

## MAKALAH PENDAMPING : PARALEL B



**SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA IV**  
"Peran Riset dan Pembelajaran Kimia dalam Peningkatan Kompetensi  
Profesional"  
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS  
Surakarta, 31 Maret 2012



### PENGARUH DERAJAT SULFONASI TERHADAP DEGRADASI TERMAL POLISTIRENA TERSULFONASI

**Edi Pramono<sup>1\*</sup>, Priyadi<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Kelompok penelitian material organik sub devisi kimia polimer, jurusan kimia, FMIPA, UNS, Surakarta, Indonesia

\*Korespondensi: [edi\\_pramono\\_uns@yahoo.co.id](mailto:edi_pramono_uns@yahoo.co.id)

#### **Abstrak**

Telah dilakukan penelitian degradasi termal polistirena tersulfonasi (PST) dengan berbagai derajat sulfonasi dan kecepatan pemanasan. Polistirena tersulfonasi diperoleh dengan proses sulfonasi terhadap polistirena (PS) menggunakan agen pensulfonasi asetil sulfat. Polimer hasil sulfonasi dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan analisa termal (TG). Analisis TG dilakukan pada variasi kecepatan pemanasan 5 derajat/menit sampai 30 derajat/menit. Data FTIR menunjukkan munculnya puncak baru pada daerah sekitar  $1200\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan daerah vibrasi gugus sulfonat. Data termal menunjukkan adanya penurunan sifat termal dari PST dibandingkan PS. Degradasi PST terjadi melalui dua tahap degradasi yaitu sekitar  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  yang menandakan proses pelepasan molekul air dan degradasi rantai utama pada suhu yang lebih tinggi. Degradasi dengan perbedaan kecepatan pemanasan menghasilkan pergeseran suhu degradasi polimer, dimana pada kecepatan yang lebih rendah polimer mengalami degradasi pada suhu yang lebih tinggi.

**Kata kunci:** degradasi termal, polistirena tersulfonasi, derajat sulfonasi, asetil sulfat

Pencarian material baru polimer elektrolit terus dilakukan untuk

#### **PENDAHULUAN**

Sel bahan (*fuel cells*) bakar sebagai salah satu sumber energi alternatif yang ramah lingkungan saat ini terus dikembangkan. Salah satu jenis sel bahan bakar yang cukup banyak digunakan adalah *polymer electrolyte membrane fuel cells* (PEMFC). Sel bahan bakar jenis ini memiliki efisiensi yang tinggi serta mampu dioperasikan pada suhu  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Membran polimer elektrolit merupakan salah satu komponen utama pada PEMFC. Membran tersebut berfungsi untuk menghantarkan proton (ion  $\text{H}^+$ ) dari anoda ke katoda. Dalam proses pembentukan  $\text{H}^+$  dari  $\text{H}_2$  sistem sel bahan bakar membutuhkan pemanasan terlebih dahulu dan semakin panas suhu sistem maka pemecahan molekul  $\text{H}_2$  akan semakin sempurna. Berdasarkan hal tersebut, maka material penyusun membran ini harus memiliki ketahanan termal yang tinggi yaitu masuk dalam rentang kerja sel bahan bakar [1-3].

mendapatkan polimer yang memiliki kapasitas penukar kation dan stabilitas termal yang tinggi. Beberapa polimer sintetik yang memiliki gugus benzena pada rantai polimernya seperti polistirena (PS) dan polieter sulfon (PES) banyak menjadi pilihan dalam pembuatan polimer elektrolit membran. Polimer tersebut memiliki ketahanan termal dan kimia yang tinggi yaitu berkisar antara  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  sampai dengan  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Walaupun memiliki ketahanan termal yang tinggi, PS dan PES perlu dilakukan modifikasi terlebih dahulu agar bermuatan pada rantainya. Salah satu proses yang sering dilakukan adalah sulfonasi, yaitu penambahan gugus sulfonat ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) pada rantai polimer [4-7].

Adanya gugus sulfonasi akan mempengaruhi sifat termal dari polimer. Penambahan gugus fungsi seperti sulfonat dapat menurunkan sifat kristalinitas yang

dapat mempengaruhi sifat termalnya. Martin dkk (2003), menyebutkan bahwa proses sulfonasi dapat menurunkan sifat termal dari polistirena tersulfonasi (PST). Demikian pula pada hasil penelitian Pramono dkk (2007), bahwa sulfonasi pada polisulfon menghasilkan polisulfon tersulfonasi yang memiliki stabilitas termal yang lebih rendah [7,8]. Pada penelitian tersebut proses degradasi tidak dilakukan dengan memvariasikan kecepatan pemanasan, dan belum ada publikasi lain mengenai pengaruh derajat sulfonasi dan variasi kecepatan pemanasan terhadap proses degradasi polistirena tersulfonasi.

Pada artikel ini kami mengulas tentang proses sulfonasi terhadap polistirena dengan variasi volume agen pensulfonasi, serta pengaruh proses sulfonasi tersebut terhadap proses degradasi termal dengan variasi kecepatan pemanasan yang dilakukan dengan analisa thermogravimetric Analysis (TGA).

## METODOLOGI

### Bahan

Polistirena Mw 350000 (Aldrich), dan semua zat berikut diperoleh dari Merck, NaOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96%, Natrium asetat, diklorometana, 2-propanol, NaCl.

### Sulfonasi polistirena

Sulfonasi polistirena dilakukan sesuai prosedur yang telah dipublikasi sebelumnya (Martins *et al.*, 2003). Sebanyak 395,7 ml 1,2-diklorometana dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 100 ml yang sudah direndam es batu lalu ditambahkan acetic anhidrida sebanyak 76,3 ml dan diaduk. Campuran tersebut didinginkan sampai suhu di bawah 10°C kemudian ditambahkan asam sulfat 96% sebanyak 28 ml dan diaduk sehingga diperoleh 500 ml larutan acetyl sulfat 1M.

Sebanyak 20 ml 1,2-diklorometana dimasukkan dalam labu leher dua lalu ditambahkan polistirena sebanyak 8 gram lalu distirer sampai semua polistirena larut dan jenuh. Larutan kemudian ditambahkan acetyl sulfat (10; 20; 30; 40; 50 ml) dan direfluks pada suhu 50°C selama 1 jam serta diterminasi dengan 2-propanol sebanyak 10 ml. Larutan polistirena tersulfonasi tersebut dimasukkan ke dalam corong pisah. Polistirena tersulfonasi (PST) yang dihasilkan diisolasi dengan meneteskan secara perlahan larutan kedalam air mendidih sehingga diperoleh padatan polistirena tersulfonasi basah dan

dioven pada suhu 60°C selama satu malam untuk mendapatkan polistirena tersulfonasi kering. Polistirena tersulfonasi dikarakterisasi dengan spektroskopi inframerah, derajat sulfonasi dan stabilitas termal.

Derajat sulfonasi (DS) ditentukan berdasarkan publikasi sebelumnya [9]. Polistirena tersulfonasi dimasukkan dalam gelas beker lalu ditambahkan HCl 0,1 sebanyak 50 ml, ditutup dengan aluminium foil dan dioven pada suhu 50-60°C selama satu jam. Campuran disaring dan diambil padatannya. Padatan tersebut selanjutnya di rendam dengan NaCl 1M sebanyak 100 ml dan distirer selama 12 jam kemudian disaring. Filtrate yang diperoleh diambil 25 ml dan ditambahkan 3 tetes indikator fenofalein (PP) kemudian dititrasi dengan NaOH 0,05M sampai diperoleh titik akhir titrasi. DS ditentukan dengan persamaan,

$$DS = \frac{V_{NaOH} \times [NaOH] \times Mr \text{ monomer PST}}{\text{Berat sampel}} \times 100\%$$

### Degradasi Termal

Degradasi termal terhadap PST dilakukan dengan alat LINESIS STA 1600. Sampel PST pada berbagai derajat sulfonasi dipanaskan dengan kecepatan pemanasan 20 derajat/menit, dan pada PST 30 ml dipanaskan dengan variasi kecepatan pemanasan 5 derajat/menit sampai dengan 30 derajat/menit pada atmosfer udara dan *reference* alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Polistirena Tersulfonasi (PST)

Sifat mikroskopi dari PS dan PST dianalisis dengan FTIR dengan rentang bilangan gelombang 400 – 4000 cm<sup>-1</sup> yang ditunjukkan pada Gambar 1. Gambar spektrum FTIR PS dan PST relatif sama, namun memiliki perbedaan pada daerah vibrasi gugus sulfonat. Masuknya gugus sulfonat ditandai dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang 1200 – 1300 cm<sup>-1</sup>. Hal ini sesuai dengan hasil publikasi Martin dkk [7].

### Derajat Sulfonasi (DS)

Derajat sulfonasi PST ditentukan dengan metode titrasi asam basa. Data DS ditunjukkan pada Tabel 1. Data menunjukkan semakin banyak asetil sulfat yang ditambahkan pada larutan PS menghasilkan PST dengan derajat sulfonasi yang semakin tinggi, namun

peningkatan tersebut tidak linier. Besarnya berat molekul PS yang digunakan, menunjukkan molekul PS yang bereaksi dengan asetil sulfat cukup besar dan dimungkinkan tidak berbentuk lurus dalam larutannya. Hal ini mengakibatkan masuknya gugus sulfonat terjadi secara acak dan susah bereaksi dengan gugus seluruh benzena yang tersedia. Pada penambahan 50 ml asetil sulfat menghasilkan polimer yang larut dalam air, oleh karena itu data DS tidak termasuk.

#### *Sifat Termal*

Karakterisasi sifat termal polimer PS dan PST dilakukan dengan TGA dengan kecepatan pemanasan konstan 30 derajat/menit, serta variasi kecepatan pemanasan pada PST 30. Termogram PS dan PST ditunjukkan pada Gambar 2, 3 dan 4. Gambar 2 menunjukkan karakteristik degradasi PS dan PST pada berbagai derajat sulfonasi dengan kecepatan pemanasan 30 derajat/menit. Data termal menunjukkan adanya perbedaan pola degradasi antara PS dan PST. Polistirena terdegradasi pada suhu sekitar 360 °C. Degradasi yang terjadi pada PS terjadi melalui satu tahap atau degradasi tersebut langsung terjadi melalui pemutusan pada rantai utama polimer menghasilkan molekul yang lebih kecil. Masuknya gugus sulfonat pada polistirena merubah pola degradasi polimer, dimana polimer mengalami degradasi dalam dua tahap, yaitu pada suhu sekitar 100 °C dan 300 °C. Degradasi pada sekitar 100 °C menunjukkan pelepasan molekul air (H<sub>2</sub>O). Adanya gugus samping dalam PST mengakibatkan polimer lebih bersifat hidrofil. Sifat ini memungkinkan berinteraksinya polimer melalui gugus sulfonat dengan molekul air.

Degradasi pada suhu 300 °C merupakan proses pemutusan rantai utama polimer menghasilkan molekul yang lebih kecil. Degradasi ini menunjukkan adanya penurunan ketahanan termal PST dibandingkan PS. Dalam publikasinya, Martin dkk (2003) menuliskan bahwa proses sulfonasi menghasilkan polistirena tersulfonasi yang memiliki kristalinitas lebih rendah dibandingkan polistirena [8]. Masuknya gugus sulfonat yang cukup besar mempengaruhi penataan ruang molekul stirena dari yang rapi menjadi kurang rapi. Gugus sulfonat bersifat hidrofil sementara PS bersifat hidrofob sehingga interaksi inter maupun intramolekuler berkurang. Berkurangnya interaksi tersebut

mengakibatkan energi yang dibutuhkan untuk mendegradasi polimer.

Degradasi PST 30 pada berbagai kecepatan pemanasan ditunjukkan pada Gambar 3. Data menunjukkan proses pemanasan dengan berbagai kecepatan pemanasan mempengaruhi proses degradasi PST. Degradasi PST dengan pemanasan pada kecepatan tinggi cenderung terjadi pada suhu yang lebih rendah dibandingkan pemanasan dengan kecepatan rendah. Pemanasan dengan kecepatan rendah memungkinkan rantai polimer mengalami proses relaksasi, dimana molekul mengembang dalam pemanasan dan dapat kembali ke kondisi awalnya. Proses relaksasi ini mengakibatkan degradasi PST membutuhkan energi yang lebih tinggi.

Kecepatan pemanasan yang berbeda-beda juga mengakibatkan perbedaan kecepatan degradasi atau peluruhan massa dari polimer. Pemanasan dengan kecepatan tinggi menghasilkan kecepatan degradasi yang tinggi dan sebaliknya untuk kecepatan pemanasan rendah. Data kecepatan degradasi (DTG) polimer ditunjukkan pada Gambar 4.

## KESIMPULAN

Proses sulfonasi pada polistirena menghasilkan polistirena tersulfonasi yang ditunjukkan dengan munculnya puncak baru pada daerah 1200 – 1300 cm<sup>-1</sup> dalam spektrum FTIR. Besarnya penambahan asetil sulfat berpengaruh pada nilai DS PST, dimana makin besar jumlah asetil sulfat yang ditambahkan makin meningkatkan nilai DS PST. Masuknya gugus sulfonat dan makin besar DS polimer menurunkan stabilitas termalnya, dimana semakin besar DS degradasi termal polimer bergeser ke arah suhu yang lebih rendah.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Hirschenhofer, J.H., D.B. Stauffer, R.R. Engleman, and M.G. Klett, *Fuel cell handbook*. 5th ed. 2000, Morgantown: U.S. Departement of Energy.
- [2]Li, Q.R., He, Q. O. s.l. (2004), *Chem Mater*, Vol. 15, pp. 4896-4915
- [3]Byunchan Bae, H. Y. H. D. K. s.l. (2005). *J. Memb. Sci.*, , Vols. 276 (1-2), pp. 51-58.
- [4]Smitha, B., S. Sridhar, and A.A. Khan,(2003), *J. Membr. Sci.*, **225**, 63–76.

[5]Lufrano, F., G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua,(2000), , *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1250–1257.

[6]Lufrano, F., I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, and E. Passalacqua,(2001), *Solid State Ionics*, **145**, 47-51.

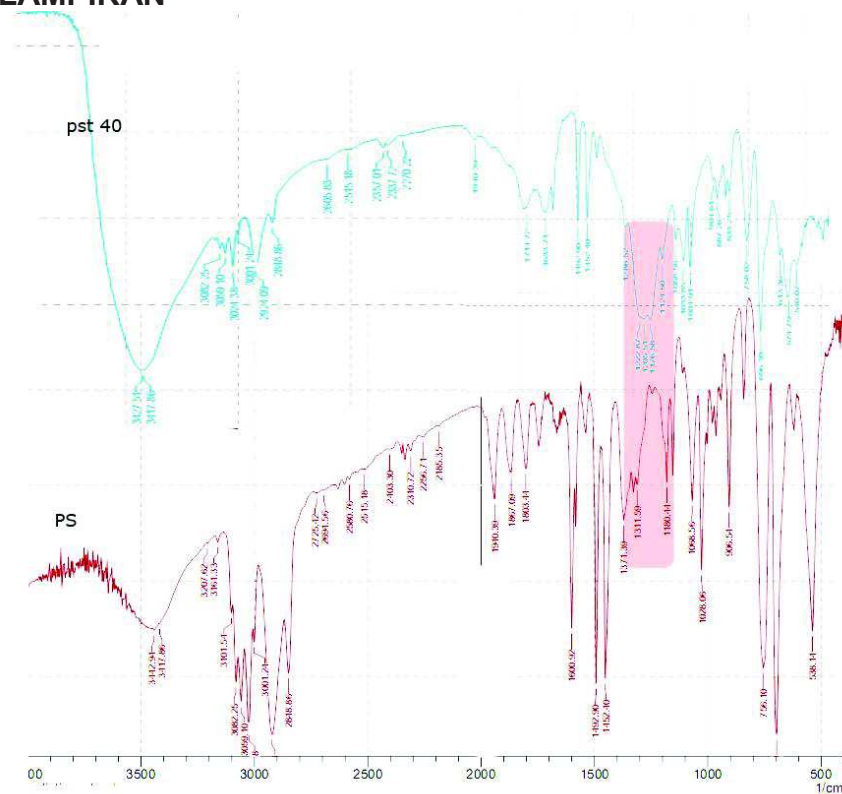
[7]Canovas, M.J., I. Sobrados, J.S. b, J.L. Acosta, and A. Linares,(2006), *J. Membr. Sci.*, **280**, 461-469.

[8]Martins, c. R., G. ruggeri and M, D. paoli. s.l. ( 2003), *J. Baz. Chem. Soc*, Vol. 14 (5), pp. 797-802

[9]Pramono, E., Radiman, C. L., Loos, K.U., Suendo, V., (2007). Thesis. ITB. Bandung

[10]Febryani, M., Arcana I. M., (2008), Skripsi. ITB. Bandung

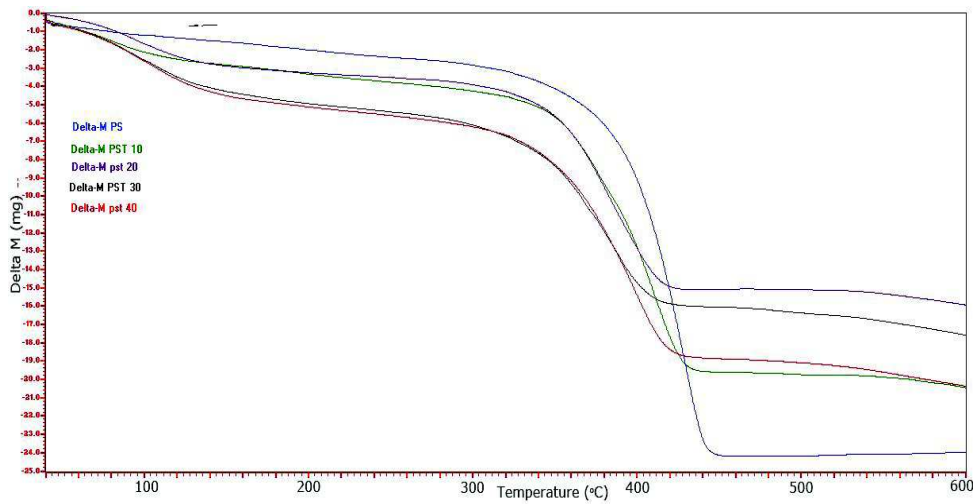
## LAMPIRAN



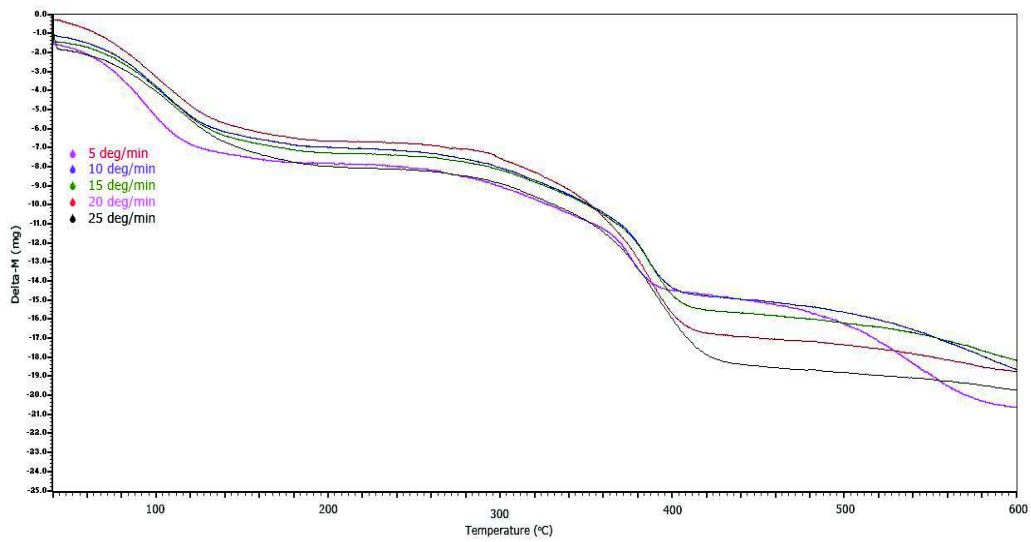
Gambar 1. Spektrum IR PS dan PST

Tabel 1. Pengaruh jumlah asetil sulfat terhadap derajat sulfonasi (DS)

variasi	vol. Asetil Sulfat (ml)	DS (%)
PST 10	10	17,66
PST 20	20	24,47
PST 30	30	32,57
PST 40	40	31,10
PST 50	50	-

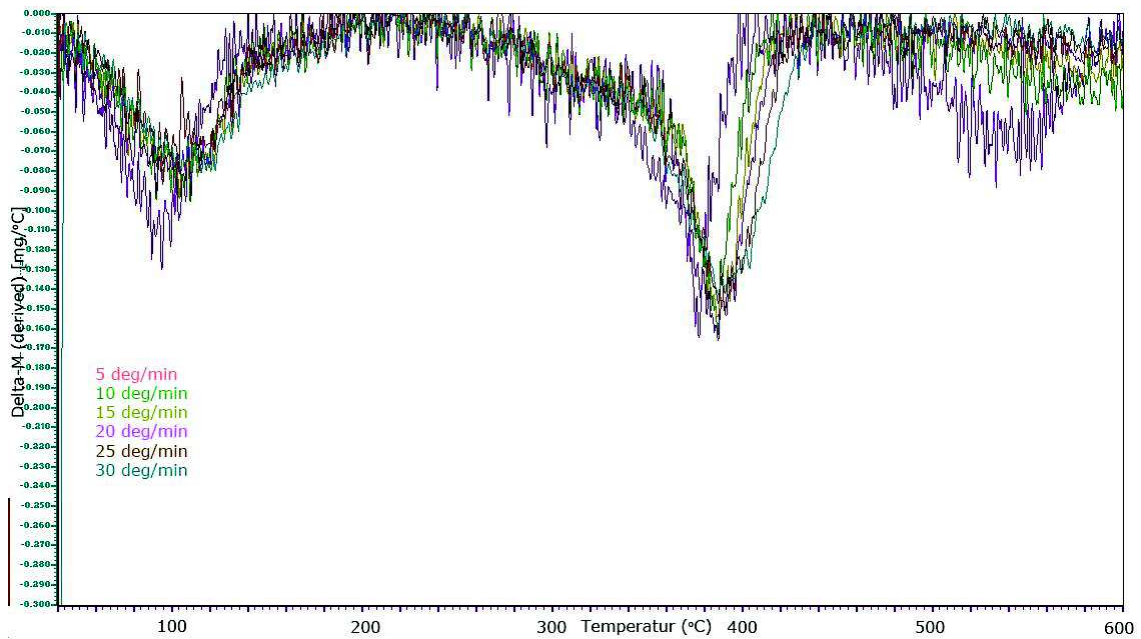


Gambar 2. Termogram (TGA) PS dan PST pada berbagai variasi DS



Gambar 3. Termogram (TGA) PS dan PST 30 pada berbagai kecepatan pemanasan





**Gambar 4. Termogram (DTG) PS dan PST pada berbagai kecepatan pemanasan**

**Tanya jawab :**

**Nama Penanya : Eli Rohaeti**

**Pertanyaan :**

Yang digunakan untuk sulfonasi itu apa?

**Jawaban :**

Agen pensulfonasi : asetil sulfat

Yang dibuat dengan mereaksikan anhidrat asetat dan asam sulfat, senyawa ini bersifat kurang stabil, sehingga dalam pereaksiannya harus dalam kondisi yang segar atau baru saja dibuat.