

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Degradasi Polimer

Degradasi secara umum menurut Atlas (1993) didefinisikan sebagai semua bentuk perubahan, baik penyusunan maupun perombakan senyawa. Pada polimer degradasi mengakibatkan pemutusan ikatan pada rantai polimer sehingga menimbulkan perubahan sifat fisik dan kimia polimer. Degradasi polimer dapat dilakukan dengan berbagai cara dan kondisi yaitu degradasi termal (pembakaran), degradasi mekanik (pemutaran, penggilingan dan pemeraman dalam pelarut), degradasi fotokimia (penyinaran dengan sinar ultraviolet), degradasi radiatif (radiasi energi tinggi seperti sinar-X dan sinar  $\gamma$ ), biodegradasi (enzim yang dihasilkan oleh mikroorganisme), dan degradasi kimia. Penciptaan kondisi inilah yang kemudian berkembang sebagai inspiator untuk mengatasi sifat-sifat inert polimer bila telah berada di alam dalam waktu tertentu. Salah satu penciptaan kondisi itu adalah penambahan aditif pada polimer sehingga meningkatkan interaksinya dengan lingkungan yang mengarah pada peningkatan sifat-sifat degradatif bahan.<sup>[5]</sup>

##### 2.1.1 Fotodegradasi polimer

Banyak polimer organik mengalami perubahan kimia setelah diradiasi oleh sinar UV (ultraviolet) karena memiliki gugus kromoforik baik sebagai satu kesatuan dengan polimer maupun sebagai pengotor yang dapat mengabsorpsi UV. Fakta ini penting mengingat sinar matahari yang masuk sampai permukaan bumi sebagian terdiri dari sinar UV sehingga reaksi fotokimia terjadi bila polimer berada di ruang terbuka yang mengalami kontak langsung dengan sinar matahari. Secara komersial pelunturan warna dan perapuhan polimer akibat fotodegradasi adalah merugikan namun pada sisi lain yaitu dalam rangka menanggulangi menumpuknya sampah-sampah plastik maka peristiwa fotodegradasi sangat bermanfaat.

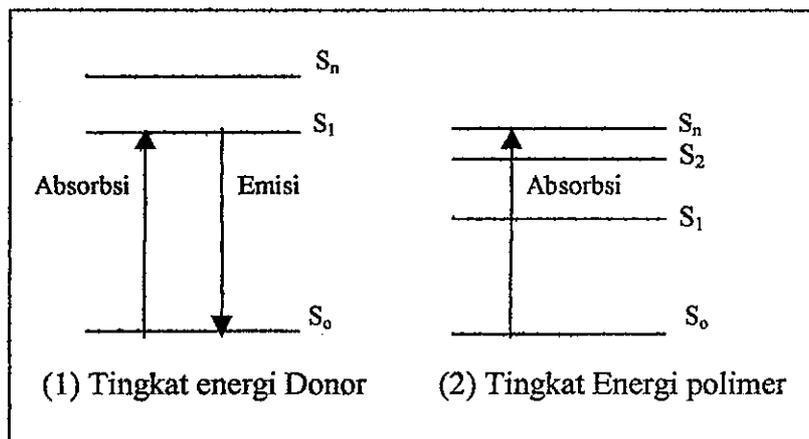
Fotodegradasi bermanfaat dalam membuat plastik fotodegradabel yang waktu hidupnya terprediksikan.

Terdapat dua aspek penting dalam fotodegradasi berdasarkan tempat terjadinya interaksi antara sinar dengan rantai polimer yaitu, 1) interaksi khusus sinar dengan gugus pada polimer. Absorpsi sinar oleh molekul merupakan interaksi khusus dari gugus kromofor tertentu dengan foton pembawa energi. Untuk membuat keadaan demikian, gugus kromofor harus terletak pada rantai polimer sehingga polimer akan terputus pada tempat tertentu selama radiasi. 2) Interaksi fotokimia dalam polimer yang berlangsung acak. Absorpsi sinar oleh kromofor pada sistem polimer berlangsung acak. Untuk membuat keadaan demikian gugus kromofor bertindak sebagai pengotor yang terdispersi merata pada seluruh bagian polimer. Aspek kedua ini menjadi dasar teknologi aditif fotodegradabel.

Aditif yang sengaja ditambahkan pada polimer dapat bersifat menstabilkan atau mensensitifkan polimer terhadap sinar UV. Dalam hal ini dikenal istilah energi migrasi (bila transfer energi berlangsung antar molekul yang sama) dan energi transfer (antar molekul yang berbeda). Secara prinsip ada dua proses transfer energi dalam degradasi yaitu sensitisasi dan stabilisasi. Mekanisme umum sensitisasi adalah sebagai berikut,



dimana S adalah donor (sering disebut pengotor atau aditif) energi UV dan P adalah polimer atau penerima energi UV. Adapun diagram tingkat energi untuk reaksi sensitisasi polimer dapat dilihat pada gambar 2.1.

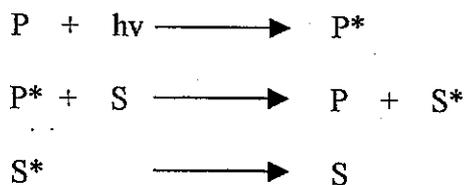


Gambar 2-1 : Diagram tingkat energi untuk reaksi sensitisasi polimer.

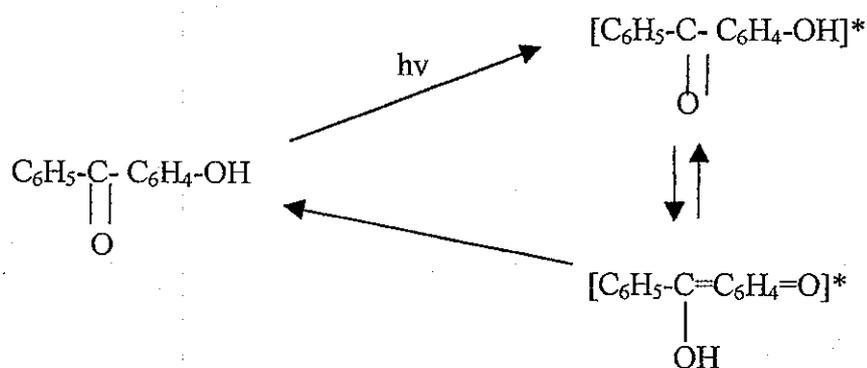
Sedangkan mekanismenya yaitu bila energi sinar UV diabsorpsi oleh donor (bagian kromofor aditif) maka terjadi dua kemungkinan transfer energi yaitu (a) eksitasi dari  $S_0$  ke  $S_1$  tanpa mengakibatkan dekomposisi donor, namun mengakibatkan degradasi polimer dan (b) bila energi UV sangat tinggi maka elektron pada donor tereksitasi dari  $S_0$  ke  $S_n$  dan karena tingkat energi pada  $S_n$  terlampau tinggi maka donor terdekomposisi membentuk radikal. Radikal ini sangat labil sehingga mampu menarik salah satu atom pada polimer untuk menstabilkannya akibatnya polimer menjadi labil. Keadaan polimer yang labil ini cenderung menjadi stabil dengan cara penataulangan ikatan yang menyebabkan putusya rantai polimer.

Aditif yang sering ditambahkan pada polimer agar polimer mampu terdegradasi saat terkena radiasi dari sinar matahari khususnya UV adalah senyawa organik yang memiliki gugus kromofor karbonil dan tidak memiliki ikatan hidrogen internal dalam molekulnya seperti, benzophenon, diasetil, p-quinon, 1,4-naphtaquinon, 1,2-benzanthraquinon dan 2-metilanthraquinon. Senyawa tersebut dapat mengabsorpsi UV secara efektif pada panjang gelombang lebih dari 300 nm, yang akan melangsungkan reaksi degradasi polimer.<sup>(5)</sup> Jenis aditif lain mampu mengalami radikalasi apabila terkena sinar UV sehingga dapat berfungsi sebagai sensitisator adalah  $K_2S_2O_8$  atau  $(NH_4)_2S_2O_8$ .<sup>[8]</sup>

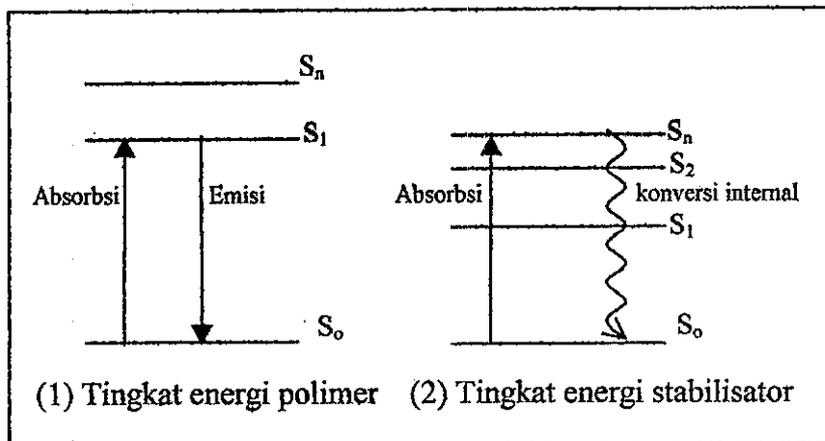
Secara umum mekanisme reaksi stabilisasi polimer (P) oleh stabiliser (S) adalah,



Dari reaksi tersebut tiga kemungkinan mekanisme reaksi antara donor yang berfungsi sebagai stabiliser (S) dengan polimer (P) yaitu (a) energi foton UV diabsorpsi polimer sehingga mengeksitasi elektron pada ikatan rantai polimer misalnya dari  $S_0$  ke  $S_1$ . Karena jarak molekul polimer dan donor berdekatan maka berlangsung transfer energi. Donor mengabsorpsi energi yang diemisikan polimer akibat transisi dari  $S_0$  ke  $S_1$ . Dengan demikian elektron mengalami transisi misalnya dari  $S_0$  ke  $S_2$ . Karena molekul donor memiliki ikatan hidrogen internal maka donor yang tereksitasi dapat kembali ke tingkat dasar ( $S_0$ ) tanpa mengemisikan energi. Dalam hal ini donor berfungsi sebagai "pemadam" keadaan tereksitasi, (b) energi foton diabsorpsi langsung oleh donor sehingga elektronnya tereksitasi misalnya dari  $S_0$  ke  $S_2$ . Karena dalam donor terdapat ikatan hidrogen internal maka molekul stabiliser tereksitasi "terpadamkan". Dalam hal ini stabiliser berfungsi sebagai absorban UV, (c) Donor tidak melibatkan transisi elektronik adalah donor yang menghalangi interaksi polimer dengan sinar UV atau menghamburkan sinar sebelum berinteraksi dengan polimer (Light Screen). Contoh berikut adalah proses penyerapan sinar UV oleh aditif 2-hidroksi benzophenon yang berfungsi sebagai stabiliser,<sup>[5]</sup>



Adapun diagram tingkat energi untuk reaksi stabilisasi polimer dapat dilihat pada gambar 2.2.



Gambar-2.2: Diagram energi pada reaksi stabilisasi polimer

Pengaruh beberapa aditif seperti karbon hitam, BHT dan pati terhadap sifat fotodegradatif selulosa telah dipelajari dalam penelitian sebelumnya.<sup>[9]</sup>

### 2.1.2 Biodegradasi polimer

Biodegradasi adalah peruraian suatu senyawa karena kerja enzim tertentu yang dihasilkan mikroorganisme. Pada umumnya organisme hidup tidak hanya dapat mensintesa biopolimer tetapi juga dapat membiodegradasinya, sehingga dapat dikatakan bahwa polimer alam seperti amilum, protein, selulosa, kitin dan sebagainya bersifat biodegradabel yang terlihat pada tabel 2.1.

Tabel 2.1 : Biodegradasi Substrat Alam.

Substrat	Subunit Penyusun	Ikatan Penghubung	Biodegradasi	
			Aerob	Anaerob
Amilum	Glukosa	$\alpha(1\rightarrow4)$	+	+
		$\alpha(1\rightarrow6)$	+	+
Selulosa	Glukosa	$\beta(1\rightarrow4)$	+	+
Kitin	N-asetilglukosamin	$\beta(1\rightarrow4)$	+	+
Protein	Asam Amino	ikatan peptida	+	+
Lemak	Asam Lemak dan Gliserol	-	+	+
Lignin	Phenil propana	-	+	-

Secara mayoritas, polimer sintetik agak inert terhadap enzim biologis yang diproduksi oleh mikroorganisme meskipun pada prinsipnya dapat terbiodegradasi. Dengan munculnya banyak polimer sintetik tersebut akan meningkatkan jumlah sampah plastik di lingkungan sehingga perlu dikembangkan dua alternatif yaitu membuat sistem biologis yang mampu melangsungkan biodegradasi polimer dan mensintesa polimer baru yang biodegradabel.<sup>[10]</sup>

Setiap mikroorganisme menghasilkan lebih dari satu enzim. Semakin tinggi tingkat organisme tersebut maka enzim yang dihasilkan semakin banyak. Namun dalam merombak suatu substrat mikroorganisme memerlukan waktu untuk beradaptasi dengan substrat baru. Kemampuan mikroorganisme untuk beradaptasi dengan substrat baru memberi peluang terhadap biodegradasi polimer sintetik. Dengan demikian agar polimer mampu terbiodegradasi oleh mikroorganisme, polimer tersebut harus dikondisikan dimana sekitarnya tumbuh mikroorganisme. Pengondisian ini harus sesuai dengan pertumbuhan mikroorganisme yang dipengaruhi oleh pH, suhu, ketersediaan nutrisi, kebutuhan oksigen dan air. Secara umum media yang dipakai adalah tanah karena di dalamnya terdapat berbagai jenis mikroorganisme pengurai. Mikroorganisme yang tumbuh dekat permukaan tanah bersifat aerob dimana untuk melangsungkan metabolisme tubuhnya memerlukan oksigen sebagai akseptor elektron. Sedangkan mikroorganisme yang tumbuh jauh dari permukaan tanah bersifat anaerob dimana akseptor elektron digantikan oleh senyawa lain karena oksigen justru mematikannya. Melihat hal ini ada kecenderungan mikroorganisme anaerob lebih mampu menguraikan polimer daripada mikroorganisme aerob yang terlebih hanya menguraikan aditifnya. Dengan semakin banyaknya plastik yang dikubur dalam tanah maka proses dekomposisi oleh mikroorganisme yang tidak terkontrol dapat menyebabkan polusi lingkungan. Metode modern yang dikembangkan adalah mengisolasi dan mengontrol biodegradasi polimer dalam suatu bioreaktor. Dalam bioreaktor biasanya dikembangkan bakteri termofilik yang tahan suhu tinggi sekitar 80°C selama 10-20 hari. Untuk keperluan

penelitian biasanya dipakai media agar yang terdiri dari nutrien untuk kelangsungan hidup mikroorganismenya tertentu.

Dalam mensintesa polimer biodegradabel perlu diperhatikan dua hal penting yaitu 1) modifikasi polimer alam akan membentuk derivat yang sulit terbiodegradasi, 2) polimer yang disintesa harus memiliki ikatan yang mampu terhidrolisis. Sedangkan mudah tidaknya polimer sintetik terbiodegradasi dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu 1) polimer dengan berat molekul sangat besar dan tidak terdapat ikatan yang dapat terhidrolisis tidak dapat terbiodegradasi, 2) polimer yang memiliki banyak percabangan pada rantai utama tidak dapat terbiodegradasi, 3) polimer harus memiliki permukaan khusus yang menjadi perhatian mikroorganismenya tumbuh di situ, 4) mikroorganismenya harus dapat menghasilkan enzim tertentu untuk memecah rantai polimer.<sup>[5]</sup>

## 2.2 Biodegradasi Senyawa Organik

Senyawa organik yang terbuang ke lingkungan akan mengalami beberapa proses penting diantaranya adalah adsorpsi, penguapan, transformasi abiotik (reaksi kimia dan fotokimia) dan biodegradasi. Proses adsorpsi dan penguapan tidak menguraikannya tetapi hanya proses transfer dari satu medium ke medium lainnya. Transformasi abiotik biasanya memerlukan waktu yang lama seperti reaksi fotokimia hanya dapat terjadi pada permukaan yang terkena terpaan sinar matahari. Biodegradasi merupakan potensi terbesar untuk menguraikan kontaminan organik dengan sempurna. Kerja biodegradasi kontaminan organik tidak lepas dari peranan enzim yang dihasilkan oleh mikroorganismenya untuk menjalankan fungsi metaboliknya. Keuntungan penggunaan mikroorganismenya dalam penguraian kontaminan organik adalah reaksi enzimatik penguraiannya relatif lebih cepat daripada transformasi abiotik dan mineralisasi kontaminan dengan sempurna dapat terjadi.<sup>[11]</sup>

### 2.2.1 Biodegradasi anaerob

Biotransformasi adalah suatu perubahan atau reaksi kimia yang terjadi karena pengaruh mikroba. Mikroba tumbuh dan memperoleh energi dari oksidasi senyawa organik atau reaksi reduksi senyawa organik/anorganik. Akseptor elektron pada kondisi aerobik adalah oksigen dan pada kondisi anaerobik adalah nitrat, mangan(IV), besi(III), sulfat dan karbondioksida, seperti terlihat pada tabel-2.2. Mikroorganisme cenderung lebih suka akseptor elektron yang memiliki energi bebas maksimum selama proses. Oksigen adalah akseptor dengan energi bebas terbesar selama transfer elektron

Tabel-2.2 : Akseptor-akseptor Elektron pada Proses Biodegradasi.

Proses Mikroba	Akseptor elektron	Reaksi Kimia	Energi bebas pada pH 7 (kcal)
Respirasi Aerobik	O <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	-29,9
Denitrifikasi	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub> O + 0,8 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 0,8H <sup>+</sup> = CO <sub>2</sub> + 0,8N <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	-28,4
Reduksi Mn(IV)	Mn(IV)	CH <sub>2</sub> O + 2MnO <sub>2</sub> + 2HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> = CO <sub>2</sub> + MnCO <sub>3</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	-23,3
Reduksi Fe(III)	Fe(III)	CH <sub>2</sub> O + 4FeOOH + 4HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> = CO <sub>2</sub> + FeCO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	-10,1
Reduksi sulfat	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>2</sub> O + 0,5SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 0,5H <sup>+</sup> = CO <sub>2</sub> + 0,5HS <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	-5,9
Metanogenesis	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O + 0,5CO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	-5,6

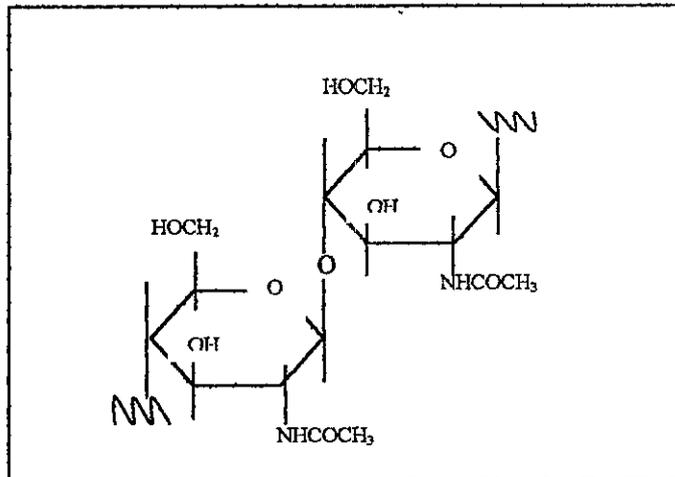
Permukaan tanah lebih kaya oksigen sehingga mikroba cenderung memakai oksigen sebagai akseptor elektron. Semakin dalam lapisan tanah maka kandungan oksigen menipis sehingga kedudukan akseptor elektron digantikan secara berturut-turut oleh nitrat (denitrifikasi), Mn(IV) dan Fe(III), sulfat dan metanogenesis. Pada kebanyakan sistem keadaan redoks dipengaruhi oleh aktivitas mikroba. Oleh karena itu karakterisasi geokimia, jenis komponen redoks dan donor/akseptor elektron yang cocok untuk respirasi dapat

menyediakan suatu indikasi nyata dari kondisi mikrobiologik. Pengukuran pH dan konsentrasi bahan organik alam, oksigen, nitrogen, sulfur, spesi besi dan mangan, metana, hidrogen dan sedikit logam berguna untuk karakterisasi geokimia.

Proses metanogenesis mendukung reaksi reduksi kontaminan organik seperti senyawa organik terhalogenasi. Misalnya spesies *Clostridium* sp yang diisolasi dari reaktor biofilm metanogenik dapat mendeklorinasi 1,1,1-trikloroetana, kloroform dan karbontetraklorida. Senyawa terhalogenasi bertindak sebagai akseptor elektron dan dalam proses ini halogen disubstitusi oleh atom hidrogen. Karena tingginya karakter elektronegativitas substituen halogen khususnya senyawa alifatik, banyak senyawa polihalogen bertindak sebagai akseptor elektron yang baik sehingga lebih mudah mengalami reduksi daripada oksidasi. Reaksi reduksi dehalogenasi oleh mikroba dipengaruhi oleh jenis halogen terikat dimana  $I > Br > Cl > F$ , polihalida lebih reaktif daripada halida sederhana dan meningkatnya panjang rantai karbon menurunkan aktivitas halogen yang diserang.<sup>[11,12]</sup>

### 2.2.2 Biodegradasi kitin

Kitin merupakan bangunan polisakarida utama pada kelompok arthropoda (hewan berkaki banyak : ketam, serangga, udang) dan kelompok hewan tanpa tulang belakang sebagai pembentuk eksoskeleton (kerangka luar). Kitin juga merupakan komponen utama dinding sel dari sekelompok jamur *Bacidiomycetes*, *Ascomycetes* dan *Zygomycetes*. Dengan demikian diperkirakan  $10^9$  ton kitin terbiosintesis setiap tahunnya oleh berbagai jenis mikroorganisme. Kitin adalah polisakarida linear yang mengandung komponen N-asetil-glukosamina ; komponen ini seperti glukosa dalam selulosa yang saling bersambung dengan ikatan  $\beta$ -glikosidik pada posisi 1,4, seperti terlihat pada gambar-2.3.



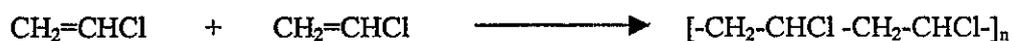
Gambar-2.3 : Rumus Molekul Kitin

Kitin merupakan biopolimer sehingga mudah diuraikan oleh bakteri. Penguraian kitin dapat terjadi pada kondisi aerob maupun anaerob, dengan produk degradasi sama tetapi berbeda akseptor elektronnya yaitu untuk kondisi aerob dengan akseptor elektron oksigen. Akseptor elektron untuk kondisi anaerob diberikan pada tabel dibawah. Serangan mikroba terhadap kitin terjadi karena enzim yang diekskresinya. Enzim pengurai kitin dibedakan atas kitinase (memecah kitin menjadi kitobiosa, kitotriosa dan sedikit monomer N-asetilglukosamina). Mikroorganisme tanah pengurai kitin diantaranya sebagian besar bakteri aerobik seperti Flavobacterium, Cytophaga, Pseudomonas, Streptomyces, Nocardia dll dan bakteri anaerobik seperti Bacillus dan Clostridium yang bersifat sakarolitik dan proteolitik.<sup>[11,12]</sup>

### 2.3 Polivinil Khlorida (PVC)

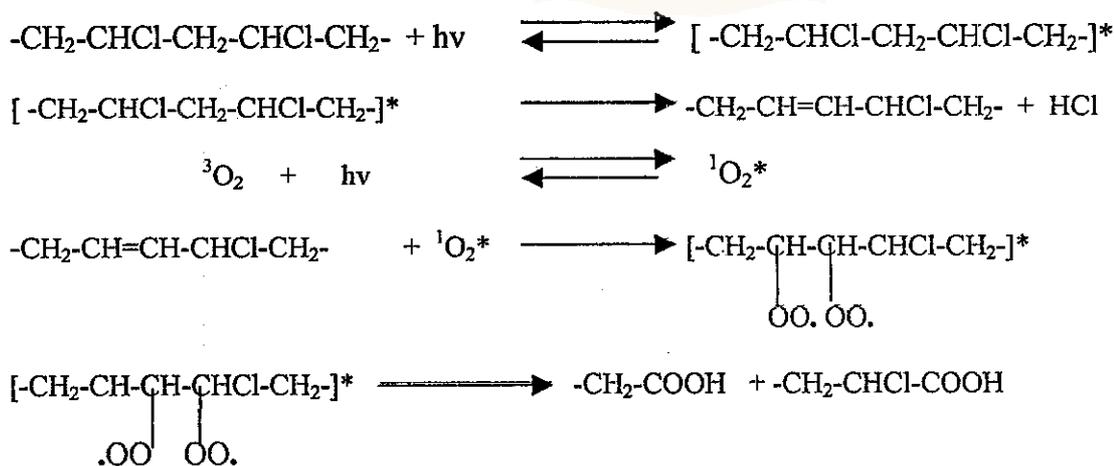
Polivinil khlorida (PVC) adalah satu diantara beberapa produk plastik sintetik yang terkenal. PVC tergolong termoplastik yang bersifat keras/rigid tetapi dengan aditif dapat memodifikasinya menjadi fleksibel seperti karet dan kulit. PVC dibuat dari monomer vinil khlorida dengan formula  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  yang berwujud gas tak berwarna dengan titik didih  $-14^\circ\text{C}$ , namun dapat berwujud cair pada suhu kamar bila tekanan dinaikkan. Vinil khlorida

seperti juga etena memiliki ikatan rangkap. Polimerisasi vinil khlorida lebih mudah daripada etena karena keadaannya yang lebih polar. Dua molekul vinil khlorida berdekatan karena muatan yang berbeda dapat bereaksi dengan susunan kepala-ekor (head-tail),



Reaksi polimerisasi ini sangat eksotermik dimana energi 23 kkal dilepaskan setiap mol monomer yang bereaksi. Kondisi polimerisasi PVC dari vinil khlorida adalah polimerisasi suspensi. Sistem ini hanya terdiri monomer vinil khlorida (80%) dan inisiator monomer. Sistem polimerisasi suspensi mengandung konsentrasi monomer yang tinggi sehingga kecepatan reaksinya pun tinggi. Viskositas medium reaksi meningkat pesat sehingga sukar melepaskan kalor yang timbul selama polimerisasi karena pengadukan yang terhambat, akibatnya ada monomer yang belum bereaksi.

PVC relatif kurang stabil terhadap panas dan cahaya. Pengaruh termal dan cahaya UV dapat memutus ikatan C-Cl sehingga terbentuk radikal klor yang akan menarik hidrogen pada rantai PVC membentuk HCl. Dengan adanya oksigen reaksi dekomposisi termal maupun fotodegradasi akan dipercepat dan struktur keton terbentuk pada rantai sehingga perlu stabilisator untuk meningkatkan daya tahan PVC terhadap panas dan sinar UV seperti garam dari Pb, Ba, Sn atau Cd, asam-asam lemak atau garamnya dan zat pemlastik epoksi. Hipotesa mekanisme fotodegradasi PVC secara lengkap adalah sebagai berikut,



Banyak sifat-sifat PVC yang ditingkatkan dengan penambahan zat pemlastik seperti trikresil fosfat, dibutil phtalat dan tributil phospat. Zat pemlastik ditambahkan ke polimer melalui rol-rol panas atau campuran panasnya dan komposisinya sekitar 30% berat polimer. Penambahan zat pemlastik selain meningkatkan kestabilan PVC juga merubah sifatnya yang keras dan getas menjadi fleksibel.<sup>[13]</sup>

## 2.4 Penentuan Tingkat Degradasi

Tingkat degradasi didefinisikan sebagai besarnya perubahan karakter polimer akibat proses degradasi. Ada beberapa cara yang dapat digunakan untuk karakterisasi polimer dan sekarang telah ditemukan beberapa alat yang dapat menjawab permasalahan sekitar analisa polimer dengan baik. Karakterisasi polimer biasanya dibedakan menjadi dua (2) bagian yaitu analisis makroskopik dan analisis mikroskopik (analisis spektra IR dan UV). Analisis makroskopik secara kualitatif dapat dilihat melalui terjadinya perapuhan material PVC. Dalam proses fotodegradasi dan biodegradasi PVC terjadi reaksi pembebasan HCl dari PVC. Hal tersebut secara kuantitatif dapat diukur melalui terjadinya penurunan berat kering film PVC dan jumlah HCl yang dibebaskan dapat diukur melalui metode titrasi asam basa. Analisis makroskopik lainnya adalah penurunan berat molekul PVC.<sup>[14,15]</sup>

### 2.4.1 Penurunan Berat Molekul

Penurunan berat molekul merupakan faktor penting dalam sintesa dan aplikasi polimer karena sifat-sifat polimer sangat dipengaruhi oleh berat molekulnya. Proses degradasi akan mengakibatkan penurunan berat molekul PVC. Beberapa metode penentuan berat molekul yang dapat dilakukan seperti GPC (Gel Permeation Chromatography), analisis gugus fungsi akhir, penentuan sifat koligatif molekul, hamburan cahaya dan viskositas larutan encer.

Dalam penelitian ini digunakan metode viskositas larutan encer untuk mengetahui adanya penurunan berat molekul PVC.

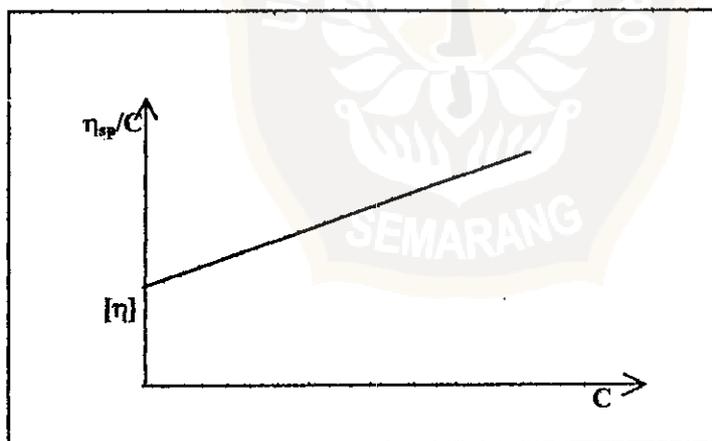
Pengukuran viskositas larutan dengan viskosimeter Ostwald dilakukan dengan membandingkan hasil kali massa jenis larutan ( $\rho$ ) dan waktu alir larutan ( $t$ ) dengan hasil kali massa jenis pelarut ( $\rho_0$ ) dan waktu alir pelarut ( $t_0$ ) melalui pipa kapiler. Hasil perbandingan tersebut disebut viskositas relatif ( $\eta_r$ ) yang secara matematis dituliskan dalam persamaan 2-1.

$$\eta_r = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \dots\dots\dots(2-1)$$

Persamaan Huggins menyatakan hubungan ( $\eta_{sp}/C$ ) terhadap konsentrasi ( $c$ ) untuk larutan encer polimer, seperti pada persamaan 2-2.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C \dots\dots\dots(2-2)$$

dimana  $\eta_{sp}$  (viskositas spesifik) adalah ( $\eta_r - 1$ ) dan  $[\eta]$  adalah viskositas intrinsik. Dari persamaan Huggins terlihat hubungan linear antara  $\eta_{sp}/C$  terhadap  $C$  sehingga viskositas intrinsik  $[\eta]$  merupakan intersep dari grafik  $\eta_{sp}/C$  terhadap  $C$ , seperti gambar-2.4.



Gambar-2.4 : Grafik Hubungan Linear antara  $\eta_{sp}/C$  terhadap  $C$

Persamaan Mark Hauwink menghubungkan antara viskositas intrinsik  $[\eta]$  dengan berat molekul polimer ( $M_v$ ), seperti pada persamaan 2-3.

$$[\eta] = K \cdot (M_v)^a \dots\dots\dots(2-3)$$

dimana  $M_v$  adalah berat molekul rata-rata viskositas, K dan a adalah konstanta khas untuk sistim polimer dan pelarut tertentu, seperti terlihat pada tabel-2

Tabel 2.3 : Harga-harga K dan a sistim Polimer-pelarut pada Suhu 30°C. [16,17]

No	Polimer	Pelarut	K ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} (\text{g mol}^{-1})^{-a}$ )	A
1.	Selulosa trinitrat	Aseton	$6,93 \cdot 10^{-3}$	0,91
2.	Polistirena	Toluena	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,75
3.	Polistirena	Sikloheksana	$8,2 \cdot 10^{-2}$	0,50
4.	Polistirena	Benzena	$1,03 \cdot 10^{-4}$	0,74
5.	Selulosa asetat	Aseton	$1,49 \cdot 10^{-4}$	0,82
6.	Polivinil klorida	Aseton	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,73
7.	Polivinil asetat	Aseton	$8,6 \cdot 10^{-3}$	0,74
8.	Polivinil asetat	Benzena	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,65

#### 2.4.2 Pola Spektra UV-Vis

Spektroskopi UV-Vis pada umumnya digunakan sebagai kuantisasi keadaan struktur elektronik suatu molekul. Sebagai contoh material polimer dengan mata telanjang tampak berwarna kekuningan akibat adanya degradasi oksidatif oleh pemanasan atau pembakaran. Hal tersebut ditunjukkan dengan terjadinya pelebaran puncak spektra UV-Vis ke arah  $\lambda$  tampak. Dalam kasus ini pola spektra UV-Vis dapat digunakan sebagai tolok ukur kestabilan polimer atau aditif terhadap fotodegradasi dan degradasi termal.

Spektroskopi UV-Vis dapat juga digunakan untuk mengidentifikasi baik secara kualitatif maupun kuantitatif hasil degradasi. Sebagai contoh glukosa hasil biodegradasi amilum atau selulosa dapat diidentifikasi menggunakan spektroskopi UV-Vis pada 540 nm dengan penambahan reagensia 3,5-dinitro salisilat (DNS). Penurunan jumlah ikatan C-Cl pada

proses biodegradasi anaerob PVC dapat diidentifikasi melalui penurunan absorbansi PVC pada 300 nm yang diduga merupakan transisi  $n \rightarrow \sigma^*$ .<sup>[18]</sup>

### 2.4.3 Pola Spektra IR

Pada umumnya spektra IR digunakan untuk analisis kualitatif gugus fungsi dalam polimer dan analisis kuantitatifnya terukur melalui intensitas puncak yang terbentuk. Fotodegradasi oksidatif PVC secara kualitatif ditandai dengan munculnya ikatan C=O / C-O-OH dan secara kuantitatif terukur melalui intensitas puncak yang terbentuk. Perubahan yang besar pada struktur molekul polimer akibat degradasi dapat diamati pada daerah sidik jari ( $600-1200 \text{ cm}^{-1}$ ). Apabila pola spektra IR pada daerah sidik jari sama maka struktur molekul polimer tidak mengalami banyak perubahan dan sebaliknya apabila pola spektra IR pada daerah sidik jari berbeda maka struktur molekul polimer telah banyak mengalami perubahan akibat degradasi. Secara umum gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam polimer dapat dilihat pada tabel-2.4.

Tabel 2.4 : Beberapa Puncak Gugus Fungsi Polimer.<sup>[18]</sup>

Bilangan Gelombang / $\text{cm}^{-1}$	Ikatan Kimia
3500-3300	O-H atau N-H
3100-3000	C-H aromatik
3000-2000	C-H alifatik
1820-1680	C=O
1680-1620	C=C
1650-1500	N-H
1470-1470	C-H
1400-1250	O-H
1300-1000	C-O
800-700	C-Cl