



Pemanfaatan Asam Lemak Bebas Teroksidasi dari Minyak Jarak untuk Sintesis Membran Poliuretan

Marlina

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Syiah Kuala
Jl. T. Tanoh Abbe No.3, Darussalam Banda Aceh
e-mail: marlina_rachman@yahoo.com

Abstrak

Membran poliuretan (PU) dibuat dengan cara mereaksikan asam lemak bebas dan asam lemak yang telah teroksidasi yang berasal dari minyak jarak dengan 2,4-toluen diisocyanat (TDI). Komposisi monomer, temperatur dan waktu polimerisasi divariasikan. Membran PU dicetak di atas plat kaca, yang diteruskan dengan proses koagulasi menggunakan air pada temperatur kamar. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum sintesa membran PU dari asam lemak bebas hasil oksidasi-metilasi diperoleh pada perbandingan 1,2 : 0,56 (mol/mol), temperatur 100 °C dan waktu polimerisasi 5 menit. Membran yang dihasilkan bersifat transparan, elastis, homogen, kuat dan mempunyai titik transisi gelas 127,4 °C dan ketahanan tarik 41,7 MPa. Pengukuran spektrum inframerah (IR) dari polimer yang dihasilkan menunjukkan masih adanya puncak -CO dari -NCO pada bilangan gelombang 2272,9 cm⁻¹, sedangkan serapan terhadap gugus -OH pada bilangan gelombang 3100-3300 cm⁻¹ telah hilang. Dari data di atas terlihat bahwa reaksi polimerisasi pada sintesa membran PU dari asam lemak bebas teroksidasi telah berlangsung dengan sempurna.

Kata kunci: asam lemak bebas, minyak jarak, poliuretan, 2,4-toluen diisocyanat (TDI).

1. Pendahuluan

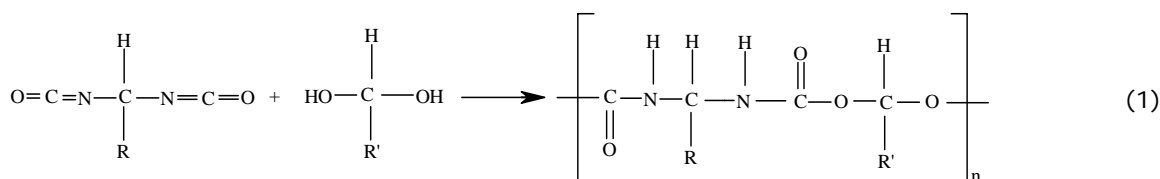
Poliuretan (PU) merupakan polimer yang telah dikenal luas oleh masyarakat, yaitu sebagai busa tempat tidur, sofa, asesoris mobil, serat, elastomer, dan pelapis (*coating*). Produk PU mempunyai bentuk yang beragam yaitu dari plastik elastomer linier lembut sampai busa termoset yang keras dan kaku (Ramanathan dkk., 1999; Woods, 1987).

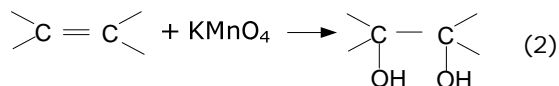
PU dapat disintesis dari berbagai bahan baku yang mengandung gugus hidroksil (-OH) baik mono maupun poli (Ramanathan dkk., 1999; Woods, 1987; Cheng dkk., 2003; Sinha dan Mandal, 1995; Xie dan Guo, 2002; Lu dan Zhang, 2003; Huang dan Zhang, 2002; Stropni dan Kaiser, 2002; Eisenbach dan Heinemann, 1995). Beberapa mono atau poli hidroksi tersebut adalah polietilen glikol (PEG), asam laktat, sejumlah asam nukleat, fenol, karbonimida, dan residu gula. Bahan dasar tersebut direaksikan dengan berbagai jenis isocyanat, antara lain toluen diisocyanat (TDI), metilendifenil diisocyanat (MDI), dan polimer isocyanat (PMDI). Persamaan reaksi

pembuatan PU seperti ditunjukkan pada persamaan (1).

Minyak jarak mengandung trigliserida atau ester gliserol dan asam-asam lemak bebas, dimana komponen utamanya adalah asam risinoleat sebesar 80 – 90% (Rizk dan Nowaihi, 1989; James, 1985). Asam lemak bebas ini mengandung dua gugus fungsi yaitu gugus hidroksil dan ikatan rangkap yang dapat digunakan sebagai sumber -OH sehingga asam lemak dari minyak biji jarak ini dapat diolah menjadi PU (Rizk dan Nowaihi, 1989; James, 1985; Humko, 2004).

Alkalin potassium permanganat dapat menghasilkan reaksi cis-hidroksilasi dari suatu alkena (Trost dkk., 1994; Fesenden dan Fesenden, 1986). Ikatan rangkap dari asam lemak bebas dapat diubah menjadi gugus -OH berdasarkan persamaan reaksi (2). Untuk menghindari reaksi samping antara gugus -OH dan permanganat selama reaksi tersebut, dapat dilakukan proteksi dengan cara metilasi (Kiong dan Jhon, 1978; Demirtas, 2001).





PU dibuat dengan cara pencampuran langsung asam lemak bebas baik dengan maupun tanpa teroksidasi dan toluen diisosianat (TDI) pada berbagai konsentrasi isosianat dengan temperatur dan waktu polimerisasi yang bervariasi.

2. Metodologi

2.1 Bahan dan Alat

Bahan-bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah Toluene diisosianat (TDI), asam lemak bebas, minyak jarak, kloroform dan NaOH. Sedangkan peralatan yang digunakan adalah Differential thermal analysis (DTA), spektrofotometer infra merah (IR).

2.2 Metode

Pemisahan asam lemak dari ester gliserol, proteksi gugus -OH dan oksidasi ikatan rangkap dilakukan dengan cara standar umum, yaitu ekstraksi.

Pembuatan larutan *dope* PU dilakukan dengan mereaksikan asam lemak bebas dan TDI dengan komposisi asam lemak bebas: TDI bervariasi dari 1,2 : 0,2 sampai 1,2 : 1,8 (mol/mol), diaduk pada temperatur yang bervariasi yaitu 40, 60, 80, 100, dan 120°C dengan waktu reaksi bervariasi dari 5 – 15 menit. Larutan *dope* ini kemudian dicetak di atas plat kaca, kemudian dilakukan koagulasi dalam air pada temperatur kamar selama 1 jam.

Penentuan struktur membran poliuretan menggunakan alat IR dan penentuan temperatur transisi gelas (Tg) dan temperatur dekomposisi (Td) dengan alat DTA dilakukan berdasarkan standard ASTM.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Komposisi Diisosianat

Tabel 1 menunjukkan perbandingan komposisi optimum -OH dari asam lemak bebas sebelum dan setelah dioksidasi, baik melalui proteksi gugus -OH maupun tidak, terhadap isosianat.

Tabel 1. Komposisi monomer pada sintesis membran PU asam lemak

Proses	Komposisi OH:TDI (mol/mol)
Tanpa Perlakuan	1,2 : 0,34
Oksidasi	1,2 : 0,49
Metilasi-oksidasi	1,2 : 0,56

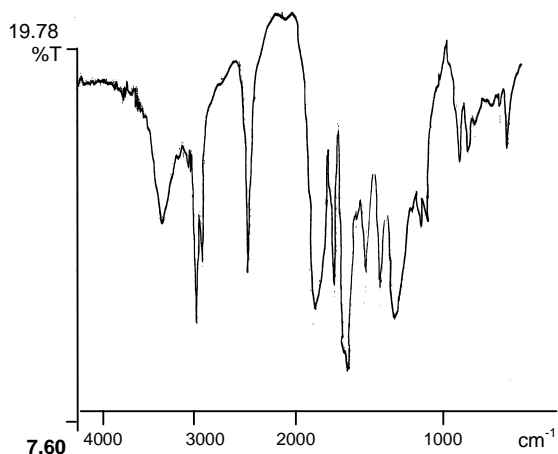
Tabel 1 menunjukkan bahwa proses polimerisasi pada pembuatan membran poliuretan sangat dipengaruhi oleh konsentrasi monomer, dalam hal ini asam lemak bebas baik hasil hidroksilasi maupun tanpa perlakuan dan TDI sebagai sumber isosianat. Di samping itu, karena monomer-monomer tersebut mempunyai sifat yang berbeda akibat perbedaan perlakuan, maka perbandingan komposisi monomer dan TDI juga bervariasi untuk menghasilkan membran dengan kinerja baik.

Dari Tabel 1 tampak juga bahwa konsentrasi TDI yang dibutuhkan oleh asam lemak bebas hasil oksidasi melalui proteksi metilasi, lebih besar dari pada tanpa perlakuan. Hal ini sesuai dengan gugus -OH yang dihasilkan oleh proses oksidasi lebih banyak dibandingkan dengan asam lemak jenis lainnya, sehingga TDI yang dibutuhkan untuk membentuk PU juga lebih banyak.

Hasil penelitian lebih lanjut menunjukkan bahwa membran yang dihasilkan dari perbandingan mol -OH yang lebih besar dari konsentrasi di atas (> 1,2 mol), mempunyai sifat yang sangat lembut dan rapuh sehingga tidak dapat dikarakterisasi. Larutan *dope* yang dihasilkan dari konsentrasi -OH paling besar (1,8 mol) sangat encer tidak dapat dicetak menjadi membran. Sementara bila konsentrasi TDI lebih besar dari konsentrasi-konsentrasi di atas, maka larutan *dope* yang dihasilkan lebih kental dan membran yang dihasilkan menjadi keras dan kaku, bahkan bila konsentrasi TDI lebih besar dari pada konsentrasi -OH maka akan terbentuk busa kaku. Hal ini menunjukkan bahwa bagian keras (hard segment) dari PU yang terbentuk lebih banyak dari pada bagian lunak (soft segment). Oleh karenanya dalam penelitian ini konsentrasi -OH dibuat tetap (konstan) dan konsentrasi TDI divariasikan.

Hasil analisa IR pada Gambar 1, menunjukkan bahwa spektrum yang dihasilkan oleh PU dengan komposisi optimum, yaitu asam lemak bebas hasil oksidasi melalui proteksi metilasi, terlihat masih adanya serapan terhadap gugus -CO dari NCO pada 2272,9 cm⁻¹, tetapi pada bilangan gelombang pada 3100 – 3300 cm⁻¹ tidak adanya serapan terhadap gugus -OH.

Sebagai hasilnya adalah terbentuknya gugus $-NH$ dari uretan pada bilangan gelombang 3365 cm^{-1} . Dari gambar tersebut dapat disimpulkan bahwa reaksi polimerisasi telah berlangsung dengan sempurna.



Gambar 1. Spektrum IR membran poliuretan dari asam lemak

3.2 Pengaruh Temperatur dan Waktu Polimerisasi

Tabel 2 menunjukkan sifat membran PU yang dihasilkan akibat pengaruh dari temperatur dan waktu reaksi. Dari tabel 2 tampak bahwa membran yang dihasilkan pada temperatur di bawah 100°C bersifat rapuh dan tidak homogen. Larutan *dope* yang dihasilkan pada kondisi ini masih encer sehingga sulit untuk dicetak dan dikarakterisasi. Pada kondisi ini diperkirakan proses polimerisasi belum berlangsung dengan sempurna, karena membran yang dihasilkan tidak bersifat homogen. Warna coklat yang dihasilkan oleh membran ini disebabkan karena perubahan yang tidak sempurna dari asam lemak dan TDI.

Membran yang dihasilkan pada temperatur 100°C dan waktu reaksi 5 menit bersifat elastis, homogen, dan kuat. Pada Kondisi ini diperkirakan reaksi polimerisasi telah berlangsung dengan sempurna, karena membran yang dihasilkan homogen (bidang batas antar molekul tidak tampak lagi), serta telah terbentuknya ikatan silang, sehingga membran yang dihasilkan bersifat kuat dan tidak rapuh. Warna coklat yang timbul akibat pengaruh panas hilang bersamaan dengan saling melarutnya monomer sampai reaksi berlangsung sempurna. Membran yang dihasilkan bersifat bening dan transparan, berbeda dengan membran yang dihasilkan pada temperatur di bawah 100°C . Kondisi ini merupakan kondisi optimum pada pembuatan membran PU dari asam lemak bebas dari semua perlakuan.

Pada temperatur 120°C dan pada waktu pengadukan rendah, PU yang terbentuk berupa busa yang lembut, tetapi pada waktu pengadukan yang tinggi, sifat busa menjadi keras dan kaku. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi temperatur, maka gugus $-NCO$ dari TDI semakin reaktif, sehingga semakin banyak ikatan silang yang terbentuk.

Hal lain yang dapat diamati selama terjadinya reaksi pembentukan PU adalah, waktu reaksi yang dibutuhkan oleh bahan pembentuk PU yang mengalami proses oksidasi lebih singkat dibandingkan dengan PU tanpa perlakuan dan yang telah mengalami proteksi. Hal tersebut disebabkan karena bahan yang mengalami proses oksidasi mempunyai gugus $-OH$ yang banyak sehingga kemampuannya bereaksi dengan gugus $-NCO$ tidak lama, reaksi yang terjadi adalah endoterm. Namun untuk konsentrasi $-NCO$ yang besar reaksinya adalah eksoterm, karena tanpa pemberian panas pun reaksi berlangsung dengan cepat dan produknya berbentuk busa.

Tabel 2. Variasi temperatur dan waktu pada pembuatan membran PU dari asam lemak

T ($^{\circ}\text{C}$)	t (menit)	Sifat Membran	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Stress (MPa)
60	5	coklat, tidak homogen	44,3	*
60	10	coklat, tidak homogen	47,6	*
60	15	coklat, tidak homogen	48,1	*
80	5	coklat, tidak homogen	48,3	*
80	10	coklat, tidak homogen	65,2	22,5
80	15	Transparan, homogen, rapuh	89,1	24,1
100	5	transparan, homogen	127,4	41,2
100	10	Transparan, keras	128,8	45,2
100	15	busa, homogen	71,54	32,7
120	5	busa, lembut	71,8	*
120	10	busa, keras	72,3	*
120	15	busa, keras	73,5	*

* tidak dapat ditentukan

Dari Tabel 2 tampak bahwa semakin tinggi temperatur polimerisasi pada saat pembuatan *dope* polimer, maka membran PU yang dihasilkan memiliki sifat fisik yang semakin kuat, karena naiknya titik transisi gelas dan kekuatan tariknya, yang menunjukkan ikatan silang yang terbentuk semakin banyak. Namun pada temperatur yang lebih tinggi terjadi penurunan sifat-sifat tersebut. Hal ini disebabkan karena PU berbentuk busa mempunyai kerapatan yang rendah dibandingkan dengan lembaran membran, akibat dari adanya udara yang terperangkap di dalamnya.

4. Kesimpulan

Hasil sintesa membran PU menunjukkan bahwa;

1. Membran yang berasal dari asam lemak teroksidasi melalui proteksi metilasi mempunyai sifat kimia dan mekanik yang lebih baik dari pada membran dari asam lemak bebas tanpa perlakuan atau yang teroksidasi tanpa proteksi.
2. Kondisi optimum sintesa membran PU diperoleh dari asam lemak bebas teroksidasi-metilasi dan toluen diisosiyanat pada perbandingan 1,2:0,56 (mol/mol), temperatur 100°C dan waktu polimerisasi 5 menit.
3. Membran PU yang dihasilkan pada kondisi optimum berupa film transparan, mempunyai sifat homogen, kuat, elastis, dengan titik transisi gelas 127,4°C dan ketahanan tarik 41,7 MPa.

Daftar Pustaka

- Annual book of ASTM standards (1976) D961, Washington, D.C.
- Cheng L. P., Huang Y. S., Young T. H. (2003) Effect of the temperatur of polyurethane dissolution on the mechanism of wet-casting membran formation, *European Polymer Journal*, 39, 601-607.
- Demirtas, I. (2001) Selective protection of hydroxyl and sulfur groups with trityls, *Fifth International Electronics Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-5)*, <http://www.Mdpi.org/ecsoc-5.htm>.
- Eisenbach, C. D. Heinemann, T. (1995) Synthesis and characterization of thermoplastic graft copolymer elastomers with a polyether main chain and uniform urethane-based side chains, *Macromoleculs*, 28, 2133-2139.
- Fessenden, J., Fesenden, F. (1986) *Organic Chemistry*, Third Edition, Wadsworth Inc., Belmont, California, USA.
- Huang, J., Zhang, L. (2002) Effect of NCO/OH ratio on structure and properties of graft-inter penetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin, *Polymer*, 43, 2287-2294.
- Humko (2004) *Typical fatty acid compositions of selected fats and oils*, Humko Oil Product, A Division of Ach Food Companies Inc., USA.
- James, A. D. (1985) *CRC Handbook of Medicinal Herbs*, Florida, CRC Press Inc.
- Kiong, L. S., John, H. P. T. (1987) Conversion of anacardic acid into urushiol, *Journal of Chemical Society Perkin*, 1942-1952.
- Lu, Y., Zhang, L. (2003) Morphology and mechanical properties of semi interpenetrating polymer networks from polyurethane and benzyl konjac glucomanan, *Polymer*, 43, 3979-3986 .
- Ramanathan, L. S., Sivaran, S., Munmaya, K. M. (1999) *Polyurethanes, polymer data handbook*, Oxford University Press Inc., USA, 870 – 877.
- Rizk, A. M., Al-Nowaihi, A. S. (1989) The phytochemistry of the horticultural plants of Qatar, *The Scientific and Applied Research Center*, University of Qatar, The Alden Press Ltd.
- Sinha, A. K., Mandal, B. K. (1995) Thin polyurethane films of polyhydroxysilicon phtalocyanine and bis-phtalocyanine derivatives, *Polymer Journal*, 27, 1079 – 1084.
- Stropnik, C., Kaiser, V. (2002) Polymeric membran preparation by wet phase separation: Mechanism and elementary process, *Desalination*, 145, 1-10.
- Trost, B. T., Ian, F., Steven, V. L. (1994) *Comprehensive organic synthesis, selective, strategy, and efficiency, Modern Organic Chemistry*, Vol. 7, Oxidation, Pergamon Press, USA.
- Woods, G. (1987) *The ICI Polyurethanes Book*, ICI Polyurethanes & John Wiley & Son, Netherlands.
- Xie, H. Q., Guo, J. S. (2002) Room temperatur synthesis and mechanical properties of two kinds of elastomeric interpenetrating polymer networks based on castor oil, *European Polymer Journal*, 38, 2271-2277.