

FRAKSINASI POLI(TRIMETILEN-SEBASAT) DARI MONOMER TERBARUKAN SECARA PELARUTAN DAN PENURUNAN TEMPERATUR

Diah Mardiana, Bambang Poerwadi, Budi Kamulyan, Siannita Chandra

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang
e-mail: mdiah@ub.ac.id

Abstrak

Poli(trimetilen-sebasat), material poliester telah disintesis dari sumber monomer gliserol dan minyak jarak kepyar. Produk polimer murni dapat diperoleh secara fraksinasi menggunakan komposisi pelarut dan non-pelarut yang sesuai. Pada percobaan ini metoda pelarutan dimodifikasi dengan penurunan temperatur. Pemilihan jenis pelarut, non-pelarut dan komposisinya dilakukan dengan mengamati perubahan kekeruhan sedangkan perlakuan temperatur dianalisis berdasarkan massa poli(trimetilen-sebasat), serta beberapa sifat fisik produk yang diperoleh. Hasil uji pendahuluan menunjukkan bahwa pelarut yang sesuai adalah kloroform dengan non-pelarut metanol. Tanpa penurunan temperatur, perbandingan volume antara kloroform : metanol adalah 1 : 10, namun modifikasi temperatur mengurangi penggunaan metanol hingga 50%. Pada konsentrasi poli(trimetilen-sebasat) 3% dengan perbandingan volume kloroform : metanol sebesar 1 : 5 dan temperatur pengendapan 20-22°C diperoleh produk sejumlah 48,4%. Produk yang dihasilkan memiliki titik leleh 52°C dengan viskositas intrinsik 10,89mL/g dan Mn 2632 g/ekiv serta derajat kristalinitas 30,5%.

Kata kunci: fraksinasi, pelarutan, poli (trimetilen-sebasat), temperatur

Abstract

Poly(trimethylene-sebacate), polyester material from glycerol and castor oil monomer resources, have been synthesized. Fractionation using suitable solvent-non solvent composition could be produced the pure polymer. In this experiment dissolution methods were modified by reduced temperature. In order to choose the suitable solvent and its composition, it was monitored by the turbidity, while the effect of reduced temperature were analysed based on poly(trimethylene-sebacate) mass and several physical properties of product. Result showed that the suitable solvent and non solvent were chloroform and methanol, respectively. As with out reduced temperature, the volume composition was 1 : 10, while temperature modified could be reduced 50% of methanol used. Furthermore, concentration of poly(trimethylene-sebacate) of 3% using volume composition of 1 : 5 at temperature of 20-22°C, it was yielded 48.4% of product. It has melting point of 52°C with intrinsic viscosity of 10.89 mL/g, Mn 2632 g/eq and degree of crystallinity was 30.5%.

Keywords: dissolution, fractionation, poly (trimethylene-sebasate), temperature

PENDAHULUAN

Struktur material polimer sebagai bahan baku untuk pembuatan plastik merupakan faktor utama yang menentukan kemungkinannya dapat dibiodegradasi atau

ramah lingkungan. Umumnya bahan yang terurai di alam adalah jenis polimer yang memiliki gugus fungsi hidrofil, di antaranya poliester dengan gugus fungsi ester karboksilat pada kerangka utamanya.

Poliester yang bersifat ramah lingkungan adalah jenis poliester alifatik yang cukup kompetitif untuk dikembangkan (Ranucci, *et al.*, 2000), dibuat dari monomer polihidroksi dan komonomer asam dikarboksilat. Bahan monomer dapat diperoleh dari sumber bahan baku tumbuhan yang dapat diperbaharui, sehingga menjadi sumber alternatif pengganti polimer berbahan baku minyak bumi (Roupakias *et al.*, 2003). Sumber polihidroksi dapat diperoleh melalui gliserol sebagai produk samping pengolahan industri oleokimia serta asam dikarboksilat dari minyak jarak kepyar dengan poliester yang terbentuk adalah poli (trimetilen-sebasat) (Mardiana, *dkk.*, 2008).

Sintesis poli (trimetilen-sebasat) dapat dilakukan dalam sistem reaksi padat dengan bantuan berbagai jenis katalis, namun katalis yang cukup efektif adalah jenis organologam seperti titanium tetraisopropoksida, dibutiltinah-oksida dan turunan triflate (Yang, *et al.*, 2003, Mardiana, 2005). Pembentukan produk poli (trimetilen-sebasat) dapat ditingkatkan dengan menghilangkan produk samping, dalam hal ini air, secara simultan. Sintesis polimer secara polikondensasi akan memberikan produk dengan rantai yang bervariasi sehingga diperoleh poliester dengan massa molekul kurang seragam. Hal ini menyebabkan produk memiliki indeks

polidispersitas besar sehingga diperlukan tahap fraksinasi. Fraksinasi poliester dapat dilakukan dengan metoda pelarutan menggunakan jenis pelarut dan non-pelarut yang memiliki perbedaan harga konstanta kelarutan cukup besar. Pasangan pelarut non-pelarut yang dapat digunakan antara lain toluen-metanol dan kloroform-metanol, berturut-turut memiliki harga konstanta kelarutan 8,82 – dan 8,65- $(\text{kal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. Fraksinasi menggunakan pasangan toluen – metanol untuk berbagai komposisi pada temperatur ruang belum mampu menghasilkan poli (trimetilen-sebasat) yang memiliki indeks polidispersitas kecil dan memerlukan non-pelarut metanol dalam jumlah besar. Perbandingan antara volume toluen dan metanol setidaknya 1:10 (Mardiana, 2005). Oleh karena itu diperlukan modifikasi metoda fraksinasi. Pada kajian ini modifikasi metoda dilakukan dengan cara pengaturan temperatur pada tahap pengendapan produk poli (trimetilen-sebasat).

Pelarutan material polimer agak berbeda dengan pelarutan senyawa sederhana lain. Polimer merupakan material yang setara dengan ukuran koloid sehingga sifat dari dispersi polimer dapat dipelajari dari sifat koloid. Dispersi koloid dalam suatu pelarut atau fasa pendispersi dapat dianalisis berdasarkan sifat kinetik dan sifat optik yaitu berdasarkan sifat hamburan saat

partikel bertumbukan dengan cahaya elektromagnetik. Atas dasar inilah maka untuk menentukan jenis pelarut serta non-pelarut yang sesuai dapat dilakukan pendekatan melalui penentuan kekeruhan serta transmisi cahaya. Adapun tujuan kajian ini adalah untuk memperoleh metoda fraksinasi poli (trimetilen-sebasat) yang sesuai untuk pemurnian poli (trimetilen-sebasat) serta melakukan karakterisasi produk pemurnian. Karakterisasi produk fraksinasi dianalisis berdasarkan massa setiap fraksi dan bilangan asam, sedangkan untuk hasil fraksinasi yang optimum dikarakterisasi berdasarkan massa molekul relatif rerata, titik leleh dan kristalinitas.

METODE PENELITIAN

Sampel yang digunakan pada penelitian ini adalah poli(trimetilen-sebasat) yang disintesis dari 1,3-propanadiol dan asam sebasat dengan katalis dibutil-timah oksida. Polihidroksi 1,3-propanadiol diperoleh dari hasil fermentasi gliserol menggunakan *C. butyricum* sedangkan asam sebasat merupakan produk hidrolisis oksidatif minyak jarak kepyar menggunakan NaOH. Beberapa pelarut yang digunakan adalah toluen, kloroform, aseton, bensena dan metanol.

Peralatan yang digunakan untuk pemurnian meliputi peralatan gelas, buret,

sentrifuga, *water bath*, pengaduk magnet, oven dan desikator. Instrumen pendukung untuk pemilihan jenis pelarut adalah spectronic-20 dan turbidimeter. Karakterisasi dilakukan dengan peralatan XRD, viskometer Ostwald serta set peralatan volumetri.

Uji pendahuluan dilakukan dengan melarutkan produk polimerisasi ke dalam pelarut toluen dengan jumlah polimer 10%-b/v. Pelarutan dilakukan dengan cara menambahkan polimer sedikit demi sedikit sambil diaduk secara kontinu pada kecepatan 200 rpm. Setelah diperoleh campuran homogen, dispersi polimer ini diteteskan dalam 2 jenis non pelarut yaitu air dan metanol sambil diaduk pada kecepatan 150 rpm, dengan volume 10 kali volume toluene/kloroform pada temperatur 18-20°C. Endapan yang terbentuk dipisahkan secara sentrifugasi dengan kecepatan 2600 rpm.

Pengembangan metoda dilakukan dengan terlebih dahulu memilih jenis pelarut yang sesuai. Pemilihan pelarut dilakukan dengan membuat larutan 1%-berat polimer dalam beberapa pelarut, yaitu toluen, kloroform, aseton, bensena, metanol dan akuades. Kemudian setiap campuran diukur menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 420 nm dan didukung dengan analisis turbidimetri. Pelarut yang baik dipilih untuk pelarutan yang cepat dengan %-transmitan tinggi.

Setelah diperoleh jenis pelarut maka dilakukan variasi komposisi larutan, masing-masing dengan konsentrasi 1,25; 2,5; 3,75 dan 5,00 %-berat dalam pelarut kloroform. Dispersi polimer masing-masing ditambahkan non-pelarut akuades dengan cara diteteskan dari buret hingga diperoleh campuran keruh. Cara yang sama juga dilakukan untuk penambahan pelarut metanol. Selanjutnya kekeruhan dianalisis secara turbidimetri. Komposisi pelarut-non pelarut dipilih berdasarkan perbandingan volume kloroform dan non-pelarut yang terkecil.

Fraksinasi polimer dilakukan dengan cara yang sama seperti pada uji pendahuluan, tetapi dengan menggunakan pasangan kloroform-metanol pada perbandingan volume 1:5 dan variasi konsentrasi polimer 1, 2, 3, 4, 5%-berat. Temperatur fraksinasi adalah 20-22°C, 12-15 °C dan 5-8 °C. Setiap endapan yang terbentuk dipisahkan secara sentrifugasi, kemudian endapan dari masing-masing fraksi dicuci menggunakan metanol absolut dan dibiarkan semalam pada temperatur ruang. Untuk menghilangkan sisa metanol, polimer dikeringkan dalam oven vakum pada temperatur ruang selama 2 jam dan dibiarkan selama 24 jam dalam desikator, kemudian hasil tiap fraksi ditimbang.

Karakterisasi awal produk polimer yang telah dimurnikan didasarkan pada uji kelarutan dan penentuan bilangan asam secara volumetri untuk memperkirakan massa molekul relatif (M_n). Sifat poliester produk fraksinasi dikarakterisasi lebih lanjut berdasarkan derajat kristalinitas menggunakan XRD, titik leleh dan massa molekul rerata berdasarkan viskositas (M_v).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pelarutan polimer ke dalam toluen dapat menghasilkan dispersi yang homogen meski saat pelarutan perlu dilakukan pengadukan secara kontinu menggunakan pengaduk magnetik. Saat ditambahkan ke dalam non-pelarut air dihasilkan serbuk polimer yang sangat halus sehingga sulit dipisahkan sedangkan penggunaan metanol memberikan padatan polimer lebih besar namun memiliki ukuran yang tidak seragam. Berdasarkan harga δ suatu pelarut dan polimer, maka untuk suatu polimer dapat digolongkan 3 jenis pelarut, yaitu pelarut baik, pelarut buruk dan non pelarut. Proses pelarutan hanya terjadi bila selisih harga δ tidak berbeda jauh, untuk pelarut buruk biasanya polimer hanya mengembang atau dapat bercampur tetapi membentuk campuran keruh. Sedangkan untuk non pelarut, polimer tidak bercampur sama sekali. Oleh

karena itu, kemungkinan jenis non-pelarut yang digunakan adalah metanol.

Jumlah polimer yang digunakan pada percobaan ini adalah 1%-berat dengan menggunakan 4 jenis pelarut, yaitu bensen, toluen, aseton dan kloroform. Polimer yang telah disiapkan dilarutkan dalam tabung dan dilakukan pengocokan serta waktu pelarutan diamati dan dispersi selanjutnya diukur menggunakan spectronic-20 pada panjang gelombang 420 nm. Hasil pengamatan terdapat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Analisis Kelarutan Polimer dalam Pelarut

Pelarut	Parameter kelarutan, δ (cal/cm ³) ^{1/2} , 25°C	% Transmittansi
Toluen	8,82	30
Bensen	8,95	30
Kloroform	8,65	41
Aseton	7,58	81

Hasil analisis menunjukkan bahwa kloroform dan aseton mampu mendispersikan polimer dengan lebih baik dibandingkan toluen dan bensen, ditandai dengan intensitas cahaya yang diteruskan cukup besar, sehingga campuran lebih homogen. Endapan polimer akan terfraksinasi jika ke dalam campuran ditambahkan non pelarut dengan komposisi yang sesuai.

Hasil pengamatan secara langsung saat polidispersi ditambahkan ke dalam non-

pelarut menunjukkan adanya perbedaan ukuran dan jumlah endapan yang terbentuk. Selanjutnya analisis juga didukung dengan hasil pengamatan berdasarkan spektrofotometri dan kekeruhan seperti dicantumkan dalam Tabel 2. Penambahan kedua jenis non-pelarut ke dalam polidispersi dalam aseton menghasilkan endapan yang sangat halus meskipun jumlah endapan lebih banyak dibandingkan dengan polidispersi dalam kloroform. Harga %-T yang rendah menunjukkan bahwa jumlah endapan banyak sehingga semakin banyak sinar yang dihamburkan, ditandai juga dengan kekeruhan yang tinggi terutama untuk non-pelarut metanol. Ukuran endapan yang sangat halus dan mudah melayang akan menyulitkan saat dilakukan pemisahan endapan. Oleh karena itu, polidispersi yang digunakan adalah sistem polimer-pelarut kloroform.

Polidispersi dalam kloroform dengan penambahan kedua jenis non-pelarut membentuk inti endapan secara lambat, tetapi endapan mengalami pertumbuhan. Nilai %-T cukup tinggi karena endapan stabil, sehingga dalam fasa cairan hanya sedikit padatan yang akan menghamburkan sinar. Adanya kekeruhan dalam campuran dimungkinkan terjadi karena untuk polimer dengan massa molekul rata-rata lebih rendah

Tabel 2. Penambahan Non-Pelarut dalam Polidispersi Poliester

Pelarut	Aseton		Kloroform	
	%-T	Kekeruhan(NTU)	%-T	Kekeruhan(NTU)
Non-pelarut				
Akuades	32	44	74	109
	Terbentuk 2 fasa secara cepat, ukuran endapan sangat halus; jumlah +++		Tidak terbentuk endapan, terbentuk 2 fasa	
Metanol	0	> 200	91	199
	Endapan halus terbentuk dengan cepat dan tidak stabil, melayang bila digoyang; jumlah ++++		Endapan terbentuk lambat tetapi dapat tumbuh sehingga mudah dipisahkan dan stabil; jumlah ++	
Keterangan:	++ = jumlah endapan sedikit +++ = jumlah endapan lebih banyak ++++ = jumlah endapan paling banyak			

sulit mengendap. Penggunaan metanol sebagai non-pelarut lebih menguntungkan karena saat pengendapan terjadi pertumbuhan kristal disertai dengan adanya koagulasi polimer sehingga ukuran polimer lebih besar dan lebih mudah dipisahkan. Polimer dengan massa molekul rata-rata rendah cukup kuat tersolvasi sehingga sulit terkoagulasi dan tetap berada dalam fasa cairan. Hal ini terutama ditandai dengan lebih tingginya nilai kekeruhan, sehingga pada tahap ini polimer dengan massa molekul rata-rata tinggi lebih mudah terpisah. Atas dasar ini, maka non-pelarut yang digunakan untuk mengendapkan polimer adalah metanol, yang juga memiliki titik didih lebih rendah (65°C) dibanding akuades (100°C) sehingga sisa non-pelarut lebih mudah dihilangkan.

Metanol dapat mengendapkan polidispersi polimer, tetapi dengan bertambahnya kloroform yang digunakan, tampak dari konsentrasi polidispersi lebih kecil, polimer yang telah diendapkan dapat terdispersi kembali. Oleh sebab itu perlu dilakukan penentuan komposisi pelarut dan non-pelarut. Hasil pengamatan dilakukan saat mulai terjadinya kekeruhan dan diperoleh data dalam Tabel 3.

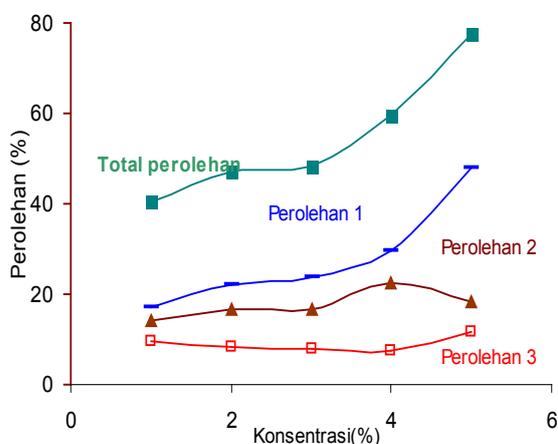
Tabel 3. Hasil Penentuan Komposisi Kloroform-Metanol

Konsentrasi Polidispersi (%-b/v)	Volume Metanol (mL)	Perbandingan Volume*
1,25	120	1 : 6
2,50	89	1 : 4,4
3,75	90	1 : 4,5
5,00	88	1 : 4,4

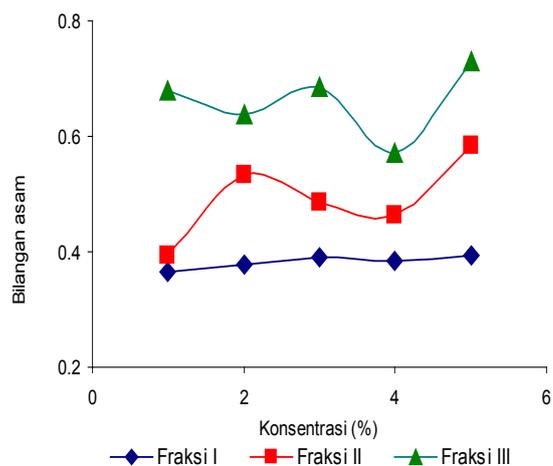
Keterangan:
* perbandingan polidispersi dalam kloroform : metanol

Kekeruhan dispersi polimer dalam kloroform dengan kisaran konsentrasi 1,25-5,00% terbentuk saat dilakukan penambahan metanol dengan kisaran 4,4 hingga 6 kali volume kloroform. Jumlah metanol yang ditambahkan memiliki peranan penting terhadap laju kristalisasi serta sifat polimer yang dihasilkan. Oleh karena itulah pada penelitian ini perlu dilakukan penambahan metanol dengan perbandingan yang sama dan tetapi dapat membentuk padatan untuk semua konsentrasi polidispersi. Atas dasar ini maka diambil nilai tengah antara 4 percobaan yang dilakukan, yaitu perbandingan volume kloroform : metanol adalah 1 : 5.

Fraksinasi polimer dilakukan untuk memperoleh produk dengan distribusi massa molekul rata-rata yang sempit, sehingga dapat diperoleh poliester yang lebih homogen. Pengaruh temperatur fraksinasi pada jumlah perolehan dan bilangan asam disajikan pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Perolehan Hasil Fraksinasi



Gambar 2. Bilangan Asam Hasil Fraksinasi

Secara umum, terlihat bahwa dengan meningkatnya konsentrasi polimer, maka perolehan juga semakin tinggi. Perolehan total pada berbagai konsentrasi yang lebih kecil dari 80% menunjukkan bahwa produk polimerisasi masih mengandung bahan lain seperti sisa katalis serta polimer dengan massa molekul rata-rata sangat kecil. Produk polimer dengan rantai pendek dapat terjadi karena pada reaksi polikondensasi tumbukan antarmonomer berlangsung secara acak sehingga dimungkinkan terbentuk senyawa dimer, trimer, oligomer hingga polimer.

Hasil fraksinasi memberikan perolehan semakin rendah dengan semakin menurunnya temperatur, sehingga sebagian besar polimer rantai panjang sudah terendapkan sebagai fraksi I. Pada temperatur 20-22°C polimer yang akan mengendap lebih dahulu adalah fraksi dengan massa molekul rata-rata lebih tinggi dan diikuti oleh massa

molekul rata-rata semakin rendah pada tahap selanjutnya. Hasil ini didukung oleh nilai bilangan asam yang semakin tinggi dengan menurunnya temperatur, dapat dilihat pada Gambar 2.

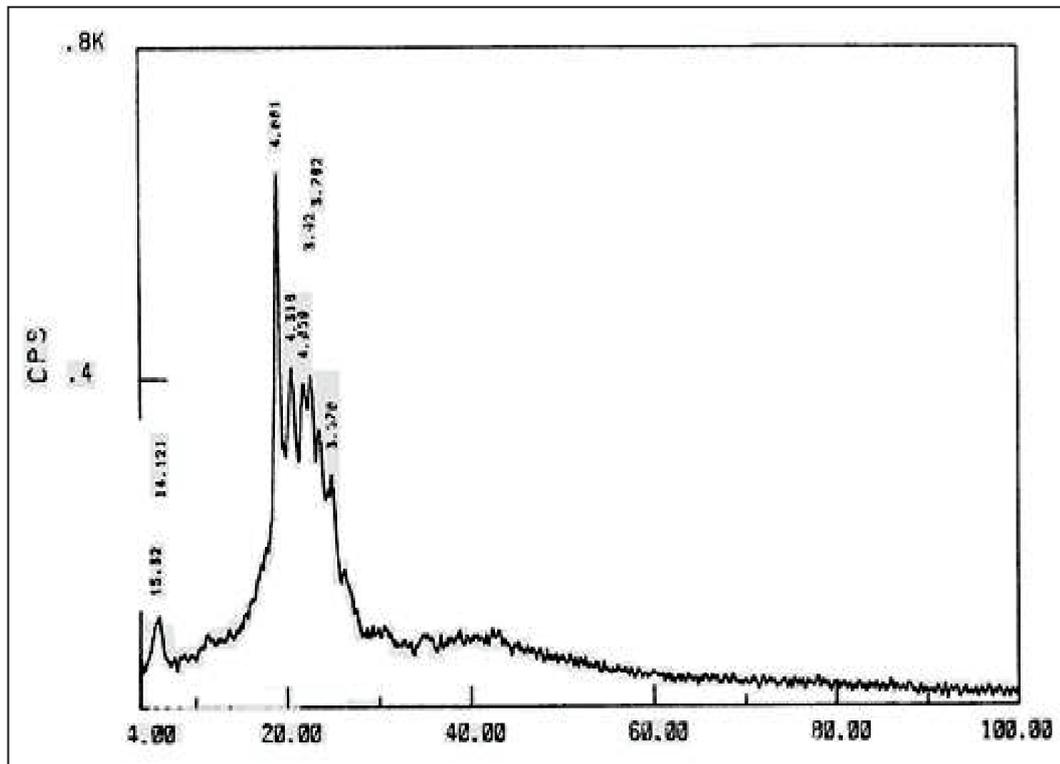
Adanya perubahan morfologi akibat perbedaan konsentrasi larutan polimer memerlukan analisis lebih lanjut agar diperoleh molekul polimer yang seragam. Pada percobaan ini kemudian dilakukan variasi konsentrasi larutan polimer 1, 2, 3, 4 dan 5%-berat. Selanjutnya, polidispersi dalam kloroform pada berbagai konsentrasi ditambah nonpelarut metanol dengan perbandingan volume kloroform : metanol adalah 1 : 5. Polimer hasil fraksinasi pada temperatur 20-22°C (polimer fraksi I) dianalisis lebih lanjut, termasuk untuk mengetahui keseragaman rantai polimer yang terbentuk. Keseragaman rantai mempunyai peranan penting terhadap berbagai sifat polimer, baik sifat termal, sifat mekanik dan beberapa sifat lainnya. Semakin kecil distribusi rantai polimer maka penggunaan bahan akan semakin mudah. Pada penelitian

ini keseragaman rantai diperkirakan dari sifat alir polidispersi polimer, yaitu harga viskositas instrinsik, sesuai Tabel. 4. Menurut Mark-Houwink (Rabek, 1980) harga viskositas intrinsik dapat digunakan untuk menentukan massa molekul rata-rata sekaligus memperkirakan distribusinya. Massa molekul rata-rata, M_v , ini dapat ditentukan bila tetapan pasangan polimer-pelarut yang digunakan diketahui. Konstanta Mark-Houwink untuk pasangan polimer pelarut (poliester-kloroform) K dan a yang digunakan pada penelitian ini berturut-turut 91×10^3 mL/g dan 0,61. Kedua nilai ini merupakan konstanta pasangan poliester linier dan kloroform (Brandrup *et al.*, 1999).

Polimer yang memiliki sifat paling baik adalah memiliki titik leleh tinggi dan indeks polidispersitas (I) mendekati 1 atau memiliki rantai paling seragam. Atas dasar kedua parameter ini maka polimer ini diperoleh dari konsentrasi polimer 3%. Produk poli (trimetilen-sebasat) hasil pemurnian, berdasarkan difraktogram pada Gambar 3 memiliki derajat kristalinitas 30,5%.

Tabel 4. Penentuan Keseragaman Rantai Berdasarkan Sifat Alir Polimer

Konsentrasi Polimer (%)	Viskositas Intrinsik(mL/g)	Bilangan Asam(mmol/g)	Mn (g/ekiv)	Mv/Mn (I)	Titik Leleh Max (°C)
1	9,271	0,33	3030	0,70	42
2	9,989	0,39	2564	0,86	50
3	10,89	0,38	2632	0,97	52
4	11,31	0,38	2632	1,03	42
5	12,15	0,37	2703	1,13	50



Gambar 3. Difraktogram Poli (trimetilen-sebasat) Hasil Pemurnian

KESIMPULAN

Fraksinasi dapat dilakukan untuk konsentrasi polimer dalam pelarut kloroform 3% dengan non-pelarut metanol untuk perbandingan volume 1:5 dan temperatur 20-22°C. Poli (trimetilen-sebasat) hasil sintesis dan fraksinasi memberikan perolehan 48,4% dengan bilangan asam 0,390 mol/g, titik leleh maksimal 52°C dan derajat kristalinitas 30,5%.

DAFTAR PUSTAKA

- Brandrup J., Immergut, E.H., Grulke, E.A. (Eds.). 1999. *Polymer handbook*. 4th.ed. New York: John Wiley & Sons.
- Mardiana, D. 2005. Pengaruh penambahan gliserol pada sintesis poliester dari monomer 1,3-propanadiol. *Disertasi*. ITB, Bandung.
- Mardiana, D., Widjanarko, S.M., Rurini R., Anna R., 2008, Pembuatan bahan pengemas makanan ramah lingkungan dengan menggunakan monomer minyak jarak dan gliserol, *Laporan Penelitian Hibah Bersaing*. UB, Malang.
- Rabek, J.F. 1980. *Experimental methods in polymer chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 27-42, 63-65, 98, 225.
- Ranucci, E., Liu, Y., Linblad, M.S., Albertsson, A.C. 2000. New biodegradable polymers from renewable resources. high molecular weight poly (ester-carbonate)s from succinic acid and 1,3-propanediol, *Macromol. Rapid Comm.*, 21, 680-684.

Roupakias, C.P., Papageorgiou, G.Z., and Karayannidis, G.P. 2003. Synthesis and thermal behavior of polyesters derived from 1,3-propanediol and various aromatic dicarboxylic acids, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem.*, A40(8), 791-805.

Yang, J., Zhang, S., Liu, X., Cao, A. 2003. A study on biodegradable aliphatic poly (tetramethylene succinate): The catalyst dependences of polyester synthesis and their thermal stabilities, *Polym. Degrad. Stab.*, 81(1), 1-7.