

 **Innosain**

Syntesa Poly Lactid Acid

Dengan Metode Ring Opening Polymerization

Edwin Azwar, S.T., Pg.D., M.T.A., Ph.D.



Syntesa Poly Lactid Acid

Dengan Metode Ring Opening Polymerization

Syntesa Poly Lactid Acid

Dengan Metode Ring Opening Polymerization

Edwin Azwar, S.T., Pg.D., M.T.A., Ph.D.

 **Innosain**

Syntesa Poly Lactid Acid dengan Metode Ring Opening Ploymerization

oleh Edwin Azwar, S.T., Pg.D., M.T.A., Ph.D.

Hak Cipta © 2016 pada penulis

Innosain

Ruko Jambusari 7A Yogyakarta 55283

Telp: 0274-889398; 882262 Fax: 0274-889057; E-mail: info@innosain.com

Hak Cipta dilindungi undang-undang. Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apa pun, secara elektronik maupun mekanis, termasuk memfotokopi, merekam, atau dengan teknik perekaman lainnya, tanpa izin tertulis dari penerbit.

Tajuk Entri Utama: Azwar, Edwin

Syntesa Poly Lactid Acid dengan Metode Ring Opening Ploymerization/Edwin Azwar

- Edisi Pertama. Cet. Ke-1. - Yogyakarta: Innosain, 2016
xvi + 76 hlm.; 25 cm

Bibliografi.: 71 - 73

ISBN : 978-602-6542-08-3

E-ISBN : 978-602-6542-09-0

1. Kimia Organik

I. Judul

547

Semua informasi tentang buku ini, silahkan scan QR Code di cover belakang buku ini

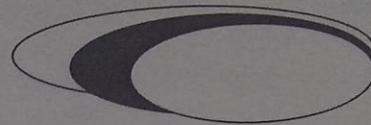


KATA PENGANTAR

Dengan memanjatkan puji syukur kehadiran Allah SWT buku berjudul "**Sintesa Poly Lactic Acid dengan Metode Ring Opening Polymerization**" dapat disusun. Buku ini ditujukan kepada pembaca seperti kalangan peneliti, dosen, dan mahasiswa untuk menambah wawasan terkait dengan Sintesis Poly Lactic Acid dengan Metode Ring Opening Polymerization.

Buku ini merupakan hasil-hasil penelitian yang telah penulis lakukan. Hasil-hasil penelitian tersebut telah dipublikasikan pada prosiding seminar nasional kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Universitas Gajah Mada. Buku ini disusun dengan upaya pengembangan ilmu pengetahuan dan penyempurnaan penelitian terkait dengan polimer teknologi.

Akhirnya penulis menyatakan bahwa buku ini belum sempurna. Oleh karena itu kritik dan saran dari peneliti dan rekan-rekan dosen sangat diharapkan untuk menyempurnakan buku ini.

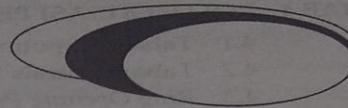


PENGANTAR

Buku ini menyajikan proses, tata cara bagaimana pembuatan PLA (Poly Lactic Acid) dengan metode Ring Opening Polymerization. Dsertai pengertian secara umum tentang polymer serta faktor faktor pendukungnya. Dalam buku ini juga dibahas bagaimana penentuan kondisi operasi yang optimum dalam pembuatan PLA dengan metode Ring Opening Polymerization berdasarkan penelitian penelitian yang telah dilakukan.

Buku ini ditulis secara sistematis supaya pembaca mudah memahami isi dari buku ini. Penjelasan tentang pembuatan PLA dengan metode Ring Opening Polymeization ini merupakan pengetahuan yang terbaru dan efektif guna pengembangan ilmu sintesa polimer.

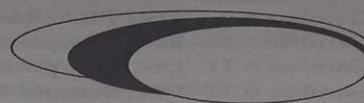
Dengan demikian diharapkan buku ini dapat menambah wawasan pengetahuan untuk dosen dan mahasiswa supaya mudah memahami salah satu ilmu sintesa polimer yaitu khasanah pengetahuan yang berkaitan dengan PLA (Poly Lactic Acid) yang dapat menunjang kualitas perkuliahan.



DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	v
PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xv
BAB 1 PENGERTIAN POLIMER DAN POLIMERISASI	1
1.1 Pengertian Polimer	1
1.2 Polimerisasi	4
BAB 2 PENGERTIAN ASAM LAKTAT, LAKTIDA, DAN PLA (POLY LACTID ACID)	9
2.1 Asam Laktat	9
2.2 Laktida	13
2.3 PLA (Poly Lactic Acid)	15
BAB 3 PEMBUATAN PLA	19
3.1 Polikondensasi Langsung (<i>Direct Condensation-Polymerization</i>)	19
3.2 Kondensasi Dehidrasi Azeotrop (<i>Azeotropic Dehydration Condensation</i>)	20
3.3 Polimerisasi Pembukaan Cincin (<i>Ring Opening Polymerization</i>)	21

BAB 4	POLIMERISASI PEMBUKAAN CINCIN	25
4.1	Tahap Prepolimerisasi	25
4.2	Tahap Sintesis Dimer Siklik	25
4.3	<i>Ring Opening Polymerization (ROP)</i>	26
BAB 5	UJI KARAKTERISTIK POLY (LACTID) ACID	29
5.1	Uji Massa Molekul	29
5.2	Penentuan Titik Leleh	30
5.3	Uji Gugus Fungsi Poly (Lactic) Acid	31
BAB 6	PENGARUH KONSENTRASI KATALIS, SERTA SUHU DAN WAKTU POLIMERISASI	35
6.1	Pengaruh Konsentrasi Katalis dan Waktu Polimerisasi	35
6.2	Pengaruh Konsentrasi Katalis dan Suhu Polimerisasi	47
6.3	Pengaruh Suhu dan Waktu Polimerisasi	59
DAFTAR PUSTAKA		71
GLOSARIUM		75



DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	Reaksi Polimerisasi Adisi Vinilklorida	5
Gambar 1.2	Reaksi Polimerisasi Kondensasi Asam Amino	5
Gambar 2.1	Struktur Kimia Asam Laktat	9
Gambar 2.2	Bentuk Isomer Asam Laktat	10
Gambar 2.3	Stereoisomer dari Senyawa Laktida (Auras, 2010)	13
Gambar 2.4	Rumus Struktur Poli Asam Laktat	15
Gambar 3.1	Metoda sintesa PLA untuk Mendapatkan Berat Molekul Tinggi (Gupta et al, 2006)	22
Gambar 4.1	Reaksi Prepolimerisasi (L)-Asam Laktat (Averous, 2008)	25
Gambar 4.2	Reaksi Esterifikasi Asam Laktat Membentuk Laktida (Averous, 2008)	26
Gambar 4.3	Ring Opening Polymerization (Averous, 2008)	26
Gambar 5.1	Skema Difference Scanning Colometry	31
Gambar 6.1	Rangkaian Alat Penelitian	36
Gambar 6.2	Poly (lactic) Acid (PLA) dengan Variasi Konsentrasi 0,10% wt SnCl ₂ dan Waktu (a) 2 jam, (b) 4 jam, (c) 6 jam	36
Gambar 6.3	Grafik Hubungan Viskositas Reduksi dan Konsentrasi Larutan (sampel $x = 0,2\%$; $t = 6$ jam; dan $T = 140^{\circ}\text{C}$)	38
Gambar 6.4	Grafik Massa Molekul	39
Gambar 6.5	Spektrum FTIR PLA Standar (Auras, Rafael, 2010)	41
Gambar 6.6	Spektrum FTIR Sampel PLA 140°C, 0,20% wt dan 2 jam	42
Gambar 6.7	Spektrum FTIR Sampel PLA 140°C, 0,20% wt dan 4 jam	42
Gambar 6.8	Spektrum FTIR Sampel PLA 140°C, 0,20%wt dan 6 jam	43

Gambar 6.9	DSC PLA Standar (Auras, Rafael et.,al, 2010)	45
Gambar 6.10	DSC Sample 0,2% wt, 2 jam dan 140°C	45
Gambar 6.11	DSC Sample 0,2% wt, 4 jam dan 140°C	46
Gambar 6.12	DSC Sample 0,2% wt, 6 jam dan 140°C	46
Gambar 6.13	Poly(lactic) Acid (PLA) dengan Konsentrasi 0,1% SnCl ₂ dengan Variasi Suhu Polimerisasi (a) 140°C dan (b) 160°C	48
Gambar 6.14	Grafik Viskositas Intrinsik PLA	50
Gambar 6.15	Grafik Pengaruh Suhu dan Waktu Polimerisasi Terhadap Berat Molekul Poly(lactic) Acid (PLA)	51
Gambar 6.16	Spektrum FTIR PLA Standar(Auras, Rafael, et al., 2010)	52
Gambar 6.16	Spektrum FTIR Sampel PLA 0,2% SnCl ₂ Sintesis Waktu 4 jam dan Suhu 120°C	53
Gambar 6.17	Spektrum FTIR Sampel PLA 0,2% SnCl ₂ Sintesis waktu 4 jam dan suhu 140°C	53
Gambar 6.18	Spektrum FTIR Sampel PLA 0,2% SnCl ₂	54
Gambar 6.19	DSC PLA Standard, (Auras, Rafael et.,al, 2010)	56
Gambar 6.20	Spektrum Differential Scanning Calorimetry (DSC) Sampel PLA Sintesis konsentrasi 0,2% SnCl 4 jam dan 120°C	57
Gambar 6.21	Spektrum Differential Scanning Calorimetry (DSC) Sampel PLA Sintesis PLA konsentrasi 0,2% SnCl 4 jam dan 140°C	57
Gambar 6.22	Spektrum Differential Scanning Calorimetry (DSC) Sampel PLA Sintesis Konsentrasi 0,2% SnCl 4 jam dan 160°C	58
Gambar 6.23	Poly(lactic) Acid (PLA) dengan Variasi Suhu Polimerisasi 140°C(a) 6 jam dan (b) 4 jam	60
Gambar 6.24	Grafik Hubungan Viskositas Reduksi dan Konsentrasi larutan (t = 6 jam; dan T = 160°C)	62
Gambar 6.25	Grafik Pengaruh Suhu dan Waktu Polimerisasi Terhadap Massa Molekul Poly(lactic) Acid (PLA)	63
Gambar 6.26	Spektrum FTIR Poly(lactic) Acid (PLA) standar(Auras, Rafael, et al., 2010)	66

- Gambar 6.27 Spektrum FTIR Sampel Poly(lactic) Acid (PLA) Sintesis Waktu dan Suhu Polimerisasi (a) 6 jam dan 140°C, (b) 4 jam dan 160°C dan (c) 6 jam dan 160°C 67
- Gambar 6.28 Spektrum Differential Scanning Calorimetry (DSC) Sampel Poly(lactic) Acid (PLA) Sintesis waktu dan Suhu Polimerisasi (a) 4 jam dan 160°C, (b) 6 jam dan 160°C dan (c) 6 jam dan 140°C 68

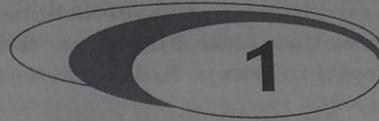


DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Sifat Fisik dan Kimia Asam Laktat	10
Tabel 2.2	Pengaruh Pelarut yang Digunakan Terhadap Koefisien Distribusi Asam Laktat	11
Tabel 2.3	Sifat Fisika dari Laktida	14
Tabel 2.4	Sifat Mekanik dan Fisik PLA	16
Tabel 5.1	Daerah Gugus Fungsi IR	34
Tabel 6.1	Pengukuran Laju Alir ($x = 0,2\%wt$ dan $t = 6$ jam)	37
Tabel 6.2	Perhitungan Viskositas ($x = 0,2\%wt$ dan $t = 6$ jam)	37
Tabel 6.3	Hasil Perhitungan Massa Molekul PLA	38
Tabel 6.4	Gugus Fungsi PLA Standar	41
Tabel 6.5	Analisis Gugus Fungsi FTIR	43
Tabel 6.6	Hasil Analisis DSC	46
Tabel 6.7	Massa Molekul Poly(lactic) Acid (PLA) masing-masing Sampel	48
Tabel 6.8	Laju alir PLA $t = 4$ jam,; $0,20\%wt$ SnCl ₂ dan $T = 160^{\circ}C$	50
Tabel 6.9	Analisis Fungsi Gugus FTIR	54
Tabel 6.10	Hasil Analisis DSC	58
Tabel 6.11	Massa Molekul Poly(lactic) Acid (PLA) masing-masing Sampel	60
Tabel 6.12	Pengukuran Waktu Laju Alir Poly(lactic) Acid (PLA) ($t = 6$ jam dan $T = 160^{\circ}C$)	61

Tabel 6.13	Perhitungan Viskositas Poly(lactic) Acid (PLA) (t = 6 jam dan T = 160°C)	62
Tabel 6.14	Gugus Fungsi Poly(Lactic) Acid (PLA) Standar	66
Tabel 6.15	Analisis Differential Scanning Calorimetry (DSC) Poly(lactic) Acid (PLA)	69

-oo0oo-



PENGETIAN POLIMER DAN POLIMERISASI

1.1 PENGERTIAN POLIMER

Kata polimer pertama kali digunakan oleh kimiawan Swedia Berzelius pada tahun 1833. Sepanjang abad 19 para ilmuwan bekerja dengan makromolekul tanpa memiliki suatu pengertian yang jelas mengenai strukturnya. Sebenarnya, beberapa polimer alam yang termodifikasi telah dikomersialkan. Polimer berasal dari bahasa Yunani yaitu *poly*, yang berarti banyak, dan *mer*, yang berarti bagian atau satuan. Ciri utama polimer yakni mempunyai rantai yang sangat panjang dan memiliki massa molekul yang besar (Stevens, 2001).

Polimer tersusun dari pengulangan kesatuan molekul yang kecil dan sederhana. Istilah polimer digunakan untuk menggambarkan bentuk molekul raksasa atau rantai yang sangat panjang yang terdiri atas unit-unit terkecil yang berulang-ulang atau mer atau meros sebagai blok-blok penyusunnya. Molekul-molekul tunggal penyusun polimer dikenal dengan istilah monomer. Polimer dengan massa molekul yang besar disebut dengan polimer tinggi. Polimer tinggi terdapat di alam seperti pati, selulosa, protein, dan kitosan serta yang dapat disintesis di laboratorium misalnya menjadi polivinil klorida, polivinil alkohol, poliasam laktat, polimetil metakrilat, polietilena. Plastik merupakan salah satu contoh polimer tinggi karena memiliki massa molekul yang besar yaitu di atas 10.000 (Oktaviana, 2002).

Polimer memiliki beberapa karakteristik untuk menggambarkan sifat fisik dan sifat kimianya. Sifat-sifat tersebut akan mempengaruhi aplikasi penggunaan polimer tersebut. Karakteristik polimer antara lain:

1. **Massa molekul relatif**
Massa molekul relatif polimer memperlihatkan kekuatan polimer terhadap perlakuan mekanis dan termal. Semakin besar massa molekul relatifnya, semakin kuat pula polimer tersebut (dalam hal termal maupun mekanis).
2. **Crystallinity (kristalinitas)**
Struktur polimer yang tidak tersusun secara teratur umumnya memiliki warna transparan. Karakteristik ini membuat polimer dapat digunakan untuk berbagai aplikasi seperti pembungkus makanan, kontak lensa dan sebagainya. Semakin tinggi derajat kristalisasinya, semakin sedikit cahaya yang dapat melewati polimer tersebut.
3. **Thermosetting dan Thermoplastic (Daya tahan terhadap panas)**
Berdasarkan ketahanannya terhadap panas, polimer dibedakan menjadi polimer *thermoplastic* dan *thermosetting*. Polimer *thermoplastic* dapat melunak bila dipanaskan, sehingga jenis polimer ini dapat dibentuk ulang. Sedangkan polimer *thermosetting* setelah dipanaskan tidak dapat dibentuk ulang. Ketahanan polimer terhadap panas ini membuatnya dapat digunakan pada berbagai aplikasi antara lain untuk insulasi listrik, insulasi panas, penyimpanan bahan kimia dan sebagainya.
4. **Branching (percabangan)**
Semakin banyak cabang pada rantai polimer maka densitasnya akan semakin kecil. Hal ini akan membuat titik leleh polimer berkurang dan elastisitasnya bertambah karena gaya ikatan intermolekularnya semakin lemah.
5. **Tacticity (taktisitas)**
Taktisitas menggambarkan susunan isomerik gugus fungsional dari rantai karbon. Ada tiga jenis taktisitas yaitu isotaktik dimana gugus-gugus substituenya terletak pada satu sisi yang sama, sindiotaktik dimana gugus-gugus substituenya lebih teratur, dan ataktik dimana gugus-gugus substituenya terletak pada sisi yang acak.

Berbagai teknik telah dikenali untuk mengenali sifat-sifat dari polimer. *Angle X-ray scattering* digunakan untuk mengenali struktur kristal polimer. *Gel Permeation Chromatography* digunakan untuk mengetahui berat molekul rata-rata jumlah polimer (M_n), berat molekul rata-rata berat polimer (M_w), dan *polydispersity* polimer. FTIR dan NMR digunakan untuk mengetahui komposisi polimer. *Calorimetric* dan *Dynamic Mechanical Analysis* digunakan untuk mengetahui titik leleh polimer. *Pyrolysis* digunakan untuk mengetahui struktur polimer.

(Kumar dan Gupta, 2003).

Klasifikasi Polimer dibagi menjadi tiga, yaitu berdasarkan sumbernya, berdasarkan ketahanan terhadap suhu, dan berdasarkan susunan molekulnya.

1. Berdasarkan sumbernya mendapatkan polimer
Polimer dapat dibagi menjadi polimer alam dan polimer sintetik.
 - a. Polimer Alam
Polimer alam adalah polimer yang terjadi melalui proses alami. Contoh polimer alam anorganik seperti tanah liat, pasir, sol-gel, silika, siloksan. Sedangkan contoh polimer organik alam adalah karet alam dan selulosa yang berasal dari tumbuhan, wol dan sutera yang berasal dari hewan serta asbes yang berasal dari mineral.
 - b. Polimer Sintetik
Polimer sintetik adalah polimer yang dibuat melalui reaksi kimia seperti karet fiber, nilon, poliester, polisterena, polietilen.
2. Berdasarkan ketahanan plastik terhadap suhu
Polimer dibagi menjadi dua, yaitu: polimer termoplastik dan termoset.
 - a. Polimer Termoplastik
Bila polimer meleleh pada suhu tertentu, melekat mengikuti perubahan suhu, bersifat reversible (dapat kembali ke bentuk semula atau mengeras bila didinginkan). Contoh: polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorida (PVC), nilon, dan poliester.
 - b. Polimer Termoset atau termodursisabel
Jenis polimer ini tidak dapat mengikuti perubahan suhu (non-reversible). Sehingga bila pengerasan telah terjadi maka bahan tidak dapat dilunakkan kembali. Pemanasan dengan suhu tinggi tidak

akan melunakkan jenis polimer ini melainkan akan membentuk arang dan terurai. Contoh: polimetan sebagai bahan pengemas dan melamin formaldehida (formika)

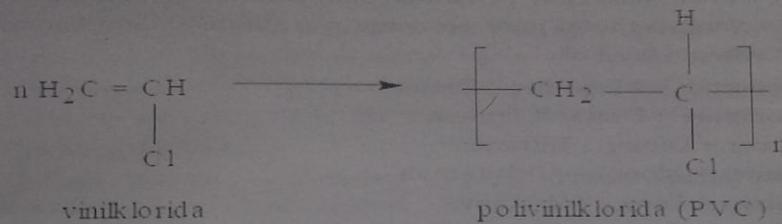
3. Berdasarkan susunan molekul Polimer terdiri atas tiga, yaitu: plastomer, elastomer, dan duromer.
 - a. Plastomer
Jenis polimer ini memiliki rantai struktur molekul yang tidak rapi, melintang satu terhadap yang lainnya. Sifat-sifatnya adalah dapat dibentuk dalam keadaan panas, dalam keadaan keras dapat dikerjakan secara mekanik, dapat larut dalam pelarut. Contoh: PVC, PS, PVAC
 - b. Elastomer
Jenis polimer dengan rantai molekul tersusun dari molekul bentuk jala besar. Sifatnya adalah pada keadaan temperatur normal elastis, tidak dapat cair, tidak dapat larut, dapat mengabsorpsi zat cair. Contoh : karet, karet elastis dan neoprene.
 - c. Duromer
Jenis polimer dengan rantai molekul tersusun dari molekul bentuk jala kecil. Sifatnya tidak larut, lebih tahan terhadap panas dibandingkan plastomer, tidak dapat dibentuk dalam keadaan panas, dan dapat dilem. Contoh : melamin, busa, epoxidharz.

1.2 POLIMERISASI

Polimer terbentuk dari susunan monomer-monomer melalui proses polimerisasi. Polimerisasi adalah proses pembentukan polimer dari monomernya. Reaksi tersebut akan menghasilkan polimer dengan susunan ulang tertentu. Proses pembentukan polimer (polimerisasi) dibagi menjadi dua golongan, yaitu polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi (Cowd, 1991).

1. Polimerisasi Adisi
Polimerisasi adisi merupakan polimerisasi yang melibatkan reaksi rantai dan dapat berupa radikal bebas atau beberapa ion yang menghasilkan polimer yang memiliki atom yang sama seperti monomer dalam gugus ulangnya. Polimer ini melibatkan reaksi adisi dari monomer ikatan rangkap.

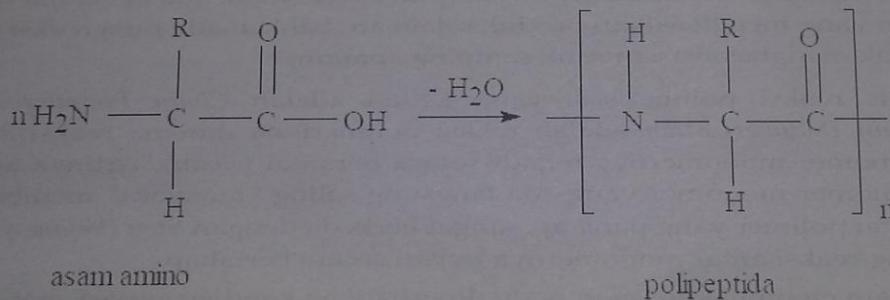
Contoh polimer ini adalah polietilen, polipropilen dan polivinil klorida. Reaksi polimerisasi adisivinilklorida dapat dilihat pada Gambar 1.1



Gambar 1.1 Reaksi polimerisasi adisi vinilklorida

2. Polimerisasi Kondensasi

Polimerisasi kondensasi terjadi dari reaksi antara gugus fungsi pada monomeryang sama atau monomer yang berbeda. Dalam polimerisasi kondensasi terkadang disertai dengan terbentuknya molekul kecil seperti H₂O, NH₃ atau HCl. Contoh dari polimerisasi kondensasi ini adalah pembentukan protein dari asamamino. Reaksi polimerisasi kondensasi asam amino dapat dilihat pada Gambar 1.2



Gambar 1.2 Reaksi polimerisasi kondensasi asam amino

Reaksi polimerisasi dapat dilakukan dengan 2 proses, berdasarkan pada mekanisme yang terjadi selama proses polimerisasi, yaitu *Step Polymerization* dan *Chain Polymerization*. *Step Polymerization* adalah reaksi polimerisasi dimana mekanisme reaksi monomer-monomer yang ada

terjadi secara bertahap (*stepwise*). Maksudnya bertahap disini adalah jumlah komponen -mer yang terbentuk berurutan, dari monomer, dimer, trimer, tetramer, pentamer, dan seterusnya sampai terbentuk polimer yang berantai panjang, yang jika ditulis dalam bentuk reaksi adalah sebagai berikut :

- Monomer + Monomer '! Dimer
- Monomer + Dimer '! Trimer
- Dimer + Dimer '! Tetramer
- Trimer + Monomer '! Tetramer
- Trimer + Dimer '! Pentamer
- Trimer + Trimer '! Hexamer
- Tertramer + Monomer '! Pentamer
- Tertramer + Trimer '! Heptamer

dan seterusnya sampai terbentuk polimer berantai panjang bergantung pada monomer yang tersedia sebagai reaktan dalam reaksi polimerisasi. Sebagian besar reaksi polimerisasi yang mengikuti mekanisme jenis ini menghasilkan produk samping berupa molekul kecil (misalnya air). Karena seringkali *step polymerization* menghasilkan air sebagai produk dalam polimerisasi ini, *Step Polymerization* seringkali disebut juga *Condensation Polymerization*, walaupun sebenarnya, ada beberapa reaksi lain yang menghasilkan produk selain air, bahkan ada pula reaksi yang tidak menghasilkan produk samping apapun.

Jenis reaksi polimerisasi yang kedua adalah *Chain Polymerization*. *Chain Polymerization* adalah reaksi polimerisasi dimana reaksi antara monomer-monomernya terjadi secara berantai (*chain*). Artinya adalah monomer-monomer yang ada langsung saling "menyatu" membentuk rantai polimer yang panjang, sangat berbeda dengan *Step Polymerization* yang reaksi antar monomernya terjadi secara bertahap.

Dalam membuat polimer, perlu diperhatikan kondisi operasi agar reaksi polimerisasi dapat berjalan dengan sempurna dan didapatkan hasil yang diharapkan. Faktor-faktor yang perlu diperhatikan adalah sebagai berikut:

- Reaktan yang digunakan
Reaktan yang digunakan sebaiknya memiliki kemurnian yang tinggi (hanya mengandung monomer saja, tidak ada pengotor) karena

dengan kemurnian yang tinggi, reaksi polimerisasi dapat berjalan dengan lebih cepat sehingga waktu bisa ditekan tidak terlalu lama.

- Suhu operasi
Reaksi yang berbeda membutuhkan kondisi operasi yang berbeda pula. Temperatur operasi harus optimum sesuai reaksi yang ada sehingga reaksi bisa berjalan dan didapatkan hasil yang diharapkan, yaitu polimer yang memiliki massa molekul yang besar.
- Arah kesetimbangan
Hampir semua *Condensation Polymerization* merupakan reaksi kesetimbangan. Oleh karena itu, reaksi polimerisasi hendaknya didorong ke arah produk (polimer). Salah satunya caranya adalah mengambil molekul kecil yang terbentuk sehingga kesetimbangan diharapkan mengarah ke pembentukan produk polimer.
- Katalis/ Inisiator
Secara umum, *Chain Polymerization* membutuhkan katalis dalam prosesnya, sedangkan untuk *Step Polymerization* tidak diperlukan katalis karena memang reaksi secara *Step Polymerization* dapat berjalan walaupun tidak ada katalis.

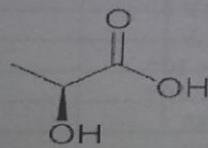
(Odiان, 1991)

PENGGERTIAN ASAM LAKTAT, LAKTIDA, DAN PLA (POLY LACTID ACID)

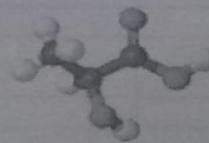
2.1 ASAM LAKTAT

Asam laktat merupakan bahan kimia serbaguna yang digunakan sebagai asidulan, aroma, dan pengawet dalam industri makanan, obat-obatan, industri kulit dan tekstil untuk produksi bahan kimia dasar dan untuk polimerisasi bahan yang mudah dirombak *poly lactic acid* (PLA) (Nur Hidayat dkk, 2006).

Asam laktat (asam 2-hidroksi propanoat) merupakan senyawa organik yang dihasilkan dari proses fermentasi karbohidrat oleh mikroorganisme tertentu. Asam ini dikenal pertama kali oleh kimiawan Swedia yang bernama Scheele pada tahun 1780 sebagai komponen asam dari susu. Namun, asam ini pertama kali diproduksi secara komersial oleh Charles E. Avery di Amerika Serikat pada tahun 1881 (Narayanan *et al.* 2003). Struktur Kimia dapat dilihat pada Gambar 2.1



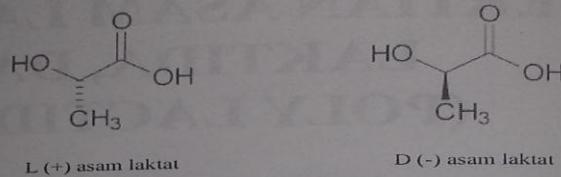
Struktur Asam Laktat



Struktur Asam Laktat 3-D

Gambar 2.1. Struktur Kimia Asam Laktat

Asam laktat mempunyai dua isomer optik, salah satunya sebagai L (+) asam laktat atau (S)-asam laktat, dan yang lain adalah D (-)-asam laktat atau (R)-asam laktat. L-(+)-asam laktat dapat dipolimerisasi menjadi *poly(lactic acid)* sebagai bahan dasar plastik *biodegradable*. Bentuk Isomer asam laktat dapat dilihat pada Gambar 2.2



Gambar 2.2. Bentuk isomer asam laktat

Asam laktat dapat dihasilkan melalui proses fermentasi atau secara sintesis kimiawi. Reaksi dasar proses kimiawi adalah mengubah laktonitril (asetaldehid sianohidrin) menjadi asam laktat. Beberapa metode kimia yang memungkinkan sintesis asam laktat adalah degradasi gula dengan alkali seperti kapur atau NaOH, interaksi asetaldehid dan karbonmonoksida pada suhu dan tekanan yang dinaikkan, dan hidrolisa dari asam α -kloropropionat (Aulana, 2005). Sifat fisik dan kimia asam laktat dapat dilihat pada tabel 2.1

Tabel 2.1 Sifat Fisik dan Kimia Asam Laktat

Propertis	Nilai	Isomer
Berat Molekul	90,08	D,L,DL
Titik Beku ($^{\circ}$ C)	52,8	D
	53,0	L
	16,8	DL
Titik Didih ($^{\circ}$ C)	103	D
	122	DL
	$1,90 \times 10^{-4}$	D
Konstanta Diasosiasi , (K_a pada 25° C)	$1,38 \times 10^{-4}$	DL
	3,83	D
pKa (25° C)	3,79	L
	3,73	DL
	-2,5	D
Derajat Rotasi Optik	+2,5	L

Sumber : Auras, 2010.

Koefisien distribusi asam laktat dalam pelarut adalah perbandingan konsentrasi asam laktat yang terlarut dalam pelarut organik dibandingkan dengan konsentrasi asam laktat yang terlarut dalam pelarut air. Berikut disajikan tabel pengaruh pelarut yang digunakan terhadap koefisien distribusi asam laktat yang didapat :

Tabel 2.2 Pengaruh Pelarut yang Digunakan Terhadap Koefisien Distribusi Asam Laktat

Solvents	Temperature (°C)	K_D
Isobutanol	31	1.37
Cyclohexanol	25	1.74
Isoamylol	25	2.22
Pentnaol	31	2.45
Hexanol	28	3.40
2-Ethylhexanol	28	6.8
Phenylcarbinol	25	2.33
Octanol	25	0.29
1-Decanol	25	0.31
Ethyl ether	28	9.8
Isopropyl ether	28	35
Isophorone	28	2.33
Methyl isobutyl ketone	25	7.9
Diisobutyl ketone	25	36
Cyclohexanone	25	1.87
Nitroethane	25	11.0
Ethoxypropane	25	35
Xylene	25	1.97
Ether	25	9.8
Ethyl carbonate	25	21.8
Chloroform	25	106
Chloroform	28	100
Furan	25	3.32
Ethyl acetate	25	4.07
MIBK	25	0.31
Butyl acetate	25	0.4

Sumber: *Poly(Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application* (Auras, Rafael, et al., 2010)

Asam laktat bersifat *non-volatile* (tidak mudah menguap), tidak berbau (*odorless*), dan tidak berwarna (*colourless*). Selain itu, karena bersifat asam

dan cenderung bersifat sebagai akseptor electron, asam laktat bereaksi dengan logam membentuk gas hidrogen dan garam logam (Auras, 2010).

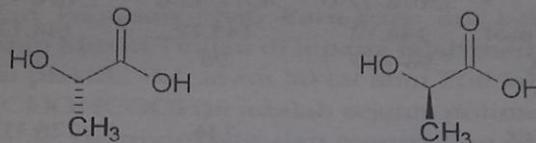
Cahaya biasa merambat seperti gelombang, dan gelombang itu tegak lurus arah rambatan. Cahaya terpolarisasi bidang ialah cahaya yang arah getaran gelombangnya telah tersaring semua, kecuali getaran yang berada pada suatu bidang. Jika cahaya terpolarisasi bidang dilewatkan suatu larutan yang mengandung enantiomer tunggal, maka bidang polarisasi cahaya itu diputar ke kanan atau ke kiri. Perputaran cahaya terpolarisasi bidang ini disebut rotasi optis.

Enantiomer dari pasangan enantiomer apa saja yang memutar bidang polarisasi cahaya ke kanan disebut *dekstrorotatori* (memutar ke kanan; Latin *dexter*, "kanan"). Bayangan cerminnya, yang memutar bidang polarisasi cahaya ke kiri, disebut *levorotatori* (memutar ke kiri; Latin *laevus*, "kiri"). Arah perputaran ditandai dalam nama oleh (+) untuk *dekstrorotatori* dan (-) untuk *levorotatori*. Dalam literatur lama, kadang-kadang dijumpai *d* untuk *dekstrorotatori* dan *l* untuk *levorotatori*. Suatu campuran sama banyak dari sepasang enantiomer apa saja disebut campuran rasemik atau modifikasi rasemik. Suatu campuran dapat dinyatakan dalam nama oleh awalan (\pm). Dalam literatur lama digunakan *dl* untuk menandai suatu campuran rasemik.

Untuk penempatan keempat gugus di sekitar suatu atom karbon kiral disebut konfigurasi mutlak di sekitar atom itu, yakni bentuk-bentuk yang disebabkan rotasi mengelilingi ikatan. Konfigurasi mutlak suatu enantiomer adalah khas struktur molekulnya. Arah pemutaran bidang polarisasi cahaya dapat dinyatakan oleh (+) dan (-). Diperlukan suatu sistem untuk menyatakan konfigurasi mutlak itu. Sistem itu adalah sistem (*R*) dan (*S*) atau sistem Chan - Ingold - Prelog. Huruf (*R*) berasal dari kata Latin, *rectus*, "kanan", sedangkan (*S*) dari kata Latin *sinister*, "kiri". Atom karbon kiral apa saja mempunyai atau konfigurasi (*R*) atau konfigurasi (*S*), oleh karena itu satu enantiomer adalah (*R*) dan enantiomer lain adalah (*S*). Suatu campuran rasemik ditandai dengan (*R*) (*S*), yang berarti suatu campuran dari keduanya. Berdasarkan arah putaran atom karbon kiral yang terjadi, konfigurasi dapat dibedakan menjadi 2 macam :

- *Rectus* (disimbolkan dengan *R*), jika panah searah dengan jarum jam
- *Sinister* (disimbolkan dengan *S*), jika panah berlawanan dengan arah jarum jam (Fessenden, 1987).

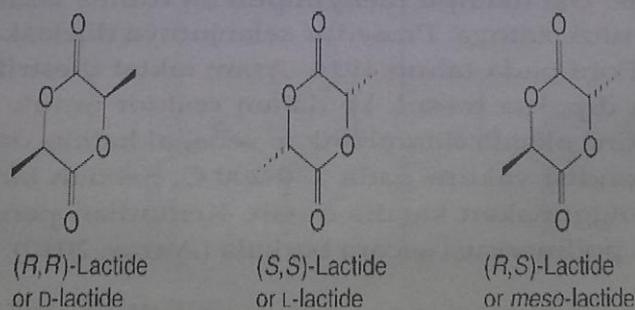
Berdasarkan pada konfigurasi yang ada, asam laktat dibedakan menjadi (S)-asam laktat dan (R)-asam laktat. Secara fisik, perbedaan antara (S)-asam laktat dan (R)-asam laktat adalah titik lelehnya. Untuk (S)-asam laktat, titik lelehnya sebesar 53°C sedangkan (R)-asam laktat mempunyai titik leleh 52,8°C. Keduanya merupakan senyawa dasar untuk membentuk *polylactic acid* (Auras, 2010).



2.2 LAKTIDA

Laktida (*lactide*) merupakan senyawa siklik yang terbentuk karena proses kondensasi dimer dari asam laktat (seringkali disebut *Lactoyl Lactic Acid*). Laktida memiliki nama IUPAC *3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione*. Terbentuknya laktida dikarenakan adanya proses transesterifikasi secara spontan dari asam laktat.

Karena laktida terbentuk karena reaksi antara 2 asam laktat, maka laktida sendiri memiliki 2 karbon kiral. Jika dilihat dari struktur optiknya, laktida memiliki 3 buah stereoisomer, yaitu (R,R)-laktida/ *D*-laktida, (S,S)-laktida/ *L*-laktida, dan (R,S)-laktida/ *meso*-laktida. Laktida merupakan senyawa dasar untuk membuat *polylactic acid* dengan mekanisme *Ring Opening Polymerization* (ROP) (Auras, 2010).



Gambar 2.3 Stereoisomer dari Senyawa laktida (Auras, 2010)

Selain itu, pada tiga struktur diastereoisomer di atas, terdapat juga rasemik dari *D*-laktida dan *L*-laktida sebagai *rac*-laktida atau *DL*-laktida (Tabel 2.2).

Tabel 2.3 Sifat fisika dari laktida

Karakteristik	Unit	D-Laktida	L-Laktida	<i>meso</i> -Laktida	<i>rac</i> -Laktida
NomorCAS		13076-17-0	4511-42-6	13076-19-2	116559-43-4
BeratMolekul	gr/mol	144,12	144,12	144,12	
TitikLeleh	°C	96 - 97	96	53	125
TitikDidih	°C				142 (20 bar)
Panas Peleburan	J/gr		146	128;118	185
Panas Penguapan	kJ/mol		63		
Massa Jenis Padatan	gr/mL		1,32 -1,38	1,32 -1,38	
Viskositas Cairan	mPa.s		2,71(110 °C); 2,23(120 °C); 1,88(130 °C)		

Sumber: *Poly(Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application* (Auras, Rafael, et al., 2010)

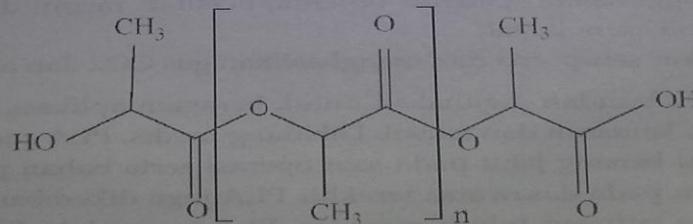
Produksi laktida kali pertama dijelaskan oleh Pelouze pada tahun 1845. Dia menyelidiki esterifikasi dari asam laktat dengan pemanasan dan penghilangan air dan diperoleh sebuah prepolimer yang tidak lagi penuh dengan campuran air. Ketika dilanjutkan dengan pemanasan pada prepolimer, dia mengungkapkan bahwa di dalam distilasi fraksinasi terbentuk kristal yang bagus. Dia mampu menyimpulkan rumus kimia dan memberi nama "laktida" untuk zatnya. Prosedur selanjutnya dijelaskan dalam paten oleh Gruter dan Pohl pada tahun 1914. Asam laktat diestriifikasi pada 120-135°C, dan udara dipaksa masuk ke dalam reaktor untuk menghilangkan air. Selanjutnya, zinc oksida ditambahkan sebagai katalis dan laktida didistilasi di bawah kondisi vakum pada 130-200°C. Sebuah langkah utama ke depan adalah menggunakan katalis timah. Kemudian penggunaan katalis koordinasi dalam polimerisasi secara berkala (Auras, 2010).

2.3 PLA (POLY LACTIC ACID)

Salah satu jenis biodegradable polyester adalah Poli asam laktat (*polylactic acid*). Poli asam laktat (PLA) ditemukan pada tahun 1932 oleh Carothers (DuPont) yang memproduksi PLA dengan berat molekul rendah dengan memanaskan asam laktat pada kondisi vakum. Pada tahap selanjutnya, DuPont dan Ethicon memfokuskan pembuatan aplikasi medical grade satures, implan dan kemasan obat. Baru-baru ini, beberapa perusahaan seperti Shimadzu dan Mitsui Tuatsu di Jepang telah memproduksi sejumlah PLA untuk aplikasi plastik. Poli asam laktat atau Poli laktida (PLA) dengan rumus kimia $(\text{CH}_3\text{CHOHCOOH})_n$ adalah sejenis polimer atau plastik yang bersifat biodegradable, thermoplastic dan merupakan poliester alifatik yang terbuat dari bahan-bahan terbarukan seperti pati jagung atau tanaman tebu. Walaupun PLA sudah dikenal sejak abad yang lalu, namun baru diproduksi secara komersial dalam beberapa tahun terakhir dengan keunggulan kemampuan untuk terdegradasi secara biologi.

Poli asam laktat merupakan keluarga *aliphatic polyesters* yang biasanya dibuat dari alfa asam hidroksi yang ditambahkan asam poliglicolat atau polimandelat. Poli asam laktat memiliki sifat tahan panas, kuat, & merupakan polimer yang elastis (Auras, 2002). Poli asam laktat yang terdapat di pasaran dapat dibuat melalui fermentasi karbohidrat ataupun secara kimia melalui polimerisasi kondensasi dan kondensasi azeotropik (Auras, 2006). Polimer Poli asam laktat dapat terurai di tanah baik dalam kondisi aerob ataupun anaerob dalam kurun waktu enam bulan sampai lima tahun (Auras, 2002).

Struktur Poli Asam laktat dapat dilihat pada gambar 2.4.



Sumber : Auras, 2010.

Gambar 2.4 Rumus Struktur Poli Asam Laktat

Berikut adalah beberapa sifat poli asam laktat yang ditampilkan pada tabel 2.3

Tabel 2.4 Sifat Mekanik dan Fisik PLA

Karakteristik	Nilai
Kerapatan	1,25
Titik leleh	161 °C
Kristalinitas	0-1 %
Suhu peralihan kaca (Tg)	61 °C
Modulus	2050 Mpa
Regangan	9 %
Biodegradasi	100
Permeabilitas air	172 g/me
Tegangan permukaan	N.nm

Menurut Botelho (2004), kelebihan poli asam laktat dibandingkan dengan plastik yang terbuat dari minyak bumi adalah:

1. *Biodegradable*, artinya poli asam laktat dapat diuraikan secara alami di lingkungan oleh mikroorganisme.
2. *Biocompatible*, dimana pada kondisi normal, jenis plastik ini dapat diterima oleh sel atau jaringan biologi.
3. Dihasilkan dari bahan yang dapat diperbaharui (termasuk sisa industri) dan bukan dari minyak bumi.
4. 100% *recyclable*, melalui hidrolisis asam laktat dapat diperoleh dan digunakan kembali untuk aplikasi yang berbeda atau bisa digabungkan untuk menghasilkan produk lain.
5. Tidak menggunakan pelarut organik/bersifat racun dalam memproduksi poli asam laktat.
6. Dapat dibakar sempurna dan menghasilkan gas CO₂ dan air.

Saat ini, PLA sudah digunakan untuk beragam aplikasi, diantaranya dibidang medis, kemasan dan tekstil. Dibidang medis, PLA sudah lama digunakan sebagai benang jahit pada saat operasi serta bahan pembungkus kapsul. Selain itu pada dasawarsa terakhir PLA juga dikembangkan dalam upaya perbaikan jaringan tubuh manusia. PLA juga telah dikembangkan untuk pembuatan kantong plastic (*retailbags*), kontainer, bahkan *ediblefilm* untuk sayuran dan buah. Dalam bentuk film dan bentuk foam digunakan

untuk pengemas daging, produk susu, atau roti. Dapat juga digunakan dalam bentuk botol dan cangkir sekali pakai untukk emasan air, susu, jus dan minuman lainnya. Piring, mangkok, nampan, tas, film pertanian merupakan penggunaan lain dari jenis plastic ini. Selain itu, dibidang tekstil PLA juga telah diaplikasikan untuk pembuatan kaos dan tas. Di Jepang, PLA bahkan sudah dikembangkan sebagai bahan dasar pembuatan *compactdisc* (CD) oleh Sanyo (Saputro,2012).

-oo0oo-



PEMBUATAN PLA

3.1 POLIKONDENSASI LANGSUNG (*DIRECT CONDENSATION-POLYMERIZATION*)

Polikondensasi langsung (*direct condensation-polymerization*) asam laktat yang menghasilkan PLA dengan berat molekul rendah dan rapuh sehingga sebagian besarnya tidak dapat digunakan kecuali jika ditambahkan *chain coupling agent* untuk meningkatkan panjang rantai polimer (Averous, 2008). Polikondensasi langsung (konvensional) ini dimungkinkan, karena adanya gugus hidroksil dan karboksil pada asam laktat. Namun, reaksi polikondensasi konvensional asam laktat ini tidak cukup dapat meningkatkan bobot molekulnya dan pada metode ini dibutuhkan waktu yang sangat lama karena sulitnya untuk mengeluarkan air dari produk yang memadat, sehingga produk air yang dihasilkan justru akan menghidrolisis polimer yang terbentuk. Reaksi polikondensasi konvensional hanya mampu menghasilkan PLA dengan bobot kurang dari $1,6 \times 10^4$ (Hyon *et al*, 1998) yang cirinya seperti kaca yang getas (*brittle*). Pada perkembangannya, polikondensasi langsung ini selalu melibatkan pengurangan kadar air hasil kondensasi dengan menggunakan pelarut pada tekanan vakum dan temperatur tinggi.

Berat molekul dapat ditingkatkan dengan penggunaan *coupling* atau *esterification-promoting agents* yang berfungsi memperpanjang ikatan kimia, namun biaya produksi meningkat karena proses yang cukup rumit dan panjang (*multistep process*). *Chainextendingagents* berfungsi untuk mereaksi-

kan gugus hidroksil (OH) atau karboksil yang berada di ujung molekul PLA sehingga membentuk polimer *telechelic*. Penggunaan agen ini memberikan beberapa keuntungan karena reaksi hanya melibatkan sedikit agen dan bisa diselesaikan tanpa perlu dipisahkan dengan proses yang lain. Kemampuan untuk mengembangkan desain kopolimer dengan gugus fungsi yang beraneka macam juga bisa diperluas. Kelemahannya adalah polimer mungkin masih mengandung *chain-extending agents* yang tidak bereaksi, oligomer dan sisa-sisa pengotor logam yang berasal dari katalis. Beberapa *chain-extending agents* juga dapat mengurangi sifat biodegradabilitas polimer. Beberapa agen yang digunakan diantaranya anhydride, epoxide and isocyanate. Produk-produk seperti ini digunakan untuk pengembangan PLA yang cocok untuk bahan dasar pencampuran (*PLA-based blends*). Kelemahan penggunaan isocyanat sebagai *chain extenders* adalah sifatnya yang beracun (*eco-toxicity*).

Keuntungan penggunaan *esterification-promoting adjuvants* adalah produk akhir dengan kemurnian yang tinggi dan bebas dari sisa-sisa katalis dan/atau oligomer. Kekurangannya adalah biaya yang tinggi sehubungan dengan banyaknya tahap yang dilibatkan dan pemurnian tambahan dari residu dan produk samping, karena produk samping yang dihasilkan harus dinetralkan atau bahkan dihilangkan (Averous, 2008).

3.2 KONDENSASI DEHIDRASI AZEOTROP (AZEOTROPIC DEHYDRATION CONDENSATION)

Kondensasi dehidrasi azeotropik (*Azeotropic dehydration condensation*) asam laktat dengan menggunakan pelarut azeotropik, yang dapat menghasilkan PLA dengan berat molekul mencapai 15.400 dan rendemen sebesar 89% (Averous, 2008).

Reaksi polikondensasi azeotropik merupakan modifikasi dari reaksi polikondensasi konvensional yang dapat menghasilkan bobot molekul yang lebih tinggi (Ajioka *et al*, 1998), dan tidak menggunakan *chain-extenders* atau *adjuvants* dan beberapa kelemahannya (Averous, 2008). Mitsui Chemical (Jepang) telah mengkomersialkan proses ini dimana asam laktat dan katalis didehidrasi secara azeotropik dalam sebuah *refluxing*, pemanasan dengan temperatur tinggi, pelarut *aprotic* pada tekanan rendah untuk menghasilkan PLA dengan berat molekul mencapai e'' 300.000.

Reaksi polikondensasi azeotropik menggunakan pelarut seperti difenil eter, xilena, bifenil dan klorobenzena untuk memudahkan pemisahan air dari produk pada atmosfer normal atau tekanan rendah. Reaksi ini juga dapat menggunakan berbagai jenis katalis seperti asam protonat, logam, oksida logam, logam halida dan garam asam organik dari logam. Logam memiliki orbital p dan d yang bebas dan dapat menginisiasi terbentuknya kompleks koordinasi. Salah satu logam yang dapat digunakan sebagai katalis reaksi polikondensasi azeotropik adalah logam timah. Logam timah memiliki toksisitas yang rendah, merupakan katalis yang direkomendasikan FDA dan dapat dipisahkan dari polimer setelah polimerisasi. Fungsinya adalah untuk mempercepat reaksi pembentukan PLA. Polikondensasi azeotropik dalam larutan dapat mencegah terjadinya reaksi pesaing, yaitu pembentukan laktida dan reaksi degradasi PLA yang terbentuk (Hasibuan, 2006).

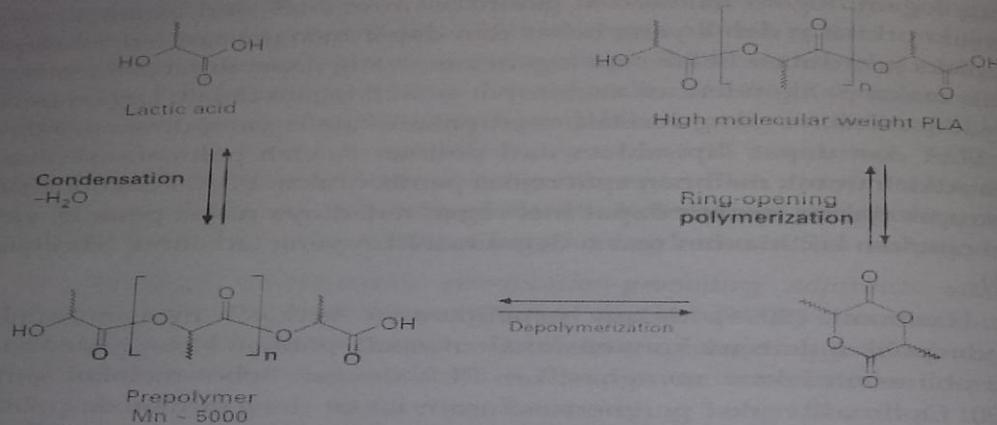
Hasibuan (2006) dalam penelitiannya berhasil mengembangkan metode polikondensasi konvensional menjadi polikondensasi azeotropik pada poli asam laktat, menghasilkan PLA dengan bobot molekul sampai 22.000. Optimasi reaksi polimerisasi asam laktat dengan metode polikondensasi azeotropik dicapai pada lama polimerisasi 30 jam dan konsentrasi katalis logam timah 0.5%. Namun, untuk menghasilkan PLA dengan bobot molekul yang lebih besar perlu dikembangkan proses polimerisasi dengan pelarut yang memiliki titik didih yang lebih tinggi dari xilena, seperti pelarut difenil eter dan *o*-klorotoluen.

3.3 POLIMERISASI PEMBUKAAN CINCIN (*RING OPENING POLYMERIZATION*)

Polimerisasi pembukaan cincin (*ring opening polymerization*, ROP), yang dilakukan melalui tiga tahapan yaitu polikondensasi asam laktat, depolimerisasi sehingga membentuk dimer siklik (*lactide*) dan dilanjutkan dengan polimerisasi pembukaan cincin, sehingga diperoleh PLA dengan berat molekul tinggi. Polimerisasi pembukaan cincin menghasilkan PLA dengan berat molekul 2×10^4 hingga 6.8×10^5 . Metoda ROP ini telah dipatenkan oleh Cargill (Amerika Serikat) pada tahun 1992. (Kolstad dkk, 1999)

Secara umum, proses ROP pada produksi PLA dimulai dari polimerisasi kondensasi asam laktat untuk menghasilkan PLA dengan bobot molekul

rendah (prepolimer), dilanjutkan dengan depolimerisasi untuk menghasilkan dimer laktida yang berbentuk molekul siklik. Laktida kemudian dengan bantuan katalis dipolimerisasi ROP untuk menghasilkan PLA dengan bobot molekul yang tinggi.



Gambar 3.1 Metoda sintesa PLA untuk mendapatkan berat molekul tinggi (Gupta et al, 2006)

Metode yang umum dipakai untuk menghasilkan PLA adalah melalui reaksi polimerisasi pembukaan cincin (ROP) laktida. ROP berlangsung dengan menggunakan katalis dalam bentuk ion logam seperti seng, dibutil seng, timbal, timah(II) 2-etilheksanoat, timah (IV) halida, dan beberapa alkoksida logam lainnya (sebagian besar katalis dalam reaksi ROP ini bersifat toksik dan cukup berbahaya untuk aplikasi pangan serta medis) yang sangat diperlukan untuk memulai reaksi polimerisasi. Berdasarkan inisiator, reaksi ROP dapat berlangsung melalui beberapa mekanisme radikal bebas (Touminen, 2003). Dibandingkan dengan metode-metode polimerisasi asam laktat, metode ROP merupakan metode yang sangat kompleks dan menghasilkan PLA dengan ciri yang baik untuk berbagai aplikasi seperti pengemasan (Ajioka et al., 1998).

Poli (asam laktat) merupakan poliester yang dapat terbuat dari senyawa aromatik yaitu asam laktat yang dikonversi menjadi laktida pada reaktor

dengan penyaluran tekanan dan suhu. Sintesis polimer dengan intermediet laktida ini lebih menguntungkan karena dapat dihasilkan polimer dengan berat molekul tinggi. Hal tersebut dapat terjadi sebab polimerisasi dapat dilakukan terhadap laktida dalam kondisi bebas pelarut. Reaksi yang terjadi sebenarnya adalah reaksi esterifikasi. Asam laktat memiliki gugus hidroksil dan karboksil. Kedua gugus ini yang dimanfaatkan dalam pembentukan laktida (Henton, 2005).

Polimerisasi pembukaan cincin (*ring opening polymerization*) merupakan metode yang lebih baik untuk menghasilkan massa molekul polimer yang tinggi. Dan sekarang telah diadopsi sehubungan dengan berkembangnya fermentasi dekstrosa jagung yang secara signifikan mengurangi biaya produksi asam laktat. Prosesnya berdasarkan pada penghilangan air di bawah kondisi tekanan lebih rendah, tanpa pelarut, untuk menghasilkan dimer *intermediet*, dikenal sebagai laktida. Berdasarkan pada metode *intermediet* laktida ini, *NatureWork LLC* telah mengembangkan sebuah hak paten, biaya yang rendah pada proses berkelanjutan untuk produksi polimer ber-bahan dasar asam laktat (Gruber, 2001).

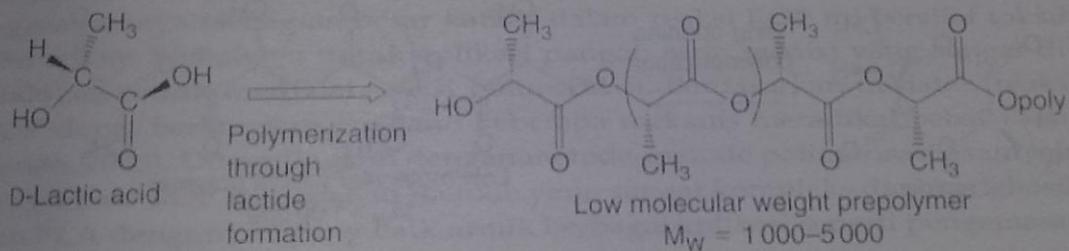
Polimerisasi pembukaan cincin dari dimer tercapai dengan pemanasan, sekali lagi tanpa memerlukan pelarut. Dengan mengontrol kemurnian dimer, dimungkinkan untuk menghasilkan kisaran yang besar dari massa molekul. Polimer dengan kandungan L-laktida yang tinggi dapat digunakan untuk menghasilkan polimer kristalin, ketika bahan D-laktida lebih tinggi (>15%) memiliki sifat lebih amorf. Dengan memvariasi jumlah dan urutan dari unit D-laktida dalam polimer, sifat produknya dapat dirubah. Dampak dari perubahan tersebut adalah sifat kelelahan, sifat termal, dan sifat penghalang (Anonim, 1998).

Polimerisasi PLA melalui metode ROP terdiri dari tiga tahap, yaitu tahap polikondensasi asam laktat (Prepolimerisasi), depolimerisasi sehingga membentuk dimer siklik (laktida) dan dilanjutkan dengan polimerisasi pembukaan cincin. Selama proses polimerisasi dengan suhu yang berbeda tetapi waktu dan konsentrasi katalis yang dikontrol menyebabkan pertumbuhan panjang rantai yang tidak sama. PLA dengan panjang rantai berbeda akan menyebabkan PLA mempunyai titik leleh yang berbeda (Bielki, 2010).

POLIMERISASI PEMBUKAAN CINCIN

4.1 TAHAP PREPOLIMERISASI

Pada tahap prepolimerisasi menghasilkan prepolimer yang bermassa molekul rendah berwarna jernih. Prepolimer yang terbentuk merupakan hasil dari penggabungan secara kondensasi (berulang) dari monomer (*L*)-Lactic Acid. Pada Gambar 4.1 dapat dilihat reaksi penggabungan (*L*)-Lactic Acid menjadi prepolimer bermassamolekul rendah dengan berat 1000-5000.

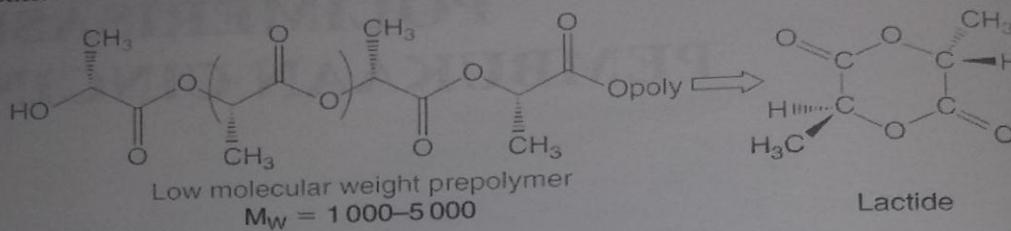


Gambar 4.1 Reaksi prepolimerisasi (*L*)-asam laktat (Averous, 2008)

4.2 TAHAP SINTESIS DIMER SIKLIK

Pada tahap ini menghasilkan kristal laktida yang berbentuk kristal yang menjarum berwarna jernih (takberwarna). Kristal laktida terbentuk dari uap prepolimer yang didinginkan oleh pompa vakum sehingga tersublimasi

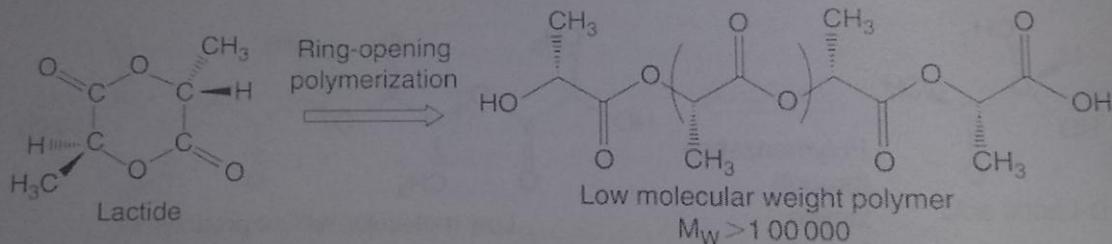
menjadi kristal jernih menjarum. Reaksi yang terjadi pada sintesis kristal laktida merupakan reaksi esterifikasi. Asam laktat memiliki gugus hidroksil dan karboksil. Kedua gugus ini dimanfaatkan dalam pembentukan kristal laktida. Reaksi esterifikasi laktat membentuk laktida dapat dilihat pada Gambar 4.2



Gambar 4.2. Reaksi esterifikasi asam laktat membentuk laktida (Averous, 2008)

4.3 RING OPENING POLYMERIZATION (ROP)

Pada tahap polimerisasi menghasilkan polimer yang bermassa molekul tinggi berwarna kekuningan dan transparan. Polimer yang terbentuk merupakan hasil dari pembukaan cincin laktida. Pada gambar 4.3 dapat dilihat reaksi pembukaan cincin laktida menjadi polimer bermassa molekul tinggi.



Gambar 4.3. Ring opening polymerization (Averous, 2008)

Poli (asam laktat) merupakan poliester yang dapat terbuat dari senyawa aromatik yaitu asam laktat yang dikonversi menjadi laktida pada reactor dengan penyaluran tekanan dan suhu. Sintesis polimer dengan intermediet laktida ini lebih menguntungkan karena dapat dihasilkan polimer dengan berat molekul tinggi. Reaksi yang terjadi sebenarnya adalah reaksi esterifi-

kasi. Asam laktat memiliki gugus hidroksil dan karboksil. Kedua gugus ini yang dimanfaatkan dalam pembentukan laktida (Henton, 2005).

Polimerisasi pembukaan cincin (*ring opening polymerization*) merupakan metode yang lebih baik untuk menghasilkan massa molekul polimer yang tinggi. Prosesnya berdasarkan pada penghilangan air di bawah kondisi tekanan lebih rendah, tanpa pelarut, untuk menghasilkan dimer *intermediet*, dikenal sebagai laktida. Berdasarkan pada metode *intermediet* laktida ini, *NatureWork LLC* telah mengembangkan sebuah hak paten, biaya yang rendah pada proses berkelanjutan untuk produksi polimer berbahan dasar asam laktat (Gruber, 2001).

Secara umum, proses ROP pada produksi PLA dimulai dari polimerisasi kondensasi asam laktat untuk menghasilkan PLA dengan bobot molekul rendah (prepolimer), dilanjutkan dengan depolimerisasi untuk menghasilkan dimer laktida yang berbentuk molekul siklik. Laktida kemudian dengan bantuan katalis dipolimerisasi ROP untuk menghasilkan PLA dengan bobot molekul yang tinggi.

Metode yang umum dipakai untuk menghasilkan PLA adalah melalui reaksi polimerisasi pembukaan cincin (ROP) laktida. ROP berlangsung dengan menggunakan katalis dalam bentuk ion logam seperti seng, dibutil seng, timbal, timah(II) 2-etilheksanoat, timah (IV) halida, dan beberapa alkoksida logam lainnya (sebagian besar katalis dalam reaksi ROP ini bersifat toksik dan cukup berbahaya untuk aplikasi pangan serta medis) yang sangat diperlukan untuk memulai reaksi polimerisasi. Berdasarkan inisiator, reaksi ROP dapat berlangsung melalui beberapa mekanis meradikal bebas (Touminen, 2003). Dibandingkan dengan metode-metode polimerisasi asam laktat, metode ROP merupakan metode yang sangat kompleks dan menghasilkan PLA dengan ciri yang baik untuk berbagai aplikasi seperti pengemasan (Ajioka *et al.*, 1998).

-oo0oo-

UJI KARAKTERISTIK POLY (LACTID) ACID

5.1 UJI MASSA MOLEKUL

Massa molekul merupakan variabel yang istimewa penting sebab berhubungan langsung dengan sifat kimia polimer. Umumnya polimer dengan massa molekul tinggi mempunyai sifat yang lebih kuat. Polimer-polimer dianggap memiliki massa molekul yang berkisar antara ribuan hingga jutaan dengan massa molekul optimum yang bergantung pada struktur kimia dan penerapannya. Nilai massa molekul yang diperoleh bergantung pada besarnya ukuran dalam metode pengukurannya. Sampel suatu polimer sesungguhnya terdiri atas sebaran ukuran molekul dan sebaran massa molekul. Oleh karena itu, setiap penentuan massa molekul akan dihasilkan harga rata-rata.

Massa molekul suatu polimer merupakan massa molekul rata-rata dari tiap rantai polimernya. Massa molekul polimer dapat dinyatakan dalam beberapa bentuk, yaitu massa molekul rata-rata berat (*weightaverage molar mass*) (M_w), massa molekul rata-rata jumlah (*Number average molar mass*) (M_n), massa molekul rata-rata viskositas (*Viscosity average molar mass*) (M_v), dan massa molekul rata-rata Z (*Z average molar mass*) (M_z). M_w dapat ditentukan dengan hamburan cahaya (*light scattering*) dan ultrasentrifugasi. Sedangkan M_n dapat ditentukan dengan analisis gugus ujung dan sifat ko-ligatif (krioskopi dan ebuliometri). Adapun M_v dan M_z dapat ditentukan dengan metode pengukuran viskositas.

Uji Massa Molekul adalah uji untuk menentukan berapa massa molekul yang diperoleh. Penentuan massa molekul PLA dapat ditentukan oleh perbandingan antara viskositas larutan polimer terhadap viskositas pelarut murni. Waktu alir dinyatakan dalam detik sebagai waktu untuk pelarut murni melewati kedua tanda batas pada viskometer (dari upper mark sampai lower mark). Pengukuran dilakukan dengan viskometer dalam penangas air bersuhu tetap untuk mencegah naik turunnya viskositas akibat perubahan suhu (Steven, 2001). Pengukuran bobot molekul dengan metode ini didasarkan pada persamaan Mark-Houwink-Sakurada, yaitu:

$$[\eta] = k (Mv)^{\alpha}$$

k dan α merupakan tetapan Mark-Houwink-Sakurada, $[\eta]$ adalah viskositas intrinsik, dan Mv merupakan bobot molekul viskositas. Nilai k dan α bukan merupakan tetapan yang bernilai mutlak. Tetapan tersebut bergantung pada polimer, pelarut, dan suhu. Pelarut dan suhu yang digunakan pada penelitian ini adalah etil asetat dan 25°C. Nilai k dan α secara berturut-turut adalah $1,58 \times 10^{-4}$ dan 0,78 (Steven 2001).

5.2 PENENTUAN TITIK LELEH

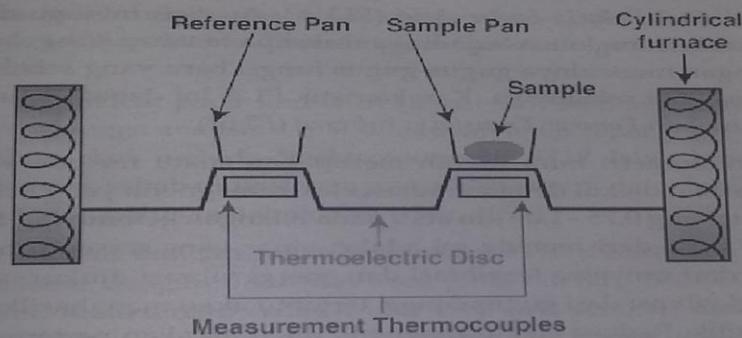
Titik leleh merupakan salah satu sifat termal yang terdapat pada suatu polimer. Pengukuran titik leleh pada penelitian ini dengan menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC).

DSC (*Difference Scanning Colometry*) merupakan teknik yang digunakan untuk menganalisa dan mengukur perbedaan kalor yang masuk ke dalam sampel dan referensi sebagai pembandingnya. DSC dapat digunakan untuk mempelajari perubahan yang terjadi pada bahan pada saat dipanaskan. DSC dapat menentukan kapasitas panas (*heat capacity*), suhu perubahan dari keadaan kaku ke keadaan elastis (*glass transition, Tg*), suhu pembentukan kristal (T_c), suhu perubahan dari padat menjadi cair (*melting point, Tm*), dan derajat pengkristalan (*crystallinity*). Di dalam alat DSC terdapat dua *heater*, dimana di atasnya diletakkan wadah sampel yang diisi dengan sampel dan wadah kosong (*reference*). Wadah tersebut biasanya terbuat dari aluminium.

Komputer akan memerintahkn *heater* untuk menaikkan suhu dengan kecepatan tertentu, biasanya 10°C per menit. Komputer juga memastikan bahwa peningkatan suhu pada kedua *heater* berjalan bersamaan. Apabila

suhu kedua wadah naik bersamaan, maka akan terdapat perbedaan *heat* (panas) pada keduanya, karena wadah pertama berisi sampel sedangkan yang lain kosong. Perbedaan *heat* direkam oleh komputer dan ditampilkan dalam bentuk kurva *heat flow* berbanding dengan temperatur (Widiarto, 2007).

Analisis DSC digunakan untuk mempelajari transisi fase, seperti melting, suhu transisi glass (T_g), atau dekomposisi eksotermik, serta untuk menganalisa kestabilan terhadap oksidasi dan kapasitas panas suatu bahan. Temperatur transisi gelas (T_g) merupakan salah satu sifat fisik penting dari polimer yang menyebabkan polimer tersebut memiliki daya tahan terhadap panas atau suhu yang berbeda-beda. Dimana pada saat temperatur luar mendekati temperatur transisi glassnya, maka suatu polimer mengalami perubahan dari keadaan yang keras kaku menjadi lunak seperti karet (Hidayat, 2003). Untuk skema DSC dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 5.1 Skema Difference Scanning Colometry

5.3 UJI GUGUS FUNGSI POLY (LACTIC) ACID

Karakterisasi ini dilakukan dengan tujuan mengidentifikasi gugus-gugus fungsi dari *Poly Lactic Acid*. Analisis ini juga digunakan untuk melihat kemungkinan terjadinya reaksi pada tahap pengolahan yang ditandai dengan munculnya gugus-gugus fungsi baru yang sebelumnya tidak terdeteksi atau sebaliknya. Karakteristik PLA ini dapat dianalisis dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR).

Spektroskopi FTIR merupakan metode yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa organik, gugus fungsi ini dapat ditentukan berdasarkan ikatan dari tiap atom. Prinsip kerja dari metode ini adalah sinar yang terserap menyebabkan molekul dari senyawa tervibrasi dan energi vibrasi diukur oleh detektor dan energi vibrasi dari gugus fungsi tertentu akan menghasilkan frekuensi yang spesifik.

Alat ini mempunyai kemampuan lebih sensitif dibanding dengan alat dispersi dan dapat digunakan pada daerah yang sangat sulit atau tidak mungkin dianalisis dengan alat dispersi. Keuntungan yang diperoleh dari spektra yang rumit ini adalah dengan membandingkan spektra senyawa cuplikan asli. Kesesuaian puncak-puncak yang ada dapat dijadikan sebagai bukti tentang identitas senyawa tersebut (Silverstein, 2002).

Karakterisasi ini dilakukan dengan tujuan mengidentifikasi gugus-gugus fungsi dari *Poly(L)-Lactic Acid* (PLLA). Analisis ini juga digunakan untuk melihat kemungkinan terjadinya reaksi pada tahap pengolahan yang ditandai dengan munculnya gugus-gugus fungsi baru yang sebelumnya tidak terdeteksi atau sebaliknya. Karakteristik PLA ini dapat dianalisis dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR).

Spektrofotometri Infra Merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada panjang gelombang 0,75 – 1,00 μm atau pada bilangan gelombang 13.000 – 10 cm^{-1} . Prinsip kerja dari metode ini adalah sinar yang terserap menyebabkan molekul dari senyawa tervibrasi dan energi vibrasi diukur oleh detektor dan energi vibrasi dari gugus fungsi tertentu akan menghasilkan frekuensi yang spesifik. Radiasi elektromagnetik dikemukakan pertama kali oleh James Clark Maxwell, yang menyatakan bahwa cahaya secara fisis merupakan gelombang elektromagnetik, artinya mempunyai vektor listrik dan vektor magnetik yang keduanya saling tegak lurus dengan arah rambatan. Pada dasarnya Spektrofotometer FTIR adalah sama dengan Spektrofotometer IR dispersi, yang membedakannya adalah pengembangan pada sistem optiknya sebelum berkas sinar infra merah melewati contoh. (Hsu, 1994).

Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier adalah suatu teknik pengukuran spektrum yang dikumpulkan berdasarkan pada respon dari

radiasi elektromagnetik . Sampel akan dikenai radiasi elektromagnetik dan responnya (intensitas dari radiasi yang diteruskan) diukur. Energi dari radiasi tersebut bervariasi dalam jarak tertentu dan responnya diplotkan dalam suatu fungsi radiasi energi (frekuensi) (Cotter,2003).

Spektroskopi Fourier Transform Infrared (FT-IR) merupakan suatu teknik pengukuran spektrum berdasarkan pada respon bahan terhadap radiasi elektromagnetik. Fungsi dari FT-IR adalah untuk analisis kualitatif dan kuantitatif suatu senyawa organik, dan dapat pula digunakan untuk penentuan struktur molekul suatu senyawa anorganik (Steven, 2001). Pencarian dengan menggunakan FT-IR memiliki beberapa kelebihan antara lain: dapat mendeteksi sinyal yang lemah, dapat menganalisis sampel pada konsentrasi yang sangat rendah, serta dapat mempelajari daerah antara $950-1500\text{ cm}^{-1}$ untuk larutan senyawa (Rebek, 1980).

Secara keseluruhan, analisis menggunakan spektrofotometer ini memiliki dua kelebihan utama dibandingkan Spektrofotometer Infra Red jenis dispersi yaitu:

1. Dapat digunakan pada semua frekuensi dari sumber cahaya secara simultan sehingga analisis dapat dilakukan lebih cepat.
2. Sensitivitas dari metoda Spektrofotometri FTIR lebih besar daripada cara dispersi, sebab radiasi yang masuk ke sistem detektor lebih banyak karena tanpa harus melalui celah (Hsu, 1994).

Pada analisis dengan spektrofotometer FTIR diharapkan terlihat pita serapan melebar dengan intensitas kuat pada daerah $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur OH, pita serapan diatas 3300 cm^{-1} yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur NH amina. Pita serapan lainnya yang menunjukkan adanya vibrasi NH amina yaitu pada daerah $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi tekuk NH_2 (amina primer), diharapkan muncul pita serapan pada daerah $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur CN, pita serapan pada daerah $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan karakteristik vibrasi ulur CH, pita serapan lainnya pada daerah $1470-1350\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi tekuk CH, dan pita serapan pada daerah $1250-970\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi tekuk C-O (Hsu, 1994).

Tabel 5.1 Daerah Gugus Fungsi IR

Ikatan	Tipe Senyawa	Daerah Frekuensi (cm ⁻¹)	Intensitas
		2850 - 2970	Kuat
C - H	Alkana	1340 - 1470	Kuat
		3010 - 3095	Sedang
C - H	Alkena	675 - 995	Kuat
C - H	Alkuna	3300	Kuat
		3010 - 3100	Sedang
C - H	Cincin Aromatik	690 - 900	Kuat
	Fenol, Monomer alkohol	3590 - 3650	Berubah-ubah
	Alkohol ikatan hidrogen, Fenol	3200 - 3600	Berubah-ubah, Terkadang Melebar
O - H	monomer asam	3500 - 3650	Sedang
	karboksilat, ikatan hidrogen asam	2500 - 2700	Melebar
	Karboksilat		
N - H	Amina, Amida	3300 - 3500	Sedang
C = C	Alkena	1610 - 1680	Berubah-ubah
C = C	Cincin Aromatik	1500 - 1600	Berubah-ubah
C ≡ C	Alkuna	2100 - 2260	Berubah-ubah
C - N	Amina, Amida	1180 - 1360	Kuat
C - O	Alkohol, Eter, Asam		
	Karboksilat, Ester	1050 - 1300	Kuat
C = O	Aldehid, Keton, Asam		
	Karboksilat, Ester	1690 - 1760	Kuat
NO ₂	Senyawa Nitro	1500 - 1570	Kuat
		1300 - 1370	Kuat

-oo0oo-

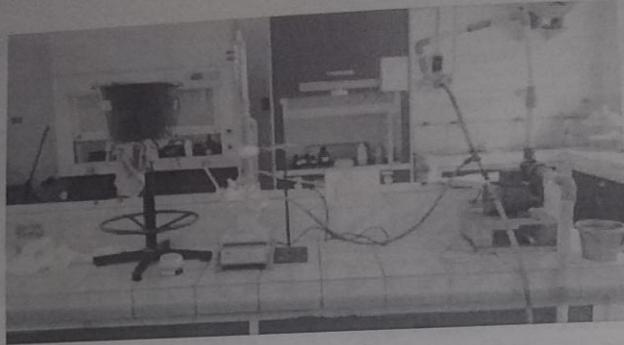
PENGARUH KONSENTRASI KATALIS, SERTA SUHU DAN WAKTU POLIMERISASI

6.1 PENGARUH KONSENTRASI KATALIS DAN WAKTU POLIMERISASI

Dalam pembuatan PLA, terdapat beberapa factor yang perlu diperhatikan, salah satunya adalah Konsentrasi katalis dan waktu polimerisasi. Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi katalis dan waktu polimerisasi tersebut dalam pembuatan PLA, telah dilakukan penelitian

Pada penelitian sintesis *Poly(lactic) Acid* (PLA) dilakukan dengan metode *Ring Opening Polymerization* (ROP) dengan memodifikasi metode yang dilakukan oleh Gunawan, Rasmita A., dkk (2012), Tamyiz, M., dkk (2012) dan Ulya, M., dkk (2012). Modifikasi yang dilakukan adalah perbedaan jenis katalis yang digunakan, yaitu SnCl_2 untuk mempercepat reaksi terbentuknya PLA dan inisiator Xilena untuk memudahkan pemisahan air dari produk. Alat yang digunakan mengganti labu leher dua dengan refluk agar air yang merupakan produk samping reaksi dapat dipisahkan dan ditampung dalam refluk, sehingga air yang dihasilkan tidak balik ke dalam reaktor dan mengganggu proses polimerisasi.

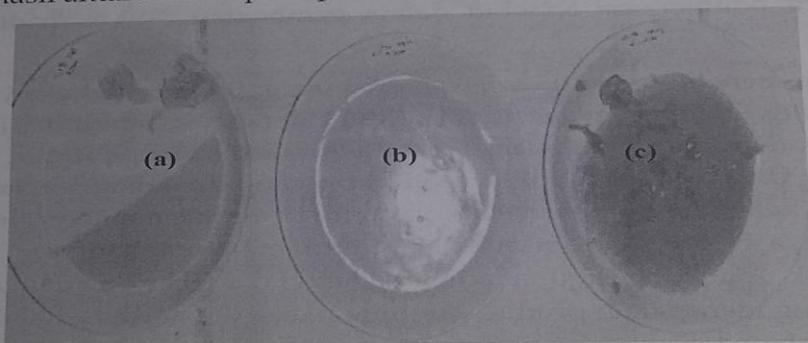
Adapun rangkaian alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperti pada gambar 6.1.



Gambar 6.1 Rangkaian Alat Penelitian

Metode *Ring Opening Polymerization* (ROP) dilakukan melalui tiga tahapan yaitu polikondensasi asam laktat, depolimerisasi sehingga membentuk dimer siklik (*lactide*) dan dilanjutkan dengan polimerisasi pembukaan cincin, sehingga diperoleh poliasam laktat dengan berat molekul tinggi

Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh *Poly(lactic) Acid* (PLA) dengan hasil antara lain seperti pada Gambar 6.2.



Gambar 6.2 *Poly (lactic) Acid* (PLA) dengan variasi konsentrasi 0,10% wt SnCl_2 dan waktu (a) 2 jam, (b) 4 jam, (c) 6 jam

Pada Gambar 6.2 terlihat hasil sintesis *Poly(lactic) Acid* (PLA) dengan konsentrasi katalis 0,10% wt SnCl_2 dan waktu polimerisasi 2 jam, 4 jam, dan 6 jam memiliki warna kuning kecoklatan. Hal tersebut dikarenakan lamanya

waktu proses polimerisasi, semakin lama waktu pemanasan, maka semakin coklat *Poly(lactic) Acid* (PLA) yang terbentuk.

Hasil dari penelitian tersebut kemudian dilakukan pengujian yaitu uji massa molekul PLA, penentuan titik leleh, dan uji gugus fungsi PLA.

❖ Uji Massa Molekul PLA

Karakteristik ini dilakukan dengan tujuan menentukan massa molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA) dengan menggunakan alat Viskometer Oswald. Viskositas relatif ditentukan dengan membandingkan waktu alir pelarut dan waktu alir polimer. Pelarut yang digunakan adalah etil asetat. Hasil pengukuran waktu laju alir ditunjukkan pada Tabel 6.1.

Tabel 6.1 Pengukuran Laju Alir ($x = 0,2\%wt$ dan $t = 6$ jam)

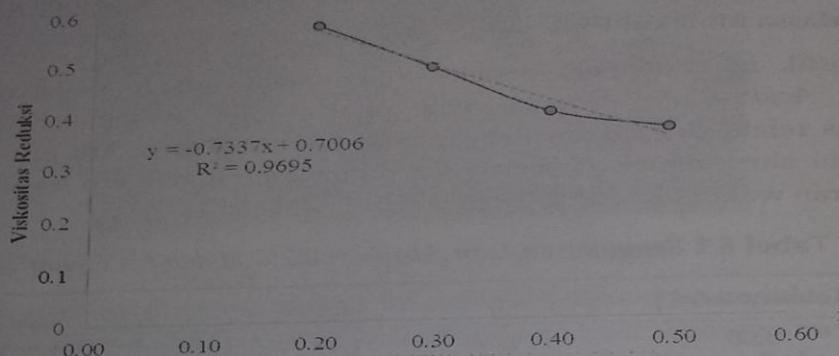
Konsentrasi C)	t_1	t_2	t_3	$t_{rata-rata}$
0,00	1,78	1,76	1,78	1,773
0,20	1,97	1,98	1,97	1,973
0,30	2,03	2,02	2,03	2,027
0,40	2,05	2,05	2,04	2,047
0,50	2,08	2,10	2,07	2,083

Pengukuran salah satu laju alir pada sintesis PLA yang ditunjukkan pada Tabel 6.1 menunjukkan semakin besar konsentrasi PLA dalam larutan, maka waktu laju alir PLA semakin meningkat. Hal tersebut sesuai dengan teori bahwa semakin besar konsentrasi suatu zat dalam larutan, maka semakin besar pula waktu alir yang diperlukan. Dari data tersebut dan berdasarkan persamaan pengukuran massa molekul, maka hasil perhitungan viskositas (pada lampiran B) dapat dilihat pada Tabel 6.2.

Tabel 6.2 Perhitungan Viskositas ($x = 0,2\%wt$ dan $t = 6$ jam)

Konsentrasi (C)	$\eta_{relatif}$	$\eta_{spesifik}$	$\eta_{reduksi}$
0,00	0	0	0
0,20	1,113	0,113	0,5639
0,30	1,143	0,143	0,4762
0,40	1,154	0,154	0,3853
0,50	1,175	0,175	0,3496

Viskositas intrinsik dicari dengan cara memplotkan viskositas reduksi sebagai sumbu-y dan konsentrasi larutan sebagai sumbu-x seperti terlihat pada gambar 6.3



Gambar 6.3 Grafik hubungan viskositas reduksi dan konsentrasi larutan (sampel $x = 0,2\%$; $t = 6$ jam; dan $T = 140^{\circ}\text{C}$)

Pada Gambar 6.3 didapatkan persamaan garis $y = -0,733x + 0,700$ dengan regresi linear sebesar $R^2 = 0,969$. Nilai viskositas intrinsik $[\eta]$ yang diperoleh adalah 0,700. Dari data viskositas intrinsik tersebut, maka akan didapatkan massa molekul PLA dengan menggunakan persamaan Mark-Houwink-Sakurada (bab 3 pers.5). Setiap sampel yang dihasilkan diuji dan dihitung demikian.

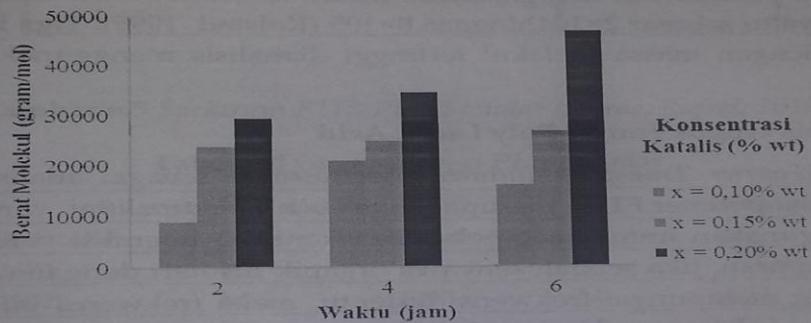
Berdasarkan pengukuran dan perhitungan yang telah dilakukan untuk setiap variasi, maka diperoleh hasil massa molekul yang ditunjukkan pada Tabel 6.3.

Tabel 6.3 Hasil Perhitungan Massa Molekul PLA

Percobaan (Run)	Konsentrasi (x)	Waktu (jam)	Massa Molekul (gram/mol)
1	0,10%	2	8930,777
2	0,15%	2	23835,342
3	0,20%	2	29624,676

Percobaan (Run)	Konsentrasi (x)	Waktu (jam)	Massa Molekul (gram/mol)
4	0,10%	4	21077,927
5	0,15%	4	24981,350
6	0,20%	4	34879,347
7	0,10%	6	16190,133
8	0,15%	6	27001,404
9	0,20%	6	47358,871

Dari Tabel 6.3 kemudian dibuat dalam grafik batang dan dapat ditunjukkan dalam Gambar 6.4.



Gambar 6.4 Grafik Massa Molekul

Pada Gambar 6.4 terlihat bahwa massa molekul untuk masing-masing waktu polimerisasi meningkat seiring dengan penambahan konsentrasi katalis. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi katalis yang digunakan untuk waktu polimerisasi yang sama, maka akan semakin tinggi massa molekul yang dihasilkan. Dalam Gambar 6.4 dapat dilihat juga bahwa massa molekul untuk konsentrasi katalis yang sama dengan peningkatan waktu polimerisasi mengalami kenaikan untuk konsentrasi 0,15% dan 0,20%, tetapi untuk konsentrasi katalis 0,10% mengalami penurunan pada waktu 6 jam. Hal ini menyatakan bahwa konsentrasi katalis 0,10% pada waktu polimerisasi 4 jam merupakan waktu optimum untuk menghasilkan massa molekul PLA hasil polimerisasi.

Polimerisasi dengan waktu yang lebih lama diperlukan untuk mencapai massa molekul yang diinginkan, ini akan disertai dengan degradasi yang tak terhindarkan disebabkan waktu tinggal tambahan pada suhu tinggi yang di dalamnya terdapat katalis (Groot, wim *et.,al*, 2010).

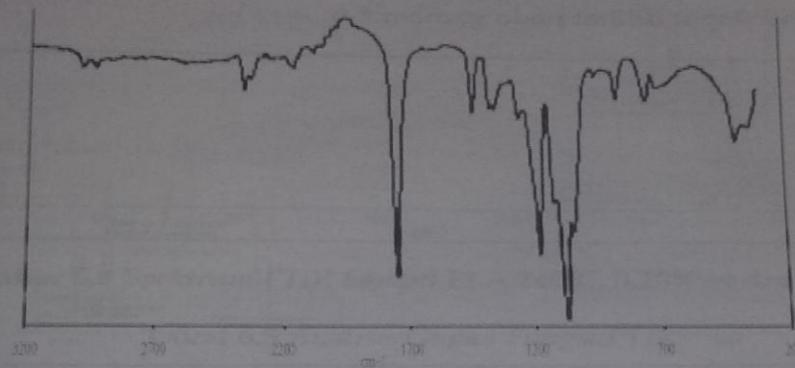
Tiga hasil massa molekul tertinggi dari PLA sintesis yang diperoleh adalah pada konsentrasi 0,10% selama 2 jam adalah 29624,676 gr/mol, pada konsentrasi 0,15% selama 4 jam adalah 34879,347 gr/mol, dan pada konsentrasi 0,20% selama 6 jam adalah 47358,871 gr/mol. Hal ini menyatakan bahwa semakin tinggi konsentrasi katalis dan semakin lama waktu polimerisasi akan menghasilkan massa molekul yang tinggi. Massa molekul yang dihasilkan dalam sintesis *Polylactic Acid* dengan variasi konsentrasi katalis dan waktu polimerisasi menghasilkan massa molekul sesuai dengan standar PLA, yaitu sebesar 2×10^4 hingga 6.8×10^5 (Kolstad, 1999). Tiga hasil PLA sintesis dengan massa molekul tertinggi dianalisis menggunakan FT-IR dan DSC.

❖ Analisis Gugus Fungsi Poly Lactic Acid

Uji FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) sebagai analisis gugus fungsi pada polimer. FTIR merupakan teknik spektroskopi yang paling banyak digunakan untuk mempelajari mekanisme interaksi yang terlibat dalam campuran. Jika sebuah senyawa organik disinari dengan sinar infra merah yang mempunyai frekwensi tertentu, maka frekwensi infra merah akan diserap oleh senyawa tersebut. Banyaknya frekwensi yang diserap diukur sebagai persen *transmittance* (%T).

Atom-atom di dalam molekul tidak dalam keadaan diam, tetapi biasanya terjadi peristiwa vibrasi. Vibrasi suatu gugus fungsi, spesifik pada bilangan gelombang tertentu. Bila suatu senyawa menyerap radiasi pada suatu panjang gelombang tertentu, intensitas radiasi yang diteruskan oleh senyawa tersebut akan berkurang. Hal ini mengakibatkan suatu penurunan dalam %T (persen *transmittance*) dan tampak di dalam spektrum sebagai suatu *dip* (lembah) yang disebut puncak absorpsi atau pita absorpsi (*peak* atau *band*). Hal penting yang harus diketahui dalam identifikasi dengan FTIR adalah area sidik jari (*fingerprint region*). Karena dalam area sidik jari ini setiap senyawa yang berbeda menghasilkan pola lembah yang berbeda-beda.

Salah satu penggunaan FTIR adalah penentuan gugus molekul pada polimer *Poly(lactic Acid)* (PLA). Adapun spektrum FTIR standar yang ada adalah sebagai berikut :



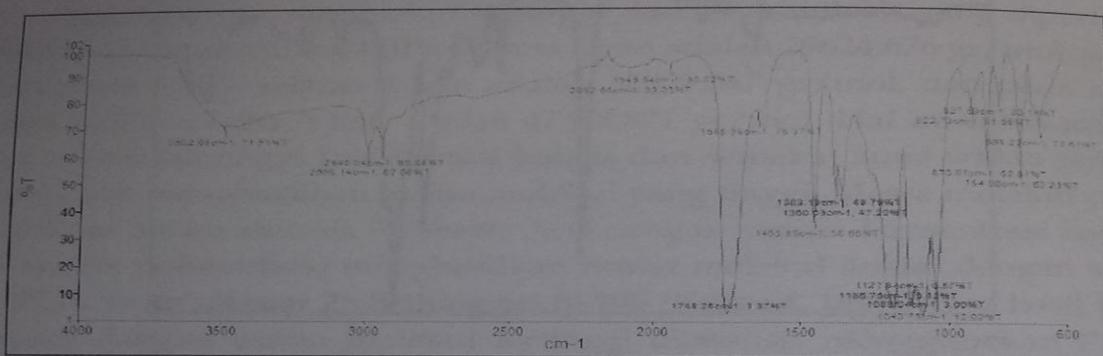
Gambar 6.5 Spektrum FTIR PLA Standar (Auras, Rafael, 2010)

Tabel 6.4 Gugus Fungsi PLA Standar

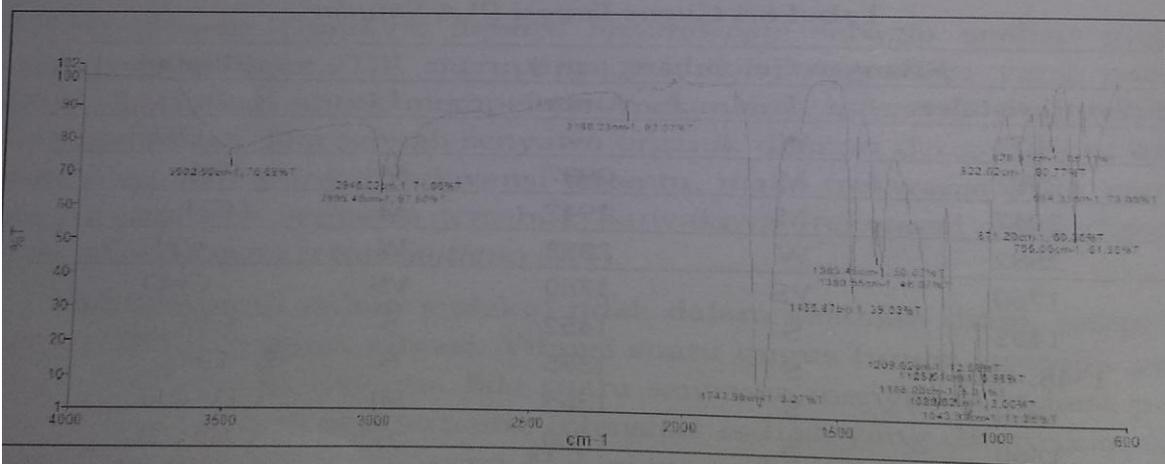
Semikristalin	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		I	Ikatan
	I	Amorf		
3571	W	-		-OH
2997	M	2997	M	CH ₃ (asim)
2947	M	2947	M	CH ₃ (sim)
2882	W	2882	W	CH
1760	VS	1760	VS	C=O
1452	S	1452	S	CH ₃ (asim)
1348, 1388	S	1385	S	CH ₃ (sim)
1368	S	1365	Sh	CH+CH ₃ (sim)
1360	S	1360	S	CH+CH ₃ (sim)
1215	VS	1211	VS	C-O-C _(asim)
1185	VS	1185	VS	C-O-C _(asim)
1130	S	1130	S	CH ₃
1090	VS	1090	VS	C-O-C _(sim)
1045	S	1045	S	C-CH ₃

Sumber: *Poly(Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application* (Auras, Rafael, et al., 2010)

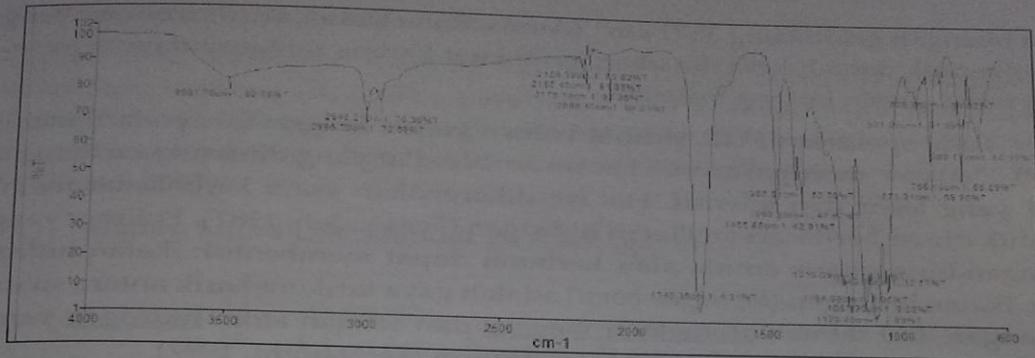
Berdasarkan hasil pengujian gugus fungsi sampel sintesis *Poly lactic Acid* dengan berat molekul tertinggi dengan variasi konsentrasi katalis dan waktu polimerisasi diperoleh informasi beberapa *peak* yang muncul. Hasil FTIR tersebut dapat dilihat pada gambar 6.6.



Gambar 6.6 Spektrum FTIR Sampel PLA 140°C, 0,20% wt dan 2 jam



Gambar 6.7 Spektrum FTIR Sampel PLA 140°C, 0,20% wt dan 4 jam



Gambar 6.8 Spektrum FTIR Sampel PLA 140°C, 0,20%wt dan 6 jam

Tabel 6.5 Analisis Gugus Fungsi FTIR

Bilangan Gelombang (cm-1)			Ikatan	Jenis Senyawa	Pustaka*
PLA Sintesis					
Sampel 1 (Gb. 4.7)	Sampel 2 (Gb. 4.8)	Sampel 3 (Gb. 4.9)			
3502.03	3502.50	3501.76	-OH	As.Karboksilat	3000-3700
2996.14	2996.49	2996.70	-CH ₃ (asim)	Alkana	2850-3000
2946.04	2946.22	2946.21	-CH ₃ (sim)	Alkana	2850-3000
1383.13	1383.45	1383.81	-CH ₃ (asim)	Alkana	1350-1470
1360.63	1360.55	1360.39	-CH ₃ (asim)	Alkana	1350-1470
1455.85	1455.87	1455.86	-CH ₃ (asim)	Alkana	1350-1470
1748.25	1747.93	1748.35	C=O	Ester	1735-1750
1186.75	1209.62	1210.08	C-O-C _(asim)	Ester	1100-1300
1127.48	1128.51	1128.86	C-O-C _(asim)	Ester	1100-1300

Sumber *: Kimia Organik (Fessenden, 1987)

Pada Tabel 6.5 merupakan hasil pembacaan analisis FTIR dari Gambar 6.6, 6.7, dan 6.8. Pada PLA mempunyai ikatan -OH dengan jangkauan yang meliputi daerah 3000-3700 cm⁻¹, terlihat puncak *peak* hasil IR spektrum PLA sintesis tampak bilangan gelombang 3502.03 cm⁻¹, 3502.50 cm⁻¹, dan 3501.76 cm⁻¹ yang merupakan gabungan gugus -OH dari asam dan alkohol. Gugus fungsi -OH pada PLA standar menandakan PLA bersifat semikristalin den-

gan bilangan gelombang 3571 cm^{-1} (Auras, Rafael, *et al.*, 2010). Polimer yang membentuk daerah kristalin akan lebih kuat karena rantai-rantainya tersusun rapat, meski kurang fleksibel.

Pada spektrum FTIR terlihat bahwa gugus fungsi -OH pada rentang $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ merupakan -OH asam karboksilat yang ditunjukkan dengan *peak* yang lebar dan intensif. Hal ini dikarenakan asam karboksilat membentuk dimer berdasarkan ikatan hidrogen (Fessenden, 1987). Polimer yang mengandung gugus amida atau karbonil dapat membentuk ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen (*hydrogen bond*) adalah gaya tarik menarik antara suatu pasangan dari sebuah atomelektronegatif dan sebuah atom hidrogen yang terikat dengan nitrogen, oksigen, atau fluorin (McNaught, 1997).

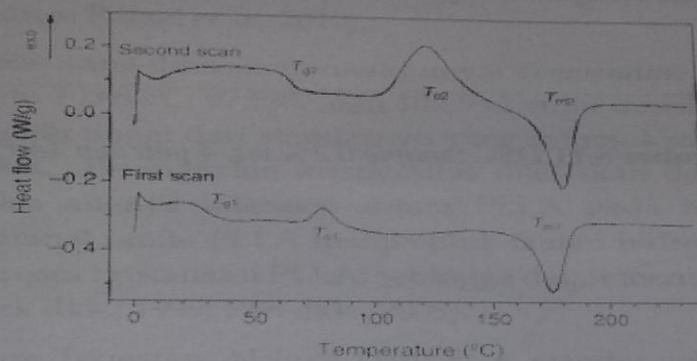
Atom hidrogen yang bermuatan positif pada gugus -CH_3 akan tertarik kuat pada oksigen yang bermuatan negatif pada gugus C=O . Ikatan hidrogen yang kuat akan berimbas ada naiknya kuat tarik dan titik leleh. Pergeseran ini dapat dijelaskan secara detail sebagai berikut. Adanya interaksi antara $\text{CH}\dots\text{O=C}$ akan membentuk ikatan hidrogen (Tsuji, 2005; Zhang dkk., 2005) dan juga adanya interaksi van der Waals antara hidrogen dari gugus CH_3 dan oksigen dari gugus O=C . Lebih jauh, ikatan hidrogen antara $\text{CH}_3\dots\text{O=C}$ merupakan *driving force* (gaya pendorong) terjadinya nukleasi dari kristalit PLA stereokompleks (Tsuji, 2005; Zhang dkk., 2005; Brizzolara dkk., 1996). Gugus fungsi metil simetrik dengan gugus fungsi karbonil berupa ikatan hidrogen $\text{CH}\dots\text{O=C}$ yang memungkinkan terbentuknya struktur stereokompleks (Tsuji, 2005).

Poly(Lactic) Acid atau PLA memiliki gugus fungsi C-O-C dengan bilangan gelombang yang ditunjukkan pada Tabel 6.5. Gugus fungsi C-O-C merupakan senyawa ester yang memiliki suatu pita karbonil yang khas, dijumpai di daerah sidik jari $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ dan kadang-kadang sukar untuk ditandai, tetapi cukup kuat (fessenden, 1987). Ikatan C=O ditunjukkan pada bilangan gelombang 1748.25 cm^{-1} , 1747.93 cm^{-1} , dan 1748.35 cm^{-1} . Posisi absorpsi C=O terdapat dalam senyawa aldehida, keton, asam karboksilat dan ester, masing-masing memiliki pita karbonil yang khas. Untuk hasil FTIR merupakan C=O ester karena memiliki puncak yang tajam (Fessenden, 1987). Hasil FTIR dari PLA sintesis yang dihasilkan tidak jauh berbeda dengan PLA standar.

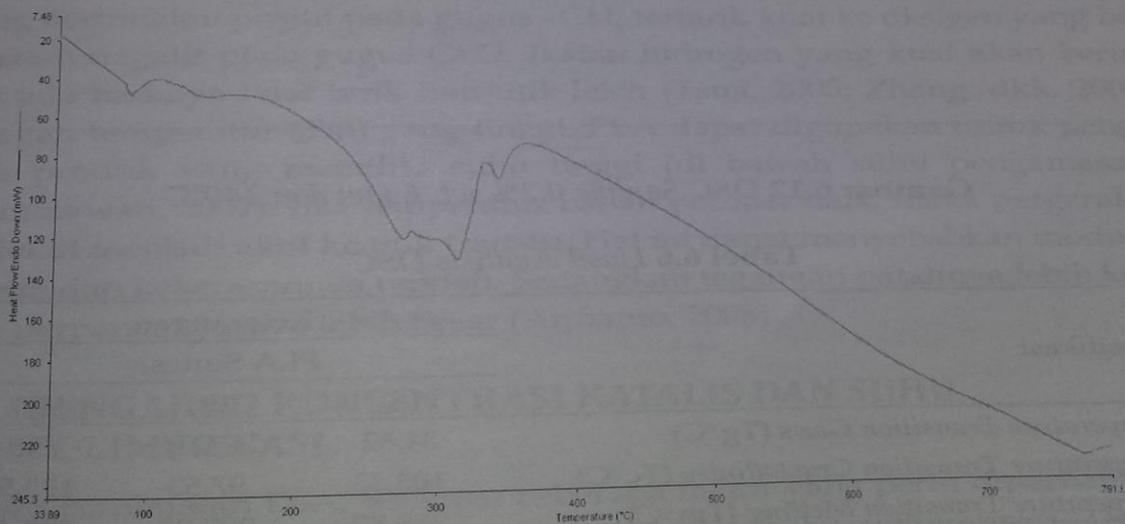
❖ Penentuan Titik Leleh

Analisis DSC (*Difference Scanning Colometry*) dapat menentukan kapasitas panas (*heat capacity, $\dot{A}C$*), suhu perubahan dari keadaan kaku ke keadaan elastis (*transition glass, T_g*), suhu pembentukan kristal (*transition crystallinity, T_c*), suhu perubahan dari padat menjadi cair (*transition melting, T_m*) (Widiarto, 2007).

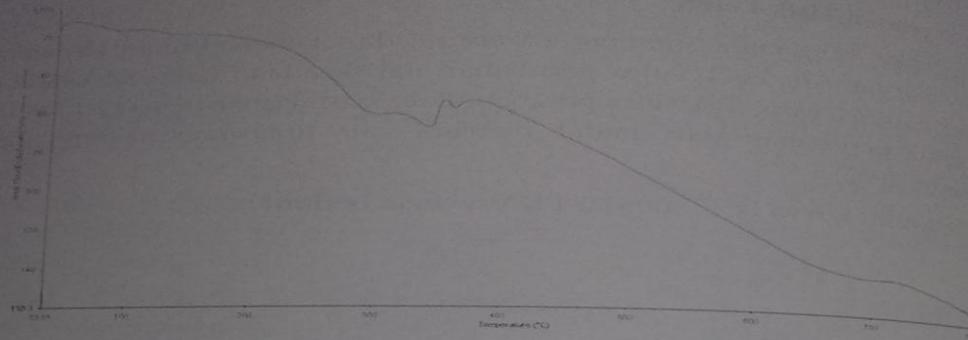
Adapun kurva DSC standar PLA sebagai berikut :



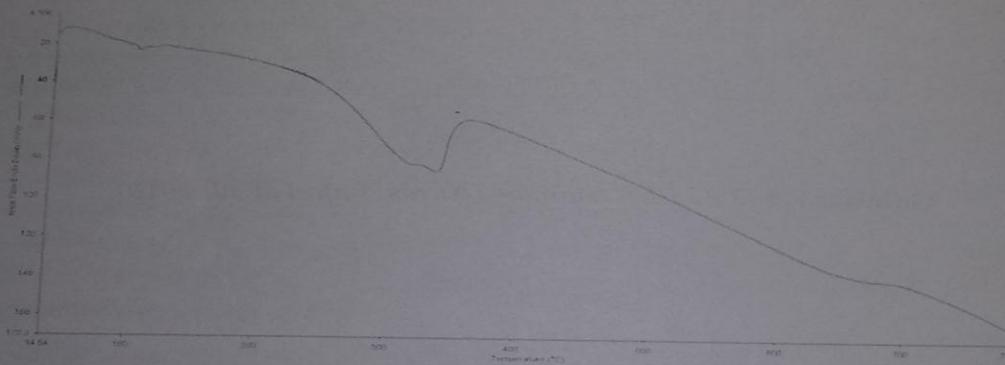
Gambar 6.9 DSC PLA Standar (Auras, Rafael et.,al, 2010)



Gambar 6.10 DSC Sample 0,2% wt, 2 jam dan 140°C



Gambar 6.11 DSC Sample 0,2% wt, 4 jam dan 140°C



Gambar 6.12 DSC Sample 0,2% wt, 6 jam dan 140°C

Tabel 6.6 Hasil Analisis DSC

Spesifikasi	Keterangan PLA Sintesis		
	(a)	(b)	(c)
Temperature Transition Glass (Tg °C)	34,62	45,10	43,54
Temperature Transition Crystallinity (Tc °C)	103,53	97,53	102,57
Temperature Transition Melting (Tm °C)	278,82	297,92	322,46

Analisis DSC yang dilakukan adalah sekali pemanas. Hasil pengukuran *Temperature Transition Glass* (Tg) pada Gambar 6.9, Gambar 6.10, dan Gambar 6.11 menunjukkan bahwa PLA sintesis yang dihasilkan mempunyai nilai Tg yaitu 34,62°C, 45,10°C, dan 43,54°C. Nilai *Temperature Transition Glass* (Tg) ini sesuai dengan PLA standar untuk pemanasan pertama yaitu 0-50°C yang ditunjukkan pada Gambar 6.8 (Auras, Rafael *et.,al*, 2010). *Temperature transition Glass* (Tg) PLA untuk pemanasan kedua antara 50-70°C, tetapi perbedaan konfigurasi stereotatik dapat menghasilkan Tg bahkan di bawah 34°C (Auras, Rafael *et.,al*, 2010).

PLA sintesis yang dihasilkan mempunyai *Temperature Transition Crystallinity* (Tc) yaitu 103,53°C, 97,53°C dan 102,5°C, suhu transisi terbentuknya kristal sedikit lebih tinggi dari standarnya yang ditunjukkan pada Gambar 6.8 yaitu 50-100°C. 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 (Park dkk., 1999; Pan dkk., 2009).

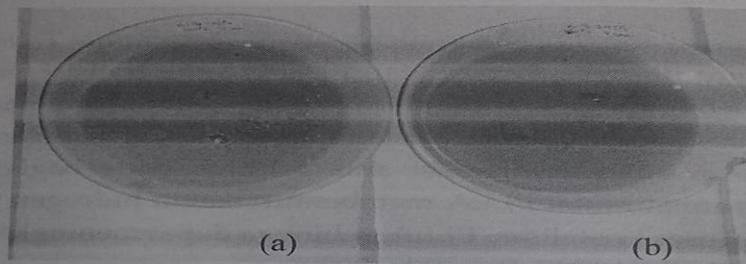
Temperature Transition Melting (Tm) PLA standar sebesar 150-200°C. Sedangkan PLA sintesis yang dihasilkan sebesar 278,82°C, 279,92°C dan 322,46°C. Terjadi peningkatan Tm, hal ini diakibatkan oleh atom hidrogen yang bermuatan positif pada gugus -CH₃ tertarik kuat ke oksigen yang bermuatan negatif pada gugus C=O. Ikatan hidrogen yang kuat akan berimbas ada naiknya kuat tarik dan titik leleh (Tsuji, 2005; Zhang, dkk, 2005). Dengan temperatur (Tm) yang tinggi, PLA dapat digunakan untuk pengemas produk yang memiliki suhu tinggi (di bawah suhu pengemasan). (Paramawati, 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 (Arifianto. 2008)

6.2 PENGARUH KONSENTRASI KATALIS DAN SUHU POLIMERISASI

Dalam pembuatan PLA, terdapat beberapa faktor yang perlu diperhatikan, salah satunya adalah Konsentrasi katalis dan suhu polimerisasi. Untuk

mengetahui pengaruh konsentrasi katalis dan waktu polimerisasi tersebut dalam pembuatan PLA, telah dilakukan penelitian

Penelitian ini dilakukan sebanyak sembilan kali percobaan. Variasi yang dilakukan adalah variasi suhu yaitu: 120°C, 140°C dan 160°C dan variasi konsentrasi katalis SnCl₂ 0,10%wt, 0,15%wt dan 0,20%wt sedangkan untuk waktu polimerisasi dibuat tetap sebesar 4 jam. Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh *Poly(lactic) Acid (PLA)*, sebagai contoh konsentrasi katalis 0,10% wt berbentuk antara lain seperti pada Gambar 6.13.



Gambar 6.13 *Poly(lactic) Acid (PLA)* dengan konsentrasi 0,1% SnCl₂ dengan variasi suhu polimerisasi (a) 140°C dan (b) 160°C

Pada Gambar 6.13 terlihat sampel (b) memiliki warna kuning kecoklatan lebih pekat dibandingkan sampel (a). Hal tersebut dikarenakan perbedaan suhu polimerisasi. Semakin tinggi suhu polimerisasi, maka semakin coklat *Poly(lactic) Acid (PLA)* yang terbentuk serta berat molekul yang dihasilkan polimer tersebut akan semakin besar.

Diperoleh juga *Poly(lactic) Acid (PLA)* dengan hasil uji massa molekul pada Tabel 6.7.

Tabel 6.7 Massa Molekul *Poly(lactic) Acid (PLA)* masing-masing sampel

Sampel	Suhu Polimerisasi (°C)	Konsentrasi SnCl ₂ (%)	Waktu (jam)	Massa Molekul (gram/mol)
1	120	0,10	4	9773,773
2	120	0,15	4	11628,731
3	120	0,20	4	31719,710
4	140	0,10	4	21077,927

Tabel 6.7 Massa Molekul Poly(lactic) Acid (PLA) masing-masing sampel (Lanjutan)

Sampel	Suhu Polimerisasi (°C)	Konsentrasi SnCl ₂ (%)	Waktu (jam)	Massa Molekul (gram/mol)
5	140	0,15	4	24981,350
6	140	0,20	4	34879,347
7	160	0,10	4	28573,611
8	160	0,15	4	26344,534
9	160	0,20	4	39680,045
Standar PLA*				20.000 – 680.000

Sumber : *Kolstad dkk, 1999

❖ Uji Massa Molekul

Uji Massa Molekul adalah uji untuk menentukan berapa massa molekul yang diperoleh. Penentuan massa molekul PLA dapat ditentukan oleh perbandingan antara viskositas larutan polimer terhadap viskositas pelarut murni. Waktu alir dinyatakan dalam detik sebagai waktu untuk miniskus larutan melewati kedua tanda batas pada viskometer (dari upper mark sampai lower mark). Pengukuran dilakukan dengan viskometer dalam penangas air bersuhu tetap untuk mencegah naik turunnya viskositas akibat perubahan suhu (Steven, 2001)

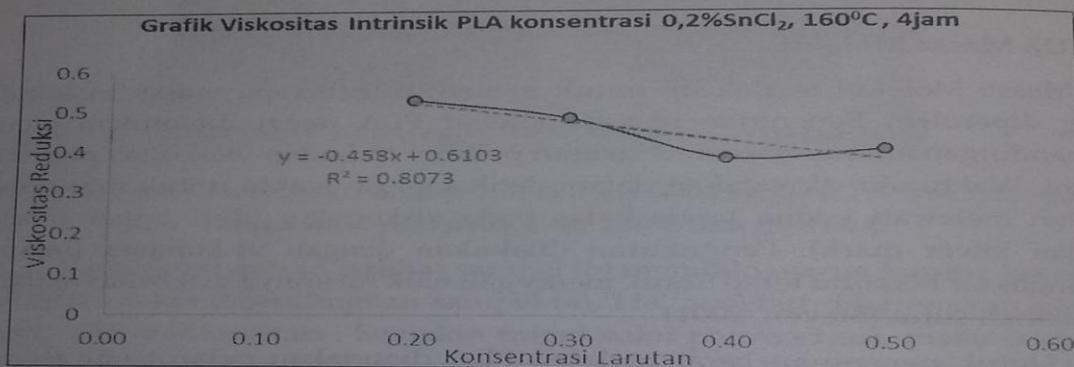
Untuk penentuan berat molekul PLA digunakan pelarut etil asetat dengan konsentrasi 0,2%, 0,3%, 0,4%, dan 0,5% menggunakan viskometer Oswald. Bilangan bobot molekul rata rata viskositas (Mv) ditentukan berdasarkan persamaan Mark-Houwink. Nilai k dan α untuk pelarut ini secara berturut-turut adalah $1,58 \times 10^{-4}$ dan 0,78 (Steven, 2001).

Dari penelitian yang dilakukan, didapatkan data laju alir PLA yang ditampilkan pada Tabel 6.8. Dan dilakukan perhitungan untuk mendapatkan viskositas relatif, viskositas spesifik dan viskositas reduksi. Selanjutnya akan diperoleh viskositas intrinsik dengan cara memplotkan viskositas reduksi sebagai sumbu- y dan konsentrasi larutan sebagai sumbu- x seperti terlihat pada Gambar 6.14.

Tabel 6.8 Laju alir PLA $t = 4$ jam,; 0,20%wt SnCl₂ dan $T = 160^{\circ}\text{C}$

Konsentrasi (C)	berat sampel (gram)	volume pelarut (ml)	t_1	t_2
0,00	0	100	1,78	1,76
0,20	0,2	100	1,94	1,96
0,30	0,3	100	2,04	2,02
0,40	0,4	100	2,04	2,05
0,50	0,5	100	2,13	2,13

Dari Tabel 6.8 diperoleh bahwa semakin besar konsentrasi PLA dalam larutan maka semakin besar juga waktu alir PLA yang diperlukan.



Gambar 6.14 Grafik Viskositas Intrinsik PLA

Dari grafik di atas diperoleh persamaan linier yaitu $y = -0,458x + 0,610$ sehingga di peroleh Viskositas Intrinsik sebesar 0,610

$$\eta_{intrinsic} = k(M_v)^{\alpha}$$

$$0,6103 = 1,58 \times 10^{-4} (M_v)^{0,78}$$

$$\frac{6,103 \times 10^{-1}}{1,580 \times 10^{-4}} = (M_v)^{0,78}$$

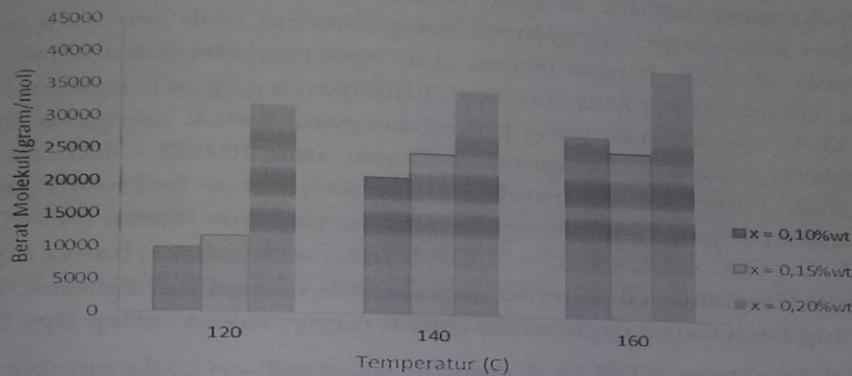
$$3862,658 = (M_v)^{0,78}$$

$$M_v = (3862,658)^{\frac{1}{0,78}}$$

$$M_v = 39680,045 \text{ gram / mol}$$

Diperoleh berat molekul sebesar 39680,045 gram/mol untuk PLA dengan konsentrasi SnCl_2 0,20%, 4 jam dan 160°C.

Dari Tabel 6.8 kemudian dibuat grafik batang antara Suhu dan Waktu Polimerisasi Terhadap Berat Molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA). Maka dapat dilihat grafik batang pada Gambar 6.15.



Gambar 6.15 Grafik Pengaruh Suhu dan Waktu Polimerisasi Terhadap Berat Molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA)

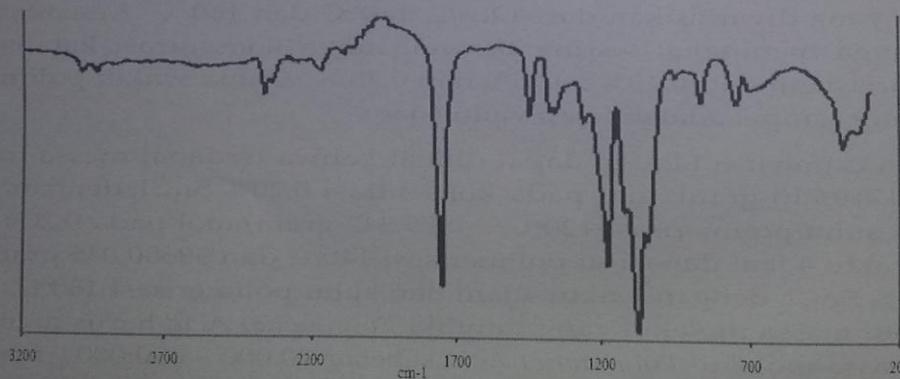
Pada Gambar 6.15 terlihat nilai berat molekul tiap sampel mengalami kenaikan. Kenaikan tersebut meningkat seiring meningkatnya suhu polimerisasi yang divariasikan dari 120 °C, 140 °C dan 160 °C. Kenaikan berat molekul juga meningkat seiring bertambahnya konsentrasi katalis SnCl_2 yang divariasikan dari 0,10% , 0,15% dan 0,20% . Untuk waktu polimerisasi untuk setiap sampel adalah tetap yaitu 4 jam.

Pada Gambar 6.14 juga dapat dilihat bahwa terdapat massa molekul sebesar 31719,710 gram/mol pada konsentrasi 0,20% SnCl_2 dengan waktu 4 jam dan suhu polimerisasi 120°C, 34879,347 gram/mol pada 0,20% SnCl_2 dengan waktu 4 jam dan suhu polimerisasi 140°C dan 39680,045 gram/mol pada 0,20% SnCl_2 dengan waktu 4 jam dan suhu polimerisasi 160°C. Untuk mengetahui massa molekul yang dimiliki *Poly(lactic) Acid* harus memenuhi standar massa molekul *Poly(lactic) Acid* sebesar 20.000 – 680.000 gram/mol. Dilihat dari massa molekul tersebut, maka *Poly(lactic) Acid* ini sudah mampu memenuhi *Poly(lactic) Acid* standar.

❖ Analisis Gugus Fungsi PLA

Analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi apa saja yang terdapat pada *Poly (lactic) Acid* ini. FTIR merupakan teknik spektroskopis yang paling banyak digunakan untuk mempelajari mekanisme interaksi yang terlibat dalam campuran. Analisis ini dilakukan dengan melihat bentuk spektrumnya yaitu dengan melihat puncak-puncak spesifik yang menunjukkan jenis gugus fungsional yang dimiliki oleh senyawa tersebut. Dalam kimia organik, fungsi utama dari spektrometri inframerah adalah mengenal (elusidasi) struktur molekul, khususnya gugus fungsional seperti OH, C = O, C = C. Daerah yang paling berguna untuk mengenal struktur suatu senyawa adalah pada daerah 1-25 μm atau 10.000 - 400 cm^{-1} . Dalam praktek satuan yang lebih umum dipakai adalah satuan frekuensi (cm^{-1}) dan bukan satuan panjang gelombang. Serapan setiap tipe ikatan (N - H, C - H, O - H, C - X, C = O, C - O, C - C, C = C, C = N, dan sebagainya) hanya diperoleh dalam bagian-bagian kecil tertentu dari daerah vibrasi infra merah. Kisaran serapan yang kecil dapat digunakan untuk menentukan setiap tipe ikatan.

Untuk Spektrum FTIR PLA standar ditampilkan pada gambar 4.8. Sedangkan hasil penelitian hanya diambil tiga sampel dengan berat molekul terbaik yaitu 0,2% SnCl_2 , sintesis waktu 4 jam dan suhu 120°C ditampilkan pada gambar 4.9. Kedua, 0,2% SnCl_2 , sintesis waktu 4 jam dan suhu 140°C ditampilkan pada gambar 4.10. Dan, 0,2% SnCl_2 , sintesis waktu 4 jam dan suhu 160°C ditampilkan pada gambar 6.16.



Gambar 6.16 Spektrum FTIR PLA standar (Auras, Rafael, et al., 2010)

Tabel 6.9 Analisis Fungsi Gugus FTIR (Lanjutan)

Ikatan Kimia	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)					
	PLA Sintesis			PLA Standar		
	(a)	(b)	(c)	*	**	***
C=O	-	-	1266,95	1278	1278	1268
C-O-C (asim)	1209,67 1128,44	1209,62 1186,00	1210,30 1129,02	1215, 1189,	1221, 1139	1194, 1130
C-O-C (sim)	1088,14 1043,81	- 1043,93	1087,13 1043,88	1090, 1045		1093, 1047
C-C	- 921,35	- 922,62	- 920,78	960, 925	954,76, 921.50	926,868

Keterangan : (a) : (konsentrasi 0,20%SnCl₂, t = 4jam; T = 120°C)
 (b) : (konsentrasi 0,20%SnCl₂, t = 4 jam; T = 140°C)
 (c) : (konsentrasi 0,20%SnCl₂, t = 4 jam; T = 160°C)

Sumber:

* Poly(Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application (Auras, Rafael, et al., 2010)

** Elastomer Plastics (Proiakakis et al 2002)

*** Polymer & Environment (Garlotta 2002)

Spektrum inframerah PLA standar dan sintesis secara jelas memperlihatkan regangan O-H gugus hidroksil dengan indikasi kuat terbentuknya ikatan hidrogen, sebagaimana terlihat dari puncak lebar di daerah bilangan gelombang 3571 cm⁻¹(^c), 3502,05 cm⁻¹, 3502,50 cm⁻¹ dan 3502,05cm⁻¹ (Gambar 4.11). Gugus fungsi -OH pada PLA standar menandakan PLA bersifat semi-kristalin dengan bilangan gelombang 3571 cm⁻¹ (Auras, Rafael, et al., 2010). Polimer yang membentuk daerah kristalin akan lebih kuat karena rantairantainya tersusun rapat, meski kurang fleksibel.

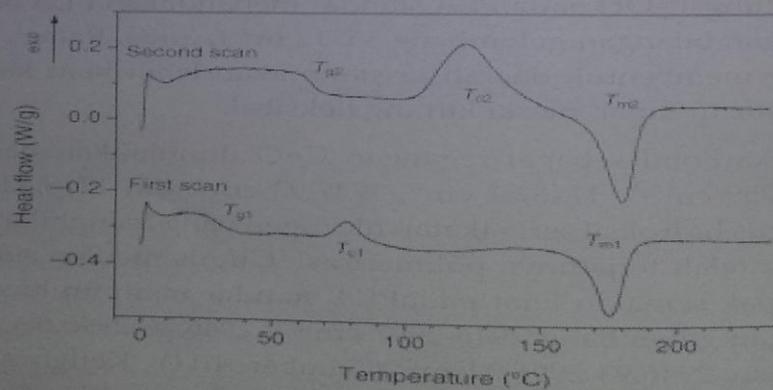
Gugus karbonil sebagai regangan C=O ditunjukkan pada bilangan gelombang 1759 cm⁻¹(^c), 1748,21 cm⁻¹, 1747,93 cm⁻¹ dan 1748,42 cm⁻¹ (Gambar 4.11). Gugus hidroksil serta ikatan hidrogen yang menghilang pada PLA sebagai akibat telah terjadinya polimerisasi. Gugus metilen sebagai regangan C-H tampak semakin kuat pada PLA standar maupun hasil sintesis di daerah bilangan gelombang 2946-2997 cm⁻¹(^c), 2946,36-2996.69cm⁻¹, 2946,22-2996.49cm⁻¹ dan 2946.93-2996,02cm⁻¹ (Gambar 4.11). Ketiga spektrum ini membuktikan telah terbentuknya PLA melalui metode *Ring Opening Polymerisasi* (ROP) dari asam laktat.

Atom hidrogen yang bermuatan positif pada gugus $-\text{CH}_3$ akan tertarik kuat pada oksigen yang bermuatan negatif pada gugus $\text{C}=\text{O}$. Ikatan hidrogen yang kuat akan mengakibatkan kenaikan kuat tarik dan titik leleh. Adanya interaksi antara CH dan $\text{O}=\text{C}$ akan membentuk ikatan hidrogen (Tsuji, 2005; Zhang dkk., 2005) dan juga adanya interaksi van der Waals antara hidrogen dari gugus CH_3 dan oksigen dari gugus $\text{O}=\text{C}$. Ikatan hidrogen antara CH_3 dan $\text{O}=\text{C}$ merupakan *driving force* (gaya pendorong) terjadinya nukleasi dari kristalit PLA stereokompleks (Tsuji, 2005; Zhang dkk., 2005; Brizzolara dkk., 1996). Gugus fungsi metil simetrik dengan gugus fungsi karbonil berupa ikatan hidrogen CH dan $\text{O}=\text{C}$ yang memungkinkan terbentuknya struktur stereokompleks (Tsuji, 2005).

❖ Penentuan Titik Leleh

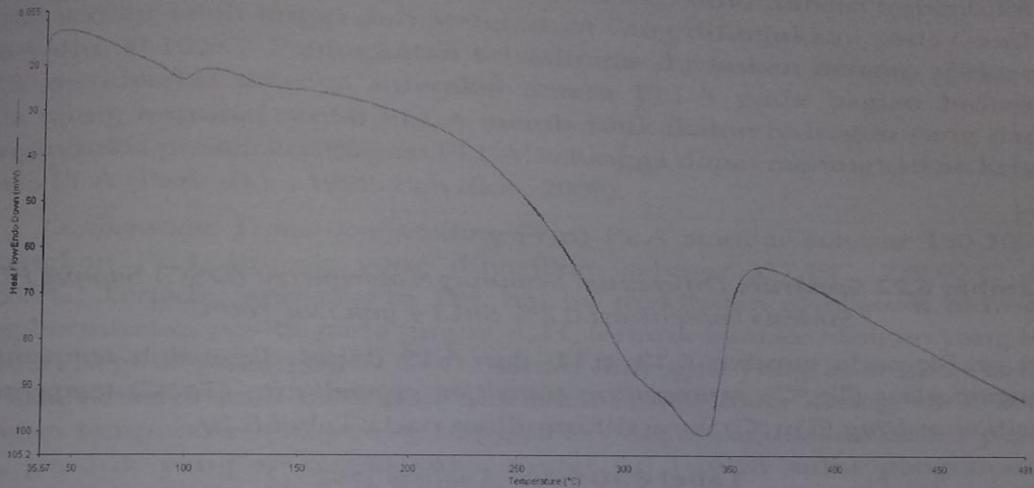
DSC merupakan suatu teknik analisa termal yang mengukur energi yang diserap atau diemisikan oleh sampel sebagai fungsi waktu dan suhu. Ketika transisi termal terjadi pada sampel, DSC memberikan pengukuran kalorimetri dari energi transisi dari temperatur tertentu. Analisis DSC (*Difference Scanning Calometry*) dapat menentukan kapasitas panas (*heat capacity*, ÄÇ), suhu perubahan dari keadaan kaku ke keadaan elastis (*transition glass*, T_g), suhu pembentukan kristal (*transition crystallinity*, T_c), suhu perubahan dari padat menjadi cair (*transition melting*, T_m) (Widiarto, 2007).

Adapun kurva DSC standar PLA ditampilkana pada Gambar 6.19.

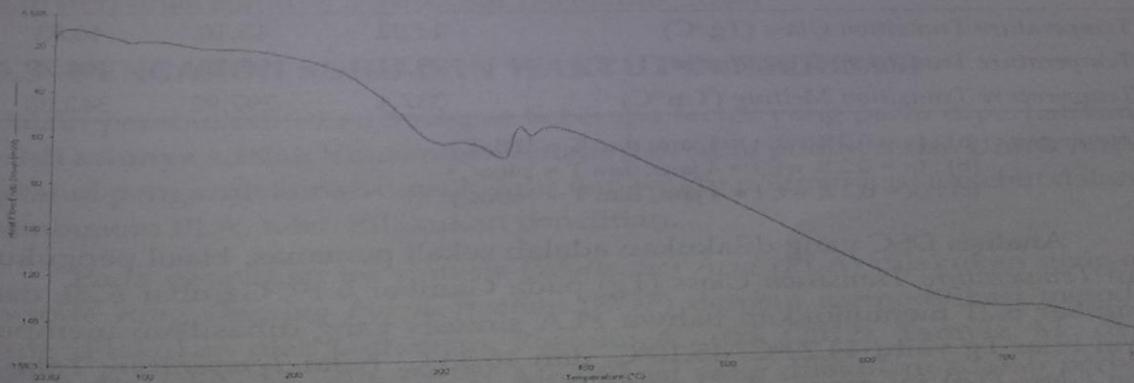


Gambar 6.19 DSC PLA Standard, (Auras, Rafael et.,al, 2010)

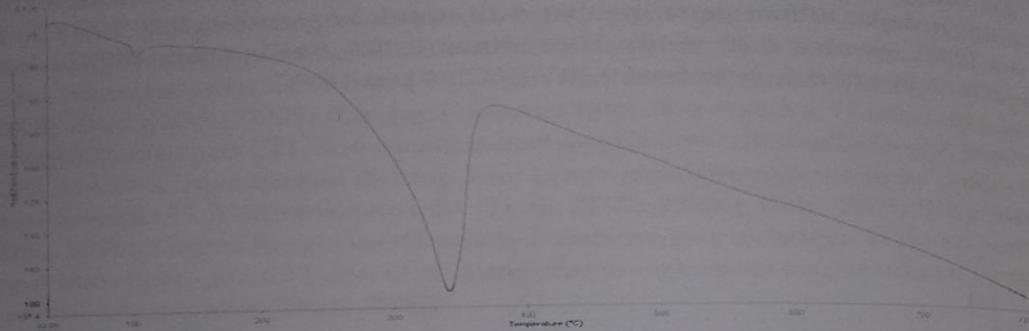
Adapun hasil analisis DSC untuk tiga sampel dengan berat molekul tertinggi dapat dilihat pada gambar 6.19 untuk konsentrasi 0,20% SnCl₂ 4 jam 120°C, gambar 6.20 untuk konsentrasi 0,20% SnCl₂ 4 jam 140°C, dan gambar 6.21 untuk konsentrasi 0,20% SnCl₂ 4 jam 160°C.



Gambar 6.20 Spektrum Differential Scanning Calorimetry (DSC) Sampel PLA Sintesis konsentrasi 0,2% SnCl 4 jam dan 120°C



Gambar 6.21 Spektrum Differential Scanning Calorimetry (DSC) Sampel PLA Sintesis PLA konsentrasi 0,2% SnCl 4 jam dan 140°C



Gambar 6.22 Spektrum Differential Scanning Calorimetry (DSC) Sampel PLA Sintesis konsentrasi 0,2% SnCl 4 jam dan 160°C

Dari grafik pada gambar 6.13, 6.14, dan 6.15 dapat diperoleh *temperature transition glass* (T_g °C), *temperature transition crystallinity* (T_c °C) *temperature transition melting* (T_m °C) yang ditampilkan pada Tabel 6.10.

Tabel 6.10 Hasil Analisis DSC

Spesifikasi	Keterangan		
	PLA Sintesis		
	(a)	(b)	(c)
<i>Temperature Transition Glass</i> (T_g °C)	44,22	45,10	46,83
<i>Temperature Transition Crystallinity</i> (T_c °C)	99,51	97,53	104,79
<i>Temperature Transition Melting</i> (T_m °C)	337,1	297,92	342,08

Keterangan : (a) : (x = 0,2% wt; t = 4 jam; dan T = 120oC)
 (b) : (x = 0,2% wt; t = 4 jam; dan T = 140oC)
 (c) : (x = 0,2% wt; t = 4 jam; dan T = 160oC)

Analisis DSC yang dilakukan adalah sekali pemanas. Hasil pengukuran *Temperature Transition Glass* (T_g) pada Gambar 6.19, Gambar 6.20, dan Gambar 6.21 menunjukkan bahwa PLA sintesis yang dihasilkan mempunyai nilai T_g yaitu 44,22°C, 45,10°C, dan 46,83°C. Nilai *Temperature Transition Glass* (T_g) ini sesuai dengan PLA standar untuk pemanasan pertama yaitu 0-50°C yang ditunjukkan pada Gambar 6.18 (Auras, Rafael *et.,al*, 2010). *Temperature transition Glass* (T_g) PLA untu pemanasan kedua antara 50-70°C,

tetapi perbedaan konfigurasi stereotatik dapat menghasikan Tg bahkan di bawah 34°C (Auras, Rafael *et.,al*, 2010).

PLA sintesis yang dihasilkan mempunyai *Temperature Transition Crystallinity* (Tc) yaitu 99,51°C, 97,53°C dan 104,79°C, suhu transisi terbentuknya kristal sedikit lebih tinggi dari standarnya yang ditunjukkan pada Gambar 6.18 yaitu 50-100°C. 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 (Park dkk., 1999; Pan dkk., 2009).

Temperature Transition Melting (Tm) PLA standar sebesar 150-200°C. Sedangkan PLA sintesis yang dihasilkan sebesar 337,1°C, 279,92°C dan 342,08°C. Terjadi peningkatan Tm, hal ini diakibatkan oleh atom hidrogen yang bermuatan positif pada gugus -CH₃ tertarik kuat ke oksigen yang bermuatan negatif pada gugus C=O. Ikatan hidrogen yang kuat akan berimbas ada naiknya kuat tarik dan titik leleh (Tsuji, 2005; Zhang, dkk, 2005). Dengan temperatur (Tm) yang tinggi, PLA dapat digunakan untuk pengeemasan produk yang memiliki suhu tinggi (di bawah suhu pengemasan). (Paramawati, 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 (Arifianto. 2008)

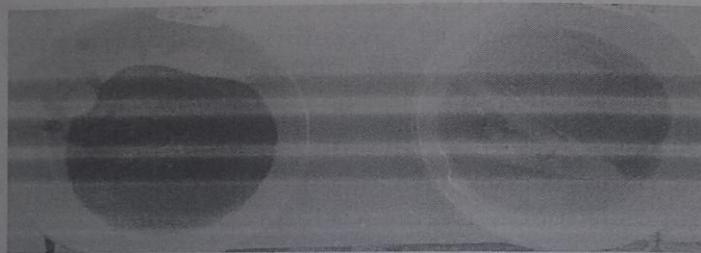
6.3 PENGARUH SUHU DAN WAKTU POLIMERISASI

Dalam pembuatan PLA, terdapat beberapa factor yang perlu diperhatikan, salah satunya adalah Konsentrasi katalis dan suhu polimerisasi. Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi katalis dan waktu polimerisasi tersebut dalam pembuatan PLA, telah dilakukan penelitian.

Pada penelitian ini sintesis *Poly(lactic) Acid* (PLA) dilakukan dengan metode *Ring Opening Polymerization* (ROP) dengan memodifikasi metode yang dilakukan oleh Gunawan, Rasmita A., dkk (2012), Tamyiz, M., dkk (2012) dan Ulya, M., dkk (2012). Modifikasi yang dilakukan adalah perbedaan jenis katalis yang digunakan, yaitu SnCl₂ untuk mempercepat reaksi terbentuknya *Poly(lactic) Acid* (PLA) dan inisiator Xilena untuk memudah-

kan pemisahan air dari produk. Alat yang digunakan mengganti labu leher dua dengan refluks agar air yang merupakan produk samping reaksi dapat dipisahkan dan ditampung dalam refluks, sehingga air yang dihasilkan tidak balik ke dalam reaktor dan mengganggu proses polimerisasi.

Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh *Poly(lactic) Acid* (PLA) dengan konsentrasi katalis 0,15% wt berbentuk antara lain seperti pada Gambar 6.23.



(a)

(b)

Gambar 6.23 *Poly(lactic) Acid* (PLA) dengan variasi suhu polimerisasi 140°C (a) 6 jam dan (b) 4 jam

Pada Gambar 6.23 terlihat *Poly(lactic) Acid* (PLA) dengan variasi suhu polimerisasi 140°C memiliki warna kuning kecoklatan. Hal tersebut dikarenakan lamanya proses pemanasan menyebabkan warna *Poly(lactic) Acid* PLA menjadi semakin kuning kecoklatan dan bobot *Poly(lactic) Acid* (PLA) yang diperoleh kecil karena banyak air yang hilang namun secara teori massa molekul yang dihasilkan polimer tersebut akan semakin besar.

Selain itu diperoleh *Poly(lactic) Acid* (PLA) dengan hasil uji massa molekul pada Tabel 6.11.

Tabel 6.11 Massa Molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA) masing-masing sampel

Sampel	Suhu Polimerisasi (°C)	Waktu (jam)	Massa Molekul gram/mol
1	120	2	8.075,573
2	120	4	11.628,731
3	120	6	13.105,503
4	140	2	23.835,342

Tabel 6.11 Massa Molekul Poly(lactic) Acid (PLA) masing-masing sampel (Lanjutan)

Sampel	Suhu Polimerisasi (°C)	Waktu (jam)	Massa Molekul gram/mol
5	140	4	24.981,350
6	140	6	27.001,404
7	160	2	25.449,089
8	160	4	26.344,534
9	160	6	28.418,611
Standar Poly(lactic) Acid(PLA)*			20.000 – 680.000

Sumber : *Kolstad dkk, 1999

❖ Uji Massa Molekul

Uji Massa Molekul adalah uji untuk menentukan berapa massa molekul yang diperoleh. Penentuan massa molekul Poly(lactic) Acid (PLA) dapat ditentukan oleh perbandingan antara viskositas larutan polimer terhadap viskositas pelarut murni. Waktu alir dinyatakan dalam detik sebagai waktu untuk miniskus larutan melewati kedua tanda batas pada viskometer (dari upper mark sampai lower mark). Pengukuran dilakukan dengan viskometer dalam penangas air bersuhu tetap untuk mencegah naik turunnya viskositas akibat perubahan suhu (Steven, 2001). Viskositas relatif ditentukan dengan membandingkan waktu alir pelarut dan waktu alir polimer. Pelarut yang digunakan adalah etil asetat. Hasil pengukuran waktu laju alir ditunjukkan pada Tabel 6.12.

Tabel 6.12 Pengukuran waktu laju alir Poly(lactic) Acid (PLA) ($t = 6$ jam dan $T = 160^{\circ}\text{C}$)

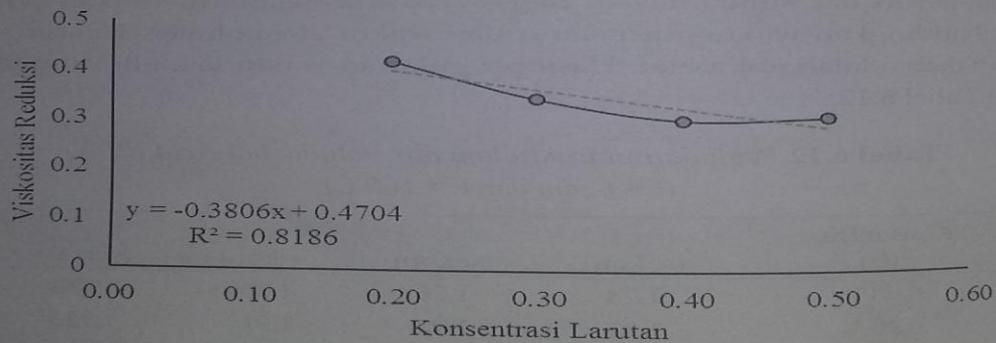
Konsentrasi (C)	t_1 (sekon)	t_2 (sekon)	t_3 (sekon)	$t_{\text{rata-rata}}$ (sekon)
0,00 %	1,78	1,76	1,78	1,773
0,20 %	1,93	1,92	1,91	1,920
0,30 %	1,95	1,96	1,95	1,953
0,40 %	1,98	1,98	1,99	1,983
0,50 %	2,05	2,03	2,04	2,040

Pengukuran salah satu laju alir pada sintesis *Poly(lactic) Acid* (PLA) yang ditunjukkan pada Tabel 6.12 menunjukkan semakin besar konsentrasi *Poly(lactic) Acid* (PLA) dalam larutan, maka waktu laju alir *Poly(lactic) Acid* (PLA) semakin meningkat. Hal tersebut sesuai dengan teori bahwa semakin besar konsentrasi suatu zat dalam larutan, maka semakin besar pula waktu alir yang diperlukan. Dari data tersebut dan berdasarkan persamaan pengukuran massa molekul, maka hasil perhitungan (pada lampiran B) dapat dilihat pada Tabel 6.13.

Tabel 6.13 Perhitungan Viskositas *Poly(lactic) Acid* (PLA) ($t = 6$ jam dan $T = 160^{\circ}\text{C}$)

Konsentrasi (C)	η_{relatif}	η_{spesifik}	η_{reduksi}
0,00 %	0	0	0
0,20 %	1,083	0,083	0,4150
0,30 %	1,102	0,102	0,3400
0,40 %	1,118	0,118	0,2950
0,50 %	1,151	0,151	0,3020

Viskositas intrinsik dicari dengan cara memplotkan viskositas reduksi sebagai sumbu-y dan konsentrasi larutan sebagai sumbu-x seperti terlihat pada Gambar 6.24.



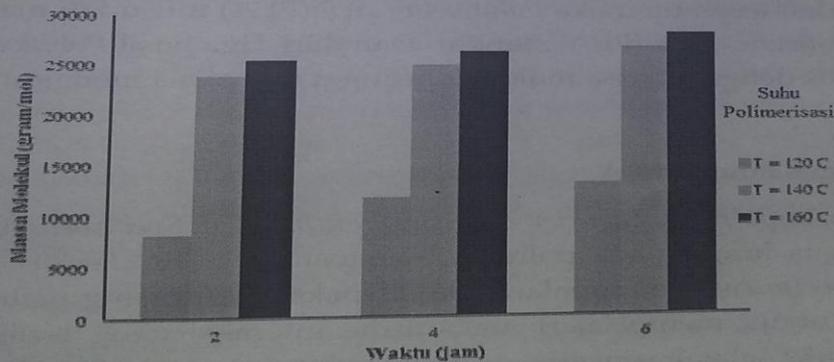
Gambar 6.24 Grafik hubungan viskositas reduksi dan konsentrasi larutan ($t = 6$ jam; dan $T = 160^{\circ}\text{C}$)

Pada Gambar 6.24 didapatkan persamaan garis yaitu $y = -0,3806x + 0,4704$, dengan regresi linear sebesar $R^2 = 0,8186$. Dengan nilai viskositas intrinsik $[\eta]$ yang diperoleh adalah 0,4704. Dari data viskositas intrinsik tersebut menggunakan persamaan Mark-Houwink-Sakurada dengan nilai k dan α secara berturut-turut adalah $1,58 \times 10^{-4}$ dan 0,78 (Steven, 2001) yaitu :

$$\begin{aligned} \eta_{\text{intrinsik}} &= k(M_v)^{\alpha} \\ 0,4704 &= 1,58 \times 10^{-4} (M_v)^{0,78} \\ \frac{4,704 \times 10^{-1}}{1,580 \times 10^{-4}} &= (M_v)^{0,78} \\ 2977,215 &= (M_v)^{0,78} \\ M_v &= (2977,215)^{\frac{1}{0,78}} \\ M_v &= 28418,611 \text{ gram/mol} \end{aligned}$$

Maka massa molekul *Poly(Lactic) Acid* (PLA) di peroleh 28.418,611 gram/mol.

Berdasarkan pengukuran dan perhitungan yang telah dilakukan untuk setiap variasi, maka diperoleh hasil massa molekul yang ditunjukkan pada Tabel 6.11 di atas. Dari Tabel 6.11 kemudian di buat grafik batang antara Suhu dan Waktu Polimerisasi Terhadap Massa Molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA). Maka dapat dilihat grafik batang pada Gambar 6.25.



Gambar 6.25 Grafik Pengaruh Suhu dan Waktu Polimerisasi Terhadap Massa Molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA)

Pada Gambar 6.25 merupakan grafik pengaruh suhu dan waktu polimerisasi terhadap massa molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA). Dan terlihat bahwa nilai massa molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA) untuk masing masing waktu polimerisasi meningkat seiring dengan penambahan suhu polimerisasi. Sebaliknya, terlihat massa molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA) untuk setiap perubahan waktu polimerisasi 2 jam, 4 jam dan 6 jam mengalami kenaikan massa molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA) pada suhu polimerisasi yang tetap. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu polimerisasi dengan suhu tetap dan semakin tinggi suhu polimerisasi yang digunakan untuk waktu yang sama, maka semakin tinggi berat molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA) yang di hasilkan.

Polimerisasi dengan waktu yang lebih lama diperlukan untuk mencapai massa molekul yang diinginkan, ini akan disertai dengan degradasi yang tak terhindarkan disebabkan waktu tinggal tambahan pada suhu tinggi yang di dalamnya terdapat katalis (Groot, wim *et.,al*, 2010).

Pada Gambar 6.24 juga dapat dilihat bahwa terdapat massa molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA) sebesar 26.344,534 gram/mol pada waktu 4 jam dan suhu polimerisasi 160°C, 27.001,404 gram/mol pada waktu 6 jam dan suhu polimerisasi 140°C dan 28.418,611 gram/mol pada waktu 6 jam dan suhu polimerisasi 160°C. Untuk mengetahui massa molekul yang dimiliki *Poly(lactic) Acid* (PLA) harus memenuhi standar massa molekul *Poly(lactic) Acid* (PLA) sebesar 20.000 - 680.000 gram/mol (Kolstad, 1999). Dilihat dari massa molekul tersebut, maka *Poly(lactic) Acid* (PLA) ini sudah mampu memenuhi *Poly(lactic) Acid* (PLA) standar. Dan dari Tiga hasil *Poly(lactic) Acid* (PLA) sintesis dengan massa molekul tertinggi dianalisis menggunakan FT-IR dan DSC.

❖ Uji Gugus Fungsi PLA

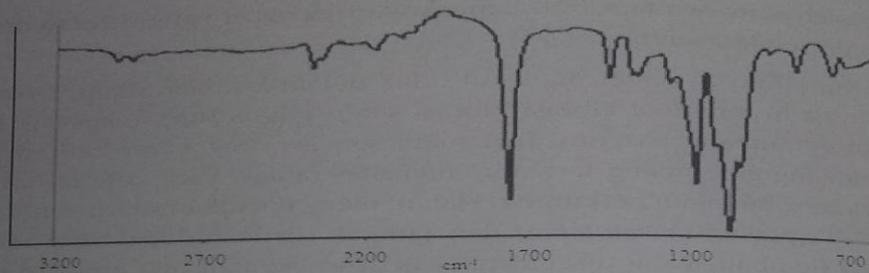
Uji Spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infra Red Spectroscopy*) sebagai analisis gugus fungsi pada polimer. Spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infra Red Spectroscopy*) merupakan teknik spektroskopi yang paling banyak digunakan untuk mempelajari mekanisme interaksi yang terlibat dalam campuran. Jika sebuah senyawa organik disinari dengan sinar infra merah yang mempunyai frekuensi tertentu, maka frekuensi infra merah akan

diserap oleh senyawa tersebut. Banyaknya frekwensi yang diserap diukur sebagai persen *transmittance* (%T).

Atom-atom di dalam molekul tidak dalam keadaan diam, tetapi biasanya terjadi peristiwa vibrasi. Vibrasi suatu gugus fungsi, spesifik pada bilangan gelombang tertentu. Bila suatu senyawa menyerap radiasi pada suatu panjang gelombang tertentu, intensitas radiasi yang diteruskan oleh senyawa tersebut akan berkurang. Hal ini mengakibatkan suatu penurunan dalam %T (*persenttransmittance*) dan tampak di dalam spektrum sebagai suatu *dip* (lembah) yang disebut puncak absorpsi atau pita absorpsi (*peak* atau *band*). Hal penting yang harus diketahui dalam identifikasi dengan Spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infra Red Spectroscopy*) adalah area sidik jari (*fingerprint region*). Karena dalam area sidik jari ini setiap senyawa yang berbeda menghasilkan pola lembah yang berbeda-beda.

Analisis dilakukan dengan melihat bentuk spektrumnya yaitu dengan melihat puncak-puncak spesifik yang menunjukkan jenis gugus fungsional yang dimiliki oleh senyawa tersebut. Sedangkan analisis kuantitatif dapat dilakukan dengan menggunakan senyawa standar yang dibuat spektrumnya pada berbagai variasi konsentrasi. Hampir setiap senyawa yang memiliki ikatan kovalen, apakah senyawa organik atau anorganik, akan menyerap berbagai frekuensi radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang (λ) 0,5 - 1000 μm). Dalam kimia organik, fungsi utama dari spektrometri inframerah adalah mengenal (elusidasi) struktur molekul, khususnya gugus fungsional seperti OH, C = O, C = C. Daerah yang paling berguna untuk mengenal struktur suatu senyawa adalah pada daerah 1-25 μm atau 10.000 - 400 cm^{-1} . Dalam praktek satuan yang lebih umum dipakai adalah satuan frekuensi (cm^{-1}) dan bukan satuan panjang gelombang. Serapan setiap tipe ikatan (N - H, C - H, O - H, C - X, C = O, C - O, C - C, C = C, C = N, dan sebagainya) hanya diperoleh dalam bagian-bagian kecil tertentu dari daerah vibrasi infra merah. Kisaran serapan yang kecil dapat digunakan untuk menentukan setiap tipe ikatan.

Dibawah ini Gambar 4.5 dan Tabel 4.4 merupakan spektrum FTIR dan gugus fungsi *Poly(lactic) Acid* (PLA) standar (Auras, Rafael, *et al*, 2010). Gambar 6.25 dan Tabel 6.15 merupakan hasil dari analisis FTIR pada variasi suhu 140°C dan 160°C dan waktu 6 jam dan 4 jam.



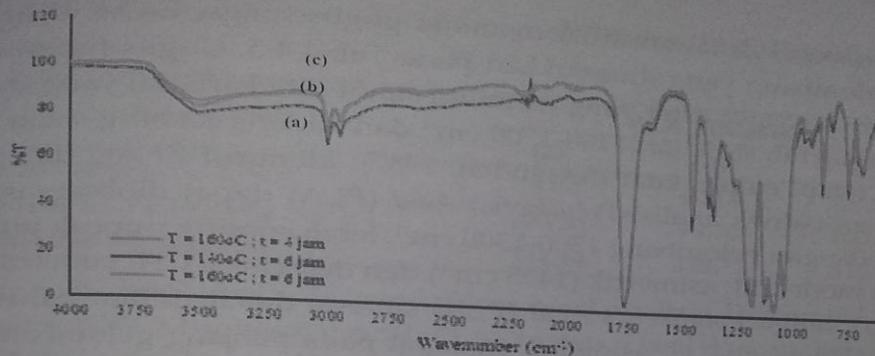
Gambar 6.26 Spektrum FTIR Poly(lactic) Acid (PLA) standar (Auras, Rafael, et al., 2010)

Tabel 6.14 Gugus Fungsi Poly(Lactic) Acid (PLA) Standar

Semikristalin	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		I	Ikatan
	I	Amorf		
3571	W	-		-OH
2997	M	2997	M	CH ₃ (asim)
2947	M	2947	M	CH ₃ (sim)
2882	W	2882	W	CH
1760	VS	1760	VS	C=O
1452	S	1452	S	CH ₃ (asim)
1348, 1388	S	1385	S	CH ₃ (sim)
1368	S	1365	Sh	CH+CH ₃ (sim)
1360	S	1360	S	CH+CH ₃ (sim)
1215	VS	1211	VS	C-O-C (asim)
1185	VS	1185	VS	C-O-C (asim)
1130	S	1130	S	CH ₃
1090	VS	1090	VS	C-O-C (sim)
1045	S	1045	S	C-CH ₃

Sumber: Poly(Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application (Auras, Rafael, et al., 2010)

Berdasarkan hasil pengujian gugus fungsi sampel sintesis Polylactic Acid dengan berat molekul tertinggi dengan variasi waktu dan suhu polimerisasi diperoleh informasi beberapa *peak* yang muncul. Hasil FTIR tersebut dapat dilihat pada gambar 6.27.



Gambar 6.27 Spektrum FTIR Sampel Poly(lactic) Acid (PLA) Sintesis waktu dan suhu polimerisasi (a) 6 jam dan 140°C, (b) 4 jam dan 160°C dan (c) 6 jam dan 160°C

Gugus karbonil sebagai regangan C=O ditunjukkan pada bilangan gelombang 1759 cm^{-1} , 1748,20 cm^{-1} , 1748,32 cm^{-1} dan 1748,57 cm^{-1} (Gambar 4.3). Posisi absorpsi C=O terdapat dalam senyawa aldehida, keton, asam karboksilat dan ester, masing-masing memiliki pita karbonil yang khas. Untuk hasil FTIR merupakan C=O ester karena memiliki puncak yang tajam (Fessenden, 1987).

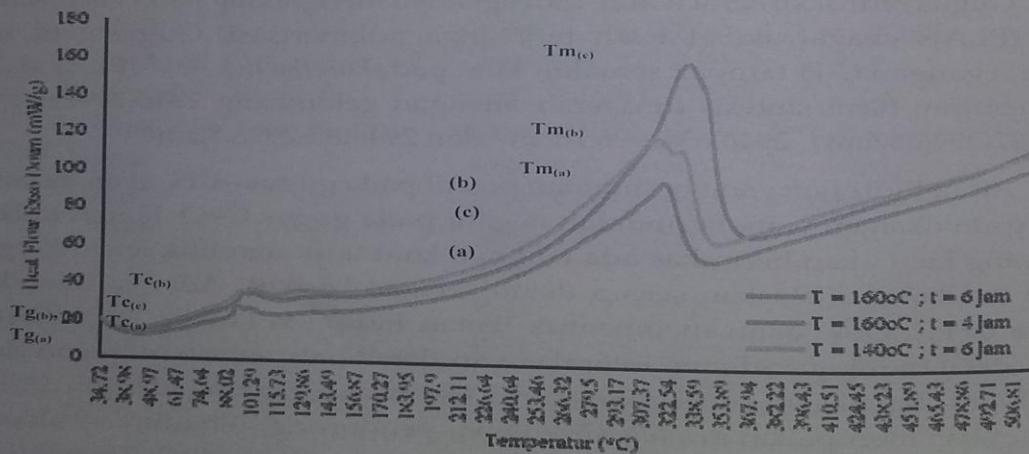
Gugus hidroksil serta ikatan hidrogennya menghilang pada Poly(lactic) Acid (PLA) sebagai akibat telah terjadinya polimerisasi. Gugus metil sebagai regangan C-H tampak semakin kuat pada Poly(lactic) Acid (PLA) standar maupun hasil sintesis di daerah bilangan gelombang 2946-2997 cm^{-1} , 2945.87-2996.67 cm^{-1} , 2946.63-2996.78 cm^{-1} dan 2946.65-2996.82 cm^{-1} .

Atom hidrogen yang bermuatan positif pada gugus $-\text{CH}_3$ akan tertarik kuat pada oksigen yang bermuatan negatif pada gugus C=O. Ikatan hidrogen yang kuat akan berimbas ada naiknya kuat tarik dan titik leleh. Pergeseran ini dapat dijelaskan secara detail sebagai berikut. Adanya interaksi antara $\text{CH}_3 \dots \text{O}=\text{C}$ akan membentuk ikatan hidrogen (Tsuji, 2005; Zhang dkk., 2005) dan juga adanya interaksi van der Waals antara hidrogen dari gugus CH_3 dan oksigen dari gugus $\text{O}=\text{C}$. Lebih jauh, ikatan hidrogen antara $\text{CH}_3 \dots \text{O}=\text{C}$ merupakan *driving force* (gaya pendorong) terjadinya nukleasi dari kristalit Poly(lactic) Acid (PLA) stereokompleks (Tsuji, 2005; Zhang dkk., 2005; Brizzolara dkk., 1996). Interaksi antara gugus fungsi metil simterik dengan gugus fungsi karbonil berupa ikatan hidrogen $\text{CH}_3 \dots \text{O}=\text{C}$ yang memungkinkan terbentuknya struktur stereokompleks (Tsuji, 2005).

Poly(Lactic) Acid atau PLA memiliki gugus fungsi C-O-C dengan bilangan gelombang yang ditunjukkan pada Tabel 4.5. Gugus fungsi C-O-C merupakan senyawa ester yang memiliki suatu pita karbonil yang khas, dijumpai di daerah sidik jari $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ dan kadang-kadang sukar untuk ditandai, tetapi cukup kuat (fessenden, 1987). Menurut Zhang dkk. (2005) melaporkan bahwa analisis *Poly(lactic) Acid* (PLA) dapat diobservasi pada rentang bilangan gelombang $1500-1300\text{ cm}^{-1}$, lebih spesifik puncak pita serapan pada mode CH_3 asimetrik (1455 cm^{-1}) dan deformasi CH_3 simetrik (1383 cm^{-1}). Dari ketiga *Poly(lactic) Acid* (PLA) sintesis dapat dilihat bahwa pita serapan pada mode CH_3 asimetrik terdapat pada panjang gelombang 1455 cm^{-1} dan deformasi CH_3 simetrik pada panjang gelombang 1383 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa hasil spectrum ini membuktikan telah terbentuknya *Poly(lactic) Acid* (PLA) melalui metode *Ring Opening Polimerisasi* (ROP) dari asam laktat dan tidak jauh berbeda dengan PLA standar.

❖ Penentuan Titik Leleh

Dibawah ini Gambar 4.8 dan Tabel 4.6 merupakan hasil dari analisis *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) pada variasi suhu 140°C dan 160°C dan waktu 6 jam dan 4 jam.



Gambar 6.28 Spektrum *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) Sampel *Poly(lactic) Acid* (PLA) Sintesis waktu dan suhu polimerisasi (a) 4 jam dan 160°C , (b) 6 jam dan 160°C dan (c) 6 jam dan 140°C

Tabel 6.15 Analisis Differential Scanning Calorimetry (DSC) Poly(lactic) Acid (PLA)

Spesifikasi	PLA Sintesis		
	(a)	(b)	(c)
Transition Glass (Tg °C)	39,68	42,14	40,02
Transition Crystallinity (Tc °C)	100,35	99,70	100,25
Transition Melting (Tm °C)	334,14	320,72	330,92

Gambar 6.26 dan Tabel 6.15 merupakan hasil analisis *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) *Poly(lactic) Acid* (PLA) sintesis. Hasil dari analisis ini dapat dilihat bahwa dengan waktu 6 jam dan suhu 160°C memiliki *Transitionglass* (Tg) tertinggi sehingga membutuhkan energi panas yang besar untuk dapat mengubah dari fasa *glassy* (kaku) menjadi fasa *reberry* (lentur). Pada waktu 4 jam dengan suhu 160°C didapatkan *Transitionglass* sebesar 39,68°C dan pada waktu 6 jam dengan suhu 140°C didapatkan *Transitionglass* sebesar 40,02°C. Sedangkan pada waktu 6 jam dan suhu 160°C didapatkan derajat *Transition glass* sebesar 42,14°C. Nilai *Transition Glass* (Tg) ini sesuai dengan *Poly(lactic) Acid* (PLA) standar untuk pemanasan pertama yaitu 0-50°C yang ditunjukkan pada Gambar 4.7 (Auras, Rafael *et.,al*, 2010). *Transition Glass* (Tg) *Poly(lactic) Acid* (PLA) untuk pemanasan kedua antara 50-70°C, tetapi perbedaan konfigurasi stereotatik dapat menghasikan Tg bahkan di bawah 34°C (Auras, Rafael *et.,al*, 2010).

Gambar 4.6 dan tabel 4.4 dapat dilihat juga bahwa dengan waktu polimerisasi 4 jam dan suhu 160°C memiliki *Transition Crystallinity* (Tc) dan *Transition Melting* (Tm) tertinggi sehingga membutuhkan energi panas yang besar untuk dapat memisahkan rantai-rantai berkrystal, sehingga memungkinkan polimer mampu mengalir. *Transition Melting* (Tm) merupakan temperatur dimana polimer mulai meleleh menjadi lelehan kental, maka semakin besar *Transition Melting* (Tm) semakin besar pula kalor lebur yang dibutuhkan.

Pada polimerisasi 4 jam dan suhu 160°C didapatkan *Transition Crystallinity* (Tc) dan *Transition melting* (Tm) sebesar 100,35 °C dan 334,14°C. Serta pada waktu 6 jam dengan suhu 140°C dan 160°C didapatkan *Transition Crystallinity* (Tc) sebesar 100,25°C dan 99,70°C. *Transition Crystallinity* (Tc) terbentuknya kristal sedikit lebih tinggi dari standarnya yang ditunjukkan pada

Gambar 4.7 yaitu 50-100°C. Peningkatan kristalinitas dijelaskan dengan spektrum FTIR mendeteksi adanya interaksi antara *Poly(lactic) Acid*(PLA) pada bagian hidroksil pada ujung terminal rantai *Poly(lactic) Acid*(PLA) membentuk ikatan hidrogen yang dapat menginduksi proses kristalisasi *Poly(lactic) Acid*(PLA) sehingga dapat meningkatkan derajat kristalinitas *Poly(lactic) Acid* (PLA) (Park dkk., 1999; Pan dkk., 2009).

Pada waktu 6 jam dengan suhu 140°C dan 160°C didapatkan *Transitionmelting* (T_m) sebesar 330,98°C dan 320,72°C. Hal ini disebabkan 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 berimbas ada naiknya kuat tarik dan titik leleh (Tsuji, 2005; Zhang dkk., 2005). *Transition Melting* (T_m) *Poly(lactic) Acid*(PLA) sintesis lebih tinggi dari standarnya yang ditunjukkan pada Gambar 4.7 yaitu 150-200°C. Dengan nilai *Transition Melting* (T_m) yang tinggi, *Poly(lactic) Acid* (PLA) dapat digunakan untuk pengemasproduk yang memiliki suhu tinggi [di bawah *Transition Melting* (T_m) pengemas] (Paramawati, 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 (Arifianto, 2008).

Dari ketiga data tersebut dapat kita ketahui bahwa nilai maksimum *Transition glass* maksimal terdapat pada variabel waktu 4 jam dan suhu 160°C, sedangkan *Transition Crystallinity* dan *Transition melting* pada variabel 6 jam dan suhu 160°C memiliki nilai lebih tinggi dibanding dengan polimerisasi 140°C.

-oo0oo-



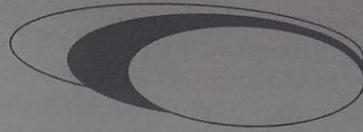
DAFTAR PUSTAKA

- Ajioaka M., K., Enomoto., K., Suzuki., and A., Yamaguchi. 1998. "*Basic Properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid*". Bull Chem Soc Japan 68:2125-2131.
- Aulana, Lena Nur., 2005. "*Pemanfaatan Hidrolisat Pati Sagu Untuk Produksi Asam Laktat oleh Lactobacillus casei FNCC 266*", Skripsi. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Auras, R *et al.* 2010. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*". John Wiley & Sons, Inc.
- Auras, R. 2002. "*Poly(lactic acid) as a New Biodegradable Commodity Polymer*".
- Auras, Rafael, Sher P. S., Gaurav K. 2006. "*Comparison of the Degradability of Poly(lactide) Packages in Composting and Ambient Exposure Conditions*". Packaging. Technol. Sci. 2007; 20: 49-70.
- Averous L. 2008. "*Poly(lactic acid): Synthesis, Properties, and Applications in Monomers, Polymers, and Composites from Renewable Resources, 1st Edition*". Amsterdam. Elsevier Ltd.
- Beilke, Tamara L. 2010. "*Melt Polymerization of Lactide Using Biocompatible Materials*". U.S. The Ohio State University.
- Billmeyer and Fred. Jr. 1971. *Text Book of Polymer Science*. John Wiley and Sons Inc. New York. Page: 394-400.

- Botelho, Thiago., Nadia Teixeira and Felipe Aguiar, 2004. "Polylactic Acid Production from Sugar Molasses", International Patent WO 2004/057008 A1.
- Cowd, M. A. 1991. "Kimia Polimer". Diterjemahkan oleh J.G. Stark. Penerbit ITB. Bandung.52-53.
- Gruber, Pat and O'Brien, Michael. 2001. "Biopolymer. Volume 6, Chapter 8, Polylactides: NatureWorks® PLA", June 2001.
- Gupta, B., Revagade, N., Anjum, N., Atthoff, B. and Hilborn, J..2006. "J. Application Polymer. Sciences". 100(2): 1239
- Hasibuan. 2006. "Polikondensasi Azeotropik Asam Laktat menjadi Asam Polilaktat sebagai bahan baku kemasan pangan".Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Henton. 2005. "Polylactic Acid Technology". Berlin. Wiley-VCH
- Hidayat. 2003. "Uji Kekuatan Mekanik pada Plastik Ramah Lingkungan". http://bioindustri.blogspot.com/2008_05_01_archive.html. Diakses pada tanggal 18 Desember 2014.
- Hsu, C.P.S. 1994. "Infrared Spectroscopy. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry".
- J. J. Kolstad, D. R. Witzke, M. H. Hartmann, E. S. Hall, J. F. Nageroni, PCT/WO 9950345, 1999 (to Cargill Inc.).
- Narayan, Ramani. 2003. "Biobased Biodegradable Products - An Assesment". Michigan StateUniversity. Michigan
- Nur Hidayat, Masdiana, Sri. 2006."Mikrobiologi Industri".ANDI. Yogyakarta.
- Oktaviana, T. D. 2002. *Pembuatan dan Analisa Film Bioplastik dari Kitosan Hasil Iradiasi Kitin yang Berasal dari Kulit Kepiting Bakau (Scylla serata)*. (Skripsi). Universitas Pancasila. Jakarta.
- Rebek, JF. 1980. "Experimental Methods in Polymer Chemistry". Swedia: John Wiley and Sons. 221 - 581.
- Saputro, D. F. 2012. "Pembuatan dan Karakterisasi Plastik Ramah Lingkungan dari Campuran Polisterena-Poli Asam Laktat". (Skripsi). Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Lampung Lampung.

- Silverstein. 2002. *"Identification of Organic Compound, 3rd Edition"*. John Wiley & Sons Ltd. New York.
- Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. 1998. *"Principles of Instrumental Analysis"*. Ed ke-5. Orlando: Hourcourt Brace.
- Stevens, M. P. 2001. *Kimia Polimer*. Diterjemahkan oleh Iis Sopyan. Pradnya Paramita. Jakarta. 33-35 hal.
- Widiarto, S. 2007. *"Karakterisasi Bahan Polimer dengan Metode Differential Scanning Calorimetry; dalam Analisis dan Karakterisasi Kimia, Suatu Seri Monograf"*. Jurusan Kimia FMIPA UNILA. Kimia Press. Lampung.

-oo0oo-



GLOSARIUM

Polimer. Tersusun dari pengulangan kesatuan molekul yang kecil dan sederhana. Istilah polimer digunakan untuk menggambarkan bentuk molekul raksasa atau rantai yang sangat panjang yang terdiri atas unit-unit terkecil yang berulang-ulang atau mer atau meros sebagai blok-blok penyusunnya

Polimer alam. Polimer yang terjadi melalui proses alami. Contoh polimer alam anorganik seperti tanah liat, pasir, sol-gel, silika, siloksan. Sedangkan contoh polimer organik alam adalah karet alam dan selulosa yang berasal dari tumbuhan, wol dan sutera yang berasal dari hewan serta asbes yang berasal dari mineral

Polimer sintetik. Polimer yang dibuat melalui reaksi kimia seperti karet fiber, nilon, poliester, polisterena, polietilen.

Plastomer. Jenis polimer ini memiliki rantai struktur molekul yang tidak rapi, melintang satu terhadap yang lainnya. Sifat - sifatnya adalah dapat dibentuk dalam keadaan panas, dalam keadaan keras dapat dikerjakan secara mekanik, dapat larut dalam pelarut. Contoh : PVC, PS, PVAC

Elastomer. Jenis polimer dengan rantai molekul tersusun dari molekul bentuk jala besar. Sifatnya adalah pada keadaan temperatur normal elastis, tidak dapat cair, tidak dapat larut, dapat mengabsorpsi zat cair. Contoh : karet, karet elastis dan neoprene.

- Duromer.** Jenis polimer dengan rantai molekulnyatersusun dari molekul bentuk jala kecil. Sifatnya tidak larut, lebih tahan terhadap panas dibandingkan plastomer, tidak dapat dibentuk dalam keadaan panas, dan dapat dilem. Contoh : melamin, busa, *epoxidharz*.
- Polimerisasi.** Proses pembentukan polimer dari monomernya. Reaksitersebut akan menghasilkan polimer dengan susunan ulang tertentu.
- Asam laktat.** Bahan kimia serbaguna yang digunakan sebagai asidulan, aroma, dan pengawet dalam industri makanan, obat-obatan, industri kulit dan tekstil untuk produksi bahan kimia dasar dan untuk polimerisasi bahan yang mudah dirombak *poly lactic acid* (PLA)
- Laktida (*lactide*).** Senyawa siklik yang terbentuk karena proses kondensasi dimer dari asam laktat (seringkali disebut *Lactoyl Lactic Acid*). Laktida memiliki nama IUPAC *3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione*.
- Poli laktida (PLA).** Polimer dengan rumus kimia $(CH_3CHOHCOOH)_n$ adalah sejenis polimer atau plastik yang bersifat biodegradable, thermoplastic dan merupakan poliester alifatik yang terbuat dari bahan-bahan terbarukan seperti pati jagung atau tanaman tebu.

-oo0oo-

Syntesa Poly Lactid Acid

Dengan Metode Ring Opening Polymerization

Buku ini menyajikan proses, tata cara bagaimana pembuatan PLA (Poly Lactic Acid) dengan metode Ring Opening Polymerization. Disertai pengertian secara umum tentang polymer serta faktor faktor pendukungnya, buku ini juga membahas bagaimana penentuan kondisi operasi yang optimum dalam pembuatan PLA dengan metode Ring Opening Polymerization berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan.

Materi ditulis secara sistematis supaya pembaca mudah memahami isi dari buku ini. Penjelasan tentang pembuatan PLA dengan metode Ring Opening Polymeization ini merupakan pengetahuan yang terbaru dan efektif guna pengembangan ilmu sintesa polimer.



Edwin Azwar, S.T., Pg.D., M.T.A., Ph.D., lahir di Teluk Betung, 23 September 1969. Ia menyelesaikan pendidikan S-1 di Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya Palembang, mengikuti program Magister di Nottingham University dan Universitas Lampung, serta Program Doktor pada tahun 2012, di Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Swedia. Ia bekerja sebagai dosen Fakultas Teknik, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Lampung. Bidang keahliannya adalah Teknologi Dengan bidang keahlian Polymer Teknologi. Ia telah melakukan beberapa penelitian yang terkait dengan Teknologi Polymer, dan diterbitkan pada beberapa Jurnal nasional dan Internasional, dan mendapatkan dana hibah Kementrian Pendidikan Nasional, Pendidikan Tinggi tahun 2014-2016.

www.innosain.com



ISBN: 978-602-6542-08-3



Diterbitkan Atas Kerjasama dengan



LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN
KEPADA MASYARAKAT, UNIVERSITAS LAMPUNG

