

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIAMIDA DENGAN GUGUS $\alpha$ -TERTIENILENA (I)

I. M. Lahagu, A. Karo Karo, Sudirman dan J. Ginting

Pusat Penelitian Sains Materi, BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314

### ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIAMIDA DENGAN GUGUS  $\alpha$ -TERTIENILENA (I). Poliamida aromatik (aramida) dengan gugus  $\alpha$ -tertienilena disintesis dari dibromo- $\alpha$ -tertiofena, diamina aromatik dan karbon monoksida melalui proses polikondensasi dengan paladium sebagai katalisator. Polimerisasi dari monomer dengan beberapa jenis diamina aromatik dilakukan pada suhu 115°C selama lima jam dalam N,N-dimetilasetamida (DMAc), dengan penambahan 1,8-diazabisiklo[5,4,0]-7-undekena (DBU), trifenilfosfin (PPh<sub>3</sub>), dan katalis paladium. Hasil yang diperoleh adalah aramida yang mempunyai berat molekul tinggi dengan viskositas mencapai 0,87 dl/g, serta larut dalam asam kuat dan pelarut aprotik dipolar. Struktur kimia dari monomer dan polimer dianalisis dengan spektroskopi IR, NMR <sup>1</sup>H, dan analisis unsur.

### ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLIAMIDES CONTAINING  $\alpha$ -TERTIENILENE UNITS (I). Aromatic polyamides (aramids) containing  $\alpha$ -tertienilene were prepared by palladium catalysed polycondensation of dibromo- $\alpha$ -terthiophene, aromatic diamines and carbon monoxide. Polymerizations were held at 115°C for 5 hours in N,N-dimethylacetamide (DMAc) with the addition of triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undecene (DBU), and palladium catalyst. The results of the polymerizations gave a series of aramids with inherent viscosities up to 0.87 dl/g, and were soluble in strong acids and dipolar aprotic solvents. The chemical structures of the monomer and polymers were determined by IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopies as well as elemental analysis.

### KATA KUNCI

Poliamida aromatik (aramida),  $\alpha$ -Tertienilena, Diamina aromatik, Polikondensasi, Katalis paladium

### 1. PENDAHULUAN

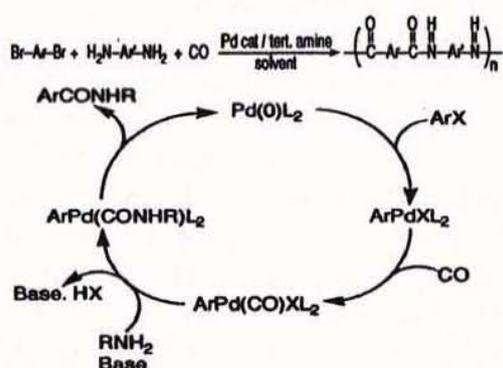
Poliamida aromatik (aramida) adalah salah satu dari *plastik teknik* yang dapat membentuk suatu serat yang kuat dan mempunyai daya tahan panas tinggi dan sudah dikembangkan untuk produk komersial terutama sebagai basis dari bahan-bahan yang kuat dan tahan panas [1].

Poliamida dengan gugus *p*-fenilena pada rantai utamanya sudah banyak disintesis karena mempunyai sifat-sifat fisis yang

menarik karena mempunyai rantai fenilen yang panjang. Tetapi poliamida jenis ini tidak dapat larut pada semua jenis pelarut organik dan mempunyai kristalinitas yang sangat tinggi. Polimer dengan unit  $\alpha$ -tienilena pada rantai utamanya mempunyai keunggulan tertentu.  $\alpha$ -tienilena mempunyai sudut ikatan eksosiklik 148°, yaitu antara 180° (sudut ikatan eksosiklik dari *p*-fenilena) dan 120° (sudut ikatan eksosiklik dari *m*-fenilena), sehingga gugus  $\alpha$ -tienilena pada polimer

dapat memperbaiki sifat-sifat dari polimer dengan gugus *p*- dan *m*-fenilena tanpa merusak sifat-sifat mekaniknya [2-5].

Aramida biasa disintesis melalui polikondensasi dari diacid aromatik atau acid klorida dengan diamina aromatik. Imai, dkk berhasil mengembangkan suatu metode baru yang relatif lebih mudah dalam sintesis aramida melalui polimerisasi karbonilasi dari dibromida aromatik, diamina aromatik, dan karbon monoksida dengan paladium sebagai katalisator [6]. Mekanisme dari proses ini dapat dilihat pada Skema 1.



Skema 1. Mekanisme reaksi polimerisasi aramida

Metode ini sangat menguntungkan dibandingkan dengan *route* diacid diamina karena dibromida aromatik relatif lebih stabil, dapat diperoleh di pasar dan langsung dapat dipergunakan.

Dalam penelitian ini, dilakukan sintesis dan karakterisasi dari aramida dengan gugus  $\alpha$ -tertienilena melalui polikondensasi dari dibromotertiofena, diamina aromatik, dan karbon monoksida, dengan paladium sebagai katalisator.

## 2. METODE

### 2.1 Bahan

4,4'-Oksidianilin (**3a**) (dari THF), 4,4'-metilena dianilin (**3b**) (dari sikloheksan), dan 4,4'-heksafluoroisopropilidin bis(*p*-fenilene-oksi)-dianilin (**3e**) (dari sikloheksan) dimurnikan melalui proses rekristalisasi. 1,8-

Diazabisiklo[5,4,0]-7-undekena (DBU) dimurnikan dengan distilasi vakum. Trifenilfosfin ( $PPh_3$ ) dimurnikan dengan rekristalisasi dari *n*-heksan. *N,N*-dimetilasetamida (DMAc) diaduk satu malam dengan kalsium hidrida, kemudian didestilasi di bawah tekanan rendah dan disimpan dengan *molecular sieves* 4Å. Dikloro-bis(trifenilfosfin) paladium(II)  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  disintesis dari reaksi antara paladium klorida ( $PdCl_2$ ) dan trifenilfosfin sesuai dengan prosedur yang tercantum dalam literatur [7].

### 2.2 Sintesis dari monomer (5,5''-dibromo-2,2':5',2''-terthiophene) (1c)

2,2':5',2''-Tertiofena disintesis dari reaksi antara Lawesson's reagent dengan 1,4-bis(2-tienil)-1,4-butanedione yang diperoleh dari reaksi antara tiofena dan suksinil klorida dengan penambahan aluminium klorida. Kemudian pada larutan 2,2':5',2''-tertiofena (2,48 g, 10 mmol) dalam DMF (130 ml) ditambahkan NBS (3,74 g, 21 mmol). Campuran ini diaduk selama 3 jam pada suhu 20°C dalam keadaan tanpa cahaya. Setelah itu campuran dituangkan pada es kemudian endapan kuning yang terjadi disaring dan dikeringkan setelah dicuci beberapa kali dengan air aquades. Rendemen dari padatan kuning ini adalah 92% (3,74 g). Hasil ini dimurnikan lebih lanjut dengan proses rekristalisasi dari toluena/*n*-heksan dan diperoleh kristal berwarna kuning. <sup>1</sup>H NMR (270 MHz) (DMSO-*d*<sub>6</sub>), 7.15 [2H,d,<sup>3</sup>J<sub>3,4(3'',4'')</sub>=3.8Hz, 3(3'')-H], 7.19 [2H,-d,<sup>3</sup>J<sub>4,3(4'',3'')</sub>=3.8Hz, 4(4'')-H], 7.23 [2H,s,3'(4')-H].

### 2.3 Sintesis senyawa model

#### 2.3.1 2,2':5',2''-Tertiofene-5,5''-bis(*N*-phenyl-carboxamide) (2a).

Campuran dari senyawa **1c** (0,204 g; 0,50 mmol), anilin (0,093 ml; 1,02 mmol),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (0,0211 g, 0,03 mmol),  $PPh_3$  (0,0315 g; 0,12 mmol) dan DMAc (2 ml) dimasukkan ke dalam labu berleher dua

berkapasitas 25 ml yang sudah dilengkapi dengan magnet pengaduk, inlet untuk karbon monoksida, dan kondenser refluks. Udara dalam labu dikeluarkan kemudian dimasukkan gas karbon monoksida. Campuran dipanaskan pada suhu 115°C dengan pengadukan, kemudian DBU (0,18 ml, 1,2 mmol) dimasukkan dengan syringe melalui serum cap. Setelah dipanaskan selama 1 jam, campuran ini didinginkan pada suhu kamar lalu dituangkan ke dalam metanol. Endapan yang terjadi disaring, dicuci dengan metanol, kemudian dikeringkan. Rendemennya adalah 100% (0,243 g).

### 2.3.2 2,2':5',2''-Terthiophene-5,5''-bis(4-phenoxy-N-phenylcarboxamide) (2b).

Senyawa ini disintesis dari **1c** (0,204 g; 0,50 mmol), 4-phenoxyaniline (0,189 g; 1,02 mmol) dan karbon monoksida dengan paladium sebagai katalisator. Metode sintesisnya sama seperti diatas. Rendemennya adalah 96 % (0,321 g). Rekristalisasi dari DMF menghasilkan kristal berwarna kuning jingga.

### 2.4 Polimerisasi

Polimer **4ce** dari **1c** dan **3e** : Campuran dari senyawa **1c** (0.204 g; 0.50 mmol), **3e** (0.264 g; 0.51 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.0211 g, 0.03 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.0315 g; 0.12 mmol) dan DMAc (2 ml) dimasukkan ke dalam labu berleher dua berkapasitas 25 ml yang sudah dilengkapi dengan magnet pengaduk, inlet untuk karbon monoksida, dan kondensor refluks. Udara dalam labu dikeluarkan kemudian dimasukkan gas karbon monoksida. Campuran dipanaskan pada suhu 115°C dengan pengadukan, kemudian DBU (0.18 ml, 1.2 mmol) dimasukkan dengan syringe melalui serum cap Setelah dipanaskan selama 5 jam, campuran ini didinginkan pada suhu kamar lalu dituangkan ke dalam metanol. Polimer yang berupa endapan kemudian disaring, dicuci dengan metanol, lalu dikeringkan selama 24 jam pada suhu 150°C. Rendemennya adalah 100% (0.409 g). Polimerisasi dari polimer-polimer yang lain dilakukan dengan metode yang sama seperti

proses polimerisasi **4ce**.

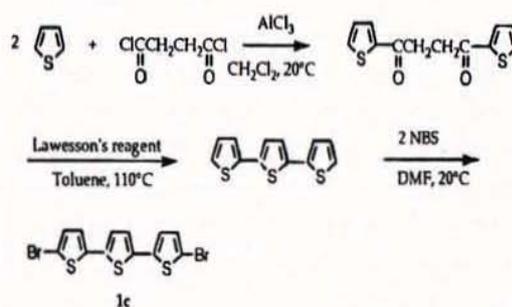
### 2.5 Pengukuran

Spektrum FTIR diukur dengan Hitachi I-5020 spectrophotometer. NMR <sup>1</sup>H diukur dengan JEOL EX270 spectrometer. Viskositas diukur dengan Canon-Fenske viscometer pada suhu 30°C. Berat molekul diukur dengan GPC dengan kalibrasi polistirena menggunakan Jasco HPLC yang dilengkapi dengan Shodex KD-80M column pada suhu 40°C dalam DMF yang mengandung LiBr 0,1 wt%.

## 3. HASIL DAN DISKUSI

### 3.1 Sintesis monomer

Proses sintesis dari monomer **1c** dapat dilihat pada skema 2. 5,5'-Dibromo-2,2':5',2''-tertiofena (**1c**) disintesis dari reaksi antara pereaksi Lawesson's dengan 1,4-bis(2-tienil)-1,4-butanedione yang diikuti dengan proses brominasi menggunakan N-bromosuksinimida (NBS)/N,N-dimetilformamida (DMF). Senyawa **1c** dimurnikan dengan rekristalisasi dari toluena/n-heksan. Titik leleh dari kristal ini adalah 163-164°C [8].

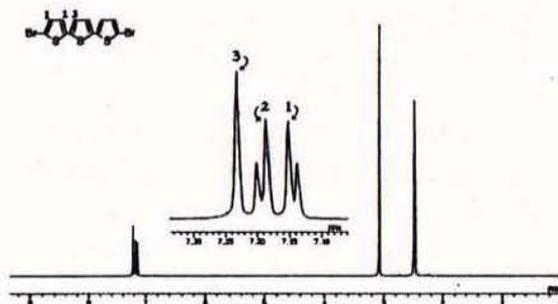


Skema 2. Sintesis monomer **1c**

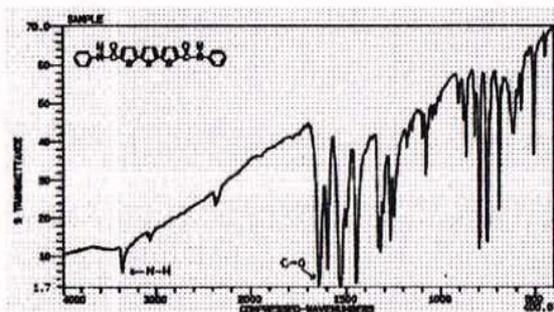
Karakterisasi dari monomer dilakukan dengan menganalisa spektrum NMR <sup>1</sup>H seperti terlihat pada Gambar 1. Terlihat bahwa puncak-puncak pada spektrum telah sesuai dengan senyawa yang disintesis.

### 3.2 Reaksi model

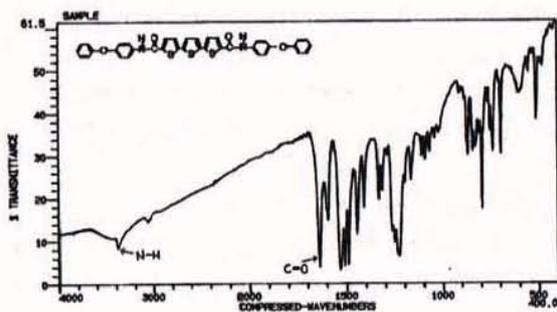
Reaksi model dilakukan sebagai gambaran untuk mengetahui apakah senyawa yang akan dipolimerisasi dapat bereaksi dengan



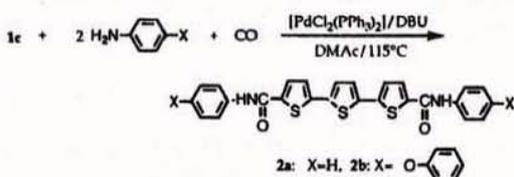
Gambar 1. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) dari monomer 1c



Gambar 2. Spektrum IR dari senyawa 2a



Gambar 3. Spektrum IR dari senyawa 2b



Skema 3. Sintesis senyawa model

baik. Reaksi model ini dapat dilihat pada Skema 3.

Reaksi model berjalan dengan baik dan kristal yang dihasilkan setelah proses rekristalisasi dari DMF mempunyai titik leleh

>300°C. Dari spektrum IR (gambar 2 dan gambar 3) dapat dilihat puncak-puncak absorpsi masing-masing pada 3370 cm<sup>-1</sup> (2a) dan 3380 cm<sup>-1</sup> (2b) untuk gugus N-H, serta 1640 cm<sup>-1</sup> untuk gugus karbonil (C=O).

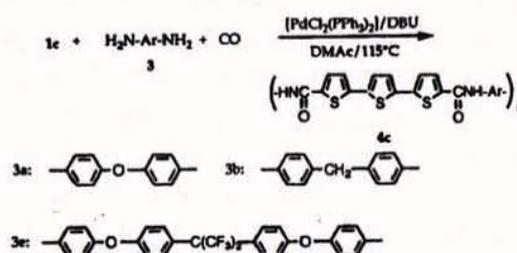
Data-data diatas membuktikan bahwa senyawa amida sudah dapat terbentuk dengan baik. Hasil ini didukung oleh analisa elemen (Tabel 1) dimana persentasi dari masing-masing unsur dari hasil perhitungan sudah sesuai dengan hasil analisa.

### 3.3 Polimerisasi

Tabel 1. Analisa elemen untuk senyawa model (2a dan 2b)

Senyawa	Hasil Perhitungan			Hasil analisis		
	C (%)	H (%)	N (%)	C (%)	H (%)	N (%)
2a	64,17	3,73	5,76	64,12	3,86	5,82
2b	68,04	3,91	4,18	67,96	3,99	4,26

Proses polimerisasi dapat dilihat pada Skema 4.



Skema 4. Polimerisasi aramida

Beberapa jenis aramida telah disintesis dari monomer 1c, karbon monoksida, dan diamina aromatik 3, yaitu 4,4'-Oksidianilin (3a), 4,4'-metilena dianilina (3b), 4,4'-, 4,4'-heksa-fluoroisopropilidin bis(p-fenileneoksi)-dianilin (3c).

Hasil dari polimerisasi tersebut dapat dilihat pada Tabel 2. Dapat dilihat bahwa polimerisasi dari 1c dan 3a atau 3b menghasilkan endapan pada saat proses

polimerisasi berlangsung sehingga menghasilkan polimer dengan berat molekul rendah. Hal ini kemungkinan disebabkan karena kristalinitas yang tinggi dari polimer-polimer yang terbentuk (4ca dan 4cb). Untuk itu dipilih jenis diamina aromatik yang lain (3e) dan hasilnya adalah polimer 4ce dengan viskositas yang tinggi (0.62)dlg<sup>-1</sup>.

Tabel 2. Sintesis dari aramida dengan gugus  $\alpha$ -tertienilena(4)

Diamina	Polimer	
	Tipe	$\eta_{inh}^a$ (dlg <sup>-1</sup> )
3a	4ca <sup>b</sup>	0,27
3b	4ac <sup>b</sup>	0,22
3c	4ce	0,62

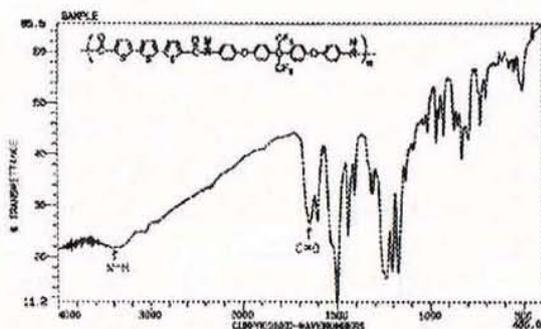
<sup>a</sup> Diukur pada konsentrasi 0.5 gdl<sup>-1</sup> dalam NMP yang mengandung LiCl 5% pada suhu 30°C.

<sup>b</sup> Terjadi pengendapan pada proses polimerisasi.

### 3.4 Karakterisasi polimer

Struktur dari polimer yang terbentuk ditentukan dengan membandingkan spektrum IR dari polimer-polimer tersebut dengan spektrum IR dari senyawa model. Dibawah ini terlihat spektrum IR dari aramida 4ce (gambar 4).

Dapat dilihat bahwa terdapat puncak-puncak absorpsi pada 3340 cm<sup>-1</sup> dan 1650 cm<sup>-1</sup> yang masing-masing berasal dari gugus fungsional N-H dan C=O. Puncak-puncak



Gambar 4. Spektrum IR dari aramida 4ce

yang khas untuk senyawa amida ini sama seperti yang terlihat pada spektrum IR dari senyawa model.

Hasil analisis elemen (Tabel 3) juga membuktikan bahwa polimer yang diinginkan sudah tersintesis dengan baik.

Berat molekul dari aramida 4ce yang mempunyai viskositas 0.62 dlg<sup>-1</sup> diukur dengan

Tabel 3. Analisa elemen dari aramida 4ce [(C<sub>41</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)<sub>n</sub>]

Hasil	C (%)	H (%)	N (%)
Perhitungan	60,14	2,95	3,42
Analisis	60,02	3,11	3,49

GPC dalam pelarut DMF yang mengandung litium bromida (LiBr) 0.1 wt%. Dari hasil analisis ini didapat nilai M<sub>n</sub> dan M<sub>w</sub> masing-masing sebesar 47.000 dan 77.000, dengan polidispersitas 1,7.

Semua aramida yang dihasilkan berupa padatan kuning dan dapat larut pada asam kuat dan pelarut dipolar aprotik (Tabel 4). Dari larutan ini dapat dibuat film yang *free-standing*, transparan, dan berkualitas baik.

### 4. KESIMPULAN

Aramida dengan gugus  $\alpha$ -tertienilena telah dapat disintesis dengan paladium sebagai katalisator, melalui polikondensasi dari dibromo- $\alpha$ -tertiofena, diamina aromatik, dan karbon monoksida dengan kondisi reaksi yang relatif mudah. Aramida yang dihasilkan mempunyai berat molekul dan daya larut yang relatif tinggi.

### UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih yang sebesar besarnya pada Prof. Mitsuru Ueda dari Yamagata University, Jepang atas bimbingannya dan kepada seluruh staf laboratorium Ueda untuk bantuan teknisnya.

**DAFTAR PUSAKA**

1. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, *Heat-Resistant Polymers* (London: Plenum), L. Mandelkern, *Koubunshi no kagaku (translation from "An Introduction to Macromolecules")*, Kyouritsushuppan kabushikigaisha, Tokyo, 1985.
2. R. Cai, J. Preston, E. T. Samulski, *Macromolecules*, **25**, 563(1992).
3. S. Stempel, J. M. DeSimore, E. T. Samulski, J. Preston, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32**, 213(1991).
4. P. A. Staniland, J. Preston, E. T. Samulski, *Macromolecules*, **26**, 1793(1993).
5. J. M. DeSimore, S. Stempel, E. T. Samulski, Y. Q. Wang, A. B. Brenann, *Macromolecules*, **25**, 2546(1992).
6. M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **21**, 1908(1988).
7. R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic, New York, 1985, p.18.
8. A. Merz, F. Ellinger, *Synthesis*, 462(1991).

**TANYA JAWAB**

*Penanya:*

Hasan / LEMIGAS

*Pertanyaan :*

Sebelum target waktu reaksi yang ditentukan sudah terjadi pengendapan, mengapa ?

*Jawaban :*

Karena kristalinitas yang tinggi dari polimer 4ca & 4cb, sehingga polimer yang terbentuk tidak fleksibel dan susah larut. Karena itu dipakai diamine 3e, supaya polimer 4ce lebih fleksibel dan mudah larut.