

POLIMERISASI EUGENOL DENGAN KATALIS ASAM SULFAT PEKAT

Ngadiwiyana

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro

ABSTRAK

Telah dilakukan polimerisasi kationik terhadap eugenol dengan menggunakan katalis asam sulfat pekat tanpa menggunakan media pelarut. Polimerisasi ini dilakukan pada suhu kamar, diperoleh hasil berbentuk padatan yang berwarna keungu-unguan dengan titik lebur 86°C . Polimer yang terbentuk tidak larut dalam air tetapi larut dalam aseton, etanol dan benzena. Identifikasi hasil dilakukan dengan spektrofotometri Infra Merah (FTIR) dan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$. Berat molekul poli(eugenol) ditentukan dengan metode viskometri, diperoleh harga $M_v = 7800,75$ atau $DP = 48$

Kata kunci: eugenol, polimerisasi, viskometri

PENDAHULUAN

Dewasa ini polimer sintetik memegang peranan yang sangat penting terutama dalam bidang industri. Para ahli kimia telah berhasil menggali ilmu pengetahuan yang dapat digunakan untuk membuat polimer yang sesuai dengan berbagai tujuan tertentu, dan pengetahuan tersebut menyebabkan industri polimer mengalami perkembangan yang sangat pesat dalam empat puluh tahun terakhir ini. Salah satu polimer yang berhasil disintesis pada tahun 1930 adalah poli(feniletana) atau polisterina (Cowd, 1991).

Sampai saat ini minyak cengkeh masih menempati urutan pertama dalam jumlah volume ekspor minyak atsiri Indonesia. Ekspor tersebut masih dalam bentuk minyak cengkeh yang belum diolah maka harganya relatif rendah, sehingga diperlukan alternatif lain agar minyak cengkeh mempunyai nilai ekonomi yang lebih tinggi (Anwar, 1994).

Eugenol mengandung gugus fungsional allil, alkoksi dan hidroksi, yang pada prinsipnya eugenol dapat dipakai untuk pembuatan senyawa lain yang lebih berguna. Mengingat adanya gugus allil (propenil) pada eugenol yang merupakan komponen utama minyak cengkeh, dimungkinkan untuk dilakukan polimerisasi menjadi turunan β -stirena. Hasil polimerisasi eugenol diharapkan dapat memberi nilai tambah pada produk turunan eugenol yang dikarenakan terjadi perubahan pada sifat-sifatnya. Disamping itu penelitian ini dapat

memberi masukan untuk perkembangan industri polimer. Berdasarkan latar belakang masalah di atas, maka penelitian ini bertujuan untuk melakukan polimerisasi eugenol secara kationik dengan menggunakan katalis asam sulfat pekat dan mempelajari struktur polimer yang terbentuk dengan metode spektroskopi.

Dalam polimerisasi kationik, pembawa rantai adalah ion karbonium. Katalis dari polimerisasi ini adalah asam Lewis (penerima pasangan elektron) dan katalis Friedel-Craft, misalnya AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , TiCl_4 , H_2SO_4 dan asam kuat lainnya. Mekanisme polimerisasi kationik meliputi tahap inisiasi, propagasi dan terminasi.

Adisi proton atau pembentukan ion karbonium pada tahap inisiasi mengikuti hukum Markovnikov, yang sangat menentukan reaktifitas dari monomer adalah stabilitas ion karbonium yang terbentuk oleh adisi dari ion inisiator. Stabilitas yang dihasilkan disebabkan oleh resonansi atau efek hiperkonjugasi. Laju adisi untuk alken adalah sebagai berikut:



Biasanya monomer yang dapat membentuk ion karbonium stabil dapat dengan mudah mengalami polimerisasi kationik.

Untuk propagasi, laju reaksinya bergantung dari stabilitas ion baru (yang terbentuk), makin stabil maka laju propagasi semakin besar. Untuk terminasi, reaksi polimerisasi kationik dari olefin seperti polimerisasi pada stirena oleh asam berlangsung sampai semua monomer

habis. Kemungkinan reaksi terminasi yang terjadi makin besar apabila konsentrasi monomernya rendah.

Penentuan berat molekul polimer secara viskometri, dilakukan dengan mengukur koefisien viskositas yang dapat ditentukan dengan penentuan laju alir larutan dalam kapiler, yaitu dengan mengukur laju alir dari pelarut dan beberapa sampel konsentrasi polimer dalam pelarut pada suhu penangas air yang konstan.

Persamaan Poisseuille digunakan untuk mengukur viskositas dari waktu alir dalam kapiler, yaitu

$$\eta = B \rho t$$

di mana B adalah konstanta viskometer, diukur dengan kalibrasi menggunakan air. ρ adalah kerapatan (berat jenis) larutan, dengan asumsi sama untuk tiap larutan karena kerapatan semua larutan hampir sama dengan air dan efek dari variasi kerapatan tersebut hanya beberapa %.

Dari persamaan Poisseuille didapatkan:

untuk pelarut murni:

$$\eta_o = B_o \rho_o t_o$$

untuk viskositas relatif:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{B \rho t}{B_o \rho_o t_o} = \frac{t}{t_o}$$

untuk viskositas spesifik:

$$\begin{aligned} \eta_{sp} &= \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{\eta}{\eta_o} - 1 \\ &= \eta_r - 1 \end{aligned}$$

Untuk menentukan viskositas intrinsik ($[\eta]$) menggunakan persamaan Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + kH[\eta]^2 C$$

yaitu dengan membuat grafik $\frac{\eta_{sp}}{C}$ vs C, akan didapatkan $[\eta]$ sebagai intersep.

Berat polimer ditentukan dengan persamaan Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K M^a$$

M = massa molekul nisbi

harga K dan a adalah tetapan yang spesifik untuk polimer, pelarut dan temperatur.

METODOLOGI PENELITIAN

Berdasarkan tujuan yang ingin dicapai, maka penelitian ini terdiri dari beberapa tahap yaitu:

Polimerisasi eugenol

Sebanyak 10 g eugenol dimasukkan ke dalam gelas piala, kemudian ditambah asam sulfat pekat (H_2SO_4 98%) bertetes-tetes sampai terbentuk gel. Reaksi ini sangat eksotermis dan mengeluarkan bau yang sangat menyengat sehingga harus dilakukan dalam lemari asam. Padatan dicuci dengan air kemudian disaring dengan penyaring Buchner. Residu yang didapatkan dicuci dengan air sampai netral, kemudian dikeringkan dan ditimbang. Analisis hasil dilakukan dengan kromatografi lapis tipis (KLT), penentuan titik lebur, spektrofotometri infra merah dan 1H resonansi magnetik inti.

Penentuan berat molekul polimer dengan metode viskometri

Sebanyak 0,2 g poli(eugenol) dilarutkan dalam etanol hingga konsentrasinya 0,02 g/mL. kemudian dibuat variasi konsentrasi polimer melalui pengenceran dengan etanol: 0,01500 g/mL; 0,01000 g/mL; 0,00500 g/mL; 0,00250 g/mL; dan 0,00125 g/mL. Dilakukan pengukuran waktu alir pelarut murni yaitu etanol dan masing-masing konsentrasi larutan polimer dengan menggunakan viskometer Ubbelohde, sehingga diperoleh t_0 , t_1 , t_2 , t_3 , t_4 , t_5 dan t_6 . Dengan persamaan Poisseuille diperoleh η_{sp}/C lawan C. Dari kurva diekstrapolasi ke konsentrasi (C) sama dengan nol diperoleh $[\eta]$. Dengan persamaan Mark-Houwink dihitung berat molekul dari polimer dengan menggunakan harga K dan a yang sesuai.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Polimerisasi Eugenol

Polimerisasi eugenol dikerjakan dengan menggunakan katalis asam sulfat pekat, di mana dari hasil pengamatan polimerisasi 10 g eugenol dengan katalis asam sulfat pekat diperoleh hasil 7,32 gram (73,20 %). Polimer hasil merupakan padatan yang berwarna merah keunguan dengan titik lebur 86°C, tidak larut dalam air tetapi larut dalam aseton, etanol, kloroform dan benzena.

Dari analisis hasil dengan spektroskopi infra merah didapatkan keterangan bahwa hasil reaksi polimerisasi eugenol mempunyai gugus-gugus sebagai berikut: adanya pita serapan antara 3000-2926 cm⁻¹ menunjukkan pita serapan C sp²-H dari cincin aromatis, hal ini diperkuat dengan adanya pita serapan pada 1497 cm⁻¹ serta pita tajam pada daerah 1600 cm⁻¹ merupakan karakteristik jenis vibrasi rentangan C=C aromatis. Pita serapan pada daerah 2278 cm⁻¹ dan diperkuat pita serapan pada 1450 cm⁻¹ merupakan karakteristik rentangan C-H dari gugus metil.

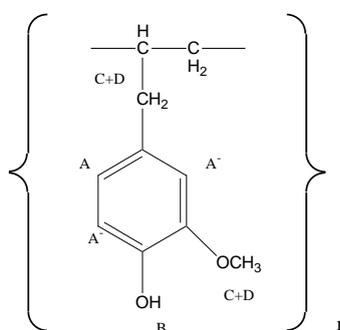
Bila dibandingkan dengan spektrum infra merah dari eugenol terdapat perbedaan dalam hal munculnya pita serapan pada 1620-1630 cm⁻¹ dan pita serapan pada 900 cm⁻¹ yang tidak terdapat pada spektrum infra merah dari hasil reaksi. Pita serapan pada daerah 1620-1630 cm⁻¹ merupakan rentangan dari ikatan C=C allil. Hal ini diperkuat dengan pita serapan pada 900 cm⁻¹ yang merupakan pita serapan dari C=CH₂. Tidak adanya pita serapan pada daerah 1620-1630 cm⁻¹ dan 900 cm⁻¹ pada spektrum infra merah hasil reaksi menunjukkan bahwa hasil reaksi tidak lagi mempunyai ikatan rangkap gugus allil yang berarti telah terjadi reaksi terhadap gugus allil yang terdapat dalam eugenol.

Analisis hasil reaksi polimerisasi eugenol dengan spektroskopi ¹H RMI didapatkan spektrum sebagai berikut:

Dari spektrum tersebut dapat diperoleh keterangan sebagai berikut:

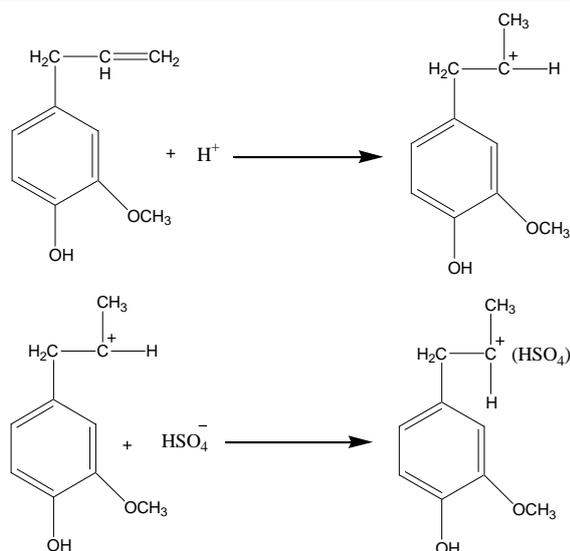
Tabel 1. Keterangan spektrum ¹H RMI poli(eugenol)

Puncak	Daerah Serapan (ppm)	Kenampakan	Keterangan
A (57,9 %)	6,3-7	Multiplet	3 H dari Benzena
B (45,4 %)	5-5,5	Multiplet	1 H dari -OH
C + D (107,0 %)	3,6-4 2,2-3	Multiplet	6 H dari OCH ₃ , -CH ₂ - dan -H ₂ C-
E (51,4 %)	1	Multiplet	3 H dari campuran CH ₂ dan CH ₃



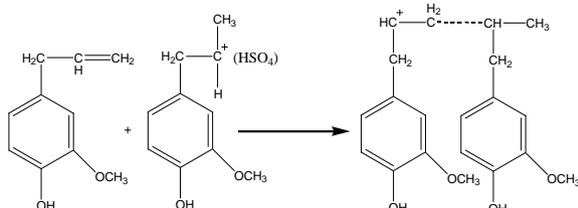
Dari hasil kromatografi lapis tipis yang menunjukkan bahwa senyawa hasil reaksi kurang polar dibandingkan dengan eugenol, hasil spektrofotometri infra merah yang menunjukkan adanya perubahan terhadap gugus allil dari eugenol dan hasil spektrum ¹H RMI yang menunjukkan atom-atom H senyawa hasil reaksi serta dari kenampakan fisik hasil reaksi disimpulkan bahwa telah terjadi reaksi polimerisasi terhadap eugenol menjadi poli(eugenol).

Polimerisasi eugenol termasuk polimerisasi kationik karena terdapat spesies terpropagasi yaitu ion karbonium serta mengalami tiga langkah reaksi yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi. Apabila asam sulfat pekat ditambahkan ke dalam eugenol maka akan menimbulkan reaksi inisiasi untuk membentuk ion karbonium (kation baru) dengan cara adisi elektrofilik. Reaksi ini diawali dengan pemindahan (transfer) elektron di mana monomernya sebagai donor elektron. Reaksinya adalah sebagai berikut:



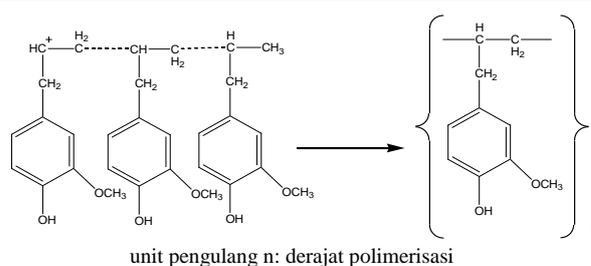
Reaksi ini jelas terlihat dengan terjadinya perubahan warna larutan menjadi merah keunguan. Reaksi adisi pada tahap inisiasi ini mengikuti hukum Markovnikov, di mana stabilitas ion karbonium menentukan reaktifitas untuk dapat terjadinya penggabungan dengan monomer berikutnya. Dalam hal ini stabilitas ion karbonium disebabkan oleh efek hiperkonjugasi.

Pada tahap propagasi melibatkan pembentukan ikatan kovalen antara rantai kation dengan monomer. Reaksinya adalah sebagai berikut:



Kecepatan reaksi propagasi tergantung dari stabilitas ion yang terbentuk, makin stabil maka kecepatan propagasi akan makin besar.

Untuk terminasi, reaksi polimerisasi kationik dari eugenol dengan katalis asam sulfat pekat akan berlangsung sampai semua monomer habis. Pada tahap ini terjadi reaksi penggabungan antara rantai terpropagasi (rantai ion karbonium) dengan monomer. Reaksi yang terjadi adalah:



Hasil Penentuan Berat Molekul Poli(eugenol)

Dalam penentuan berat molekul poli(eugenol) digunakan metode viskometri dan didapatkan hasil yang disajikan dalam tabel berikut:

Tabel 2. Data pengukuran berat molekul poli(eugenol)

C (g/mL)	t (detik)	$\eta_r (t/t_0)$	$\eta_{sp} (\eta_r - 1)$	$\frac{\eta_{sp}}{C}$
etanol 100%	583,68			
0,00125	588,42	1,00812	$8,12 \cdot 10^{-3}$	6,4967
0,0025	598,49	1,02538	$2,54 \cdot 10^{-2}$	10,1493
0,005	625,82	1,07219	$7,22 \cdot 10^{-2}$	14,4393
0,01	672,22	1,15169	$1,52 \cdot 10^{-1}$	15,1692
0,015	741,29	1,27002	$2,70 \cdot 10^{-1}$	18,0018
0,02	887,26	1,52010	$5,20 \cdot 10^{-1}$	26,0056

Dengan program regresi linier terhadap grafik

$\frac{\eta_{spesifik}}{C}$ versus C (konsentrasi) didapatkan harga

titik potong (interesep) yang merupakan $[\eta]$ sebesar 7,2978. Karena tidak terdapatnya kepastian harga K dan a untuk poli(eugenol), sehingga didalam penentuan berat molekul poli(eugenol) digunakan harga K dan a dari senyawa polimer yang mirip dengan poli(eugenol), yaitu menurut Brandrup dan Immergut untuk polistirena harga $K = 11 \cdot 10^{-3}$ dan $a = 0,725$ sehingga didapatkan berat molekul poli(eugenol) sebesar 7800,75 dengan derajat pengulang (DP) 48.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut:

1. Eugenol dapat dipolimerisasi secara kationik menggunakan katalis asam sulfat pekat
2. Berat molekul poli(eugenol) dapat ditentukan dengan metode viskometri, dan berat molekul poli(eugenol) sebesar 7800,75 dengan DP 47,6.

DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, C., 1994, The Conversion of Eugenolin to more Valuable Substances, Desertasi, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Cowd, M.A., 1985, Polimer Chemistry, diterjemahkan oleh Harry Firman, 1991.
- Daly, W.H., S. Moulay, 1986, Synthesis of Poly(vinylcatechols), J. Polym. Sci. Polymer Symposium.
- Fessenden, R.J., J.S. Fessenden, 1989, Organic Chemistry, diterjemahkan oleh A. Hadyana Pudjaatmaka, 1991, Kimia Organik, jilid I, Penerbit Airlangga, Jakarta.
- Guenther, E., 1952, The Essential Oil, volume V, D. Van Norstrand Co. Inc., New York.
- Hardjono Sastrohamidjojo, 1985, Spektroskopi, Edisi Pertama, Penerbit Liberty, Yogyakarta.
- Intiningsih, 1995, Polimerisasi Amilisoegenol dengan Katalis Asam Sulfat Pekat, skripsi, FMIPA-UGM, Yogyakarta.
- Ketaren, S., 1985, Pengantar Teknologi Minyak Atsiri, PN Balai Pustaka, Jakarta.
- March, J., 1977, Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structures, Second Edition, Mc. Graw Hill International Book Company, Aucklan.
- Norman, R.O.C., 1978, Principle of Organic Synthesis, 2nd edition, Chapman and Hall, London.
- Rosenthal, L.C., 1990, A Polymer Viscosity Experiment with No Right Answer, J. Chem. Educ.
- Setiadi, T., 1986, Ekspor Minyak Atsiri Indonesia, Proceeding Diskusi Minyak

Atsiri V, Departement Perindustrian Indonesia.

Solomons, T.W.G., 1982, Fundamental of Organic Chemistry, John Willey and Son, New York.

Steven, M.P., 1975, Polymer Chemistry An Introduction, Addison Weshley Publishing Company, Inc., London.

Sudri, N.M., 1989, Studi Polimerisasi Metilisoegenol dengan Katalis Boron Trifluorida Dietil Eter Kompleks, skripsi, FMIPA-UGM, Yogyakarta.

Vogel, A.I., 1956, Text Book of Practical Organic Chemistry, Third edition, The English Language Book Society and Longman, New York.