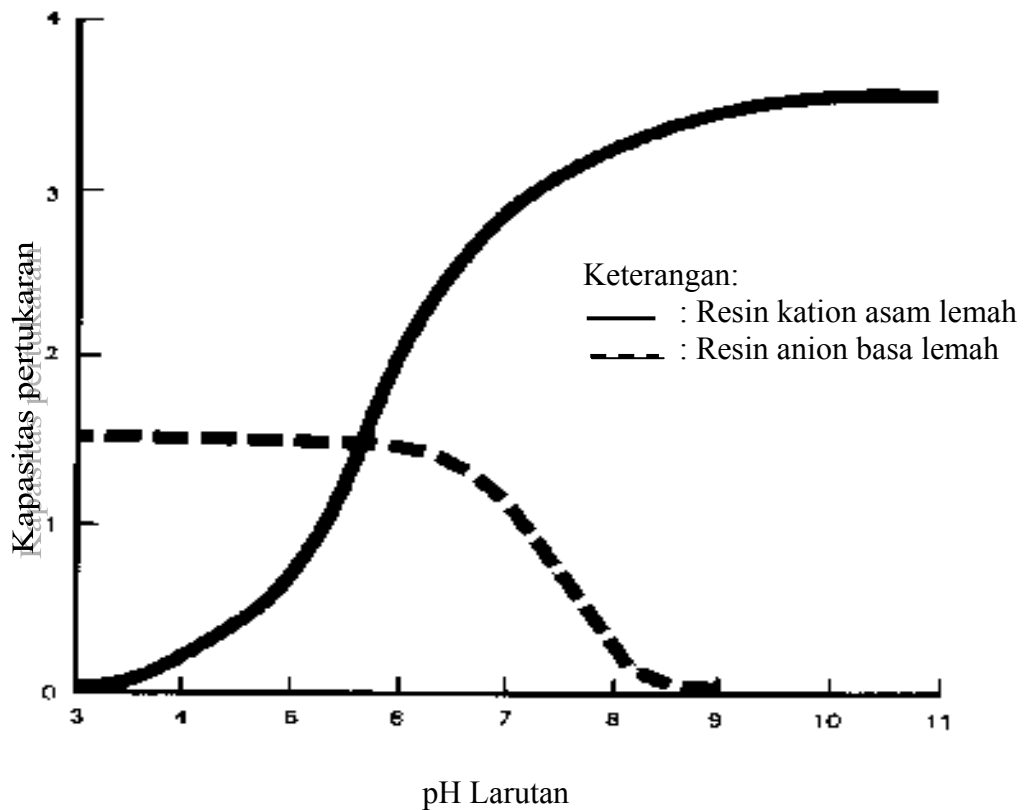
Resin ini memiliki sifat kimia sebagaimana asam kuat. Resin mengalami ionisasi sempurna baik dalam bentuk asam ($\text{R-SO}_3\text{H}$) atau garam ($\text{R-SO}_3\text{Na}$). Ia dapat mengubah garam logam menjadi garam yang sesuai dengan reaksi sebagai berikut.



Hidrogen dan natrium dalam resin asam kuat mengalami disosiasi tinggi. Ion Na^+ dapat tertukar dengan ion H^+ dan terbaca diseluruh interval pH, sehingga kapasitas pertukaran resin asam kuat tidak tergantung dari pH larutan. Resin digunakan dalam bentuk hidrogen untuk deionisasi sempurna dan digunakan bentuk natrium untuk *water softening* (pertukaran kalsium dan magnesium). Resin yang telah dipakai dapat diregenerasi kembali menjadi bentuk hidrogen dengan ditambahkan larutan asam kuat dan untuk mengembalikan pada bentuk natrium ditambahkan larutan natrium klorida.

2). Resin penukar kation asam lemah

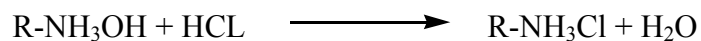
Grup ion pada resin penukar kation asam lemah adalah asam karboksilat (COOH). Resin ini mengalami disosiasi lemah. Resin asam lemah memperlihatkan afinitas ion hidrogen yang lebih tinggi daripada resin asam kuat, sehingga dalam proses regenerasi akan memerlukan asam yang lebih sedikit daripada resin asam kuat. Derajat disosiasi dari resin asam lemah sangat dipengaruhi oleh pH larutan, sehingga kapasitas resin bergantung pada pH larutan. Gambar 18 menunjukkan bahwa tipe resin asam lemah mempunyai kapasitas yang terbatas dibawah pH larutan enam, sehingga ia tidak cocok untuk deionisasi asam metal pada penyelesaian masalah air limbah.



Gambar 18. Kurva hubungan pH dengan kapasitas resin pada resin asam lemah dan resin basa lemah (Schweitzer P.A., 1979)

3). Resin anion basa kuat

Resin basa kuat terionisasi sempurna dan dapat digunakan pada seluruh interval pH. Resin ini digunakan dalam bentuk hidroksil (OH) untuk deionisasi air. Ia akan bereaksi dengan anion dalam larutan dan mengubah larutan asam menjadi air murni.



Regenerasi resin dilakukan dengan penambahan NaOH sehingga akan mengembalikan resin ke bentuk hidroksil.

4). Resin anion basa lemah

Derajat ionisasi resin anion basa lemah sangat bergantung dengan pH, sehingga memiliki kapasitas pertukaran yang minimum pada pH di

atas tujuh (lihat Gambar 18). Resin ini hanya menarik asam kuat dan tidak dapat memisahkan garam (www.remco.com/ix.htm).

A. Kerangka Pemikiran

Anetol sebagai komponen utama dari minyak adas memiliki gugus fungsi alil dan metoksi pada rantai sampingnya. Gugus alil merupakan gugus aktif untuk reaksi polimerisasi, sehingga anetol dapat disintesis menjadi homopolimer ataupun kopolimer secara ionik. Reaksi polimerisasi kationik dilakukan dengan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Sintesis kopolimer anetol dilakukan dengan disambungsilangkan dengan senyawa diena yakni divinil benzena (DVB).

Pemanfaatan kopoli(anetol-DVB) sebagai bahan alternatif resin penukar ion dilakukan dengan mensubstitusikan gugus aktif sebagai pusat pertukaran ion, yakni gugus sulfonat ($-\text{SO}_3\text{H}$) yang ditambahkan melalui reaksi sulfonasi. Reaksi ini dilakukan dengan pereaksi H_2SO_4 pekat dan katalis Ag_2SO_4 pada suhu 90°C .

Analisis struktur polimer dilakukan dengan spektrometer IR guna mengetahui gugus-gugus fungsi yang ada pada polimer tersebut serta perubahan yang terjadi karena perubahan struktur polimer.

Penentuan berat molekul rata-rata dilakukan dengan mengukur laju alir larutan polimer dalam pipa kapiler viskometer Ostwald, serta analisis termal polimer dengan menggunakan DTA.

Uji pemanfaatan kopoli(anetol-DVB) sulfonat sebagai resin penukar kation dilakukan terhadap ion Ca^{2+} dalam sebuah kolom yang didiamkan selama 24 jam.

Pengukuran pertukaran kation Ca^{2+} terhadap ion H^+ pada SO_3H dilakukan dengan analisis data AAS .

B. Hipotesis

Berdasarkan penelusuran literatur, penelitian sebelumnya dan landasan teori yang telah dipaparkan dimuka, maka disusun hipotesis sbb:

1. Kopoli(anetol-DVB) dapat disintesis melalui reaksi polimerisasi kationik dengan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
2. Kopoli(anetol-DVB) sulfonat dapat disintesis melalui reaksi substitusi elektrofilik dengan pereaksi H_2SO_4 pekat dan katalis Ag_2SO_4 .
3. Kopoli(anetol-DVB) sulfonat memiliki kemampuan penukar kation.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Metode Penelitian

Penelitian ini menggunakan metode eksperimental laboratorium. Dalam penelitian ini telah disintesis kopoli(anetol-DVB) sulfonat serta penggunaannya sebagai resin penukar kation Ca^{2+} .

B. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan selama tujuh bulan dari bulan Desember 2004 sampai Juni 2005 dilaboratorium Kimia F.MIPA dan Laboratorium Pusat MIPA Sub laboratorium Kimia Universitas Sebelas Maret Surakarta. Analisis FTIR di Laboratorium Organik Fakultas MIPA Universitas Gajah Mada.

C. Teknik Pengambilan Data

1. Bahan yang Digunakan

- | | |
|--|---|
| a. Anetol | (Lab. Kimia Organik F.MIPA UGM diambil dari isolasi minyak adas Schimel Rect-DAB) |
| b. DVB p.a. | (E. Merck) |
| c. $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | (E. Merck) |
| d. Dietil eter p.a. | (E. Merck) |
| e. CH_3OH | (E. Merck) |
| f. Na_2SO_4 | (E. Merck) |
| g. H_2SO_4 | (E. Merck) |
| h. Ag_2SO_4 | (E. Merck) |
| i. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | (E. Merck) |
| j. CaCl_2 | (E. Merck) |

- k. Toluena (E. Merck)
- l. Aseton teknis
- m. Aquades
- n. Aquabides
- o. Es batu
- p. Kertas pH universal

2. Alat yang Digunakan

- a. Seperangkat alat refluk
- b. Spektrofotometer IR Shimadzu 8201
- c. Spektrometer Serapan Atom Shimadzu AA-6650
- d. DTA-50 Shimadzu
- e. Alat ukur viskositas larutan tipe Ostwald
- f. Eksikator
- g. Corong buchner
- h. Alat gelas
- i. Neraca analitik
- j. Baskom pendingin
- k. Termometer raksa

D. Cara Kerja

1. Sintesis Kopolimer anetol-DVB

Sebanyak 10 g anetol dimasukkan dalam labu leher tiga dan ditambahkan DVB 2 % (dari berat anetol) kemudian ditambahkan 0,5 mL $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 50 % (2 x 0,25 mL katalis setiap 15 menit) dibawah kondisi atmosfer nitrogen. Setelah reaksi berlangsung selama 1 jam, polimerisasi dihentikan dengan menambahkan 0,5 mL metanol. Hasil polimerisasi dilarutkan dalam dietil eter dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Fase organik dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous, dan pelarutnya diuapkan di udara. Residu dikeringkan dalam desikator,

selanjutnya polimer dianalisis dengan spektrofotometer IR, viskometer Ostwald dan DTA.

2. Sulfonasi Kopoli(anetol-DVB)

Sebanyak 30 mL H_2SO_4 pekat dimasukkan ke dalam labu leher tiga 100 mL kemudian ditambahkan 0,04 g Ag_2SO_4 secara hati-hati hingga larut. Campuran dipanaskan pada suhu 90°C dalam steambath kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit 3,0 g kopoli(anetol-DVB). Campuran tetap di panaskan dan diaduk selama 4 jam, kemudian dituangkan pada erlemeyer 250 mL dan didinginkan pada suhu kamar dan ditambahkan 150 mL H_2SO_4 6M dalam keadaan dingin dengan penambahan es batu dalam baskom pendingin. Larutan disaring dengan *sitter glass* kemudian dicuci dengan akuades sampai netral. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam desikator. Analisis struktur polimer dengan spektrofotometer IR dan DTA.

3. Penentuan Berat Molekul Rata-rata Polimer

Penentuan berat molekul rata-rata dilakukan dengan pengukuran waktu alir dari larutan polimer dengan variasi 0,03 g/mL, 0,015 g/mL, 0,0075 g/mL, 0,00375 g/mL, 0,001875 g/mL serta waktu alir dari pelarut murni toluen. Pengukuran waktu alir dilakukan pada suhu 28°C . Menghitung viskositas relatif (η_r) dan viskositas spesifik (η_{sp}) dari data waktu alir beberapa konsentrasi larutan polimer dan pelarut murni toluen. Kemudian dibuat grafik η_{sp}/C versus C untuk memperoleh viskositas intrinsik $[\eta]$. Berat molekul rata-rata dihitung dengan persamaan Mark-Houwink dengan harga k dan a yang sesuai.

4. Pemanfaatan Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat sebagai Resin Penukar Kation

Ke dalam kolom (buret berdiameter 1 cm dengan kapasitas 50 mL) dimasukkan glass wool pada ujungnya, kemudian 0,08 g polimer yang telah

direndam 3 jam dalam aquabidest. Kolom dialiri akuabides secukupnya sampai pH netral untuk menghilangkan sifat keasaman dari ion H_3O^+ . Eluat ditampung, diuji dengan kertas pH universal, hingga menunjukkan pH netral yang berarti larutan polimer tidak mengandung ion H_3O^+ . Selanjutnya didalam kolom dimasukkan 4 mL larutan CaCl_2 2,5 M dan diamkan selama 1 malam. Eluat ditampung dalam gelas piala sebagai V_1 . Kolom dicuci dengan akuabides berkali-kali hingga eluat hasil pencucian diuji dengan AAS untuk menunjukkan respon negatif yang berarti sudah tidak mengandung ion Ca^{2+} . Eluat hasil pencucian ditampung sebagai V_2 . Larutan V_1 dan V_2 digabung dan dianalisis dengan AAS untuk mengetahui kandungan Ca^{2+} yang tidak terikat pada resin.

E. Teknik Penyimpulan Hasil

1. Pengumpulan Data

Data yang diperoleh dalam penelitian ini bersifat kualitatif dan kuantitatif. Data kualitatif adalah spektra FTIR kopoli(anetol-DVB) dan kopoli(anetol-DVB) sulfonat, serta kurva DTA kopoli(anetol-DVB) dan kopoli(anetol-DVB) sulfonat. Data kuantitatif adalah data laju alir larutan polimer dalam berbagai vareasi konsentrasi guna menentukan berat molekul rata-rata polimer dan data AAS guna mengetahui kadar Ca^{2+} yang tidak terikat pada resin, sehingga Ca^{2+} yang terikat pada resin dapat dihitung.

2. Analisis Data

- a. Penentuan senyawa polimer dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri IR, dengan mengetahui perubahan gugus-gugusnya.
- b. Karakteristik polimer dilakukan dengan menentukan berat molekul rata-rata secara viskometri dan analisis termal dengan DTA.
- c. Penentuan kemampuan pertukaran kation Ca^{2+} dari resin kopoli(anetol-DVB) sulfonat dilakukan dengan AAS.

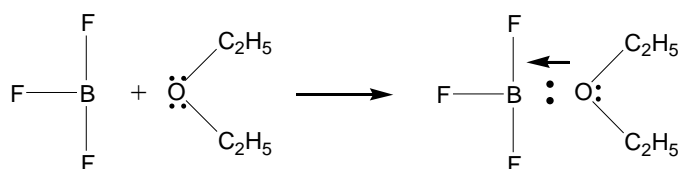
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis Kopoli(Anetol-DVB)

Bahan anetol yang digunakan dalam sintesis kopolimer memiliki tingkat kemurnian 97,92 % yang dihasilkan dari proses isolasi minyak adas faksi ke-3 (kromatogram anetol, lampiran 1). Analisis gugus fungsi pada anetol hasil isolasi dengan spektrometer IR ditunjukkan pada Gambar 23 (a).

Sintesis kopoli(anetol-DVB) dilakukan dengan mereaksikan anetol dengan divinilbenzena (2 % dari berat anetol). Reaksi diinisiasi senyawa $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (asam lewis dalam media eter) yang ditambahkan dua kali selama proses polimerisasi guna mengefektifkan proses polimerisasi. Inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ merupakan senyawa yang tersusun dari asam dan basa lewis. Inisiator BF_3 tanpa koinisiator dietil eter adalah asam lewis yang lebih menyukai pasangan elektron bebas atom oksigen pada gugus metoksi daripada elektron π pada ikatan rangkap. Reaksi pembentukan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ditunjukkan pada Gambar 19.



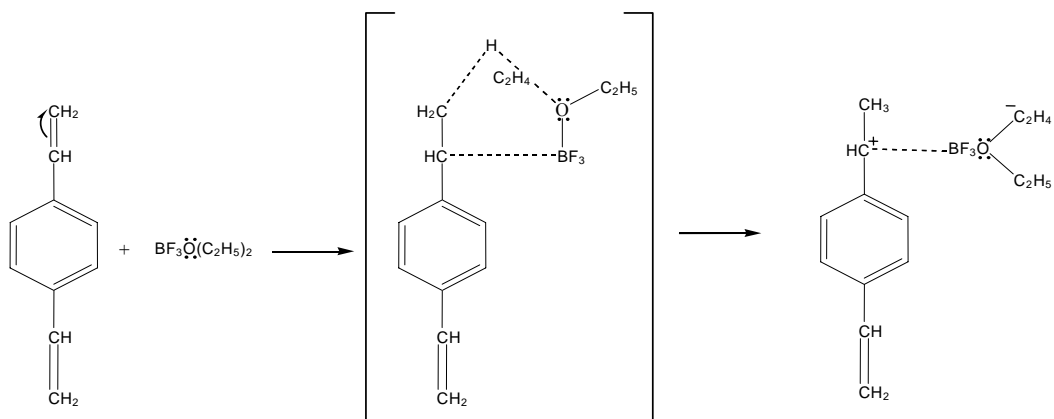
Gambar 19. Reaksi pembentukan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Pembentukan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dengan membentuk ikatan koordinasi melalui pemakaian bersama pasangan elektron bebas dari atom O ke atom B, sehingga gugus $-\text{C}_2\text{H}_5$ cenderung bermuatan positif (ion karbanium) dan akan mengalami reaksi polimerisasi dengan mengadisi monomer untuk membentuk ion karbanium yang baru.

Reaksi polimerisasi dilakukan di bawah atmosfer nitrogen. Pengaliran gas nitrogen berfungsi untuk menghilangkan uap air atau gas lain yang dapat

mengganggu proses polimerisasi. Reaksi hidrolisis terhadap inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ menyebabkan katalis menjadi tidak aktif.

Reaksi polimerisasi dapat diamati dengan berubahnya warna larutan dari bening menjadi coklat dan larutan menjadi padat. Inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ akan bereaksi dengan DVB, karena DVB memiliki reaktivitas yang lebih besar daripada anetol. Inisiator juga dapat bereaksi dengan anetol karena sedikitnya jumlah DVB (2 %) dibandingkan anetol. Reaksi antara $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dengan monomer DVB ditunjukkan pada Gambar 20.



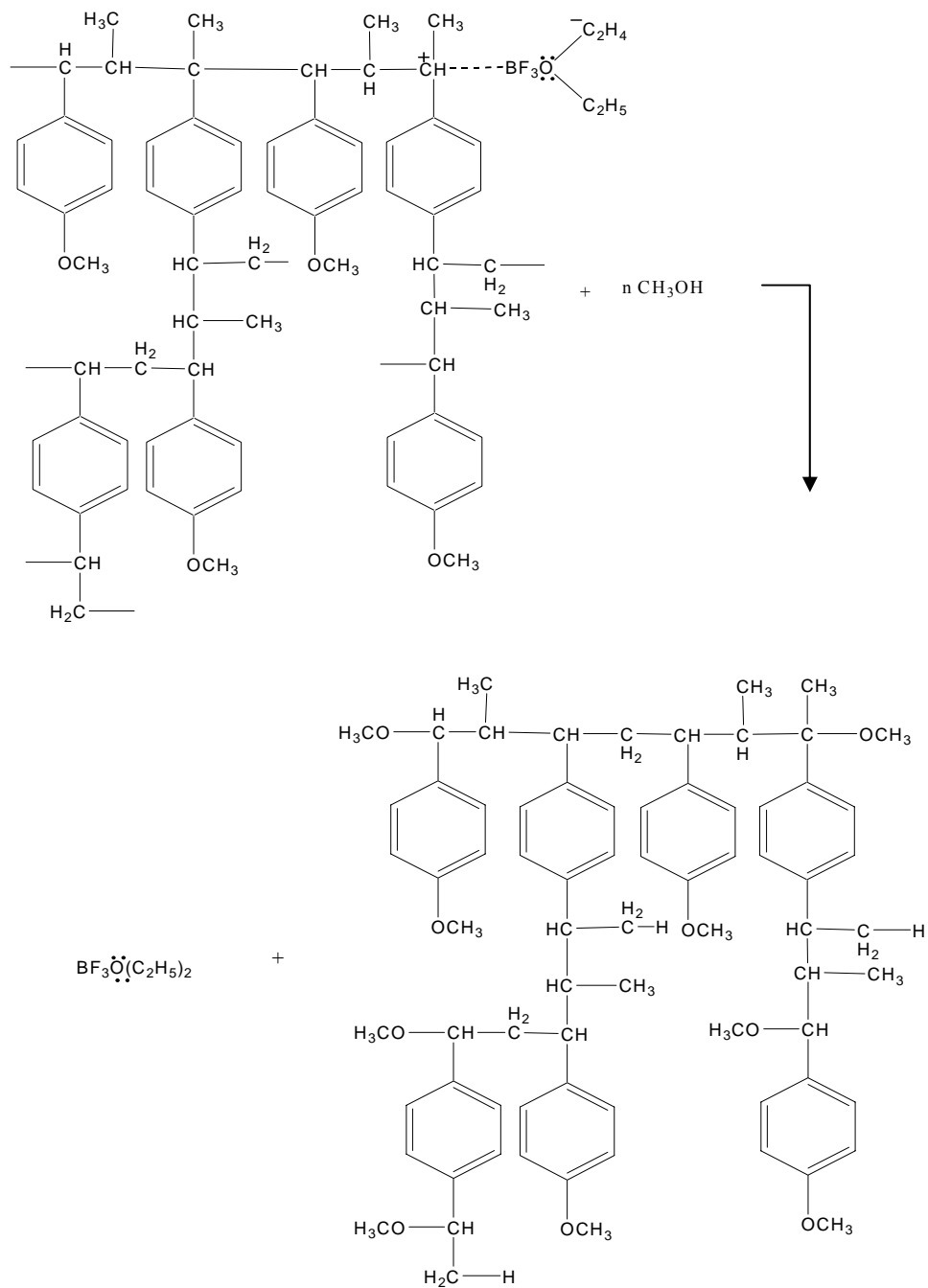
Gambar 20 . Reaksi antara $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dengan DVB

Reaksi dapat teramati dengan munculnya warna kuning kecoklatan pada larutan. Reaksi ini dikenal dengan tahap inisiasi.

Rantai polimer akan mengalami perpanjangan dengan terjadinya reaksi antara DVB terinisiasi dengan anetol atau memungkinkan juga terjadinya reaksi antara DVB yang telah terinisiasi dengan DVB yang belum terinisiasi. Reaksi yang terjadi dapat diamati dari warna larutan berwarna coklat yang terus bertambah dan terbentuk endapan/padatan. Reaksi ini dikenal dengan tahap propagasi. Reaksi antara DVB yang telah terinisiasi dengan anetol ditunjukkan pada Gambar 21.

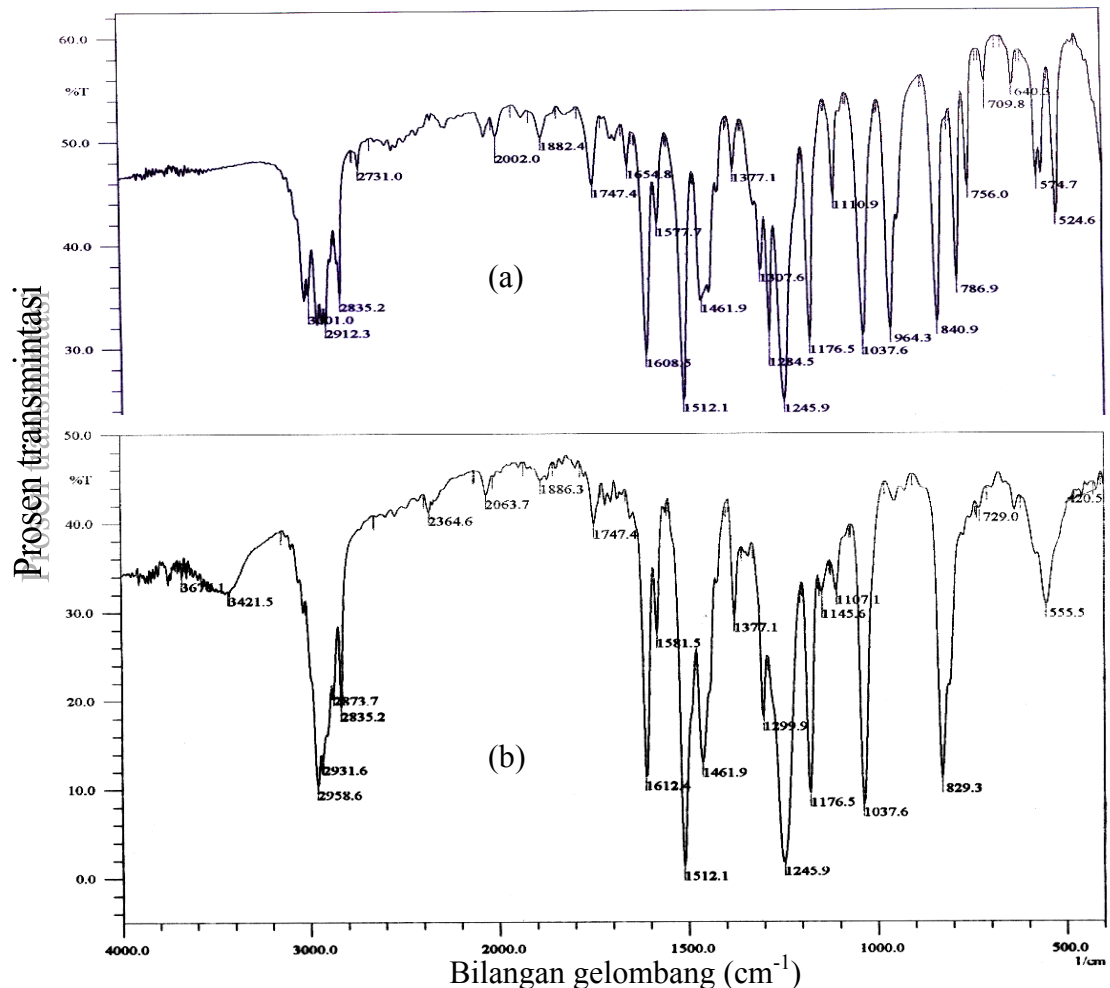


Proses polimerisasi dilakukan selama 1 jam. Reaksi polimerisasi diakhiri dengan penambahan metanol, sehingga pertumbuhan rantai polimer dapat dihentikan. Reaksi ini ditandai dengan tidak bertambahnya warna coklat pada larutan. Reaksi ini dikenal dengan tahap terminasi. Reaksi terminasi kopoli(anetol-DVB) sulfonat ditunjukkan pada Gambar 22.



Gambar 22. Kemungkinan reaksi terminasi kopolimerisasi anetol-DVB

Pendekatan struktur hasil kopolimerisasi dilakukan analisis gugus fungsi dengan spektrometer IR dan diperoleh spektra seperti ditunjukkan pada Gambar 23 (b).



Gambar 23. Spektra IR (a) Anetol, (b) Kopoli(Anetol-DVB)

Analisis spektra IR anetol dan kopoli(anetol-DVB) pada Gambar 22, menunjukkan senyawa kopoli(anetol-DVB) memiliki berbagai gugus fungsi yang diperlihatkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Serapan IR Anetol dan Kopoli(Anetol-DVB)

No	Tipe vibrasi	Serapan Anetol	Serapan Kopoli(Anetol-DVB)
1	C-O-C asimetris aril eter	1245	1245

Lanjutan Tabel 4.

2	C-O-C simetris aril eter	1037	1037
3	Tekukan C-H pada bidang(aromatis)	1110,1176,1307.	1107,1145,1176,1299
4	Uluran C-H (metil)	2835, 2929,3000, 3300	2835,2873,2931, 2958
5	Uluran C = C aromatis	1608 1461	1612 1461
6	Tekukan C-H keluar bidang (aromatis)	640,709,756,786, 840,964	729, 829,
7	C-C	1512	1512
8	=C-H trans anetol	964,3	-
9	C=C alifatik	1654,8	-

Spektra IR kopoli(anetol-DVB) kehilangan serapan pada bilangan gelombang $964,3 \text{ cm}^{-1}$ dan $1654,8 \text{ cm}^{-1}$ dari spektra IR anetol. Serapan tersebut adalah serapan vibrasi =C-H trans anetol ($964,3 \text{ cm}^{-1}$) dan serapan C=C alifatik ($1654,8 \text{ cm}^{-1}$), sehingga ini menunjukkan bahwa telah terjadi pembukaan ikatan rangkap alil. Hal ini memungkinkan terjadinya proses polimerisasi. Proses polimerisasi dapat dipastikan dengan naiknya BM senyawa. Proses polimerisasi yang diharapkan adalah terbentuknya kopolimer anetol-DVB. Monomer DVB sebagai *crosslinking agent* diharapkan akan bereaksi sambungsilang dengan anetol membentuk kopolimer jaring. Namun demikian juga memungkinkan reaksi polimerisasi yang terjadi adalah antara monomer sesamanya. Monomer anetol bereaksi dengan anetol membentuk polianetol dan monomer DVB bereaksi dengan DVB lain menghasilkan poliDVB. Serapan-serapan lain yang tampak pada spektra kopoli(anetol-DVB) adalah serapan C-O-C simetris dan asimetris aril eter, C-H metil dan aromatis, C=C aromatis. Proses polimerisasi ini tidak berpengaruh signifikan terhadap energi vibrasi dari gugus fungsi yang ada pada polimer. Hal ini ditunjukkan dengan serapan IR dari gugus fungsi yang sama memiliki bilangan gelombang yang sama/hampir sama. Hasil kopolimerisasi antara anetol dengan DVB berupa padatan berwarna kuningmuda kehijauan dengan rendemen 67,8 % b/b.

B. Penentuan Berat Molekul Rata-rata Kopoli(Anetol-DVB)

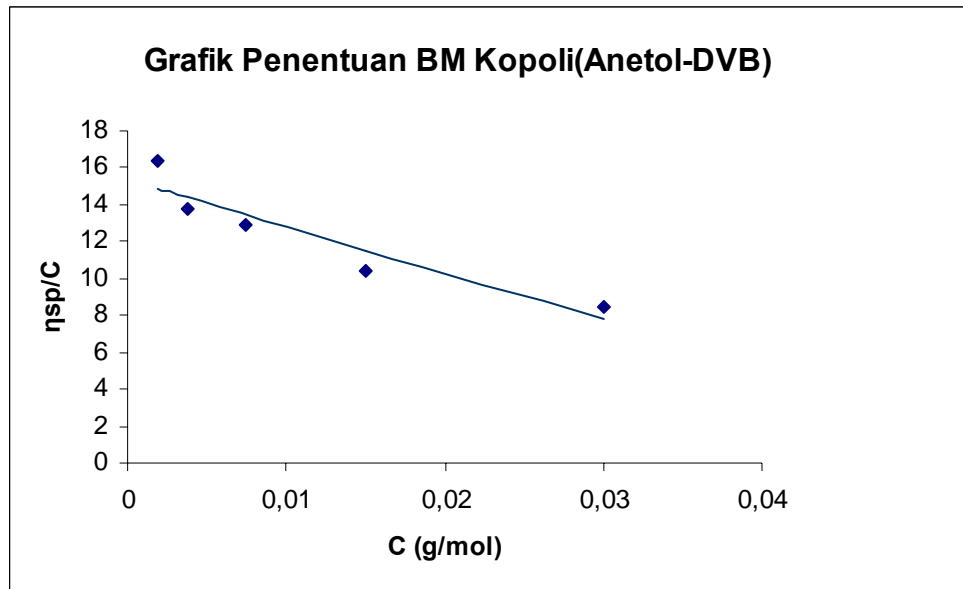
Penentuan berat molekul rata-rata polimer dapat dilakukan dengan berbagai metode berdasarkan pada sifat larutannya, yakni metode yang berkaitan dengan sifat koligatif, hamburan cahaya dan viskositas (O dian,2001).

Penentuan berat molekul rata-rata polimer pada penelitian ini dilakukan dengan metode pengukuran viskositas larutan. Viskositas larutan diukur pada berbagai konsentrasi larutan, yakni pada konsentrasi 0,001875 g/mL, 0,00375 g/mL, 0,0075 g/mL, 0,015 g/mL dan 0,03 g/mL dengan menggunakan pelarut toluen. Waktu alir larutan blangko dan sampel pada semua konsentrasi diukur pada suhu konstan (suhu kamar, 28 °C). Data waktu alir, viskositas relatif dan viskositas spesifik ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Perhitungan Viskositas Spesifik dan Relatif Kopoli(Anetol-DVB)

No	Konsentrasi (g/mL)	Waktu alir (detik)		η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/C
1	$3,0 \times 10^{-2}$	2,98	Rata-rata: $2,9867 \pm$ $0,0115$	1,2531	0,2531	8,4382
		3,00				
		2,98				
2	$1,5 \times 10^{-2}$	2,74	Rata-rata: $2,7567 \pm$ $0,0208$	1,1566	0,1566	10,4429
		2,78				
		2,75				
3	$7,5 \times 10^{-3}$	2,61	Rata-rata: $2,6133 \pm$ $0,0153$	1,0965	0,0965	12,8671
		2,63				
		2,60				
4	$3,75 \times 10^{-3}$	2,50	Rata-rata: $2,5067 \pm$ $0,0058$	1,0517	0,0517	13,7995
		2,51				
		2,51				
5	$1,875 \times 10^{-3}$	2,45	Rata-rata: $2,4567 \pm$ $0,0058$	1,0308	0,0308	16,4103
		2,46				
		2,46				

Penentuan berat molekul rata-rata ditentukan dengan membuat grafik XY antara viskositas spesifik/konsentrasi (η_{sp}/C) Vs Konsentrasi (C), seperti ditunjukkan pada Gambar 24.



Gambar 24. Kurva η_{sp}/C Vs C larutan polimer kopoli(anetol-DVB)

Persamaan garis kurva adalah $Y = - 251,28038X + 15,31274$ dan nilai r : -0,9350. Nilai viskositas intrinsik ($[\eta]$) larutan polimer ditentukan dari nilai intersep kurva linear. Nilai intersep grafik adalah 15,31274 (merupakan nilai $[\eta]$). Nilai berat molekul rata-rata polimer ditentukan dengan menggunakan persamaan 3 (halaman 18). Harga K : 0,01050 dan a : 0,72000 (diambil dari konstanta polistirena dengan pelarut toluen, T : 20–30 °C; Allock,1981), sehingga diperoleh harga berat molekul rata-rata kopoli(anetol-DVB) (\overline{M}_v) adalah 24.789 (Perhitungan lengkapnya dapat dilihat pada lampiran 2).

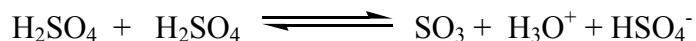
Derajat polimerisasi (DP) polimer ditentukan dengan membagi BM rata-rata polimer dengan BM anetol dan BM divinilbenzena, diperoleh nilai derajat polimerisasi kopoli(anetol-DVB) adalah 89 (Perhitungan lengkapnya dapat dilihat pada lampiran 2).

C. Sintesis Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat

Kopoli(anetol-DVB) sulfonat disintesis melalui reaksi substitusi elektrofilik dengan memasukkan gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ pada cincin kopoli(anetol-DVB). Reaksi dilakukan dengan mereaksikan H_2SO_4 pekat dengan katalis Ag_2SO_4 yang ditambahkan pada larutan kopoli(anetol-DVB) pada suhu 90°C .

Kopoli(anetol-DVB) memiliki gugus fungsi metoksi ($-\text{OCH}_3$) dan propenil ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$) yang terikat pada cincin aromatik, kedua gugus tersebut adalah pengarah substitusi orto dan para pada substitusi berikutnya. Gugus propenil ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$) memiliki kekuatan pengaruh pengarah orto/para lebih kecil daripada gugus metoksi ($-\text{OCH}_3$) ($\text{alkil} < \text{OR}$; Sykes, 1986), maka substitusi gugus SO_3H akan menempati posisi orto terhadap gugus $-\text{OCH}_3$. Tidak masuknya gugus SO_3H selain pada posisi orto terhadap gugus $-\text{OCH}_3$, karena posisi yang lain kurang reaktif dan karena adanya halangan sterik.

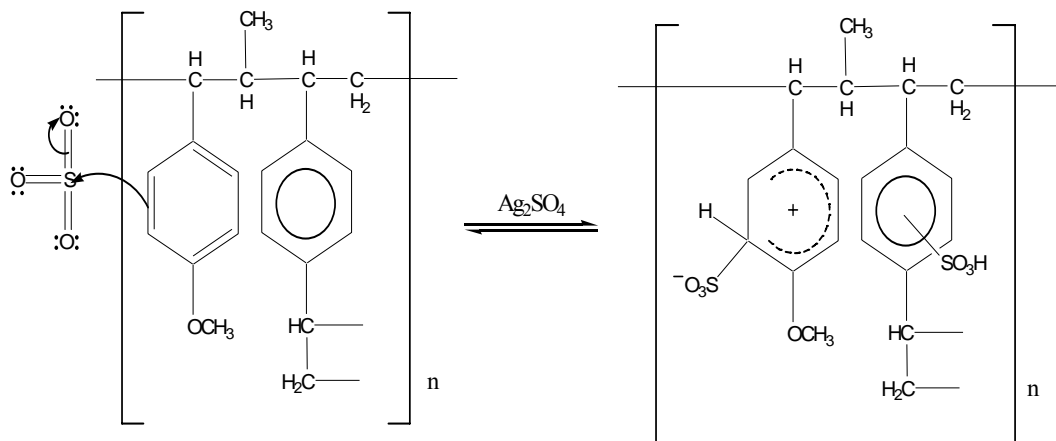
Asam sulfat dalam larutan akan mengalami reaksi keseimbangan yang ditunjukkan pada Gambar 25.



Gambar 25. Reaksi kesetimbangan H_2SO_4

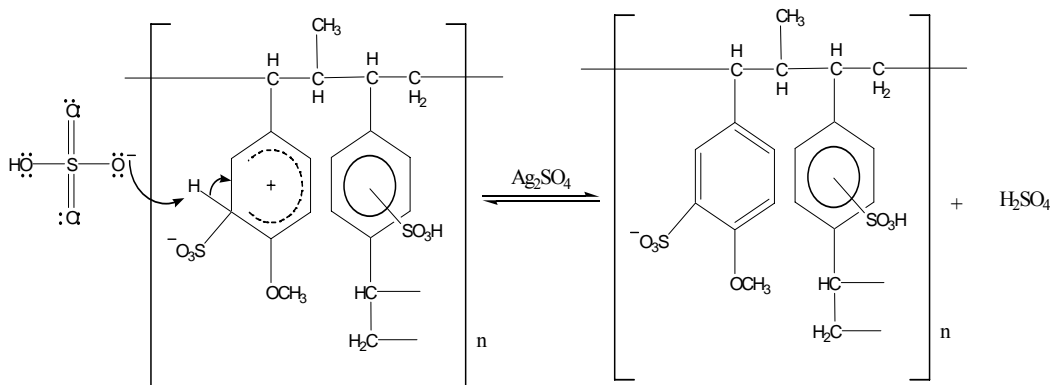
Atom S pada SO_3 memiliki momen dipol positif karena kerapatan elektron ditarik ke arah atom O yang memiliki nilai keelektronegatifan 3,5 sedangkan keelektronegatifan S hanya 2,5 (David, 2001), sehingga terjadi serangan elektron π dari ikatan rangkap aromatik ke elektrofil sulfur, mendorong muatan keluar dari elektronegatif O membentuk senyawa antara.

Orbital-orbital yang terdelokasi pada cincin aromatis membentuk awan elektron π (π) yang berinteraksi dengan elektrofil sulfur, sehingga atom S pada SO_3 terikat secara kovalen pada awan elektron π (π) cincin aromatis, seperti ditunjukkan pada Gambar 26.



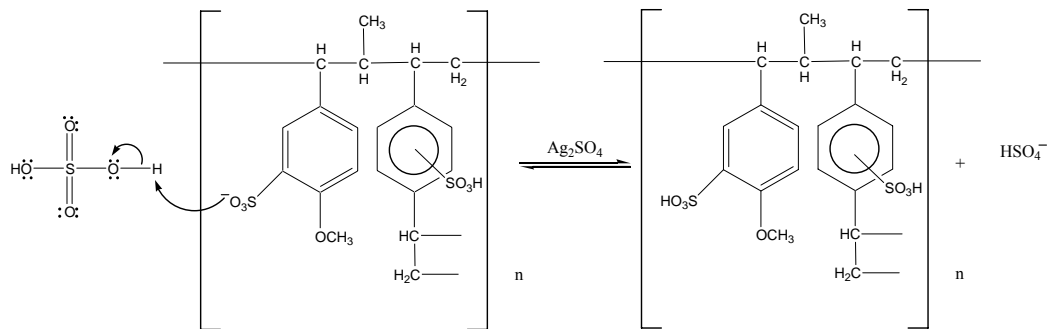
Gambar 26. Reaksi antara SO_3 dengan kopoli(Anetol-DVB)

Serangan HSO_3^- pada proton cincin aromatik (dekat gugus SO_3^-) membentuk ikatan $\text{C}=\text{C}$ pada sistem aromatik. Reaksi yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 27.



Gambar 27. Reaksi antara HSO_4^- dengan kopoli(anetol-DVB) yang tersubstitusi SO_3^-

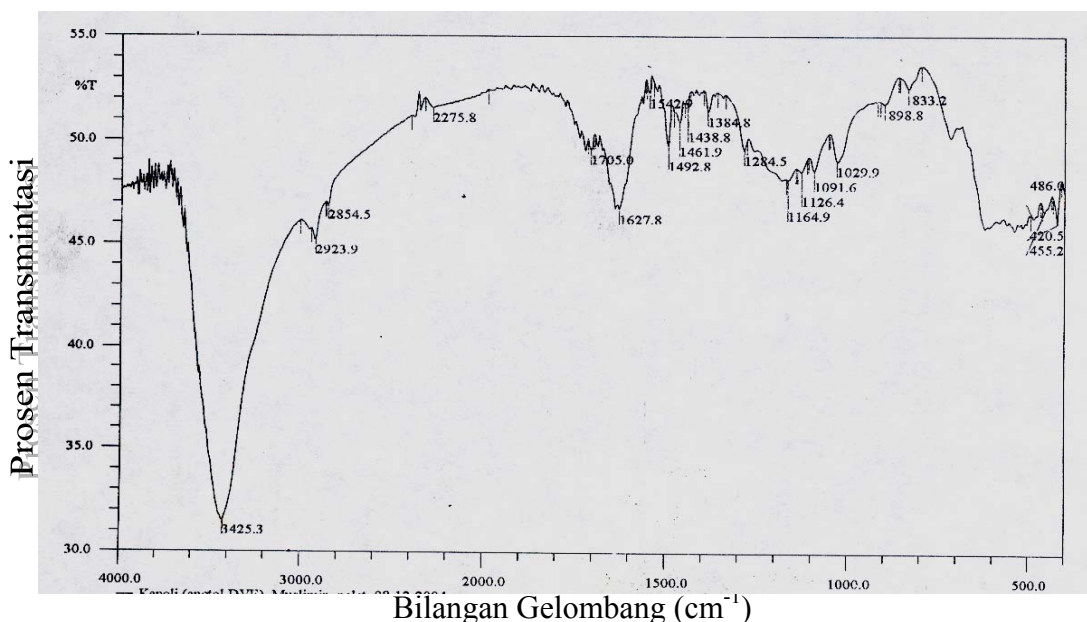
Protonasi basa konjugasi oleh asam sulfat menghasilkan asam sulfonik kembali dan gugus $-\text{HSO}_3$ telah tersubstitusi pada kopoli(anetol-DVB), seperti ditunjukkan pada Gambar 28.



Gambar 28. Reaksi protonasi H_2SO_4 pada kopoli(anetol-DVB) yang tersubstitusi SO_3^-

Warna larutan berubah dengan penambahan kopoli(anetol-DVB) pada larutan H_2SO_4 , dari warna jernih menjadi ungu yang semakin lama menjadi semakin pekat warnanya dan terdispersi ke seluruh larutan. Hasil reaksi sintesis ini diperoleh padatan ungu tua kopoli(anetol-DVB) sulfonat.

Pendekatan struktur hasil sintesis kopoli(anetol-DVB) sulfonat dilakukan analisis gugus fungsi dengan spektrometer IR dan diperoleh spektra seperti ditunjukkan pada Gambar 29.



Gambar 29. Spektra IR kopoli(anetol-DVB) sulfonat

Berdasarkan spektra IR yang diperoleh, senyawa kopoli(anetol-DVB) sulfonat memiliki berbagai gugus fungsi yang diperlihatkan pada Tabel 4.

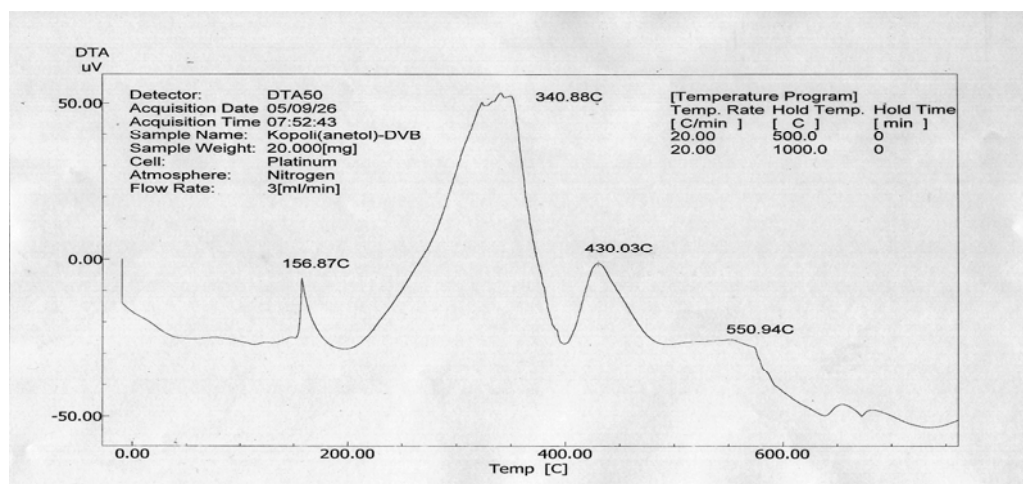
Tabel 4. Serapan IR Kopoli(Anetol-DVB) dan Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat

No	Tipe vibrasi	Serapan Kopoli(Anetol-DVB)	Serapan Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat
1	C-O-C asimetris aril eter	1245	1285
2	C-O-C simetris aril eter	1037	1029
3	Tekukan C-H pada bidang (aromatis)	1107,1145,1176,1299	1091, 1126, 1164
4	Uluran C-H (metil)	2835,2873,2931, 2958	2854,2923
5	Uluran C = C aromatis	1612 1461	1627 1492
6	Tekukan C-H keluar bidang (Aromatis)	729, 829,	650,833,898
8	C-C	1512	1542
9	=C-H	-	-
10	OH		3425
11	S=O simetris	-	1164
12	S=O asimetris	-	1384

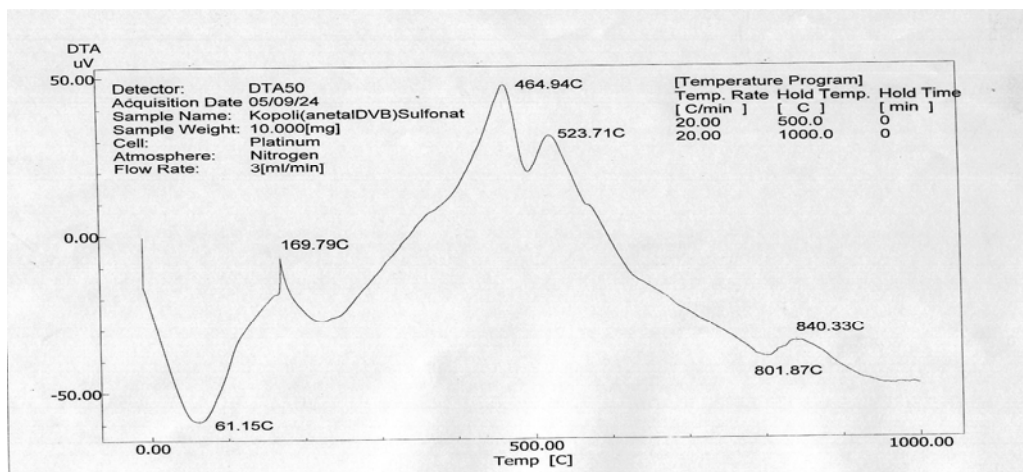
Spektra IR kopoli(anetol-DVB) sulfonat menunjukkan beberapa serapan baru yang tidak terdapat pada spektra IR kopoli(anetol-DVB). Serapan pada bilangan gelombang 1164 cm^{-1} dan 1384 cm^{-1} menunjukkan pita serapan S=O simetris dan asimetris pada gugus $\text{-SO}_3\text{H}$. Spektra serapan gugus hidroksil (-OH) pada $\text{-SO}_3\text{H}$ tampak pada pita serapan 3425 cm^{-1} , selain itu juga terlihat serapan gugus fungsi C-O-C, C=C dan CH. Substitusi $\text{-SO}_3\text{H}$ pada cincin aromatis mempengaruhi energi vibrasi gugus fungsi senyawa polimer. Berdasarkan spektra IR pada Tabel 4 menunjukkan kenaikan bilangan gelombang pada serapan gugus fungsi C-O-C aromatis, uluran C=C aromatis dan ikatan C-C. Kenaikan bilangan gelombang tersebut menunjukkan kenaikan energi vibrasi karena meningkatnya kekuatan dwikutub dari gugus fungsi pada polimer. Hasil sulfonasi kopoli(anetol-DVB) berupa padatan ungu tua dengan rendemen 9,6 % b/b.

D. Analisis Kurva DTA

Hasil sintesis kopoli(anetol-DVB) dan kopoli(anetol-DVB) sulfonat dianalisis dengan DTA untuk mengetahui sifat fisik polimer. Hasil analisis dengan DTA ditunjukkan pada Gambar 30 dan Gambar 31.



Gambar 30. Kurva DTA kopoli(anetol-DVB)



Gambar 31. Kurva DTA kopoli(anetol-DVB) sulfonat

Berdasarkan analisis DTA diatas maka diprediksikan kopoli(anetol-DVB) mengalami proses kristalisasi pada suhu 157 °C sedangkan kopoli(anetol-DVB) sulfonat pada suhu 170 °C. Reaksi oksidasi kopoli(anetol-DVB) diperkirakan terjadi pada suhu 341 °C dan mulai mengalami degradasi pada suhu 550 °C sedangkan kopoli(anetol-DVB) sulfonat mengalami reaksi oksidasi pada suhu 465 °C dan terdegradasi pada suhu 840 °C. Reaksi oksidasi kopoli(anetol-DVB)

sulfonat membutuhkan energi yang lebih besar daripada kopoli(anetol-DVB) dengan ditunjukkan suhu reaksi yang lebih tinggi. Akibat reaksi oksidasi, kopolimer tersebut akan mengalami kerusakan/perubahan struktur kimianya. Perubahan struktur yang mengakibatkan lepasnya atau rusaknya gugus fungsi SO_3H pada kopoli(anetol-DVB) sulfonat mengakibatkan kopolimer ini tidak dapat dimanfaatkan sebagai resin. Kopoli(anetol-DVB) sulfonat memiliki suhu degradasi polimer yang lebih tinggi daripada kopoli(anetol-DVB). Besarnya suhu degradasi polimer dipengaruhi oleh berat molekul dan struktur polimer. Kopoli(anetol-DVB) sulfonat memiliki berat molekul yang lebih tinggi daripada kopoli(anetol-DVB), hal ini dibuktikan dengan tidak larutnya kopoli(anetol-DVB) sulfonat pada pelarut toluen, sedangkan kopoli(anetol-DVB) larut dalam pelarut tersebut. Penambahan berat molekul kopoli(anetol-DVB) sulfonat disebabkan tersubstitusikannya gugus SO_3H pada cincin aromatis polimer. Struktur kopoli(anetol-DVB) sulfonat juga semakin meruah dengan substitusi gugus SO_3H mengakibatkan naiknya suhu degradasinya.

E. Aplikasi Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat sebagai Resin Penukar

Kation

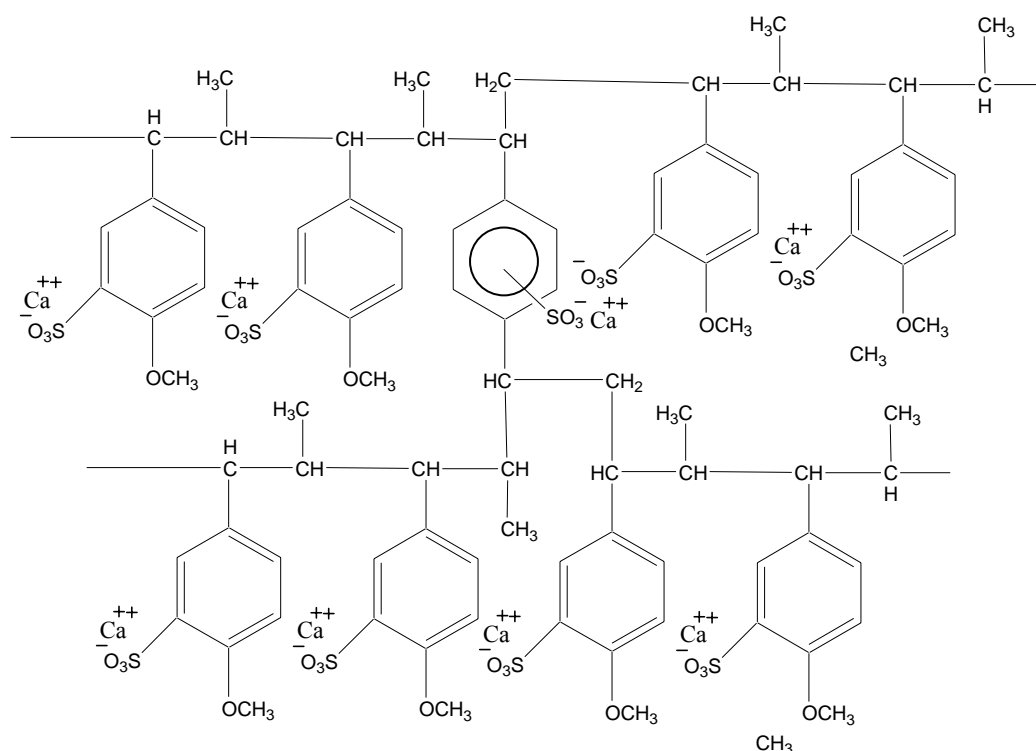
Aplikasi kopoli(anetol-DVB) sulfonat sebagai resin penukar kation diujikan terhadap kation Ca^{2+} . Kopolimer yang terbentuk dimasukkan dalam kolom kemudian dielusikan larutan CaCl_2 . Eluat yang diperoleh dianalisis dengan AAS untuk mengetahui kandungan Ca^{2+} yang tidak terikat pada resin.

Proses penukaran ion terjadi antara kation Ca^{2+} yang menggantikan posisi H^+ dari gugus $-\text{SO}_3\text{H}$. Posisi atom H pada gugus ini memiliki kerapatan elektron yang rendah karena ditarik oleh atom O yang memiliki nilai elektronegatifitas yang tinggi sehingga mudah lepas. Uji kopoli(anetol-DVB) sulfonat sebagai resin penukar kation

Hasil perhitungan pada lampiran 3 menunjukkan bahwa setiap gram kopolimer dapat mengikat 5,946 g ion Ca^{2+} . Kapasitas resin ditentukan dengan menghitung banyaknya ion Ca^{2+} yang terikat dalam molequivalen (meq) per gram

polimer. Kapasitas resin kopoli(anetol-DVB) sulfonat terhadap ion Ca^{2+} adalah sebesar 296,7 meq ion Ca^{2+} /g polimer (perhitungan selengkapnya lihat lampiran 3). Kapasitas resin ini lebih baik dibandingkan kopoli(eugenol-DVB) sulfonat yang memiliki kapasitas resin sebesar 79,1 meq ion Ca^{2+} /g polimernya (Hartati, 2003), sehingga kopoli(anetol-DVB) sulfonat dapat dimanfaatkan sebagai resin penukar kation yang baik terhadap ion Ca^{2+} .

Perkiraan struktur kimia kopoli(anetol-DVB) sulfonat- Ca^{2+} ditunjukkan pada Gambar 32.



Gambar 32 . Kemungkinan struktur kopoli(anetol-DVB) sulfonat- Ca^{2+}

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian yang dilakukan adalah:

1. Anetol dapat dikopolimerisasi secara kationik dengan disambungsilangkan dengan divinil benzena (DVB) menggunakan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
2. Kopoli(anetol-DVB) dapat disulfonasi dengan menggunakan pereaksi H_2SO_4 pekat dan katalis Ag_2SO_4 .
3. Kopoli(anetol-DVB) sulfonat dapat diaplikasikan sebagai resin penukar kation. Kopolimer ini memiliki kapasitas pertukaran terhadap ion Ca^{2+} sebesar 296,756 meq ion Ca^{2+} dalam satu gram kopolimer.

B. Saran

1. Perlu dilakukan pengukuran besarnya ukuran jaring-jaring yang terbentuk pada kopoli(anetol-DVB) sulfonat untuk menentukan ukuran ion yang dapat terperangkap sesuai dengan ukuran jaring tersebut.
2. Perlu dilakukan reaksi sulfonasi polimer dengan pereaksi oleum, campuran SO_3 dengan H_2SO_4 dan asam kloro sulfonat (ClSO_2OH) untuk mendapatkan hasil sulfonasi yang maksimal.

DAFTAR PUSTAKA

- Allcock, H.R. and Lampo, F.W., 1981, *Contemporary Polymer Chemistry*, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Anggraeni, B., 1998, *Polimerisasi Eugenol dengan Katalis Boron Trifluorida Dietil Eter dan Pemakaian Polieugenol sebagai Katalis Transfer Fasa*, Skripsi S1, FMIPA, UGM, Yogyakarta.
- Baki, 1997, *Polimerisasi Kationik Anetol dengan Katalis Boron Trifluorida Dietil Eter Kompleks*, Skripsi S1, FMIPA, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- Cowd, M.A., 1982, *Polymer Chemistry*, John Murray Ltd, London. Diterjemahkan oleh Harri Firman, 1991, *Kimia Polimer*, Penerbit ITB, Bandung.
- Dewi, E.L., 2002, *Dupond 200 Tahun*, <http://www.kompas.com/kompas-cetak/0206/28/iptek/dupo34.htm>, diakses tanggal 14 Oktober 2005.
- Dodd, J.W., 1987, *Thermal Methods; Analytical Chemistry by Open learning*, John Willey and Sons, London.
- Douglas & Glenn, 1984, *Encyclopedia of Chemistry*, 4th ed, Van Nostrand Reinhold Corp. Inc, Canada.
- Fessenden & Fessenden, 1982, *Kimia Organik*, Jilid 1, Edisi Ke-3, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Handayani, D.S., 1998, *Sintesis Poli(Eugenol Sulfonat) dan Aplikasinya sebagai Katalis Asam Reaksi Siklisasi Setronelal*, Thesis, FPPs, UGM, Yogyakarta.
- Handayani, W., 1998, *Polimerisasi Kationik Eugenol dan Sifat Pertukaran Kation Poligaramnya*, Thesis, FPPs, UGM, Yogyakarta.
- Hartati, M.Y., 2003, *Kopolimerisasi Kationik Kopolimer(Eugenol-DVB) Sulfonat dan Aplikasinya sebagai Resin Penukar Kation Ca^{2+}* , Skripsi, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.

- Hendayana, S., 1994, *Kimia Analitik Instrumen*, edisi ke-1, IKIP Semarang Press, Semarang.
- Kasmiran, 1996, *Polimerisasi Etilisoeugenol dengan Katalis dalam Asam Sulfat pekat*, Skripsi, FMIPA, UGM, Yogyakarta.
- Khopkard, S.M., 1990, *Concept of Basic Analytical Chemistry*, Diterjemahkan oleh A. Satoraharjo, 1990, Konsep Dasar Kimia analitik, Penerbit UI-Press, Jakarta.
- Leny, 1996, *Polimerisasi Kationik Butilisoeugenol dengan Katalis Boron Trifluorida Dietil Eter Komplek dan Asam Sulfat*, Thesis, FPPs UGM, Yogyakarta.
- Logan, R.H., 1997, *Electropilic Aromatic Sulfonation of Benzene*, Dallas County College District, <http://members.aol.com/logan20/sulfonat.html>, diakses tanggal 14 Oktober 2005.
- Odian, 1992, *Principle of Polymerization*, Third edition, John Wiley and Sons, New York.
- Oxtoby, D.W., Gillis, H.P. and Nachtrieb, N.H., 2001, *Prinsip – prinsip Kimia Modern*, Jilid 1, Edisi ke-4, Erlangga, Jakarta.
- Petrucchi, R.H., 1985, *General Chemistry, Principles and Modern application*, Collier Macmillan Inc, Diterjemahkan oleh Suminar Ahmadi, 1987, *Kimia Dasar, Prinsip dan Terapan Modern*, Jilid 3, edisi ke-4, Penerbit Erlangga, jakarta.
- Pine, S.H., Hendrickson, J.B., Cram, D.J. and Hammond, G.S., 1980, *Organic Chemistry*, Diterjemahkan oleh Roehyati Joedodibroto dan sasanti W Purbo Hadiwiyono, 1988, *Kimia Organik*, Penerbit ITB, Bandung.
- Remco Engineering , 1981, *Summary Report: Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry - Ion Exchange USEPA EPA 625/-81-007* <http://www.remco.com/ix.htm>, diakses tanggal 14 Oktober 2005.
- Rempp, P. and Merrill, E.W., 1991, *Polymer Synthesis*, 2nd revised ed, Hürthiq & wepf Verlag Batel Heidelberg, New york.
- Robek, J.F., 1980, *Experimental Methods in Polymer Chemistry Phisical Principles and applications*, John Willey and Sons, Swedia.

Sastrohamidjojo, H., 2004, *Kimia Minyak Atsiri*, Gajahmada University Press, Yogyakarta.

Silverstein, Bassler and Morrill, 1981, *Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik*, edisi ke-4, Penerbit Erlangga, Jakarta.

Stevens, M.P., 2001, *Polymer Chemistry ; An Introduction*, Oxford University Press Inc, Diterjemahkan oleh Iis Sopyan, 2001, *Kimia Polimer*, PT Pradnya Paramita, Jakarta.

Sudjadi, 1985, *Penentuan Struktur Senyawa Organik*, Ghalia Indonesia F. Farmasi UGM, Yogyakarta.

Susilowati, E., 2001, *Differential Thermal Analysis (DTA) ; Tinjauan Teori dan aplikasi*, Lab. Pusat UNS, Surakarta.

Sykes, P., 1986, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, Longmans, London.

Vogel, A.I., 1989, *Vogel's textbook of quantitative Chemical Analysis*, Fifth edition, Longman Scientific & Technical, Inggris.

<http://library.tedankara.k12.tr/carey/ch12-0.html>, diakses tanggal 14 Oktober 2005.

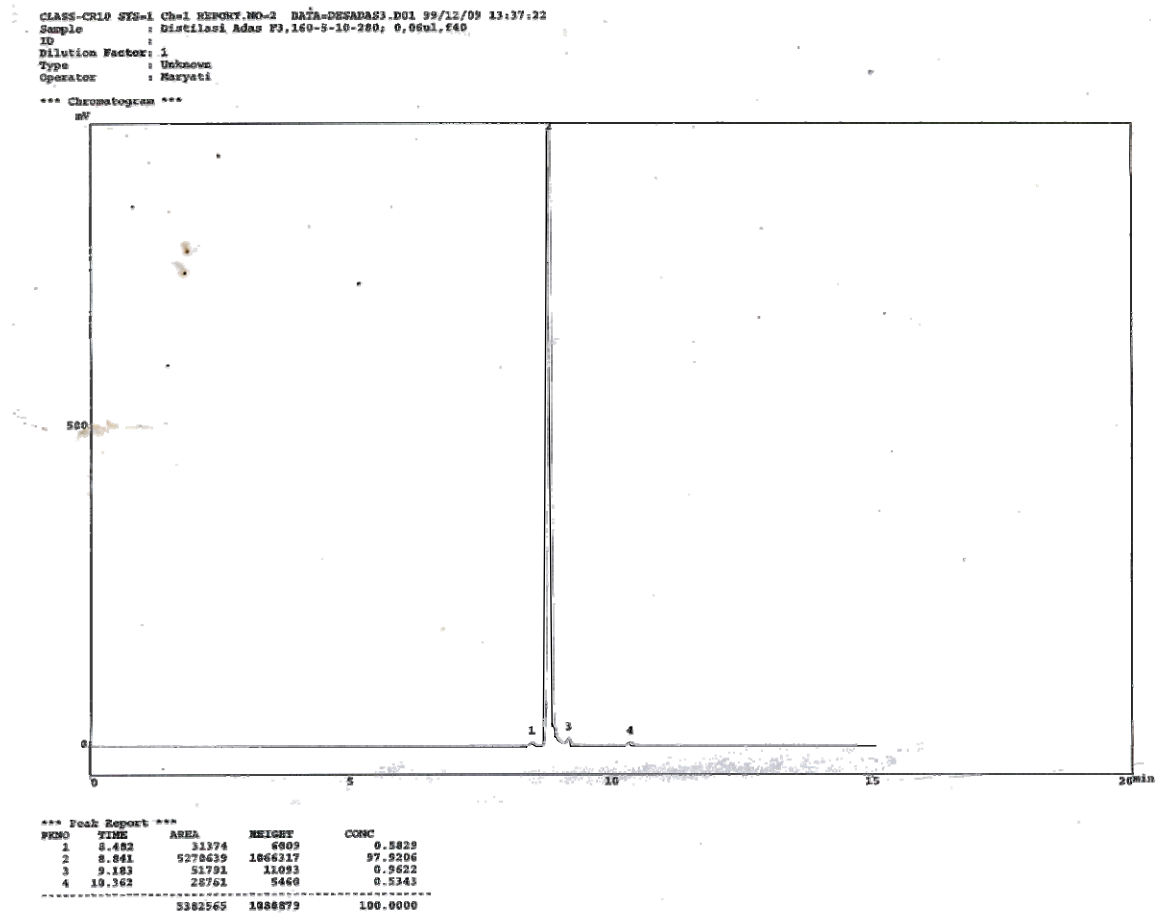
http://www.asiamaya.com/jamu/isi/adas_foeniculumvulgare.htm, diakses tanggal 14 Oktober 2005.

<http://www.eng.uc.edu/~gbeaucag/Courses/Analysis/Chapter3.html>, diakses tanggal 14 Oktober 2005.

<http://www.ilpi.com/msds/ionex.html>, diakses tanggal 14 Oktober 2005.

<http://www.ilpi.com/msds/ref/polymer.html>, diakses tanggal 14 Oktober 2005.

Lampiran 1. Kromatogram Anetol Hasil Destilasi Minyak Adas (Schiemel Rect-DAB) Fraksi III



Gambar 33. Kromatogram anetol

Lampiran 2. Penentuan Berat Molekul Kopoli(Anetol-DVB)

Penentuan berat molekul rata-rata kopoli(anetol-DVB) dilakukan menggunakan metode viskometri, yakni mengukur viskositas larutan polimer pada berbagai variasi konsentrasi. Variasi konsentrasi larutannya adalah 0,001875 gr/mL, 0,00375 gr/mL, 0,0075 gr/mL, 0,015 gr/mL dan 0,03 gr/mL dengan menggunakan pelarut toluen. Data waktu alir dan perhitungan viskositas kopoli(anetol-DVB) disajikan pada Tabel 6 (halaman 40).

Viskositas relatif dan viskositas spesifik dihitung dari data waktu alir dengan dengan formula seperti pada Tabel 1 (halaman 17).

Membuat kurva XY, dengan konsentrasi larutan sebagai sumbu X dan Viskositas spesifik/Konsentrasi (η_{sp}/C) sebagai sumbu Y, dengan hasil kurva seperti pada gambar 23 (halaman 42).

Persamaan garis kurva adalah $Y = - 251,28038X + 15,31274$ dengan $r : -0,9350$. Nilai viskositas intrinsik diperoleh dari grafik regresi linear η_{sp}/C Vs C sebesar 15,31274.

Sehingga dengan persamaan Mark-Houwink-Sakurada :

$$\text{Log } [\eta] = \log K + a \log \overline{M}_v$$

Dengan harga K : 0,01050 dan a : 0,72000 (Diambil dari konstanta Kopoli(stirena-DVB) dengan menggunakan pelarut toluen, T : 20 – 30 °C), diperoleh harga \overline{M}_v : 24.788,77201 \approx 24.789.

Penentuan derajat kopolimerisasi kopoli(anetol-DVB) (DP)

Ditentukan dengan menggunakan formula sbb :

$$DP_{\text{kopoli(Anetol - DVB)}} = \frac{BM_{\text{relatifKopoli(Anetol - DVB)}}}{BM_{\text{Anetol}} + BM_{\text{DVB}}}$$

BM Kopoli(Anetol-DVB) : 24.788,77201

BM Anetol : 148,20

BM DVB : 130,19

Sehingga diperoleh harga derajat polimerisasi : 89,04 \approx 89

Lampiran 3. Perhitungan Kapasitas Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat sebagai Resin Penukar Kation Ca^{2+}

Perhitungan pertukaran kation H^+ oleh ion Ca^{2+}

1. Konsentrasi ion Ca^{2+} (ppm) mula-mula yang digunakan untuk menjenuhkan kolom.

Senyawa CaCl_2 sebanyak 13,785 gr dilarutkan dalam 50 ml aquadest, diukur dengan menggunakan spektrometer serapan atom diperoleh harga konsentrasi rata-rata dari tiga kali pengukuran adalah 3,1679 ppm, larutan ini telah mengalami pengenceran 100.000 kali.

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{mula-mula}} : (3,1679 \times 100.000) \text{ ppm}$$

$$: 316.790 \text{ ppm}$$

$$\text{Dalam 4 mL cuplikan} : \frac{316.790 \text{ mgr}}{1000 \text{ mL}} \times 4 \text{ mL}$$

$$: 1267,16 \text{ mgr ion } \text{Ca}^{2+}$$

$$: 1,2671 \text{ gr ion } \text{Ca}^{2+}$$

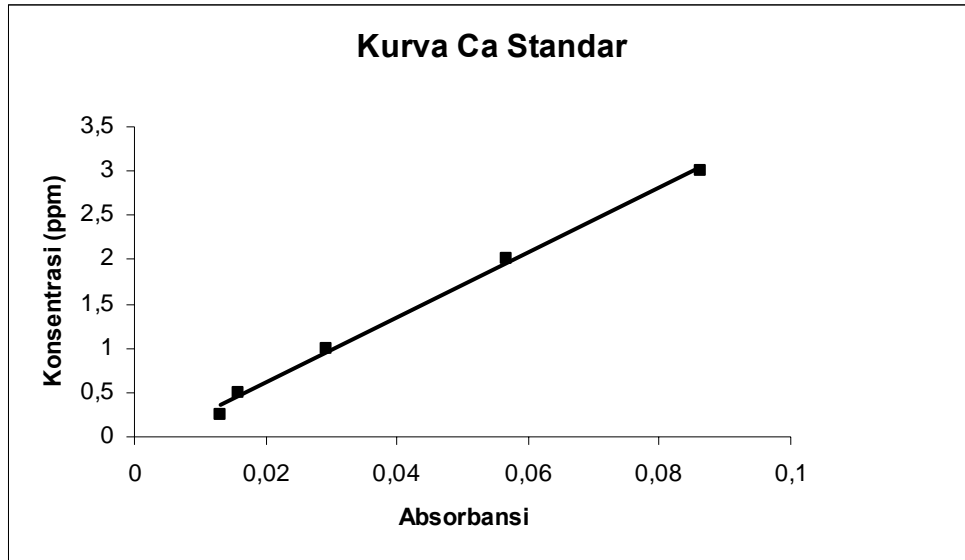
2. Larutan standar Ca^{2+} (0,25–3 ppm)

Pembuatan larutan standar Ca^{2+} 1000 ppm dengan melarutkan 0,2769 gram CaCl_2 ke dalam aquabidest sampai 100 mL, kemudian diencerkan kembali menjadi 10 ppm kemudian dibuat larutan standar 0,25, 0,5, 1, 2, 3 ppm. Data absorbansi larutan standar Ca pada AAS ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5. Data Absorbansi Larutan Standard Ca

No	Konsentrasi (ppm)	Abs
1	0,25	0,0130
2	0,50	0,0158
3	1,00	0,0294
4	2,00	0,0567
5	3,00	0,0864

Sehingga diperoleh kurva standard konsentrasi Vs Absorbansi dengan persamaan garis $Y = 0,02719X + 0,003552$ dengan $r : 0,9982$, seperti ditunjukkan Gambar 34.



Gambar 34. Kurva Ca standar

3. Konsentrasi ion Ca^{2+} yang tersisa (Terelusikan keluar kolom)

Nilai rata – rata absorpsi sampel (data AAS) adalah 0,2638 ppm dan volume sampel ($V_1 + V_2$) adalah 54 mL.

Perlakuan awal sampel adalah pengenceran 10.000 x dan pengenceran dari 1,8 mL menjadi 10 mL, sehingga konsentrasi Ca^{2+} yang tersisa adalah

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{yang tersisa}} : (0,2638 \times 10.000) \text{ ppm}$$

$$: 2.638 \text{ ppm}$$

$$: \frac{10}{1,8} \times 2.638 \text{ ppm}$$

$$: 14.655,56 \text{ ppm}$$

$$\text{Dalam 54 mL cuplikan} : \frac{14.655,56 \text{ mgr}}{1000 \text{ mL}} \times 54 \text{ mL}$$

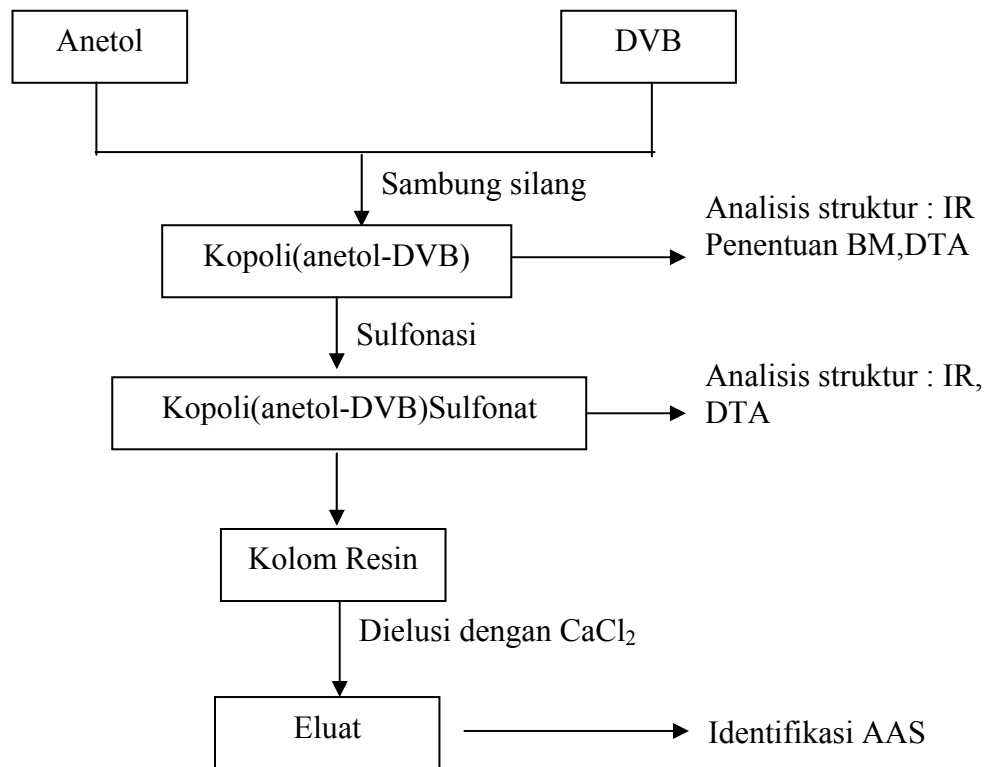
$$: 791,40024 \text{ mgr ion } \text{Ca}^{2+}$$

$$: 0,7914 \text{ gr ion } \text{Ca}^{2+}$$

4. Kapasitas kopoli (Anetol-DVB) Sulfonat sebagai resin penukar kation Ca^{2+}

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{yg terikat}} &: [\text{Ca}^{2+}]_{\text{mula-mula}} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{yg tersisa}} \\ &: (1,2671 \text{ gr} - 0,7914 \text{ gr}) \text{ ion } \text{Ca}^{2+} \\ &: 0,47576 \text{ gr ion } \text{Ca}^{2+} / 0,08 \text{ gr polimer} \\ &: \frac{1}{0,08} \times 0,47576 \text{ gr ion } \text{Ca}^{2+} / 1 \text{ gr polimer} \\ &: 5,946997 \text{ gr ion } \text{Ca}^{2+} / 1 \text{ gr polimer} \\ &: \frac{5,946997}{40,08} \text{ mol ion } \text{Ca}^{2+} / 1 \text{ gr polimer} \\ &: 0,148378 \text{ mol ion } \text{Ca}^{2+} / 1 \text{ gr polimer} \\ &: 148,378 \text{ mmol ion } \text{Ca}^{2+} / 1 \text{ gr polimer} \\ &: 296,756 \text{ meq ion } \text{Ca}^{2+} / 1 \text{ gr polimer} \end{aligned}$$

Lampiran 4. Cara Kerja Penelitian Sintesis Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat



Gambar 35. Skema kerja penelitian sintesis kopoli(anetol-DVB) sulfonat

Lampiran 5. Data AAS Resin Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat

Tabel 6. Data AAS Resin Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat

No	Identitas Sampel	Absorbansi	Konsentrasi	Keterangan
1	Standar 1	0,0130	0,2500	Persamaan garisnya, $Y = 0,02719X + 0,003552$ $r = 0,9982$
2	Standar 2	0,0158	0,5000	
3	Standar 3	0,0294	1,0000	
4	Standar 4	0,0567	2,0000	
5	Standar 5	0,0864	3,0000	
6	Induk	0,0915	3,1766	Rata-rata konsentrasi, $3,1679 \pm 0,0656$
		0,0892	3,0984	
		0,0930	3,2287	
7	Sampel	0,0074	0,2569	Rata-rata konsentrasi, $0,2638 \pm 0,0120$
		0,0080	0,2777	
		0,0074	0,2569	