

**SINTESIS ASAM EUGENIL OKSI-p-METILEN BENZOAT
DAN POLIMERISASI KATIONIK DENGAN KATALIS
 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$**



Disusun Oleh:

FRANSISKUS MEIRAWAN KURNIADI

M 0300024

SKRIPSI

Ditulis dan diajukan untuk memenuhi sebagian persyaratan mendapatkan gelar
Sarjana Sains Kimia

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS SEBELAS MARET
SURAKARTA
2006**

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini dibimbing oleh :

Pembimbing I

Pembimbing II

Desi Suci Handayani, M.Si.

NIP. 132 240 167

Dra. Tri Martini, M.Si.

NIP. 131 476 681

Dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi pada :

Hari : Jumat

Tanggal : 4 Agustus 2006

Anggota Tim Penguji :

1. Dra. Neng Sri Suharty, MSc., PhD.

NIP. 130 902 539

2. Drs. Eddy Heraldly, MSi.

NIP. 132 258 068

1.

2.

Disahkan oleh

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Sebelas Maret Surakarta

Dekan,

Ketua Jurusan Kimia,

Drs. Marsusi, MS.

NIP. 130 906 776

Drs. Sentot Budi Rahardjo, PhD.

NIP. 131 570 162

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi saya yang berjudul “SINTESIS ASAM EUGENIL OKSI-p-METILEN BENZOAT DAN POLIMERISASI KATIONIK DENGAN KATALIS $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ’ adalah benar-benar hasil penelitian 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 langsung diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Surakarta. Agustus 2006

FRANSISKUS MEIRAWAN KURNIADI
M 0300024

ABSTRAK

Fransiskus Meirawan Kurniadi. 2006. SINTESIS ASAM EUGENIL OKSI-p-METILEN BENZOAT DAN POLIMERISASI KATIONIK DENGAN KATALIS $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Skripsi. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Sebelas Maret

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis asam eugenil oksi-p-metilen benzoat melalui reaksi eterifikasi Williamson dan polimerisasi kationik asam poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Polimer tersebut diharapkan dapat dimanfaatkan sebagai ligan baru untuk ekstraksi cair dengan metode transport membran cair.

Sintesis asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dilakukan dengan reaksi eterifikasi Williamson antara eugenol, NaOH dan asam p-kloro metil benzoat. Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dipolimerisasi secara kationik dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ pada temperatur 40-50 °C, menggunakan media benzena dan dalam atmosfer gas nitrogen. Analisis struktur asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dilakukan dengan Spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier dan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa, sedangkan analisis struktur asam poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dilakukan dengan Spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier. Karakterisasi strukturnya dilakukan dengan Analisis termal Diferensial dan penentuan berat molekul relatif asam poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dilakukan dengan metode viskometri Ostwald.

Sintesis asam eugenil oksi-p-metilen benzoat menghasilkan serbuk berwarna putih kecoklatan dengan rendemen 53,71%. Polimerisasi asam poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) menghasilkan padatan berwarna coklat tua dengan rendemen 24,21%. Berdasarkan perhitungan penentuan berat molekul relatif asam poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) diperoleh berat molekul relatif sebesar 1113845 g/mol.

Kata kunci: eterifikasi Williamson, polimerisasi kationik, eugenol, asam eugenil oksi-p-metilen benzoat, asam poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

ABSTRACT

Fransiskus Meirawan Kurniadi. 2006. SYNTHESIS OF EUGENYL OXY-p-METHYLENE BENZOIC ACID AND CATIONIC POLYMERIZATION CATALYZED BY $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Thesis. Chemistry Department. Mathematic and Science Faculty. Sebelas Maret University

Research about synthesis of eugenyl oxy-p-methylene benzoic acid by Williamson etherification reaction and cationic polymerization of poly(eugenyl oxy-p-methylene benzoic) acid with $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ as catalyst had been done. The polymer was expected to be useable as a new chelating ligand for solvent extraction in liquid membrane transport.

Synthesis of eugenyl oxy-p-methylene benzoic acid was done by Williamson etherification reaction of eugenol, NaOH and p-chloro methyl benzoic acid. Eugenyl oxy-p-methylene benzoic acid had been done by cationic polymerization with $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ as catalyst at 40-50 °C, using benzene as medium and in nitrogen atmosphere. The structure analysis of eugenyl oxy-p-methylene benzoic acid was done by Fourier Transform Infra Red and Gas Chromatography-Mass Spectroscopy, while the structure analysis of poly(eugenyl oxy-p-methylene benzoic) acid was done by Fourier Transform Infra Red. The structure characterization was done by Differential Thermal Analyzer and the relative molecular weight was determined by Ostwald viscometry method.

Synthesis of eugenyl oxy-p-methylene benzoic acid produced 53.71% of white brown-powder. Polymerization of poly(eugenyl oxy-p-methylene benzoic) acid produced 24.21% of dark brown-solid. From the calculation of relative molecular weight determination of poly(eugenyl oxy-p-methylene benzoic) acid obtained is 1113845 g/mole.

Key words: Williamson etherification reaction, cationic polymerization, eugenol, eugenyl oxy-p-methylene benzoic acid, poly(eugenyl oxy-p-methylene benzoic) acid

MOTTO

Janganlah kamu memikirkan perkara-perkara yang tinggi tetapi arahkanlah dirimu kepada perkara-perkara yang sederhana.
Janganlah menganggap dirimu pandai!
(Roma 12:16)

Mulailah dengan melakukan apa yang perlu, kemudian apa yang mungkin dan tiba-tiba kau sedang melakukan hal yang mustahil.
(Santo Fransiskus dari Assisi)

Hidup bukanlah sebatang lilin pendek. Hidup adalah sebatang obor indah yang ingin kunyalakan seterang mungkin sebelum kuserahkan kepada generasi berikut.
(Goerge Bernard Shaw)

Semua orang berkembang karena pengalaman apabila mereka bias menjalaninya dengan kejujuran dan kesungguhan.
(Eleanor Roosevelt)

Sebaiknya kini engkau mulai berenang
Sebelum kau terhanyut, deras arus kehidupan....
Dan jangan pernah merasa, inilah... akhir dunia
Seolah tak ada lagi, jalan untuk kembali....
(Akhir Dunia – Padi)

PERSEMBAHAN

Karya kecilku ini kupersembahkan untuk :

*Bapak dan ibu yang telah mengasihiku dengan sepenuhnya sehingga aku
sekarang bisa menjadi seperti ini.*

*mbak Ika dan adik-adikku tercinta, maafkan karena keterlambatan ini.
seseorang yang telah dan selalu hadir dalam hati ini, jalanilah apa yang telah
dan harus kaujalani sekarang.*

Serta masa depan yang selalu sabar menantiku dengan setia.

KATA PENGANTAR

Puji Syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Esa yang telah melimpahkan rahmat, berkat dan karunianya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi ini untuk memenuhi sebagian persyaratan guna mencapai gelar Sjana Sains dari Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret.

Dalam penyusunan laporan ini, penulis tidak lepas dari bimbingan, pengarahan dan bantuan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

1. Bapak Marsusi, MSi. selaku Dekan Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
2. Bapak Drs. Sentot Budi Rahardjo, PhD. selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
3. Ibu Desi Suci Handayani, MSi. selaku Pembimbing Akademis dan Pembimbing I yang telah memberikan bimbingan dengan penuh kesabaran, terima kasih atas waktu, tenaga, pikiran serta bantuan materiil demi keberhasilan penyusunan skripsi ini.
4. Ibu Dra. Tri Martini, MSi. selaku Pembimbing II yang telah memberikan bimbingan dengan penuh kesabaran, terima kasih atas waktu, tenaga, pikiran serta bantuan materiil demi keberhasilan penyusunan skripsi ini.
5. Ibu Sayekti Wahyuningsih, MSi. selaku Ketua Laboratorium Kimia Dasar FMIPA dan staffnya; mbak Nanik dan mas Anang, terima kasih atas bantuannya.
6. Bapak/Ibu Dosen pengajar dan semua staff Jurusan Kimia, terima kasih atas semuanya.
7. Teman-teman seangkatan, Kimia 2000, kakak-kakak dan adik-adik tingkat serta keluargaku di KMK. Terima kasih atas bantuan dan kebersamaan selama ini.

8. Dan semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu, terima kasih atas semua bantuan, doa dan kasihnya.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna. Untuk itu penulis mengharapkan kritik dan saran demi hasil yang lebih baik lagi. Penulis juga berharap semoga lapora ini dapat bermanfaat dan memberi tambahan ilmu bagi pembacanya. Amin.

Surakarta, Agustus 2006

Fransiskus Meirawan Kurniadi

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.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xii
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
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	6
A. Landasan Teori.....	6
1. Eugenol.....	6
2. Eterifikasi Williamson.....	9
3. Polimer dan Polimerisasi Kationik.....	10
a. Polimer.....	10
b. Polimerisasi Kationik.....	12
4. Katalis Polimerisasi Kationik.....	18

5. Spektroskopi Infra Merah Transformasi Fourier (FTIR).....	19
6. Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (GC-MS).....	23
7. Analisis Termal Diferensial (DTA).....	24
8. Penentuan Berat Molekul.....	28
B. Kerangka Pemikiran.....	32
C. Hipotesis.....	33
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	34
A. Metodologi Penelitian.....	34
B. Tempat dan Waktu Penelitian.....	34
C. Alat dan Bahan.....	34
1. Alat.....	34
2. Bahan.....	35
D. Prosedur Penelitian.....	35
1. Cara Kerja.....	35
2. Diagram Alir.....	37
E. Tehnik Analisa Data.....	38
F. Penafsiran dan Penyimpulan Hasil.....	38
BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN.....	39
A Sintesis Asam Eugenil oksi-p-metilen Benzoat.....	39
1 Analisis Senyawa Hasil Eterifikasi Eugenol dengan Spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier.....	41
2 Analisis Senyawa Hasil Eterifikasi dengan Gas Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa.....	44
B Polimerisasi Asam Eugenil oksi-p-metilen Benzoat	50
1 Analisis Senyawa Hasil Polimerisasi Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dengan Spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier	54
2 Analisis Thermal Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dengan DTA.....	57
3 Penentuan Berat Molekul Relatif Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat).....	58

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	60
A. Kesimpulan.....	60
B. Saran.....	60
DAFTAR PUSTAKA.....	61
LAMPIRAN.....	65

DAFTAR TABEL

Tabel 1.	Vibrasi Uluran untuk beberapa senyawa karbonil.....	21
Tabel 2.	Beberapa Efek Reaksi Eksotermis dan Endotermis.....	26
Tabel 3.	Perbandingan Gugus Fungsi eugenol dan asam eugenil oksi-p-metilen benzoat.....	43
Tabel 4.	Perbandingan spektrum fragmen data sekunder dan monomer yang disintesis.....	46
Tabel 5.	Perbandingan Gugus Fungsi asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dan Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat).....	56
Tabel 6.	Tabel nilai viskositas relatif (η_r), viskositas spesifik (η_{sp}) dan viskositas relatif tereduksi (η_{sp}/C) pada beberapa konsentrasi....	58

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.	Struktur Eugenol.....	6
Gambar 2.	Spektra Infra Merah Transformasi Fourier eugenol.....	7
Gambar 3.	Reaksi Pembentukan Na-Eugenolat oleh Basa Kuat (NaOH)....	8
Gambar 4.	Pelepasan Kembali Na oleh Penambahan Asam Kuat (HCl).....	9
Gambar 5.	Reaksi Umum Pembuatan Eter.....	9
Gambar 6.	Susunan Homopolimer dan Kopolimer	11
Gambar 7.	Inisiasi oleh asam Brownsted.....	12
Gambar 8.	Terminasi Olefin terprotonasi	13
Gambar 9.	Reaksi autoionisasi asam Lewis	13
Gambar 10.	Reaksi disosiasi asam Lewis.....	14
Gambar 11.	Inisiasi oleh kation hasil disosiasi	14
Gambar 12.	Bentuk umum reaksi propagasi.....	15
Gambar 13.	Rekombinasi anion-kation	15
Gambar 14.	Pemisahan anion	16
Gambar 15.	Transfer proton	16
Gambar 16.	Transfer ion hidrida	17
Gambar 17.	Pengusiran proton.....	17
Gambar 18.	Perubahan Hibridisasi sp^2 menjadi sp^3	19
Gambar 19.	Kurva DTA untuk polimer	25
Gambar 20.	Kurva perbandingan kekuatan mekanis dan berat molekul	28
Gambar 21.	Viskometer kapiler Ostwald.....	29
Gambar 22.	Reaksi Pembentukan Na-Eugenoksida.....	39
Gambar 23.	Reaksi Eterifikasi Williamson pada Eugenol	40
Gambar 24.	Reaksi pengasaman pada asam eugenil oksip-metilen benzoat..	40
Gambar 25.	Spektra Infra Merah Transformasi Fourier; a. Eugenol dan b. Asam eugenil oksip-metilen benzoat	42

Gambar 26. Kromatogram Hasil eterifikasi eugenol dengan asam p-kloro metil benzoat	45
Gambar 27. Spektrum Massa puncak 1.....	45
Gambar 28. Spektrum Massa puncak 2.....	45
Gambar 29. Pola fragmentasi asam eugenil oksi-p-metilen benzoat	47
Gambar 30. Fragmentasi pembentukan $m/z = 77$	48
Gambar 31. Fragmentasi pembentukan $m/z = 65$	49
Gambar 32. Fragmentasi pembentukan $m/z = 41$	49
Gambar 33. Reaksi Hidrolisis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oleh air	50
Gambar 34. Reaksi Inisiasi	51
Gambar 35. Reaksi Propagasi Awal	51
Gambar 36. Reaksi Pemanjangan Rantai Polimer	53
Gambar 37. Reaksi Terminasi.....	54
Gambar 38. Spektra Infra Merah Transformasi Fourier; a. asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dan b. Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat).....	55
Gambar 39. Kurva DTA untuk Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)...	57
Gambar 40. Grafik hubungan Konsentrasi (C) versus η_{sp}/C	59

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan Rendemen Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat....	65
Lampiran 2. Data Spektra Hasil Infra Merah Transformasi Fourier dan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa.....	66
Lampiran 3. Perhitungan % Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat).....	72
Lampiran 4. Data Hasil Infra Merah Transformasi Fourier dan Kondisi Alat Analisis Termal Diferensial Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat).....	73
Lampiran 5. Perhitungan Berat Molekul Relatif Asam Poli(eugenil oksi-p- metilen benzoat).....	75
Lampiran 6. Perhitungan Derajat Polimerisasi Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat).....	77
Lampiran 7. Diagram Alir Cara Kerja.....	78

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang Masalah

Minyak atsiri yang dihasilkan dalam jumlah cukup besar di Indonesia dan mempunyai nilai ekonomis cukup tinggi salah satunya adalah minyak daun cengkeh. Minyak daun cengkeh diperoleh dengan cara destilasi uap dari daun cengkeh, *Eugenia caryophyllata* Tumberg (*Caryophyllus aromaticus* L). Pada awalnya pohon cengkeh diperkirakan berasal dari daerah Maluku yang kemudian tersebar ke beberapa daerah, saat ini pohon cengkeh telah tersebar ke seluruh wilayah Indonesia. Bunga cengkeh yang telah dikeringkan digunakan oleh pabrik rokok kretek. Komponen minyak daun cengkeh dapat dibagi menjadi dua yaitu eugenol dan fenolat (Sastrohamidjojo, 2004). Eugenol merupakan komponen penyusun utama dari minyak atsiri daun cengkeh yaitu sekitar sebesar 80% (dari volume totalnya) dan sisanya berupa senyawa fenolat (kariofilena) (Sastrohamidjojo, 1981).

Eugenol banyak digunakan dalam dunia industri sebagai bahan awal untuk pembuatan senyawa lain yang mempunyai nilai ekonomis tinggi, diantaranya untuk pembuatan vanilin yang banyak digunakan sebagai pemberi aroma makanan dan pembuatan metil eugenol yang banyak digunakan sebagai bahan awal. Eugenol dapat digunakan sebagai bahan awal sintesis suatu senyawa karena dilihat dari strukturnya, eugenol mengandung tiga gugus fungsional yaitu gugus alil, metoksi dan hidroksi (Anwar, 1994).

Polimerisasi dengan bahan dasar senyawa bahan alam seperti eugenol dan turunannya telah banyak diteliti. Rastuti (1998) telah melakukan polimerisasi eugenol dengan katalis H_2SO_4 pekat tanpa media, dengan media n-heksana dan dengan media toluena. Anggraeni (1998) telah mempelajari pengaruh media terhadap polimerisasi eugenol dengan inisiator $BF_3O(C_2H_5)_2$. Handayani (1998) telah melakukan sintesis polieugenol dengan katalis H_2SO_4 pekat dan $BF_3O(C_2H_5)_2$. Dari penelitian-penelitian tersebut maka diketahui bahwa polimerisasi kationik dengan katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ adalah yang terbaik.

Polimer dapat diaplikasikan ke dalam bidang katalis dan pemisahan. Handayani (1999) telah melakukan sintesis poli(eugenol sulfonat) sebagai katalis dalam reaksi siklisasi sitronelal. Aplikasi polimer dalam bidang pemisahan seperti polimer untuk resin penukar ion dan membran juga telah banyak dikembangkan. Polimer yang akan digunakan sebagai resin penukar ion harus memiliki gugus aktif seperti $-OH$, $-SO_3H$ dan $-COOH$. Seperti yang telah dilakukan oleh Hartati (2003) yaitu melakukan sintesis Ko-poli(eugenol-DVB) sulfonat yang digunakan sebagai resin penukar kation Ca^{2+} . Muslimin (2005) juga telah mensintesis Ko-poli(anetol-DVB) sulfonat sebagai resin penukar kation Ca^{2+} . Dalam bidang pemisahan, selain sebagai resin polimer juga dapat dimanfaatkan pada pemisahan dengan metode transport membran. Pemisahan dengan metode transport membran ini salah satu syarat yang utama adalah adanya ligan selektif yang mengandung suatu gugus aktif, salah satunya adalah gugus karboksilat ($-COOH$) yang bersifat selektif terhadap logam-logam analit tertentu. Hiratani, Takahashi, Sugihara, Kasuga, Fujiwara, Hayashita dan Bartsch (1997) telah menggunakan Polieter asam dikarboksil asiklik sebagai ligan pada ekstraksi Pb(II). Sriyanto (2002) telah mensintesis Poli(eugenoksi asetat) secara kationik sebagai ligan untuk ekstraksi Fe(III), sedangkan Harwati (2002) juga telah mensintesis Asam poli(eugenol oksiasetat) sebagai ligan yang digunakan untuk transport membran cair untuk kation Cu^{2+} . Mahawati (2005) mensintesis Ko-poli(eugenol-asam eugenoksi asetat) yang kemudian oleh Maryadi (2005) dan Pidiyanti (2005) digunakan sebagai ligan dalam ekstraksi membran cair untuk kation Cu^{2+} dan Cd^{2+} .

Polimer-polimer yang umum digunakan dalam metode pemisahan dengan transport membran cair adalah poli(urea-uretan), poli(n-alkil akrilik), polistiren-(etil-butyl)-stiren tersulfonasi, poli(m-animostiren-co-vinil alkohol), poli(1-vinilpirrolidon-co-stiren), poli(aril eter sulfonat) tersulfonasi, poli dimetil siloxan dan beberapa yang lainnya. (<http://www.chem.msu.su>). Senyawa-senyawa tersebut merupakan bahan-bahan sintetik yang diperoleh melalui proses sintesis, namun bahan-bahan tersebut merupakan bahan yang harganya mahal. Oleh sebab itu beberapa peneliti mencoba membuat ide-ide baru untuk dapat memperoleh senyawa dengan kemampuan yang sama tetapi dengan harga yang relatif lebih

murah, yaitu dengan menggunakan senyawa dari bahan alam seperti misalnya eugenol. Senyawa bahan alam selain lebih murah, jumlahnya pun cukup melimpah. Seperti halnya yang dilakukan oleh Sriyanto yang mensintesis Poli(eugenoksi asetat), Mahawati dengan Ko-poli(eugenol-asam eugenoksi asetat)nya, dan Harwati dengan Asam poli(eugenol oksiasetat)nya; yang merupakan senyawa hasil modifikasi dari bahan alam, eugenol, dengan senyawa-senyawa lain.

Penelitian ini akan mensintesis Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) yang merupakan salah satu senyawa modifikasi turunan dari eugenol. Sintesis ini melalui reaksi eterifikasi Williamson antara eugenol dan asam p-kloro metil benzoat dan akan diperoleh senyawa yang memiliki gugus $-COOH$ sehingga diharapkan Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) ini dapat digunakan sebagai ligan baru yang mempunyai selektivitas tinggi pada metode pemisahan dengan transport membran cair.

B. Perumusan Masalah

1. Identifikasi Masalah

Berdasarkan latar belakang permasalahan seperti yang telah disebutkan diatas, terdapat beberapa identifikasi masalah yang muncul, yaitu sebagai berikut:

Eugenol mempunyai tiga gugus aktif yang terikat pada inti aromatis (gugus alil, metoksi dan hidroksi), maka eugenol dapat disintesis menjadi senyawa lain melalui reaksi eterifikasi, esterifikasi, dan polimerisasi.

Monomer asam eugenil oksi-p-metilen benzoat mempunyai gugus eter. Pembuatan eter dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu melalui sintesis eter Williamson; reaksi substitusi eter dan reaksi substitusi epoksida.

Polimerisasi dari eugenol dan asam p-kloro metil benzoat dapat dilakukan secara anionik maupun kationik. Untuk mempercepat proses polimerisasi yang terjadi biasanya digunakan katalis. Katalis yang biasa digunakan adalah H_2SO_4 pekat, BF_3 , $AlCl_3$ dan $AlBr_3$. Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat hasil sintesis berbentuk padatan sehingga memerlukan suatu pelarut untuk melarutkannya yang sesuai dengan kaidah 'like dissolve like'.

Analisis monomer hasil sintesis tersebut menggunakan Spektrometer FTIR, ^1H NMR dan GC-MS. Sedangkan polimer yang diperoleh dapat dianalisis dan dikarakterisasi dengan menggunakan Spektrometer FTIR, ^1H NMR, DTA dan penentuan berat molekul dengan menggunakan metode Viskometri dengan mempergunakan Viskometer Ostwald.

2. Batasan Masalah

Berdasarkan identifikasi masalah tersebut diatas, maka pada penelitian ini dilakukan batasan masalah sebagai berikut:

- a. Eugenol yang digunakan diperoleh dari PT Indesso Aroma Purwokerto Jawa Tengah.
- b. Sintesis monomer asam eugenil oksi-p-metilen benzoat menggunakan reaksi eterifikasi Williamson dengan menggunakan pereaksi NaOH dan asam p-kloro metil benzoat.
- c. Polimerisasi asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dilakukan secara kationik dengan menggunakan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dalam pelarut benzena.
- d. Analisis pendekatan struktur asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR dan GC-MS.
- e. Analisis pendekatan struktur Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR.
- f. Karakterisasi Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dilakukan dengan DTA dan penentuan berat molekul relatifnya dilakukan dengan metode viskometri Ostwald.

3. Rumusan Masalah

Berdasarkan batasan masalah tersebut diatas, maka pada penelitian ini dilakukan rumusan masalah sebagai berikut:

- a. Apakah asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dapat disintesis melalui reaksi eterifikasi Williamson dari eugenol dengan pereaksi NaOH dan asam p-kloro metil benzoat?

- b. Apakah Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dapat disintesis dengan reaksi polimerisasi asam eugenil oksi-p-metilen benzoat secara kationik dengan menggunakan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dalam pelarut benzena?

C. Tujuan Penelitian

- a. Mengetahui bahwa asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dapat disintesis melalui reaksi eterifikasi Williamson dari eugenol dengan pereaksi yang direaksikan dengan NaOH dan asam p-kloro metil benzoat
- b. Mengetahui bahwa Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dapat disintesis dengan mempolimerisasikan asam eugenil oksi-p-metilen benzoat secara kationik dengan menggunakan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dalam pelarut benzena.

D. Manfaat Penelitian

Manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah:

- a. Manfaat secara teoritis, diharapkan dapat menambah khasanah ilmu pengetahuan secara umum dan ilmu kimia polimer secara khusus, serta dapat dijadikan sebagai referensi bagi penelitian selanjutnya.
- b. Secara praktis adalah dapat memperluas pemanfaatan eugenol yang merupakan komponen utama minyak daun cengkeh dan meningkatkan nilai ekonomisnya.

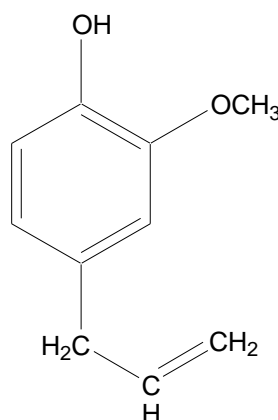
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Landasan Teori

1. Eugenol

Eugenol mempunyai struktur seperti yang terlihat pada Gambar 1 (<http://www.chemicaland21.com>).



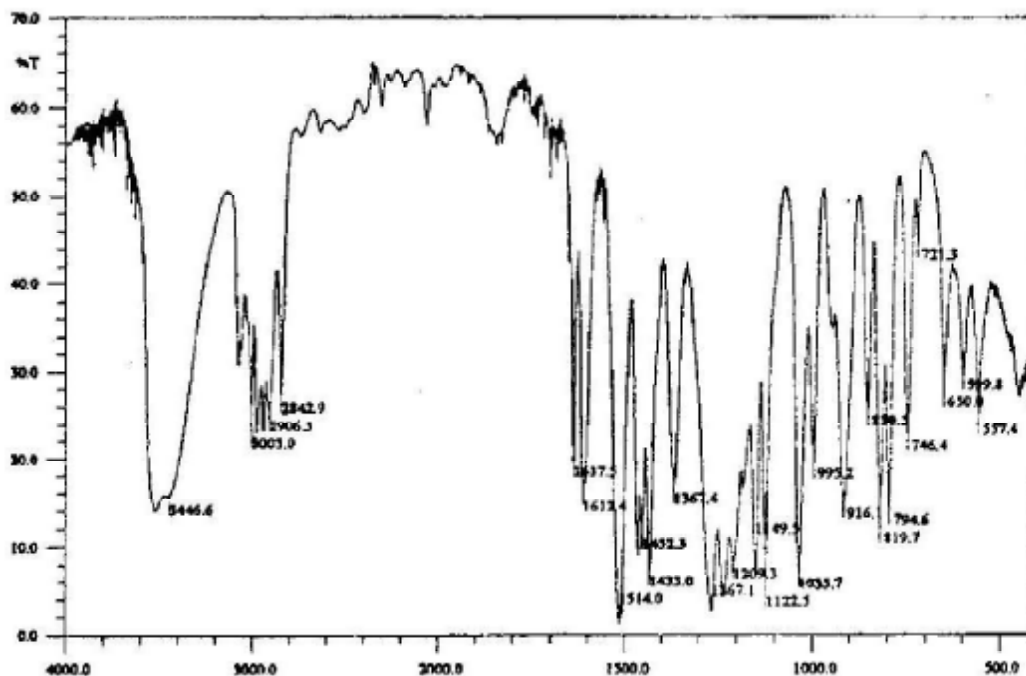
Gambar 1. Struktur Eugenol

Eugenol dapat diperoleh dari minyak cengkeh, karena merupakan komponen penyusun utama minyak daun cengkeh (80% dari volume total minyak cengkehnya adalah eugenol) dan juga berbagai minyak esensial termasuk *Ciannoamonium* spp., *Cistus* spp., *Camelia* spp., *Belangoium* spp. dan *Thymus* spp. (Buckingham, 1988). Eugenol memiliki nama-nama lain seperti 2-metoksi-4-(2-propenil)fenol, 4-alil-2-metoksifenol, alilguikol, asam eugenat dan asam kariofilat. Eugenol memiliki rumus molekul $C_{10}H_{12}O_2$ dengan komposisi C = 74,44%; H = 7,37% dan O = 17,49% serta memiliki massa molekul relatif 164,20 g/mol (Howard and Meylan, 1997)

Eugenol merupakan zat yang bersifat asam, pada suhu kamar berwujud cairan, tidak berwarna atau agak kekuningan dan menjadi agak gelap jika

dibiarkan di udara terbuka, mudah terbakar dan berbau tajam. Eugenol memiliki titik didih 225°C, titik leleh -9,2 sampai -9,1°C, indeks bias 1,541 dan berat jenis 1,066 g/mL (Sastromidjojo, 1981). Kelarutannya didalam air kurang dari 1 mg/mL pada 20 °C dan ±100 mg/mL pada 21 °C dalam DMSO dan 95% etanol serta aseton. Memiliki tekanan uap 0,01 mmHg pada 20 °C dan 0,03 mmHg pada 25 °C (Clayton and Clayton, 1981). Jika terkena kulit seperti terbakar, mempunyai rasa pedas dan sedikit larut dalam air serta larut baik dalam alkohol, kloroform dan eter (Howard dan Meylan, 1997). Turunan eugenol banyak digunakan untuk pengharum dan pemberi rasa, sering juga digunakan sebagai alat penstabil dan antioksidan untuk plastik dan karet.

Eugenol sebagai bahan awal telah banyak dipakai untuk penelitian, memiliki spektra FTIR seperti terlihat pada Gambar 2.

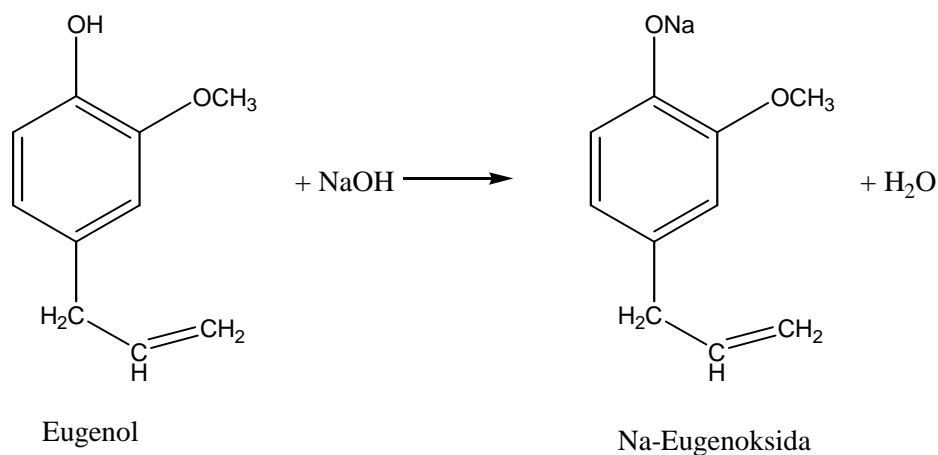


Gambar 2. Spektra FTIR eugenol (sampel: cair) (Handayani, 1999)

Berdasarkan spektra tersebut diatas, eugenol memiliki serapan gugus karakteristik diantaranya pada daerah $3446,6\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus -OH . Pita serapan pada $1637,5\text{ cm}^{-1}$ merupakan pita serapan karakteristik untuk rentangan $\text{C}=\text{C}$ yang dikuatkan oleh pita serapan keluar bidang $\text{C}=\text{C}$ pada $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. Serapan pada $995,2$ dan $916,1\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus tak jenuh berupa gugus vinil ($\text{-C}=\text{CH}_2$). Gugus alkil yaitu metil ditunjukkan pita serapan $1367,4\text{ cm}^{-1}$ dan gugus metilena pada $1433,0\text{ cm}^{-1}$.

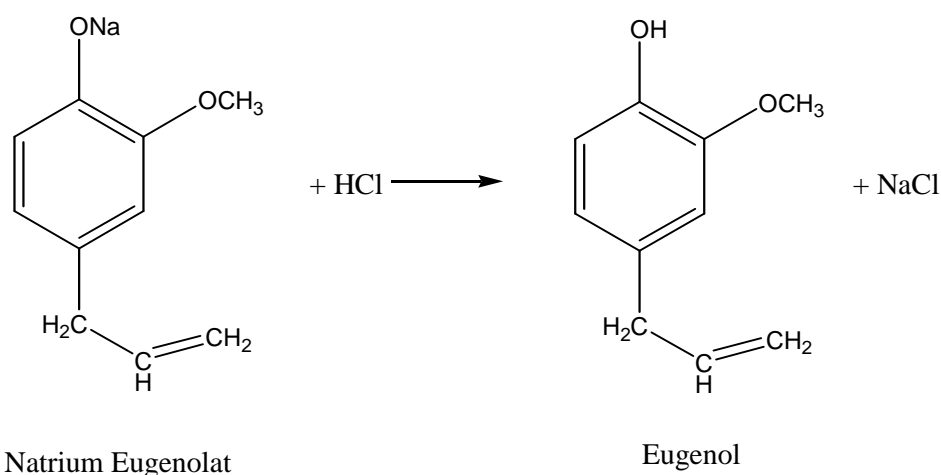
Berdasarkan Gambar 1, tampak bahwa eugenol memiliki gugus hidroksi, metoksi dan alil. Adanya ketiga gugus ini memungkinkan eugenol sebagai bahan dasar sintesis berbagai senyawa lain, misalnya sintesis vanilin untuk memenuhi kebutuhan bahan makanan, kosmetik dan cat.

Eugenol dapat diperoleh melalui isolasi minyak daun cengkeh dengan cara ekstraksi menggunakan NaOH , dengan ditambahkan larutan basa, maka eugenol akan membentuk garam eugenolat yang dapat dipisahkan dari komponen lain. Reaksi tersebut seperti reaksi yang tercantum pada Gambar 3.



Gambar 3. Reaksi Pembentukan Na-Eugenolat oleh Basa Kuat (NaOH)

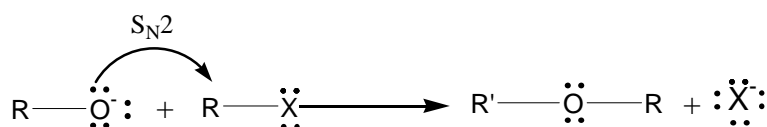
Eugenol dapat diambil kembali dengan penambahan larutan asam yang akan mengubah garam natrium eugenolat menjadi eugenol (Sastrohamidjojo, 1981). Reaksi tersebut seperti reaksi yang tercantum pada Gambar 4.



Gambar 4. Pelepasan Kembali Na oleh Penambahan Asam Kuat (HCl)

2. Eterifikasi Williamson

Metode pembuatan eter yang paling banyak digunakan adalah eterifikasi Williamson. Metode ini banyak digunakan dalam pembuatan berbagai jenis eter (Carey, 2000). Menurut Fessenden, sintesis ini merupakan prosedur laboratorium yang paling serba bisa untuk mensintesis eter yang merupakan jenis reaksi substitusi nukleofilik, S_N2 , antara alkil halida dengan suatu alkoksida atau fenoksida yang membentuk ikatan karbon-oksigen dari eter (Pudjaatmaka, 1992). Reaksi umum pembuatan eter adalah seperti yang terlihat pada Gambar 5



Gambar 5. Reaksi Umum Pembuatan Eter

Sintesis yang paling berhasil bila menggunakan substrat yang reaktif untuk reaksi substitusi S_N2 , yaitu: metil halida atau halida primer. Sedangkan alkil halida sekunder atau tersier tidak cocok karena cenderung bereaksi dengan basa alkoksida secara eliminasi daripada substitusi (Solomon, 1994). Wade (1999)

menyatakan bahwa t-butil propil eter tidak dapat dibuat dari reaksi antara natrium propoksida dengan t-butil bromida, melainkan dibuat dengan mereaksikan natrium t-butosida dan 1-bromopropana.

3. Polimer dan Polimerisasi Kationik

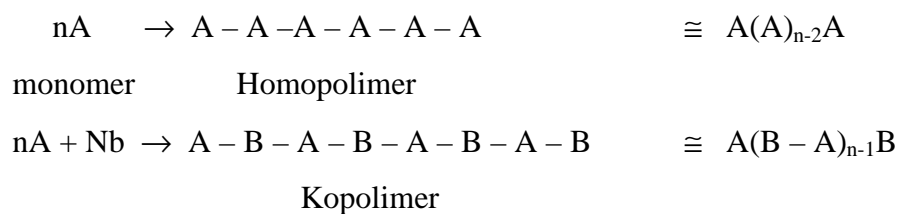
a. Polimer

Polimer merupakan makromolekul yang terbentuk dari unit-unit berulang sederhana. Polimer diambil dari bahasa Yunani, *poly* berarti “banyak”, dan *mer* berarti “bagian”. Polimer disintesis dari molekul-molekul sederhana yang disebut *monomer* (“bagian tunggal”) (Sopyan, 2001). Polimer juga dikenal sebagai molekul besar yang dibangun oleh pengulangan kesatuan kimia yang kecil dan sederhana. Kesatuan yang berulang-ulang tersebut setara atau hampir setara dengan monomer, yaitu bahan dasar pembuat polimer. Sehingga molekul polimer umumnya memiliki massa molekul yang sangat besar. Panjang rantai dalam polimer dapat dinyatakan dalam derajat polimerisasi (DP) polimer yang bersangkutan yaitu jarak kesatuan berulang tersebut dalam rantai polimer (Cowd, 1991). Polimer dapat diperoleh secara alamiah maupun secara sintesis. Pati, selulosa dan glikogen merupakan contoh polimer alami yang telah banyak kita kenal. Sedangkan polimer sintesis yang sudah banyak dikenal antara lain *Poly Vinyl Chlorida* (PVC), *Poly Vinyl Alcohol* (PVA), nilon, polimetil metakrilat (perpeks) dan poli(tetrafluoroetena) atau teflon.

Polimerisasi (proses pembentukan polimer tinggi) menurut Dr. W. H. Carothers dapat dikelompokkan menjadi dua golongan, yakni polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi polimer (Cowd, 1991). Polimerisasi adisi terjadi karena adanya reaksi rantai, yang disebabkan oleh radikal bebas (partikel reaktif yang mengandung elektron tak berpasangan) atau ion. Radikal bebas biasanya terbentuk dari penguraian zat yang nisbi tidak mantap, yang disebut pemicu. Radikal bebas ini akan memicu reaksi rantai pada pembentukan polimer, dan polimerisasi akan berlangsung sangat cepat, hanya dalam waktu beberapa detik. Polimerisasi adisi terjadi pada senyawa-senyawa yang mempunyai ikatan rangkap,

seperti misalnya etena dan turunan-turunannya. Pada polimerisasi adisi terjadi pemutusan ikatan rangkap pada monomer-monomer penyusunnya (Flory, 1967).

Polimer yang paling sederhana adalah homopolimer yang mempunyai struktur sama pada kesatuan berulang. Kopolimer merupakan polimer yang terbuat dari dua atau lebih monomer yang berbeda sehingga memungkinkan diperoleh struktur yang beragam. Dalam kopolimer tersebut kadang-kadang sifat yang baik dari tiap homopolimer dapat digabungkan atau dipertahankan dan itu merupakan keuntungan dari reaksi kopolimerisasi. Diagram homopolimer dan kopolimer dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Susunan Homopolimer dan Kopolimer

(Joedodibroto, Susanti , dan Purbo, 1988)

Proses pertumbuhan rantai polimer selama polimerisasi bersifat acak sehingga rantai-rantai polimer yang berbeda akan mempunyai panjang yang berbeda pula dan massa molekul nisbinya (M_r) akan berbeda-beda. Faktor penting lainnya adalah susunan rantai dalam polimer. Derajat kekristalan polimer akan mempengaruhi sifat dari polimer itu sendiri. Derajat kekristalan dipengaruhi oleh kesatuan berulang yang setangkup dan gaya antar rantai. Contoh; plastik memiliki derajat kekristalan yang cukup rendah dan tidak banyak mengandung ikatan sambung silang sehingga dapat dilunakkan dan dapat dibentuk pada suhu tinggi, sedangkan karet atau elastomer memiliki derajat kekristalan yang sangat rendah sehingga menjadi sangat kenyal dan memiliki daya regang yang besar. (Cowd, 1991)

Polimer yang bersambung satu dengan yang lain pada titik yang bukan ujungnya, dikatakan sambung silang. Sambung silang dapat dibuat selama proses polimerisasi dengan menggunakan monomer yang sesuai.

b. Polimerisasi Kationik

Polimerisasi kationik terbatas untuk monomer dengan substituen pemberi elektron dimana polarisasi ikatan rangkap menjadikan mereka sensitif terhadap serangan elektrofilik oleh karbonium. (Rempp and Merrill, 1991). Menurut Cowd (1991) hanya monomer yang memiliki gugus pelepas elektron yang dapat mengalami polimerisasi kationik. Monomer yang dapat mengalami polimerisasi kationik diantaranya yaitu Olefin $\text{CH}_2=\text{CHR}$ dengan substituen pendorong elektron, senyawa $\text{R}_2\text{C}=\text{Z}$ dengan hetero atom berupa gugus hetero Z dan molekul siklis dengan hetero atom sebagai bagian dari cincin. (Ellias, 1997)

Dalam polimerisasi kationik pembawa rantainya adalah ion karbonium. Polimerisasi kationik meliputi tahap inisiasi, propagasi dan terminasi.

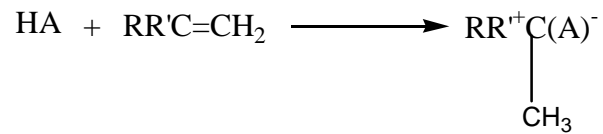
1) Tahap Inisiasi

Pembentukan ion karbonium dari monomer vinil yang mengandung substituen donor elektron dapat melalui dua metode yaitu (a) penambahan kation ke dalam monomer, (b) pengambilan elektron dari monomer untuk membentuk kation radikal (Bovey and Winslow, 1979). Inisiasi merupakan tahap pengaktifan, tahap ini mengikuti hukum Markovnikov yaitu kestabilan karbonium yang terbentuk yang menentukan reaktivitas monomer.

Inisiator yang dapat menyebabkan polimerisasi diantaranya adalah:

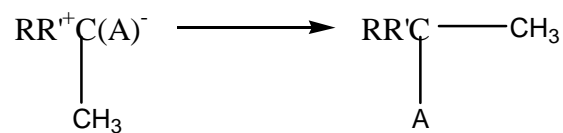
a) Asam Bronsted (Donor Proton)

Asam Bronsted menginisiasi polimerisasi kationik dengan memprotonasi ikatan rangkap. Metodenya bergantung pada penggunaan asam yang cukup kuat dengan konsentrasi yang sesuai agar terjadi protonasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Inisiasi oleh asam Bronsted

Tetapi anion yang terbentuk tidak boleh terlalu nukleofilik atau akan terjadi terminasi olefin terprotonasi dengan cara kombinasi melalui pembentukan ikatan kovalen, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.

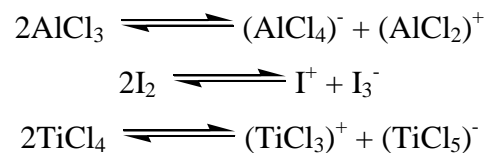


Gambar 8. Terminasi Olefin terprotonasi

(O dian, 1991)

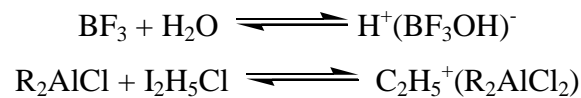
b) Asam Lewis

Tahap inisiasi yang menggunakan asam Lewis secara umum dilakukan pada temperatur rendah dengan pembentukan polimer yang berat molekulnya tinggi akan diperoleh hasil yang tinggi (O dian, 1991). Beberapa asam Lewis mengalami autoionisasi, seperti pada Gambar 9.



Gambar 9. Reaksi autoionisasi asam Lewis

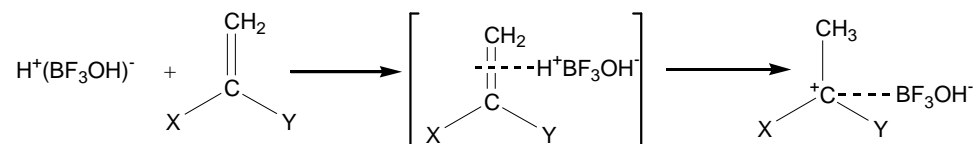
Asam Lewis yang tidak dapat mengalami autoionisasi memerlukan ko-katalis seperti air, asam trikloroasetat, alkil halogenida, eter atau monomer itu sendiri. Yang akan membentuk senyawa terdisosiasi, seperti reaksi pada Gambar 10.



Gambar 10. Reaksi disosiasi asam Lewis

(Sopyan, 2001)

Kation yang dihasilkan dari reaksi ditambahkan ke monomer dan memulai reaksi polimerisasi, seperti yang ditunjukkan Gambar 11 (Ellias, 1997).



Gambar 11. Inisiasi oleh kation hasil disosiasi

c) Inisiator lain :

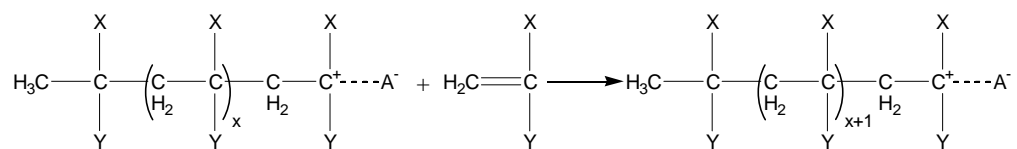
- (1). Senyawa-senyawa yang mampu terionkan seperti trifenilmetil halida, tropilium halida dan yodium (Sopyan, 2001).
- (2). Iodin, Klorin dan Bromin; Arildiazonium (ArN_2^+Z^-), diariliodonium ($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{Z}^-$) dan triarilsulfonium ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{Z}^-$) dimana Z^- adalah senyawa non nukleofilik seperti tetrafluoroborat (BF_4^-), heksafluoroantimoni (SbF_6^-) dan heksafluorofosfat (PF_6^-) (Odiان, 1991).
- (3). Fotoionisasi, elektroionisasi dan ionisasi radiasi

2) Tahap Propagasi

Pasangan ion inisiator, yang terdiri karbokation dan *counter ion* negatif, menghasilkan penghentian inisiasi yang terpropagasi oleh penambahan molekul monomer. Tahap propagasi merupakan tahap perpanjangan rantai oleh monomer (O dian, 1991).

Laju reaksi propagasi tergantung pada stabilitas ion karbonium yang baru terbentuk, maka semakin stabil ion yang terbentuk maka laju propagasi semakin besar. Pada tahap propagasi dapat pula terjadi polimerisasi isomerisasi apabila monomernya memungkinkan terjadinya penataan ulang intramolekulnya (Sriyanto, 2002).

Bentuk umum reaksi propagasi seperti ditunjukkan pada Gambar 12.



Gambar 12. Bentuk umum reaksi propagasi

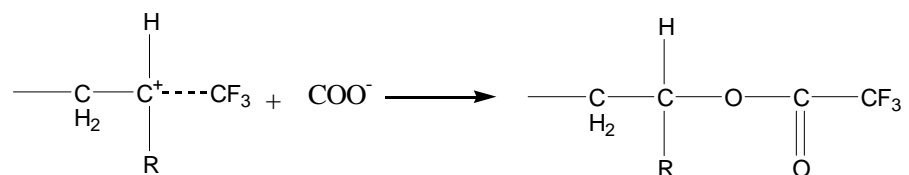
3) Tahap Terminasi

Tahap terminasi merupakan tahap berakhirnya proses polimerisasi. Tahap ini dapat dilakukan dengan berbagai cara, yaitu :

a) Reaksi terminasi spontan

(1) Melalui rekombinasi anion-kation

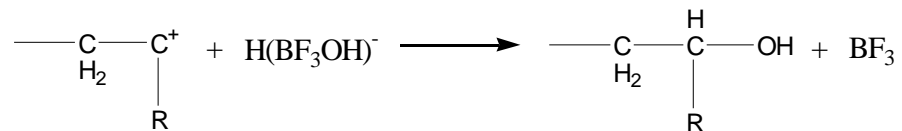
Terjadi melalui pembentukan terminal ester. Contoh rekombinasi kation-anion ditunjukkan oleh Gambar 13.



Gambar 13. Rekombinasi anion-kation

(2) Melalui reaksi pemisahan anion

Terjadi melalui serangan ion karbonium kepada ion lawan yang paling lemah. Contoh pemisahan anion ditunjukkan oleh Gambar 14.



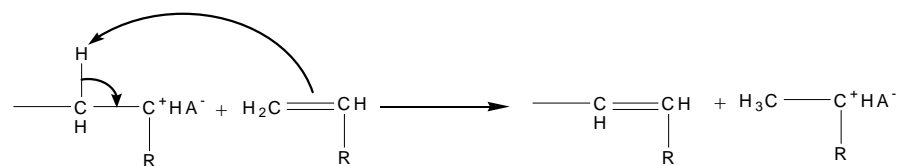
Gambar 14. Pemisahan anion

(Rempp and Merrill, 1991)

b) Reaksi perpindahan

(1) Perpindahan proton ke monomer

Reaksi terminasi melalui reaksi perpindahan proton ke monomer ditunjukkan oleh Gambar 15.

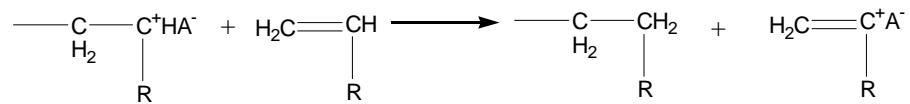


Gambar 15. Perpindahan proton

Contoh tersebut melibatkan perpindahan proton β dari karbokation ke monomer dengan pembentukan terminal tak jenuh dalam molekul polimer (O dian, 1991).

(2) Perpindahan ion hidrida ke monomer

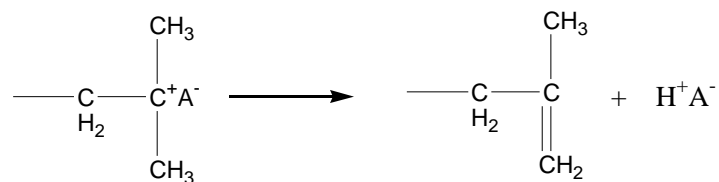
Reaksi terminasi melalui reaksi perpindahan ion hidrida ditunjukkan oleh Gambar 16.



Gambar 16. perpindahan ion hidrida

(3) Pelepasan proton

Reaksi terminasi melalui reaksi pelepasan proton ditunjukkan oleh Gambar 17.



Gambar 17. Pelepasan proton

(Rempp and Merrill, 1991)

(4) Perpindahan anion

Menurut Rempp and Merrill (1991), substansi tertentu dapat bereaksi dengan ion karbonium pada ujung rantai untuk menghasilkan spesies kationik dengan reaktivitas lebih rendah dan sering menyebabkan berhentinya pertumbuhan rantai. Pelarut yang sangat nukleofilik seperti air, alkohol, amonia dan amida sering digunakan secara berlebihan untuk menghentikan polimerisasi kationik. Ini sering digunakan setelah perubahan selesai untuk menonaktifkan ko-inisiator. Terminasi dengan pelarut tersebut melibatkan perpindahan anion $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, atau RCOO^- ke karbokation (O dian, 1991).

4. Katalis Polimerisasi Kationik

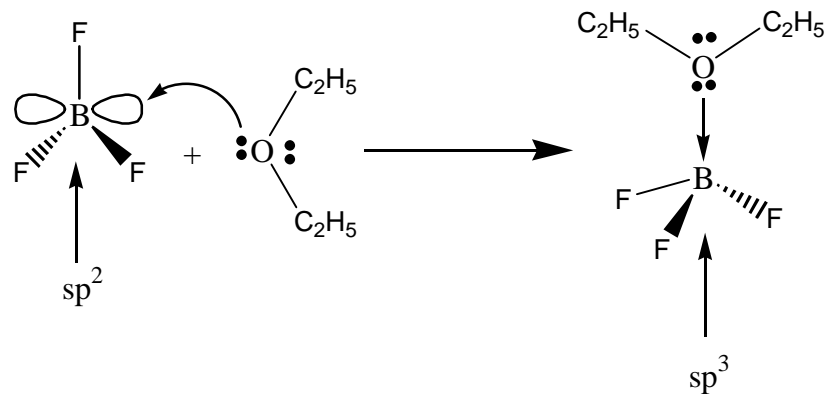
Jenis-jenis katalis untuk polimerisasi kationik adalah asam Lewis, katalis Friedel-Craft seperti AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 , H_2SO_4 dan asam kuat lainnya. Semua katalis tersebut merupakan akseptor elektron yang kuat. Kebanyakan dari katalis tersebut memungkinkan menerima asam berproton yang kuat, menghendaki suatu ko-katalis untuk mengkatalisis polimerisasi, biasanya suatu basa Lewis atau suatu donor proton yang diperkirakan menjadi inisitor yang efektif. Laju polimerisasi yang tinggi pada suhu rendah merupakan salah satu sifat polimerisasi ionik. Menurut Bovey and Winslow (1979), BF_3 merupakan suatu inisiator yang paling efektif untuk polimerisasi kationik tetapi BF_3 tidak dapat menginisiasi polimerisasi jika monomer telah dikeringkan, dan jika ditambahkan sedikit air polimerisasi dapat berlangsung dengan cepat.

Katalis Boron trifluorida dietil eter $\{\text{F}_3\text{B}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}$ merupakan garam yang terbentuk dari asam Lewis dan basa Lewis. Senyawa BF_3 merupakan asam Lewis kuat yaitu senyawa penerima (akseptor) pasangan elektron sedangkan $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ adalah basa Lewis kuat yang dapat memberikan (mendonorkan) pasangan elektron (Lee, 1996). Atom Boron dengan tiga atom Fluor membentuk ikatan kovalen dengan orbital hibridanya sp^2 (trigonal planar). Hasil interaksi antara BF_3 dengan $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ menghasilkan senyawa koordinasi yang berasal dari donasi sepasang elektron atom Oksigen ke atom Boron yang diikuti dengan perubahan hibridisasi atom Boron dari sp^2 (trigonal planar) menjadi sp^3 (tetrahedral); seperti yang ditunjukkan pada Gambar 18.

Senyawa BF_3 pada suhu kamar berwujud gas yang tidak berwarna dan berbau tajam dengan titik didih $-101\text{ }^\circ\text{C}$ (Perry and Phillips, 1995), reaksinya dengan dietil eter menghasilkan cairan kental $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ yang berfungsi sebagai katalis efektif untuk polimerisasi kationik.

Secara struktural, dalam kompleks $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ terdapat ikatan koordinasi atom Oksigen yang menggunakan pasangan elektron bebasnya dengan atom Boron yang memiliki orbital kosong. Adanya orbital kosong ini menyebabkan $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dapat berfungsi sebagai asam Lewis. $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ atau Boron trifluoro dietil eter dapat memfasilitasi adisi nukleofilik oleh suatu basa yang

relatif kurang kuat seperti alkil dan alkenil. $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ memiliki sifat fisik sebagai berikut: berupa cairan kuning jernih, titik didih pada 4 mmHg sekitar 126°C dan berat jenis $d = 1,1 \text{ gram/cm}^3$ (Paquette, 1995)



Gambar 18. Perubahan Hibridisasi sp^2 menjadi sp^3

5. Spektroskopi Infra Merah Transformasi Fourier (FTIR)

Spektroskopi infra merah saat ini hampir selalu menggunakan teknik transformasi fourier dalam mendeteksi dan menganalisis spektra. Teknik transformasi fourier menggunakan suatu alat interferometer yang berfungsi untuk menganalisis adanya frekuensi dalam sinyal gabungan dimana alat ini bekerja dengan mengubah komponen tertentu dalam sinyal menjadiberbagai intensitas radiasi yang mencapai detektor. Sinyal ini terdiri atas radiasi yang menjangkau sejumlah bilangan gelombang yang luas dan intensitas total pada detektor merupakan jumlah semua intensitas yang beresilasi. Kelebihan dari teknik ini meliputi kebutuhan akan sampel yang relatif sedikit, perkembangan spektrum yang cepat dan kemampuan untuk menyimpan dan memanipulasi spektrum karena memiliki komputer terdedikasi (Sopyan, 2001)

Pada dasarnya atom-atom dalam suatu molekul tidaklah diam, melainkan bergetar (bervibrasi). Ikatan kimia yang menghubungkan dua atom dapat dimisalkan sebagai dua bola yang dihubungkan suatu pegas. Spektroskopi polimer didasarkan pada eksitasi vibrasi polimer dengan menyerap foton dalam daerah

spektra. Aturan seleksi yang penting adalah perubahan momen dipol selama eksitasi. Absorpsi infra merah yang kuat ditunjukkan oleh gugus polar yang berada pada keadaan *ground state* (keadaan dasar) telah memiliki momen dipol yang kuat (Klopper, 1984). Fessenden (Pudjantama, 1992) menyatakan bahwa molekul yang menyerap radiasi infra merah akan mengalami kenaikan amplitudo getaran atom-atom yang terikat, sehingga molekul ini akan berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi. Energi yang diserap ini akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul itu kembali pada keadaan dasar.

Pengabsorbsian energi dalam berbagai frekuensi dapat dideteksi oleh spektrometer infra merah, yang memplotkan jumlah radiasi infra merah yang diteruskan melalui cuplikan sebagai fungsi frekuensi (atau panjang gelombang) radiasi. Plot tersebut disebut spektrum infra merah yang akan memberikan informasi penting tentang gugus fungsional suatu molekul. (Hendayana, Kadarohman, Sumarna dan Supriatna, 1994).

Polimer memiliki ikatan dari berbagai gugus fungsi, misalnya C-C, C=C, C=O, N-H dan sebagainya yang masing-masing mempunyai frekuensi vibrasi yang berbeda. Spektra IR bahan polimer dapat dipengaruhi oleh adanya tumpang tindih pita (*band overlapping*), perbedaan struktur kristalin-amorf polimer, perbedaan konfigurasi satuan monomer dalam rantai monomer, terbentuknya ikatan hidrogen dan antaraksi antar molekul dalam polimer-polimer campuran (poliblen dan kopolimer graft). Daerah pengamatan spektra IR berkisar 10 - 12500 cm^{-1} yang terbagi menjadi IR jauh (10 - 667 cm^{-1}), IR tengah (650 - 4000 cm^{-1}) dan IR dekat (4000 - 12500 cm^{-1}). IR jauh berkaitan dengan energi rotasi, sedangkan IR dan IR dekat berkaitan dengan energi vibrasi-rotasi molekul. Untuk polimer, daerah pengamatan meliputi IR jauh dan IR dekat (Willard, Merritt and Settle, 1988).

Serapan dari beberapa gugus fungsi yang cukup umum adalah sebagai berikut:

a. Karbon-Karbon dan Karbon-Hidrogen

Ikatan antara karbon sp^3 (ikatan tunggal C-C) mengakibatkan adanya pita resapan yang lemah dalam spektrum IR. Ikatan antara karbon sp^2 (C=C) seringkali menunjukkan absorpsi karakteristik yang beragam kuatnya pada

daerah sekitar 1600-1700 cm^{-1} (Pudjaatmaka, 1986). Untuk alkena alifatik tak terkonjugasi biasanya mempunyai serapan lemah-sedang di sekitar 1667-1640 cm^{-1} . Sedangkan untuk alkena aromatik biasanya serapan berada di daerah sekitar 1560-1650 cm^{-1} , bergantung dari ukuran cincinnya (Hartono dan Purba, 1981). Menurut Sudjadi (1985) serapan karakteristik aromatik tri substitusi berada dalam daerah 700-900 cm^{-1} (untuk aromatik tri substitusi 1,2,3) dan dalam daerah 800-900 cm^{-1} (untuk aromatik tri substitusi 1,2,4).

Ikatan karbon *sp* ($\text{C}\equiv\text{C}$) menunjukkan serapan yang lebih lemah tetapi sangat karakteristik pada daerah 2100-2250 cm^{-1} . Senyawa organik pada umumnya mempunyai ikatan CH. Serapan yang disebabkan oleh ikatan CH nampak pada kira-kira 2800-3300 cm^{-1} . Lebih rincinya 2800-3000 cm^{-1} untuk CH *sp*³; 3000-3300 cm^{-1} untuk CH *sp*² dan ~3300 cm^{-1} untuk CH *sp*.

b. Alkohol dan Amina

Alkohol dan amina menunjukkan absorpsi uluran OH dan NH yang jelas pada 3000-3700 cm^{-1} , disebelah kiri absorpsi CH. Bila terdapat dua hidrogen pada suatu nitrogen amina ($-\text{NH}_2$), absorpsi akan nampak sebagai puncak kembar. Jika terdapat hanya satu H, maka hanya akan ada satu puncak tunggal. Sedangkan serapan OH akan muncul sebagai pita lebar pada kira-kira 3300 cm^{-1} . Bila ikatan hidrogen kurang ekstensif, maka akan nampak puncak OH yang lebih runcing dan kurang intensif.

c. Eter

Eter mempunyai suatu pita uluran C-O yang terletak dalam daerah 1050-1260 cm^{-1} . karena oksigen bersifat elektronegatif, uluran akan menyebabkan perubahan besar dalam momen ikatan; oleh karena itu, resapan C-O biasanya kuat. Alkohol, eter dan dan senyawa yang mengandung ikatan tunggal C-O juga akan menunjukkan absorpsi yang sama (Pudjaatmaka, 1992).

d. Senyawa karbonil

Salah satu pita dalam spektrum IR yang paling terbedakan adalah pita yang disebabkan oleh vibrasi uluran karbonil. Pita ini merupakan puncak yang kuat yang dijumpai dalam daerah 1640-1820 cm^{-1} . Gugus karbonil merupakan

bagian dari sejumlah gugus fungsional. Posisi absorpsi C=O untuk aldehid, keton, asam karboksilat dan ester dicantumkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Vibrasi Uluran untuk beberapa senyawa karbonil

Tipe senyawa	Posisi absorpsi (cm^{-1})
Aldehid, RCOH	1720-1740
Keton, RCOR'	1705-1750
Asam karboksilat, RCOOH	1700-1725
Ester, RCOOR'	1735-1750

(Pudjaatmaka, 1992)

Asam Karboksilat, memiliki serapan C=O yang khas dan pita O-H yang sangat terbedakan pada daerah sekitar 3300 cm^{-1} dan miring ke dalam pita absorpsi CH alifatik. Hal tersebut disebabkan karena OH karboksilat membentuk dimer berdasarkan ikatan hidrogen. Dalam spektrum asam-asam karboksilat, dua buah pita yang ditimbulkan oleh uluran CO dan tekukan OH juga dapat muncul di daerah sekitar $1320\text{-}1210 \text{ cm}^{-1}$ dan sekitar $1440\text{-}1395 \text{ cm}^{-1}$ (Hartono dan Purba, 1981).

Ester, menunjukkan adanya pita karbonil yang khas dan pita C-O pada daerah sidik jari $1110\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ yang kadang-kadang sulit ditandai. Namun pita C-O ini kuat dan dalam beberapa hal dapat digunakan untuk membedakan antara ester dengan keton (Pudjaatmaka, 1992).

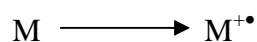
6. Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa (GC-MS)

Kromatografi gas – spektroskopi massa atau yang lebih dikenal dengan GC-MS merupakan suatu instrumen gabungan dari kromatografi gas (GC; *Gas Chromatography*) dan spektroskopi massa (MS; *Mass Spectroscopy*). Instrumen GC memungkinkan untuk memisahkan molekul-molekul dari suatu campuran, dimana hal ini tidak mungkin dipisahkan dengan cara-cara lain. Karena

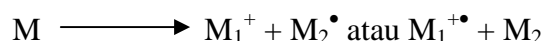
sensitivitasnya yang tinggi maka hanya diperlukan sejumlah kecil cuplikan (mikroliter). Pemisahan komponen-komponen dari cuplikan terjadi diantara gas pengangkut dan fasa cair (Sastrohamidjojo, 2002).

Spektrometer massa merupakan alat analisis yang mempunyai kemampuan aplikasi yang paling luas, yang dapat dipergunakan untuk memperoleh informasi mengenai; komposisi sampel dasar dari suatu bahan, struktur dari molekul anorganik, organik dan biologi, komposisi kualitatif dan kuantitatif dari kompleks, struktur dan komposisi dari permukaan padat dan perbandingan isotropik atom-atom di dalam sampel. (Skoog, Holler and Nilmar, 1998)

Metode spektroskopi massa didasarkan pada perubahan komponen cuplikan menjadi ion-ion gas dan memisahkannya berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan (m/z). Bila suatu molekul berbentuk gas disinari oleh elektron berenergi tinggi di dalam sistem hampa maka akan terjadi ionisasi, ion molekul akan terbentuk dan ion molekul yang tidak stabil pecah menjadi ion-ion yang lebih kecil (Hendayana, dkk., 1994). Lepasnya elektron dari molekul menghasilkan radikal kation dan proses ini didapat dinyatakan sebagai



Ion molekular $M^{+\bullet}$ biasanya terurai lagi menjadi sepasang pecahan atau fragmen yang dapat berupa radikal dan ion atau molekul yang lebih kecil dan radikal kation.



Ion molekular, ion-ion pecahan dan ion-ion radikal pecahan dipisahkan oleh pembelokkan dalam medan magnet yang dapat berubah sesuai dengan massa dan muatan mereka, dan menimbulkan arus ion pada kolektor yang sebanding dengan limpahan relatif mereka (Peasock, 1976).

Spektrum massa yang diperoleh merupakan grafik perbandingan massa terhadap muatan (m/z) dan intensitas. Di dalam spektrum massa dapat dilihat spektrum-spektrum yang menunjukkan massa dari gugus molekul, puncak ion molekular (M), puncak utama (*base peak*) dan puncak isotop. Puncak ion molekular (M) terjadi pada suatu massa yang sesuai dengan berat molekul dari molekul

netralnya. Sedangkan puncak dengan intensitas terbesar merupakan puncak utama (*base peak*), sering kali ditandai dengan tinggi 100 (Hendayana, dkk., 1994).

7. Analisis Termal Diferensial (DTA)

Analisis termal diferensial merupakan tehnik yang membandingkan suhu antara senyawa yang akan dianalisis dan senyawa referensi yang disusun sebagai fungsi dari suhu. Pada umumnya, program suhu yang melibatkan pemanasan senyawa sampel dan referensi dalam usaha agar suhu sample, T_s , naik secara linier dengan waktu. Selisih suhu, ΔT , antara suhu sampel dan suhu senyawa referensi, T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) yang kemudian diamati dan diplotkan dengan suhu sampel sehingga diperoleh termogram diferensialnya (kurva DTA), seperti terlihat pada Gambar 21. (Skoog, Holler and Nilmar, 1998). Analisis thermal didefinisikan sebagai pengukuran sifat fisika dan kimia dari material sebagai fungsi dari temperatur meliputi entalpi, kapasitas panas, massa dan koefisien ekspansi termal. (Dodd, 1987).

Beberapa aplikasi khusus dari analisis termal diferensial adalah sebagai berikut:

a. Transisi gelas

Penggunaan terpenting adalah untuk mengukur suhu transisi gelas, T_g , yang muncul sebagai puncak yang tidak terlalu tajam pada kurva DTA. Transisi gelas merupakan sifat yang penting karena merupakan suhu batas atas gelas dimana masih dapat digunakan dan merupakan parameter terukur untuk mempelajari tentang gelas.

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

Transisi fase polimorfis dapat dipelajari dengan mudah dan akurat dengan DTA karena banyak sifat fisika dan kimia pada sampel-sampel tertentu yang dimodifikasi atau diubah setelahnya dengan transisi fase ini.

c. Karakterisasi material

Pola dari kurva DTA juga merupakan daerah sidik jari (*finger print*) sehingga dapat digunakan untuk mengkarakterisasi suatu material bila telah ada pola standarnya. DTA juga dapat digunakan untuk mengetahui kemurnian suatu senyawa atau material secara lebih akurat.

d. Penentuan diagram fase

DTA merupakan metode yang cukup baik untuk menentukan diagram fase suatu senyawa. DTA ini juga dapat dipadukan dengan XRD dan dapat digunakan untuk mengidentifikasi fase-fase kristalin yang ada.

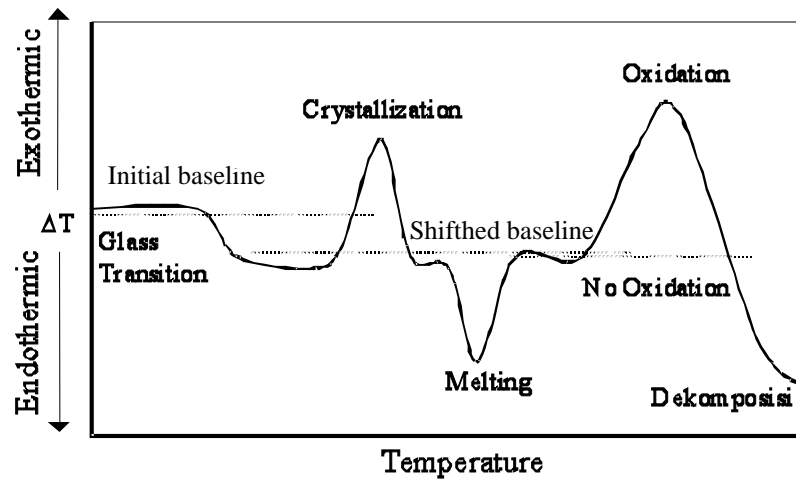
e. Menentukan jalannya dekomposisi

DTA biasanya dipadukan dengan TGA pada proses dekomposisi multi tahap sehingga dapat dipergunakan untuk memisahkan dan menentukan tahap-tahap tersebut.

f. Pengukuran entalpi dan kapasitas panas

Penentuan entalpi dilakukan berdasarkan luas area dari puncak pada kurva DTA. Sedangkan kapasitas panas yang merupakan fungsi dari suhu dapat ditentukan dengan menggunakan sel DTA yang didesain untuk kalorimetri.

(Susilowati, 2001)



Gambar 19. Kurva DTA untuk polimer

Gambar 19 merupakan kurva ideal yang terbentuk oleh pemanasan polimer diatas batas suhu normal yang menyebabkan terjadinya dekomposisi polimer tersebut. Kenaikan ΔT akan berjalan seiring dengan transisi gelas; suhu transisi gelas, T_g , merupakan suhu karakteristik dimana suatu polimer amorf yang seperti gelas berubah menjadi lentur seperti karet yang terjadi karena adanya

perubahan bertahap dari sebagian besar penyusun polimer tersebut. Transisi ini tidak melibatkan absorpsi ataupun evolusi panas sehingga tidak menghasilkan perubahan entalpi, ΔH , sehingga tidak muncul puncak selama transisi ini.

Dari termogram terlihat dua kurva maksimum dan minimum yang disebut sebagai puncak. Dua kurva maksimum itu merupakan hasil dari proses eksotermis dimana panas dilepaskan dari sampel, sehingga akan menaikkan suhu; sedangkan yang minimum diberi label pelelehan yang merupakan akibat dari proses endotermis dimana panas diserap oleh bahan yang dianalisis. Saat dipanaskan sampai suhu karakteristik, polimer amorf akan mengkristal sebagai mikrokristal, dan melepaskan panas selama proses berlangsung yang berkaitan dengan puncak eksotermis pertama.

Puncak kedua dari gambar tersebut merupakan endotermis dan melibatkan pelelehan bentuk mikrokristal. Puncak ketiga adalah puncak eksotermis dan terbentuk saat pemanasan dalam keberadaan udara atau oksigen, puncak ini menghasilkan oksidasi eksotermis polimer. Perubahan negatif terakhir pada ΔT dihasilkan dari dekomposisi endotermis polimer yang akan menghasilkan berbagai produk (Skoog, Holler and Nilmar, 1998).

Pada kondisi $\Delta T > 0$, terjadi proses eksotermis yang karena pada reaksi eksotermis, temperatur sampel lebih besar dari temperatur material pembanding. Demikian juga sebaliknya yang terjadi pada proses endotermis, $\Delta T < 0$. Fenomena-fenomena yang muncul sebagai efek reaksi eksotermis dan endotermis dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Beberapa Efek Reaksi Eksotermis dan Endotermis

Fenomena	Kondisi	
	Eksotermis	Endotermis
Peristiwa Fisika		
Adsorpsi	x	-
Desorpsi	-	x

Transisi Kristal	x	x
Kristalisasi	x	-
Pelelehan	-	x
Penguapan	-	x
Penyubliman	-	x
Peristiwa Kimia		
Degradasi Oksidasi	x	-
Oksidasi dalam Gas	x	-
Reduksi dalam Gas	-	x
Dekomposisi	x	x
Dehidrasi	-	x
Desolvasi	-	x
Kemisorpsi	x	-
Reaksi Redoks	x	x
Reaksi Fasa Padat	x	x

(Dodd, 1987)

Daerah puncak pada termogram (kurva DTA) tergantung pada massa sampel, entalpi dari proses kimia maupun fisika, faktor geometris dan konduktivitas panas; seperti terlihat pada Persamaan 1.

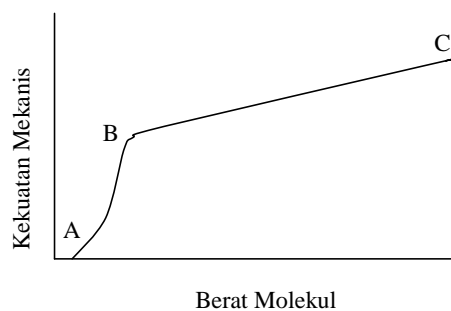
$$A = -kGm\Delta H \dots \dots \dots (1)$$

Dimana A adalah area puncak, G adalah faktor kalibrasi yang tergantung pada struktur geometri sampel, dan k adalah konstanta yang berhubungan dengan konduktivitas panas sampel.

8. Penentuan Berat Molekul

Berat molekul suatu polimer merupakan hal yang penting dalam sintesis polimer, berat molekul polimer ini biasanya berkisar ribuan bahkan lebih yang akan menghasilkan kekuatan mekanis yang signifikan dari polimer tersebut. Sebagian besar kemampuan mekanis ini sangat bergantung dan dipengaruhi oleh berat molekul polimer seperti tampak pada Gambar 20. Berat minimum polimer,

A, menghasilkan kekuatan mekanis yang signifikan. Kemudian kekuatan tersebut akan meningkat secara cepat sebanding dengan berat molekulnya hingga mencapai titik kritis B. Setelah itu kekuatan tersebut akan meningkat secara perlahan hingga mencapai titik C.



Gambar 20. Kurva perbandingan kekuatan mekanis dan berat molekul

(O dian, 1991)

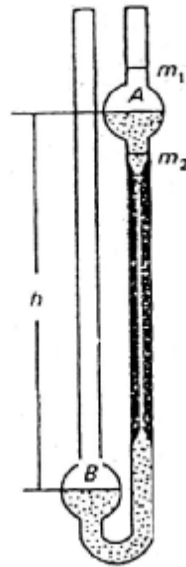
Staudinger (1930) menyampaikan bahwa pada awal perkembangannya, kimia polimer mempelajari bahwa konsentrasi suatu polimer terlarut meningkatkan viskositas relatif larutan dibanding pelarut murni. Viskositas merupakan ukuran resistensi (ketahanan) fluida untuk mengalir bila cairan tersebut dikenai tegangan. (Alcock, 1981)

Viskositas larutan polimer akan lebih tinggi daripada pelarut murninya. Kenaikan viskositas ini bergantung pada temperatur pelarut dan polimer itu sendiri, yang meliputi konsentrasi dan ukuran polimer. (Rudin, 1999)

Perbandingan antara viskositas larutan polimer terhadap viskositas pelarut murni dapat dipakai untuk menentukan massa molekul nisbi polimer. Metode viskositas ini mempunyai kelebihan daripada metode lain, yakni lebih cepat dan murah serta perhitungan hasilnya lebih sederhana. Metode yang biasa dipakai untuk mengukur viskositas pelarut dan larutan polimer adalah penggunaan viskometer *Ostwald* (Gambar 21).

Pengukuran berat molekul relatif dengan metode viskometer ini pada dasarnya dilakukan dengan mengukur waktu yang diperlukan pelarut dan larutan polimer untuk mengalir antara dua tanda, m_1 dan m_2 . Dalam viskometer Ostwald,

volume cairan harus dibuat tetap. Karena ketika cairan mengalir ke bawah melalui pipa kapiler A, ia harus mendorong cairan naik ke B, sehingga jika volume cairan yang digunakan berbeda maka massa cairan yang didorong menaiki tabung B



Gambar 21. Viskometer kapiler Ostwald

akan berubah dan menghasilkan waktu alir yang tak konsisten. Waktu alir diukur untuk pelarut murni dan larutan polimer pada berbagai variasi konsentrasi (Cowd, 1991).

Nilai viskositas dapat dirumuskan berdasarkan persamaan Hagen-Poiseville (Persamaan (2))

$$h = \frac{\rho Pr^4 t}{8Vl} \dots\dots\dots (2)$$

dimana:

- h = viskositas
- P = tekanan tetes sepanjang kapiler
- r = jari-jari kapiler
- t = waktu alir cairan
- V = volume cairan yang diukur
- l = panjang kapiler

(Sime, 1990)

Jika faktor koreksi energi kinetik diabaikan, viskositas relatif dari suatu larutan didefinisikan sebagai perbandingan antara viskositas larutan dengan pelarut murninya.

$$h_r = \frac{h}{h_o} = \frac{t}{t_o} \dots\dots\dots (3)$$

dimana:

η_r = viskositas relatif

η = viskositas polimer terlarut

η_o = viskositas pelarut murni

t = waktu alir polimer terlarut dari $m_1 - m_2$

t_o = waktu alir pelarut murni dari $m_1 - m_2$

Viskositas relatif tersebut nilainya selalu lebih besar daripada satu, karena keberadaan polimer terlarut yang selalu meningkatkan viskositas. Berdasarkan viskositas relatif, dapat ditemukan harga viskositas spesifik, η_{sp} , sebagai kenaikan fraksional dalam viskositas yang disebabkan oleh keberadaan polimer terlarut dalam pelarut, seperti yang ditunjukkan dalam persamaan (4).

$$h_{sp} = \frac{h - h_o}{h_o} = \frac{t - t_o}{t_o} \dots\dots\dots (4)$$

dimana

η_{sp} = viskositas spesifik

(Cowd, 1991)

Viskositas spesifik dan viskositas relatif tidak berdimensi, nilainya tergantung pada konsentrasi polimer dalam larutan, mereka naik sebanding dengan naiknya konsentrasi. Oleh karena itu untuk menghilangkan efek konsentrasi, viskositas spesifik tersebut dibagi dengan konsentrasi dan diekstrapolasikan ke konsentasi nol untuk memperoleh konsentrasi intrinsik, $[\eta]_i$. Harga kuantitas η_{sp}/C dimana C adalah konsentrasi polimer (g/cm^3), sering disebut sebagai viskositas spesifik tereduksi yang merupakan ukuran kapasitas spesifik dari polimer untuk meningkatkan viskositas relatif. Sedangkan viskositas

intrinsik, $[\eta]_i$, didefinisikan sebagai limit dari viskositas tereduksi pada konsentrasi mendekati nol, dan dinyatakan pada persamaan (5).

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{h_{sp}}{C} = [\eta]_i \dots\dots\dots (5)$$

secara matematis dapat ditulis sebagai

$$\frac{h_{sp}}{C} = [\eta]_i + k'[\eta]_i^2 C \dots\dots\dots (6)$$

dimana

$[\eta]_i$ = viskositas intrinsik

k' = konstanta

dengan melihat persamaan 5 dan 6, memberikan petunjuk bahwa viskositas intrinsik $[\eta]_i$ dapat diperoleh dengan mengekstrapolasikan data eksperimen dari viskositas tereduksi (η_{sp}/C), ke konsentrasi nol (Sopyan, 2001).

Massa molekul nisbi dari suatu polimer dapat ditentukan dengan persamaan Mark dan Houwink (persamaan (7)) yang mengkaitkan viskositas intrinsik $[\eta]_i$ pada massa molekul nisbi (M).

$$[\eta]_i = KM_i^a \dots\dots\dots (7)$$

atau

$$\text{Log } [\eta]_i = \text{log } K + a \text{ log } M_i \dots\dots\dots (8)$$

dimana

$[\eta]_i$ = viskositas intrinsik

M_i = berat molekul relatif polimer

K = konstanta khas untuk sistem polimer-pelarut tertentu

a = konstanta khas untuk bentuk polimer terlarut dalam suatu pelarut
($0 < a < 1$)

K dan a harus ditentukan dengan menggunakan paling sedikit dua sampel polimer yang mempunyai massa molekul nisbi berbeda, dan harga molekul nisbi ini diukur dengan menggunakan metode mutlak, seperti osmometri atau hamburan sinar (Allcock, 1981).

B. Kerangka Pemikiran

Eugenol dilihat dari strukturnya mempunyai tiga gugus fungsional yaitu gugus alil (yaitu gugus propenil), metoksi dan hidroksi. Oleh karena itu eugenol dapat diubah menjadi turunannya. Dalam penelitian ini akan dibuat turunan eugenol; asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dengan mereaksikan eugenol dengan NaOH dan asam p-kloro metil benzoat melalui reaksi eterifikasi Williamson seperti yang telah dilakukan Sriyanto (2002) dan Mahawati (2005) pada sintesis asam eugenoksi asetat.

Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dapat dipolimerisasi secara kationik karena bila ditinjau dari strukturnya, terdapat ikatan-ikatan rangkap. Ikatan-ikatan rangkap, terutama ikatan rangkap gugus alil (gugus propenil), yang ada pada monomer asam eugenil oksi-p-metilen benzoat merupakan gugus aktif pada reaksi polimerisasi kationik untuk mensintesis Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat).

Analisis pendekatan struktur monomer asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR dan GC-MS. Sedangkan analisis pendekatan struktur dari Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR. Karakterisasi Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dilakukan dengan menggunakan DTA dan penentuan berat molekulnya dilakukan dengan metode viskometri Ostwald.

C. Hipotesis

Berdasarkan penelusuran literatur, penelitian sebelumnya, landasan teori dan kerangka pemikiran yang telah dipaparkan dimuka, maka disusun hipotesis sebagai berikut:

1. Monomer asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dapat disintesis melalui reaksi Eterifikasi Williamson dari eugenol dengan pereaksi NaOH dan asam p-kloro metil benzoat.
2. Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dapat disintesis melalui reaksi Polimerisasi Kationik dengan mempolimerisasi asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Metode Penelitian

Penelitian ini menggunakan metode penelitian eksperimen laboratorium. Dalam penelitian ini akan dikaji pembuatan monomer asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dengan metode sintesis eter Williamson dengan mereaksikan eugenol dengan basa kuat NaOH dan asam p-kloro metil benzoat. Serta pelimerisasi Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dari monomer asam eugenil oksi-p-metilen benzoat yang mempunyai gugus karboksilat.

B. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Pusat MIPA Sub Laboratorium Kimia UNS, Surakarta dan Laboratorium Kimia Dasar FMIPA UNS, Surakarta.

Penelitian dilakukan selama 8 bulan dari bulan Mei sampai dengan bulan Desember 2005.

C. Alat dan Bahan Penelitian

1. Alat

Alat yang digunakan:

1. Seperangkat alat refluk
2. Seperangkat alat ekstraksi
3. Peralatan gelas
4. Desikator
5. Corong buchner
6. Spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier Shimadzu 8201 PC (*Fourier Transform Infra Red Shimadzu 8201 PC*)
7. Kromatografi Gas dan Spektrometer Massa QP-5000 (*Gass Chromatography Mass Spectroscopy QP-500*)
8. Detektor Analisis Termal Diferensial DTA-50 Shimadzu (*Differential Thermal Analyzer DTA-50 Shimadzu*)

9. Kompor Pemanas dan Pengaduk Magnetik Heidolph MR 1000
10. Neraca Elektrik Sartorius BP 310 S
11. Stop Watch Hanhart Stpstar 2
12. Viskometer Ostwald

2. Bahan

Bahan yang diperlukan:

- | | | |
|-----|---|---|
| 1. | Eugenol | (PT Indesso Aroma Purwokerto Jawa Tengah) |
| 2. | NaOH p.a | (E. Merck) |
| 3. | Asam p-kloro metil benzoat p.a | (Aldrich) |
| 4. | HCl p.a | (E. Merck) |
| 5. | Benzena p.a | (E. Merck) |
| 6. | Gas Nitrogen | (E. Merck) |
| 7. | Natrium bicarbonat p.a | (E. Merck) |
| 8. | Dietil eter p.a | (E. Merck) |
| 9. | $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ p.a | (E. Merck) |
| 10. | Metanol p.a | (E. Merck) |
| 11. | Kloroform p.a | (E. Merck) |
| 12. | Etanol p.a | (E. Merck) |
| 13. | Aseton teknis | (E. Merck) |
| 14. | Kertas saring Whatman 42 | (E. Merck) |
| 15. | Akuades | (Laboratorium Kimia Pusat MIPA, UNS) |
| 16. | Kertas pH universal | (E. Merck) |

D. Prosedur Penelitian

1. Cara Kerja

a. Sintesis Asam Eugenil oksi-p-metilen benzoat

Sebanyak 1,642 gram (0,01 mol) eugenol dimasukkan dalam labu leher 2 kemudian ditambahkan NaOH sebanyak 0,800 gram (0,02 mol) yang telah dilarutkan dalam 50 mL akuades terlebih dahulu. Kemudian dipanaskan selama 30 menit pada suhu 50°C sambil diaduk. Setelah itu ditambahkan asam p-kloro metil benzoat sebanyak 1,706 gram (0,01 mol) sedikit demi sedikit sambil

direfluk selama 5 jam pada suhu 80-90°C. Setelah 5 jam, refluks dihentikan dan larutan didiamkan sebentar hingga dingin. Setelah dingin ditambahkan HCl 6M sedikit demi sedikit hingga pH = 1, dan larutan diekstraksi dengan 50 mL dietil eter kemudian dengan 30 mL NaHCO₃, masing-masing dilakukan sebanyak 3 kali. Lapisan air dari ekstrak NaHCO₃ diasamkan kembali dengan HCl 6M hingga pH = 1. Kristal yang terbentuk dipisahkan dan setelah itu direkristalisasi dalam campuran etanol-akuades dengan perbandingan 1:1. Kristal yang telah direkristalisasi dikeringkan, ditimbang dan disimpan dalam desikator. Kemudian dianalisis dengan spektrometer FTIR dan GC-MS.

b. Polimerisasi Poli(asam eugenil oksi-p-metilen benzoat)

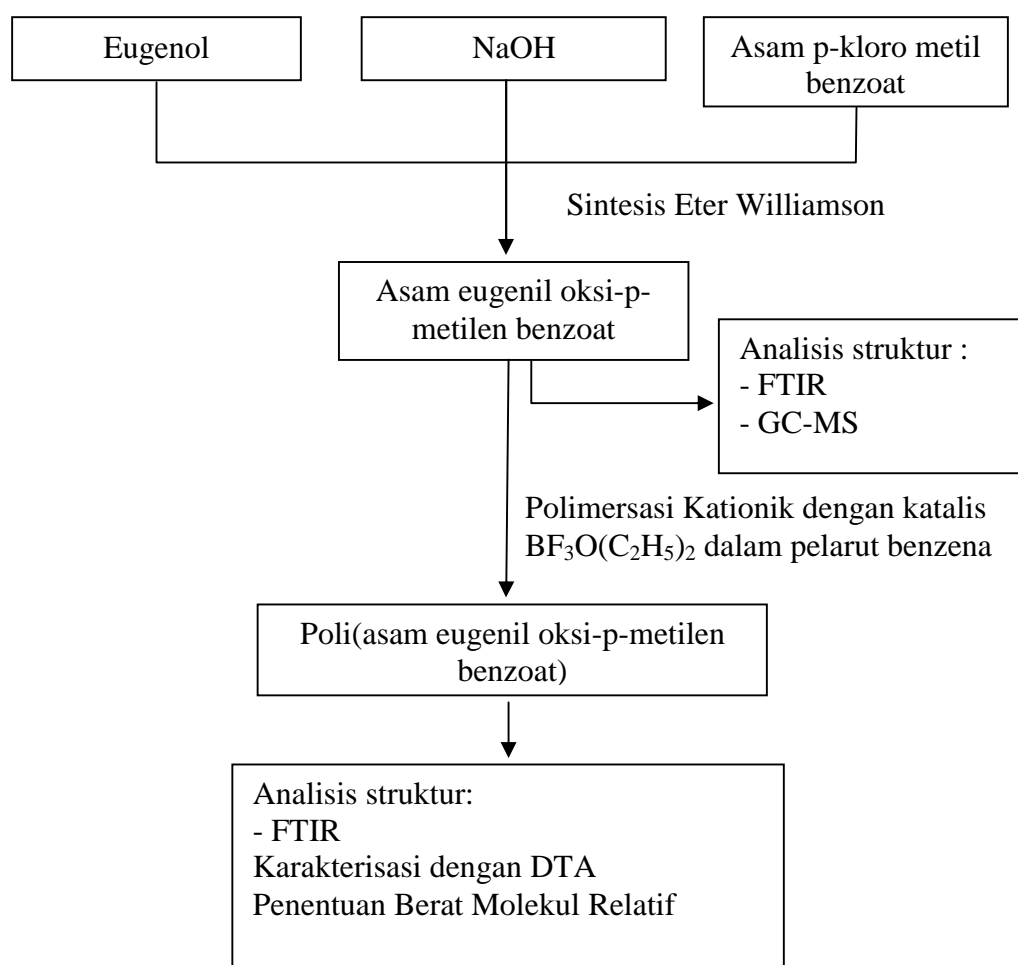
Sebanyak 0,298 gram (0,001 mol) asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan ditambahkan benzena sampai larut kemudian dijenuhkan dengan gas nitrogen dan dipanaskan dalam penangas air pada temperatur 40 - 50°C. Sebanyak 1 mL (4 kali penambahan masing-masing 0,25 mL setiap satu jam) katalis BF₃O(C₂H₅)₂ ditambahkan ke dalam larutan. Dua jam setelah penambahan terakhir polimerisasi dihentikan dengan penambahan 0,5 mL metanol. Polimer yang terbentuk dilarutkan dalam dietil eter dan dicuci dengan akuades berulang kali hingga pH netral. Polimer dalam larutan dietil eter diekstraksi dengan NaHCO₃ 5% b/v sebanyak 3 kali dan dipisahkan. Fase organik dari ekstrak tersebut diasamkan dengan HCl encer hingga pH = 1. Kemudian polimer dipisahkan dan dicuci lagi dengan akuades hingga pH netral. Polimer yang dihasilkan diuapkan pelarutnya dengan mengalir gas N₂, kemudian dimasukkan dalam desikator dan ditimbang setelah kering. Hasil yang diperoleh diidentifikasi dengan spektrometer FTIR, dikarakterisasi dengan DTA dan ditentukan massa molekulnya dengan metode viskometri.

c. Penentuan massa molekul relatif Poli(asam eugenil oksi-p-metilen benzoat) dengan metode viskometri

Sebanyak 0,010 gram Poli(asam eugenil oksi-p-metilen benzoat) dimasukkan dalam labu ukur 10 mL dan ditambahkan kloroform hingga batas.

Kemudian dibuat variasi konsentrasi larutan polimer melalui pengenceran secara bertingkat dengan kloroform dimana larutan awal diambil 5 mL lalu diencerkan menjadi 10 mL yang diulang terus secara bertingkat sehingga akan diperoleh konsentrasi $5 \cdot 10^{-3}$; $2,5 \cdot 10^{-3}$; $1,25 \cdot 10^{-4}$ dan $6,25 \cdot 10^{-5}$ g/mL. Setelah itu dilakukan pengukuran waktu alir pelarut murni (kloroform) dan masing-masing larutan polimer dengan menggunakan viskometer Ostwald sehingga diperoleh t_0 , t_1 , t_2 , t_3 , t_4 dan t_5 . Melalui perhitungan diperoleh viskositas relatif (η_r) dan viskositas spesifik (η_{sp}). Kemudian dibuat grafik η_{sp}/C versus C untuk memperoleh viskositas intrinsik $[\eta]_i$. Massa molekul relatif dihitung dengan persamaan Mark-Houwink, dengan harga $K = 11 \times 10^{-3}$ dan $a = 0,725$.

2. Diagram Alir Percobaan



Untuk rincian diagram alir setiap proses dapat dilihat pada Lampiran 7.

E. Tehnik Analisa Data

Penelitian ini menggunakan desain eksperimen dengan bentuk urut sesuai dengan data yang dibutuhkan. Setiap data yang diperoleh mulai dari awal hingga akhir dilakukan untuk menjawab rumusan masalah yang ada dan setiap data yang diperoleh merupakan acuan untuk melakukan langkah berikutnya.

1. Struktur hasil sintesis eter Williamson, asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dianalisis dengan spektrometer FTIR dan GC-MS
2. Struktur hasil polimerisasi kationik dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Poli(asam eugenil oksi-p-metilen benzoat) dianalisis dengan spektrometer FTIR, dikarakterisasi dengan DTA, dan ditentukan berat jenisnya dengan metode viskosimetri Ostwald

F. Penafsiran dan Penyimpulan Hasil

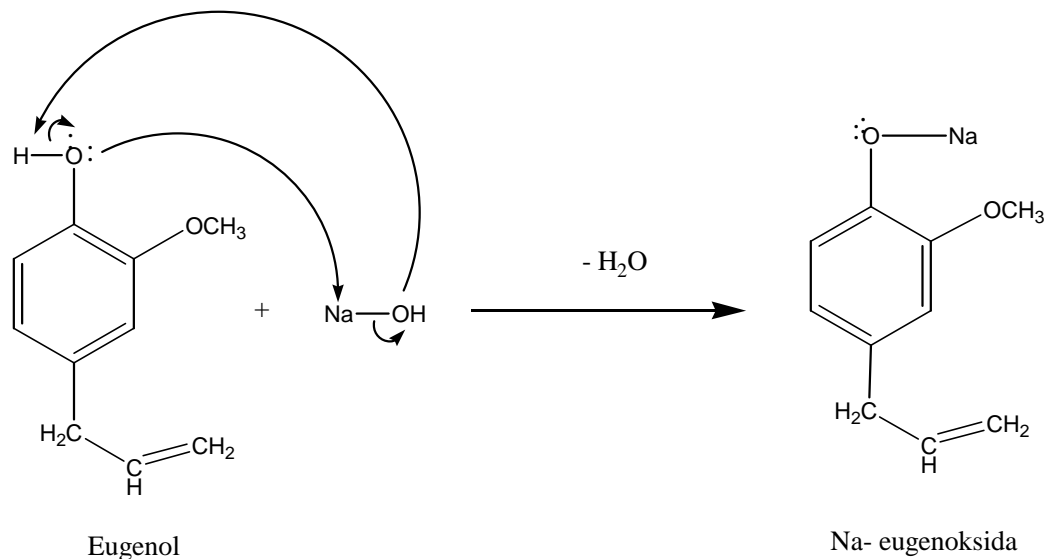
1. Analisis gugus fungsi dengan FTIR dan GC-MS pada hasil sintesis eter Williamson dapat digunakan untuk mengidentifikasi bahwa monomer asam eugenil oksi-p-metilen benzoat telah terbentuk.
2. Perbandingan spektra FTIR Eugenol terhadap Poli(asam eugenil oksi-p-metilen benzoat) akan memberikan perbedaan serapan serta penentuan berat molekul Poli(asam eugenil oksi-p-metilen benzoat) yang menghasilkan berat molekul yang tinggi, membuktikan telah terjadinya Polimerisasi.

BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis Asam Eugenil oksi-p-Metilen Benzoat

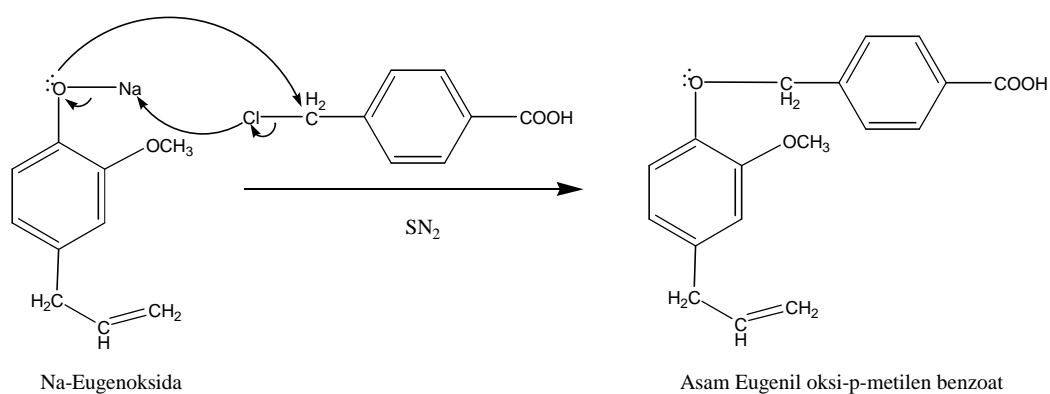
Sintesis asam eugenil oksi-p-metilen benzoat pada penelitian ini dilakukan melalui reaksi eterifikasi Williamson antara eugenol dan asam p-kloro metilen benzoat dalam suasana basa. Reaksi eterifikasi Williamson merupakan reaksi pembuatan eter dengan mereaksikan alkoksida logam dengan suatu alkil halida, alkil sulfat maupun alkil sulfonat. Dimana penelitian ini merupakan reaksi antara alkoksida logam (Na-eugenolat) dengan alkil halida (p-metilen benzoat).

Reaksi ini diawali dengan mengubah eugenol menjadi Na-eugenoksida dengan menambahkan NaOH pada eugenol. Eugenol merupakan senyawa fenolik yang memiliki tingkat keasaman yang lebih tinggi daripada alkohol, sehingga pembentukan alkoksidanya cukup mereaksikan dengan suatu basa berair. Reaksi yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 22.



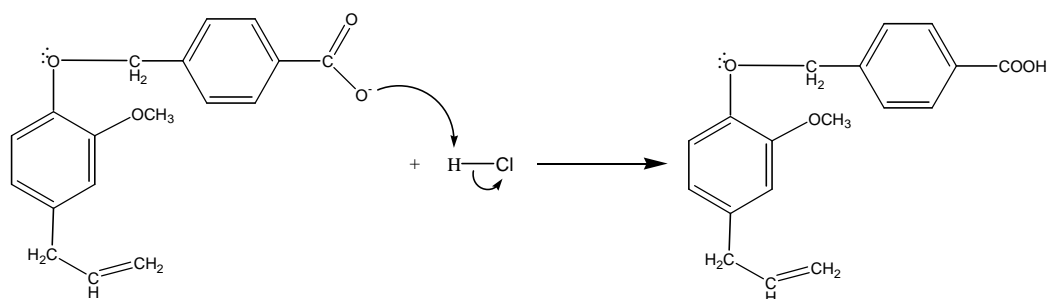
Gambar 22. Reaksi Pembentukan Na-Eugenoksida

Menurut Pudjaatmaka (1992) reaksi eterifikasi Williamson akan menghasilkan rendemen terbaik jika alkil halida yang dipergunakan adalah alkil halida primer maupun sekunder. Oleh sebab itu pada sintesis ini digunakan asam p-kloro metil benzoat yang merupakan suatu alkil halida primer. Reaksi eterifikasi Williamson yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 23.



Gambar 23. Reaksi Eterifikasi Williamson pada Eugenol

Asam karboksilat dan turunannya dapat dipisahkan dari air dalam suasana asam (Pudjaatmaka, 1992). Sehingga untuk memisahkan asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dari air dipergunakan larutan HCl. Reaksi tersebut dapat dilihat pada Gambar 24.



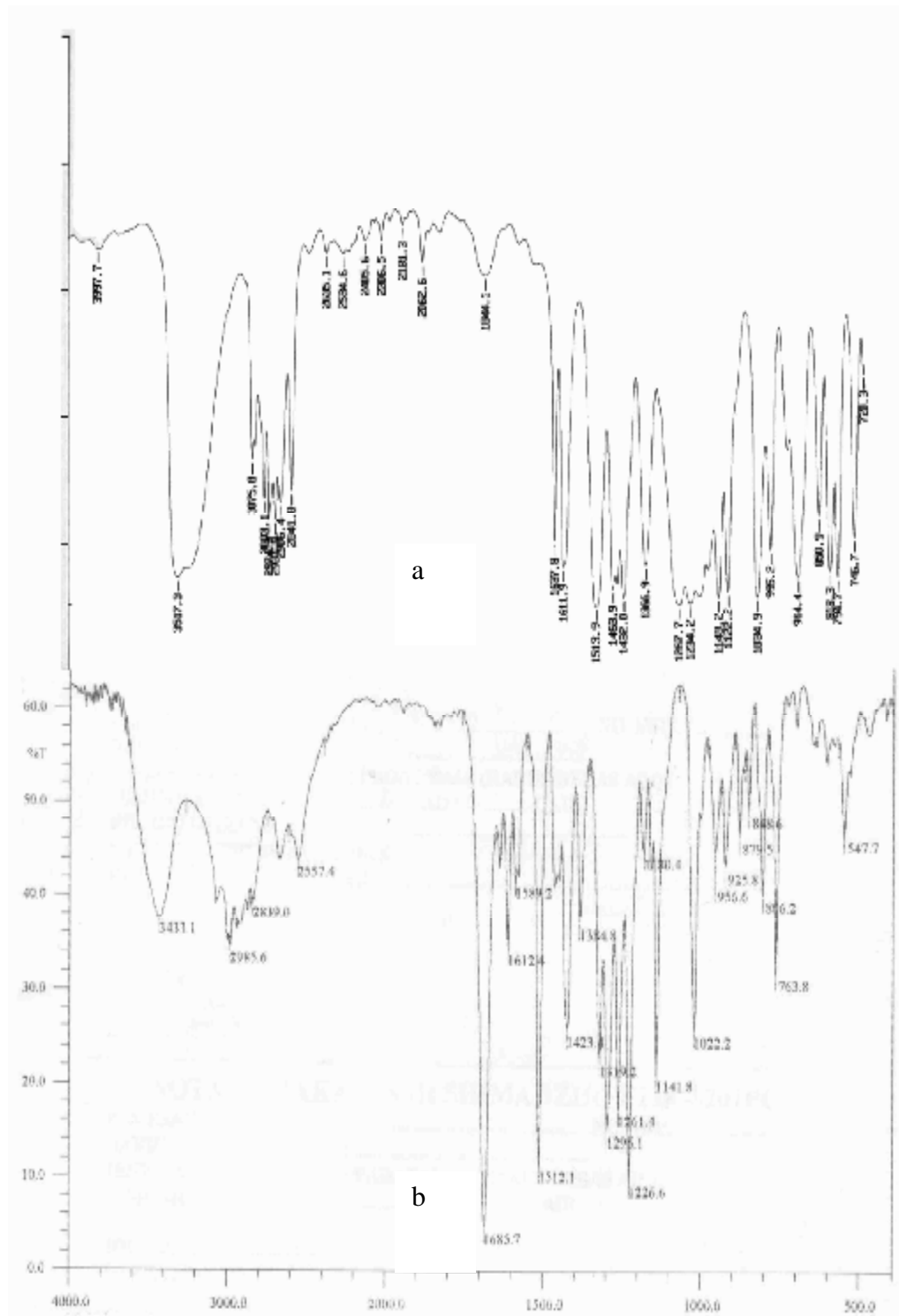
Gambar 24. Reaksi pengasaman pada asam eugenil oksi-p-metilen benzoat

Suatu asam karboksilat dan turunannya akan terekstraksi hampir sempurna dalam fasa air dengan penambahan NaHCO_3 encer (Skoog and West, 1992) sehingga melalui ekstraksi dengan NaHCO_3 , monomer yang diharapkan dapat dipisahkan dari eugenol sisanya. Dan monomer yang ada di dalam air diasamkan kembali untuk mengambil kembali senyawa karboksilatnya (asam eugenil oksi-p-metilen benzoat), reaksinya seperti ditunjukkan pada Gambar 24.

Senyawa yang dihasilkan ternyata belum cukup murni, oleh sebab itu perlu dimurnikan. Pemurnian (rekristalisasi) senyawa ini digunakan campuran akuades dan etanol dengan perbandingan 1:1. Monomer yang diperoleh ini berbentuk padatan berwarna putih kecoklatan dengan berat sebesar 1,379gram dengan rendemen 53,714% (perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 1) dan kemurnian sebesar 95,33% (dapat dilihat dari data GC-MS pada Lampiran 2).

1. Analisis Senyawa Hasil Eterifikasi Eugenol dengan Spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier

Spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier digunakan untuk menyelidiki gugus-gugus fungsi karakteristik pada suatu senyawa. Agar dapat mengamati perubahan yang terjadi setelah sintesis yang dilakukan, maka perlu membandingkan senyawa awal sintesis dengan senyawa hasil eterifikasi eugenol. Oleh sebab itu pada Gambar 25 ditampilkan spektra Infra Merah Transformasi Fourier untuk eugenol dan senyawa hasil eterifikasi eugenol



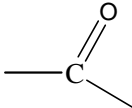
Gambar 25. Spektra Infra Merah Transformasi Fourier;

a. Eugenol (sampel cair)

b. Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat (sampel pelet KBr)

Berdasarkan perbandingan spektra pada Gambar 25 tersebut terlihat bahwa muncul spektra baru dan terjadi pergeseran spektra seperti yang ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan Gugus Fungsi eugenol dan asam eugenil oksi-p-metilen benzoat

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
Eugenol	Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat	
3446,6	3433,1	-OH (terikat antar molekul)
2842,9	2839,0	C-H stretching
2906,5	2985,6	
-	1685,7	

Berdasarkan Gambar 25 dan Tabel 3, maka dapat dianalisis sebagai berikut:

a. Gugus -OH

Adanya perubahan intensitas puncak dan pergeseran panjang gelombang dapat disebabkan oleh adanya perubahan lingkungan dari gugus fungsi tersebut.

Pada eugenol gugus ini hanya dipengaruhi oleh benzena saja, sedangkan pada asam eugenil oksi-p-metilen benzoat gugus -OH ini selain dipengaruhi oleh benzena juga dipengaruhi oleh adanya ikatan C=O

b. C-H stretching

Perubahan yang terjadi pada gugus ini juga akibat adanya perubahan lingkungan dari gugus fungsi tersebut.

Pada eugenol halangan sterik untuk pergerakan molekul yang ada relatif kecil sedangkan pada asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dengan ada penambahan

senyawa menyebabkan halangan sterik menjadi lebih besar sehingga berakibat gerakan vibrasi dari gugus fungsi tersebut semakin berkurang.

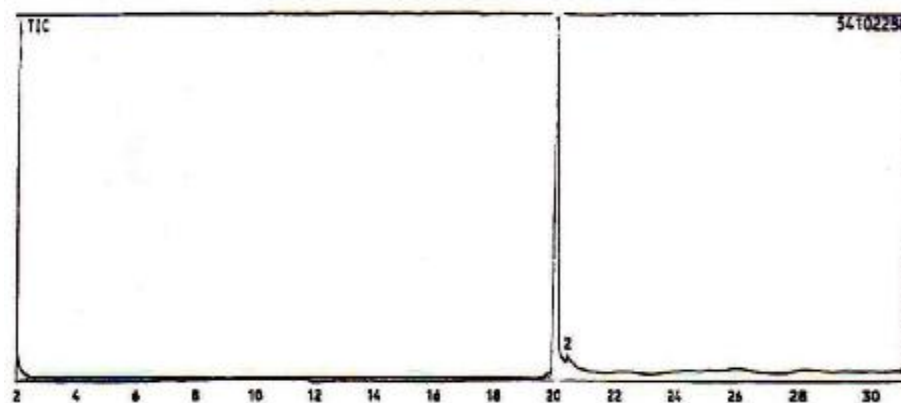
c. Gugus Karbonil $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$

Perubahan yang paling tampak jelas akibat sintesis adalah munculnya serapan pada gugus $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ yang menunjukkan bahwa pada senyawa hasil sintesis yang mempunyai gugus karbonil yang pada senyawa awalnya tidak ada.

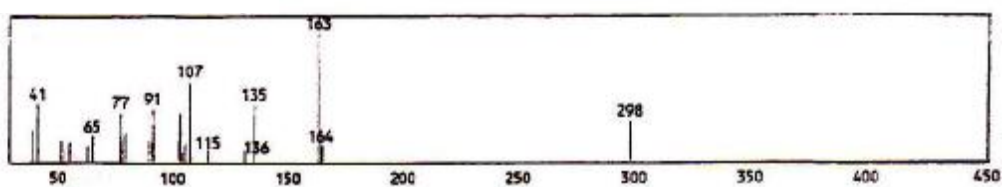
Dari beberapa perbedaan tersebut dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis melalui reaksi eterifikasi merupakan senyawa yang mengandung gugus karbonil, dengan munculnya serapan yang khas pada panjang gelombang $1685,7\text{ cm}^{-1}$. Untuk mengetahui jenis senyawanya maka perlu dianalisis dengan menggunakan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (GC-MS).

2. Analisis Senyawa Hasil Eterifikasi dengan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (GC-MS)

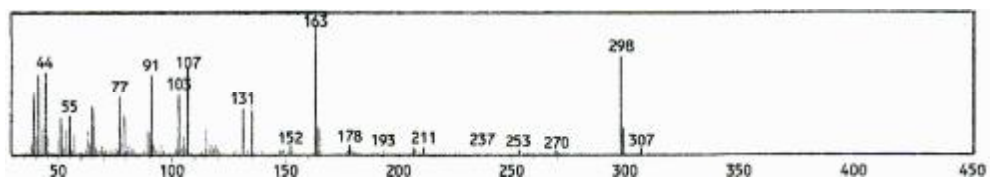
Hasil analisis senyawa menggunakan Spektrometer GC-MS berupa kromatogram dan spektrum massa yang akan memberikan informasi mengenai kemurnian senyawa serta limpahan relatif ion molekul dan ion-ion pecahan dari senyawa tersebut (fragmen-fragmennya). Hasil analisis GC-MS senyawa hasil sintesis diperoleh kromatogram dengan 2 puncak seperti ditunjukkan pada Gambar 26. Puncak pertama dengan waktu retensi (r_t) = 20,067 menit dengan luas area 95,33% dan puncak kedua dengan r_t = 20,445 menit dengan luas area 4,76%. Hasil analisis diperoleh spektrum massa seperti yang ditunjukkan pada Gambar 27 dan 28.



Gambar 26. Kromatogram Hasil eterifikasi eugenol dengan asam p-kloro metil benzoat



Gambar 27. Spektrum Massa puncak 1



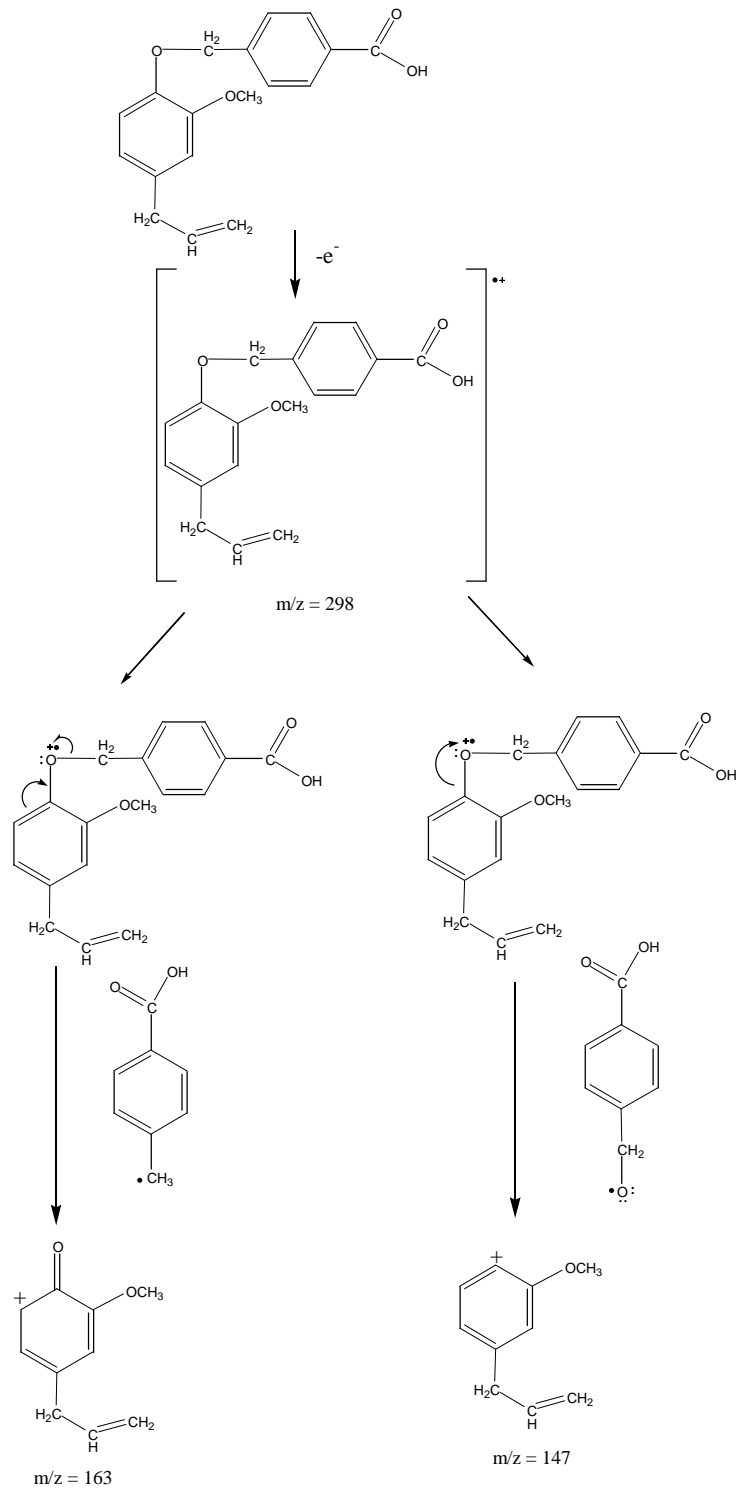
Gambar 28. Spektrum Massa puncak 2

Kemunculan kedua spektrum massa mengacu pada data kromatogram yang ada dimana tampak terdapat dua puncak dengan waktu retensi yang cukup dekat. Pada spektrum massa puncak pertama ion molekulnya pada 298 sedangkan pada puncak kedua pada 307. Adanya kemiripan fragmen pada kedua spektrum massa pada Gambar 27 dan 28 tersebut kemungkinan mengacu pada satu jenis senyawa yang sama, tetapi dikarenakan senyawa tersebut masih mengandung senyawa-senyawa pengotor maka pada spektrum massa puncak kedua muncul beberapa fragmen tambahan. Hal ini dipertegas oleh data dari kromatogram, sehingga untuk interpretasi data selanjutnya digunakan spektrum massa puncak pertama dan berat molekul yang digunakan adalah 298 gram/mol.

Senyawa hasil sintesis ini merupakan suatu jenis senyawa baru sehingga tidak dapat dibandingkan dengan data-data *library*. Namun untuk menjelaskan pola fragmen yang muncul, dapat mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Sriyanto (2001) dan Mahawati (2005) sebagai data sekunder. Data sekunder yang digunakan dipilih dari keduanya karena senyawa awal yang digunakan sama, yaitu eugenol, dan kemiripan reaksi yang dilakukan dimana perbedaan hanya terletak pada alkil halida yang dipergunakan. Pola fragmentasi senyawa yang disintesis dan data sekunder dapat dilihat pada Tabel 4. Sedangkan pola fragmentasi dapat dilihat pada Gambar 29.

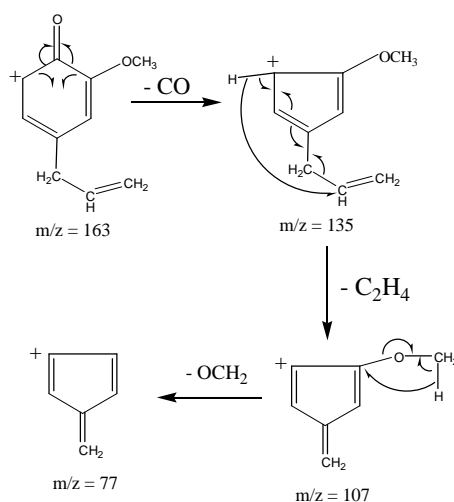
Tabel 4. Perbandingan spektrum fragmen data sekunder dan monomer yang disintesis

	m/z															
Senyawa																
Asam eugenoksi asetat Sriyanto	41	51	65	77	91	103	-	131	-	147	163	175	191	207	222	-
Asam eugenoksi asetat Mahawati	41	51	-	77	91	103	107	131	-	-	163	-	-	-	222	-
Asam eugenil oksip-metilen benzoat	41	-	65	77	91	-	107	-	135	-	163	-	-	-	-	298



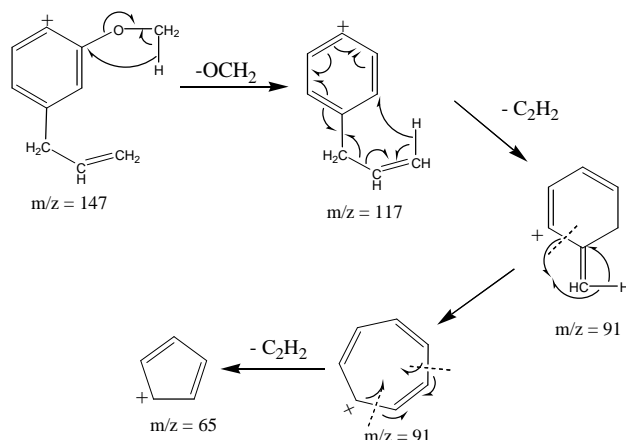
Gambar 29. Pola fragmentasi asam eugenil oksi-p-metilen benzoat

Adanya pemecahan pada $m/z = 163$ akibat lepasnya senyawa $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ dari ion molekul (M-135). Fragmen M-135 ini kemudian melepaskan $-\text{CO}$ dan menghasilkan puncak $m/z = 135$. Puncak $m/z = 135$ akan melepaskan $-\text{C}_2\text{H}_4$ dan menghasilkan fragmen $m/z = 107$. Fragmen ini akan melepaskan $-\text{OCH}_2$ menghasilkan $m/z = 77$, seperti terlihat pada Gambar 30.



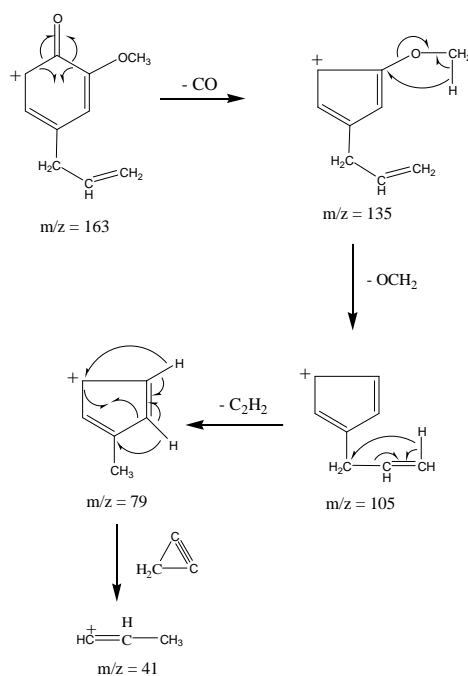
Gambar 30. Fragmentasi pembentukan $m/z = 77$

Pemecahan $m/z = 147$ terbentuk dari pelepasan gugus $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ dari ion molekul, fragmen melepaskan gugus $-\text{OCH}_2$ menghasilkan $m/z = 117$. Kemudian terjadi dua kali pemecahan dengan melepaskan dua gugus $-\text{C}_2\text{H}_2$ menjadi fragmen $m/z = 91$ dan 65 , seperti tampak pada Gambar 31.



Gambar 31. Fragmentasi pembentukan $m/z = 65$

Selain pemecahan pada $m/z = 163$ seperti diatas, dapat pula terjadi pelepasan $-\text{CO}$ dan menghasilkan puncak $m/z = 135$ yang kemudian diikuti oleh pelepasan $-\text{OCH}_2$ sehingga menghasilkan fragmen $m/z = 105$. Puncak $m/z = 105$ akan melepaskan $-\text{C}_2\text{H}_4$ dan menghasilkan fragmen $m/z = 79$. Fragmen ini akan melepaskan $-\text{C}_3\text{H}_2$ menghasilkan $m/z = 41$, seperti terlihat pada Gambar 32.



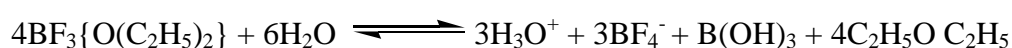
Gambar 32. Fragmentasi pembentukan $m/z = 41$

B. Polimerisasi Asam Eugenil oksi-p-metilen Benzoat

Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) diperoleh melalui polimerisasi kationik dengan menggunakan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ pada media benzena. Monomer yang dihasilkan berupa padatan maka diperlukan pelarut dan benzena merupakan salah satu pelarut yang sesuai untuk monomer ini.

Polimerisasi ini dilakukan pada suhu $40\text{-}50^\circ\text{C}$ dalam kondisi atmosfer N_2 dan menggunakan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ yang umum digunakan pada suhu rendah. Adapun tujuan pengaliran gas N_2 atau kondisi atmosfer N_2 adalah untuk mengusir uap air dan gas-gas lain yang dapat mengganggu proses polimerisasi. Keberadaan air atau molekul-molekul pemberi proton yang lain dikhawatirkan mengganggu proses polimerisasi karena dapat menyebabkan terjadi reaksi terminasi lebih awal (penghentian reaksi polimerisasi). Adanya air di dalam sistem akan menyebabkan terjadinya reaksi hidrolisis terhadap katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sehingga mengakibatkan katalis menjadi inaktif. (O dian, 1991). Reaksi BF_3 dengan air akan menghasilkan suatu larutan Asam Fluoroborat dan BF_3 akan terhidrolisis sebagian dalam air.

Reaksi yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 33.



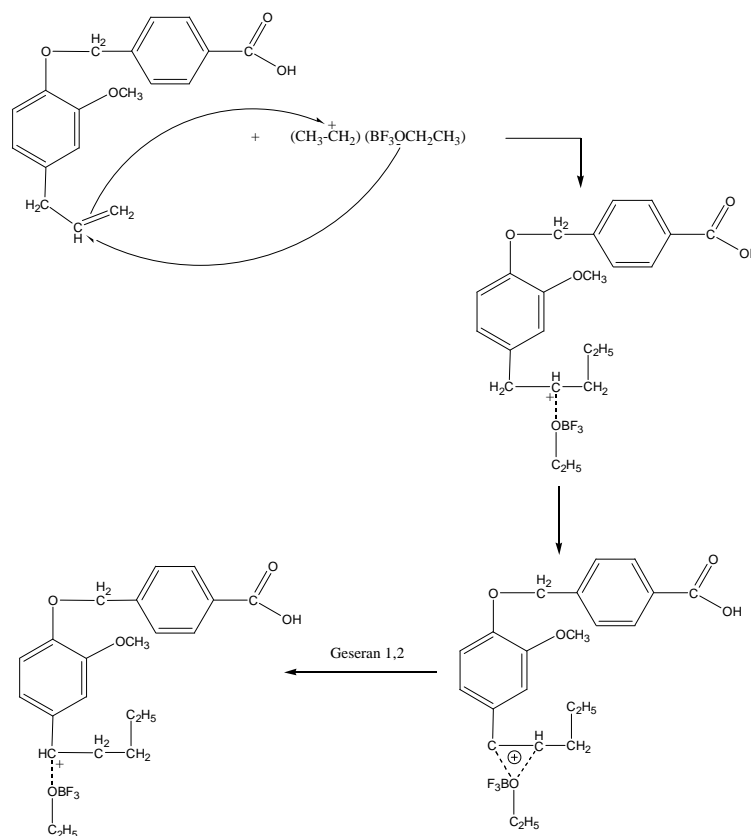
Gambar 33. Reaksi Hidrolisis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oleh air

Penambahan inisiator dilakukan secara bertahap yaitu sebesar 0,25 mL yang ditambahkan setiap selang waktu 1 jam. Penambahan ini bertujuan agar proses inisiasi yang diharapkan dapat terjadi secara berulang-ulang. Sedangkan tahap terminasi dilakukan dengan menambahkan metanol 2 jam setelah penambahan katalis terakhir.

Proses polimerisasi ini dilakukan selama 6 jam ditandai dengan berubahnya larutan yang semula berwarna coklat menjadi gel yang berwarna

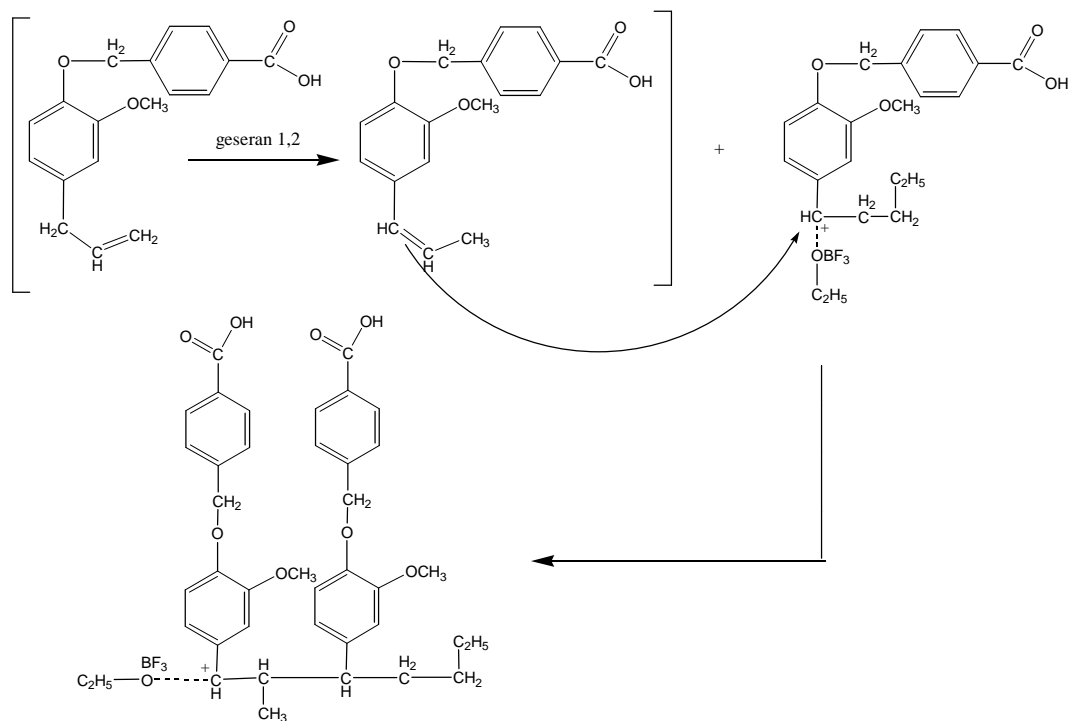
jingga kehitaman. Hasil polimerisasi ini berupa padatan berwarna coklat tua dengan rendemen sebesar 24,207% (perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 3).

Reaksi polimerisasi yang terjadi meliputi 3 tahapan yaitu tahap inisiasi, propagasi dan terminasi. Tahap Inisiasi merupakan tahap penangkapan H^+ oleh ikatan rangkap gugus vinil. Inisiator dalam polimerisasi ini, $BF_3O(C_2H_5)_5$, merupakan asam Lewis berko-katalis. Asam Lewis pada inisiator ini adalah BF_3 dengan ko-katalis $O(C_2H_5)_5$. Ko-katalis diperlukan karena BF_3 tidak dapat mengalami autoionisasi. Dengan adanya ko-katalis, asam Lewis dapat mengalami disosiasi. Kation dalam tahap ini $(C_2H_5)^+$ yang dihasilkan akan ditambahkan pada monomer untuk memulai reaksi inisiasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 34. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi adisi yang berjalan mengikuti hukum Markovnikov, dimana stabilitas karbonium menentukan reaktivitas polimer berikutnya.



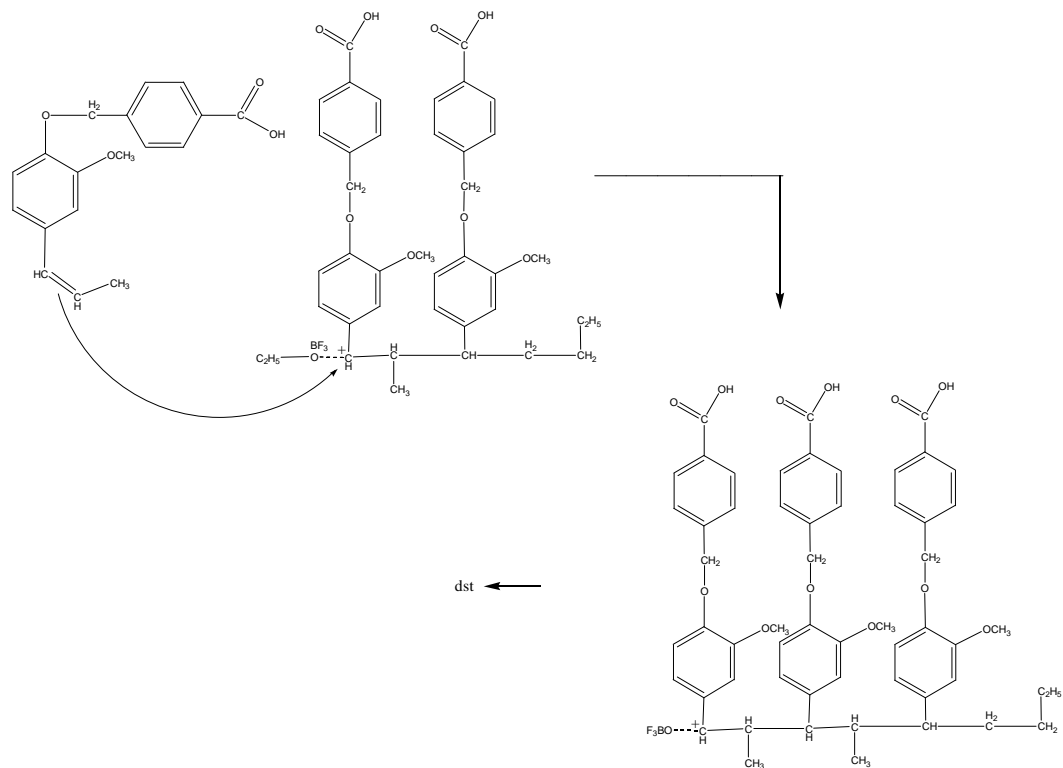
Gambar 34. Reaksi Inisiasi

Tahap Propagasi merupakan proses penyisipan monomer diantara karbokation dan ion lawan (*counter ion*) yang disertai penataan ulang intra molekul, muncul pergeseran 1.2 pada monomer (asam eugenil oksi-p-metilen benzoat) yang disebabkan adanya efek resonansi cincin benzena yang akan menstabilkan karbonium. Reaksi propagasi awal dapat dilihat pada Gambar 35.



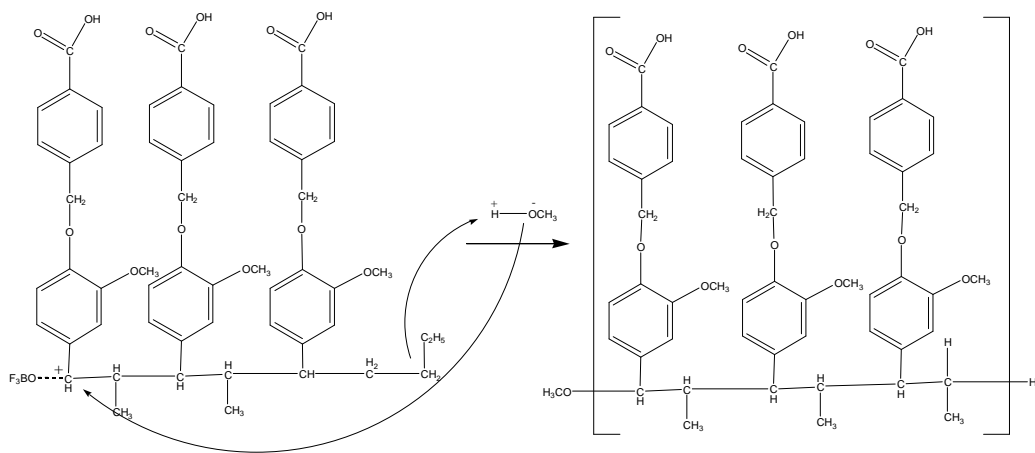
Gambar 35. Reaksi Propagasi Awal

Kemudian proses propagasi akan berlangsung secara terus menerus melalui pengikatan monomer pada rantai polimer hingga diperoleh rantai polimer yang semakin panjang. Reaksi pengikatan monomer pada rantai polimer dapat dilihat pada Gambar 36.



Gambar 36. Reaksi Pemanjangan Rantai Polimer

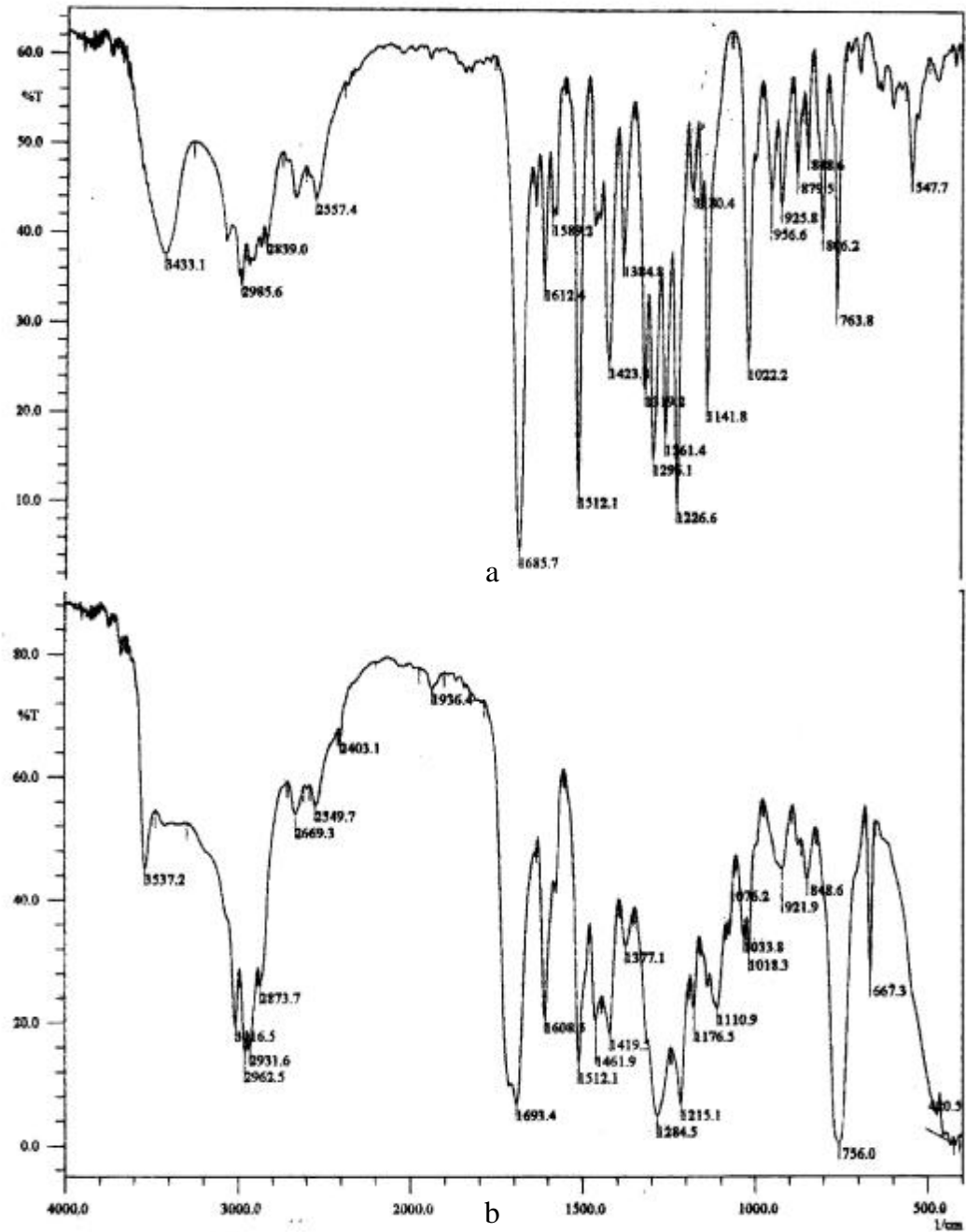
Tahap Terminasi merupakan proses pengakhiran polimerisasi, pada penelitian ini dilakukan dengan menambahkan metanol sehingga terjadi terminasi secara transfer ion. Ion karbonium pada polimer akan bereaksi dengan anion pasangannya dari methanol tersebut yaitu CH_3O^- sehingga ujung pertumbuhannya dapat dihentikan (proses polimerisasi berhenti). Reaksi terminasi dapat dilihat pada Gambar 37.



Gambar 37. Reaksi Terminasi

1 Analisis Senyawa Hasil Polimerisasi Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dengan Spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier

Analisis hasil polimerisasi Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dengan spektrometer Infra Merah Transformasi Fourier akan diperoleh spektra seperti yang ditunjuk pada Gambar 38 (b).



Gambar 38. Spektra Infra Merah Transformasi Fourier;
 a. asam eugenil oksip-metilen benzoat (sampel pelet KBr)
 b. asam Poli(eugenil oksip-metilen benzoat) (sampel pelet KBr)

Dengan membandingkan spektra Infra Merah Transformasi Fourier asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dan Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) diperoleh analisis gugus fungsi seperti pada Tabel 5, dimana terjadi pergeseran beberapa bilangan gelombang dan hilangnya beberapa serapan pada gugus fungsi tertentu.

Tabel 5. Perbandingan Gugus Fungsi asam eugenil oksi-p-metilen benzoat dan Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Gugus Fungsi
Monomer	Polimer	
3433,1	3537,2	-OH terikat antar molekul
2839,0 – 2985,6	2873,7 – 3016,5	C-H stretching
925,8 956,6	-	-CH=CH ₂ (gugus Vinil)
1612,4	-	-C=C-

Berdasar pada Gambar 38 dan Tabel 5, maka dapat dianalisis sebagai berikut:

1. C-H stretching

Tampak adanya perubahan pada spektra ini dimana pada spektra polimer muncul serapan yang lebih tajam dengan intensitas yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan spektra monomernya.

2. Gugus Vinil (-CH=CH₂)

Pada polimer tidak tampak adanya serapan gugus ini, yang tampak pada panjang gelombang 925,8 dan 956,6 cm⁻¹ dari spektra monomernya. Hal ini menandakan bahwa telah terjadi pemutusan ikatan rangkap vinil sehingga serapan gugus fungsi tersebut tidak muncul.

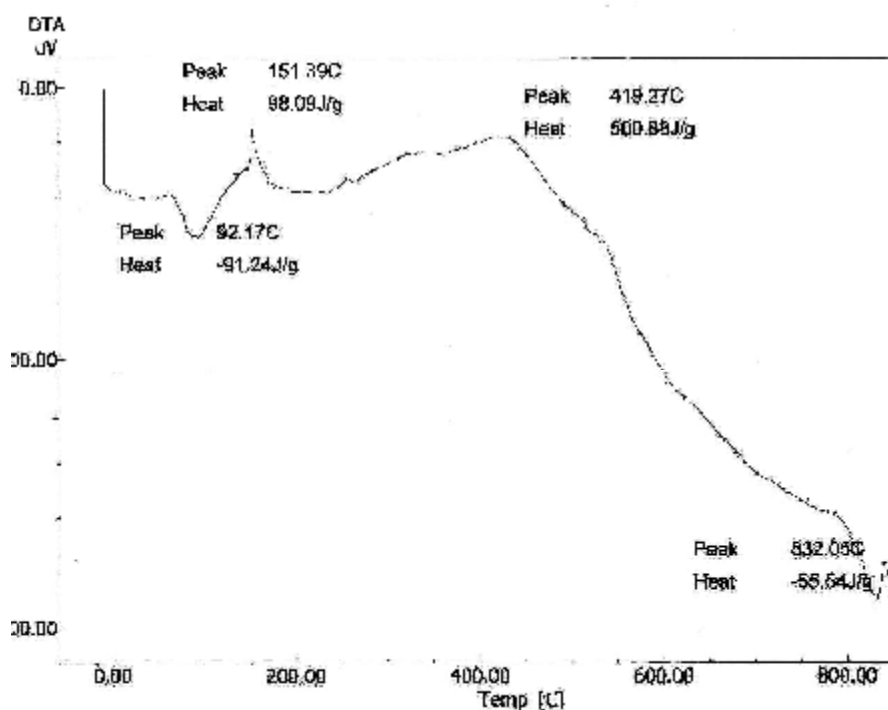
3. Gugus -C=C-

Hilangnya serapan gugus C=C alifatik pada panjang gelombang 1612,4 cm⁻¹ juga disebabkan telah terjadinya pemutusan ikatan rangkap pada saat proses polimerisasi.

Berdasarkan analisis dengan spektra Infra Merah Transformasi Fourier dapat diambil kesimpulan bahwa telah terjadi pemutusan ikatan rangkap, yang ditunjukkan dengan hilangnya spektra vibrasi dari gugus vinil pada 925,8; 956,6 cm^{-1} dan C=C pada 1612,4 cm^{-1} , sehingga dapat disimpulkan bahwa proses polimerisasi yang diharapkan telah terjadi.

1 Analisis Thermal Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dengan Analisis Termal Diferensial (DTA)

Analisis termal dengan DTA dari Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 39. Analisis DTA digunakan untuk mengetahui sifat-sifat fisik polimer diantaranya kandungan hidrat dan suhu degradasi polimer.



Gambar 39. Kurva DTA untuk Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

Berdasarkan Gambar 39 dapat dibuat perkiraan bahwa Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) mengalami proses dehidrasi pada suhu $92,17^{\circ}\text{C}$, reaksi oksidasi pada suhu $419,27^{\circ}\text{C}$ dan mengalami degradasi pada suhu $832,05^{\circ}\text{C}$.

2 Penentuan Berat Molekul Relatif Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

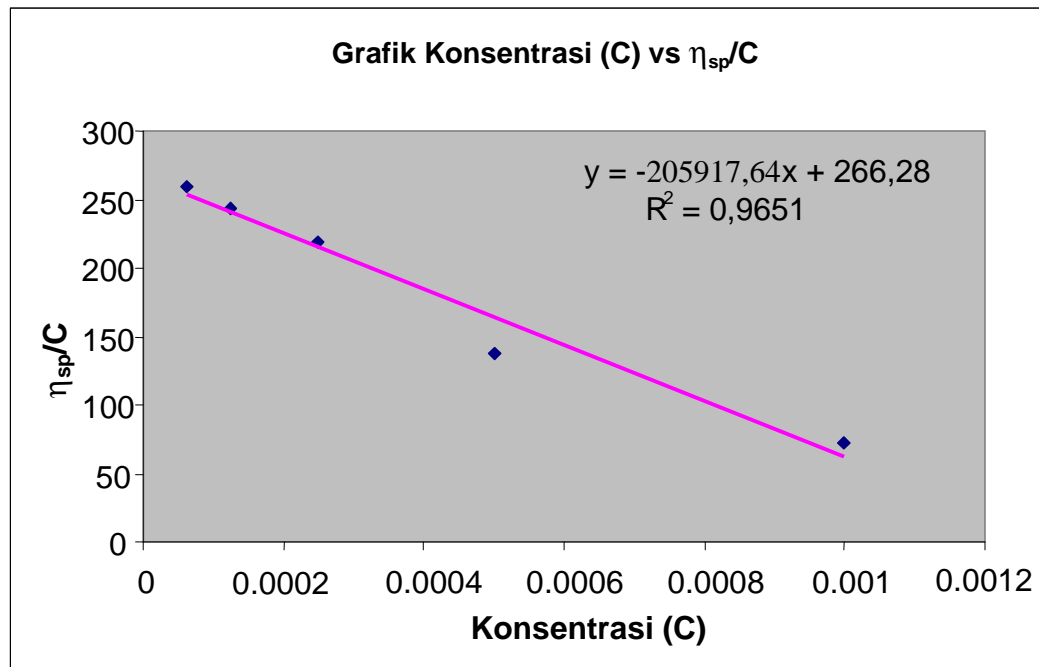
Penentuan berat molekul relatif Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dapat dilakukan melalui metode viskometer Ostwald, yang pada prinsipnya menghitung waktu alir dari larutan. Untuk Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) ini digunakan pelarut kloroform dan dibuat variasi konsentrasi $0.001; 0.0005; 0.00025; 0.000125$ dan 0.0000625 g/mL. Dari metode tersebut akan diperoleh waktu alir dari variasi konsentrasi larutan Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat) dan pelarut murni yang dapat dilihat pada Lampiran 5.

Data-data tersebut kemudian dihitung nilai viskositas relatifnya (η_r), viskositas spesifik (η_{sp}) dan viskositas relatif tereduksi (η_{sp}/C) seperti yang ditampilkan pada Tabel 6.

Tabel 6. Tabel nilai viskositas relatif (η_r), viskositas spesifik (η_{sp}) dan viskositas relatif tereduksi (η_{sp}/C) pada beberapa konsentrasi

Konsentrasi (C)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	η_{sp}/C
$6,25 \times 10^{-5}$	1,0162	0,0162	259,6349
$1,25 \times 10^{-4}$	1,0304	0,0304	243,4077
$2,5 \times 10^{-4}$	1,0548	0,0548	219,0669
5×10^{-4}	1,0690	0,0690	137,9310
1×10^{-3}	1,0730	0,0730	73,0223

Data nilai viskositas relatif tereduksi tersebut kemudian dibuat grafik C vs η_{sp}/C untuk dapat mencari nilai dari berat molekul relatif (M_i). Grafik tersebut dapat dilihat pada Gambar 40.



Gambar 40. Grafik hubungan Konsentrasi (C) versus η_{sp}/C

Untuk menghitung berat molekul relatif tersebut dipergunakan persamaan Mark and Houwink (Persamaan 7) yang mengacu pada grafik C vs η_{sp}/C seperti terlihat pada Gambar 40. Berdasarkan data dari grafik tersebut dan persamaan Mark and Houwink (Persamaan 7) akan diperoleh nilai berat molekul relatif polimer sebesar 1113845 g/mol dan derajat polimerisasinya adalah 3738.

Untuk perhitungan selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran 5.

BAB V

KESIMPULAN

A. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan:

1. Sintesis Asam eugenil oksip-metilen benzoat dapat dilakukan dari bahan dasar eugenol melalui reaksi eterifikasi Williamson dengan Asam p-kloro metil benzoat dan NaOH sebagai pereaksi akan diperoleh rendemen sebesar 53,71% dan kemurnian 95,33%
2. Polimerisasi kationik Asam eugenil oksip-metilen benzoat dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dan pelarut Benzena menghasilkan Asam Poli(eugenil oksip-metilen benzoat) dengan rendemen 24,21%; berat molekul relatif 1113845 g/mol dan derajat polimerisasi sebesar 3738.

B. Saran

1. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang metode sintesis Asam eugenil oksip-metilen benzoat yang lebih optimal sehingga dapat diperoleh rendemen dan tingkat kemurnian yang lebih baik.
2. Perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui aplikasi yang mungkin dari Asam Poli(eugenil oksip-metilen benzoat).

DAFTAR PUSTAKA

- Allcock, H.R. and Lampe, F.W., 1981, *Contemporary Polymer Chemistry*, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Anggraeni, B., 1998, *Polimerisasi Eugenol dengan Katalis Kompleks $BF_3O(C_2H_5)_2$ dan Pemakaian Polieugenol sebagai Katalis Transfer Fasa*, Skripsi S1, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Anwar, C., 1994, *The Conversion of Eugenol into More Valuable Substances*, Dissertation, Gajah Mada University, Yogyakarta.
- Billmeyer, Jr. F. W., 1984, *Textbook of Polymer Science*, 3th Edition, John Willey and Sons, New York.
- Bovey, F. A., and Winslow, F. H., 1979, *Macromolecules An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, New York.
- Buckingham, J., 1988, *Dictionary of Organik Compounds*, 5th Edition, Champman and Hall, New York.
- Carey, F.A., 2000, *Organic Chemistry*, Fourth Edition, McGraw-Hill Higher Education, Toronto.
- Clayton, G. D., and Clayton, F. E., 1981, *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, John Willey and Sons, New York.
- Cowd, M.A., 1991, *Kimia Polimer*, Terjemahan Harry Firman, ITB, Bandung.
- Cram, J.D., and Hammond, S. G., 1964, *Organic Chemistry*, McGraw Hill-Book Compay, London
- Dodd, J. W., and Tonge, K. H., 1987, *Thermal Methods: Analytical Chemistry by Open Learning*, John Willey and Sons Inc., London.
- Ellias, H., 1997, *An Introduction to Polymer Science*, VCH Weinheim, Germany.
- Flory, Paul J.J., 1967, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, Cornel University Press, New York.

- Handayani, D.S., 1999, *Sintesis Poli(Eugenol-Sulfonat) sebagai Katalis Asam dalam Siklisasi sitronelal*, Tesis, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Handayani, W., 1998, *Polimerisasi Kationik Eugenol dan Sifat pertukaran Kation Poligaramnya*, Tesis, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Hartati, M.Y., 2003, *Kopolimerisasi Kationik Kopolimer(Eugenol-DVB) Sulfonat dan Aplikasinya sebagai Resin Penukar Kation Ca^{2+}* , Skripsi S1, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- Hartono, A. J., dan Purba, A. V., 1981, *Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik*, Erlangga Jakarta. Terjemahan dari *Spectrometric Identification of Organics Compounds*, Silverstein, Bassler and Morrill, 1981, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Harwati, T.U., 2002, *Sintesis Asam Poli(Eugenol Oksiasetat) dan Studi Selektivitas terhadap Cu(II) dalam Transport Membran Cair Kloroform*, Tesis, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Hendayana, S., Kadarohman, A., Sumarna, A. A., Supriatna, A., 1994, *Kimia Analitik Instrumen*, IKIP Semarang Press, Semarang.
- Hiratani, K., Takahashi, T., Sugihara, H., Kasuga, K., Fujiwara, K., Hayashita, T. dan Bartsch, R. A., 1997, "Selective Liquid Membrane Transport of Lead(II) by an Acyclic Polyether Dicarboxylic Acid Ionophore", *Journal of Analytical Chemistry vol. 69 No. 15*, 3002-3007.
- Howard, P.H., and Meyland, W.M., 1997, *Physical Properties of Organic Chemical*, Lewis Publisher, Boca Raton, New York.
- Joedodibroto, R., Susanti W., dan Purbo-Hadiwijodjo, S. W., 1988, *Kimia Organik*, Jilid 2, ITB, Bandung. Terjemahan dari *Organics Chemistry*, Stanley, H. P., Hendrickson B. J., Cram D. J., and Hamond G. S., 1980, McGraw-Hill Inc., London.
- Klopffer, W., 1984, *An Introduction to Polymer Spectroscopy*, Springer Verlag, Tokyo.

- Mahawati, D., 2005, *Kopolimerisasi Kationik Eugenol dan Asam Eugenoksi Asetat dengan Katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$* , Skripsi S1, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- Maryadi, A., 2005, *Ekstraksi Logam Cu(II) dengan Ligan Ko-poli(eugenol-asam eugenoksi asetat) Menggunakan Metode Transport Membran Cair*, Skripsi S1, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- Muslimin, 2005, *Sintesis Polianetol Sulfonat dan Ko-poli(anetol-DVB) Sulfonat sebagai resin penukar kation Ca^{2+}* , Skripsi S1, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- Odian, G., 1991, *Principles of Polymerization*, John Willey and Sons Inc., New York.
- Paquette, L. A., 1995, *Encyclopedia of Reagent Organics Synthesis Vol.1*, John Willey and Sons Inc., Chichester.
- Peasock, 1976, *Modern Methods of Chemical Analysis*, John Willey and Sons Inc., New York.
- Perry, D. L. and Phillips, S. L., 1995, *Textbook of Inorganica Compound*, CRC Press, New York.
- Pidiyanti, M., 2005, *Ekstraksi Logam Cd(II) dengan Ligan Ko-poli(eugenol-asam eugenoksi asetat) Menggunakan Metode Transport Membran Cair*, Skripsi S1, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- Pudjaatmaka, A. H., 1992, *Kimia Organik Jilid I*, Edisi ke-3, Jakarta, Erlangga. Alih Bahasa : *Organic Chemistry*, Ralph J. Fessenden and Joan J. Fessenden, 1982, Wadsworth Inc., Belmont, California
- Rastuti, U., 1998, *Pengaruh Media pada Polieugenol dengan Katalis H_2SO_4 pekat dan Sintesis Polielektrolit*, Skripsi S1, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Rempp, P., and Merrill, E. W., 1991, *Polymer Synthesis*, Huthing and Weft, Germany.

- Rudin, A., 1999, *The Element of Polymer Science and Engineering*, Academic Press, New York.
- Sastrohamidjojo, H., 1981, *A Study of Some Indonesian Essential Oils*, Gadjah Mada University, Yogyakarta.
- Sastrohamidjojo, H., 2004, *Kimia Minyak Atsiri*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Sime, R. J., 1990, *Physical Chemistry ; Method, Techniques and Experiments*, Sounders College Publishing, Philadelphia.
- Skoog, D. A., and West, D. H., 1996, *Fundamental of Analytical Chemistry*, 7th Edition, Sounders College Publishing, Philadelphia.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., and Nilmar, T. A., 1998, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, Harcowt Brace and Company, Florida.
- Sriyanto, 2002, *Studi Ekstraksi Fe(III) dengan Ligan Baru Asam Poli(Eugenoksi Asetat)dan Pengujian Kinerjanya untuk Pemisahan Besi dari Konsentrat Tembaga*, Tesis, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Solomon, T. W. G., 1994, *Fundamentals of Organic Chemistry*, John Willey and Sons Inc., New York.
- Sopyan, I., 2001, *Kimia Polimer*, Pradnya Paramita, Jakarta. Terjemahan dari *Polymer Chemistry; An Introduction*, Stevens, M.P., 1989, Oxford University Press Inc., London.
- Sudjadi, M. S., 1985, *Penentuan Struktur Senyawa Organik*, Ghalia Indonesia, Yogyakarta.
- Susilowati, E., 2001, *DTA: Tinjauan Teori dan Aplikasi*, Laboratorium Pusat UNS, Surakarta.
- Wade, Jr., L.G., 1999, *Organic Chemistry*, Fourth Edition, Prentice Hall International Inc., London.
- Willard, H. H., Merrit, L. L. Jr., Dean, J. A., Settle, F. A. Jr., 1998, *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth Publishing Company, Belmont, California.

<http://www.chemicaland21.com>

<http://www.chem.msu.su>

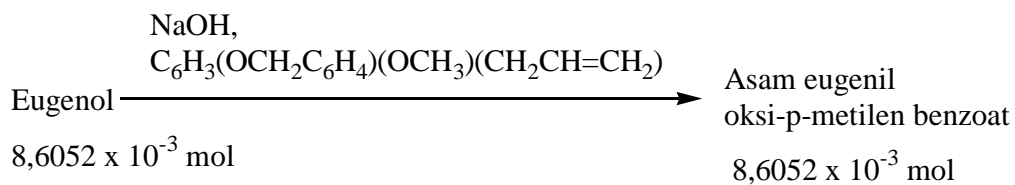
sLampiran 1. Perhitungan Rendemen Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat

Eugenol yang digunakan = 1,64 g

Eugenol sisa = 0,227 g

Eugenol bereaksi = 1,64 g - 0,227 g = 1,413 g

$$\text{Mol eugenol bereaksi} = \frac{1,413 \text{ g}}{164,2028 \text{ g/mol}} = 8,6052 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



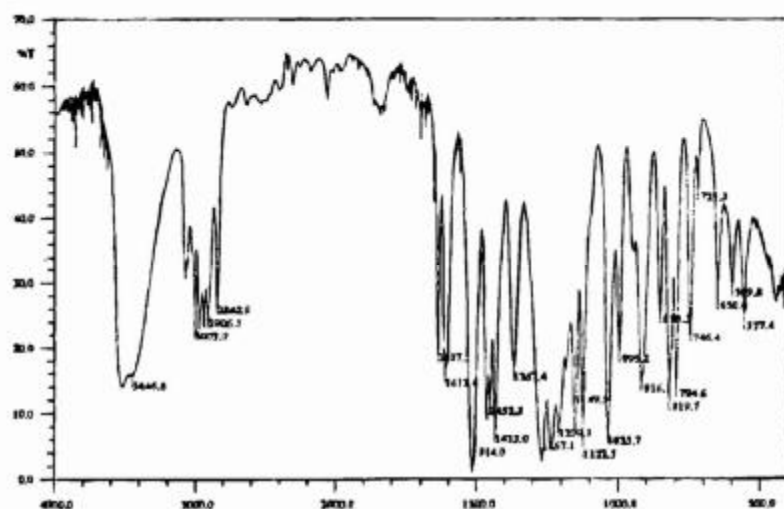
$$\begin{aligned} \text{Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat yang seharusnya terbentuk} &= 8,6052 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 298,342 \text{ g/mol} \\ &= 2,5673 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat yang diperoleh} = 1,379 \text{ g}$$

$$\text{Rendemen} = \frac{1,379 \text{ g}}{2,5673 \text{ g}} \times 100\% = 53,71 \%$$

Lampiran 2. Data Spektra Hasil Spektroskopi Infra Merah Transformasi Fourier (FTIR) dan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (GC-MS)

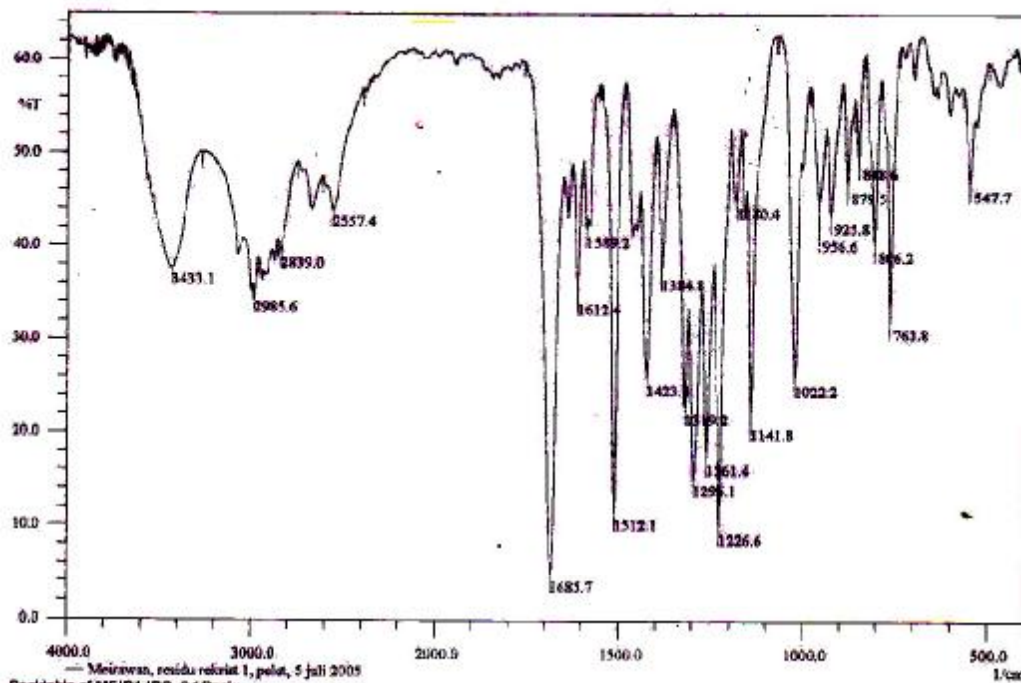
1. Spektra Spektroskopi Infra Merah Transformasi Fourier Eugenol



Peaktable of DES11.IRS, 25 Peaks
Threshold: 80, Noise: 7, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	557.4	24.746
2	599.0	29.858
3	650.0	29.995
4	721.3	41.640
5	746.4	22.934
6	784.8	14.401
7	819.7	15.705
8	850.5	25.844
9	916.1	15.128
10	995.2	19.669
11	1035.7	7.166
12	1122.5	9.008
13	1149.5	7.487
14	1209.3	8.412
15	1267.1	2.664
16	1367.4	16.949
17	1433.0	7.493
18	1452.3	11.748
19	1514.0	1.050
20	1612.4	16.030
21	1637.5	19.929
22	2842.9	27.251
23	2900.5	25.788
24	3003.0	26.264
25	3446.6	15.602

2. Spektra Spektroskopi Infra Merah Transformasi Fourier Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat

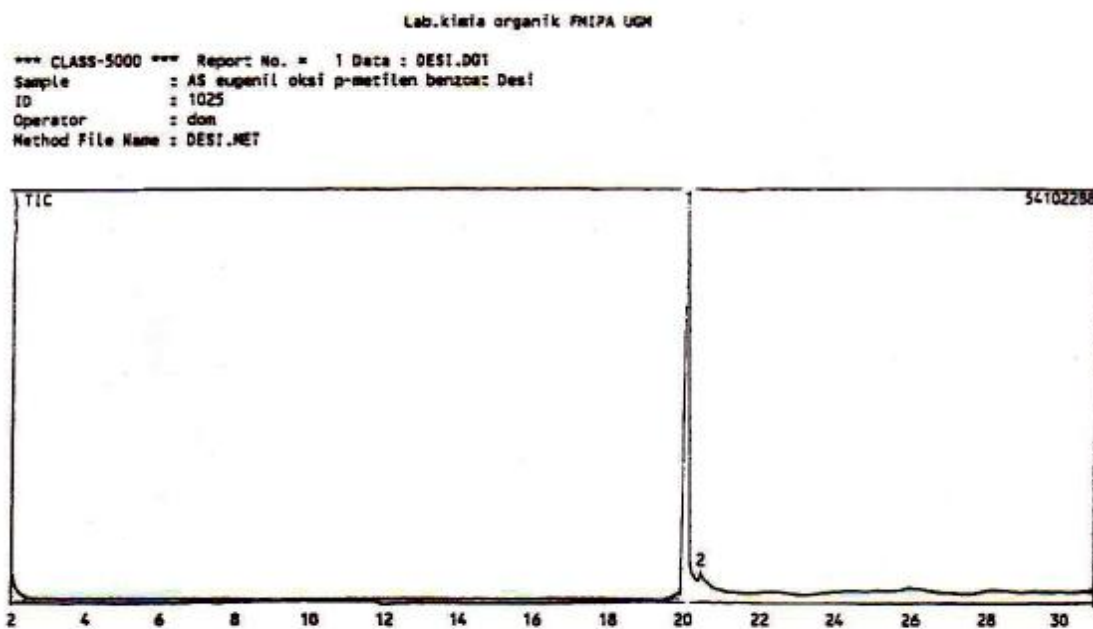


Meirwan, residu rekrist 1, pellet, 5 Juli 2005

Peaktable of MEIR1.IRS, 24 Peaks
Threshold: 80, Noise: 4, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	547.7	46.719
2	763.8	31.861
3	806.2	40.228
4	846.6	49.187
5	879.5	48.540
6	925.8	43.278
7	958.6	44.540
8	1022.2	25.788
9	1141.8	21.152
10	1180.4	44.889
11	1226.6	9.912
12	1281.4	17.331
13	1296.1	15.109
14	1319.2	22.722
15	1394.5	37.211
16	1423.4	25.882
17	1512.1	11.424
18	1589.2	41.724
19	1612.4	34.530
20	1685.7	4.705
21	2957.4	43.902
22	2830.0	39.441
23	2985.5	34.680
24	3433.1	37.655

3. Kromatogram dari Kromatografi Gas Asam eugenil oksip-metilen benzoat



Data : DESI.D01
 Sample : AS eugenil oksip-metilen benzoat Desi
 ID : 1025
 Operator : dom
 Method File Name : DESI.MET

**** Peak Report ****

PKNO	R.Time	I.Time - F.Time	Area	Height	A/N(sec)	MK	%Total	Name
1	20.066	19.875 - 20.333	313585450	52914282	5.926		95.33	
2	20.445	20.333 - 20.592	15369307	2123938	7.236	V	4.67	
Total			328954756				100.00	

4. Spektrum Massa dari Spektroskopi Massa Asam eugenil oksi-p-metilen benzoat

a. Puncak 1

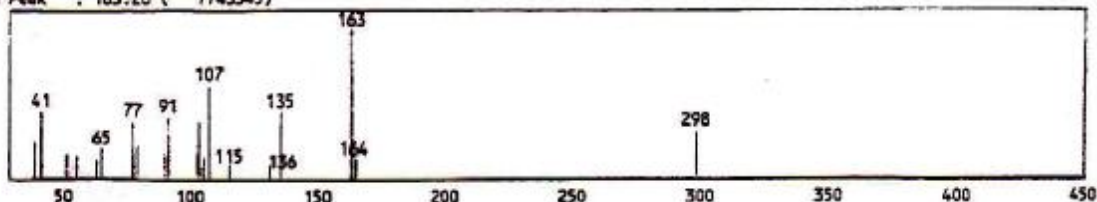
<Unknown Spectrum>

Data : DESI.D01

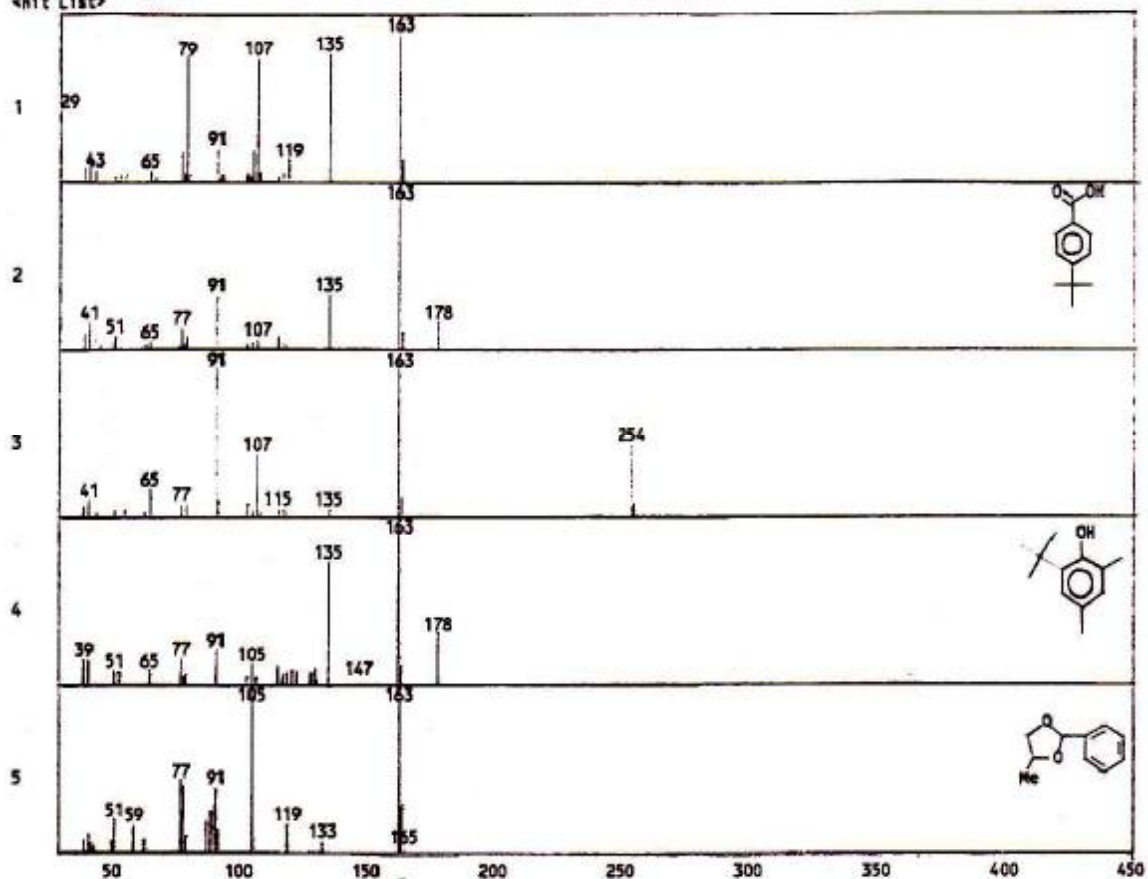
Mass Peak # : 43 Ret. Time : 20.067

Scan # : 2169 B.G. Scan # : 1807

Base Peak : 163.20 (7743345)



<Hit List>

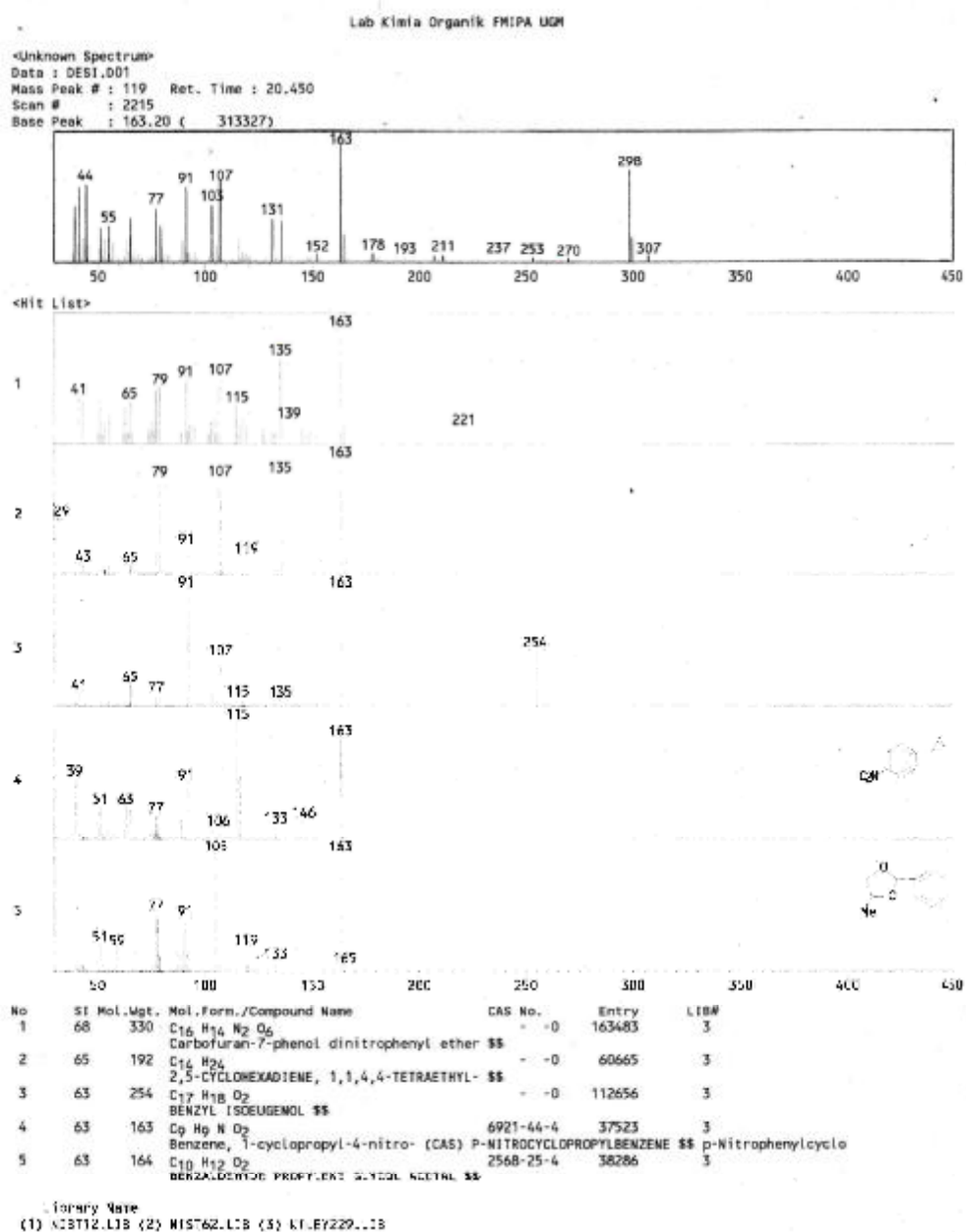


No	SI	Mol. Wgt.	Mol. Form./Compound Name	CAS No.	Entry	LIB#
1	77	192	C ₁₆ H ₂₄ 2,5-CYCLOHEXADIENE, 1,1,4,4-TETRAETHYL- ss	- -0	60665	3
2	74	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzoic acid, p-tert-butyl- ss Benzoic acid, 4-(1,1-dimethylethyl)- ss p-sec-Butylben	98-73-7	17240	2
3	72	254	C ₁₇ H ₁₈ O ₂ BENZYL ISOEUGENOL ss	- -0	112656	3
4	70	178	C ₁₂ H ₁₆ O 6-tert-Butyl-2,4-dimethylphenol ss 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol ss Phenol, 2-(1,1-	1879-09-0	17313	2
5	70	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ BENZALDEHYDE PROPYLENE GLYCOL ACETAL ss	2568-25-4	38286	3

Library Name

(1) NIST12.LIB (2) NIST62.LIB (3) WILEY229.LIB

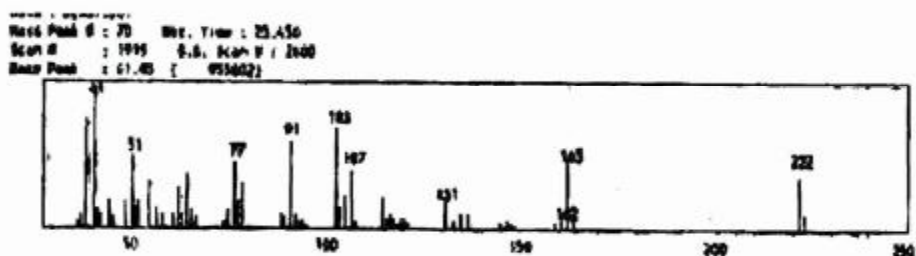
b. Puncak 2



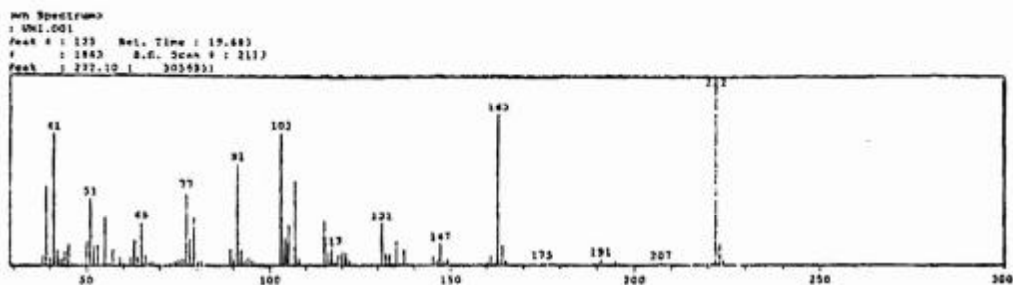
a. Kondisi Alat Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa

Nama Alat	: GC-MS Shimadzu QP-5000
Jenis Pengion	: EI 70 eV
Jenis Kolom	: CBPS, panjang 25 m
Suhu Kolom	: 100 ⁰ C (10 ⁰ C/menit) s.d. 300 ⁰ C
Gas Pembawa	: He
Split	: 14 KPa
Injektor	: Split 0,2 : 55
Suhu Injektor	: 300 ⁰ C
Suhu Detektor	: 300 ⁰ C

b. Spektrum Massa Asam eugenoksi asetat hasil penelitian Sriyanto (2002)



c. Spektrum Massa dari Spektroskopi Massa Asam eugenoksi asetat hasil penelitian Mahawati (2005)

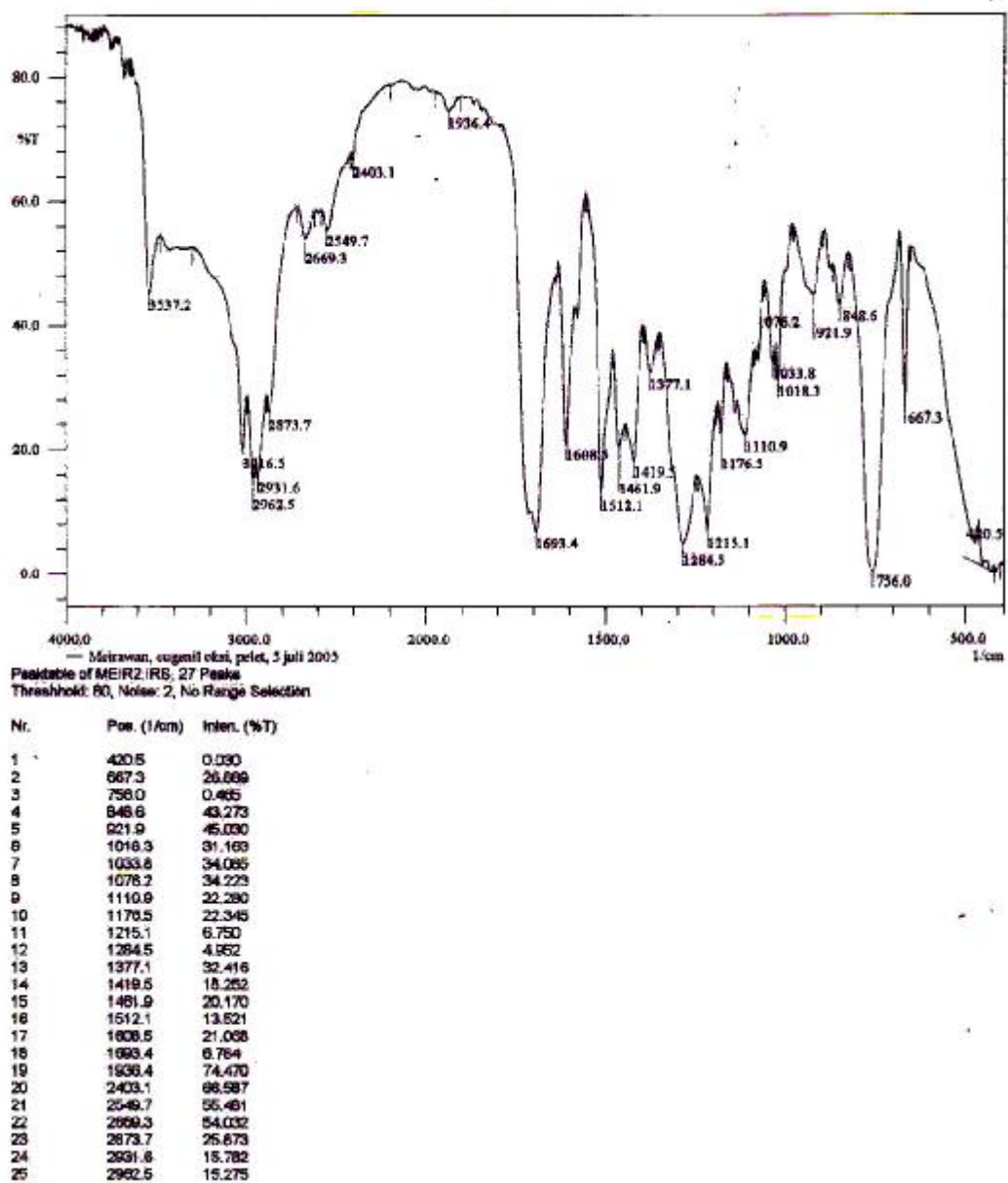


Lampiran 3. Perhitungan % Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

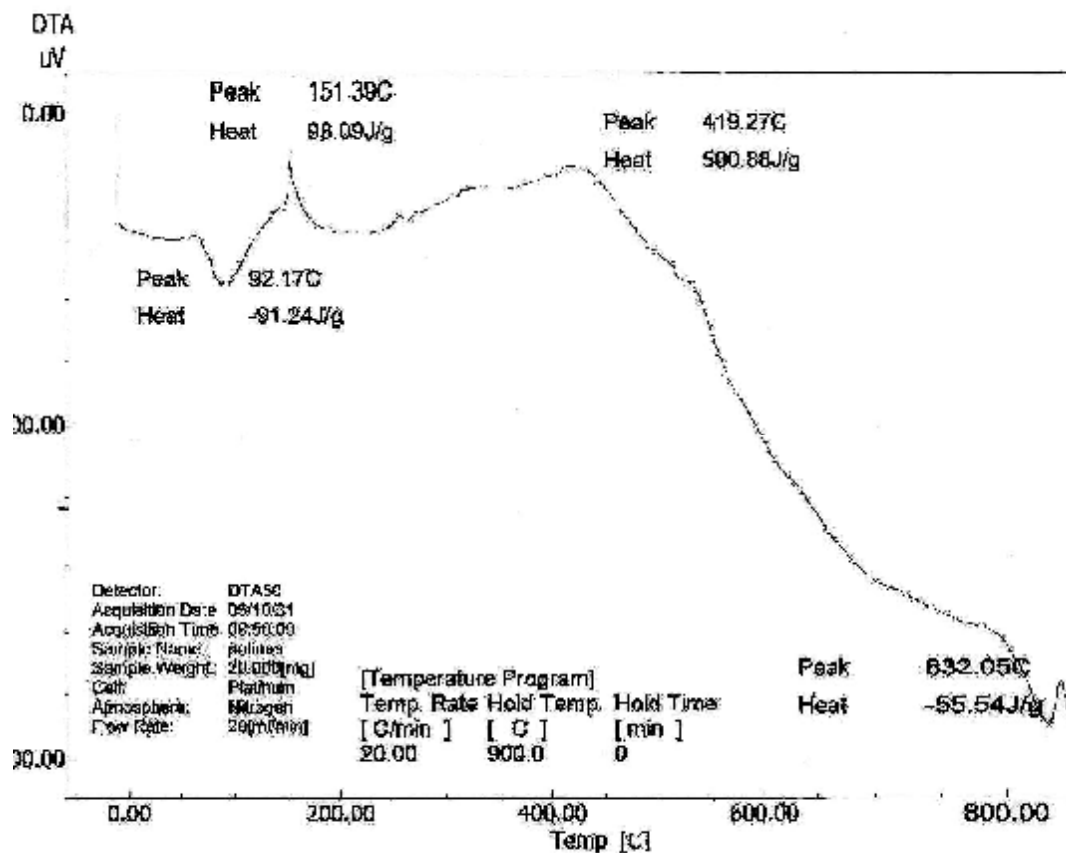
$$\begin{aligned} \text{Rendemen} &= \frac{\text{Polimer yang diperoleh}}{\text{Monomer yang digunakan}} \times 100\% \\ &= \frac{0.145 \text{ g}}{0.599 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 24,21\% \end{aligned}$$

Lampiran 4. Data Hasil Spektroskopi Infra Merah Transformasi Fourier dan Kondisi Alat Analisis Termal Diferensial Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

- a. Spektra Spektroskopi Infra Merah Transformasi Fourier Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)



- b. Kurva hasil Analisis Termal Diferensial dan Kondisi Alat Analisis Termal Diferensial



Nama Alat : Detektor Analisis Termal Diferensial (DTA-50 Shimadzu)

Temperatur Program :

Temperature rate (C/menit)	Temperature hold (C)	Hold time (menit)
20,00	900	0

Cell : Platinum

Atmosphere : Nitrogen

Flow Rate : 20 mL/menit

Lampiran 5. Perhitungan Berat Molekul Relatif Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

a. Data Waktu alir Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

g/mL	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	t _{rata-rata}
kloroform	1,64	1,64	1,63	1,65	1,62	1,636 ± 0,0114
1 x 10 ⁻³	1,76	1,76	1,77	1,77	1,75	1,763 ± 0,0083
5 x 10 ⁻⁴	1,75	1,76	1,75	1,74	1,74	1,753 ± 0,0083
2,5 x 10 ⁻⁴	1,72	1,73	1,74	1,71	1,71	1,730 ± 0,0130
1,25 x 10 ⁻⁴	1,69	1,69	1,70	1,69	1,70	1,693 ± 0,0054
6,25 x 10 ⁻⁵	1,67	1,67	1,68	1,68	1,65	1,673 ± 0,0122

b. Persamaan yang digunakan :

$$h_r = \frac{h}{h_o} = \frac{t}{t_o} \dots\dots\dots(3)$$

$$h_{sp} = \frac{h-h_o}{h_o} = \frac{t-t_o}{t_o} = \eta_r - 1 \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{h_{sp}}{C} = [\eta]_i + k'[\eta]_i^2 C \dots\dots\dots(6)$$

Dimana:

η_r = viskositas relatif

η = viskositas polimer terlarut

η_o = viskositas pelarut murni

t = waktu alir polimer terlarut dari m₁ – m₂

t_o = waktu alir pelarut murni dari m₁ – m₂

η_{sp} = viskositas spesifik

$[\eta]_i$ = viskositas intrinsik

k' = konstanta

Data η_r , η_{sp} dan η_{sp}/C

Konsentrasi (C)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	η_{sp}/C
$6,25 \times 10^{-5}$	1,0162	0,0162	259,6349
$1,25 \times 10^{-4}$	1,0304	0,0304	243,4077
$2,5 \times 10^{-4}$	1,0548	0,0548	219,0669
5×10^{-4}	1,0690	0,0690	137,9310
1×10^{-3}	1,0730	0,0730	73,0223

c. Penentuan Berat Molekul Relatif Asam Poli(eugenil oksip-metilen benzoat)

Dari persamaan 6 diperoleh nilai $[\eta]_i$ sebagai intersep. Sehingga dengan persamaan 7 (persamaan Mark-Houwink) akan diperoleh nilai Berat Molekul relatif (M_i)

$$[\eta]_i = KM_i^a \dots\dots\dots (7)$$

Dimana

$[\eta]_i$ = viskositas intrinsik

M_i = berat molekul relatif Asam Poli(eugenil oksip-metilen benzoat)

K = 11×10^{-3}

a = 0,725

Berdasarkan grafik C vs η_{sp}/C diperoleh data :

$$r = -0,977570205$$

$$\text{Slope} = -205917,6387$$

$$\text{Intercept} = 266,281225$$

Sehingga berat Molekul Polimer tersebut adalah :

$$[\eta]_i = KM_i^a$$

$$\begin{aligned} M &= \sqrt[a]{([\eta]_i / K)} \\ &= \sqrt[0,725]{(266,281225 / 11 \times 10^{-3})} \\ &= 1113844,683 \approx 1113845 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

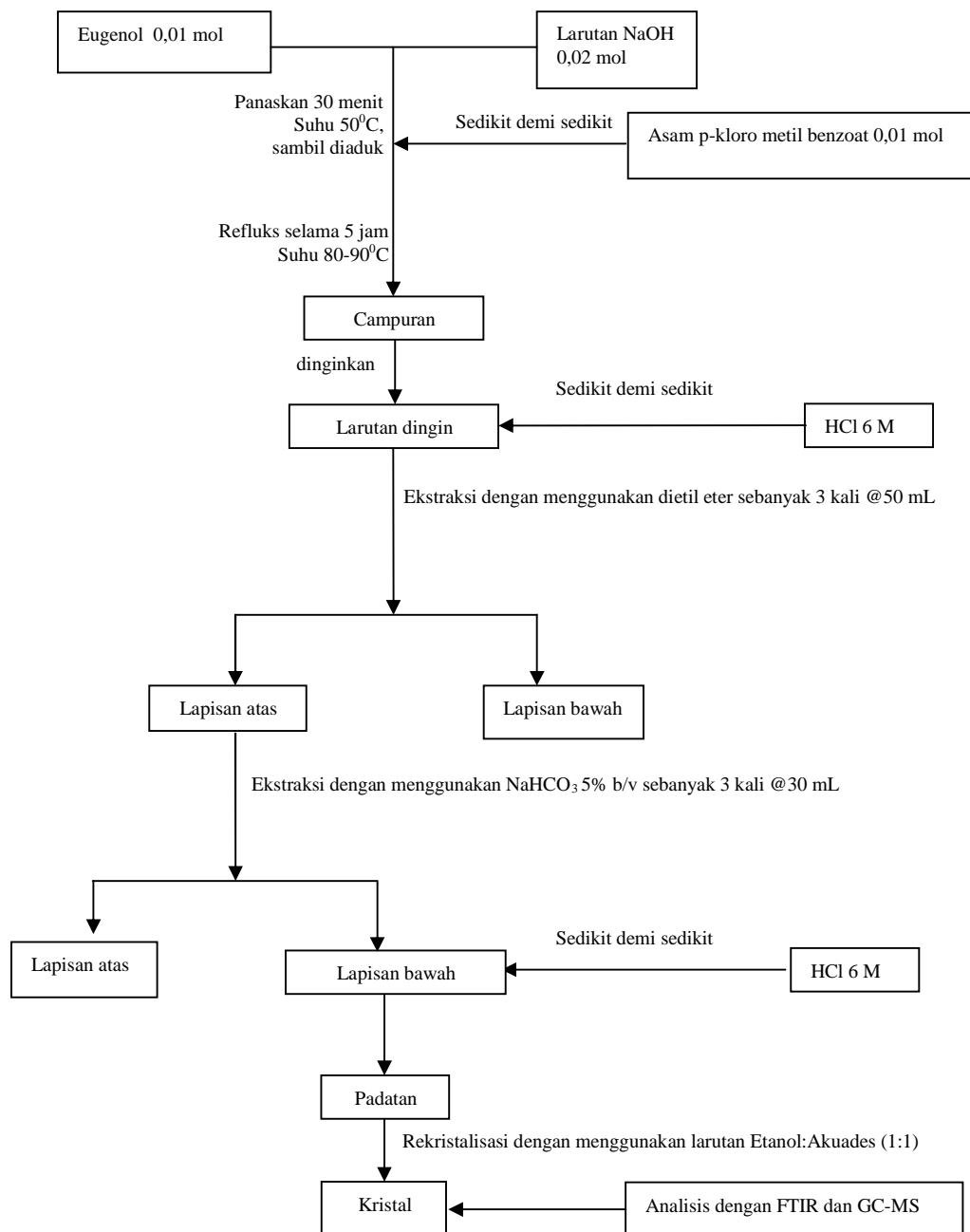
jadi Berat Molekul Relatif Asam Poli(eugenil oksip-metilen benzoat) sebesar 1113845 g/mol

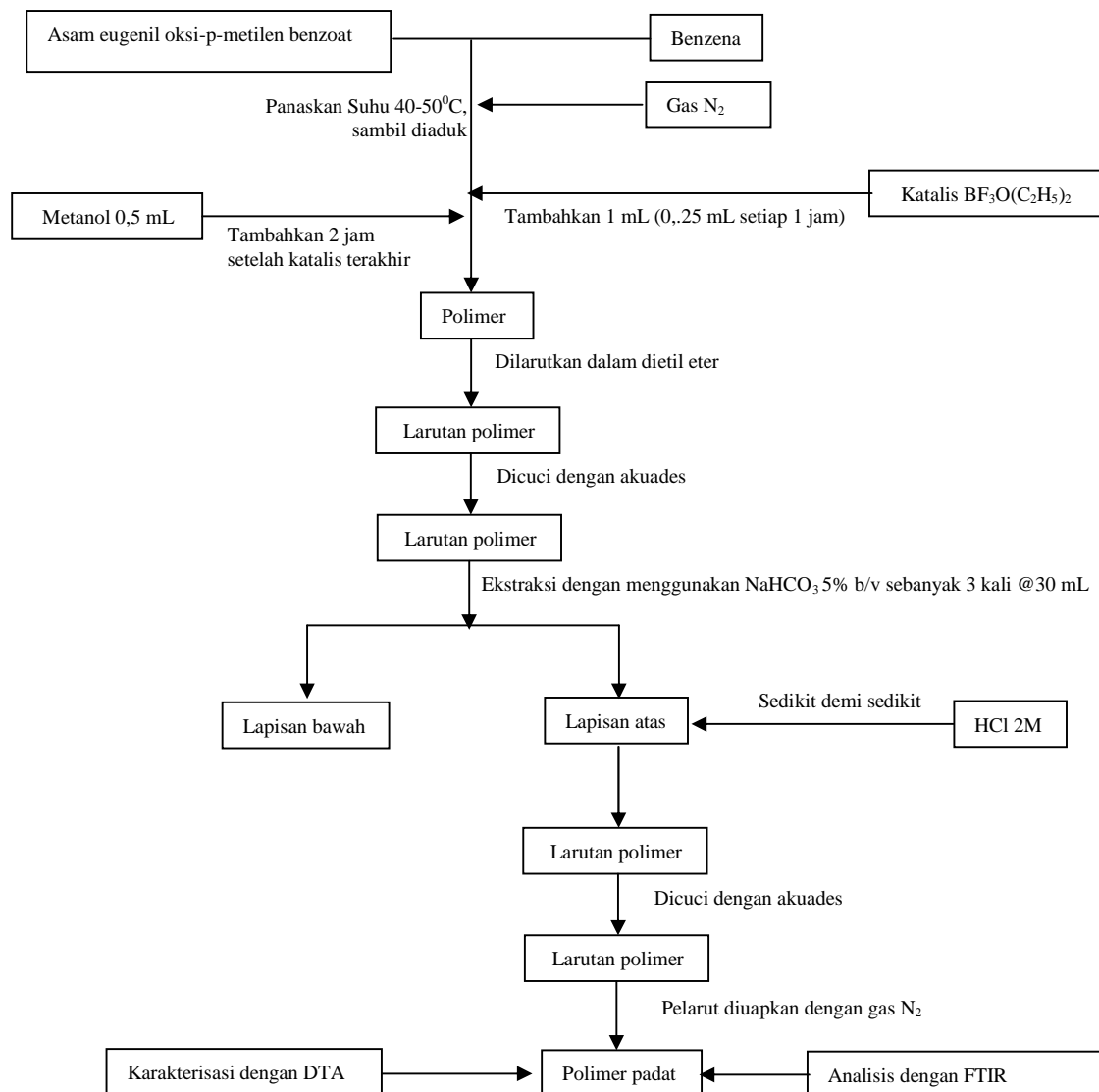
Lampiran 6. Perhitungan Derajat Polimerisasi Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

$$\begin{aligned} \text{Derajat Polimerisasi (DP)} &= \frac{\text{BM}_{\text{Polimer}}}{\text{BM}_{\text{Monomer}}} \\ \text{BM}_{\text{Polimer}} &= 1113845 \text{ g/mol} \\ \text{BM}_{\text{Monomer}} &= 298 \text{ g/mol} \\ \text{Derajat Polimerisasi (DP)} &= \frac{1113845}{298} \\ &= 3737,735 \\ &\approx 3738 \end{aligned}$$

Lampiran 7. Diagram Alir Cara Kerja

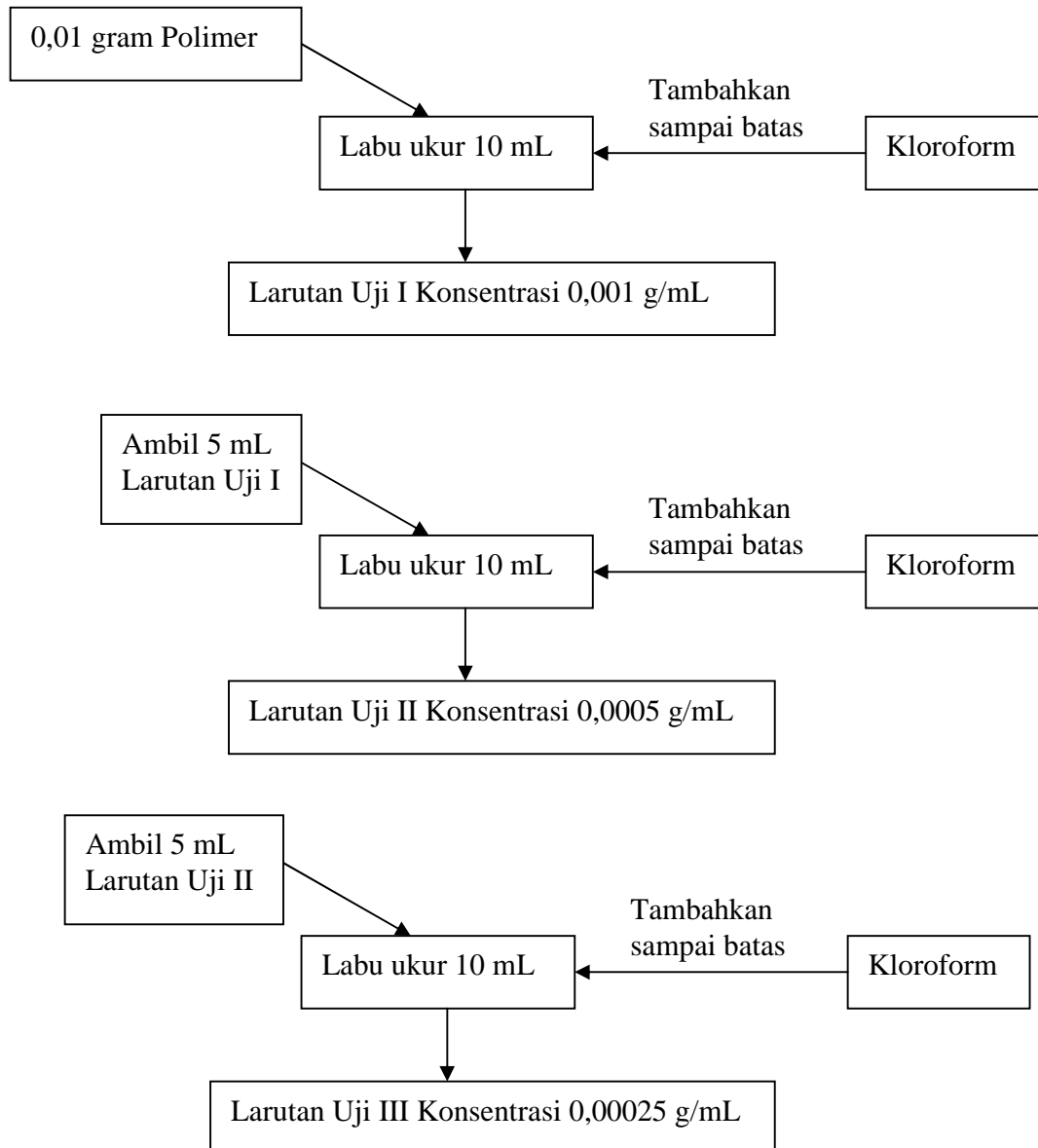
a. Sintesis Asam Eugenil oksi-p-metilen benzoat



b. Polimerisasi Asam Poli(eugenil oksi-p-metilen benzoat)

c. Penentuan massa molekul relatif Asam Poli(eugenil oksip-metilen benzoat) dengan metode viskometri

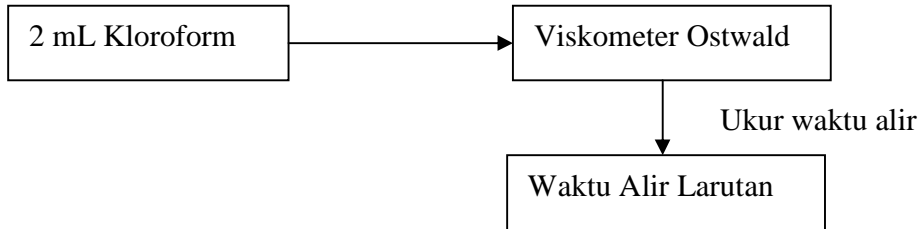
1). Pembuatan Larutan Uji



Pengenceran dilakukan sampai diperoleh konsentrasi 0,000125 dan 0,0000625 g/mL

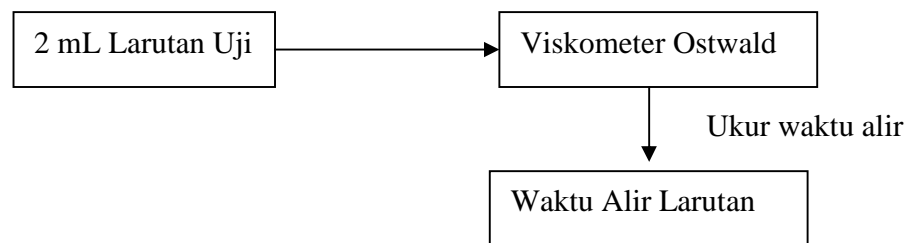
2). Pengukuran Waktu Alir

a). Pengukuran Pelarut Murni



Ulangi 5 kali

b). Pengukuran Larutan Uji



Lakukan pengukuran untuk Larutan Uji 0,001; 0,0005; 0,00025; 0,000125 dan 0,0000625 g/mL