

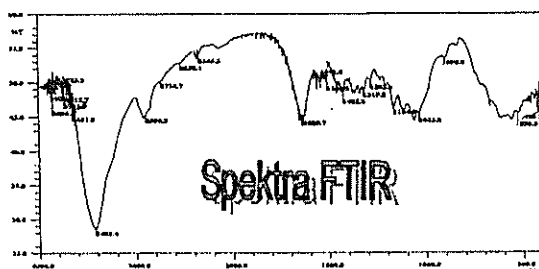


# KIMIA POLIMER



Oleh :

Parsaoran Siahaan dan Tri Windarti



LABORATORIUM KIMIA FISIK  
JURUSAN KIMIA FMIPA UNDIP  
SEMARANG  
2007

UPT-PUSATK-UNIP

No. Daft: 0185/BA/FMIPA/C1

Tgl. 23-7-2008



BUKU AJAR  
KIMIA FISIK POLIMER

**Disusun Oleh:**  
Drs. Parsaoran Siahaan, MS  
Tri Windarti, S.Si, M.Si

JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS DIPONEGORO  
2004

# DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
KATA PENGANTAR	ii
DAFTAR ISI	iii
GARIS-GARIS BESAR PROGRAM PENGAJARAN	v
SILABUS	viii
BAB I Konsep dasar ilmu polimer	1
1.1. Konsep dasar	1
1.2. Definisi dan tatanama	2
1.3. Klasifikasi polimer	4
BAB II Polimerisasi kondensasi	12
2.1. mekanisme polimerisasi kondensasi	14
2.2. Kinetika polimerisasi kondensasi	19
2.3. Distribusi berat molekul	25
2.4. Reaksi samping/sekunder	28
BAB III Polimerisasi adisi	30
3.1. Polimerisasi radikal	30
3.2. Polimerisasi ionik	36
3.3. Polimerisasi Zieger-Natta	39
BAB IV Kopolimerisasi	42
4.1. Kinetika kopolimerisasi	42
4.2. Mekanisme kopolimerisasi	50

BAB V	Kondisi polimerisasi	60
	5.1. Polimerisasi dalam sistem homogen	62
	5.2. Polimerisasi dalam sistem heterogen	63
BAB VI	Transformasi polimer	74
	6.1. Degradasi	74
	6.2. Reaksi ikatan silang	81
	6.3. Reaksi gugus fungsi	85
	6.4. Susun ulang intramolekul	85
	6.5. Stabilisasi polimer	86
BAB VII	Larutan polimer	95
	7.1. Pengertian larutan	95
	7.2. Proses pelarutan	96
	7.3. Tekstur dan kelarutan polimer	98
	7.4. Kinetika pengembangan	99
	7.5. Termodinamika larutan polimer	106
	7.6. Kaitan antara termodinamika larutan dan struktur polimer	111
BAB VIII	Karakterisasi polimer	116
	8.1. Evaluasi pendahuluan	116
	8.2. Penentuan berat molekul (BM) dan distribusinya	120
	8.3. Analisis struktur polimer	129
KUMPULAN	SOAL	136

## GARIS-GARIS BESAR PROGRAM PENGAJARAN

Nama Matakuliah : Kimia Fisik Polimer

Nomor Kode/SKS : KIM-340/2

Deskripsi Singkat :

Kimia Polimer adalah matakuliah yang memperkenalkan dan mempelajari tentang pembuatan, sifat-sifat, dan karakterisasi makromolekul. Isi matakuliah meliputi : Konsep dasar ilmu polimer, Polimerisasi kondensasi, Polimerisasi adisi, Kopolimerisasi, Kondisi polimerisasi, Transformasi kimia polimer, Larutan polimer, dan Karakterisasi polimer.

Kepustakaan :

1. Billmeyer, F.W., (1984), Textbook of Polymer Science, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
2. Scnabel, W., (1981), Polymer Degradation : Principles and practical application, Carl Hanser Verlag Munchen Wien, German.

**Tujuan Instruksional Umum** :

Setelah menyelesaikan kuliah ini mahasiswa akan dapat menjelaskan cara sintesa dan sifat polimer serta karakterisasinya.

No.	Tujuan instruksional khusus	Pokok bahasan	Sub pokok bahasan	Estimasi waktu (mnt)	K
1.	Bila diberikan senyawa polimer maka mahasiswa akan dapat menjelaskan nama dan klasifikasinya paling tidak benar 100%.	Konsep dasar ilmu polimer	-Konsep dasar -Definisi dan tatanama -Klasifikasi polimer	1x100	1
2.	Bila diberikan senyawa polimer	Polimerisasi kondensasi	-Kinetika polimerisasi	1,5x100	1

	maka mahasiswa akan dapat men-jelaskan reaksi dan kinetikanya paling tidak benar 100%.		kondensasi -Distribusi berat molekul -Reaksi samping/sekunder		
3.	Bila diberikan senyawa polimer maka mahasiswa akan dapat men-jelaskan reaksi dan kinetikanya paling tidak benar 100%.	Polimerisasi adisi	-Polimerisasi radikal -Polimerisasi ionik -Polimerisasi Zieger-Natta	1,5x100	1
4.	Bila diberikan senyawa polimer maka mahasiswa akan dapat men-jelaskan reaksi dan kinetikanya paling tidak benar 100%.	Kopolimerisasi	-Kinetika kopolimerisasi -Mekanisme kopolimerisasi	2x100	1
5.	Bila diberikan senyawa polimer maka mahasiswa akan dapat men-jelaskan bagaimana kondisi reaksi yang diperlukan paling tidak benar 80%.	Kondisi polimerisasi	-Polimerisasi dalam sistem homogen -Polimerisasi dalam sistem heterogen	2x100	1
6.	Bila diberikan senyawa polimer maka mahasiswa akan dapat men-jelaskan bagaimana kondisi de-gradasi yang diperlukan dan cara mengatasinya paling tidak benar 80%.	Transformasi kimia polimer	-Degradasi -Reaksi ikatan silang -Reaksi gugus fungsi -Susun ulang intramolekul -Stabilisasi polimer	2x100	2
7.	Bila diberikan senyawa polimer maka mahasiswa akan dapat men-jelaskan bagaimana kondisi pelarutan yang diperlukan paling tidak benar 80%.	Larutan polimer	-Pengertian larutan -Proses pelarutan -Tekstur dan kelarutan polimer -Kinetika pengembangan -Termodinamika larutan	3x100	1

			polimer -Kaitan antara termodinamika larutan dan struktur polimer		
8.	Bila diberikan senyawa polimer maka mahasiswa akan dapat menjelaskan bagaimana sifat dan cara penentuan sifat-sifatnya paling ti-dak benar 80%.	Karakterisasi polimer	-Evaluasi pendahuluan -Penentuan berat molekul (BM) dan distribusinya	3x100	1

**KIM-340**  
**KIMIA FISIK POLIMER**

*Kuliah:*

Jum'at 14.30 – 16.10  
Laboratorium Kimia Fisik

*Dosen pengampu:*

Drs Parsaoran Siahaan, MS  
Tri Windarti, S.Si, M.Si

Silabus

- Diskripsi
- Persyaratan
- Penilaian/evaluasi
- Kontak dengan dosen
- Jam kantor
- Kalender kuliah

---

**SILABUS**

DISKRIPSI

Kimia fisik polimer memiliki 2 sks, perkuliahan dilakukan 2 jam perminggu.

Topik-topik yang akan dibahas adalah: *konsep dasar ilmu polimer, polimerisasi kondensasi, polimerisasi adisi, kopolimerisasi, kondisi polimerisasi, transformasi kimia polimer, larutan polimer dan karakterisasi polimer.*

Teks yang digunakan:

1. Billmeyer, F. W., 1984, textbook of polymer science, 3nd, john wiley & sons, new york
2. Schnabel, W., 1981, polimer degradation: principles and practical application, carl hanser verlag munchen wien, german
3. Seymour, R. B., 1971, introduction to polymer chemistry, McGraw-Hill, Tokyo
4. Siahaan, P., Windarti, T., 2002, Diktat kuliah kimia fisik polimer, Laboratorium kimia fisik FMIPA UNDIP, semarang
5. dll

#### PERSYARATAN

Persyaratan untuk mengambil mata kuliah ini adalah, mahasiswa telah menempuh.... Sks dan berhak untuk mengambil mata kuliah pilihan. Telah mengambil matakuliah:

#### PENILAIAN/EVALUASI

Penilaian dan evaluasi didasarkan pada

1. tugas-tugas baik pribadi maupun kelompok
2. kuis
3. laporan praktikum
4. mid semester
5. ujian semester

Nilai/ hasil evaluasi akan diberikan apabila mahasiswa telah memenuhi 75% kehadiran dari pertemuan kuliah yang telah dijadwalkan.

#### Materi ujian

Ujian	Materi	Tanggal
mid semester	Bab 1 – 4 <i>konsep dasar ilmu polimer, polimerisasi kondensasi, polimerisasi adisi, kopolimerisasi,</i>	
Ujian semester	Bab 5 – 8 <i>kondisi polimerisasi, transformasi kimia polimer, larutan polimer dan karakterisasi polimer.</i>	

## KONTAK DENGAN DOSEN

Untuk informasi lebih lanjut berkaitan dengan matakuliah .kimia fisik polimer dapat menghubungi langsung pada dosen pengampu.

## JAM KANTOR

Diskusi berkaitan dengan matakuliah dapat dilakukan sesuai dengan jadwal:

Drs. Parsaoran Siahaan, MS

Hari: Jum'at

Jam: 10.00 – 11.30

Tempat: laboratorium kimia fisik

Tri Windarti, S.Si, M.Si

Hari: Jum'at

Jam: 10.00 – 11.30

Tempat: laboratorium kimia fisik

## KALENDER KULIAH

Hari/tanggal	Bab	Pokok bahasan	Halaman diktat
Jum'at 12 maret 04	Bab 1: konsep dasar ilmu polimer	1. Konsep dasar 2. Definisi dan tata nama	
Jum'at 19 maret 04	Bab 1: konsep dasar ilmu polimer	Klasifikasi polimer	
Jum'at 26 maret 04	Bab 2: polimerisasi kondensasi	1. kinetika polimerisasi kondensasi 2. distribusi berat molekul 3. reaksi samping/sekunder	
Jum'at	Bab 3: polimerisasi adisi		

2 april 04			
Jum'at 16 april 04	Bab 3: polimerisasi adisi		
Jum'at 23 april 04	Bab 4: kopolimerisasi		
Jum'at 30 april 04	Bab 4: kopolimerisasi		
Jum'at 7 mei 04	Bab 5: kondisi polimerisasi		
Jum'at 14 mei 04	Bab 5: kondisi polimerisasi		
Jum'at 21 mei 04	Bab 6		
Jum'at 28 mei 04	Bab 6		
Jum'at 4 juni 04	Bab 7		
Jum'at 11 juni 04	Bab 8		
Jum'at 25 juni 04	Bab 8		
		Ujian semester	

## **BAB I**

### **KONSEP DASAR ILMU POLIMER**

#### **1. Konsep Dasar**

Ilmu polimer ialah ilmu makromolekul. Makromolekul dapat dibedakan sebagai material biologis dan material non biologis. Material biologis membentuk dasar kehidupan dan kecerdasan serta menyediakan sebagian besar bahan pangan bagi keberadaan manusia. Material non biologis terdiri dari bahan alam dan sintetis. Bahan alam dapat berasal dari tumbuhan seperti karet dan selulosa, dari hewan seperti wol dan sutera, dan dari bahan mineral seperti asbes. Bahan sintetis terdiri atas plastik (Film, lempeng, lembaran), serat, dan elastomer. Saat ini polimer telah menjadi penunjang kebutuhan sandang, papan, transportasi, dan komunikasi di seluruh dunia. Berdasarkan teknologinya dapat dibedakan sebagai polimer teknik (industrial polimer, commodity polymer) dan polimer dengan tujuan khusus.

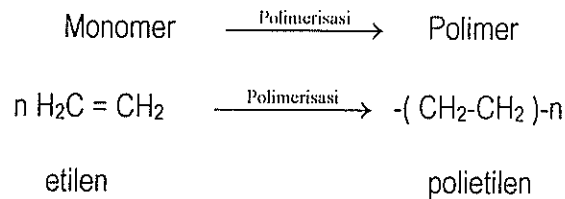


Plastik dalam berbagai warna,  
merupakan salah satu contoh polimer yang terbuat dari bahan sintetis

**1.2. Definisi dan Tata nama**

Polimer adalah suatu molekul besar yang terbentuk dari susunan berulang molekul kecil (monomer). Susunan tersebut dapat berbentuk linier atau cabang (jaringan 3 dimensi).

Reaksinya adalah,



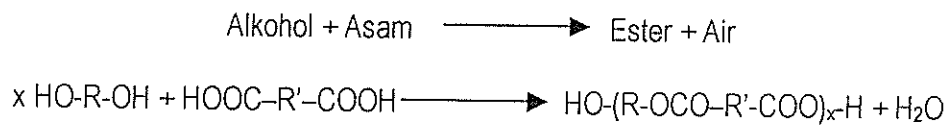
dimana n adalah derajat polimerisasi, DP. Berdasarkan besarnya harga n maka dapat dibedakan n kecil disebut oligomer, n besar (500–10.000 ) disebut polimer. Berat molekul polimer dapat dinyatakan dengan  $M_n = DP \times M_o$  dimana  $M_o$  adalah BM monomer dan  $M_n$  adalah BM polimer rata-rata.

No	Nama	Rumus kimia	Sifat	kegunaan
1	Polietilen (PE)	- CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	termoplastik; transparan; permeabel oleh hidrokarbon, alkohol, dan gas; resisten terhadap X dan bahan kimia	Film, tas, pipa and tabung, insulating sleeves, botol stoppers, lids, plastic wrap, mainan
2	Poli propilen (PP)	CH <sub>3</sub>   - CH <sub>2</sub> - CH -	Termoplastik; densitas rendah; durable; resisten terhadap sinar X; permeable by water; impact resistant and temperature resistant to 135 degrees C	Perabot rumah tangga, plastic wrap, automobile parts, batteries, bumpers, garden furniture, syringes, bottles, appliances
3	Poli etilen (PE)	Cl   - CH <sub>2</sub> - CH -	Termoplastik; transparan; nontoxic; optical and electrical properties; easy to color; resistant to X rays, oils, and grease	plastic wrap, kitchen utensils, furniture covers, thermal insulation, toys, office supplies, disposable razors
4	Poli vinil klorida (PVC)	Cl   - CH <sub>2</sub> - CH -	Termoplastik; soft or rigid, opaque or transparent; fire resistant; resistant to X rays, acids, bases, oils, grease, and alcohol	Perabot rumah tangga, electric wire insulation, water pipes, floor coverings, window and door coverings, baggage, vinyl, sport and

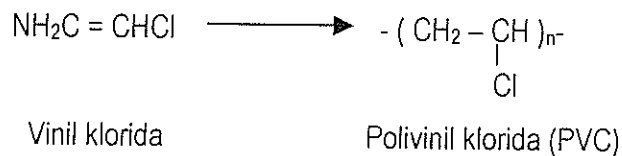
				camping gear, items for chemical and automobile industries
5	Polytetrafluoroethilen (PTFE) atau Teflon	-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -	Chemically inert, antiadhesive, impermeable to water and grease, heat and corrosion resistant	Orthopedic and prosthetic appliances, hearing aids, joints, upholstery, corrosion-resistant mechanical parts, electrical insulation, frying pan coatings
6	Polymethyl Methacrylate (PMMA) or Plexiglas	CH <sub>2</sub>   -CH <sub>2</sub> -C-   OCOCH <sub>3</sub>	Termoplastik, optical properties, ages well, weather resistant	Glass substitute, neon signs, windows, portholes, optical fibers, dentistry, appliances, contact lenses
7	Polyamides (PA) (example: Nylon)	Example :  N-H (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CO  with a natural number	Termoplastik, mechanical properties, durable to temperatures of 100 degrees C, resistant to X rays and fuel, impermeable to odors and gas	Food wrap, counters, gas, electricity fuel pipes, shoes, sailboards, bicycle seats
8	Silicone	R   -O-Si-   R  Examples : R = CH <sub>3</sub> or C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fluid, lubricant, antiadhesive, slightly toxic	Fluid for electrical transformers, putty, molding, antiadhesive coverings, varnish, wax, burn treatments, cosmetic surgery
9	Urea-Formaldehyde (UF)	Thermoseting, easy to form	Organic glass, dishes	
10	Polyesters	-R-C-O-R'-O- C-R-     O O  with R and R' two groups of atoms	Thermoseting transparent, mechanical properties at high temperatures, electrical properties, resistant to impact, easy to work with	Textiles, plastic wrap, bottles, switches, electric sockets and fuses, appliances
	Phenolics	Thermoseting, long lasting	Used in layers: Bakelite, durable varnish	

### 1.3. Klasifikasi Polimer

Polimer dengan monomer sejenis disebut homopolimer dan polimer dengan jenis monomer lebih dari satu disebut heteropolimer. Berdasarkan asal/sumbernya maka polimer dibedakan atas polimer alam dan polimer sintetik. Polimer alam dapat berasal dari hewan, tumbuhan, atau mineral. Sedangkan polimer sintetik merupakan hasil dari reaksi polimerisasi kondensasi atau polimerisasi adisi. Polimerisasi kondensasi adalah polimerisasi yang disertai dengan pembentukan molekul kecil misalnya  $\text{NH}_3$  atau  $\text{H}_2\text{O}$ . Contohnya adalah,



Supaya reaksi polimerisasi kondensasi dapat terjadi, monomer harus mempunyai gugus fungsi dan mempunyai Berat Molekul (BM) relatif kecil. Polimerisasi adisi adalah polimerisasi yang disertai dengan perubahan ikatan rangkap yang tidak diikuti dengan pembentukan molekul kecil. Contohnya adalah,



Supaya reaksi polimerisasi adisi dapat terjadi, monomer harus mempunyai ikatan rangkap dan mempunyai Berat Molekul (BM) relatif besar.

Berdasarkan strukturnya, polimer dibedakan atas

- polimer linier



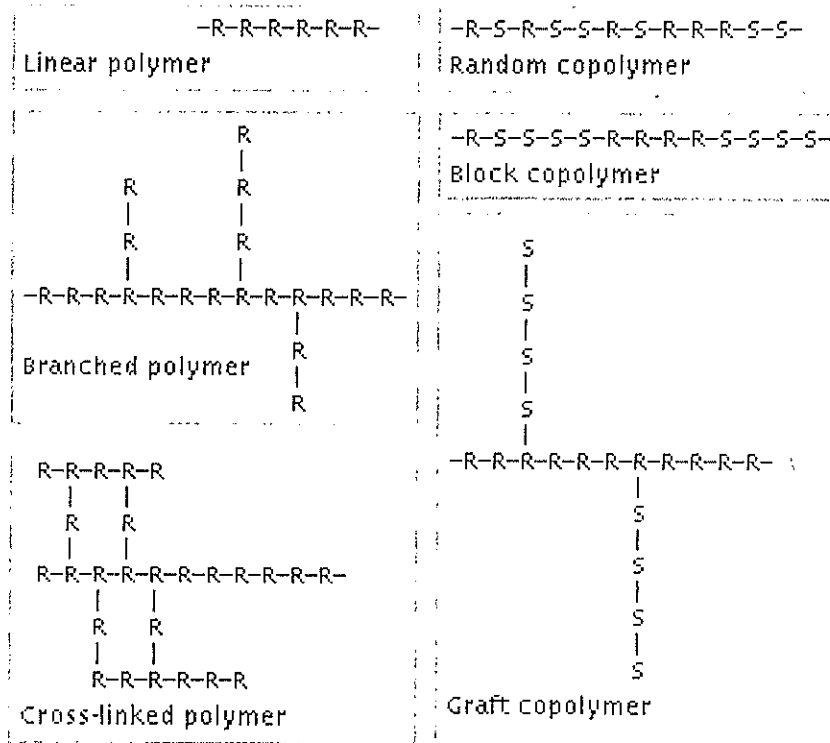
- polimer bercabang



- polimer jaringan tiga dimensi (ikatan silang)



Polymer Structures (R and S represent two different monomers).



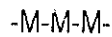
Sifat-sifat polimer linier dan bercabang adalah lentur, mempunyai BM kecil, dan bersifat termoplastis. Sedangkan sifat polimer tiga dimensi adalah kaku, mempunyai BM besar, dan bersifat termoset.

Berdasarkan sifat termalnya polimer dibedakan atas:

- termoplastik yaitu polimer yang akan melunak pada pemanasan serta dapat melarut. Contohnya: polietilen, polipropilen, poliester, dan nylon.
- termoset yaitu polimer yang bersifat kaku dan sukar larut pada pemanasan. Contohnya: Melamin formaldehida (frumida) dan bakelit.

Berdasarkan komposisi jenis monomernya, polimer terdiri atas dua kelompok yaitu:

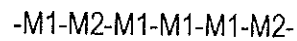
- homopolimer



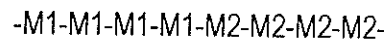
- kopolimer

Kopolimer dibagi lagi atas

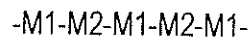
• polimer acak,



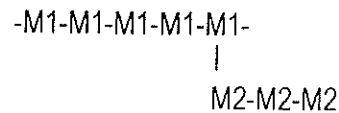
• polimer blok



• polimer bergantian



• polimer tempel/graft



Berdasarkan komposisi kimianya dibagi atas:

- polimer organik seperti PE, PP, PVC

- polimer semiorganik seperti atom C + heteroatom, kecuali N, O, S, dan Halogen

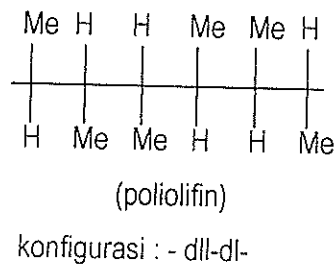
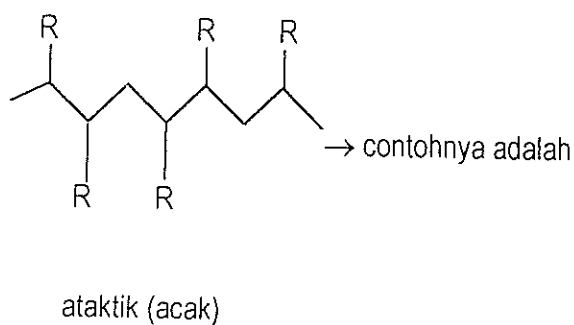
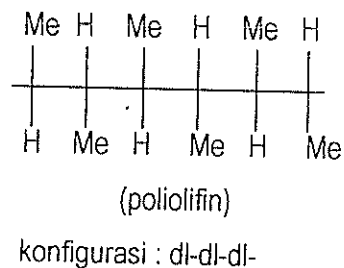
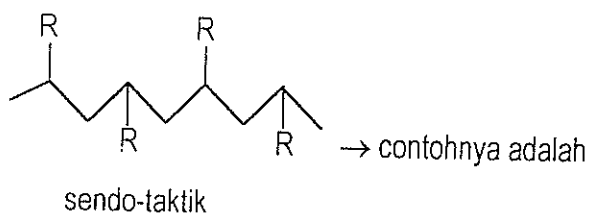
- polimer anorganik seperti polisilan,  $\text{-(SiH}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH}_2\text{)-}$ .

Berdasarkan geometri dibagi atas:

- polimer dengan konfigurasi tertentu

- polimer dengan konformasi tertentu

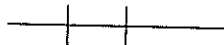




(4) bentuk bercabang,



palang  
(Crusiform)



palang rangkap  
(double crusiform)



Sisir acak



sisir teratur

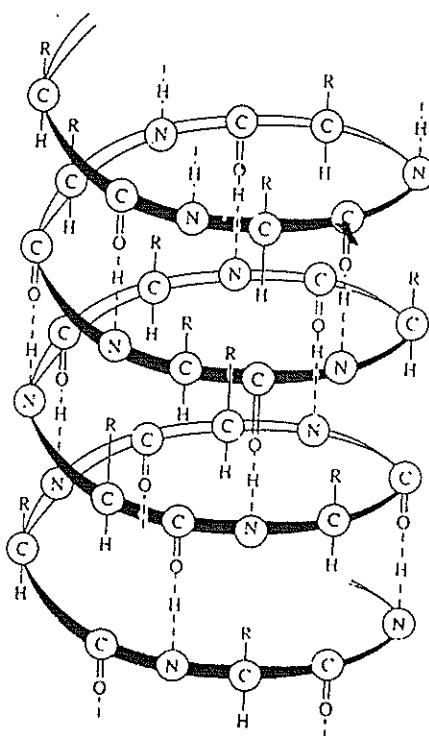
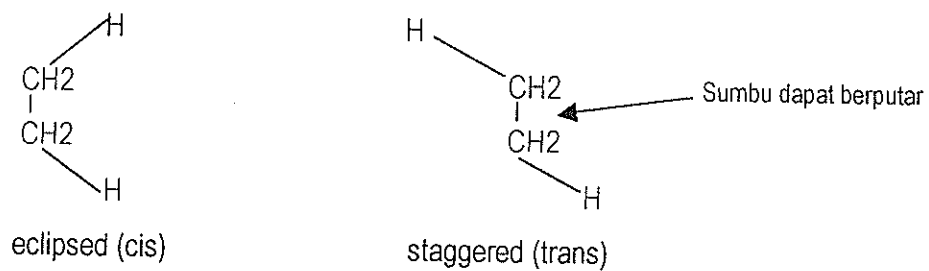


tangga



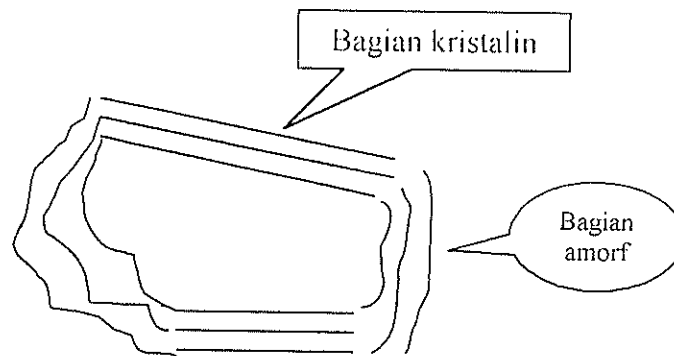
semi-tangga

Konformasi adalah struktur ruang yang dapat diubah karena perputaran. Contohnya adalah etana dengan konformasi sebagai berikut,



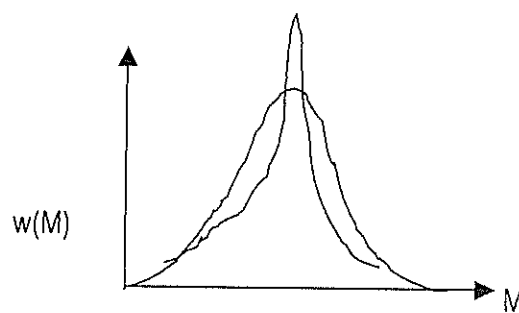
Gambar konformasi heliks rantai polimer polipeptida

Berdasarkan kristalinitas, polimer dibedakan atas polimer kristalin, polimer semikristalin, dan polimer amorf.



Berdasarkan penggunaannya polimer dibedakan atas polimer sebagai plastik (film, lempeng, lembaran), bahan pelapis (cat), serat, dan elastomer (karet).

Terdapat dua jenis ungkapan BM rata-rata yaitu  $\bar{M}_n$ , BM rata-rata jumlah, dan  $\bar{M}_w$ , BM rata-rata berat. Ratio  $\bar{M}_n / \bar{M}_w$  menyatakan lebar distribusi dan harganya berkisar antara 0,5-2,0  $\rightarrow$  20-50. Bila harga  $\bar{M}_n / \bar{M}_w \cong 1$  maka polimer semakin seragam, grafik yang lebih tajam.

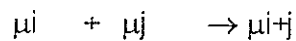
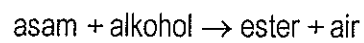


Distribusi BM dapat dinyatakan dengan grafik hubungan antara jumlah berat,  $w(M)$  dan berat molekul polimer,  $M$ .

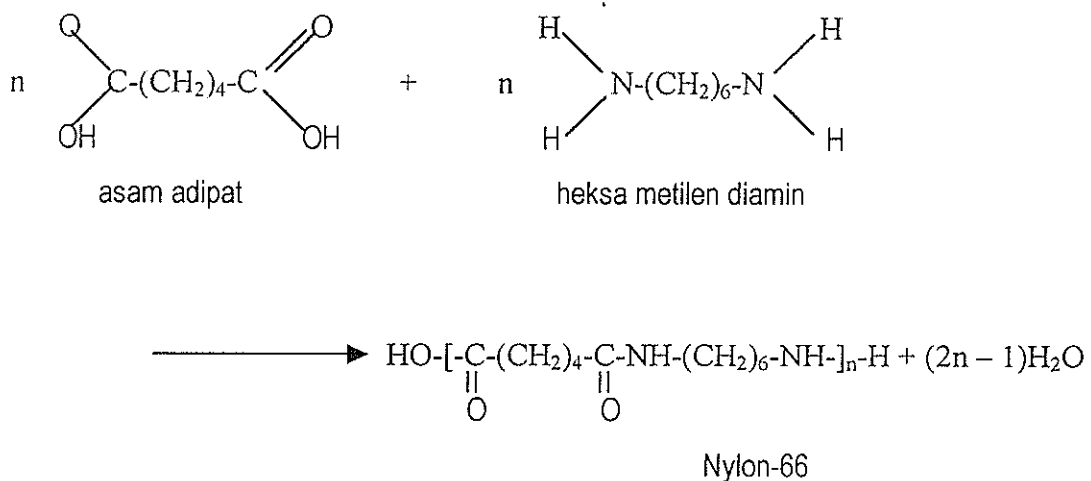
## BAB II

### POLIMERISASI KONDENSASI

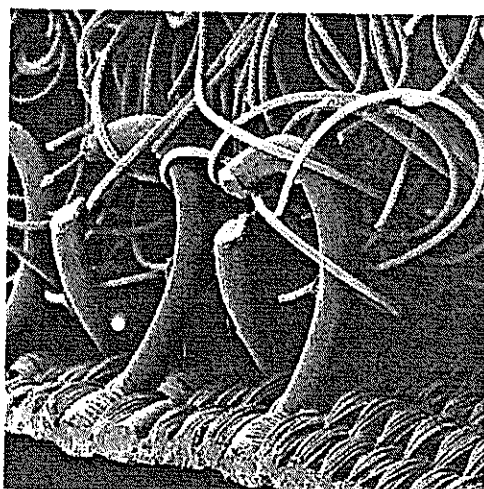
Pada polimerisasi kondensasi, reaksi terjadi antara gugus fungsi pada monomer yang sama, AA, BB, atau monomer yang berbeda, AB. Contohnya adalah reaksi pada,



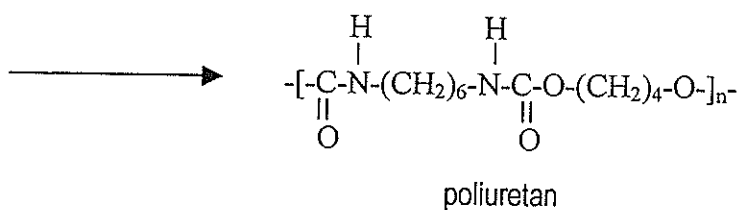
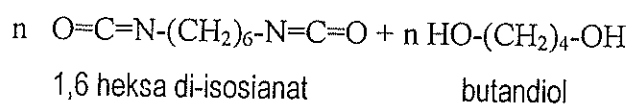
dimana  $\mu_i$  dan  $\mu_j$  masing-masing adalah monomer. Ada dua jenis reaksi polimerisasi kondensasi yaitu (a) disertai eliminasi dan (b) tanpa eliminasi, masing-masing dengan contoh reaksi sebagai berikut,



(a) dengan eliminasi hasil kondensasi



Nylon



(b) tanpa eliminasi hasil samping

Secara umum reaksi polimerisasi dengan monomer A dan B dapat dituliskan sebagai berikut,



## 1. Mekanisme polimerisasi kondensasi

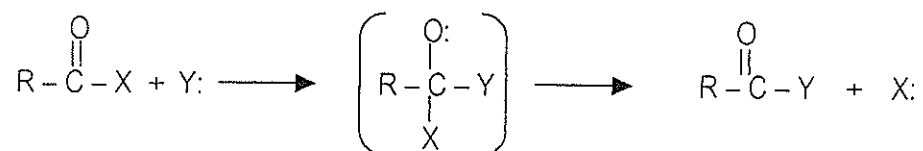
Beberapa jenis produk yang terdapat dalam reaksi kondensasi ditentukan oleh gugus fungsi dari monomernya. Monomer dengan satu gugus fungsi akan menghasilkan produk yang berat molekulnya kecil, monomer dengan dua gugus fungsi akan menghasilkan polimer linier dan monomer lebih dari dua gugus fungsi akan menghasilkan polimer bercabang atau polimer tiga dimensi. Sifat dari polimer linier dan bercabang sangat berbeda. Sifat polimer linier adalah dapat larut, mempunyai titik leleh, dan harga  $f \approx 2$ . Sedangkan sifat polimer 3 dimensi adalah sukar larut, tidak mempunyai titik leleh, dan harga  $f > 2$ , dimana  $f$  adalah nilai rata-rata jumlah gugus fungsi yang ada pada setiap polimer.

### BEBERAPA TIPE MEKANISME REAKSI POLIMERISASI KONDENSASI

#### 1. mekanisme adisi-eliminasi karbonil

Pada mekanisme ini terjadi adisi dan eliminasi pada ikatan rangkap karbonil dari asam karboksilat dan turunannya.

Reaksi umum:



Dimana R, R' adalah gugus alkil atau aril

X adalah OH, OR', NH<sub>2</sub>, NHR', OCOR' atau OR

Y adalah R'O-, R'OH, R'NH<sub>2</sub> atau R'COO-

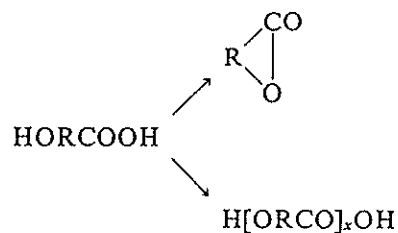
Reaksi kondensasi asam klorida dengan glikol tidak digunakan karena mudah terjadi reaksi samping menghasilkan produk yang berat molekulnya rendah, tetapi reaksi antara asam klorida dengan diamin sangat penting untuk membentuk poliamida.

d. Kondensasi antar muka

Reaksi antara halida asam dengan glikol atau diamin menghasilkan polimer dengan berat molekul besar jika dibawa pada permukaan antara dua fase cair, yang masing-masing berisi satu reaktan, polimer dengan berat molekul sangat besar dapat terbentuk. Fase air berisi diamin atau glikol dan aseptor asam berlapis pada fase organik yang berisi asam klorida pada suhu kamar. Polimer yang terbentuk pada permukaan dapat ditarik secara terus menerus sebagai filamen. Metode ini digunakan untuk membentuk poliamida, poliuretan, polisulfonamida dan poliurea serta polifenil ester. Mekanisme ini digunakan untuk menghasilkan polimer yang tidak stabil pada suhu tinggi.

e. Pembentukan cicin

Dalam reaksi adisi untuk pembentukan polimer, monomer dengan dua gugus fungsi dapat bereaksi secara intramolekul untuk menghasilkan produk siklik. Sebagaimana asam hidroksida dapat menghasilkan lakton atau polimer dalam pemanasan.



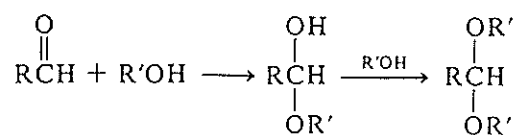
Asam amino dapat membentuk laktam atau poliamida linier. Factor penting yang mempengaruhi adalah ukuran cincin yang dapat dibentuk bila cincin mengandung kurang dari 5 atom atau lebih dari 7 atom, produk yang dihasilkan polimer linier. Cincin 5 atom dapat terbentuk rantai linier, jika 6-7 atom akan menghasilkan polimer dengan tipe yang lain, sedangkan cincin dengan jumlah atom lebih besar dapat terbentuk dalam keadaan tertentu. Cincin dengan jumlah atom lebih kecil dari lima tidak terjadi karena adanya tegangan sudut dalam cincin. Cincin 5 atom sebenarnya tidak mempunyai tegangan dan cincin dengan jumlah atom lebih besar juga tidak mempunyai tegangan bila bentuknya nonplanar. Jika ukuran cincin bertambah, maka kemungkinan terbentuknya cincin menjadi lebih kecil.

## 2. Mekanisme lain

### a. Reaksi adisi-substitusi karbonil

Reaksi antar aldehid dan alcohol melibatkan reaksi adisi kemudian substitusi pada gugus karbonil.

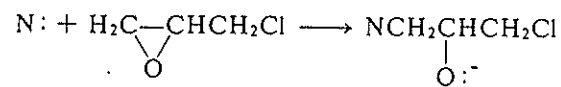
Reaksi umum, mudah terbentuk asetal



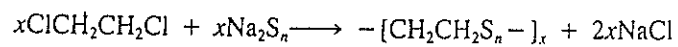
Adisi terjadi membentuk poliasetal, polimer terbentuk dengan melibatkan formaldehid dan fenol, urea atau melamin.

b. Reaksi substitusi nukleofilik

Reaksi ini sangat penting dalam polimer organik, terutama karena penggunaannya dalam polimerisasi epoksida. Monomer epoksida sebagai epiklorohidrin, yang direaksikan dengan nukleofil N, sebagai berikut:



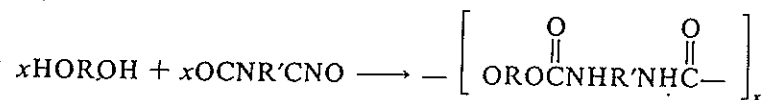
Reaksi substitusi nukleofilik dalam polimer digunakan untuk menghasilkan karet polisulfida dari alifatik diklorida dan sodium sulfida.



Reaksi ini dapat digunakan untuk menghasilkan polimer semiorganik dan inorganik. Dan kemungkinan polisakarida dan polinukleotida terbentuk secara polimerisasi dalam organisme yang dikatalisa oleh enzim.

c. Reaksi adisi ikatan rangkap.

Reaksi adisi ikatan rangkap sering dihubungkan dengan reaksi rantai, namun untuk beberapa kasus, polimerisasi didasarkan pada reaksi ini. Misalnya adisi ionic dari diol dengan diisosianat dalam memproduksi poliuretan.

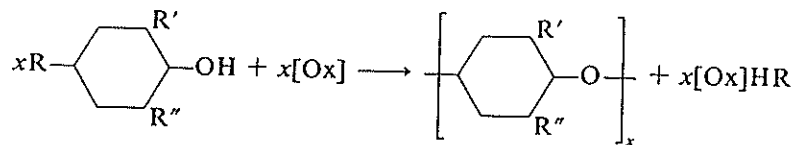


Adisi radikal bebas ditiol pada diolefin tak terkonjugasi juga dihasilkan oleh mekanisme ini.

d. Penggabungan radikal bebas.

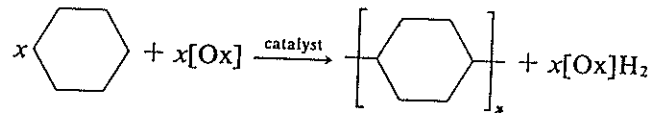
Penyiapan polimer arilen eter, polimer mengandung unit asetilen dan polimer alkiden.

Jika konsentrasi [Ox] sebagai agen pengoksidasi.



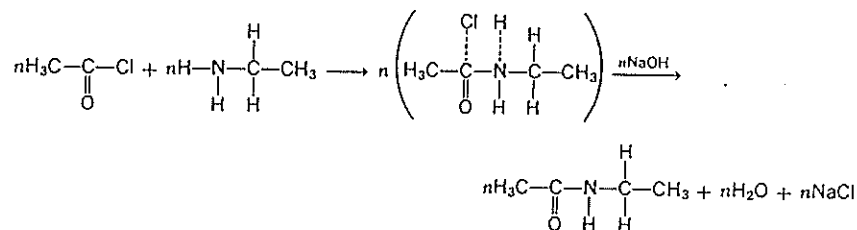
e. Reaksi substitusi elektrofilik aromatik.

Reaksi tipe ini menggunakan standar katalisi friedel-crafts. Contoh reaksi ini adalah produk poli (p-fenilen).

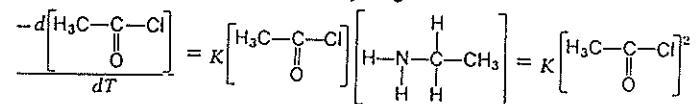


## 2. Kinetika Polimerisasi kondensasi

Amidasi Schotten-Baumann dari suatu monoasil klorida seperti asetil klorida oleh suatu monoamin seperti etilamin dapat digunakan sebagai model reaksi kondensasi. Seperti ditunjukkan oleh reaksi berikut, amida terprotonasi terbentuk pada tahap pertama reaksi substitusi nukleofilik bimolekular (SN2). Proton dilepaskan dengan cepat menuju aseptor proton seperti piridin atau ion hidroksil yang mungkin ada dalam fasa cair.



Kondensasi tersebut dapat diasumsikan merupakan reaksi orde tiga dimana kecepatan reaksi sebanding dengan konsentrasi asil klorida, amin dan aseptor proton. Namun karena aseptor proton ada dalam keadaan melimpah (excess) maka dianggap konstan, sehingga kecepatan reaksi hanya tergantung pada konsentrasi asil klorida dan amin dan merupakan reaksi orde dua. Seperti telah ditunjukkan sebelumnya persamaan disederhanakan dengan menganggap kedua reaktan memiliki konsentrasi yang sama.



Jika konsentrasi asetil klorida mula-mula adalah  $C_0$  dan konsentrasinya pada saat  $t$  adalah  $C$ , fraksi molekul yang telah bereaksi pada saat  $t$  dinyatakan sebagai  $p$ . dimana  $p$  bisa juga merupakan probabilitas molekul asetil klorida yang telah bereaksi selama waktu  $t$ . secara matematik  $p$  dinyatakan sebagai berikut:

$$p = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

$$C = C_0(1 - p)$$

$$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 - p}$$

Dengan demikian jika konsentrasi asetil klorida mula-mula adalah 1 molar dan turun menjadi 0,05 molar setelah 130 detik, besarnya  $p$  adalah 95%.

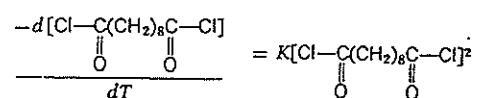
$$p = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{1 - 0,05}{1} = 0,95$$

Asetamida yang dihasilkan relatif stabil dan tidak bereaksi lagi dengan reaktan lain, produk merupakan rantai pendek dengan  $DP=1$  atau  $n=1$ .

Bila suatu asil klorida difungsional seperti sebasil klorida dilarutkan dalam karbon tetraklorida dalam suatu beker yang ditutup dengan lapisan larutan alkalin cair dengan amin difungsional seperti heksametilendiamin, pada temperatur kamar. Karena kedua reaktan adalah difungsional, poliamida dihasilkan dengan membentuk film atau filamen atau yang dikenal sebagai cara membuat tali nylon.

Produk pertama dapat disamakan dengan yang dibentuk dengan reaktan monofungsional. Karena reaksi ini lebih cepat dari pada reaksi samping, kuantitasnya produknya besar sehingga  $p \cong 1$ . dengan demikian karena amida mempunyai gugus ujung yang reaktif, kondensasi mungkin terus berlanjut secara bertahap dengan meknisme  $Sn_2$  yang sama dengan sebelumnya.

Kecepatan reaksi untuk tahap pertama reaksi sama dengan kecepatan reaksi amidasi dengan reaktan monofungsional, seperti berikut ini:



Konstanta K juga digunakan untuk tahap-tahap berikutnya, mengakibatkan gugus ujung terpisah jauh seperti pada contoh yang digunakan. Dengan demikian reaktivitas gugus ujung pada tahap reaksi polimerisasi dan reaksi penempatan nukleofilik yang lain termasuk gugus difungsional, tidak tergantung pada panjang rantai. Reaksi yang paling berguna untuk tipe polimerisasi ini adalah amidasi, esterifikasi dan sintesa poliuretan.

Jika konsentrasi mula-mula dari sebasil klorida adalah  $C_0$  dan konsentrasinya pada saat  $t$  adalah  $C$ , maka:

$$p = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

$$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-p}$$

seperti pernyataan sebelumnya,  $p$  sebanding dengan probabilitas molekul sebasil klorida yang telah bereaksi selama waktu  $t$ . berbeda dengan reaksi amidasi sederhana, derajat polimerisasi DP pada waktu  $t$  sebanding dengan rasio jumlah molekul sebasil klorida mula-mula ( $N_0$ ) dan jumlah molekul yang tidak bereaksi ( $N$ ):

$$DP = \frac{N_0}{N} = \frac{C_0}{C}$$

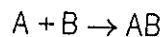
DP adalah rata-rat jumlah dan jika dikalikan dengan berat amida besarnya sebanding dengan  $M_n$ . Sehingga

$$\frac{C_0}{C} = DP = \frac{1}{1-p}$$

Kinetika reaksi polimerisasi kondisasi dikelompokkan atas reaksi dengan katalisa dan reaksi dengan tanpa katalisa. Secara umum laju polimerisasi,  $v$ , dapat dinyatakan dengan,

$$v = -\frac{\partial(A)}{\partial t} = -\frac{\partial(B)}{\partial t} \quad (2.1)$$

dengan reaksi,



Kinetika reaksi tanpa katalisa adalah,

$$-\frac{\partial(A)}{\partial t} = k(A)(B) \quad (2.2)$$

Untuk campuran stoikiometrik, dengan konsentrasi  $(A) = (B)$ , dapat dituliskan

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial(A)}{\partial t} &= k(A)^2 \\
 -\frac{\partial(A)}{A} &= k \partial t
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Integrasi persamaan diferensial di atas menghasilkan,

$$\frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A)_0} = kt
 \tag{2.4}$$

dimana  $(A)_0$  dan  $(A)$  masing-masing adalah konsentrasi A pada  $t = 0$  dan  $t = t$ .

Dengan mendefinisikan,

$$p = \frac{(A)_0 - (A)}{(A)_0} \quad \text{dan} \quad \bar{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{(A)_0}{(A)}
 \tag{2.5}$$

maka dapat diperoleh persamaan kinetika kondensasi dalam bentuk,

$$\{ \bar{DP}_n = (A)_0 kt + 1 \}
 \tag{2.6}$$

dimana  $p$  adalah derajat polimerisasi atau perbandingan jumlah gugus fungsi yang bereaksi pada waktu  $t$  terhadap jumlah gugus fungsi pada keadaan awal,  $N_0$  adalah jumlah monomer pada  $t = 0$ , dan  $N$  adalah jumlah monomer total. Persamaan-2.6 antara  $\bar{DP}_n$  terhadap  $t$  adalah grafik garis lurus.

Kinetika reaksi dengan katalisa ada dua jenis yaitu katalisa asam kuat dan monomer yang berupa asam. Kinetika dengan katalis asam kuat adalah sebagai berikut,

$$\begin{aligned}
 -\frac{d(A)}{dt} &= k(\text{katalis})(A)(B) \\
 -\frac{d(A)}{dt} &= K(A)(B)
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

Bila konsentrasi monomer (A) = (B) maka,

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)^2 \quad (2.8)$$

Dengan integrasi akan menghasilkan persamaan,

$$\frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A)_0} = K.t \quad (2.9)$$

$$[\overline{DP}_n = (A)_0 K.t + 1] \quad (2.10)$$

$\overline{DP}_n$  naik secara linear dengan waktu seperti pada kinetika polimerisasi tanpa katalis. Contoh kinetika katalisa asam adalah reaksi dietilen alkohol dengan asam adipat dengan katalis toluen sulfonat. Bila konsentrasi katalis diperbesar maka akan mempercepat pertumbuhan polimer.

Kinetika dengan katalis monomer adalah sebagai berikut,

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)^2(B) \quad (2.11)$$

Bila konsentrasi (A) = (B) maka persamaan-2.11 menjadi,

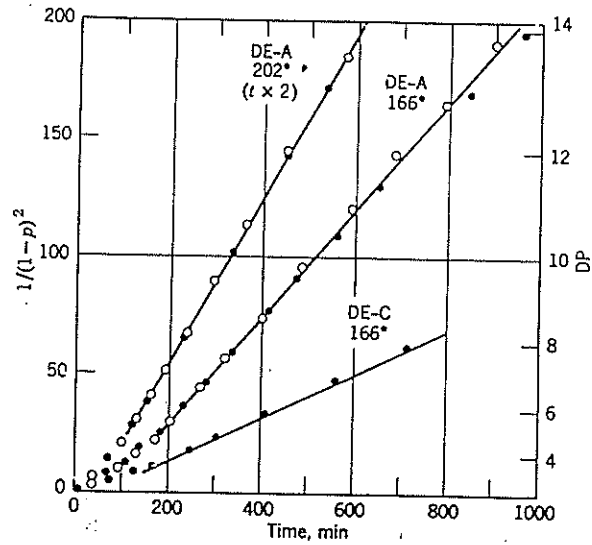
$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)^3 \quad (2.12)$$

dimana A berfungsi sebagai monomer dan sekaligus sebagai katalis. Integrasi persamaan-2.12 menghasilkan,

$$\frac{1}{(A)^2} - \frac{1}{(A)_0^2} = 2K.t \quad (2.13)$$

$$(\overline{DP}_n)^2 = 2(A)_0^2 K.t + 1 \quad (2.14)$$

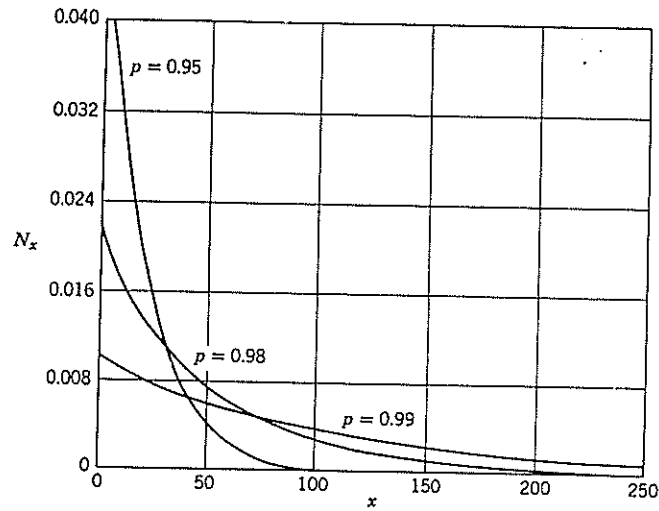
Contohnya adalah reaksi antara dietilgliserol (DEG) dan asam adipat (AA), dietilgliserol (DEG) dengan asam kaproat (AK). Bentuk grafik persamaan-2.14 reaksi di atas adalah,



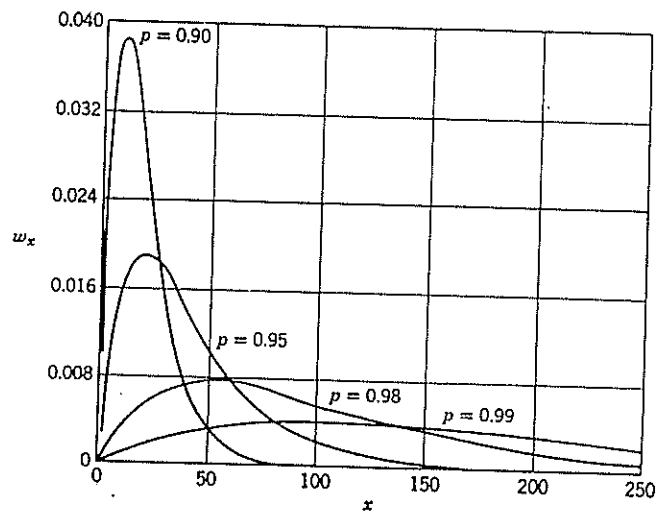
Reaksi antara di etilenglikol (DE) dengan asam adipat (A) dan asam kaproat (C)

### 3. Distribusi Berat Molekul

Distribusi berat molekul hasil reaksi polimerisasi kondensasi dapat dinyatakan dalam suatu grafik hubungan antara  $P_x$  atau  $W_x$  dengan  $x$  sebagai berikut,



Distribusi jumlah atau fraksi mol rantai molekul dalam polimer kondensasi linier untuk beberapa perluasan  $p$  reaksi



Distribusi fraksi berat rantai molekul dalam polimer kondensasi linier untuk beberapa perluasan  $p$  reaksi

dimana  $P_x$  adalah jumlah  $x$  dari molekul (tergantung pada  $p$ ),  $W_x$  adalah berat  $x$  dari molekul (tergantung pada  $p$ ), dan  $x$  adalah panjang polimer. Perbandingan antara  $\overline{DP}_n$  dan  $\overline{DP}_w$  disebut sebagai polidispersitas polimer,  $I$ ,

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

$$\overline{DP}_w = \frac{1+p}{1-p}$$

$$I = \overline{DP}_w / \overline{DP}_n = 1+p \quad (2.15)$$

dimana  $I$  disebut indeks polidispersitas dari polimer. Bila  $p \rightarrow 1$  maka  $I \rightarrow 2$ . Distribusi BM pada suatu polimerisasi dapat dikontrol. Makin tinggi  $\overline{DP}_n$  makin baik sifat mekanik bahan tetapi  $\overline{DP}_n$  tinggi sukar dikontrol.  $\overline{DP}_n$  rendah lebih mudah dikontrol atau pengolahan lebih mudah. Cara Pengontrolan BM, misalkan reaksi  $AA + BB$  dapat dikontrol dengan pengaturan stoikiometris reaksi. Ambil  $AA$  dan  $BB$  sedikit berlebih secara stoikiometri. Bila  $AA$  habis maka reaksi akan berhenti meskipun  $BB$  berlebih. Jadi  $BB$  digunakan untuk mengatur jalannya reaksi. Misalnya  $AA$  adalah monomer asam dengan  $N_A$  adalah jumlah gugus asam,  $BB$  adalah monomer basa dengan  $N_B$  adalah jumlah gugus basa. Nyatakan perbandingan  $\frac{N_A}{N_B} = r$  dan  $r < 1$ . (bila  $AA$  yang berlebih dari  $BB$  dengan jumlah tertentu agar  $r < 1$  maka  $\frac{N_A}{N_B} = 1$ ). Bila  $p$  adalah derajat pertumbuhan gugus fungsi  $A$  pada waktu  $t$  maka jumlah gugus fungsi asam yang belum bereaksi adalah  $N_A(1-p)$ , jumlah gugus fungsi basa yang belum

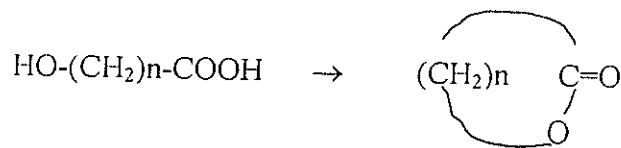
bereaksi adalah  $N_B - N_A \cdot p$ , dan jumlah gugus total yang belum bereaksi adalah  $N_A(1-2p) + N_B = N_A\{(1-2p)+1/r\}$ . Jumlah rantai polimer bifungsional pada saat  $t$  adalah  $N$  sehingga  $N$  adalah  $\frac{1}{2}$  jumlah gugus fungsi total yang belum bereaksi. Jadi  $N = \frac{N_A}{2}(1-2p+\frac{1}{r})$ . Jumlah monomer pada awal reaksi adalah  $N_0$  dimana  $N_0 = \frac{1}{2}(N_A + N_B) = \frac{N_A}{2}(1+\frac{1}{r})$ . Perbandingan antara  $N_0$  dan  $N$  menghasilkan,

$$DP_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1+\frac{1}{r}}{1-2p+\frac{1}{r}} = \frac{1+r}{1-2p+r} \quad (2.16)$$

Bila  $p$  menuju 1 maka :  $\bar{DP}_n = \frac{1+r}{1-r}$ . Demikianlah cara pengaturan BM pada reaksi polimerisasi kondensasi.

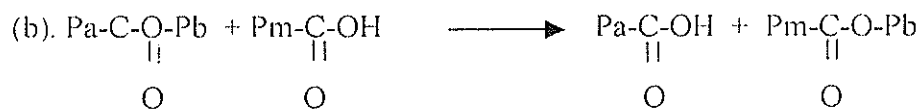
#### 4. Reaksi Samping/Sekunder

Reaksi samping atau sekunder meliputi pembentukan senyawa siklik dan reaksi pertukaran. Contoh pembentukan senyawa siklik terjadi pada monomer asam  $\omega$ -hidroksi karboksilat menghasilkan lakton dengan reaksi sebagai berikut,



Siklisasi terjadi pada n antara 3–6, sedangkan n antara 1–2 menghasilkan senyawa siklik yang tidak stabil karena adanya tegangan geser, dan n > 7 menghasilkan senyawa siklik tidak stabil karena efek sterik.

Contoh-contoh reaksi pertukaran adalah antara ester dan alkohol, ester dan asam, dan ester dengan ester masing-masing dengan reaksi sebagai berikut,

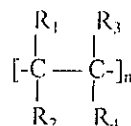
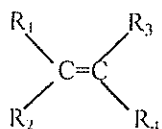


Reaksi pertukaran mempengaruhi ukuran makromolekul yang terbentuk dan sekaligus kurva distribusi polimer.

## BAB III

### POLIMERISASI ADISI

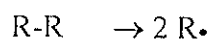
Dasar reaksi polimerisasi adisi adalah pemutusan ikatan rangkap diikuti oleh reaksi adisi secara kontinu,



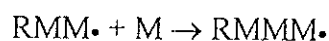
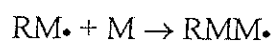
Reaksi tak membentuk senyawa lain atau senyawa sekunder. Tahap-tahap reaksi polimerisasi adalah (a) tahap inisiasi : pembentukan pusat-pusat aktif, (b) tahap propagasi : pembentukan rantai panjang lewat adisi kontinu, dan (c) tahap terminasi : deaktivasi pusat aktif. Jenis reaksi polimerisasi adisi adalah (a) reaksi radikal : pusat aktifnya radikal, (b) reaksi ionik : kationik bila pusat aktifnya ion positif dan anionik bila pusat aktifnya ion negatif, dan (c) reaksi Ziegler-Natta : pusat aktifnya ion kompleks atau senyawa organologam.

#### 1. Polimerisasi Radikal

Tahap inisiasinya adalah,

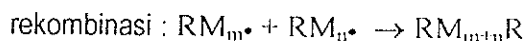


Tahap propagasi adalah,

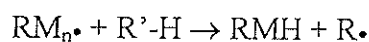




Tahap terminasi ada dua jenis yaitu dismutasi dan rekombinasi dengan reaksi masing-masing adalah,

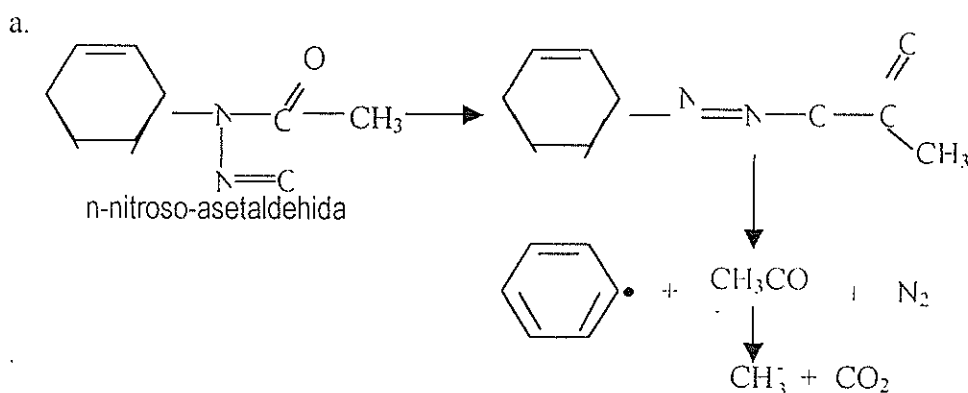


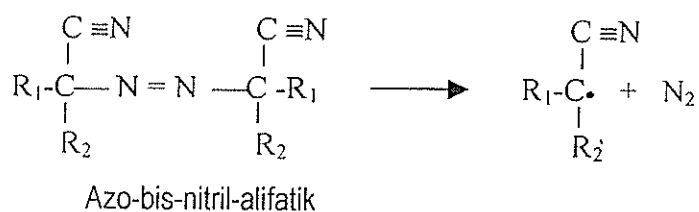
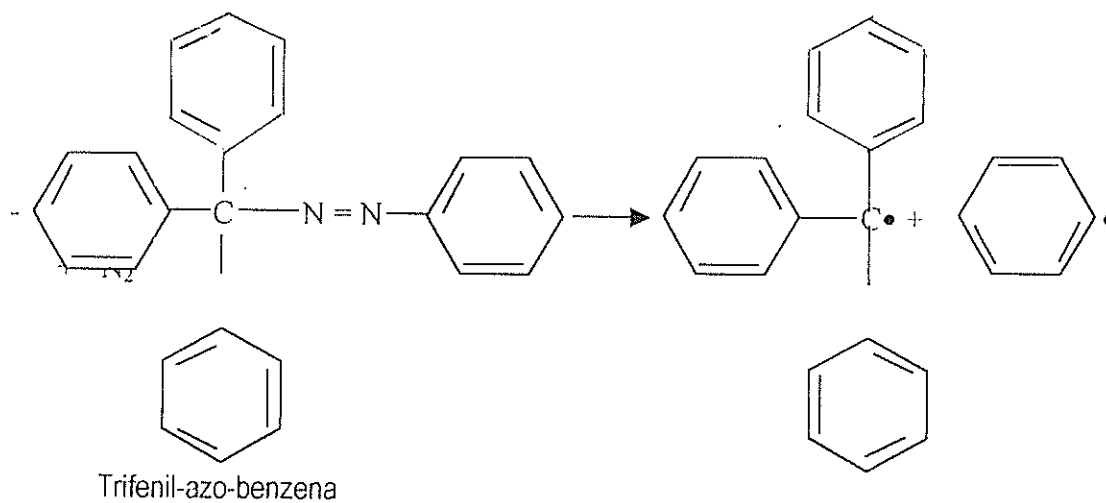
Pada tahap propagasi dapat terjadi reaksi perpindahan yaitu berpindahnya pusat aktif dari rantai polimer ke senyawa lain seperti inisiator, pelarut, dan rantai polimer. Contoh reaksi perpindahan adalah,



Inisiator ada dua jenis yaitu yang mengandung nitrogen dan senyawa peroksida dengan contoh masing-masing adalah,

(a). yang mengandung nitrogen,





Dimana  $R_1$  dan  $R_2$  adalah gugus metil. Inisiator yang sering dipakai adalah azobisisobutironitril (ABBN).

(b) senyawa peroksida.

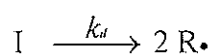


Asetil peroksida

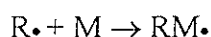


Benzoil peroksida

Pada polimerisasi adisi, ada monomer-monomer tertentu yang tidak memerlukan inisiator, misalnya reaksi antara metil metakrilat dengan stiren (polimerisasi pada 27°C) dan poli-metil-metakrilat (PMMA atau pleksiglass). Kinetika reaksi polimerisasi radikal dapat dijelaskan sebagai berikut. Didefinisikan  $f$  sebagai faktor efisiensi inisiator, tergantung pada kemampuan inisiator untuk terurai menjadi radikal dan kemampuan radikal untuk bereaksi dengan monomer. Beberapa asumsi yaitu laju propagasi tak bergantung pada panjang rantai, atau  $k_p = k_p' = k_p'' = k_p''' = \dots$ , dimana  $k_p$  adalah konstanta laju reaksi; pada keadaan kuasi-stasioner (keadaan mantap) dari pusat aditif, laju pembentukan radikal = laju hilangnya radikal,  $V_i = V_t$ . Pada tahap inisiasi, kinetiknya adalah



$$V_d = \frac{d(R\cdot)}{dt} = -2k_d[I]$$

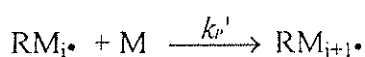
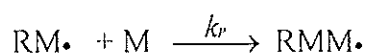


$$V_i = \frac{d(RM\cdot)}{dt}$$

$$= -f \frac{d(R\cdot)}{dt}$$

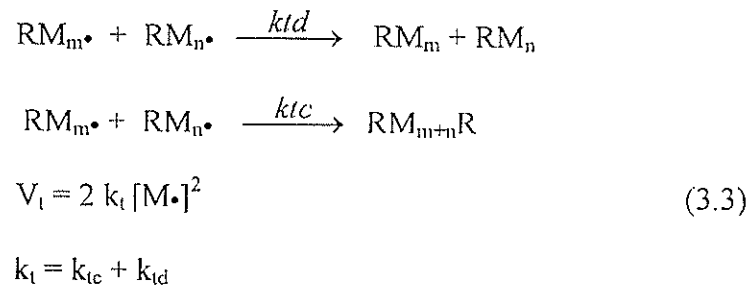
$$V_i = 2 f k_d [I] \tag{3.1}$$

dimana  $k_d$ ,  $k_i$ , masing-masing adalah konstanta laju reaksi disosiasi inisiator dan laju reaksi inisiasi, dan  $V_i \gg V_d$ . Pada tahap propagasi, kinetiknya adalah



$$V_p = -\frac{d(M)}{dt} = k_p[M][M \cdot] \quad (3.2)$$

dimana  $k_p$  adalah konstanta laju reaksi propagasi. Sedangkan kinetika reaksi tahap terminasi adalah,



dimana  $k_{tc}$  dan  $k_{td}$  masing-masing adalah konstanta laju reaksi kombinasi dan dismutasi. Pada keadaan quasi-stationer (steady-state)  $V_i = V_t$  sehingga diperoleh hubungan,

$$[M \cdot] = \left\{ 2 \cdot f \cdot \frac{k_d}{k_t} [I] \right\}^{1/2} \quad (3.4)$$

Substitusi persamaan-3.4 ke dalam persamaan-3.2 diperoleh,

$$V_p = k_p \cdot \left\{ 2 \cdot f \cdot \frac{k_d}{k_t} [I] \right\}^{1/2} \cdot [M] \quad (3.5)$$

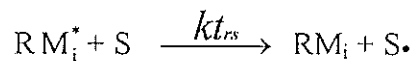
Bagaimana bentuk persamaan  $\overline{DP}_n$  ? Didefinisikan  $\lambda$  adalah panjang rantai kinetik yaitu jumlah satuan monomer yang dikonsumsi oleh satuan monomer teraktifkan pada tahap inisiasi. Untuk waktu  $dt$  jumlah pusat aktif yang terbentuk adalah  $V_i$  dan jumlah satuan monomer yang terkonsumsi adalah  $\lambda = V_p/V_i$ , maka

$$\lambda = \frac{k_p[M][M \cdot]}{2 \cdot f \cdot k_d [I]} = \frac{k_p \left\{ 2 \cdot f \cdot \frac{k_d}{k_t} [I] \right\}^{1/2} [M]}{2 \cdot f \cdot k_d [I]} = \frac{k_p}{2(f \cdot k_d \cdot k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (3.6)$$

Bila tidak ada reaksi perpindahan maka  $\overline{DP}_n = 2\lambda$  pada terminasi kombinasi dan  $\overline{DP}_n = \lambda$  pada terminasi dismutasi. Bila terminasi melibatkan kombinasi dan dismutasi dan misalkan  $\alpha$  adalah % kombinasi dan  $(1-\alpha)$  adalah % dismutasi maka,

$$\overline{DP}_n = 2\lambda\alpha + (1-\alpha)\lambda = \lambda(1+\alpha) \quad (3.7)$$

Reaksi perpindahan dapat terjadi pada monomer, M, inisiator, I, dan pelarut, S, masing-masing yaitu,



Sehingga ungkapan untuk  $\overline{DP}_n$  adalah,

$$\overline{DP}_n = \frac{V_p}{V_i + kt_{rm} + [M]/[M\cdot] + kt_{rs}[M\cdot] + [S] + kt_{ri}[M\cdot] + [I]} \quad \dots\dots\dots(3.8)$$

Dengan menyatakan  $C_s = \frac{kt_{rs}}{k_p}$ ,  $C_M = \frac{kt_{rm}}{k_p}$ , dan  $C_I = \frac{kt_{ri}}{k_p}$  dan substitusi persamaan-3.2 ke

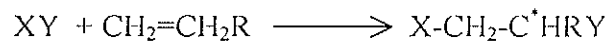
dalam persamaan-3.8 maka diperoleh,

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{\overline{DP}_o} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[S]}{[M]} \quad (3.9)$$

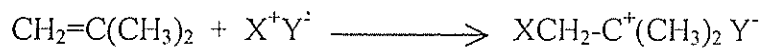
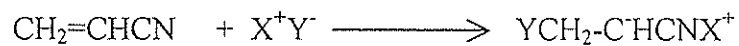
dimana  $\overline{DP}_n$  dan  $\overline{DP}_o$  masing-masing adalah untuk polimerisasi tanpa perpindahan dan polimerisasi dengan perpindahan.

## 2. Polimerisasi Ionik

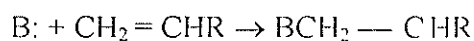
Pada reaksi tahap inisiasi berikut,



bila  $C^*$  terpolarisasi negatif dan menjadi pusat aktif maka disebut polimerisasi anionik, sedangkan bila  $C^*$  terpolarisasi positif dan menjadi pusat aktif disebut polimerisasi kationik. Jadi monomer diklasifikasikan menjadi monomer anionik dan kationik Contoh reaksi dengan monomer anionik dan kationik masing-masing adalah pada akrilonitril dan isobutilen berikut,

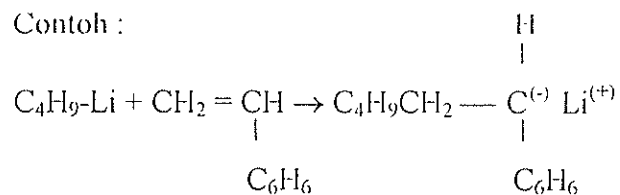


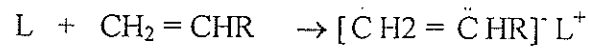
Tahap reaksi pada polimerisasi anionik terdiri atas tiga tahap yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi. Tahap inisiasi dapat terjadi dengan inisiator basa dan inisiator alkali masing-masing dengan contoh reaksi sebagai berikut,



karbanion, spesi monofungsional

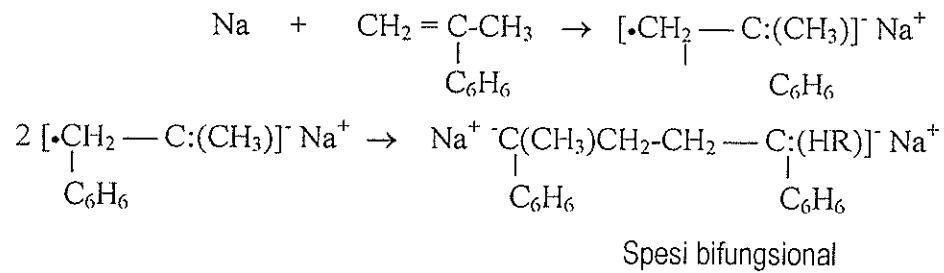
Contoh :



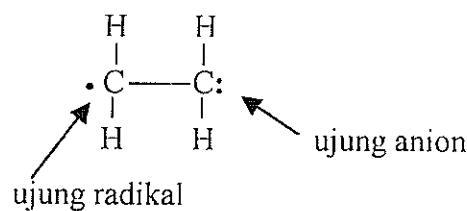


Anion radikal, dapat membentuk dimer

Contoh:



Spesi aktif bifungsional ini menyebabkan pertumbuhan rantai polimer dalam dua arah. Dua ujung radikal dapat membentuk dimer karena merupakan spesi bifungsional. Pada spesi bifungsional juga bisa terdapat ujung radikal dan anion seperti contoh berikut,

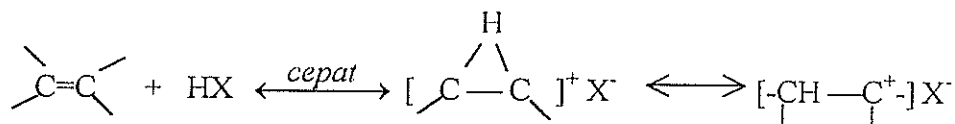


Penggunaan inisiator type logam alkali, L, menyebabkan reaksi berlangsung dalam fasa heterogen, sedangkan propagasi berlangsung dalam fasa homogen yang mengakibatkan indeks polidispersitas, I, yang besar. Untuk mengatasi ini perlu zat yang dapat melarutkan melarutkan.

Dengan menggunakan salah satu senyawa tersebut dapat diperoleh gugus fungsi terminal yang diinginkan. Pada polimerisasi anionik ini, dengan spesi aktif monofungsional

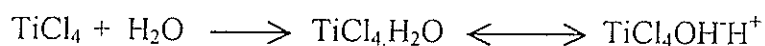
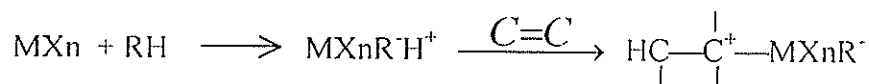
$$\overline{DP}_n = \frac{[M]}{[I]} \text{ dan dengan spesi aktif bifungsional } \overline{DP}_n = \frac{2[M]}{[I]}$$

Pada polimerisasi kationik analog dengan polimerisasi anion, yang berbeda adalah inisiatornya. Jenis inisiatornya adalah asam, donor proton menurut konsep Bronsted, dan asam, akseptor elektron menurut konsep lewis masing-masing dengan contoh,



dan katalis asam Lewis adalah Friedel-Craft seperti BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>.

Reaksi polimerisasi kationik, disamping menggunakan inisiator, umumnya memakai ko-katalis RH.

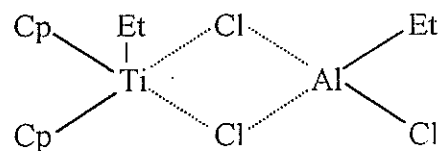


### 3. Polimerisasi Ziegler-Natta

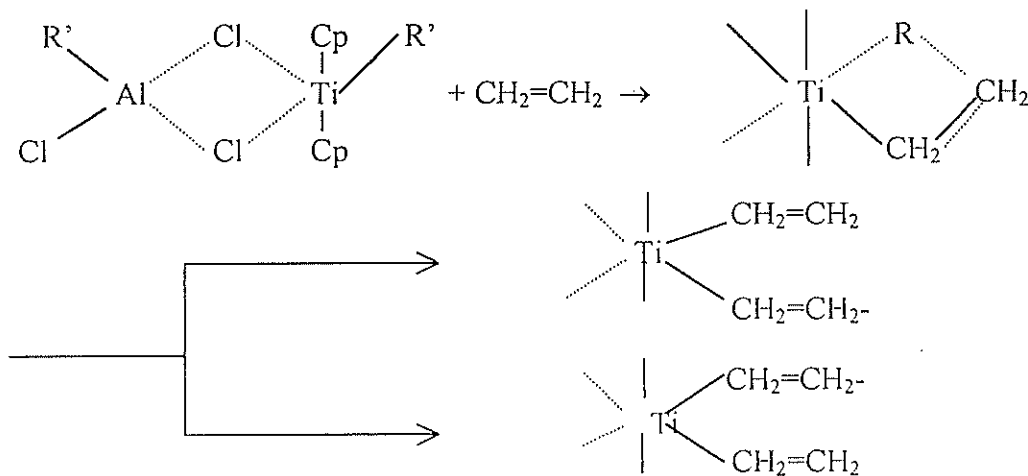
Pada Tahun 1950 Ziegler melakukan reaksi etilena + trietil-Al  $\xrightarrow{\text{Ni}}$  dimer etilen.

Polimer yang dihasilkan mempunyai  $\overline{M}_n$  lebih tinggi, massa jenis lebih besar, temperatur dan tekanan reaksi lebih rendah. Kemudian Natta menggunakan katalis Ziegler dan mendapatkan polimer dengan taksisitas keteraturan lebih tinggi yaitu isotaktik dan sindotaktik. Akhirnya

dihasilkan suatu katalis Ziegler-Natta yaitu kompleks yang terbentuk karena interaksi alkil logam golongan I-III dengan halida dari logam transisi golongan IV-VIII. Contohnya adalah  $\text{Al}(\text{etil})_3 + \text{TiCl}_4$  adalah katalis heterogen untuk polimerisasi propilen.  $\text{Al}(\text{etil})_3 + \text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4$  adalah katalis homogen untuk polimerisasi asetilen. Strukturnya adalah,

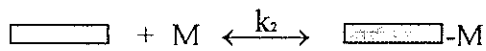
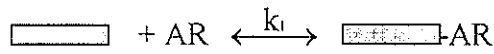


dimana Cp adalah siklopentadiena. Kedudukan posisi aktif adalah logam transisi. Senyawa pelarut adalah alkil logam  $\text{Al}(\text{etil})_3$ . Struktur kristal dan struktur kimia dari katalis menentukan orientasi monomer dalam pertumbuhannya.

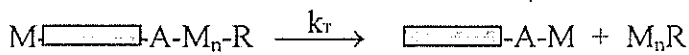
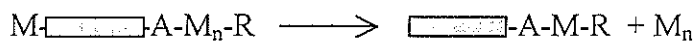
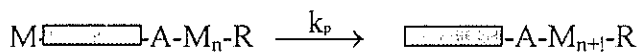
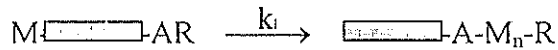


Reaksi di atas adalah tahap-tahap pertumbuhan untuk polimerisasi etilen dengan katalis Ziegler-Natta yang dapat larut. Kinetikanya adalah polimerisasi heterogen. Andaikan senyawa

logam transisi adalah  $\square$  dan alkil logam adalah AR, serta monomer adalah M maka tahap-tahap reaksinya adalah sebagai berikut : (a) adsorpsi AR dari larutan membentuk kedudukan aktif dan M dari larutan,



Tahap berikutnya adalah tahap inisiasi, propagasi, perpindahan dengan monomer dan terminasi sebagai berikut,



Dimana  $M_x$  adalah polimer, dan reaksi perpindahan dan terminasi (selain terminasi dengan monomer) yang lain mungkin juga terjadi.



Reaksi	hukum laju	
$M_1\bullet + M_1 \longrightarrow M_1\bullet$	$k_{11}[M_1\bullet][M_1]$	} - tahap-tahap propagasi - perhatikan tanda dari tetapan laju
$M_1\bullet + M_2 \longrightarrow M_2\bullet$	$k_{12}[M_1\bullet][M_2]$	
$M_2\bullet + M_1 \longrightarrow M_1\bullet$	$k_{21}[M_2\bullet][M_1]$	
$M_2\bullet + M_2 \longrightarrow M_2\bullet$	$k_{22}[M_2\bullet][M_2]$	

Dengan menerapkan asumsi keadaan quasi stasioner (mantap) yaitu  $[M_1\bullet]$  dan  $[M_2\bullet]$  tetap maka:

$$k_{21}[M_2\bullet][M_1] = k_{12}[M_1\bullet][M_2]$$

zat-zat antara umumnya memiliki umur pendek sehingga lajunya nol.

Laju hilangnya kedua jenis monomer adalah sebagai berikut:

$$-\frac{\partial[M_1]}{\partial t} = k_{11}[M_1\bullet][M_1] + k_{21}[M_2\bullet][M_1]$$

$$-\frac{\partial[M_2]}{\partial t} = k_{12}[M_1\bullet][M_2] + k_{22}[M_2\bullet][M_2]$$

dengan mendefinisikan  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  dan  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  dan mensubstitusikan pada persamaan diatas maka diperoleh persamaan kopolimerisasi:

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] [M_1] + r_2 [M_2]}$$

perbandingan kereaktifan monomer dapat dinyatakan oleh variable  $r_1$  dan  $r_2$ . bila  $r_1 > 1$  maka radikal  $M_1\bullet$  menempel pada  $M_1$  dan bila  $r_1 < 1$  maka radikal  $M_1\bullet$  menempel pada  $M_2$ . laju inisiasi dan terminasi tak tampak pada persamaan kopolimerisasi. Ini berarti bahwa komposisi kopolimer tak bergantung pada laju reaksi total dan konsentrasi inisiator. Demikian pula bahwa

$r_1$  dan  $r_2$  tak dipengaruhi adanya inhibitor, zat pemindah rantai atau pelarut, juga dalam reaksi fasa heterogen. Perubahan mekanisme dari radikal menjadi ionic disertai perubahan  $r_1$  dan  $r_2$ .

### 1. 1. Jenis kopolimerisasi

#### a. Ideal

Sistem kopolimerisasi ideal bila penambahan monomer yang satu terhadap yang lain sama. Kedua radikal memiliki daya serang yang sama terhadap monomer-monomer. Dalam hal ini berlaku hubungan:

$$k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22} \text{ atau } r_1 = 1/r_2 \text{ atau } r_1 r_2 = 1$$

selain itu bahwa gugus akhir dari rantai yang tumbuh tak mempengaruhi laju adisi. Kemudian kedua satuan monomer tersusun acak sepanjang rantai.

Table 4.1. contoh pasangan monomer kopolimerisasi

Monomer 1	Monomer 2	$r_1$	$r_2$	T(° C)
1. akrilonitril	1. 1,3- butadiene	0,02	0,30	40
	2. metil metakrilat	0,15	1,22	80
2. 1,3-butadiena	1. stiren	1,35	0,58	50
3. stiren	1. vinil asetat	55	0,01	60
	2. vinil klorida	17	0,02	60

Persamaan kopolimerisasinya:

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

## b. Bergantian

Monomer tersusun secara teratur sepanjang rantai. Radikal bereaksi secara pilihan dengan monomer lain. Dalam hal ini berlaku hubungan sebagai berikut  $r_1 = r_2 = 0$  sehingga:

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial[M_2]} = 1$$

## c. Keadaan nyata (kebanyakan kasus)

Keadaan nyata terletak antara ideal dan bergantian. Jadi berlaku hubungan  $0 < r_1 r_2 < 1$ .

## d. Kopolimer blok

Dalam hal ini berlaku hubungan  $r_1 > 1$  dan  $r_2 > 1$  dimana terdapat dua kemungkinan yaitu  $r_1 r_2 = 1$  berarti terjadi kopolimerisasi acak sepanjang rantai dan  $r_1 r_2 = 0$  yang berarti kopolimerisasi bergantian (teratur).

**Bagaimana komposisi umpan dan polimer setiap saat?**

Misalkan komposisi kopolimer  $F_1$  dan  $F_2$  menyatakan fraksi mol monomer 1,  $M_1$  dan monomer 2,  $M_2$  dalam polimer. Kemudian  $f_1$  dan  $f_2$  adalah fraksi mol dalam umpan monomer. Maka dapat ditulis hubungan antara  $F$  dan  $f$  serta  $M_1$  dan  $M_2$  sebagai berikut:

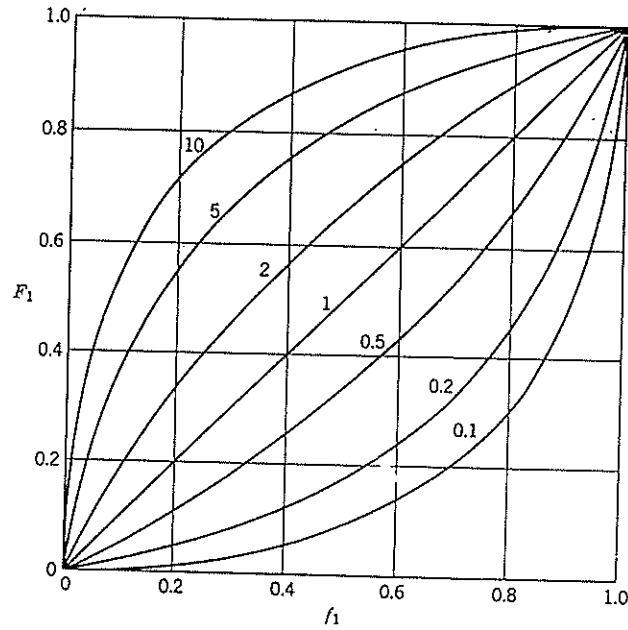
$$F_1 = 1 \cdot F_2 = \frac{\partial[M_1]}{\partial[M_1] + [M_2]}$$

$$f_1 = 1 \cdot f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

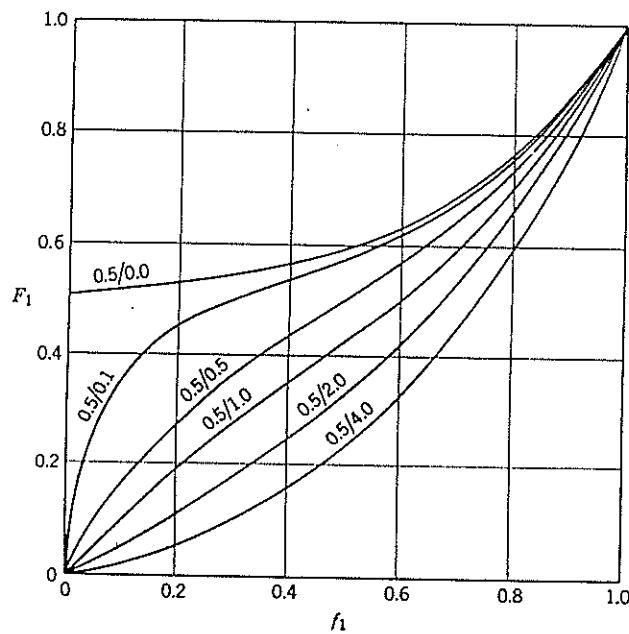
dengan demikian persamaan kopolimerisasi dapat ditulis sebagai berikut;

$$f_2 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

secara umum  $F_1 \neq f_1$ ,  $f_1$  dan  $f_2$  berubah selama polimerisasi berlangsung.



Komposisi kopolimer (fraksi mol  $F_1$ ) sebagai fungsi komposisi monomer untuk kopolimerisasi ideal dengan nilai  $r_1=1/r_2$



Komposisi kopolimer  $F_1$  sebagai fungsi komposisi monomer  $f_1$  untuk rasio reaktivitas  $r_1/r_2$  yang diketahui

Titik perpotongan antara garis  $F_1=f_1$  dan kurva polimerisasi azeotropik disebut komposisi azeotropik. Pada komposisi ini diperoleh hubungan,

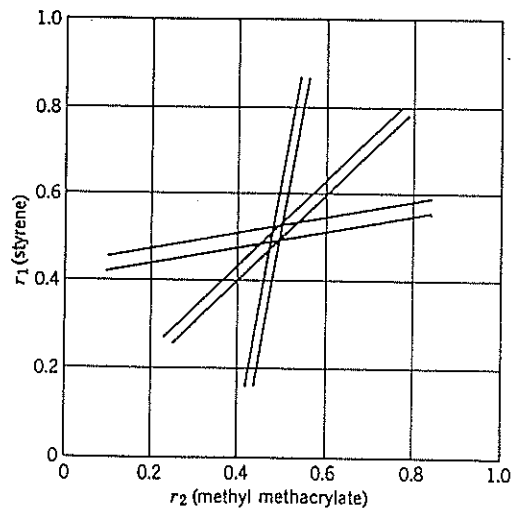
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \Rightarrow \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1} \text{ atau } (f_1)_c = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

Untuk mengevaluasi  $r_1$  dan  $r_2$  atau cara mendapatkan  $r_1$  dan  $r_2$ , terdapat beberapa metode:

- metode perbandingan (curve fitting) kurva komposisi polimer-monomer
- mengalurkan  $r_1$  terhadap  $r_2$  sehingga terbentuk persamaan kopolimerisasi:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left( 1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right]$$

nilai  $r_1$  dan  $r_2$  dicari sampai menghasilkan nilai tertentu kemudian disubstitusikan pada persamaan tersebut. Setiap percobaan dengan umpan tertentu memberikan garis lurus. Perpotongan berbagai garis lurus memungkinkan evaluasi  $r_1$  dan  $r_2$ . kesalahan besar eksperimental tak menghasilkan perpotongan garis-garis pada satu titik. Daerah perpotongan memberi informasi mengenai ketelitian percobaan.



Evaluasi rasio reaktivitas monomer dengan grafik penyelesaian persamaan kopolimer

- c. kurva  $F_1$  terhadap  $f_1$  menurut persamaan (4.7) disusun ulang dan diperoleh

$$\frac{f_1(1 - 2F_1)}{(1 - f_1)F_1} = r_2 + \frac{f_1^2(F_1 - 1)}{(1 - f_1)^2F_1} r_1$$

persamaan menghasilkan garis lurus dengan lereng  $r_1$  dan perpotongan  $r_2$ . setiap percobaan menghasilkan satu titik pada garis. Kurva diperlakukan secara 'least square'.

- d. analisa data dengan menggunakan bentuk integrasi dari persamaan kopolimerisasi. Perhatikan persamaan (4.7) untuk  $F_1 > f_1$ . pada pertimbangan material,

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM$$

sehingga diperoleh persamaan kopolimerisasi,

$$\frac{dM}{M} = \frac{df_1}{F_1 - f_1}$$

dimana  $dM$  adalah mol monomer yang terpolimerisasi,  $F_1 dM$  adalah jumlah monomer 1,  $M_1$ , dalam polimer dan  $(f_1 - df_1)(M - dM)$  adalah jumlah monomer 1,  $M_1$  dalam umpan. Hasil integrasi persamaan (4.12) menghasilkan.

$$\log \left( \frac{M}{M_0} \right) = \frac{r_2}{1 - r_2} \log \left( \frac{f_1}{(f_1)_0} \right) + \frac{r_1}{1 - r_1} \log \left( \frac{f_2}{(f_2)_0} \right) + \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \log \left( \frac{(f_1)_0 - \epsilon}{f_1 - \epsilon} \right)$$

where  $\epsilon = (1 - r_2)/(2 - r_1 + r_2)$ .

- c. kurva  $F_1$  terhadap  $f_1$  menurut persamaan (4.7) disusun ulang dan diperoleh

$$\frac{f_1(1 - 2F_1)}{(1 - f_1)F_1} = r_2 + \frac{f_1^2(F_1 - 1)}{(1 - f_1)^2F_1} r_1$$

persamaan menghasilkan garis lurus dengan lereng  $r_1$  dan perpotongan  $r_2$ . setiap percobaan menghasilkan satu titik pada garis. Kurva diperlakukan secara 'least square'.

- d. analisa data dengan menggunakan bentuk integrasi dari persamaan kopolimerisasi. Perhatikan persamaan (4.7) untuk  $F_1 > f_1$ . pada pertimbangan material,

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM$$

sehingga diperoleh persamaan kopolimerisasi,

$$\frac{dM}{M} = \frac{df_1}{F_1 - f_1}$$

dimana  $dM$  adalah mol monomer yang terpolimerisasi,  $F_1 dM$  adalah jumlah monomer 1,  $M_1$ , dalam polimer dan  $(f_1 - df_1)(M - dM)$  adalah jumlah monomer 1,  $M_1$  dalam umpan. Hasil integrasi persamaan (4.12) menghasilkan.

$$\log \left( \frac{M}{M_0} \right) = \frac{r_2}{1 - r_2} \log \left( \frac{f_1}{(f_1)_0} \right) + \frac{r_1}{1 - r_1} \log \left( \frac{f_2}{(f_2)_0} \right) + \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \log \left( \frac{(f_1)_0 - \epsilon}{f_1 - \epsilon} \right)$$

where  $\epsilon = (1 - r_2)/(2 - r_1 + r_2)$ .

1. 2. laju kopolimerisasi

pembahasan diatas dititik beratkan pada tahan propagasi. Dalam kenyataannya, laju total kopolimerisasi tergantung pula pada inisiasi dan terminasi. Asumsi-asumsi yang dibuat adalah

- (a) kedua jenis inisiasi tak perlu dipisahkan,
- (b) kondisi quasi-stasioner (keadaan mantap) diterapkan terhadap semua konsentrasi radikal,
- (c) terdapat tiga jenis terminasi (kt11, kt12, kt22) dan (d) laju inisiasi = laju terminasi.

Bila laju inisiasi,  $V_i$  adalah

$$v_i = 2k_{i1}[M_1 \cdot]^2 + 2k_{i2}[M_1 \cdot][M_2 \cdot] + 2k_{i2}[M_2 \cdot]^2$$

Maka laju polimerisasi total adalah:

$$\begin{aligned} -\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} &= v_p \\ &= \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)(v_i^{1/2}/\delta_1)}{\{r_1^2[M_1]^2 + 2(\phi r_1 r_2 \delta_2 / \delta_1)[M_1][M_2] + (r_2 \delta_2 / \delta_1)^2 [M_2]^2\}^{1/2}} \end{aligned}$$

Dimana

$$\delta_1 = \left( \frac{2k_{i1}}{k_{11}^2} \right)^{1/2}, \quad \delta_2 = \left( \frac{2k_{i2}}{k_{22}^2} \right)^{1/2}$$

Dan

$$\phi = \frac{k_{12}}{2(k_{11})^{1/2}(k_{22})^{1/2}}$$

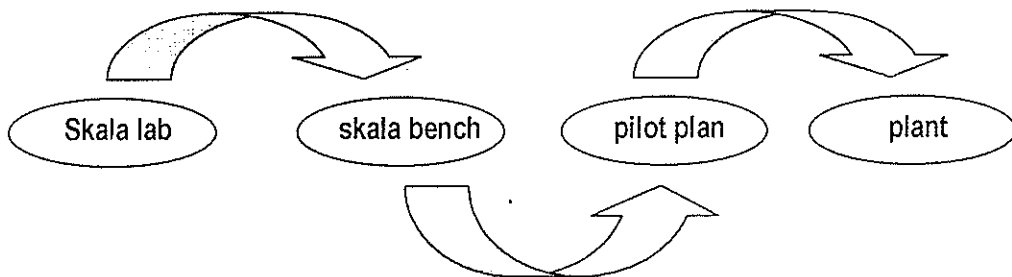
## BAB V

### KONDISI POLIMERISASI

Dalam produksi bahan polimer, ada beberapa hal yang harus diperhatikan, yaitu

- tahapan produksi
- faktor-faktor teknis
- ekonomis
- kondisi polimerisasi

**Tahapan polimerisasi dapat digambarkan sebagai berikut.**



Dimana pada skala Laboratorium dan bench diperlukan peranan kimia dan pada pilot plan dan plant diharapkan peranan teknik kimia. Dalam laboratorium dilakukan sintesa, karakterisasi dan pemurnian. Selain itu zat-zat antara harus dapat dibuktikan. Kemudian dari monomer A + B perlu ditentukan berapa rendemennya. Sampai skala bench hal-hal ini sudah harus diketahui. Bila kurang menguntungkan maka dapat dilakukan perubahan kondisi polimerisasi.

**Faktor-faktor teknis meliputi**

- penghilangan panas
- pengadukan

- kontrol temperatur
- ketelitian penghitungan bahan baku
- pemisahan polimer dari massa reaksi
- pengeluaran gas/udara
- kontaminasi dari reaktor
- pengaturan derajat polimerisasi (DP) dimana distribusinya tidak boleh terlalu besar.

***Faktor-faktor ekonomis meliputi***

- ukuran reaktor dan desainnya
- pemilihan kondisi operasi  
kondisi polimerisasi berbeda antara polimerisasi dalam fasa homogen dan polimerisasi dalam fasa heterogen.
- asal daerah bahan baku
- bahan bakar (energi) dan listrik
- sumber air
- kebutuhan zat-zat lain
- produk akan dibawa kemana
- kebutuhan tenaga kerja.

Terdapat beberapa sistem polimerisasi dan masing-masing mempunyai keuntungan dan kerugian.

Tabel sistem polimerisasi

Jenis	Keuntungan	Kerugian
Ruah (bulk) jenis batch	1. kontaminasi minimum 2. alat sederhana	1. reaksi sangat eksoterm 2. distribusi Bm lebar pada konversi tinggi (produknya banyak). Kompleks bila yang diperlukan partikel kecil
Ruah (bulk) jenis kontinu	1. pada konversi rendah memungkinkan pengontrolan panas lebih baik. 2. distribusi BM lebih sempit	1. perlu pengadukan, perpindahan material, pemisahan dan daur ulang
Sistem larutan	1. pengontrolan panas lebih baik 2. larutan dapat langsung dipakai	1. tidak dapat dipakai untuk polimer kering, karena kesukaran dalam pemisahan pelarut
Heterogen: suspensi	1. pengontrolan panas baik 2. suspensi atau polimer butiran dapat langsung dipakai	1. perlu pengadukan kontinu 2. dapat terjadi kontaminasi dari stabilisator 3. perlu pencucian, pengeringan dan pemadatan
Emulsi	1. cepat terpolimerisasi dengan BM yang tinggi 2. distribusi BM yang tinggi 3. panas dapat dikontrol 4. dapat langsung dikontrol	1. kontaminasi oleh zat pengemulsi 2. warna kurang baik, kestabilan kurang 3. perlu pencucian, pengeringan dan pemadatan

## POLIMERISASI DALAM SISTEM HOMOGEN

### 1. Polimerisasi ruah (bulk)

Terutama digunakan untuk polimerisasi kondensasi, bukan untuk adisi. Syarat-syarat yang diperlukan pada jenis polimerisasi ini adalah

- BM kecil
- Tidak terlalu eksoterm
- Viskositas campuran cukup rendah sehingga pencampuran juga perpindahan panas dan eliminasi gelembung mudah terjadi

- Pembentukan gel harus dicegah
- Stoikiometri reaksi harus diatur agar didapat BM yang diinginkan
- Kesukaran bila terjadi gas maka produk kurang homogen
- Kurang baik untuk polimerisasi adisi karena reaksi eksoterm dan sukar dipindah.

## 2. Polimerisasi larutan

Dapat digunakan untuk polimerisasi vinil dengan pelarut yang sesuai. Keuntungannya adalah bahwa panas dapat dipindahkan ke pelarut. Kesukarannya adalah dapat terjadi pemindahan fraksi rantai ke pelarut. Selain itu sukar menghilangkan pelarut.

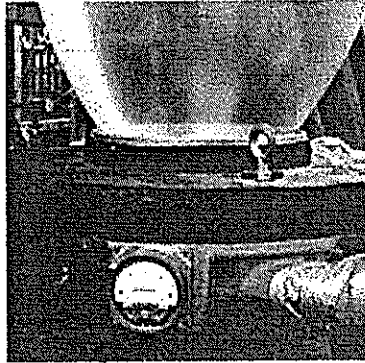
## POLIMERISASI DALAM SISTEM HETEROGEN

### 1. Polimerisasi monomer gas

Polimerisasi monomer gas dapat menghasilkan produk lelehan polimer (cair) dan polimer padat. Contohnya adalah polimerisasi etilen. Etilen menghasilkan polietilen bercabang bila tekanan tinggi dan polietilen linier bila tekanan rendah dan menggunakan katalis senyawa koordinasi seperti Ziegler-Natta.

Tabel perbandingan polimerisasi dengan tekanan tinggi dan tekanan rendah

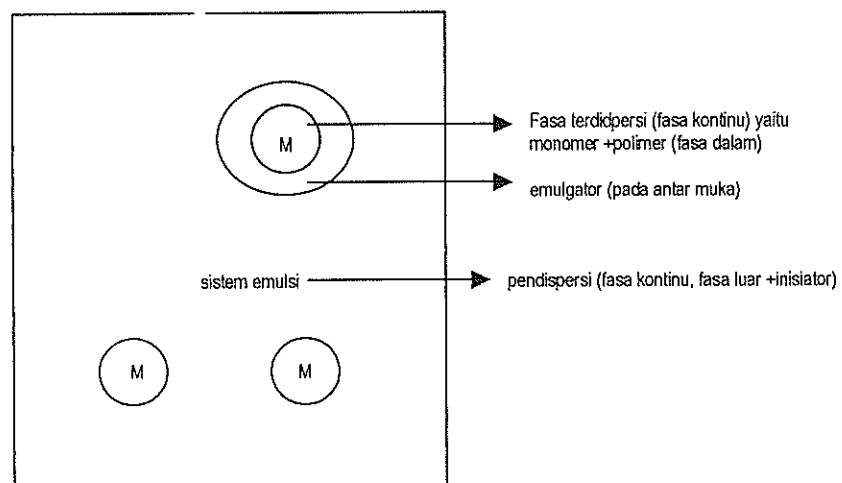
Tekanan tinggi	Tekanan rendah
1. mekanisme radikal bebas dalam fasa cair (temperatur percobaan lebih besar dari titik leleh polimer)	1. polimerisasi koordinasi dengan katalis tersuspensi dalam gas etilen
2. konversi rendah	2. polimer padat mengandung sedikit katalis
3. sisa etilen dapat didaur ulang	



Pembuatan polietilen

## 2. Polimerisasi emulsi

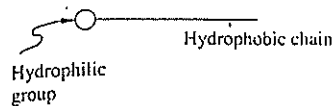
Ada dua fasa yang tak campur yaitu fasa luar atau fasa kontinu atau medium pendispersi (air) dan fasa dalam atau fasa tak kontinu atau partikel terdispersi (monomer + polimer). Inisiator ada dalam fasa air. Ukuran partikel monomer-polimer  $\cong 0,1 \mu\text{m}$ . Dispersi cair-cair disebut emulsi dan ini perlu stabilisator atau emulgator. Dispersi padat-cair disebut suspensi.



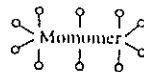
Tabel resep kopolimerisasi emulsi dari stiren + butadiena  
(karet sintetik selama perang dunia II)

Bahan	Bagian per berat	Fungsi
Butadiene	75	Monomer
Stiren	25	Monomer
Air	180	Medium
Sabun	5	Surfaktan (emulgator)
Kalium persulfat	0,3	Inisiator
Merkaptan	0,5	Zat pemindah rantai

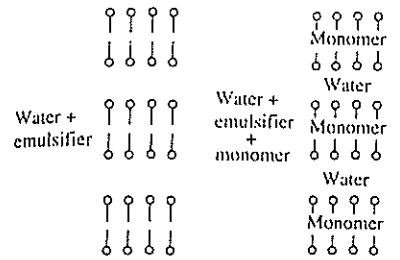
Emulgator adalah stabilisator dan merupakan zat aktif permukaan (surfaktan). Molekul surfaktan terdiri atas dua bagian yaitu bagian polar dan non-polar seperti diperlihatkan bagian berikut.



Surfaktan cenderung beragregasi membentuk misel (50-100 molekul per partikel) yang terdiri dari misel sferik dan laminar.

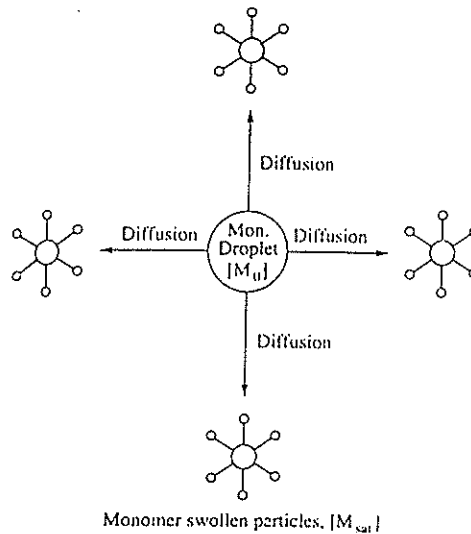


a. misel sferik



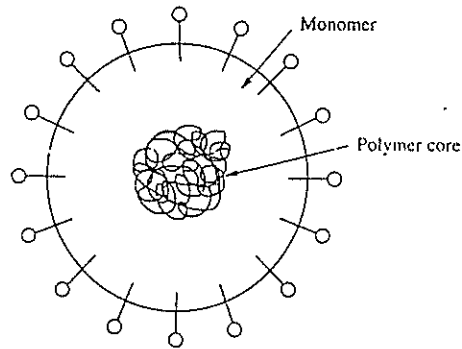
b. Misel laminar

Misel mempunyai konsentrasi kritis (CMC) dimana pada konsentrasi ini sifat fisik berubah cukup drastis seperti tekanan osmosa,  $\pi$  dan tegangan permukaan,  $\gamma$ .



Representasi proses fisika dalam polimerisasi emulsi

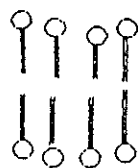
Peran emulgator dalam hal ini sabun dapat dijelaskan sebagai berikut. Monomer sukar larut dalam air, dengan adanya sabun dispersi akan lebih stabil. Sabun terorientasi pada antarmuka monomer-air yang akan menurunkan  $\gamma_i$  sehingga dispersi akan lebih stabil. Interaksi sabun, monomer dan air dapat digambarkan sebagai berikut.



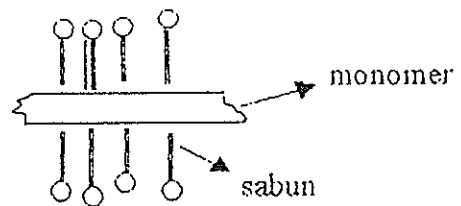
Sedangkan mekanisme polimerisasi emulsi terdiri atas tahap awal, tahap propagasi dan tahap akhir.

- tahap awal

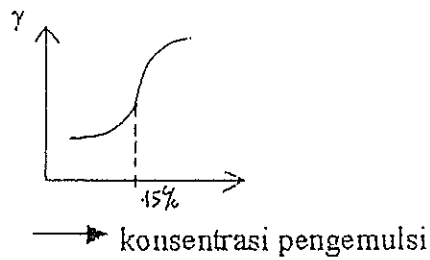
pengemulsi berfungsi sebagai pelarut monomer (proses solubilisasi)



tanpa monomer



dehgan monomer



pada konversi 15% terjadi perubahan yaitu misel menggelembung (monomer swollen polymer particles)

- tahap propagasi

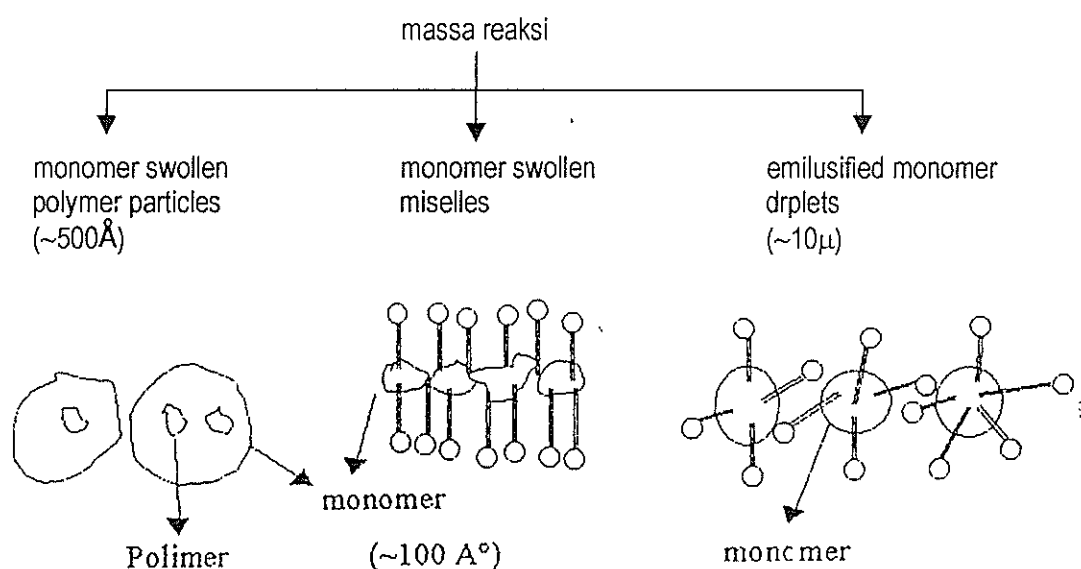
monomer terdifusi ke dalam polimer. Sistem berubah dari monomer swollen micelle menjadi monomer swollen polymer.

- tahap akhir

monomer habis bereaksi dan hanya ada monomer swollen polymer.

Adapun perubahan fisik yang terjadi selama polimerisasi emulsi dapat digambarkan dengan skema berikut:

a. tahap I



b. tahap II

massa reaksi berupa agregat, monomer swollen, polymer partikel (~800 Å) dan emulsified monomer droplet (~10 μm).

c. tahap III

massa reaksi berupa monomer swollen, polymer particles ( $\sim 1000\text{\AA}$ ). Polimerisasi emulsi ini dapat dijelaskan dengan kinetika Smith-Ewart. Dasar teori adalah bahwa pada tahap II tidak terbentuk partikel polimer baru, tetapi hanya tumbuh menjadi polimer besar. Ungkapan persamaannya adalah sebagai berikut,

$$N_t = \sum_{i=0}^{\infty} N_i = N_0 + N_1 + N_2 + \dots$$

dimana  $N_t$ ,  $N_0$ ,  $N_1$ ,  $N_2$ , masing-masing adalah banyaknya partikel/volume emulsi, yang tak mengandung radikal bebas, yang mengandung 1 radikal bebas yang mengandung 2 radikal bebas. Bentuk lain ungkapan persamaan adalah,

$$N_t = \sum_{i=0}^{\infty} iN_i = N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots$$

dimana  $N_i$  adalah banyaknya radikal/satuan volume dalam massa reaksi.

Kecepatan propagasinya adalah,

$$V_p = K_p[M]n_t = K_p[M]\frac{N_t}{2}$$

karena  $V_p$  sebanding dengan  $N_t$  maka,

$$DP_n = \frac{K_p[M]N_t}{\rho}$$

dimana  $\rho$  adalah laju pembentukan radikal. Selain itu  $N$  juga sebanding dengan  $[E]$ , dimana  $[E]$  adalah konsentrasi sabun atau emulgator dan menurut Smith-Ewart untuk polimerisasi emulsi,

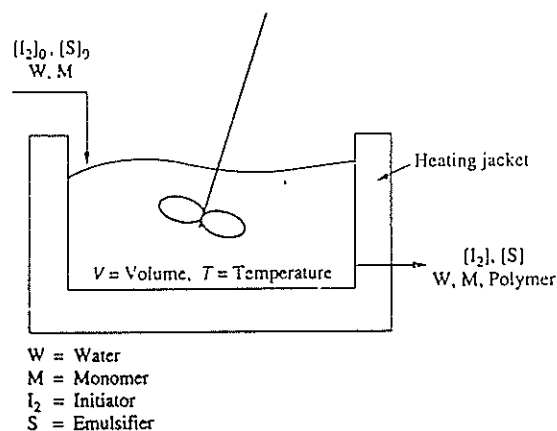
$$V_p : N_t [I]^{0.4} [E]^{0.6}$$

$$N : [I]^{0.4} [E]^{0.6}$$

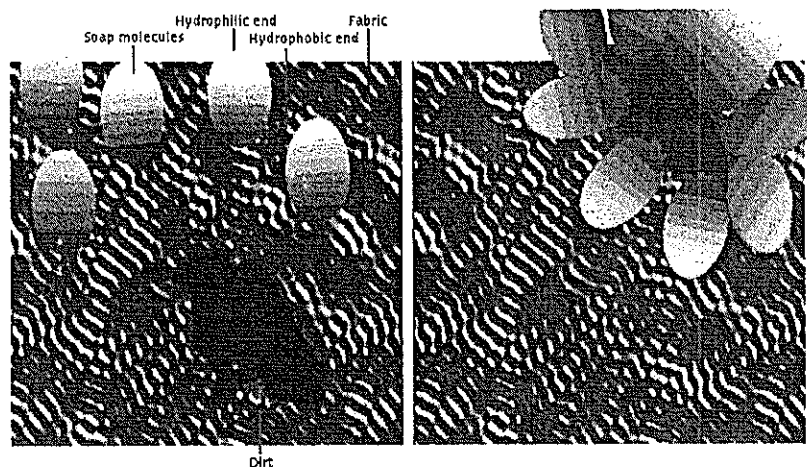
$$DP_n : N [I]^{0.4} [E]^{0.6}$$

dimana  $[I]$  adalah konsentrasi inisiator,  $[E]$  adalah konsentrasi emulgator.  $DP_n$  adalah derajat polimerisasi. Kinetika Smith-Ewart cocok untuk monomer yang kecil kelarutannya dalam air. Contohnya adalah stiren, butadiene, isoprene (kelarutan  $< 0,1$ ). Penyimpangan dari kinetika Smith-Ewart terjadi untuk sistem bila

- partikel besar (diameter  $> 0,1-0,5 \mu\text{m}$ )
- monomer dengan kelarutan tinggi (1-10%)
- bila terjadi pemindahan rantai ke zat pengemulsi.



Pada sistem emulsi-inversi, sistemnya adalah monomer larut dalam air (asam akrilat, akrilamida) diemulsi dalam fasa kontinu minyak dengan zat pengemulsi minyak. Kekurangannya adalah bahwa proses emulsi kurang stabil. Inisiasi redoks, prinsipnya adalah bahwa inisiator jenis peroksida dalam air dapat dipercepat dengan adanya zat pereduksi. Fungsi zat pereduksi adalah mempercepat pembentukan radikal pada temperatur rendah.



### 3. Polimerisasi suspensi

Sistem cairan heterogen lainnya adalah polimerisasi suspensi. Sistemnya adalah monomer yaitu fasa terdispersi dalam air, polimer yang terbentuk adalah fasa padat terdispersi. Inisiator larut dalam fasa monomer. Kinetikanya sama seperti polimerisasi ruah (bulk). Dispersi monomer berdiameter 0,01-0,5 cm (lebih besar dari pada polimerisasi emulsi). Perlu pengadukan dan penstabil yang larut dalam air. Produknya adalah polimer berbentuk manik-manik dimana pemisahannya mudah dilakukan. Contoh resep polimerisasi suspensi dalam bagian per 100 bagian monomer adalah sebagai berikut,

Komponen	Metil metakrilat	Vinil klorida
Inisiator peroksida	~0,5	0,1 – 0,5
Air	~350	250 – 350
Zat pengemulsi	0,01 – 1	0,01 – 1

Zat penstabil dapat berupa metil selulosa, gelatin, PVA, Na-poliakrilat



Gambar proses pembuatan polimer berbentuk manik-manik

#### 4. Polimerisasi pengendapan

Prinsipnya adalah polimer tak larut dalam monomer atau polimer dengan suatu pelarut yang tak melarutkan polimer. Kinetika reaksi berlainan dengan kinetika reaksi homogen. Radikal dapat terperangkap dalam polimer yang tak menggelumbang. Dengan pemanasan maka radikal yang terjebak bereaksi cepat. Persamaan lainnya adalah,

$$V_p = K_p \left[ \frac{fk_d[I]}{kt} \right] \{ [M] + [P] \}$$

I      II

dimana I merupakan polimerisasi biasa dalam fasa homogen, II adalah tambahan laju polimerisasi dalam polimer yang terendapkan karena radikal terjebak.  $f[P] \sim [P]$  pada konversi rendah dan  $f[P] \sim [P]^{3/2}$  pada konversi tinggi.

### **5. Polimerisasi fasa padat**

Polimerisasi berlangsung dalam keadaan padat kristalin. Berlaku untuk monomer olefin dan siklik. Contohnya adalah stiren, akrilonitril, meta-akrilonitril, formaldehid, trioksan,  $\beta$ -propiolakton, diketon, vinilstearat, vinil karbazol. Syaratnya harus ada defek kristal dari monomer, biasanya defek garis.

## BAB VI

### TRANSFORMASI KIMIA POLIMER

Jenis transformasi kimia polimer terdiri atas degradasi, pembentukan ikatan silang, reaksi antara gugus fungsi dan pembentukan susunan ulang intra molekul.

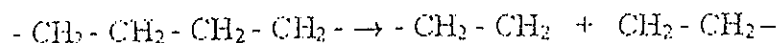
#### 1. Degradasi

Degradasi adalah reaksi yang mencakup pemutusan ikatan kimia dalam rantai utama dari makro molekul. Jenis ikatan pada polimer adalah kovalen dan ikatan ion.

Mekanisme pemutusan ikatan yang mungkin ada tiga yaitu:

- pembentukan radikal (kovalen)
- pembentukan ionik(ionik)
- iono-radikal (kombinasi)

contohnya adalah pembentukan radikal berikut,



berdasarkan penyebab pemutusan ikatan, maka dikenal tiga jenis degradasi:

- degradasi fisik  
dapat disebabkan oleh termal, mekanik, fotokimia dan radiasi
- degradasi kimia  
disebabkan oleh bermacam-macam zat kimia. Jenisnya yaitu oksidasi, hidrolisa, alkoholisa, asidolisa, aminolisa.
- degradasi kombinasi fisik + kimia  
contohnya adalah
  - a. oksidasi + termal (degradasi termo-oksidasi)

b. cahaya + kimia (degradasi foto-kimia)

Dasar degradasi adalah dihasilkannya polimer dengan massa molekul yang lebih kecil. Misalnya BM turun dari 600.000 menjadi 300.000, mungkin belum disertai terjadinya perubahan sifat. BM turun 10 kali dari 600.000 menjadi 60.000 mungkin disertai dengan perubahan sifat polimer. Degradasi yang disertai eliminasi monomer disebut depolimerisasi.

Pengaruh temperatur tinggi

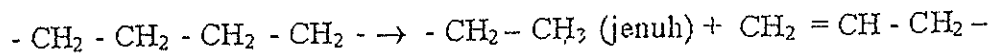
Polimer yang dipanaskan dapat mengalami perubahan fisik dan kimia. Perubahan fisik dapat menyebabkan perubahan warna dan fasa misalnya menjadi gas dan cair. Perubahan kimia dapat terjadi dengan pemutusan ikatan dan tanpa pemutusan ikatan.

a. dengan pemutusan ikatan,

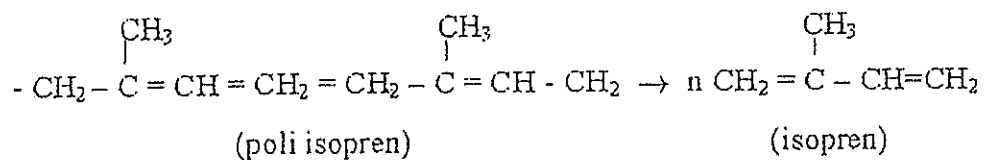
ikatan kovalen C-C sangat kuat terhadap pengaruh termal, tetapi adanya H akan menurunkan kekuatannya sehingga hidrokarbon menjadi kurang stabil terhadap pemanasan.

Mekanisme degradasi ada dua yaitu,

1. disertai migrasi atom H secara intramolekul



2. dengan pemutusan rantai panjang pada ujung-ujung makromolekul



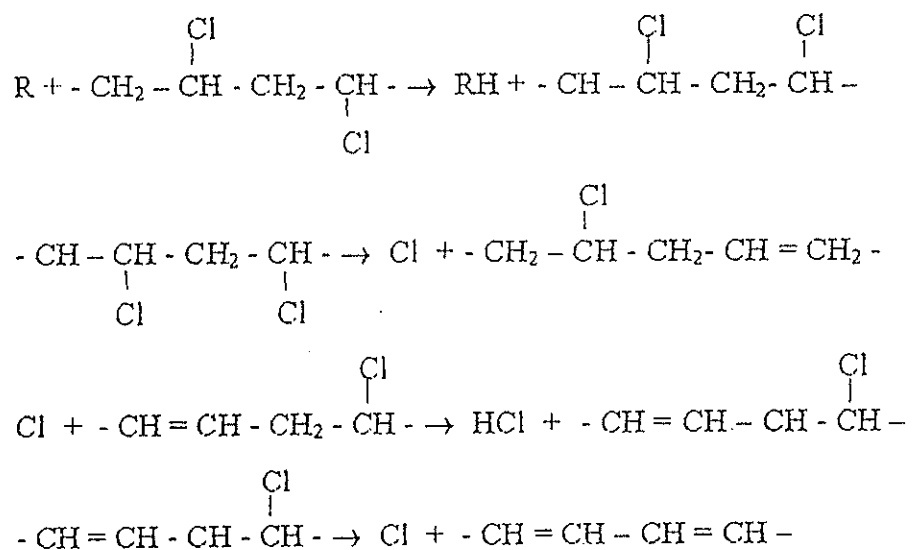
kestabilan termal rantai karbon dipengaruhi oleh derajat percabangan polimer, dimana makin banyak cabang akan makin kurang stabil dan adanya substituen dalam makromolekul. Jadi polimer bercabang kurang stabil dibandingkan dengan polimer linier, polimer isotaktik lebih stabil daripada ataktik misalnya, poli(propilen oksida).

Pada suhu 312°C polietilen lebih stabil dari pada polipropilen dan pada 295°C polipropilen lebih stabil daripada poliisobutilen. Tidak semua substituen menurunkan stabilitas termal. Adanya F akan menaikkan stabilitas termal. Contohnya, politetrafluoroetilen tak terurai sampai 400°C. Adanya O dalam rantai tulang punggung memperbesar laju degradasi termal.

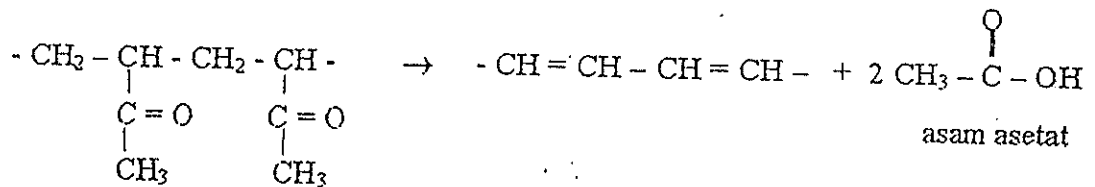
b. tanpa pemutusan ikatan utama

banyak polimer yang apabila dipanaskan pada temperatur tinggi mengalami perubahan fisik dan kimia tanpa pemutusan ikatan. Yang dapat terjadi adalah eliminasi gugus ujung. Perubahan yang dapat terjadi meliputi penurunan kelarutan dan terjadinya struktur tiga dimensi. Contoh:

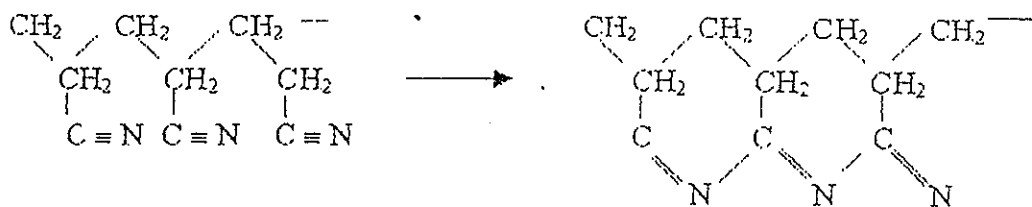
1. degradasi PVC lewat mekanisme radikal dan eliminasi Cl ujung



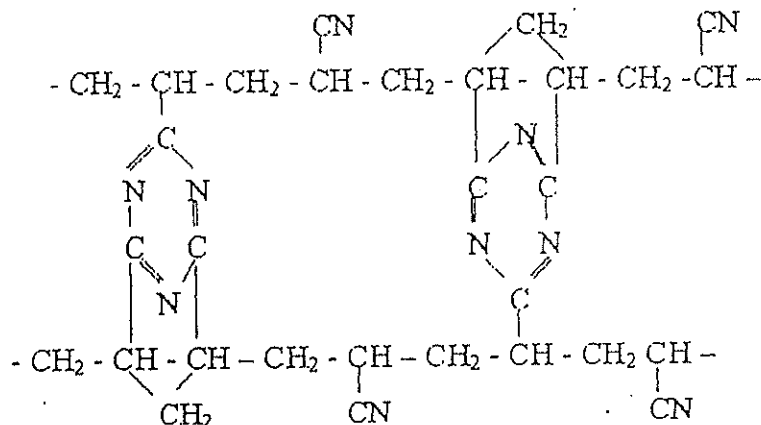
2. dekomposisi poli (vinil asetat) lewat mekanisme intramolekul dan eliminasi asam asetat.



3. pemanasan poliakrilonitril pada temperatur tinggi membentuk struktur lingkaran secara intramolekul. Pemanasan poliakrilonitril dalam udara ~ 200°C tak ada perubahan, > 200-210°C terjadi perubahan warna (kuning, merah, coklat, hitam), ~ 210°C keluar NH<sub>3</sub> dan > 210°C keluar HCN (sianida).



Gusus metil bereaksi secara intramolekul, kelarutan tak berubah. Secara inter-molekul membentuk struktur jaringan (3 dimensi).



Pengaruh mekanik

Jenis pengaruh mekanik meliputi

- penggerusan
- mastikasi (proses pencampuran dengan zat lain)
- pencampuran
- ekstrusi larutan kental
- lelehan

Pengaruh mekanik dapat menyebabkan degradasi. Cara lain adalah vibrasi ultrasonik frekuensi tinggi ( $10^9$  Hz). Prinsipnya adalah bahwa energi mekanik diubah menjadi energi kimia yang mengakibatkan bahan mengalami perubahan kimia. Hasil degradasi adalah

- a. polimer dengan BM lebih kecil
- b. polimer linier, bercabang, ikatan silang
- c. kopolimer blok atau graft
- d. kelelahan bahan (aspek negatif)

Pengaruh cahaya dan radiasi ionik

Pengaruh cahaya disebut juga pengaruh fotokimia. Derajat degradasi fotokimia bergantung pada

- panjang gelombang cahaya UV
- intensitas radiasi
- kondisi percobaan
- struktur polimer
- lamanya radiasi

Proses fotolisa adalah iradiasi polimer oleh cahaya UV pada temperatur tinggi yang menyebabkan depolimerisasi dengan pelepasan monomer. Sifat polimer akibat iradiasi ada dua kelompok yaitu,

- a. degradasi karena sinar  $\gamma$  dan sinar x pada keadaan padat atau dalam larutan padat pada setiap konsentrasi. Jenis polimernya misalnya poli (metakrilat), poli (viniliden klorida).
- b. Degradasi dari larutan encer. Bila larutan pekat atau fasa padat, radiasi ionik menyebabkan ikatan silang dalam polimer. Jenis polimernya misalnya, poliakrilat, poli (vinilalkohol), poliarilamid dan poli(vinil pirolidon).

#### Degradasi kimia

Degradasi kimia dapat disebabkan oleh zat kimia seperti air, asam, amin, alcohol dan oksigen.

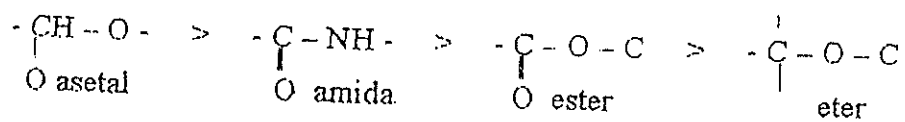
- a. akibat  $O_2$  (dari udara) dan zat pengoksidasi

Akibat degradasi dari  $O_2$  dan zat pengosida dikenal dengan nama degradasi oksidatif. Yang sangat berpengaruh adalah ozon (misalnya pada karet). Cahaya dan panas dapat memperbesar degradasi. Rantai  $-C-C-$  jenuh tahan terhadap oksidasi (seperti pada PE, PS, poli-isobutilen). Pada temperatur kamar, tahan terhadap oksidasi dan degradasi terjadi hanya karena panas. Rantai  $-C=C-$  dalam rantai utama mudah dioksidasi tetapi dalam rantai cabang membentuk struktur tiga dimensi (ikatan silang). Senyawa heterosiklik mudah dioksidasi terutama ikatan asetal. Senyawa dengan substituen Cl dan F tahan terhadap oksidasi.

b. akibat hidrolisa

Terjadi karena degradasi air dan larutan dalam air (asam, alkali, garam).

Polimer berantai hetero peka terhadap hidrolisa dengan urutan:



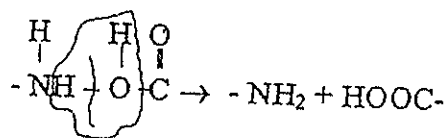
Contohnya adalah polimer selulosa (ikatan asetal), protein (ikatan amida).

Keduanya mudah terhidrolisa. Dalam hidrolisa yang berperan adalah:

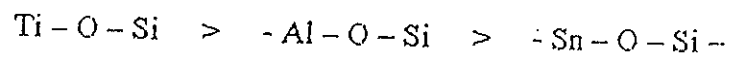
- jenis polimer
- jenis zat penghidrolisa

Selulosa dalam alkali dan tanpa O<sub>2</sub> tak terhidrolisa. Selulosa dalam asam encer mudah terhidrolisa dan sangat terhidrolisa dalam asam agresif (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HF).

Ikatan amida terhidrolisa dalam larutan asam pekat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HCOOH).

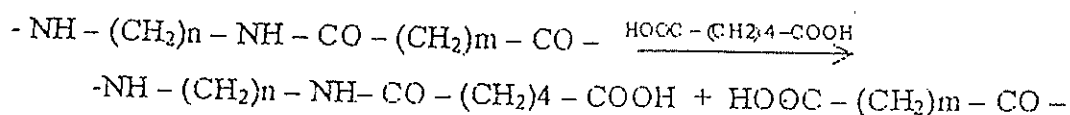


Polimer organologam dan anorganik mudah terhidrolisa. Urutan ketahanan polimer yang tahan terhadap HCl adalah sebagai berikut,



c. asidolisa dan aminolisa

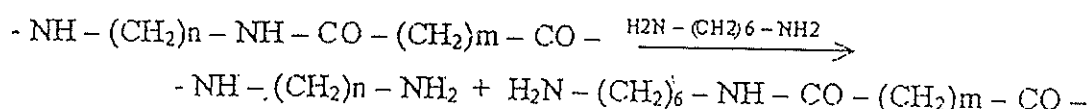
Asidolisa adalah degradasi karena asam karboksilat menghasilkan produk dengan BM kecil.



Derajat degradasi adalah banyaknya asam karboksilat yang dihasilkan.

Jumlah karboksilat dapat ditentukan dengan titrasi. Jadi derajat degradasi dapat ditentukan dengan titrasi. Sedangkan aminolisa adalah degradasi karena amin.

Contohnya adalah seperti reaksi berikut,



Dimana derajat degradasi dapat ditentukan dari banyaknya diamin yang dihasilkan pada degradasi.

## 2. Reaksi ikatan silang

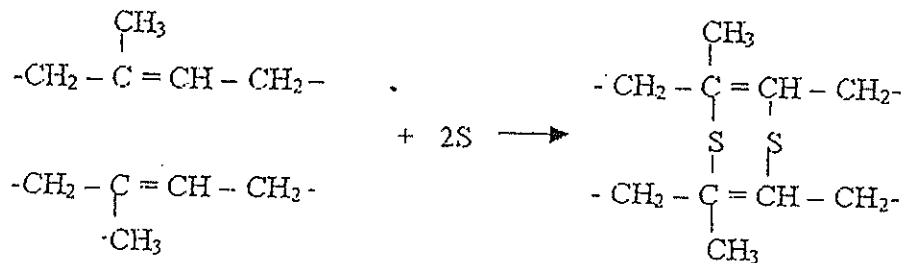
Reaksi ikatan silang adalah reaksi pembentukan ikatan silang antara makromolekul dan menghasilkan struktur kerangka tiga dimensi. Ikatan silang dapat terbentuk selama sintesa polimer (bersifat mengganggu) atau selama pemrosesan polimer linier. Produk menjadi sukar larut, sukar leleh dan sukar dipisahkan dari reaktor.

Ikatan silang yang diperlukan adalah vulkanisasi, reaksi silang oleh radiasi dan transformasi radiokimia. Pembentukan ikatan silang dapat terjadi secara langsung dan dengan bantuan zat lain. Untuk karet, zat bantu disebut zat pemvulkanisasi. Untuk plastik dan serat disebut zat pemanas-awet (curing agent) atau zat pemanggang (baking agent). Polimer yang membentuk kerangka 3 dimensi menghasilkan polimer termoset. Polimer yang tidak membentuk ikatan silang pada pemanasan disebut polimer termoplastik yang

akan meluruh pada pemanasan. Proses vulkanisasi dapat lewat pemanasan atau iradiasi secara ionik.

a. vulkanisasi karet alam

bahan untuk vulkanisasi adalah S, Se, Te, O. Sedangkan reaksinya adalah sebagai berikut,

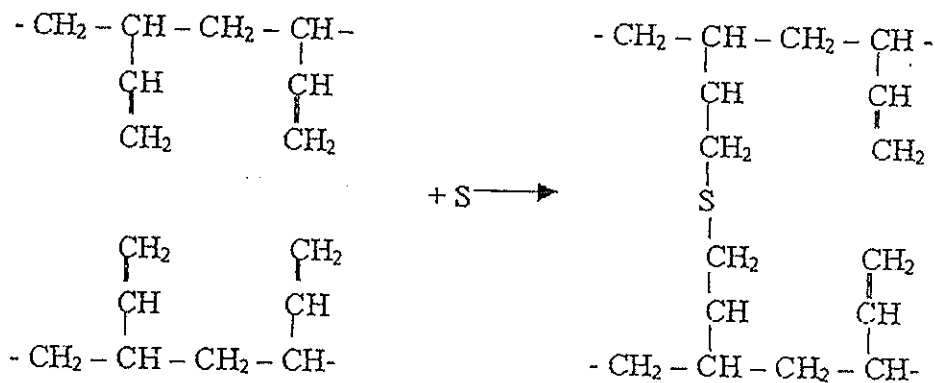


Pada karet alam, vulkanisasi dengan kadar S antara 2-3% menghasilkan karet lunak (fleksibel) dan vulkanisasi dengan kadar S sekitar 32% menghasilkan karet kaku (ebonit). Ikatan terjadi karena pembukaan ikatan rangkap.

b. vulkanisasi karet sintetik

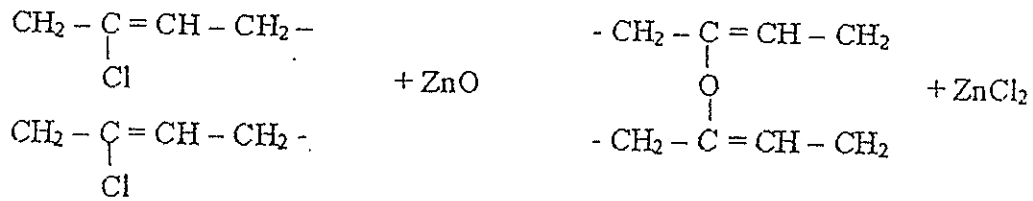
Sulfur (S) bereaksi pada titik pembukaan ikatan rangkap dari sisi gugus vinil.

Reaksinya adalah sebagai berikut,



c. reaksi vulkanisasi tanpa pembukaan ikatan rangkap (reaksi substitusi).

Reaksinya adalah,

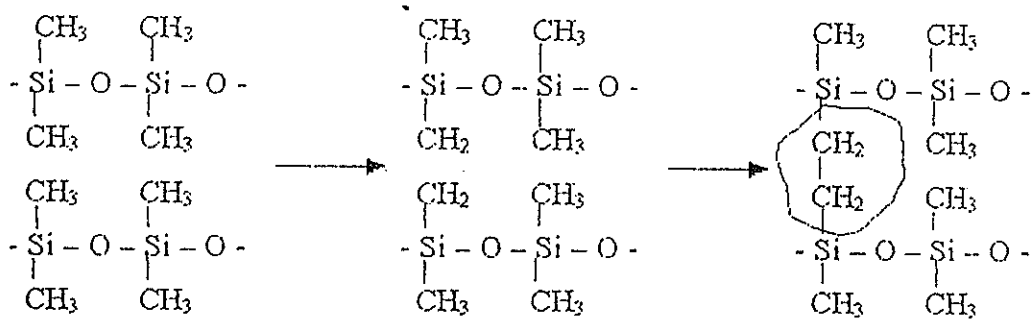


d. vulkanisasi karet silikon

Jenis vulkanisasi ini adalah vulkanisasi pada ikatan jenuh. Ada tiga cara yang dikenal yaitu

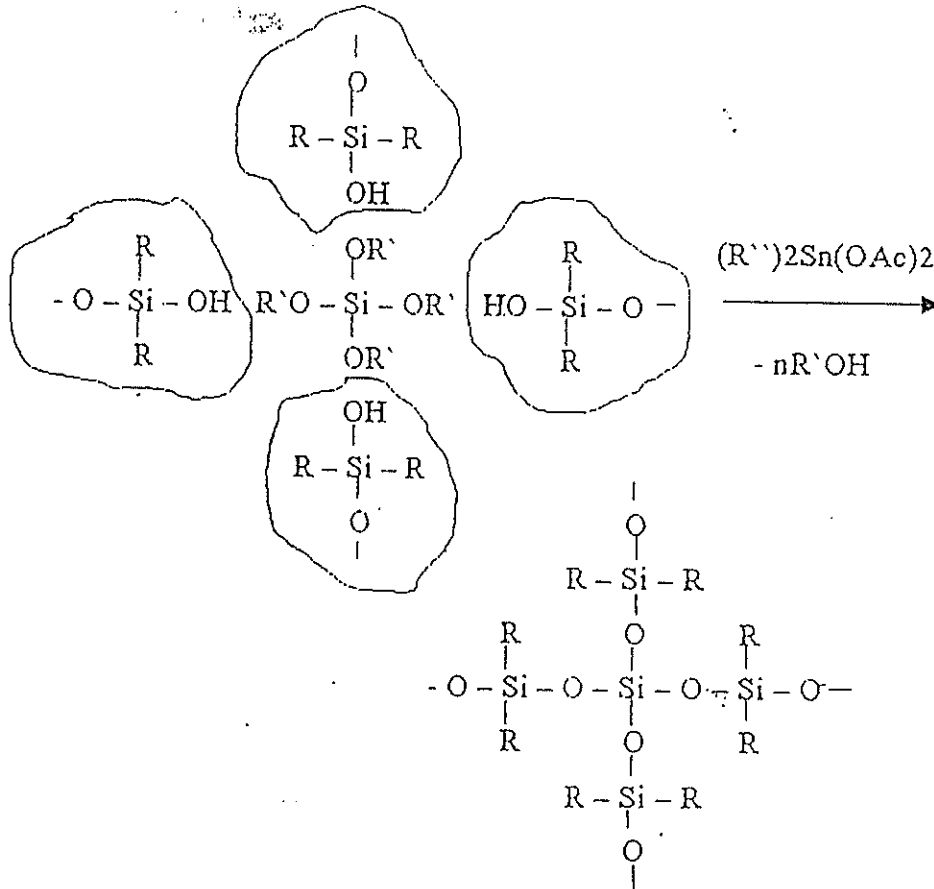
- lewat benzoil peroksida menghasilkan radikal bebas
- lewat ikatan silang radiasi
- lewat mekanisme temperatur dingin dengan tetraoksilan

Vulkanisasi karet silikon dengan menggunakan benzoil peroksida, dengan lewat mekanisme radikal bebas adalah sebagai berikut:



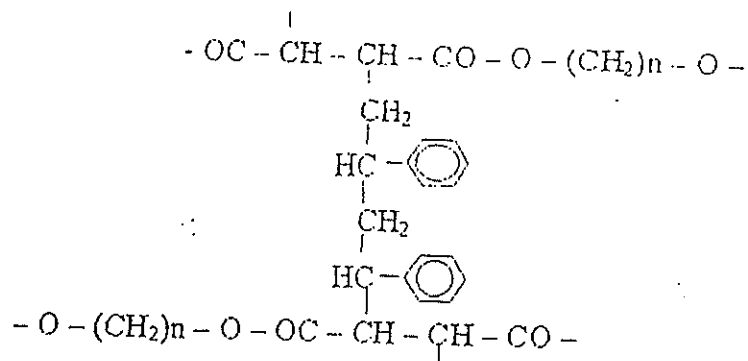
e. vulkanisasi pada keadaan dingin

vulkanisasi dari karet silikon dengan adanya tetraoksisilan dan senyawa organotin,  $R_2Sn(OAc)_2$ , dengan R adalah etil atau butil, Ac adalah asetil, kapril atau stearil.



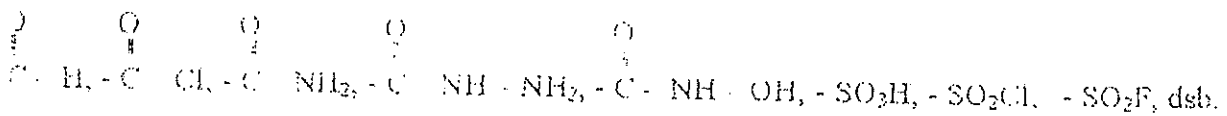
f. proses "curing"

pada proses ini, ikatan rangkap berubah menjadi ikatan silang. Plastik dipanaskan samapi cair kemudian didinginkan, maka terjadi bahan padat rapuh. Bahan digerus menjadi bubuk kemudian dimasukkan cetakan, dipanaskan maka akan terjadi ikatan silang dimana bahan menjadi keras dan sukar larut. Contohnya adalah fenol formaldehida dengan zat "curing" yaitu heksametilen tetramin. Monomer dipolimerisasi dengan adanya polyester tak jenuh dengan BM rendah.

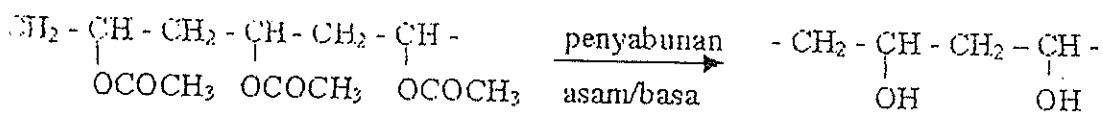


### 3. Reaksi gugus fungsi

Banyak polimer yang tidak dapat dipolimerisasi secara langsung karena ada monomer yang tidak mau dipolimerisasi. Untuk membantu reaksi perlu ada polimer lain yang mengandung gugus aktif. Jadi reaksinya adalah reaksi transformasi polimer. Contohnya esterifikasi selulosa, dimana gugus  $-OH$  dari selulosa diganti menjadi  $-OCOCH_3$  dan gugus fungsi yang dapat mengalami transformasi seperti,



Contoh reaksi adalah penyabunan poli (vinil asetat).



### 4. Susun ulang intramolekul

Contohnya adalah dehidroklorinasi PVC menjadi polivinilen, poliakrilonitril tersusun ulang dalam molekul.

### **5. Stabilisasi polimer**

Kualitas polimer dapat dapat turun karena:

- a. terjadi oksidasi
- b. terjadi transformasi mekanokimia

Ada dua cara untuk mencegah pengurangan polimer:

- a. monomer harus sangat murni
- b. penambahan stabilisator berupa akseptor radikal bebas

Daerah temperatur untuk pemrosesan polimer yaitu antara titik leleh dan titik penguraian termal sebaiknya seluas mungkin. Cara memperlebar daerah temperatur adalah dengan menaikkan temperatur dekomposisi polimer lewat penambahan stabilisator. Peranan stabilisator adalah menekan reaksi rantai yang tak diinginkan yaitu penguraian termal dan termooksidasi. Pada pemrosesan polimer tidak digunakan bahan dalam bentuk murni. Zat-zat yang ditambahkan meliputi

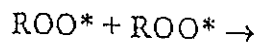
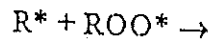
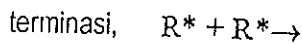
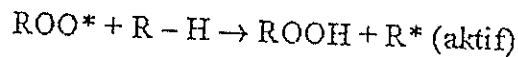
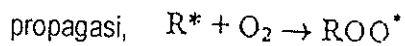
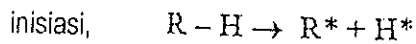
- plasticizer (pemplastis)
- filler (pengisi)
- stabilizer (penstabil)
- zat lain yang berfungsi sebagai akselerator, aktifator, zat warna atau pigmen, antistatik, dan zat khusus lainnya

1. penstabil (stabilizer)

Peran zat penstabil adalah mengurangi atau mencegah proses degradasi polimer. Jenis penstabil dan mekanisme penstabil dibedakan atas ketahanan terhadap oksidasi, panas, sinar UV dan mikroba.

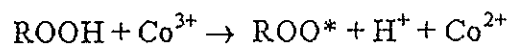
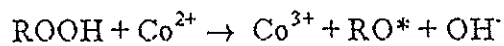
a. oksidasi

oksidasi dipercepat oleh adanya cahaya, panas dan logam. Reaksi polimer dengan  $O_2$  adalah,

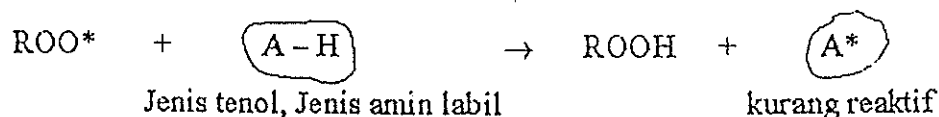


} Produk inert

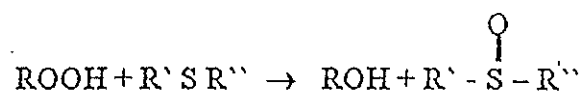
laju oksidasi dipengaruhi oleh mudahnya  $H^+$  dilepaskan dari hidrokarbon, dipercepat dengan adanya logam sebagai katalis, dengan pembentukan peroksida.



Hidroperoksida (ROOH) yang terbentuk dapat pecah dan menghasilkan pemutusan rantai dan ikatan silang. Hal ini dapat dicegah dengan penambahan zat stabilisator atau antioksidan dengan mekanisme,

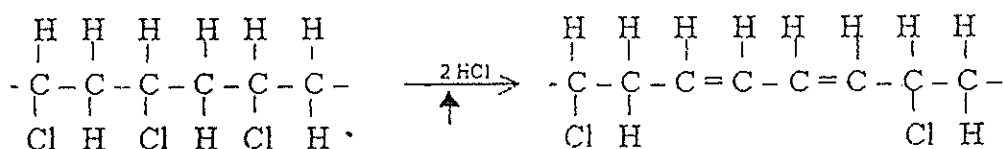


antioksidan lain adalah jenis fosfat dan sulfida,



b. panas

perlakuan panas biasanya diterapkan terhadap pemrosesan plastik yang terdegradasi oleh panas. Contohnya adalah pemanasan PVC.



Antioksidan untuk pencegah pemutusan rantai disebut heat stabilizer (penstabil panas). Penstabil panas untuk PVC meliputi garam anorganik dan senyawa organologam (ditambah HCl menghasilkan garam yang sukar larut), serta senyawa organik murni (ditambah HCl menyebabkan reaksi adisi). Disamping penstabil panas, diperlukan juga antioksidan karena ada O<sub>2</sub> dalam udara. Secara ideal, penstabil panas harus bersifat:

- dapat menarik HCl yang dikeluarkan polimer
- mencegah degradasi karena adanya oksidasi
- bereaksi dengan system poliena yang terbentuk, sehingga produk tak mengalami dehidrohalogenasi lebih lanjut dan meyerap sinar UV.

c. sinar ultra violet (UV)

panjang gelombang sinar UV adalah antara 3.000 – 4.000 Å. Sinar UV dapat menyebabkan degradasi polimer.

Tabel panjang gelombang degradasi beberapa polimer

Polimer	Panjang gelombang (Å)
Poliester	3250
Polistiren	3185
Polietilen	3000
Polipropilen	3700
PVC	3100

Sinar UV mampu memecah ikatan kimia. Sifat aditif yang dapat mencegah degradasi dengan mekanisme pemecahan ikatan ini adalah

1. mempunyai karakteristik absorpsi yang tinggi pada  $\lambda$  yang merusak bahan yang dapat membuang energi dengan aman
2. tidak merubah warna sistem atau tidak mempunyai  $\lambda$  di daerah sinar tampak
3. dapat digunakan dalam system pada berbagai konsentrasi
4. harus stabil terhadap UV
5. harus tahan terhadap kondisi proses
6. tidak toksik dan
7. tidak dapat diekstraksi pada kondisi normal

jenis zat pencegah degradasi oleh UV yang memenuhi syarat meliputi:

- hidroksifenil benzotriazol teralkilasi
- 2 atau 2,2'- hidroksi benzofenon ( $\lambda$  panjang)

- salisilat, turunan akrilonitril, turunan resolsinol ( $\lambda$  rendah)

- karbon hitam

bahan anti UV lainnya adalah fenol terklorinasi, Cu-8-hidroksikuinolat, senyawa organo-Hg, 2-dikarboksimida, bis (tributil-seng) oksida.

d. serangan mikroba

mikroorganisme (fungi, bakteri) membutuhkan kondisi khusus untuk pertumbuhannya yaitu

- adanya uap air

- kondisi temperatur yang sesuai

- ada C-organik dan N atau C dari bahan plastik.

Plastik dalam keadaan murni tahan terhadap serangan bakteri. Yang tak tahan adalah selulosantrat, kasein, polivinil asetat, resin alkali. PVC murni tahan terhadap serangan bakteri. PVC + stabilizer dapat diserang (tergantung jenis plasticizernya). Pemplastis jenis fosfat, ftalat tahan terhadap degradasi mikroba. Ester rantai panjang/ poliester dapat diserang. Bakteri dapat menyerang kain pada PVC + kain yang dikanji (calendering) dan menghasilkan lapisan PVC.

Disamping penstabil yang telah disebutkan, ada penstabil lain yaitu

- antiozon

dimana bahan bereaksi dengan ozon atau zoznida membentuk produk tak berbahaya atau membentuk lapisan permukaan yang inert/ cairan yang tahan ozon.

- antirad (anti radiasi)

yaitu bahan yang bekerja pada energi radiasi yang tinggi (analog penyerap UV)

- bahan penyempit (chelating agent)

dimana ketidakmurnian dalam polimer (ion logam) dapat bereaksi pada tahap inisiasi. Ion logam dapat diikat dengan bahan penyempit.

## 2. pemlastis (plastisizer)

perannya adalah:

- a. menurunkan temperatur proses sampai dibawah temperatur degradasi polimer
- b. memudahkan aplikasi dan prosesing
- c. memodifikasi sifat-sifat polimer

plastisasi ada dua cara yaitu

- internal

dengan mengubah sifat kimia dan derajat polimerisasinya

- eksternal

dengan penambahan bahan tanpa ikatan kimia

syarat-syarat untuk pemlastis adalah:

a. harus efektif

yaitu memberikan pelunakan, menurunkan temperatur proses, memperbaiki fleksibilitas polimer

b. harus mempunyai sifat permanen

yaitu tidak bermigrasi, tahan terhadap ekstraksi

c. harus stabil dan inert

yaitu tidak terdegradasi oleh cahaya dan panas, tidak mengakibatkan korosi atau merubah warna polimer, tidak berbau, tidak berwarna, tidak ada rasanya.

d. memberikan sifat khusus yang diperlukan

yaitu fleksibel pada temperatur rendah, tahan temperatur tinggi, mempunyai modulus dan kekerasan yang rendah, kuat tekannya baik, sifat alirnya baik.

e. tidak terlalu mahal

teori plastisasi didasarkan pada penggolongan polimer yang terdiri atas tiga bagian yaitu

- linier

contohnya: PE, PP

- bercabang dan sedikit berikatan silang

contohnya: karet

- sangat berikatan silang

contohnya: fenol formaldehid

a. polimer linier, bercabang atau sedikit ikatan silang

Pemlastis berperan mengurangi ikatan antar molekul dan menurunkan gaya van der Waals antara rantai-rantainya. Dalam polimer polar, pemlastis mengurangi ikatan hidrogen. Dalam polimer non-polar hanya mengurangi keterkaitan mekanik (mechanical entanglement) dari rantai polimer.

Efisiensi bahan pemlastis yaitu perbandingan jumlah pemlastis yang dibutuhkan untuk mendapatkan sifat plastik yang sama dengan penambahan 100 bagian DEP (di-2-etil heksifalal) pada 100 bagian polimer. Contohnya adalah PVC + DOP mempunyai efisiensi relatif 100, PVC + di-n-butyl ftalat dengan efisiensi relatif 81. penggunaan pemlastis diharapkan dapat menurunkan temperatur proses, membantu proses dan memodifikasi sifat polimer.

b. polimer tiga dimensi atau ikatan silang banyak

pemlastis berperan supaya lebih mudah pemrosesannya dan tidak mengubah sifat plastiknya. Molekul pemlastis lebih kecil adri pada molekul polimer. Polimer menjadi lebih fleksibel.

3. pengisi (filler)

secara umum, manfaat pengissi adalah

- untuk memperbaiki sifat plastik
- memberikan karakteristik khusus
- mengurangi harga komponen

pada plastik yang getas (brittle), manfaatnya adalah

- untuk menambah kekuatan tekan (impact strenght)
- memperbaiki sifat listrik
- menambah kekerasan
- mengurangi rapat massa

pada plastik fleksibel, manfaatnya adalah

- untuk mengurangi biaya produksi
- memberi sifat khusus (tahan terhadap abrasi, panas, sinar, zat kimia)

Klasifikasi pengisi (filler)

- material organik

terdiri atas serat ( cotton seed hulls, wood flour, cotton flock, cotton linters, wood sellulose) dan bukan serat ( karbon hitam, grafit, walnut shell flour, coconut shell fluor. Cork dust)

- material anorganik

terdiri atas serat (asbestos, serat gelas) dan bukan serat (silica, talc, Ca-silikat, mika, lempung, kieselguhr,  $Sb_2O_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $CaCO_3$ )

Syarat-syarat pengisi adalah:

- a. memberikan perbaikan maksimum pada sifat plastik
- b. hanya sedikit menyerap air
- c. rapat massa sesuai dengan penggunaan
- d. pembasahan baik
- e. tidak mengandung senyawa yang tidak diinginkan
- f. murah dan mudah didapat
- g. tidak mudah terbakar
- h. tidak berbau
- i. tidak mempengaruhi warna
- j. tahan terhadap zat kimia dan panas
- k. mempunyai sifat dispersi yang baik
- l. mempunyai kelarutan dalam air/pelarut yang kecil

## **BAB VII**

### **LARUTAN POLIMER**

#### **PENGERTIAN LARUTAN**

Larutan adalah sistem dua komponen atau lebih yang membentuk sistem 1 fasa (homogen) dan stabil secara termodinamika (dapat dilihat dari  $\Delta G$ nya). Sedangkan dispersi adalah sistem dua komponen atau lebih yang membentuk sistem heterogen (2 fasa atau lebih) dan tidak stabil secara termodinamika, karena setiap saat dapat terpisah menjadi masing-masing fasa.

Sistem dispersi dapat dibagi atas

- a. suspensi

yaitu sistem dengan keadaan zat terdispersi kasar/besar-besar

- b. koloid

yaitu sistem dengan keadaan zat terdispersi lebih halus.

Pada larutan nyata bila dianggap sebagai dispersi, maka yang terdispersi adalah molekul.

Sifatnya:

- a. larutan homogen

- b. stabil secara termodinamik

- c. konsentrasi tetap

- d. pembentukan spontan

- e. ada afinitas antara komponen terdispersi dengan pelarut

- f. ukuran stabilitas secara termodinamik  $\Delta G$  larutan  $<$   $\Delta G$  campuran atau  $\Delta G$  larutan sekitar nol atau negatif.

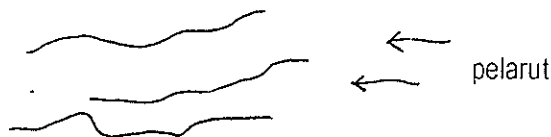
## PROSES PELARUTAN

Dua proses yang penting dalam pelarutan yaitu

- a. pengembangan (swelling)
- b. pelarutan (solvation)

proses pelarutan ada dua tahap yaitu

- a. dispersi pelarut ke dalam polimer padat sampai mengembang membentuk suatu gel (swelling)



- b. gel yang mengembang akan larut membentuk larutan nyata.

Pengembangan ada dua yaitu

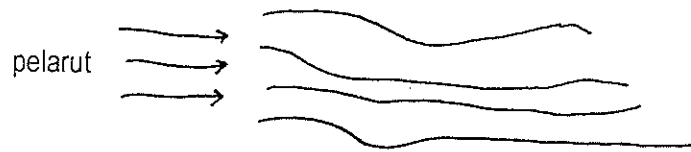
- a. pengembangan secara tak terbatas
  - b. pengembangan secara terbatas
- a. pengembangan secara tak terbatas

pada pengembangan secara tak terbatas, secara spontan dapat berubah menjadi pelarutan. Jadi analog dengan pelarutan sempurna. Contohnya: alkohol dan air. Air masuk ke dalam alkohol dan alkohol masuk ke dalam air sehingga penetrasi berlangsung dengan laji yang sama dan cairan menjadi saling campur. Pada pelarutan polimer, maka polimer mempunyai BM besar, sedangkan pelarut Bmnya kecil. Bila ingin mendapatkan kelarutan yang baik, maka BM polimer tersebut jangan terlalu besar.

Dalam soal pengembangan polimer dikenal dua macam pengembangan yaitu:

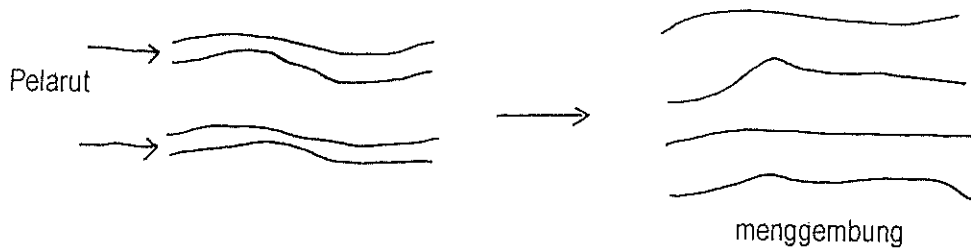
- a. antar struktur atau antar berkas

yaitu cairan masuk diantara struktur atau berkas



- b. intra struktur atau intra berkas

yaitu cairan masuk ke dalam masing-masing struktur atau berkas. Hal ini bisa terjadi dengan pelarut yang sangat baik.



- b. pengembangan secara terbatas

pada pengembangan secara terbatas, polimer hanya saling larut sebagian (pelarutan/pencampuran sebagian). Dalam pengembangan terbatas harus dibedakan antara polimer linier dan polimer bercabang.

- polimer linier

Polimer linier lebih sukar larut



Ikatan antara rantai-rantai lebih kuat sehingga cairan lebih sukar masuk

- polimer cabang

polimer bercabang lebih mudah larut



karena bercabang, rantai satu dengan rantai lain berjauhan (ikatan antara rantai kurang kuat) jadi lebih mudah dimasuki cairan.



Polimer dengan ikatan silang banyak, sukar dilarutkan, pelarut kadang-kadang dapat mengembungkan, kadang-kadang tidak.

Polimer termoset ikatan silangnya banyak, jadi sukar dilarutkan. Pemanasan membantu pelarutan. Misalnya polietilen bisa larut bila pelarutnya dipanaskan sampai  $100^{\circ}\text{C}$  atau mendekati titik lelehnya. Kenaikan temperatur membantu proses pelarutan. Umumnya polimer akan melarut bila larutan ada dekat titik lelehnya. Contohnya PE (titik leleh  $135^{\circ}\text{C}$ ), terjadi pelarutan dalam pelarut yang sesuai pada  $100^{\circ}\text{C}$ .

## TEKSTUR DAN KELARUTAN POLIMER

Faktor-faktor yang mempengaruhi tekstur dan kelarutan polimer adalah:

- a. perbedaan ukuran antara polimer dan pelarut (perbedaan BM)
- b. pengaruh tekstur dan struktur ruang polimer,

misalnya ikatan silang dan kristinitas tinggi. Polimer dengan ikatan silang akan mengembang tapi tidak larut, polimer dengan kristalinitas tinggi, tidak menggelembung dan tidak dapat larut. Jenis polimer ini melarut dekat titik lelehnya.

c. temperatur

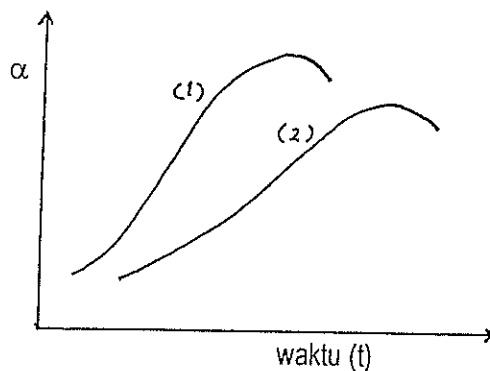
ada dua kemungkinan penyebab kenapa polimer tidak dapat larut, yaitu ikatan silang banyak dan kristalinitas tinggi. Agar polimer dapat larut maka  $\Delta G$  antaraksi polimer-pelarut harus kecil (nol atau negatif).

### KINETIKA PENGEMBUNGAN

Penggembungan (swelling) berlangsung dalam dua tahap:

- molekul pelarut masuk ke dalam pori-pori polimer, polimer menggelembung dan ikatan antara rantai-rantai menjadi lemah sehingga dihasilkan sistem pelarut dalam polimer
- dengan makin banyaknya molekul pelarut maka ikatan antara rantai-rantai akan putus sehingga dihasilkan sistem polimer dalam pelarut.

Setelah penggembungan, baru berlangsung pelarutan (sistem homogen).



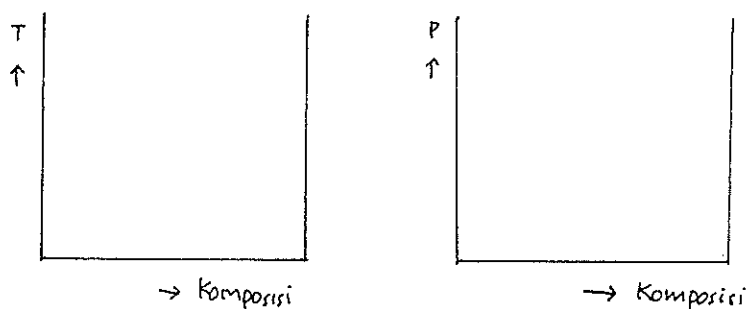
Kinetika pengembangan dapat digambarkan antara derajat pengembangan  $\alpha$ , dengan waktu  $t$ ,  $\alpha = f(t)$

Pengembangan berlangsung sampai nilai maksimum tertentu,  $\alpha_{maks(1)} > \alpha_{maks(2)}$ . Bila kurva menjadi negatif berarti ada ketidakmurnian yang turut larut dalam pelarut. Kelrutan dapat digambarkan dengan hokum fasa. Hukum fasa untuk molekul biasa adalah,

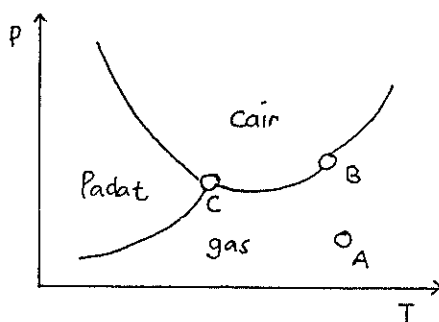
$$v = C - P + 2$$

dimana  $v$ ,  $C$ ,  $P$  masing-masing adalah derajat kebebasan, jumlah komponen dan jumlah fasa. Sedangkan angka 2 menyatakan variabel tekana dan temperatur. Fungsi diagram fasa adalah menyatakan keadaan fasa dari zat.

Diagram fasa dapat digambarkan seperti pada gambar berikut



Gambar: diagram fasa untuk sistem dua komponen (air +benzena, dsb)



Gambar: diagram fasa untuk sistem satu komponen (air, dsb)

Pada sistem satu komponen (H<sub>2</sub>O), derajat kebebasan pada titik A, B dan C (triple) masing-masing adalah

$$v = 1 - 1 + 2 = 2$$

$$v = 1 - 2 + 2 = 1$$

$$v = 1 - 3 + 2 = 0$$

Bila sistem ditinjau pada P tetap atau T tetap maka

$$v = C - P + 1$$

dan T tetap

$$v = C - P$$

Misal sistem dua komponen maka

$$v = 2 - P$$

Dengan sistem satu fasa maka

$$v = 2 - 1 = 1$$

Pada sistem polimer, misalnya campuran polimer dan pelarut (sistem biner, 2 komponen), digambarkan dalam diagram temperatur-komposisi fraksi mol (T-N<sub>2</sub>), dimana fraksi mol polimer N<sub>2</sub> adalah

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{g_2/M_2}{g_2/M_2 + g_1/M_1}$$

Simbol 1, 2, d, N<sub>2</sub>, M masing-masing adalah pelarut, polimer, berat, fraksi mol zat terlarut, berat molekul (polimer). Komposisi dapat juga dinyatakan dengan fraksi volum dan fraksi berat.

$$w = \frac{g_1}{g_1 + g_2}$$

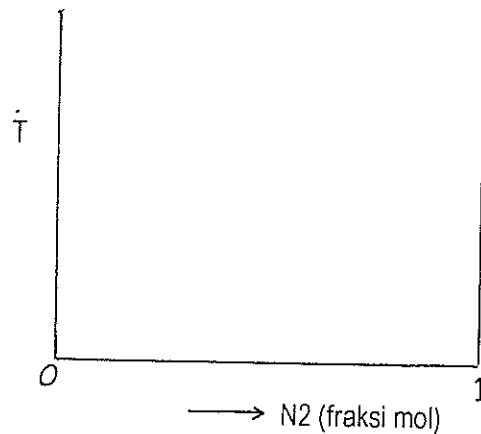
w<sub>1</sub> = fraksi berat

$$\phi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

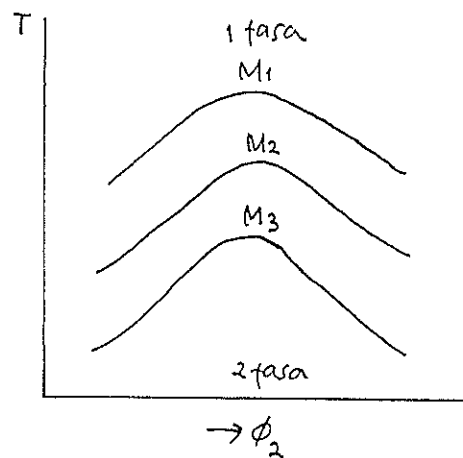
$$\phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

$\phi$  = fraksi volum

$$\phi_1 + \phi_2 = 1$$



Dari gambar diatas terlihat bahwa semakin besar berat molekul polimernya atau  $M_1 > M_2 > M_3$ , maka semakin tinggi puncak maksimumnya. Titik maksimum disebut titik kritis. Titik kritis ada dua LCST (lower critical solution temperature) dan UCST (upper critical solution temperature).



Pada sistem dengan UCST

fasa heterogen terdiri atas dua macam fasa yaitu:

- a. polimer dalam pelarut
- b. pelarut dalam polimer

contohnya sistem poliisobutilen dalam benzena dan selulosa asetat dalam  $\text{CHCl}_3$ . dalam sistem ini kelarutan akan bertambah dengan kenaikan temperatur.

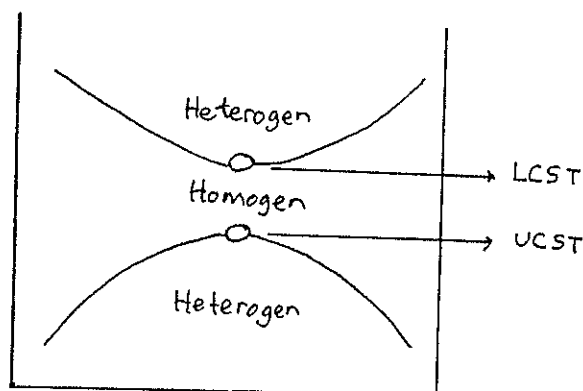
Pada sistem dengan LCST

Pemanasan tidak memperbesar kelarutan.

Contohnya adalah sistem polihidroksipropilen-diol dalam air dan polihidroksipropilen gliko dalam air. Pada sistem ini bila temperatur turun maka kelarutan bertambah.

LCST ada dua jenis yaitu,

- a. LCST dibawa titikdidih dari pelarut, dimana terjadi ikatan hidrogen antara komponen-komponenya sehingga sukar larut. Untuk jenis ini, makin besar massa molekul makin rendah LCST.
- b. LCST untuk komponen yang hampir sama strukturnya. Contohnya adalah sistem polipropilen (PP) dalam n-alkana dan polivinilalkohol (PVA) dalam air. Jenis ini lebih mudah larut. Ada sistem yang mempunyai UCST dan LCST.



Pada larutan polimer, perubahan non kimia (fisik) yang terjadi adalah

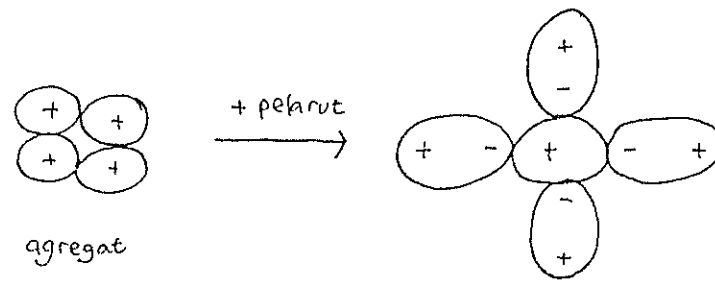
- agregasi
- asosiasi
- solvasi

agregasi atau solvasi merupakan peristiwa dimana beberapa molekul bergabung membentuk partikel lebih besar. Pada asosiasi antaraksi antara molekul sejenis. Pada agregasi dan solvasi antaraksi dapat antar ion. Gaya yang bekerja adalah gaya van der Waals, ikatan hidrogen pada asosiasi. Antaraksi pada agregasi dan solvasi dapat berupa ikatan ion.

Umur agregat tergantung pada waktu relaksasi,  $\tau$ , yaitu waktu yang diperlukan untuk mencapai setimbang dalam pembentukan agregat. Bila temperatur naik maka  $\tau$  turun sehingga agregat mengecil. Faktor yang berperan pada pembentukan agregat adalah

- energi antaraksi
- bentuk dan ukuran molekul
- gerak termal

Bila gaya antaraksi antara molekul sejenis lebih besar dari yang tidak sejenis maka terjadi asosiasi. Bila temperatur naik, maka asosiasi mudah pecah dan berarti mudah larut. Bila gaya antaraksi antara molekul sejenis lebih kecil dari yang tidak sejenis maka terjadi solvasi. Bila temperatur naik maka partikel mudah pecah dan berarti kelarutan berkurang. Adanya solvasi yaitu gaya antaraksi antara zat terlarut dan pelarut yang besar akan mempermudah kelarutan.

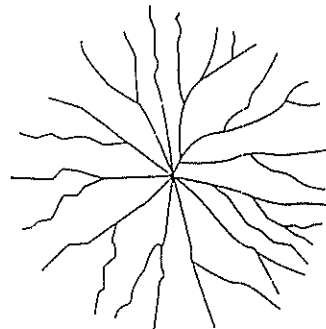


Bahan yang mudah larut kadang-kadang sukar dikeringkan. Cara pengeringannya adalah lewat penguapan dan pendesakan atau penggeseran pelarut. Contohnya adalah zat dengan pelarut air dan metanol. Metanol mengusir air, metanol lebih mudah diuapkan (metode inklusi). Pada asosiasi, dalam larutan encer molekul terpisah (terbentuk partikel tunggal). Bila larutan pekat maka terjadi asosiasi (ada antaraksi antara polimer). Asosiat/agregat dalam keadaan padat membentuk,

- a. struktur sterulit
- b. struktur lamellae

yaitu bentuk-bentuk keteraturan dari kristal yang dapat diamati dengan mikroskop.

Ketahanan bahan terhadap pelarut tergantung dari bahan dan aditifnya. Contohnya adalah karet alam alan mengembang dalam benzena. Bila dilakukan perlakuan karet alam atau karet sisntetik dengan penambahan aditif (C, S, Zn, O) maka terjadi proses atau reaksi diepoksidasi sehingga diperoleh bahan yang tidak mengembang pada pelarutan.



Sterulit

## TERMODINAMIKA LARUTAN POLIMER

Untuk campuran biasa berlaku hukum,

$$\Delta G_A = kT \ln \frac{P_A}{P_A^0}$$

dimana  $\Delta G_A$  adalah perubahan energi bebas pengenceran akibat perpindahan molekul dari keadaan murni dengan tekanan uap  $P_A^0$  ke keadaan campuran/larutan dengan tekanan uap  $P_A$ .  $k$  adalah tetapan Boltzmann dan  $t$  adalah temperatur absolut. Untuk larutan ideal berlaku,

$$P_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} P_A^0 = n_A P_A^0$$

$$\Delta G_A = kT \ln n_A$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{campuran}} &= N_A \Delta G_A + N_B \Delta G_B \\ &= N_A kT \ln n_A + N_B kT \ln n_B \\ &= kT \{N_A \ln n_A + N_B \ln n_B\} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta H_{\text{campuran}} = 0 (\text{larutan ideal})$$

$$\Delta S = -k(N_A \ln n_A + N_B \ln n_B)$$

dari rumusan  $\Delta S$  diatas maka harganya selalu positif. Larutan polimer adalah tak ideal sehingga menyimpang dari hukum Roult. Kemungkinan penyimpangan,

- $\Delta H = 0$  dan  $\Delta S$  tidak sesuai (dapat negatif)
- $\Delta H \neq 0$  (menyimpang),  $\Delta S$  ideal positif
- $\Delta H \neq 0$  (menyimpang),  $\Delta S$  menyimpang.

Symbol-simbol entalpi, energi bebas dan entropy keadaan ideal adalah  $H^i$ ,  $G^i$ ,  $S^i$ , keadaan tidak ideal adalah  $H^m$ ,  $G^m$ ,  $S^m$  dan penyimpangannya adalah  $H^\epsilon$ ,  $G^\epsilon$ ,  $S^\epsilon$ , maka dapat ditulis,

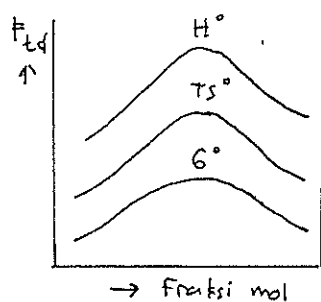
$$H^\epsilon = H^m - H^i$$

$$G^\epsilon = G^m - G^i$$

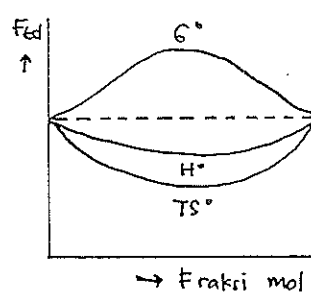
$$S^\epsilon = S^m - S^i$$

Dimana  $\epsilon$  menyatakan penyimpangan fungsi termodinamika dari keadaan ideal.

Penyimpangan fungsi termodinamika ( $F_{td}$ ) dapat digambarkan dalam diagram fasa sebagai berikut,



(a) penyimpangan positif



(b) penyimpangan negatif

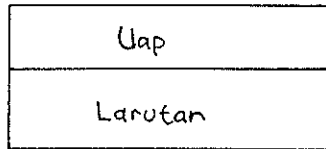
Bila  $H^\epsilon$  positif maka pelarutan endoterm dan bila  $H^\epsilon$  negatif maka pelarutan eksoterm. Cara lain untuk menyatakan penyimpangan adalah cara lewis yaitu dengan rumusan,

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i$$

Dimana  $\Delta\mu_i$  adalah perubahan potensial dan  $a_i$  adalah kimia keaktifan yang didefinisikan dengan,

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$$

Dimana  $P_i^0$  adalah tekanan uap zat I murni dan  $P_i$  adalah tekanan uap larutan (mengandung molekul zat terlarut dan pelarut).

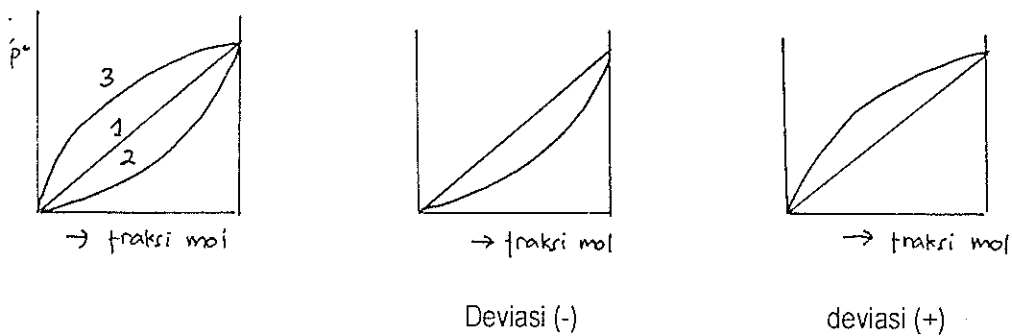


Polimer sukar menguap maka  $P_1 \approx 0$  (dalam fasa uap hanya ada molekul-molekul pelarut).

Tekanan total didefinisikan sebagai,

$$P_{total} = p_1 + p_2$$

Dimana  $P_1$  adalah pelarut dan  $P_2$  adalah zat terlarut.



Kurva 1, kurva 2, kurva 3 masing-masing adalah larutan ideal, deviasi positif, deviasi negatif dengan

$$\frac{P_1}{P_1^0} = N_1$$

$$\frac{P_1}{P_1^0} < N_1$$

$$\frac{P_1}{P_1^0} > N_1$$

Contoh deviasi positif polistiren dalam aseton. Jadi deviasi tergantung pelarut.

Pentimpangan dapat pula ditunjukkan dari sifat koligatif yaitu penurunan tekanan uap,

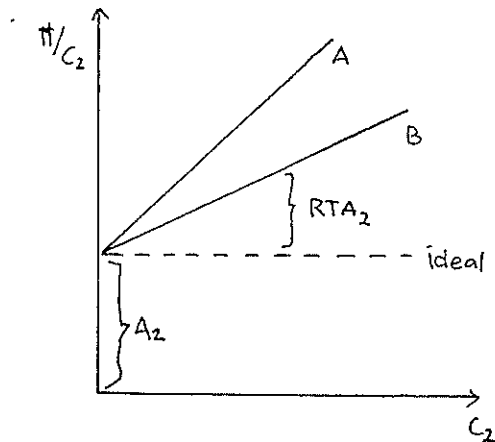
tekanan osmosa, penurunan titik beku dan kenaikan titik didih. Tekanan osmosa dapat dirumuskan dengan persamaan Van't Hoff sebagai berikut,

$$\pi = RT \frac{n_2}{v} = C_2 RT$$

untuk larutan ideal dan persamaan virial sebagai berikut

$$\frac{\pi}{CRT} = A_1 + A_2 C_2 + A_3 C_2^2 + \dots$$

dimana suku kedua dan seterusnya adalah penyimpangan dari keadaan ideal. Persamaan diatas dapat digambarkan sebagai berikut.



Dimana kurva A dan kurva B adalah untuk larutan polimer. Parameter  $A_2$  dapat dicari dari lereng kurva dan bergantung pada jenis polimer. Penurunan tekanan uap dan tekanan osmosa dapat dipakai sebagai kriteria untuk pelarutan polimer. Agar polimer dapat larut, maka  $\Delta G$  harus negatif atau  $\Delta G \approx \Delta \mu$ , dimana  $\Delta G$  adalah ukuran afinitas polimer terhadap pelarut. Kalor pelarutan adalah kalor pencampuran 2 komponen. Bila  $\Delta H < 0$  maka disebut eksoterm,  $\Delta H = 0$  disebut aternal (tanpa kalor) dan  $\Delta H > 0$  disebut endoterm. Kalor pelarutan ada dua macam yaitu,

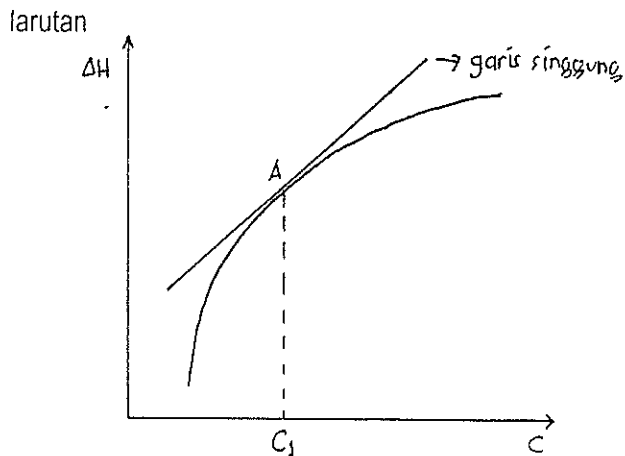
- a. kalor pelarutan integral

adalah kalor yang dilepaskan/diserap bila sejumlah zat dilarutkan pada komponen lain. Satuannya adalah kal/g larutan, kal/mol larutan, Kj/mol larutan (SI)

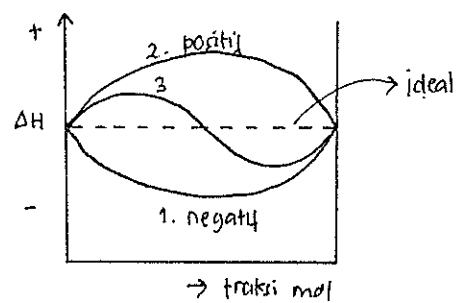
$$Q = \Delta H$$

- b. kalor pelarutan diferensial

adalah kalor yang dilepaskan/diserap bila sejumlah zat ditambahkan pada larutan dengan konsentrasi tertentu (1 mol). Zat tersebut sama dengan zat terlarut dalam



Pada gambar diatas, titik A adalah kalor pelarutan diferensial pada C1.



Pada gambar diatas, kurva 1 adalah eksoterm, kurva 2 adalah endoterm dan kurva 3 adalah disertai adsorpsi kalor disuatu tempat dan ditempat lain terjadi pelepasan kalor.

## KAITAN ANTARA TERMODINAMIKA LARUTAN DAN STRUKTUR POLIMER

Terdapat tiga jenis struktur polimer yaitu elastis tinggi (elastomer), gelas dan kristalin yang akan dibahas di bawah ini,

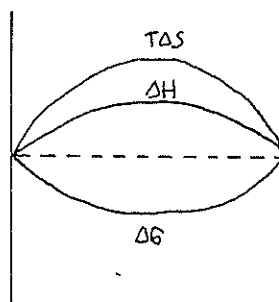
- a. polimer elastis tinggi (elastomer)

pada sistem sederhana, maka  $\Delta H = 0$  (aternal). Polimer elastis tinggi  $\Delta S \gg 0$

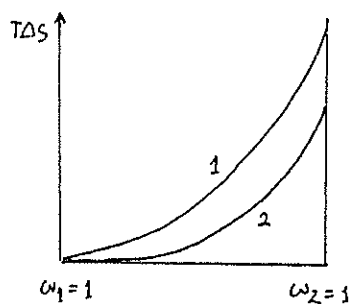
sehingga  $\Delta G < 0$  berdasarkan rumus

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

polimer jenis ini mudah campur dengan pelarut yang esuai dengan kepolarannya dimana dipermudah karena rantainya fleksibel (proses difusi).



Pada gambar diatas, kurva 1 adalah untuk sistem poliisobutilen

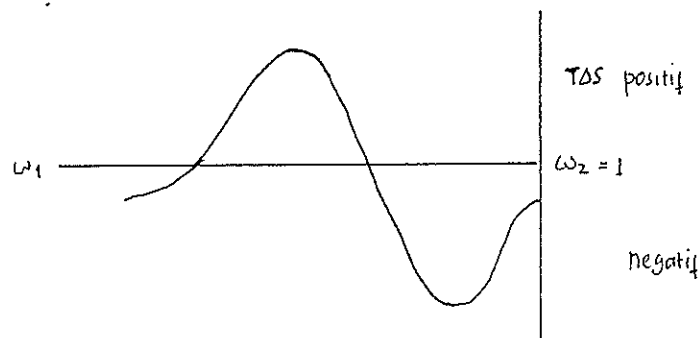


kurva 2 adalah untuk sistem PVA – etil alkohol.

## b. polimer gelas

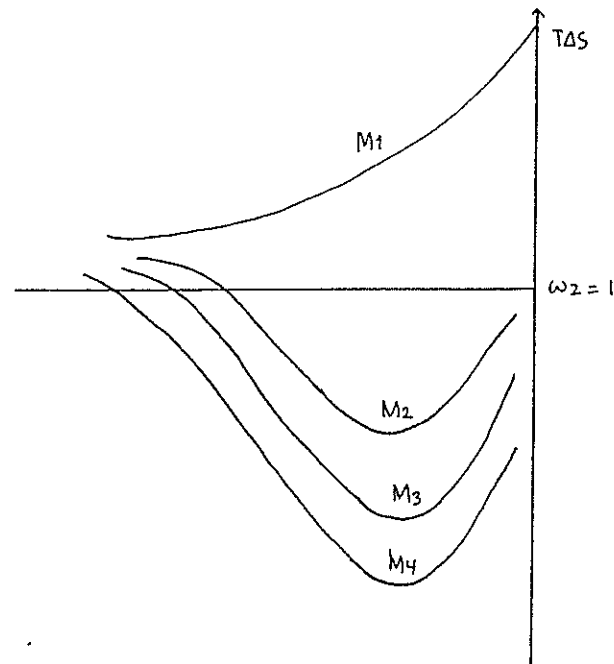
ada dua kemungkinan, yaitu polimer kaku (close packed) dan polimer berpori (tidak tersusun rapat). Pada polimer kaku,  $\Delta S$  campuran kecil, tetapi positif yang menandakan adanya kekakuan dari rantai. Contohnya adalah PVA dalam monomer terhidrogenasi. Pada polimer tidak tersusun rapat (ada pori), mudah larut dalam pelarut yang sesuai, dimana  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ , dalam larutan encer  $\Delta S_i > 0$ .

Gambar berikut adalah sistem polistiren (gelas) dan benzena.



Bila  $\Delta H > T\Delta S$  maka terjadi pelarutan dan bila  $\Delta H < T\Delta S$  maka terjadi pengembangan terbatas. Makin ke kanan makin pekat, sehingga keteraturan naik yang berarti  $\Delta S$  negatif. Pengaruh berat molekul (BM) terhadap parameter kelarutan dapat digambarkan sebagai berikut,

Pada gambar dibawah terlihat bahwa berat molekul  $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$ , dimana makin besar BM polimer makin kecil nilai  $T\Delta S$ , akhirnya dapat negatif dan menghasilkan sistem yang teratur.



c. polimer kristalin

jenis polimer ini sukar larut karena antaraksi antara molekul-molekul adalah besar. Polimer kristalin non polar hanya dapat mengembang. Faktor-faktor yang menentukan fleksibilitas rantai adalah:

- penghalang potensial untuk rotasi
- massa molekul polimer
- kedudukan substituen
- rapat ikatan silang
- temperatur

penghalang potensial rantai rantai bergantung pada antaraksi molekul inter dan intra. Contohnya hidrokarbon jenuh (homopolimer) adalah fleksibel dimana tidak terdapat ikatan rangkap, sehingga potensial penghalang rotasi rendah dan yang terjadi adalah antaraksi intramolekul. Adanya gugus fungsi yang polar akan memperbesar antaraksi inter dan intra molekul. Contoh gugus polar

adalah  $-\text{CN}$  dan  $-\text{NO}_2$ . Sedangkan gugus kurang polar adalah  $-\text{Cl}$  dan  $-\text{OH}$ . Adanya gugus polar menyebabkan antaraksi kuat sehingga polimer kurang fleksibel.

Massa molekul tidak memberi efek yang berarti tetapi dapat terjadi coiling (gulungan/belitan). Ikatan silang secara intermolekul mengurangi fleksibilitas. Makin besar ukuran substituen makin berkurang fleksibilitasnya. Temperatur tinggi mengakibatkan fleksibilitas naik.

Proses pelarutan umumnya berlangsung dalam 2 tahap, yaitu swelling dan pelarutan, menghasilkan larutan nyata. Kadang-kadang polimer hanya mengalami proses satu tahap saja. Umumnya bila ukurannya besar, maka sukar larut dan bila ada ikatan silang juga sukar larut. Sebaliknya, bila polimer sukar larut, belum tentu akibat ikatan silang tetapi dapat juga karena kristalinitasnya tinggi.

Kristalinitas tinggi berarti ada gaya yang cukup kuat sehingga sukar larut. Hal ini biasanya terdapat pada serat. Polimer kristalin baru dapat leleh bila ada di dekat temperatur lelehnya dan kenaikan temperatur serta pengadukan dapat mempercepat proses pelarutan. Contohnya polietilen dengan titik leleh  $135^\circ\text{C}$  dapat larut pada  $\pm 100^\circ\text{C}$  dengan pelarut tertentu. Bila gaya antaraksi polimer-polimer lemah maka mudah larut dan bila kuat akan sukar larut.

: Secara termodinamika kelarutan dinyatakan dengan parameter  $\Delta G$  negatif, yaitu

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Dimana  $\Delta S$  harus positif, jadi  $\Delta G$  ditentukan oleh nilai  $\Delta H$ . untuk molekul tunggal, (bukan polimer) tanpa ikatan H, dikenal persamaan  $\Delta H$  Heldefrand,

$$\Delta H = V_1 V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

dimana  $V_1$  adalah fraksi mol pelarut,  $V_2$  adalah fraksi mol zat terlarut dan  $\delta_2$  adalah rapat energi kohesi untuk molekul kecil atau energi pengaktifan/satuan volum. Maka  $\delta$  adalah parameter kelarutan. Bila nilai  $\delta$  diketahui, dapat diramalkan kelarutan suatu zat. Kelarutan terjadi pada  $(\delta_1 - \delta_2) < 1,7 - 2,0$ . Persamaan heldefrand berlaku untuk molekul kecil, sedangkan polimer biasanya BMnya besar sehingga dapat terjadi antaraksi antar molekul. Penentuan  $\delta_2$  adalah dengan persamaan Burrel

$$\delta_2 = \frac{\rho \sum E}{\mu}$$

dimana  $\rho$  adalah rapat massa,  $E$  adalah konstanta tarikan molar (dari table) dan  $\mu$  adalah berat molekul satu unit ulang. Selain factor  $\delta$  masih adak faktor lain, yaitu ikatan H dan tetapan dielektik pelarut (kepolaran). Perlu diingat bahwa suatu polimer biasanya terdiri dari bahan-bahan lain selain sebagai pengisi. Hal ini juga akan mempengaruhi kelarutan. Selain itu polietilen dengan titik leleh  $135^\circ\text{C}$ , kalau digunakan pelarut dengan titik didih  $40^\circ\text{C}$ , maka dengan pemanasan pelarut akan menguap, jadi zat pelarut semacam ini tidak dapat digunakan.

## **BAB VIII**

### **KARAKTERISASI POLIMER**

Sistematika identifikasi dan karakterisasi polimer adalah:

- a. evaluasi pendahuluan
- b. penentuan BM dan distribusinya
- c. analisis struktur polimer
- d. sifat termal
- e. evaluasi hubungan antara struktur dan sifat polimer

#### **A. EVALUASI PENDAHULUAN**

Bagian ini mencakup lima hal yaitu

- karakteristik termal
- kelarutan
- kestabilan terhadap zat kimia atau lingkungan
- sifat mekanik
- analisis optik

##### **1. karakteristik termal**

secara kualitatif, membedakan termoset dari termoplastik melalui penentuan titik lunak, titik leleh kristal, sifat membentuk serat, tack temperatur (temperatur lekat/tempel) atau temperatur massa bila  $\mu = 10^8$  poise, sifat optik (bagaimana warnanya). Kemudian sifat dapat bakar (flammability), serta pirolisanya yang dapat ditingkatkan ke kromatografi gas.

2. kelarutan

kelarutan dalam berbagai zat kimia memberikan indikasi mengenai struktur kimia, BM, kristalinitas dan ikatan silang.

3. kestabilan terhadap zat kimia atau lingkungan

zat kimia meliputi air, air mendidih, asam lemah, garam, asam kuat, basa kuat. Perubahan kestabilan ditentukan melalui pengukuran berat dan fleksibilitas. Lingkungan meliputi sinar matahari, kelembaban, hujan. Termal menyangkut pemanasan dalam udara. Perubahan oleh pemanasan dalam atmosfer nitrogen yang diukur adalah berat, warna dan kelarutan.

4. sifat mekanik

sifat mekanik polimer dapat diketahui dari grafik hubungan antara tegangan-regangan (stress-strain) yang dibuat dengan mengukur secara kontinu gaya yang terjadi pada saat polimer diperpanjang dengan kecepatan konstan. Dari grafik tersebut dapat ditentukan modulus/kekakuan polimer (dari slopenya), tegangan hasil, kekuatan serta pemanjangan yang terjadi saat istirahat (elongations at break). Bentuk kurva tegangan-regangan karakteristik terhadap sifat polimer.

Mengukur tegangan dan regangan dapat dilakukan dengan modulus young dan modulus stlear. Untuk modulus young,

$$\sigma = E\varepsilon$$

dimana  $\sigma$  adalah tegangan, E adalah modulus young dan  $\varepsilon$  adalah regangan.

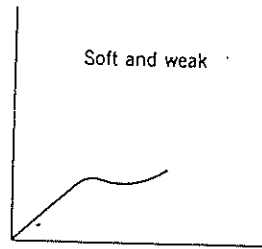
Untuk modulus stlear,

$$G = \frac{f}{s}$$

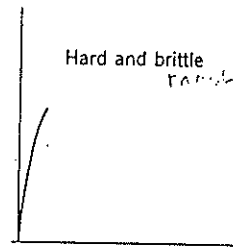
dimana  $G$  adalah modulus stlear,  $f$  adalah tegangan stlear dan  $s$  adalah regangan stlear.

$$f = \eta \left( \frac{ds}{dt} \right)$$

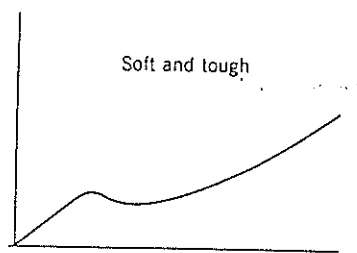
$\eta$  adalah koefisien viskositas dan  $t$  adalah waktu.



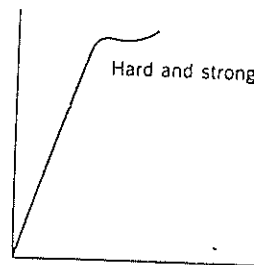
(a)



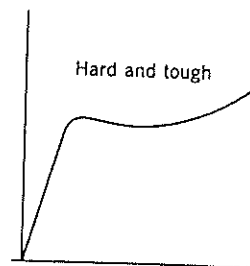
(b)



(b)



(d)



(e)

Keterangan gambar:

- a. polimer lunak dan lemah
- b. polimer keras dan rapuh
- c. polimer lunak dan ulet
- d. polimer keras dan kuat
- e. polimer keras dan ulet

5. analisis optik

analisis ini meliputi transmitansi dan refleksi serta warna. Transmitansi diukur dengan membandingkan intensitas sinar yang telah melewati material dengan intensitas sinar mula-mula, sedangkan reflektansi diukur dengan membandingkan intensitas sinar yang dihamburkan oleh material dengan intensitas sinar mula-mula. Transmitansi dan reflektansi dapat diukur sebagai fungsi dari panjang gelombang sinar pada spektrofotometer. Senyawa yang menyerap di daerah UV adalah senyawa aromatis, sedangkan di daerah IR adalah gugus-gugus, sehingga digunakan untuk analisa gugus fungsi. Misalnya hasil reaksi oksidasi/degradasi komponen utama struktur rantai polimer.

Warna merupakan hasil sensasi subyektif di dalam otak yang dihasilkan dari persepsi terhadap penampakan suatu obyek yang merupakan hasil dari komposisi spektral sinar yang mencapai mata. Karena sifatnya yang subyektif, warna tidak dapat digambarkan secara fisik. Ada tiga variabel yang dapat digunakan untuk menjelaskan warna, yang pertama adalah hue, yang meliputi warna merah, hijau, biru dan seterusnya, kemudian lightness untuk menjelaskan skala warna dari putih ke hitam dan yang terakhir adalah saturation, yang merupakan gabungan antara hue dan lightness.

## B. PENENTUAN BERAT MOLEKUL (BM) DAN DISTRIBUSINYA

Ada beberapa definisi berat molekul yaitu,

1.  $M_n$  adalah BM atas dasar rata-rata jumlah
2.  $M_w$  adalah BM atas dasar rata-rata berat.

Keseragaman polimer dinyatakan dengan perbandingan  $M_w/M_n$  atau yang disebut dispersitas polimer. Bila harganya kecil maka disebut polimer homogen.  $M_n$  dapat ditentukan dengan,

- cara kimia  
yaitu melalui analisa gugus akhir
- cara fisika  
yaitu atas dasar sifat koligatif larutan ( penurunan tekanan uap,  $\Delta P$ , penurunan titik beku,  $\Delta T_b$ , kenaikan titik didih,  $\Delta T_d$  dan tekana osmosa,  $\pi$ ).

$M_w$  juga dapat ditentukan dengan dua cara,

- penghamburan cahaya
- ultrasentrifugasi kesetimbangan

ukuran molekul ditentukan dengan viskometri, distribusi BM ditentukan dengan GPC (gel permeation chromatography), titrasi turbidimetri (meskipun ini kurang umum digunakan).

Ada dua macam sistem dalam polimer, yaitu

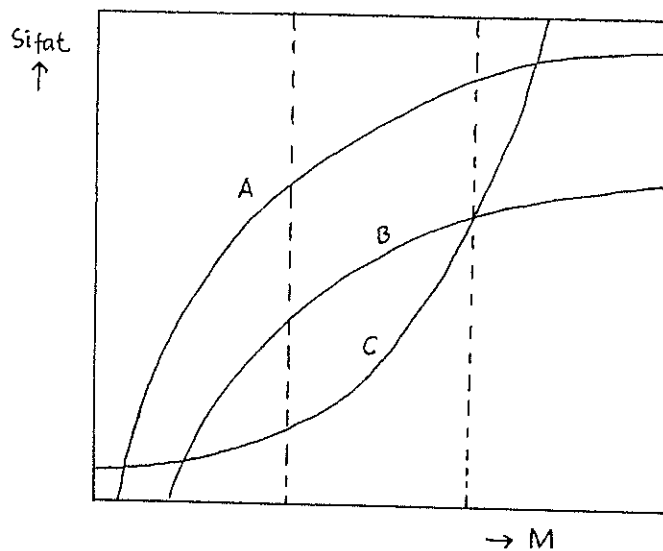
- sistem monodispers  
adalah sistem dimana semua molekul dalam cuplikan mempunyai BM yang sama.  
Contohnya: senyawa organik dengan BM rendah

- sistem polidispers

adalah sistem dimana semua molekul dalam cuplikan mempunyai BM yang tidak sama.

Contohnya: makromolekul yang mempunyai bermacam-macam BM.

Oleh karena itu harus digunakan BM rata-rata atau  $M$ . Hal ini sangat penting karena sifat bahan dapat tergantung pada  $M$ . sifat bahan yang tidak tergantung  $M$  adalah massa jenis,  $\rho$ , jumlah mol,  $n$  dan kekerasan. Sedangkan sifat bahan yang tergantung pada  $M$  adalah viskositas,  $\eta$ , titik lunak, kekuatan tarik dan tekan serta ketahanan panas.



Keterangan gambar, kurva A adalah kekuatan tarik, kurva B adalah kekuatan tekan dan kurva C adalah viskositas lelehan.

Hubungan sifat bahan dengan  $M$  dapat dijelaskan melalui hubungan antara  $M$  dengan derajat polimerisasi,  $DP$ , seperti pada table.

Tabel antara derajat polimerisasi dan sifat bahan

DP	SIFAT BAHAN
4	Cair
30	Seperti lemak
50	Paraffin
> 100	Resin keras
500 – 1000	Serat
> 1000	Plastik, elastomer

Definisi BM rata-rata jumlah,  $M_n$ , dapat dinyatakan dengan rumusan

$$\bar{m}_n = \frac{\sum m_i N_i}{\sum N_i}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$$

Dimana  $m_i$  adalah massa molekul,  $m_n$  adalah massa molekul rata-rata jumlah,  $M_i$  adalah berat molekul,  $N_A$  adalah bilangan avogadro, sedangkan berat molekul rata-rata berat,  $M_w$  adalah

$$M_i = m_i \cdot N_A$$

Hubungan antara jumlah ( $N_i$ ) atau berat ( $w_i$ ) dengan berat molekul  $M$  dapat digambarkan sebagai berikut,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum N_i M_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum C_i M_i^2}{\sum C_i} = \sum w_i M_i$$

$$w_i = \frac{C_i}{C}$$

$$C = \sum w$$

$$C_i = N_i M_i$$

$C_i$  = berat

Perbandingan antara  $M_w$  dan  $M_n$ ,  $M_w/M_n$  menyatakan lebar kurva distribusi berat molekul, BM. Harga perbandingan antara  $M_w$  dan  $M_n$  atau  $M_w/M_n$  untuk berbagai polimer sintetik dapat dilihat pada tabel berikut,

Tabel perbandingan  $M_w/M_n$  untuk berbagai polimer sintetik

Polimer	$M_w/M_n$
Polimer monodisper (hipatetik)	1,00
Polimer monodisper hidup (living)	1,01 – 1,05
Polimer adisis, terminasi secara kopling	1,5
Polimer adisi, terminasi secara disproporsionasi atau polimer kondensasi	2,0
Polimer vinil konversi tinggi	2 – 5
Polimer yang dibuat dengan auto – akselerasi	5 – 10
Polimer adisi secara polimerisasi koordinasi	8 – 30
Polimer bercabang	20 - 50

Cara-cara penentuan berat molekul yang meliputi analisa gugus fungsi akhir, penentuan sifat koligatif dan penghamburan cahaya disebut metode absolut, sedangkan cara viskositas larutan encer adalah metode relatif.

#### 1. analisa gugus fungsi akhir

penentuan berat molekul polimer dengan metode analisis gugus fungsi mensyaratkan polimer tersebut memiliki sejumlah gugus fungsi yang diketahui permolekulnya (gugus fungsi tersebut dapat ditentukan). Bentuk rantai yang

panjang dari suatu polimer dibatasi oleh beberapa gugus fungsi (gugus fungsi ujung), sehingga analisis ini disebut analisis gugus fungsi akhir. Karena metode ini menghitung jumlah molekul untuk suatu berat sample tertentu, maka berat molekul yang dihasilkan adalah berat molekul rata-rata. Analisis ini tidak sensitif pada berat molekul tinggi. Karena fraksi dari gugus fungsi ujung terlalu kecil untuk diukur secara tepat.

Penentuan berat molekul untuk polimer kondensasi biasanya memakai metode kimia yaitu titrasi gugus karboksilat dengan basa dalam pelarut alkohol atau fenolik, titrasi gugus amino dengan asam dan cara IR. Untuk polimer adisi tidak ada metode khusus dan cara IR juga terbatas.

## 2. sifat koligatif

Hubungan antara sifat koligatif dan berat molekul untuk larutan yang dihasilkan dari pencairan tak terbatas, tergantung pada kenyataan bahwa aktivitas solut dalam larutan menjadi sebanding dengan fraksi molnya, selama konsentrasinya cukup kecil.

Penentuan berat molekul dengan cara sifat koligatif larutan adalah penurunan tekanan uap, penurunan titik beku, kenaikan titik didih dan tekanan osmosa. Rumus umum penentuan berat molekul dengan cara kenaikan titik didih, penurunan titik beku dan tekanan osmosa adalah

Titik didih:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \frac{1}{M_n}$$

titik beku:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{C} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \frac{1}{M_n}$$

osmosa

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n}$$

pada cara osmometri, larutan dapat dibagi dua, yaitu larutan ideal dan tidak ideal.

Pada larutan ideal berlaku hubungan,

$$\pi_i = \frac{RTC}{M_i}$$

$$\pi = RT \sum \frac{C_i}{M_i} = RT \frac{C_i}{M_i}$$

larutan polimer adalah bersifat tak ideal, sehingga berlaku hubungan

$$\frac{\pi}{RTC} = A_1 + A_2C + A_3C^2 + \dots$$

$$\frac{\pi}{RTC} = \frac{1}{M} (1 + TC + gT^2C^2 + \dots)$$

dimana

$$T = \frac{A_2}{A_1}$$

dan g adalah fungsi yang bergantung pada larutan polimer. Biasanya C<sup>2</sup> dapat diabaikan. Jika C<sup>2</sup> tidak diabaikan, harga g = 0,25 maka,

$$\frac{\pi}{RTC} = \frac{1}{M_n} \left( 1 + \frac{1}{2}TC \right)^2 = \frac{1}{M_n} \left( 1 + \frac{1}{4}T^2C^2 \right)$$

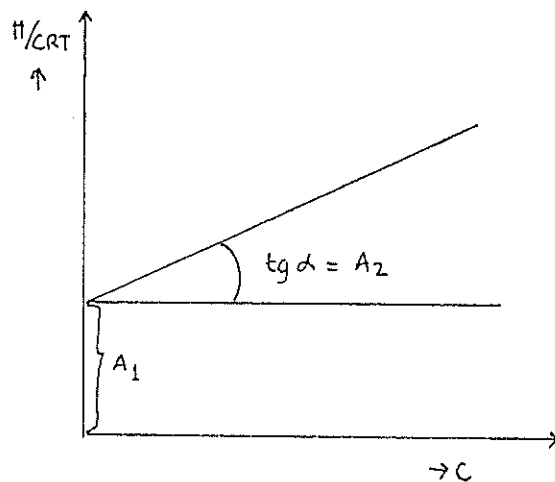
menurut teori Flory-Huggins dan Flory-Kriegbaum, tetapan virial A<sub>2</sub> dapat dinyatakan dengan,

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left( 1 - \frac{Q}{T} \right)$$

dimana  $\chi$  adalah tetapan antaraksi polimer-pelarut. 1 adalah untuk pelarut, 2 adalah untuk polimer. Data eksperimen menunjukkan bahwa hubungan  $\pi/C$  terhadap  $C$  adalah garis lurus. Pada  $C = 0$  maka

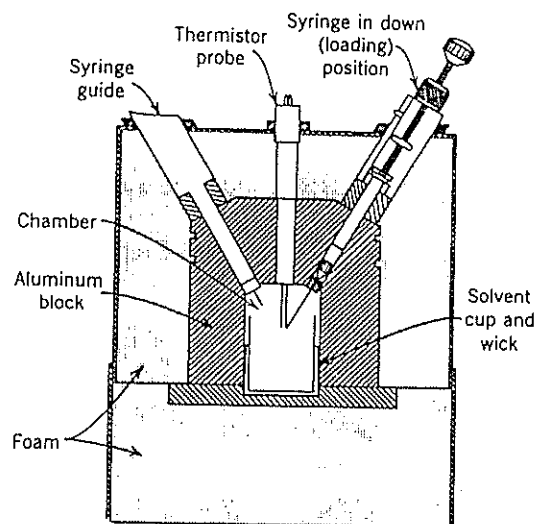
$$A_1 = \frac{1}{M_n}$$

yaitu perpotongan dengan ordinat dengan kemiringan  $A_2$ .



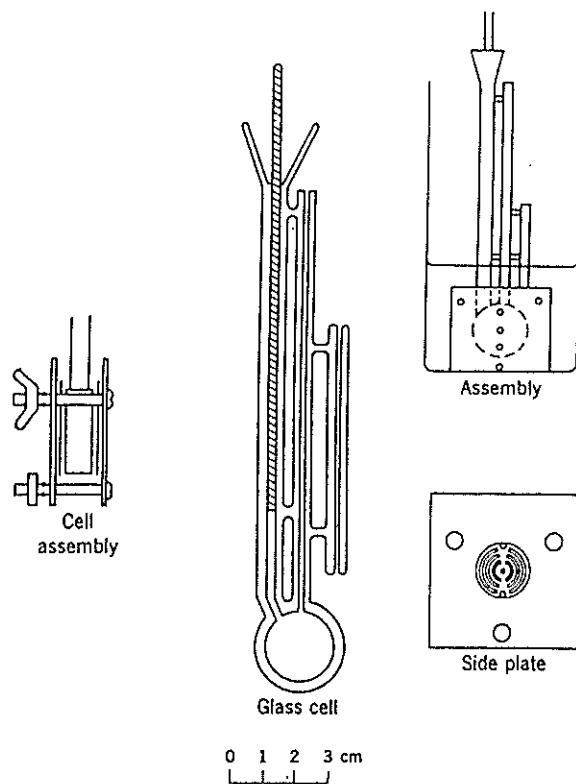
Terdapat dua teknik osmometri, yaitu

- a. osmometri langsung, atau disebut osmometri tekanan uap. Pada osmometri ini, ditentukan tekanan uap pelarut murni dan larutan dari berbagai konsentrasi. Kemudian dibuat grafik dan ekstrapolasi  $C \rightarrow 0$ . metode ini dapat digunakan untuk  $M_n$  sampai 40.000.



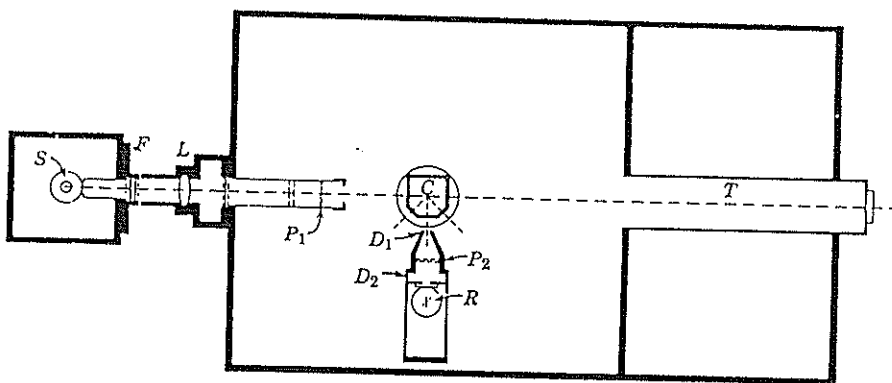
Gambar skema alat osmometri tekanan uap

- b. osmometri tak langsung atau osmometri membran yang digunakan untuk  $M_n$  yang rendah.



3. penghamburan cahaya

penghamburan cahaya terjadi bila seberkas cahaya bertemu dengan materi. Rayleigh menyatakan bahwa kuantitas cahaya yang dihamburkan untuk partikel kecil sebanding dengan panjang gelombang ( $\lambda$ ) cahaya, berbanding terbalik dengan partikel yang menghamburkan cahaya perunit volum.



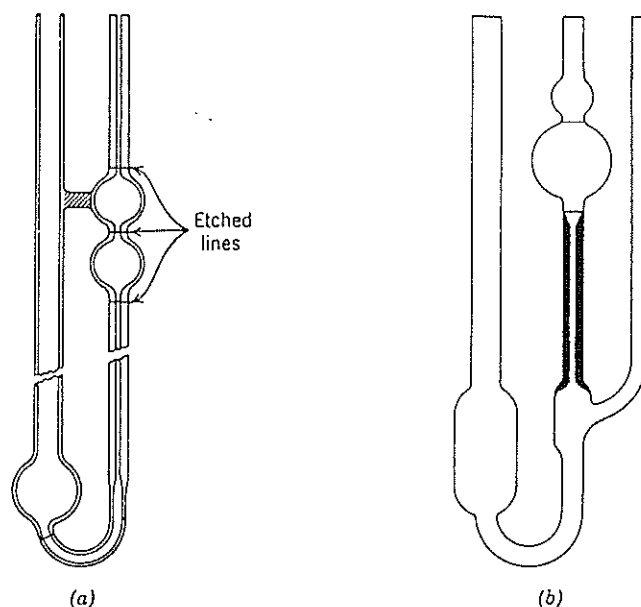
Gambar skema alat penghamburan cahaya

4. ultrasentrifugasi

5. viskositas

Viskositas larutan adalah pengukuran secara dasar untuk ukuran atau perpanjangan molekul polimer. Untuk polimer linier, viskositas berhubungan dengan berat molekul. Viskositas larutan biasanya diperoleh dengan membandingkan waktu effuxt.

Dimana  $t$  adalah waktu alir larutan dan  $t_0$  adalah waktu alir pelarut.



Gambar skema alat viskosometer kapiler

### C. ANALISIS STRUKTUR POLIMER

Radiasi elektromagnetik dalam semua daerah spektrum dapat diabsorpsi oleh polimer dan dalam beberapa kasus absorpsi ini dapat direkam dengan alat,

- X-ray ( $1 - 100 \text{ \AA}$ )
- UV ( $136 - 3900 \text{ \AA}$ )
- Vis ( $3900 - 7700 \text{ \AA}$ )
- IR ( $7700 - 4 \cdot 10^6 \text{ \AA}$ )
- NMR (gelombang mikro)

	Gelombang mikro	Infra merah	Visible	Ultra violet
$\lambda$ (cm)	30 - 0,1	0,003 - 0,00025	$7 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5}$
$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	$3 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7 - 2,5 \cdot 10^6$	7.000 - 3.000	3.000 - 1.000
$\nu$ megacycle/sec	1.000 - 300.000	$1 \cdot 10^{13} - 1,2 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^{14} - 10^{15}$	$10^{15} - 3 \cdot 10^{15}$
$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$3,2 \cdot 10^{13} - 10$	300 - 4.000	$1,4 \cdot 10^4 - 3,3 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4 - 10^5$
E (kal/mol)	0,95 - 28,6	$9,5 - 1,1 \cdot 10^4$	$4,08 \cdot 10^4 - 9,5 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^4 - 2,86 \cdot 10^5$

Spektroskopi atau studi mengenai interaksi antara radiasi elektromagnetik dengan materi, adalah metode instrumental yang paling luas dan akurat dalam analisis kimia. Spektrum radiasi elektromagnetik dibagi menjadi daerah panjang gelombang yaitu: sinar X, ultraviolet, visibel, infra merah, gelombang mikro dan gelombang radio.

Interaksi radiasi elektromagnetik dengan materi melibatkan absorpsi dan emisi energi radiasi elektromagnetik yang artinya ada transisi antara tingkat terkuantisasi atau diskret energi elektron, vibrasi ikatan, rotasi molekul dan spin elektron dan inti dalam atom dan molekul. Interaksi materi dengan radiasi elektromagnetik membutuhkan alat yang disebut spektrometer, spektrofotometer atau spektroskop.

Spektra yang dihasilkan oleh alat tersebut direkam secara grafik atau fotografik pada peltrogram atau spektrogram, kemudian dapat dilakukan analisis dengan mempelajari panjang gelombang dan intensitas radiasi elektromagnetik yang diabsorpsi atau diemisikan oleh sampel.

Selain radiasi elektromagnetik, dasar analisis lainnya yang bisa digunakan untuk menentukan struktur polimer adalah absorpsi molekular dalam kromatografi.

#### **1. difraksi sinar X**

Spektroskopi fluoresensi sinar X berguna untuk analisa kualitatif dan kuantitatif dari unsur-unsur logam, yang mengemisikan sinar X pada energi yang karakteristik bila ditembak dengan sumber sinar X dengan energi tinggi.

#### **2. spektroskopi ultra violet dan visibel**

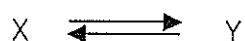
Spektrometri absorpsi pada daerah visible dan ultraviolet dari radiasi elektromagnetik merupakan metode yang lebih kuantitatif baik untuk zat organik maupun anorganik. Teknik ini mengukur transparansi relatif suatu larutan sebelum dan sesudah

larutan tersebut bereaksi dengan reagen pembentuk warna. Hasilnya adalah transparansi larutan yang menurun tersebut sebanding dengan konsentrasi senyawa yang dianalisis.

Spektra UV dan visibel digunakan untuk mengidentifikasi yang belum diketahui dengan cara yang sama pada NMR dan IR. Tetapi karena UV dan tampak resolusinya kurang baik maka yang belum diketahui harus dibandingkan dengan sampel standar. Dalam banyak hal kromofor dapat diidentifikasi dari frekuensi karakteristiknya. Sama seperti temperatur, maka pelarut dapat mempengaruhi dengan nyata frekuensi dan intensitas. Contohnya, pelarut-pelarut polar sering lebih menstabilkan keadaan dasar transisi  $n \rightarrow \pi^*$  dari pada keadaan tereksitasi. Ini yang disebut dengan pergeseran biru.

Dalam hal ini, keadaan tereksitasi  $\pi^*$  dari transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  lebih distabilkan sehingga terjadi pergeseran merah. Karena transisi  $n \rightarrow \pi^*$  mempunyai perubahan momen dipol yang lebih besar daripada transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$ , maka transisi  $n \rightarrow \pi^*$  lebih tergantung pelarut dan bergeser ke frekuensi yang lebih rendah dalam pelarut-pelarut yang lebih dapat terpolarisasi.

Perhatikan reaksi kesetimbangan antara senyawa X dan Y,



Jika X dan Y mempunyai pita absorpsi yang overlap dan jika pada beberapa panjang gelombang di luar daerah overlap kedua X dan Y mempunyai absorbansi yang sama maka tidak ada perubahan dalam absorpsi pada panjang gelombang ini jika ratio  $[X]/[Y]$  diubah. Ini menimbulkan titik isosbestik.

### 3. spektroskopi infra merah

Absorpsi spektrometri inframerah berguna untuk analisis organik karena ikatan olefin, ester, alkohol dan gugus fungsi yang lain memiliki kekuatan yang sangat berbeda

sehingga mengabsorpsi radiasi infra merah dengan frekuensi atau energi yang berbeda. Spektra absorpsi nampak sebagai puncak-puncak pada saat diplotkan pada spektrogram.

*teknik dan instrumen*

komponen spektrofotometer infra merah meliputi:

1. sumber

sumber biasanya berbentuk filamen, dua sumber yang sering dipakai adalah filamen Nerst dan filamen globar.

2. bagian optikal dan monokromator

cahaya diarahkan dan difokuskan dengan cermin yang permukaannya telah dilapisi aluminium atau perak. Grating yang bisa berotasi digunakan untuk mendispersi radiasi.

3. detector

ada dua tipe utama yang sering digunakan, yaitu detector yang didasarkan pada sensor efek pemanasan radiasi dan detector yang didasarkan pada fotokonduktifitas.

4. sampel

sampel biasanya diletakkan diantara pelat yang berlapis garam ninerat. Untuk Cairan murni biasanya digunakan ketebalan sekitar 0,01 mm, untuk larutan sekitar 0,1 – 10 mm, untuk gas dimasukkan dalam wadah khusus dengan ukuran panjang 5 ata 10 cm. Untuk sampel padatan harus dibuat pellet dengan campuran KBr.

*analisis dengan spektroskopi infra merah*

Dengan data spektrum maka dapat dilakukan berbagai analisa terhadap keberadaan dari suatu molekul. Data spektrum infra merah adalah menunjukkan jenis

gugus fungsi dengan ikatan kimia yang karakteristik. Posisi serapan dari berbagai gugus dapat dipengaruhi oleh lingkungan molekular yang menghasilkan suatu data sifat untuk suatu molekul.

1. Analisa kimia

Inframerah adalah salah satu teknik yang luas digunakan dalam analisa kimia. Kegunaan utamanya terletak pada identifikasi gugus-gugus dalam molekul dan bukan penentuan parameter-parameter molekul seperti dalam spektroskopi gelombang mikro. Karena spektrum infra merah dari molekul hampir selalu khas maka pencocokan spektra infra merah senyawa-senyawa yang tidak diketahui dengan yang diketahui memberi makna identifikasi. Kemiripan antara spektra NMR dua senyawa tidak berarti bahwa keduanya mempunyai struktur yang sama karena biasanya hanya satu jenis inti yaitu proton yang ditunjukkan dalam spektra. Inframerah dapat juga digunakan dalam analisa kuantitatif karena konsentrasi absolut dapat diukur dengan hukum Lambert-Beer. Karena itu dapat juga digunakan dalam studi kinetik dengan mengukur secara berangsur-angsur muncul dan hilangnya garis-garis tertentu dengan mencatat spektrum campuran reaksi pada interval tertentu. Tetapi batasannya bahwa reaksi harus berjalan lebih lambat daripada waktu yang diperlukan untuk mencatat spektrum.

2. Studi ikatan hidrogen

Perhatikan kesetimbangan pembentukan ikatan hidrogen:



Dimana X dan Y adalah gugus-gugus yang mengandung atom-atom elektronegatif seperti O, N dan F tempat terikatnya atom hidrogen. Frekuensi regang X-H akan berubah dalam

kompleks ikatan H dan pita-pita baru akan muncul karena gerak rotasi, tekuk dan regang.

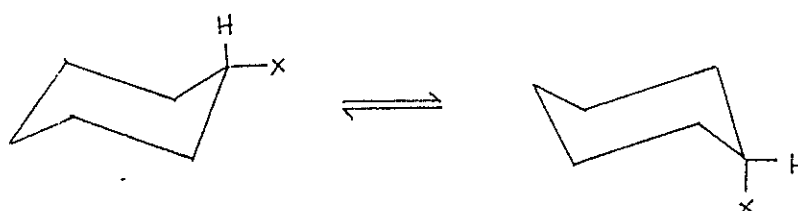
Dengan mengukur intensitas pita X-H yang bebas dan berikatan H sebagai fungsi

konsentrasi Y, dapat dievaluasi konstanta kesetimbangan,

$$K = \frac{[X-H \cdots Y]}{[X-H][Y]}$$

### 3. Studi konformasi

Perubahan konformasi



dimana X adalah atom F, Cl, Br, I, OH dll, dapat dipelajari dengan spektroskopi inframerah.

Umumnya frekuensi regang C-X pada posisi equatorial lebih besar dari pada posisi aksial.

Rupanya ada interaksi sterik kecil dengan proton-proton berdekatan pada bentuk

pertama. Konstanta kesetimbangan konformasi K adalah

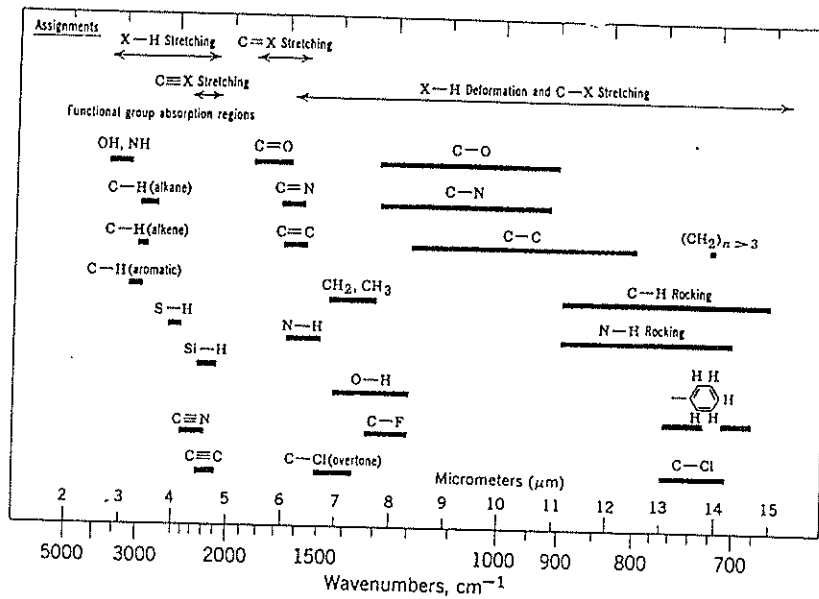
$$K = \frac{C_e}{C_a}$$

dimana  $C_e/C_a$  adalah perbandingan intensitas terintegrasi puncak-puncak regangan C-X

pada posisi equatorial dan aksial. Untuk kebanyakan senyawa perbedaan energi bebas

untuk kedua isomer adalah dibawah 1 kkal/mol.

Tabel Pita absorpsi pada daerah infra untuk polimer



#### 4. NMR (nuclear magnetic resonance)

Spektroskopi resonansi magnetik inti (NMR) tergantung pada transisi antara keadaan energi spin inti oleh absorpsi energi pada frekuensi radio radiasi elektromagnetik. Dalam NMR, spektra hidrogen dengan keadaan yang berbeda secara kimiawi mengabsorpsi radiasi elektromagnetik pada energi yang berbeda. Sebagai contoh, senyawa organik  $-CH_3$  dan  $-CH_2Cl$  menghasilkan puncak yang sangat berbeda. Dengan demikian NMR merupakan alat analisis yang secara kualitatif sangat penting untuk menentukan struktur suatu molekul organik.

## KUMPULAN SOAL

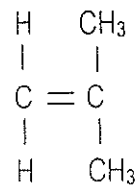
### KIMIA FISIK POLIMER

#### I. SOAL UJIAN MID SEMESTER 2002

1. Rivaldo berhasil mensintesis suatu polimer. Dia ingin melakukan karakterisasi terhadap polimer tersebut sedangkan di laboratorium tempat ia melakukan penelitian hanya tersedia spektrofotometer IR dan viskosimeter. Data apa saja yang bisa diperoleh rivaldo dan bagaimana cara ia mendapatkannya? Tolong Bantu dia.
2. Draw typical DSC and DTA thermograms for a crystalline polymer, showing the glass transition, crystallization, crystalline melting, and thermal degradation.

#### II. SOAL UJIAN MID SEMESTER 2003

1. Jelaskan istilah-istilah berikut ini:
  - polimer
  - derajat polimerisasi
  - termoplastik
  - taksisitas
  - konfigurasi
2. Jelaskan perbedaan antara polimerisasi kondensasi dan adisi dengan menggunakan contoh reaksi.
3. Gambarkan tahapan reaksi yang terjadi untuk reaksi polimerisasi kationik dengan monomer berikut



jika digunakan Aluminium klorida sebagai inisiator dan air sebagai kokatalis.

4. Jelaskan mekanisme reaksi yang bisa terjadi pada reaksi kopolimerisasi.
5. Reaksi kopolimerisasi metil metakrilat dengan stirena menghasilkan  $r_1 = 0,46$  dan  $r_2 = 0,52$  sedangkan reaksi polimerisasi metil metakrilat dengan vinil klorida menghasilkan  $r_1 = 10$  dan  $r_2 = 0,1$ . Dari kedua data tersebut perkirakan jenis masing-masing kopolimer yang dihasilkan.