


BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Polimer

Polimer adalah suatu senyawa berbobot molekul tinggi, yang dibuat dari senyawa berbobot molekul rendah (monomer). Monomer ini biasanya pada suhu kamar berbentuk gas, misalnya etilena. Di bawah ini dikemukakan hal yang menunjukkan jenis polimer dan monomernya. Pada waktu polimerisasi monomernya akan melepaskan satu ikatan rangkap untuk dapat membentuk unit yang berulang (*repeating unit*) (Haslam, 1972).

Panjang dari rantai polimer dinyatakan dalam bentuk derajat polimerisasi (DP). Sebagai contoh adalah *polyvinyl chloride* (PVC) yang mempunyai derajat polimerisasi 1000, yang berarti berat molekulnya adalah $63 \times 1000 = 63.000$. 63 adalah BM dari *vinyl chloride* yang merupakan monomer PVC. Kebanyakan polimer seperti plastik, karet dan fiber mempunyai berat molekul antara 10.000 – 100.000.

Polipropilena (PP) adalah sebuah polimer termoplastik yang dibuat oleh industri kimia dan digunakan dalam berbagai aplikasi, diantaranya pengemasan, tekstil (contohnya tali, pakaian dalam termal, dan karpet), alat tulis, berbagai tipe wadah terpakaikan ulang serta bagian plastik, perlengkapan laboratorium, penguas suara, komponen otomotif, dan uang kertas polimer. Polimer adisi yang terbuat dari propilena monomer, permukaannya tidak rata serta memiliki sifat resistan yang tidak biasa terhadap kebanyakan pelarut kimia, basa dan asam. Polipropilena biasanya bisa didaur-ulang, dan simbol daur ulangnya adalah nomor "5": .

Pengolahan lelehnya polipropilena bisa dicapai melalui ekstrusi dan pencetakan. Metode ekstrusi (peleleran) yang umum menyertakan produksi serat pental ikat dan tiup leleh untuk membentuk gulungan yang panjang buat nantinya

diubah menjadi beragam produk yang berguna seperti masker muka, penyaring, popok dan lap.

Teknik pembentukan yang paling umum adalah pencetakan suntik, yang digunakan untuk berbagai bagian seperti cangkir, alat pemotong, botol kecil, topi, wadah, perabotan, dan suku cadang otomotif seperti baterai. Teknik pencetakan tiup dan *injection-stretch blow molding* juga digunakan, yang melibatkan ekstrusi dan pencetakan.

Ada banyak penerapan penggunaan akhir untuk PP karena dalam proses pembuatannya bisa ditingkatkan dengan aditif serta sifat molekul yang spesifik. Misal, berbagai aditif antistatik bisa ditambahkan untuk memperkuat resistensi permukaan PP terhadap debu dan pasir. Kebanyakan teknik penyelesaian fisik, seperti pemesinan, bisa pula digunakan pada PP. Perawatan permukaan bisa diterapkan ke berbagai bagian PP untuk meningkatkan adhesi (rekatan) cat dan tinta cetak.

Polietilena pertama kali disintesis oleh ahli kimia Jerman bernama Hans von Pechmann yang melakukannya secara tidak sengaja pada tahun 1899 ketika sedang memanaskan diazometana. Ketika koleganya, Eugen Bamberger dan Friedrich Tschirner mencari tahu tentang substansi putih, berkilau, mereka mengetahui bahwa yang ia buat mengandung rantai panjang $-CH_2-$ dan menamakannya polimetilena. Kegiatan sintesis polietilena secara industri pertama kali dilakukan, lagi-lagi, secara tidak sengaja, oleh Eric Fawcett dan Reginald Gibson pada tahun 1933 di fasilitas ICI di Northwich, Inggris. Ketika memperlakukan campuran etilena dan benzaldehida pada tekanan yang sangat tinggi, mereka mendapatkan substansi yang sama seperti yang didapatkan oleh Pechmann. Reaksi diinisiasi oleh keberadaan oksigen dalam reaksi sehingga sulit mereproduksinya pada saat itu. Namun, Michael Perrin, ahli kimia ICI lainnya, berhasil mensintesisnya sesuai harapan pada tahun 1935, dan pada tahun 1939 industri LDPE pertama dimulai.

2.2. Polimerisasi

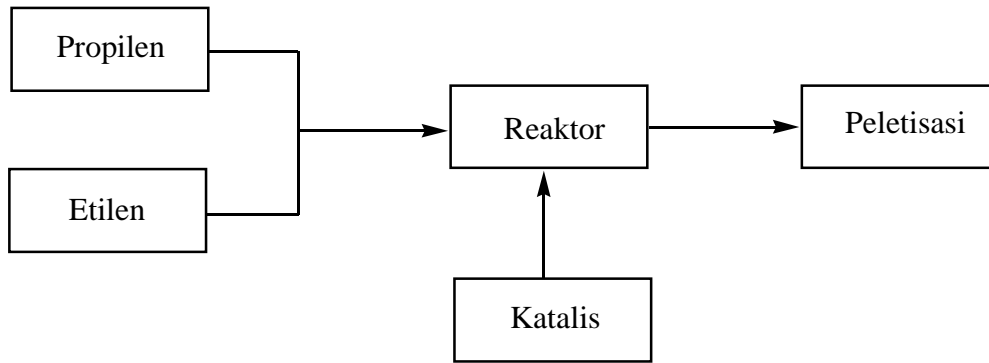
Pada proses polimerisasi dibagi dalam dua cara, yaitu polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi, atau dalam terminologi yang lebih tepat disebut sebagai polimerisasi reaksi bertahap dan polimerisasi reaksi berantai. Pada kedua proses ini melibatkan senyawa yang relatif tidak stabil dan mudah menjadi radikal bebas yang disebut inisiator. Inisiator dapat bereaksi dengan monomer yang menyebabkan ikatan rangkapnya putus dan segera bergabung dengan monomer lainnya secara terus menerus sampai menjadi polimer dengan panjang rantai tertentu.

Keseluruhan proses polimerisasi dilakukan di dalam suatu reaktor dengan tekanan dan suhu yang cukup tinggi. Di dalam reaktor ini monomer yang biasanya berbentuk gas dimasukkan bersamaan dengan inisiator sampai waktu yang optimum, kemudian hasilnya yang berbentuk serbuk dikeluarkan dan dibentuk menjadi pelet atau butiran (Odiان, G. 1991).

2.2.1. *Random Copolymer*

Pembuatan random kopolimer dilakukan di dalam reaktor dengan tekanan dan suhu tertentu. Jika pada pembuatan homopolimer bahan yang dimasukkan hanya monomer yang sama (untuk membuat polietilena dimasukkan etilena), maka pada pembuatan random kopolimer yang dimasukkan adalah kedua jenis monomernya, sebagai contoh untuk membuat kopolimer propilena-etilena dimasukkan gas propilena dan gas etilena.

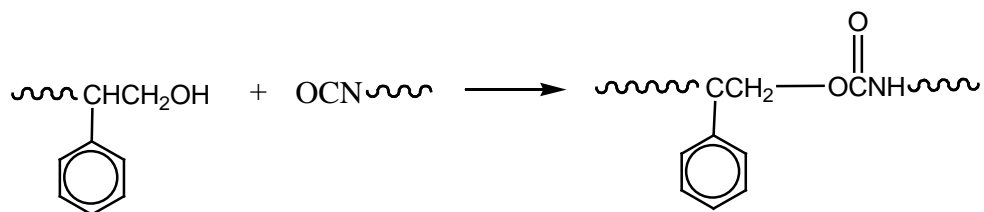
Setelah dibiarkan beberapa lama, maka akan terbentuk random kopolimer yang kemudian dibentuk menjadi butiran. Di bawah ini dikemukakan skematis pembuatan propilena etilena random kopolimer (Klauser, A. 1983).



Gambar 2.1. Pembuatan Kopolimer acak etilena - propilena

2.2.2. Block Copolymers

Polimer yang mengandung gugus – gugus fungsional ujung umumnya bisa diandalkan untuk membentuk kopolimer – kopolimer blok. Sebagai contoh, stirena yang dipolimerisasi dengan sistem redoks H_2O_2 - $FeSO_4$ membentuk polistirena terterminasi hidroksi. Reaksi selanjutnya dengan polimer terterminasi isosianat menghasilkan suatu kopolimer blok AB lewat ikatan – ikatan uretana seperti gambar berikut dengan cara yang sama, polimer – polimer telekelat (gugus – gugus fungsional pada kedua ujung) bisa dikonversi ke kopolimer blok ABA atau, jika kedua homopolimer tersebut telekelat, dikonversi ke tipe $-[AB]-$ (Malcolm, P.S., 2001).



Proses pembuatan *block copolymer* agak berbeda dengan pembuatan *random copolymer* maupun *homopolymer*. Proses ini merupakan reaksi polimerisasi bertahap. Pada tahap pertama terlebih dahulu dibuat homopolimer masing – masing, kemudian setelah terbentuk kedua homopolimer tersebut, tahap selanjutnya adalah polimerisasi lebih lanjut kedua homopolimer dalam satu reaktor yang sama. Sebagai contoh adalah pada pembuatan propilena – etilena block copolymer terlebih dahulu dibuat homopolimer polipropilena dan polietilena dalam reaktor yang terpisah, kemudian kedua homopolimer tersebut dicampurkan dalam satu reaktor (*mixing*) dan dipolimerisasi lebih lanjut.

Cara lainnya adalah dengan mencampurkan homopolimer tertentu dengan monomer lainnya. Misalkan mencampurkan homopolimer polietilena dengan monomer dalam satu reaktor dan dipolimerisasi lebih lanjut menghasilkan propilena – etilena copolymer (Klause, A. 1983).

2.3.Poliolefin

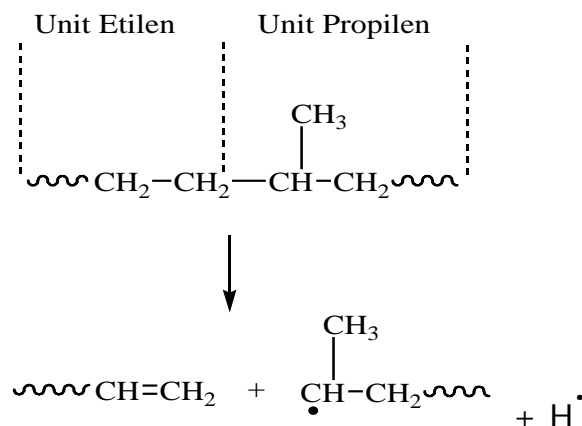
Polimer hidrokarbon yang telah dikenal dengan nama "Poliolefin" merupakan bahan termoplastik yang paling banyak beredar di pasaran, karena harganya yang murah dan penggunaannya yang luas. Secara kimia, bahan poliolefin sebenarnya hanya terdiri dari segolongan kecil polimer dan kopolimer yang terbentuk dari monomer turunan olefin (Etilena, Propilena dan Stirena). Namun penggunaan bahan ini mencakup segala segi kehidupan, dari barang-barang yang bersifat keras sampai yang bersifat lunak dan bersifat elastis (Bark and Allan N.S., 1982).

Poliolefin termasuk golongan polimer adisi, karena adanya ikatan rangkap pada monomer-monomernya. Dalam skala industri poliolefin (Polipropilena dan Poliakrilena) diproduksi dengan proses polimerisasi radikal bebas bertekanan tinggi dalam suatu reaktor pada suhu 150 -250°C dan tekanan 15.000 - 40.000 Pa. Sejumlah besar oksigen dan peroksida digunakan sebagai pemicu radikal bebas dan transfer berantai. Diantara golongan poliolefin yang paling penting secara komersial adalah polietilena dan polipropilena tetapi bahan – bahan tersebut sangat sensitif terhadap pengaruh panas dan cahaya, akibatnya akan kehilangan sifat mekanisnya pada pengolahan dan selama pemakaian. Untuk mencegah hal tersebut biasanya ditambahkan pemantap seperti antioksidasi dan penyerap cahaya ultraviolet (Allan N.S and Norma S. 1983).

2.4. Kopolimer Etilena – Propilena

Kopolimer blok etilena – propilena dibuat dengan cara polimerisasi etilena dan propilena menggunakan katalis Ziegler – Natta. Dalam proses ini, campuran dari homopolimer (polietilena, polipropilena), dibuat stereoisomerik kopolimer blok (Poliallomer) dan secara statistik kopolimer dalam perbandingan berat yang berbeda menurut rantai kinetik dan teknologi dari proses sintesis.

Adapun jenis kopolimer (blok ataupun acak secara statistik) mengalami reaksi ikatan silang dan degradasi secara serempak yang mana keseluruhan pengaruh tersebut secara luas ditentukan dengan perbandingan molar. Di dalam polietilena, unit karbonnya merupakan bagian sekunder dengan mengecualikan jumlah cabang dan sebaliknya radikal alkil sekunder dari unit polipropilena memberikan ikatan silang (*cross – linking*) yang dapat juga mengalami β -*scission* seperti berikut ini (Henman, T. J., 1983).



2.5. Degradasi Polimer

Degradasi polimer dasarnya berkaitan dengan terjadinya perubahan sifat karena ikatan rantai utama (utama) makromolekul. Pada polimer linear, reaksi tersebut mengurangi masa molekul atau panjang rantainya. Sesuai dengan penyebabnya, kerusakan atau degradasi polimer ada beberapa macam. Kerusakan termal (panas), fotodegradasi (cahaya), radiasi (energi tinggi), kimia, biologi (biodegradasi) dan mekanis (Bill Meyer Sr and Fred W, 1971).

Pada kerusakan termal (termokimia) ada peluang aditif, katalis atau pengotor, turut bereaksi meskipun dari segi istilah seakan-akan tidak ada senyawa lain yang tidak terlibat. Fotodegradasi polimer lazim melibatkan kromofor yang menyerap daerah uv di bawah 400 nanometer. Radiasi energi tinggi misalnya sinar X, gamma, atau partikel, tidak khas serapan. Segenap bagian molekul dapat kena dampak, apabila didukung oleh faktor oksigen, aditif, kristalin, atau pelarut tertentu. Degradasi mekanis dapat terjadi saat pemrosesan maupun ketika produk digunakan oleh gaya geser, dampak benturan dan sebagainya (Bark and Allan N.S., 1982).

2.6. Penggunaan Serapan Infra Merah

Spektrum inframerah bahan polimer

Molekul polimer dikenal dengan karakteristik rantai yang terdiri dari sejumlah satuan – ulangan (sampai $10^2 - 10^5$ unit per – rantai). Secara teori spektrum inframerah bahan polimer akan tergantung dari karakteristik spektrum dan struktur kimia satuan ulangnya. Akan tetapi, berbeda dengan senyawa bobot molekul rendah yang murni, struktur satuan – ulangan dalam rantai polimer tidak selamanya identik. Ditambah lagi perubahan susunan geometris, perubahan orientasi ikatan dan bentuk kristal akan mempengaruhi serapan inframerah oleh ikatan kimia dari satuan ulangan. Karena itu dapat diduga bahwa polimer dengan bobot molekul tinggi yang terdiri dari $10^3 - 10^6$ jumlah atom per molekul akan memberikan sejumlah besar pita serapan. Walaupun demikian, ternyata beberapa vibrasi rantai polimer mempunyai frekuensi yang tidak identik sehingga muncul pada pita serapan yang sama. Ikatan kimia dalam rantai polimer banyak pula yang simetris (kedua atom/ gugus pada ujung ikatan identik), vibrasi ikatan ini tidak merubah polarisabilitas ikatan dan karena itu tidak menyerap radiasi elektromagnet. Terlihat bahwa pita serapan gugus – gugus cabang (gugus benzena pada polistirena) akan sama dengan serapan monomernya, sedang hanya vibrasi ikatan pada rantai polimer (misalnya $-CH_2-$) yang akan dipengaruhi oleh panjang rantai.

Beberapa sifat fisik juga mempengaruhi bentuk spektrum bahan polimer, antara lain sifat geometri rantai dan kristalinitas. Bila bahan polimer ditarik kesatu arah maka rantai – rantai molekul akan cenderung terorientasi ke arah tarikan, maka vibrasi ikatan yang tegak lurus arah tarikan akan lebih dibatasi dan menjadi tidak peka terhadap serapan radiasi. Orientasi rantai polimer pada daerah kristal juga berbeda dibanding pada daerah amorf (Wirjosentono, B. *et al.* 1995).

2.6.1. Analisa Kualitatif

Frekuensi serapan sinar infra merah pada suatu gugus fungsional seperti C=O, C=C, CH₃, dan lain – lain dapat ditentukan berdasarkan massa atom gugus bersangkutan dan konstanta ikatan kimia diantara senyawa – senyawanya. Frekuensi serapan tersebut seringkali disebut sebagai grup frekuensi gugusan.

Frekuensi serapan dari gugus fungsional dapat berubah – ubah sedikit, disebabkan oleh antar aksi dengan vibrasi dari gugus fungsional lainnya yang berdekatan. Di dalam daerah frekuensi serapan tersebut akan didapatkan puncak dari gugus yang bersangkutan, sehingga dengan demikian dapat ditarik kesimpulan ada atau tidak adanya gugus fungsional tersebut dalam suatu molekul (Haslam, 1972).

Frekuensi di dalam spektroskopi infra merah seringkali dinyatakan dalam bentuk bilangan gelombang (seper frekuensi), dimana rentang bilangan gelombang yang dipergunakan adalah antara 4600 cm⁻¹ sampai dengan 400 cm⁻¹.

Colthup, seorang professor kimia analitik telah berhasil menghimpun data serapan sejumlah besar gugus fungsional yang dituangkan dalam bentuk tabel toleransi, sehingga dengan memperhatikan pola serapan suatu senyawa di daerah infra merah dan menghubungkannya dengan tabel toleransi tersebut akan dapat ditarik suatu kesimpulan mengenai rumus kimia senyawa yang bersangkutan. Sebagai contoh dapat dikemukakan bahwa senyawa polietilena akan memberikan serapan di daerah panjang gelombang 2900 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹ dan 733 cm⁻¹ (Colthup, 1950).

2.6.2. Daerah Sidik Jari

Daerah sidik jari adalah daerah antara panjang gelombang $1500\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$. Pada daerah ini suatu senyawa akan memberikan pola serapan yang khas yang tidak dimiliki oleh senyawa lainnya, sehingga dengan melihat pola serapan di daerah tersebut dapat disimpulkan struktur kimianya, pada daerah itu pula suatu isomer dapat dibedakan dengan yang lainnya.

Adanya gugus fungsional yang berbeda dari molekul akan memberikan perubahan yang menyolok pada distribusi puncak serapannya, oleh karena itu bila dua spektrum mempunyai persesuaian yang tepat di daerah ini, maka hal tersebut merupakan bukti yang kuat bahwa senyawa – senyawa yang memberikan spektrum yang sama adalah identik.

Kebanyakan ikatan tunggal memberikan serapan di daerah ini, oleh karena energi vibrasi berbagai ikatan tunggal adalah hampir sama besarnya, maka akan terjadi antaraksi yang kuat antara vibrasi berbagai ikatan tunggal yang berdekatan, oleh karena itu pula maka pita serapan yang dihasilkan merupakan gabungan atau hasil dari berbagai antar aksi dan bergantung kepada struktur rangka keseluruhan dari molekul yang bersangkutan. Berdasarkan hal tersebut di atas, maka spektrum di daerah sidik jari ini biasanya rumit untuk analisa gugus, sehingga terkadang sukar untuk melakukan interpretasi. Akan tetapi apabila kita analisa lebih jauh, maka justru kerumitan ini bersifat khas untuk setiap senyawa (Permadi, W. 2001).

2.6.3. Analisa Kuantitatif Dengan Spektrofotometri Infra Merah

Ada beberapa hal yang harus diperhatikan sehubungan dengan hal ini, yaitu :

1. Pemilihan Bilangan Gelombang

Tidak semua bilangan gelombang dalam spektrum infra merah dapat digunakan untuk analisa kuantitatif untuk propilena dapat digunakan puncak pada bilangan gelombang 1167 cm^{-1} , karena puncak ini memberikan respon yang baik, dimana absorbansinya bertambah pada penambahan kadarnya

secara linear, selain itu juga relatif bebas dari pengaruh pita resapan gugus lainnya. Analisa dapat dilakukan baik pada spektrum awal maupun pada turunannya.

2. Harga Resapan Optimum dan Batas Konsentrasi

Harga resapan yang sering digunakan adalah antara 0,2 sampai dengan 0,8 karena pada harga tersebut diperoleh linearitas yang baik (sesuai dengan persamaan Lambert – Beer) dan batas konsentrasi disesuaikan dengan nilai serapan di atas.

3. Penyiapan Contoh

Dalam analisa kuantitatif plastic dengan infra merah contoh pada umumnya disiapkan dalm bentuk film tipis, dengan ketebalan berkisar antara 0,05 mm sampai dengan 0,15 mm disesuaikan dengan besarnya resapan puncak.

(Day, R. A dan Underwood, A. L. 1983)

2.6.4. Analisa Kuantitatif Kopolimer Propilena – Etilena

Untuk menghitung komposisi masing – masing komponen terlebih dahulu harus didapatkan puncak masing – masing (polipropilena dan polietilena), dimana puncak – puncak tersebut mempunyai respon yang baik terhadap bertambahnya kadar secara linear dan juga tidak saling mempengaruhi. Untuk polipropilena didapatkan puncak yang sesuai pada 1167 cm^{-1} , pada bilangan gelombang ini polietilena tidak memberikan serapan. Sedangkan untuk polietilena didapatkan puncak yang sesuai pada bilangan gelombang 733 cm^{-1} .

Untuk perhitungannya adalah sebagai berikut. Perbandingan persen berat polipropilena terhadap poetilena adalah berbanding lurus dengan perbandingan absorbansi masing – masing, sesuai dengan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{\% \text{ w/w PP}}{\% \text{ w/w PE}} = \frac{\text{Absorbansi pada } 1167 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbansi pada } 733 \text{ cm}^{-1}}$$

Dimana:

Absorbansi (serapan) dari polipropilena pada 1167 cm^{-1}

Log AC/BC

Absorbansi (serapan) dari polietilena pada 733 cm^{-1}

Log DF/EF

Nilai K didapatkan dengan cara membuat kurva kalibrasi dari contoh yang sudah diketahui kadarnya (Standar), dimana K merupakan tangen alfa/ *slope* dari persamaan garis lurus yang dihasilkan (Fried, J.R., 1995)