

Pengaruh Konsentrasi SnCl_2 dan Temperatur Polimerisasi pada Sintesis Poli Laktida dengan Metode *Ring-Opening Polymerization*

Edwin Azwar^{1,*}, Ricky Fahlevi Sinulingga¹, dan Muhammad Hanif¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Universitas Lampung, Jalan Prof. Soemantri Brojonegoro No. 1 Gedong Meneng Bandar Lampung 35145

*E-mail korespondensi: edwin.azwar@eng.unila.ac.id

Abstrak. Pada penelitian ini, poli laktida atau poli asam laktat disintesis menggunakan metode *Ring-Opening Polymerization* (ROP). Metode ROP terdiri atas tiga tahapan: prepolimerisasi asam laktat, sintesis laktida, dan pembukaan cincin laktida. Penelitian ini menggunakan asam laktat 90% sebagai bahan baku dan SnCl_2 sebagai katalis. Konsentrasi katalis divariasikan masing-masing 0,10%, 0,15%, dan 0,20% dalam persen berat dan temperatur polimerisasi divariasikan masing-masing 120°C, 140°C, dan 160°C. Di sisi lain, temperatur reaksi dijaga tetap selama 4 jam. Karakterisasi produk yang dilakukan adalah penentuan berat molekul, identifikasi gugus fungsi, dan respon polimer terhadap pemanasan. Produk dengan karakterisasi terbaik diperoleh pada konsentrasi katalis 0,20% dan temperatur reaksi 160°C. Polimer ini memiliki berat molekul 39680,045 gram/mol. Keberadaan gugus -OH dalam molekulnya mencirikan sifat semikristalin dari poli laktida. Melalui metode *differential scanning calorimetry* (DSC), poli asam laktat yang diperoleh memiliki temperatur transisi gelas (T_g), temperatur kristalisasi (T_c), dan temperatur leleh (T_m) berturut-turut sebesar 46,83°C, 104,79°C, dan 342,08°C.

Kata kunci: biopolimer, poli asam laktat, *ring-opening polymerization*

PENDAHULUAN

Dewasa ini konsumsi dan kebutuhan manusia terhadap bahan-bahan plastik terus meningkat karena fungsinya yang luas untuk berbagai penggunaan. Semakin banyaknya kebutuhan barang plastik dapat menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan karena limbah plastik sulit terurai atau terdegradasi oleh alam. Konsumsi plastik di Indonesia diproyeksikan dapat meningkat sekitar 0,4 juta ton dalam satu semester (KEMENPERIN, 2018). Seiring dengan berkembangnya ilmu pengetahuan dan teknologi ditemukan dan sedang berkembang plastik *biodegradable* (dapat terurai).

Plastik *biodegradable* (bioplastik) dirancang untuk mampu terdekomposisi di alam. Salah satu jenis plastik *biodegradable* adalah poli asam laktat (*polylactic acid*). Poli asam laktat atau poli laktida (PLA) dengan rumus kimia $(\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH})_n$ adalah sejenis polimer yang diperoleh melalui polimerisasi asam laktat. Asam laktat adalah salah satu sumber terbarukan yang dapat disintesis melalui fermentasi substrat pati atau gula sederhana oleh bakteri (Subaghio, dkk., 2016). Poli asam laktat bersifat termoplastik, memiliki kekuatan tarik dan modulus polimer yang tinggi, berat molekul dapat mencapai 100.000 hingga 500.000, dan titik leleh antara 175 sampai 200°C (Auras, dkk., 2010). Kekurangan PLA adalah mempunyai ketahanan panas, *moisture* dan gas barrier kurang bagus dibanding dengan polietilen tereftalat (PET). Hal lain yang paling penting adalah harganya yang masih tinggi.

PLA dapat dibuat dengan tiga cara, yaitu polikondensasi langsung dari asam laktat (Hyon, dkk., 1998), polimerisasi azeotrop (Dutkiewicz, dkk., 2003), dan polimerisasi pembukaan cincin laktida (*ring-opening polymerization*) yang merupakan dimer siklik asam laktat (Hyon, dkk., 1998). Polimerisasi PLA melalui metode ROP terdiri dari dua tahap, yaitu tahap inisiasi (terjadi ikatan koordinasi antara katalis dengan laktida sampai pada pembukaan cincin laktida dan terbentuknya monomer linier), dan tahap propagasi (Ulya dan Agustini, 2012).

Penelitian terdahulu dengan Metode ROP telah dilakukan oleh Gunawan, dkk (Gunawan, dkk., 2012) tentang pengaruh waktu interaksi polimerisasi asam laktat dengan memvariasikan waktu interaksi yaitu 2, 4, dan 6 jam pada 120°C dan tekanan 1 atm dan diperoleh bahwa pengaruh waktu interaksi polimerisasi asam laktat terhadap PLA dapat mengakibatkan perubahan karakteritik berupa gugus fungsi. Sedangkan (Ulya dan Agustini, 2012) meneliti pengaruh temperatur polimerisasi asam laktat dengan metode ROP dengan memvariasikan temperatur yaitu 100°C (kontrol), 120°C, 140°C, dan 160°C selama 4 jam. Hasil dari penelitiannya menunjukkan bahwa temperatur polimerisasi PLA melalui metode ROP berpengaruh terhadap viskositas dan berat molekul PLA.

Penelitian ini memodifikasi metode yang dilakukan oleh (Gunawan, dkk., 2012), dan (Ulya dan Agustini, 2012). Modifikasi yang dilakukan adalah perbedaan jenis katalis (menggunakan SnCl_2) dan inisiator (menggunakan xilena).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah L-asam laktat 90%, xilena, katalis SnCl_2 , etil asetat, dan air suling. Adapun alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain: labu didih leher tiga, erlenmeyer, *hot plate stirrer*, pompa vakum, *thermo-controller*, *stopwatch*, pipet volume, gelas ukur, viskometer oswalt, *FTIR analyzer* dan *difference scanning calorimetry* (DSC) analyzer (tipe exstar X-DSC7000).

Prosedur Eksperimen

Sebanyak 20 mL L-asam laktat dimasukkan ke dalam labu didih leher tiga yang telah dihubungkan dengan penghisap vakum 300 mmHg dan dilakukan pemanasan 120°C menggunakan *hotplate stirrer* sambil diaduk dengan kecepatan 150 rpm selama 2 jam.

Prepolimer yang terbentuk ditambahkan 10 μ L katalis SnCl₂ kemudian dipanaskan pada 130°C dan diaduk dengan kecepatan 150 rpm serta dihubungkan dengan penghisap vakum 300 mmHg selama 2 jam. Hasil yang diperoleh dikarakterisasi gugus fungsinya.

Kristal laktida yang terbentuk kemudian ditimbang seberat 10 gr. Kristal laktida dimasukkan pada labu leher tiga 100 mL dengan ditambah katalis SnCl₂ dengan variasi: 0,15%, 0,20%, dan 0,25% (w/w), xylene 32,96 μ L (0,40% volume) dan dipanaskan secara refluks dengan variasi temperatur: 120°C, 140°C, dan 160°C pada 300 mmHg selama 4 jam. Hasil yang diperoleh dikarakterisasi gugus fungsi, berat molekul, dan titik leleh.

Analisis Produk

Karakterisasi produk meliputi penentuan berat molekul PLA, analisis gugus fungsi, dan respon polimer terhadap pemanasan. Berat molekul *poly(L)-lactic acid (PLLA)* ditentukan menggunakan viskometer Ostwald. Waktu alir etil asetat, t_0 dan waktu alir PLA dalam etil asetat t dengan konsentrasi 0,2%, 0,3%, 0,4%, dan 0,5% diukur menggunakan viskometer Ostwald:

$$\eta_{\text{relatif}} = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{spesifik}} = \frac{t - t_0}{t} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{reduksi}} = \frac{\eta_{\text{spesifik}}}{C} \quad (3)$$

Setelah di peroleh viskositas reduksi masing-masing konsentrasi PLA dalam etil asetat, kemudian di plotkan data η_{reduksi} (ordinat) terhadap konsentrasi PLA dalam etil asetat (absis) dan diregresi dengan persamaan linier:

$$\eta_{\text{reduksi}} = kC + \eta \quad (4)$$

Dalam hal ini, C adalah konsentrasi PLA dalam etil asetat, k adalah gradien regresi, dan η adalah viskositas intrinsik. Berat molekul ditentukan berdasarkan persamaan Mark-Houwink:

$$\eta = k_M M^\alpha \quad (5)$$

Nilai k_M dan α merupakan tetapan yang bergantung pada pelarut, polimer, dan temperatur, yang nilainya berturut-turut adalah $1,58 \times 10^{-4}$ dan 0,78 (Stevens, 2001).

Respon polimer terhadap pemanasan ditentukan menggunakan metode *differential scanning calorimetry (DSC)*. Pada analisis DSC, masing-masing sampel PLA, ditimbang sekitar 0,01 sampai 10 mg dan dimasukkan ke dalam aluminium pan. Kemudian sampel tersebut dicrimp menggunakan crimper. Tipe pan yang sama dengan yang digunakan pada sampel disiapkan dan digunakan sebagai referensi. Sampel dan referensi diletakkan pada tempat sampel di dalam *DSC furnace lid* menggunakan pinset. Analisis dilakukan pada temperatur awal dari 25°C sampai 350°C dan temperatur akhir dari 350°C menjadi 25°C.

Pada analisis gugus fungsi, sampel PLA yang telah jadi ditembakkan dengan sinar infra merah pada daerah frekuensi antara 3500 cm^{-1} sampai dengan 400 cm^{-1} . Hasil serapan gugus fungsional dari senyawa yang ada dalam sampel akan terekam sebagai spektrum IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, PLA disintesis melalui tahapan-tahapan: prepolimerisasi, sintesis kristal laktida, dan polimerisasi. Pada tahap prepolimerisasi dihasilkan prepolimer berwarna jernih dan bermassa molekul rendah. Kandungan air pada (L)-asam laktat dihilangkan melalui pemanasan kemudian disedot dengan pompa vakum. Kandungan air dalam (L)-asam laktat akan menghidrolisis polimer yang terbentuk akan terurai kembali menjadi monomernya. Adapun hasil prepolimerisasi asam laktat ditampilkan pada Gambar 1a.

Tahap prepolimerisasi dilanjutkan dengan sintesis laktida. Tahap ini menghasilkan kristal laktida yang terbentuk dari uap prepolimer yang didinginkan oleh pompa vakum sehingga tersublimasi menjadi kristal jernih menjarum. Reaksi yang terjadi adalah esterifikasi dengan bantuan katalis SnCl₂. Tujuan proses ini adalah menghasilkan berat molekul tinggi dan tidak memproduksi tambahan air, karena produk samping (air) yang dihasilkan pada polimerisasi kondensasi PLA harus dihilangkan agar bobot PLA yang diperoleh tidak mengandung air yang akan mengurangi persentase rendemen yang dihasilkan. Hasil sintesis laktida seperti terlihat pada Gambar 1b.

Tahap akhir dari pembuatan PLA ini adalah polimerisasi melalui pemanasan pada tekanan 1 atm. Polimer dengan berat molekul tinggi ini dapat terbentuk karena polimer bebas dari pelarut, seperti air. Air dapat menghidrolisis polimer yang terbentuk sehingga ikatan polimer terputus dan kembali menjadi monomer monomernya. PLA yang dihasilkan

memiliki struktur yang lebih keras dan kekuatan tarik yang lebih besar dibandingkan dengan kristal laktida. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 1c.



Gambar 1. Produk yang diperoleh dari tahap-tahap sintesis PLA, yaitu prepolimerisasi (a), sintesis laktida (b), dan polimerisasi (c).

Penentuan Berat Molekul PLA

Berat molekul PLA ditentukan menggunakan viskometer Ostwald dengan pelarut etil asetat pada konsentrasi 0,2%, 0,3%, 0,4%, dan 0,5%. Tabel 1 menunjukkan adalah hasil pengukuran viskositas polimer yang dibuat dengan konsentrasi katalis 0,2% dan temperatur 160°C.

Tabel 1. Hasil pengukuran viskositas polimer yang disintesis dengan konstentrasi katalis 0,2% pada 160°C

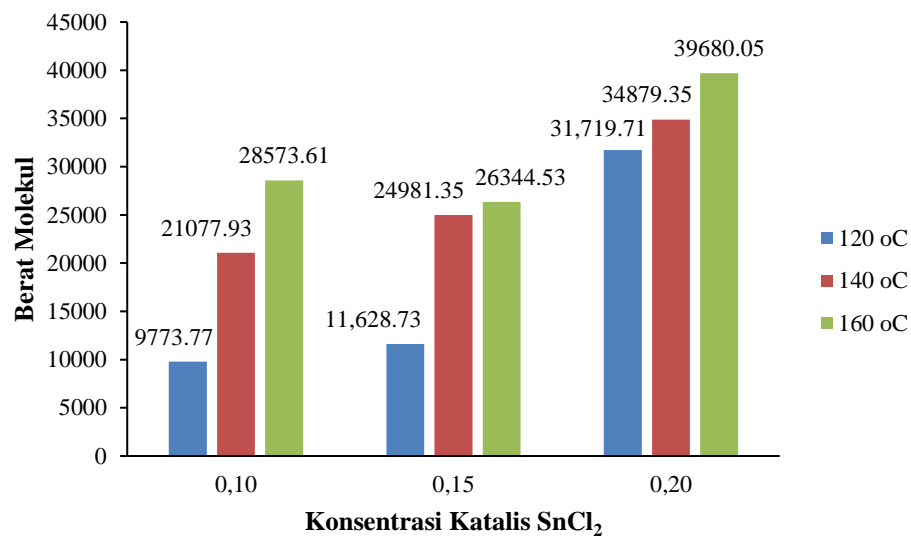
Konsentrasi (C)	Berat Sampel (g)	Volume Pelarut (mL)	t ₁	t ₂	t ₃
0,00	0	100	1,78	1,76	1,78
0,20	0,2	100	1,94	1,96	1,98
0,30	0,3	100	2,04	2,02	2,03
0,40	0,4	100	2,04	2,05	2,05
0,50	0,5	100	2,13	2,13	2,14

Plot konsentrasi terhadap waktu rata-rata, dan dengan regresi linier menggunakan persamaan (4) diperoleh nilai viskositas intrinsik polimer. Berat molekul-rata-rata polimer dihitung menggunakan persamaan (5) sesuai nilai viskositas intrinsik yang dihasilkan. Untuk sembilan kali percobaan dilakukan dengan variasi temperatur: 120°C, 140°C, dan 160°C serta variasi konsentrasi katalis SnCl₂, yaitu: 0,10%, 0,15% dan 0,20% w/w pada waktu tetap, 4 jam diperoleh berat molekul polimer seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Dari gambar 2 dapat dilihat bahwa berat molekul polimer proporsional terhadap kenaikan temperatur begitu juga dengan peningkatan konsentrasi katalis SnCl₂ untuk waktu reaksi 4 jam.

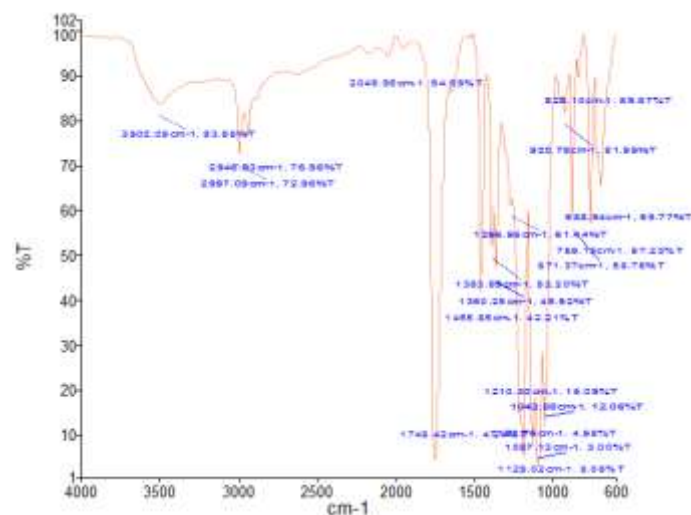
Analisis Gugus Fungsi

Analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi dalam molekul PLA. Produk yang diambil adalah dengan berat molekul terbaik, yang disintesis pada 160°C dengan konsentrasi katalis 0,2%. Spektrum yang dihasilkan seperti pada Gambar 3. Spektrum inframerah PLA sintesis secara jelas memperlihatkan regangan O-H dengan indikasi kuat terbentuknya ikatan hidrogen, sebagaimana terlihat dari puncak lebar di daerah bilangan gelombang 3571 cm⁻¹(*), 3502,05 cm⁻¹, 3502,50 cm⁻¹ dan 3502,05cm⁻¹. Gugus fungsi -OH pada PLA menandakan PLA bersifat semikristalin (Auras, dkk., 2010). Polimer yang membentuk pada daerah kristalin akan lebih kuat karena rantai-rantainya tersusun rapat, meski kurang fleksibel.

Gugus karbonil sebagai regangan C=O ditunjukkan pada bilangan gelombang 1759 cm⁻¹(*), 1748,21 cm⁻¹, 1747,93 cm⁻¹ dan 1748,42 cm⁻¹. Gugus hidroksil serta ikatan hidrogen yang menghilang pada PLA sebagai akibat telah terjadinya polimerisasi. Gugus metilen sebagai regangan C-H tampak semakin kuat di daerah bilangan gelombang 2946-2997 cm⁻¹ (*), 2946,36 sampai 2996.69cm⁻¹, 2946,22 sampai 2996.49 cm⁻¹ dan 2946.93 sampai 2996,02 cm⁻¹. Spektrum ini membuktikan telah terbentuknya PLA melalui metode Ring Opening Polimerisasi (ROP) dari asam laktat.



Gambar 2. Berat molekul polimer pada variasi temperatur dan konsentrasi katalis.

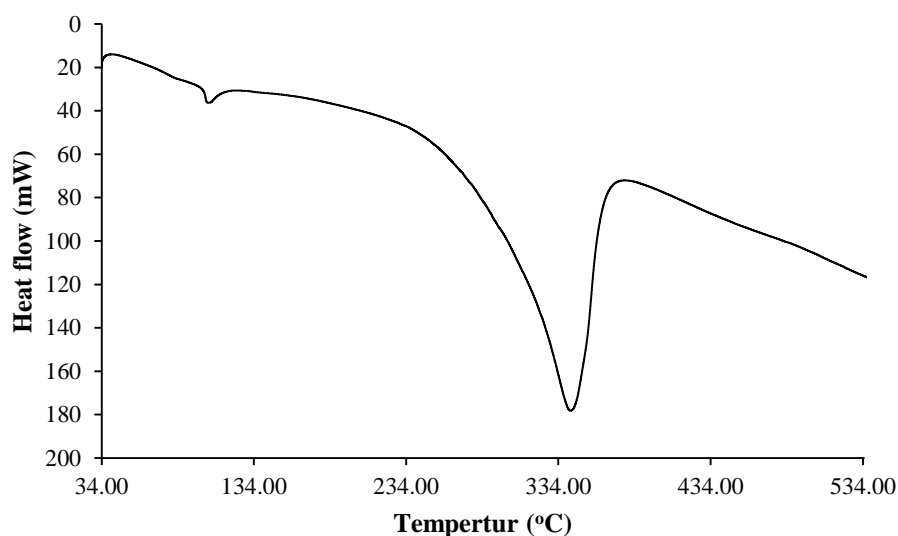


Gambar 3. Spektrum FTIR PLA yang disintesis pada 160°C dengan konsentrasi katalis 0,2%.

Atom hidrogen yang bermuatan positif pada gugus $-CH_3$ akan tertarik kuat pada oksigen yang bermuatan negatif pada gugus $C=O$. Ikatan hidrogen yang kuat akan mengakibatkan kenaikan kuat tarik dan titik leleh. Adanya interaksi antara CH dan $O=C$ akan membentuk ikatan hidrogen (Auras, dkk., 2010) dan juga adanya interaksi van der Waals antara hidrogen dari gugus CH_3 dan oksigen dari gugus $O=C$. Ikatan hidrogen antara CH_3 dan $O=C$ merupakan *driving force* (gaya pendorong) terjadinya nukleasi dari kristalit PLA stereokompleks (Auras, dkk., 2010). Gugus fungsi metil simetrik dengan gugus fungsi karbonil berupa ikatan hidrogen CH dan $O=C$ yang memungkinkan terbentuknya struktur stereokompleks.

Analisis Sifat Termal

Analisis DSC berdasarkan pada jumlah energi yang mengukur energi yang diserap atau diemisikan oleh sampel sebagai fungsi waktu dan suhu. Ketika transisi termal terjadi pada sampel, DSC memberikan pengukuran kalorimetri dari energi transisi terhadap temperatur tertentu. Melalui analisis DSC dapat ditentukan temperatur polimer pada perubahan kaku ke elastis (transisi gelas, T_g), pada pembentukan kristal (transisi kristalinitas, T_c), dan pada transisi fasa padat ke cair (transisi lebur, T_m).



Gambar 4. Spektrum DSC dari PLA yang disintesis pada 160°C dengan konsentrasi katalis 0,2%.

Hasil analisis DSC polimer yang disintesis pada 160°C dengan konsentrasi katalis 0,2% ditunjukkan pada Gambar 4. Dari grafik diketahui bahwa polimer mempunyai T_g , T_c , dan T_m berturut-turut 46,83°C, 104,79°C, dan 342,08°C. PLA standar memiliki nilai T_g , T_c , dan T_m berturut-turut 0 sampai 50°C, 50 sampai 100°C, dan 150 sampai 200°C (Auras, dkk., 2010). Temperatur transisi terbentuknya kristal sedikit lebih tinggi dari standarnya. Peningkatan kristalinitas dijelaskan dengan spektrum FTIR mendeteksi adanya interaksi antara PLLA pada bagian hidroksil pada ujung terminal rantai PLLA membentuk ikatan hidrogen yang dapat menginduksi proses kristalisasi PLLA, sehingga dapat meningkatkan kristalinitas PLA (Mattiason, dkk., 2009). Temperatur transisi lebur polimer juga lebih tinggi dibanding PLA standar. Hal ini diakibatkan oleh atom hidrogen yang bermuatan positif pada gugus $-CH_3$ tertarik kuat ke oksigen yang bermuatan negatif pada gugus $C=O$. Ikatan hidrogen yang kuat akan berimbas ada naiknya kuat tarik dan titik leleh. Dengan temperatur (T_m) yang tinggi, PLA dapat digunakan untuk pengemas produk yang memiliki suhu tinggi (di bawah suhu pengemasan) (Paramawati, dkk., 2001). Jika temperatur bahan polimer naik, maka pergerakan molekul menjadi aktif ke titik transisi. Hal ini dapat menyebabkan modulus elastik dan kekerasannya rendah. Sedangkan tegangan patahnya lebih kecil dan perpanjangannya lebih besar (Auras, dkk., 2010).

KESIMPULAN

Kenaikan temperatur reaksi dari 120°C hingga 160°C dan juga konsentrasi katalis $SnCl_2$ dari 0,10% hingga 0,20% untuk waktu reaksi 4 jam berpengaruh terhadap naiknya berat molekul PLA yang dihasilkan. Hasil terbaik diperoleh pada temperatur 160°C dan konsentrasi katalis $SnCl_2$ 0,20% dengan berat molekul tertinggi, yaitu 39680,045. PLA sintesis yang dihasilkan bersifat semikristalin, hal ini ditunjukkan oleh adanya gugus $-OH$ dari hasil analisis FTIR.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis diharapkan menuliskan ucapan terima kasih atas pendanaan penelitian ini melalui hibah DIPA Fakultas Teknik Universitas Lampung tahun 2018.

DAFTAR PUSTAKA

- Auras, L., Lim, L., Selke, S. E. M., dan Tsuji, H. (2010) POLY(LACTIC ACID): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Dutkiewicz, S., Grochowska-Lapienis, D., dan Tomaszewski, W. (2003) Synthesis of Poly(L+) Lactic Acid by Polycondensation Method in Solution, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 11(4), 66-70.
- Gunawan, Rasmita, A., Agustini, R., Ismono, dan Hamzah (2012) Pengaruh Waktu Interaksi Polimerisasi Asam Laktat terhadap Karakteristik Polimer Poly(L)-Lactic Acid (PLLA) dari L-Asam Laktat sebagai Bahan Baku Plastik Biodegradable, *Prosiding Seminar Nasional Kimia Unesa*, Surabaya, 25 Pebruari 2012.
- Hyon, S., Jamshidi, K. & Ikada, Y. (1998) Synthesis of Polylactides with Different Molecular Weights. *Biomaterials*, 18, 1503-1508.
- KEMENPERIN (2018) Berita Industri, Tersedia pada <http://www.kemenperin.go.id/artikel/6262/>, Diakses pada 25 Agustus 2018.
- Mattiason, B., Kumar, A. & Galaev, I. Y. (eds.) (2009) Macroporous Polymer, CRC Press, Boca Raton.
- Paramawati, R., Yoshino, T., dan Isobe, S. (2001) Properties of Plasticized-Zein Film as Affected by Plasticizer Treatments. *Food Science and Technology Research*, 7(3), 191-194.



- Stevens, M. P., (2001) Kimia Polimer, Pradnya Paramita, Jakarta.
- Subaghio, M. A., Ni'mah, H., Novarida, P., dan Sumarno (2016) Sintesa dan Karakterisasi Biokomposit Material dari Biodegradable Polimer Poly L-Lactic Acid (PLLA) dan Selulosa, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan"*, Yogyakarta, 17 Maret 2016.
- Ulya, M. & Agustini, R. (2012) Polymerization Temperature Effect of L-Lactic Acid by Ring Opening Polymeization (ROP) Method on Polylactic Acid (PLA) Characteistics, *UNESA Journal of Chemistry*, 1(1), 66-74.