

ANALISIS SIFAT TERMAL POLIURETAN BERBASIS MINYAK JARAK DAN TOLUENA DIISOSIANAT DENGAN TEKNIK DTA DAN TGA

Eli Rohaeti dan Suyanta

Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

Abstrak

Penelitian yang telah dilakukan bertujuan untuk mensintesis poliuretan dari minyak jarak - PEG400 - TDI, minyak jarak – etilendiamina - TDI, dan minyak jarak - 1,4-butanadiol - TDI dan mempelajari sifat termalnya. Polimerisasi dilakukan dengan teknik *one shot process* pada temperatur kamar dengan perbandingan komposisi antara minyak jarak, aditif (PEG400, etilendiamina, dan 1,4-butanadiol), dan TDI sebesar 1:4:1. Keberhasilan sintesis dianalisis secara kualitatif menggunakan teknik spektrofotometri *Infrared* dan sifat termal poliuretan hasil sintesis dianalisis dengan teknik *Differential Thermal Analysis* (DTA) dan *Thermogravimetric Analysis* (TGA). Poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI menunjukkan temperatur leleh sebesar 343⁰C, sedangkan poliuretan lainnya tidak menunjukkan temperatur leleh. Seiring meningkatnya temperatur, poliuretan hasil sintesis mengalami kehilangan massa semakin tinggi. Namun demikian, sampai temperatur 400 °C masih tersisa massa bagian molekul di atas 50%, yaitu 56% untuk poliuretan dengan penambahan PEG400, 70% untuk poliuretan dengan penambahan 1,4-butanadiol, dan 86% untuk poliuretan dengan penambahan etilendiamina dalam sintesis poliuretan dari minyak jarak dan TDI. Dengan demikian urutan kestabilan termal poliuretan dalam sintesis yang telah dilakukan, yaitu poliuretan dari minyak jarak-etilendiamina-TDI > minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI > minyak jarak-PEG400-TDI.

Kata Kunci: DTA, minyak jarak, poliuretan, sifat termal, TGA.

PENDAHULUAN

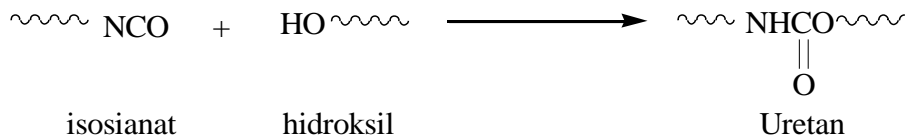
Seperti diketahui bahwa biji jarak di Indonesia belum diolah secara maksimal, biasanya hanya diolah menjadi minyak. Minyak jarak dan turunannya digunakan dalam industri cat, pelumas, tinta cetak, dan sebagai bahan baku dalam industri plastik dan nilon. Dengan demikian penelitian yang telah dilakukan diharapkan dapat meningkatkan pemanfaatan minyak jarak di bidang non pangan yang selama ini belum maju dan sekaligus dapat meningkatkan nilai ekonomi dari minyak jarak. Penelitian yang dilakukan merupakan langkah awal pembuatan poliuretan dari minyak jarak dan toluena diisosiyanat (TDI) dengan penambahan senyawa aditif berupa PEG400, etilendiamina, dan 1,4-butanadiol.

Selain itu, karena minyak jarak yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai gugus hidroksil maka dapat digunakan sebagai sumber polioliol dalam sintesis poliuretan. Sebagaimana diungkapkan oleh Hatakeyama et al (1995) dan Owen et al (1995) bahwa adanya gugus fungsi reaktif dalam bahan alam memungkinkan dapat digunakan sebagai monomer dalam sintesis polimer ramah lingkungan. Keberadaan gugus fungsi reaktif dalam minyak jarak memungkinkan dapat dihasilkan produk polimer yang dapat dibiodegradasi oleh mikroorganisme yang ada di alam.

Pernyataan tersebut didukung oleh penelitian-penelitian sebelumnya bahwa pada saat minyak jarak direaksikan dengan toluena-2,4-diisosiyanat (TDI) pada perbandingan mol NCO/OH = 1,6 dihasilkan cairan kental dari prepolimer poliuretan. Selanjutnya dengan penambahan *n*-butil akrilat maka dapat diperoleh poliuretan berikatan silang (*crosslinked polyurethane*) yang dapat digunakan sebagai insulator (Patel, M & B. Suthar, 1988). Eli Rohaeti dkk (2003) membuktikan bahwa semakin tinggi bilangan hidroksil yang dimiliki polioksietilen glikol sebagai sumber polioliol dalam sintesis poliuretan semakin tinggi pula sifat termal dan sifat mekanik poliuretan yang dihasilkan. Berdasarkan penelusuran paten ditunjukkan bahwa penelitian yang dilakukan oleh Mashburn, L. E. dkk (2002) (<http://www.iisc.ernet.in>) telah berhasil membuat karpet poliuretan dari *vegetable oil*

yang direaksikan dengan poliisosianat serta dengan penambahan pereaksi pengikat silang dan pereaksi pembusa. Marlina (2003) melaporkan bahwa minyak jarak memiliki bilangan hidroksil sebesar 401,339 mg/g sehingga dapat digunakan sebagai sumber monomer dalam sintesis membran poliuretan.

Poliuretan merupakan bahan polimer yang mengandung gugus fungsi (—NHCOO—) dalam rantai utamanya. Gugus fungsi uretan terbentuk dari reaksi antara gugus isosianat dengan gugus hidroksil (Gambar 1).



Gambar 1. Pembentukan gugus uretan

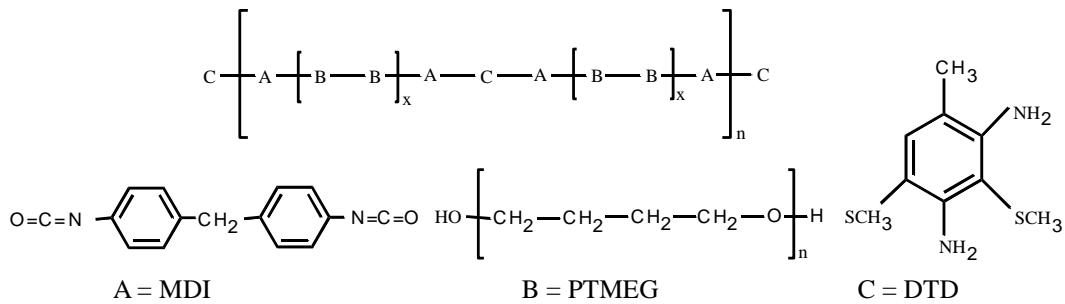
Jenis dan ukuran setiap monomer pembentuk poliuretan akan memberikan sumbangan terhadap sifat poliuretan yang dihasilkan. Hal ini membuat poliuretan dapat disintesis dengan massa jenis dan kekakuan bervariasi mulai dari elastomer yang sangat fleksibel hingga plastik kaku dan rigid. Bervariasinya massa jenis dan kekakuan poliuretan, sehingga produk poliuretan dapat dijumpai pada berbagai bidang kehidupan. (Eli Rohaeti, 2005)

Di bidang otomotif, poliuretan digunakan pada berbagai komponen kendaraan yang meliputi bagian eksterior dan interior misalnya bumper, panel-panel *body*, tempat duduk, dan lain-lain. Di bidang kedokteran, poliuretan digunakan sebagai bahan pelindung muka, kantung darah, dan lain-lain. Selain itu poliuretan telah digunakan pula untuk *furniture*, bangunan dan konstruksi, insulasi *tank* dan pipa, pabrik pelapis, alat-alat olahraga, serta sebagai bahan pembungkus. (Eli Rohaeti, 2004)

Poliuretan digunakan sebagai pelapis permukaan rol pada proses pengkanjian (*sizing*) di industri kertas. Proses pengkanjian dalam industri kertas merupakan proses pengisian kanji ke dalam celah-celah serat selulosa yang terdapat pada kertas untuk memperoleh gramatur tertentu dan kualitas permukaan yang baik (Hardianto, 2003). Pada proses pengisian tersebut dibantu oleh dua rol atau lebih yang dilapisi dengan suatu bahan elastomer, dalam hal ini poliuretan. Kertas dilewatkan melalui dua rol yang disiram dengan larutan kanji dengan tekanan nip 40 – 45 kN/m dengan kecepatan 1400 mpm dan berlangsung pada temperatur 60 – 70°C untuk menjaga kelarutan kanji dalam air (Smook, 1999).

Poliuretan digunakan sebagai bahan pelapis permukaan rol dalam industri kertas untuk menggantikan karet, hal ini karena poliuretan memiliki sifat mekanik, elastisitas, dan ketahanan abrasi lebih baik daripada karet. Nalepa dkk (dalam Hardianto, 2003) mensintesis poliuretan dari MDI, politetrametilen glikol (PTMEG) dan dimetiltio toluen diamin (DTD) yang memiliki kepadatan ikatan silang cukup tinggi (*high cross link density*). Namun poliuretan yang disintesis memiliki kelemahan, yaitu mudah mengembang (*swelling*) dan terhidrolisis jika digunakan dalam lingkungan yang basah. Hidrolisis ini akan mendegradasi poliuretan sehingga jangka waktu penggunaannya menjadi lebih pendek.

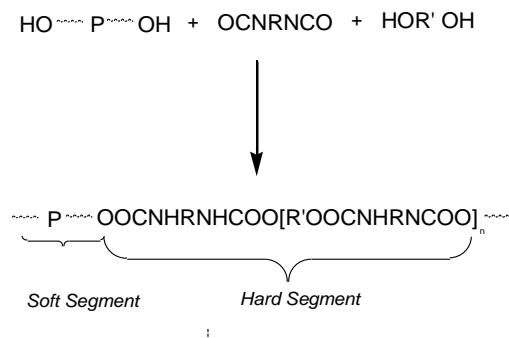
Penelitian yang dilakukan oleh Hardianto (2003) untuk mengetahui pengaruh larutan kanji terhadap pengembangan poliuretan berbasis MDI/PTMEG/DTD ditunjukkan bahwa air akan berdifusi masuk ke dalam segmen lunak poliuretan dan berikatan hidrogen dengan rantai PTMEG. Proses pengembangan akan berhenti pada suatu titik jenuh yaitu pada sekitar 1,8% peningkatan volume. Keadaan tersebut disebabkan oleh kerapatan ikatan silang dari poliuretan. Semakin tinggi kerapatan ikatan silang, maka semakin rendah terjadinya pengembangan. Degradasi hidrolisis berawal dari daerah tempat molekul air bersarang dan berkembang dalam bentuk bulatan yang tersebar secara sporadis. Gambar 2 menunjukkan struktur molekul elastomer poliuretan berbasis MDI/PTMEG/DTD. Reaksi antara MDI dengan DTD membentuk *hard segment*, sedangkan PTMEG membentuk *soft segment*.



Gambar 2. Struktur molekul elastomer poliuretan berbasis MDI/PTMEG/DTD

Ulrich (1982) dalam studinya mengenai polioliol, melaporkan bahwa polioliol polieter dan poliester biasa digunakan untuk sintesis poliuretan. Polioliol polieter merupakan polimer massa molekul rendah yang diperoleh dari reaksi pembukaan cincin pada polimerisasi alkilen oksida. Polioliol poliester diperoleh dari reaksi polimerisasi glikol dengan asam dikarboksilat. Jadi pada dasarnya, poliuretan dibuat dari reaksi polimerisasi antara monomer-monomer diisocianat dengan polioliol polieter atau poliester.

Elastomer poliuretan memiliki formasi kopolimer blok (A-B)_n yang terdiri atas *hard segment* dan *soft segment*. Elastomer umumnya terbentuk dengan cara mereaksikan diisocianat aromatik berlebih dengan polieter atau poliester yang memiliki gugus ujung hidroksil untuk menghasilkan prepolimer dengan gugus ujung isocianat. Prepolimer yang terbentuk direaksikan dengan senyawa dihidroksi, diamin, atau senyawa dengan gugus asam dikarboksilat seperti ditunjukkan oleh Gambar 3.



Gambar 3. Sintesis elastomer poliuretan

Woods (1987) mengungkapkan bahwa polioliol yang digunakan dalam sintesis poliuretan meliputi polieter dan poliester yang masing-masing memiliki gugus ujung hidroksil. Struktur polioliol berperan besar dalam menentukan sifat akhir dari poliuretan. Massa molekul dan fungsionalitas polioliol merupakan faktor utama pula sebagai penentu sifat poliuretan. Tabel 1 menunjukkan karakteristik polioliol untuk sintesis elastomer poliuretan.

Tabel 1. Karakteristik polioliol untuk sintesis elastomer poliuretan (Woods, 1987)

Karakteristik polioliol	Nilai
massa molekul	1000 – 6500
Fungsionalitas	2,0 – 3,0
Bilangan hidroksil	28 – 160

Atas dasar karakteristik polioliol seperti ditunjukkan oleh Tabel 1, maka minyak jarak dapat digunakan sebagai sumber polioliol dalam sintesis elastomer poliuretan asal terpenuhinya karakteristik dari polioliol tersebut.

Biji jarak terdiri atas 75% kernel (daging biji) dan 25% kulit, serta kandungan minyaknya sebesar 54%. Minyak jarak mempunyai rasa asam yang dapat dibedakan dengan trigliserida lainnya karena massa jenis, kekentalan, dan bilangan asetil, serta kelarutannya dalam alkohol relatif tinggi.

Minyak jarak larut dalam etil alkohol 95% pada temperatur kamar serta pelarut organik yang polar, dan sedikit larut dalam hidrokarbon alifatik. Kelarutan minyak jarak dalam petroleum eter relatif rendah, hal ini yang membedakannya dengan trigliserida lain. Kandungan asam lemak essensial dalam minyak jarak sangat rendah, sedangkan kandungan asam lemak tidak jenuhnya terutama terdiri atas asam risinoleat (86%).

Sifat-sifat fisika minyak meliputi warna, bau, rasa, titik cair, titik didih, sedangkan sifat kimianya meliputi bilangan penyabunan, bilangan iodin, bilangan asam, dan bilangan hidroksil. Beberapa sifat fisika-kimia minyak jarak dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat fisika-kimia minyak jarak (Ketaren, 1986; Marlina, 2003).

Jenis sifat	Nilai
Massa jenis	1,4764 – 1,4778 (25/25 ⁰ C)
Bilangan hidroksil	161 – 169 mg/g
Bilangan penyabunan	176 – 187 mg/g
Bilangan iodin	81 – 91 g/g

Adapun yang menjadi permasalahan dalam penelitian ini adalah “Bagaimana pengaruh penambahan aditif yang berbeda terhadap proses sintesis dan sifat termal poliuretan?” Untuk menyelesaikan permasalahan tersebut, maka dilakukan beberapa pendekatan, yaitu berdasarkan karakterisasi terhadap minyak jarak maka dapat diketahui bahwa minyak jarak mengandung atom hidrogen aktif (gugus fungsi –OH dan –COOH) sehingga dapat digunakan sebagai monomer (bahan dasar) dalam sintesis poliuretan, penambahan aditif yang berbeda (PEG400, etilenadamina, dan 1,4-butanadiol) dalam sintesis poliuretan dari minyak jarak dan TDI akan menghasilkan poliuretan dengan sifat termal bervariasi.

Penelitian yang dilakukan bertujuan untuk mensintesis poliuretan dari minyak jarak dan TDI dengan penambahan aditif bervariasi yaitu PEG400, etilenadamina, dan 1,4-butanadiol serta mempelajari sifat termalnya dengan teknik DTA (*Differential Thermal Analysis*) dan TGA (*Thermogravimetric Analysis*).

Dengan dilakukannya penelitian ini maka memiliki arti penting, yaitu dapat memberikan informasi mengenai pemanfaatan bahan alam berupa minyak jarak sebagai bahan dasar dalam sintesis poliuretan yang memiliki sifat termal lebih baik. Atas dasar hasil-hasil penelitian ini diharapkan juga dapat berkembang penelitian-penelitian lebih lanjut baik penggunaan bahan alami lainnya sebagai bahan dasar dalam pembuatan polimer dan bahan aditif lainnya maupun teknik-teknik yang digunakan untuk menghasilkan suatu produk polimer dengan sifat fisika dan kimia lebih baik, serta dapat diterapkan pada bidang tertentu.

METODE

Alat dan Bahan Penelitian

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain FTIR 8300 *Shimadzu*, DTA-TGA Perkin Elmer, timbangan elektronik, neraca analitik, termometer, piknometer, alat refraktometer, dan alat-alat gelas lainnya. Adapun bahan-bahan yang digunakan antara lain minyak jarak (*Castor Oil*) dari PT Bratachem, TDI teknis, polioksietilen glikol massa molekul 400 kualitas *pure analysis* (p.a), 1,4-butanadiol, etilenadamin, kalium bromida, dan akuades.

Prosedur Penelitian

Karakterisasi Minyak Jarak

Minyak jarak yang digunakan dikarakterisasi meliputi gugus fungsi dengan spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infrared*), massa jenis dengan piknometer, dan indeks bias dengan refraktometer, serta titik leleh dan titik didih.

Polimerisasi Pembentukan Poliuretan

Minyak jarak direaksikan dengan TDI dengan perbandingan konsentrasi 1 : 4 g/g yang masing-masing disimpan pada Erlenmeyer berbeda dan keduanya dikondisikan pada suhu 25⁰C dengan cara dimasukkan ke dalam *water bath* yang dilengkapi termometer dan sirkulasi air. Kedua bahan kimia tersebut dimasukkan ke dalam gelas kimia 25 mL pada saat temperatur konstan tercapai yaitu pada 25 °C. Selanjutnya, dilakukan pengadukan terhadap campuran reaksi secara

cepat karena sifat TDI yang sangat mudah bereaksi dan mengeras sehingga diperoleh poliuretan *preure*. Kemudian poliuretan *preure* dituang di atas cetakan dan dibiarkan mengeras. Begitu pula untuk reaksi polimerisasi dengan penambahan aditif, PEG400/etilenadamina/1,4-butanadiol masing-masing ditambahkan ke dalam minyak jarak dengan perbandingan konsentrasi 1 : 1 g/g kemudian diaduk sampai homogen. Setelah itu ditambahkan TDI ke dalam campuran homogen, selanjutnya dilakukan pengadukan dengan kecepatan tinggi. Cairan poliuretan kemudian dituang ke dalam cetakan berukuran 3x3x2 cm³ dan dibiarkan mengeras. Padatan poliuretan yang diperoleh siap untuk dikarakterisasi.

Karakterisasi Produk Polimerisasi

Massa Jenis

Sampel poliuretan diuji massa jenisnya dengan alat *Digital Weighing Balance* tipe DS-425 dan *Vernier Caliper*. Uji massa jenis dilakukan dengan cara menghitung volume sampel yaitu panjang x lebar x tebal, serta mengukur berat dengan penimbangan (Vishu Shah, 2007). Masing-masing disiapkan sampel sebanyak 3 spesimen berukuran sekitar 0,5 cm x 0,5 cm x 0,5 cm untuk sampel berbentuk kubus, sedangkan untuk sampel busa poliuretan berbentuk silinder disiapkan sebanyak 3 spesimen dengan diameter 2,9 cm dan tebal 1,09 cm.

Ikatan Silang dan Absorpsi air

Sampel poliuretan ditimbang dengan massa tertentu kemudian direndam dalam pelarut air selama 1 hari 1 malam. Setelah 1 hari 1 malam, sampel diangkat dari pelarut dan dibiarkan mengering pada temperatur kamar. Sampel kemudian ditimbang kembali sehingga diperoleh selisih antara massa sampel sebelum dan sesudah direndam dalam pelarut.

Penentuan ikatan silang dilakukan dengan uji *swelling* yang dihitung menggunakan persamaan: $S = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$

$S = swelling$ = derajat penggembungan (%)

m_2 = massa polimer setelah direndam dalam pelarut (gram)

m_1 = massa polimer sebelum direndam dalam pelarut (gram)

Semakin tinggi derajat penggembungan (*swelling degree*), maka semakin rendah jumlah ikatan silang poliuretan. Sebaliknya, semakin rendah derajat penggembungan, maka semakin banyak jumlah ikatan silang poliuretan. Apabila derajat penggembungan bernilai negatif, berarti poliuretan yang terbentuk memiliki struktur rantai linier atau bercabang, sedangkan apabila derajat penggembungan bernilai positif berarti poliuretan memiliki struktur ikatan silang.

Kristalinitas dengan alat XRD (X-Ray Diffraction)

Penentuan kristalinitas busa poliuretan dilakukan dengan menggunakan alat XRD Rigaku tipe Geiger Flex. Metode standar yang dilakukan, yaitu dengan cara meletakkan sampel dalam suatu tempat sehingga dapat berotasi pada salah satu sumbu. Kemudian menyinari sampel tersebut dengan sinar-X, sehingga perangkat bidang yang ada dalam kristal memantulkan berkas sinar-X. Selanjutnya berkas sinar tersebut diterima oleh detektor, sehingga diperoleh difraktogram. Difraktogram sampel polimer yang dihasilkan mengandung daerah kristalin dan amorf yang bercampur secara acak. Difraktogram sinar-X polimer kristalin memiliki puncak yang tajam, sedangkan polimer amorf memiliki puncak yang melebar.

Gugus Fungsi dengan Spektrofotometer FTIR

Metode yang digunakan dalam preparasi sampel adalah dengan pembuatan pelet KBr. Sampel poliuretan hasil sintesis digerus dengan menggunakan peralatan mortar. Sampel dicampur dengan KBr. Campuran ditekan dan diperoleh pelet KBr. Selanjutnya dianalisis dengan menggunakan FTIR pada daerah panjang gelombang 400-4000 cm⁻¹ sehingga diperoleh spektrum poliuretan hasil sintesis.

Sifat Termal dengan Alat DTA-TGA

Sifat termal dengan alat DTA-TGA dilakukan di laboratorium polimer Akedemi Teknologi Kulit Yogyakarta. Sifat termal dikarakterisasi dengan teknik *Differential Thermal Analysis* dan *Thermogravimetric Analysis* dengan cara sebagai berikut setiap sampel poliuretan dimasukkan ke dalam krus tempat sampel dan diletakkan di dalam alat DTA-TGA. Kondisi alat diukur dan dioperasikan pada suhu 30⁰C-400⁰C dengan kecepatan pemanasan 10⁰C/menit. Termogram yang dihasilkan dicetak pada kertas.

Termogram DTA yang diperoleh yaitu berupa perbedaan suhu (ΔT) antara sampel dan bahan perbandingan diplot terhadap temperatur sampel selama pemanasan. Berdasarkan termogram DTA yang diperoleh dapat digunakan untuk mengetahui transisi gelas (T_g), temperatur leleh (T_m), serta temperatur dekomposisi (T_d) produk polimer. Selanjutnya termogram TGA menunjukkan massa versus temperatur. Berdasarkan termogram TGA dapat diketahui kehilangan massa poliuretan pada berbagai temperatur.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Minyak Jarak

Minyak jarak yang digunakan dalam penelitian ini merupakan minyak jarak yang dijual secara komersil berupa cairan kental, jernih, dan berwarna kuning pucat. Karakterisasi awal terhadap minyak jarak meliputi gugus fungsi dengan FTIR, massa jenis, dan bilangan hidroksil. Hasil analisis gugus fungsi minyak jarak dengan spektrofotometer FTIR ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Beberapa gugus fungsi karakteristik minyak jarak

No.	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Gugus Fungsi
1.	3371	Ulur OH
2.	2929	Ulur C-H
3.	1747	C=O ester
4.	1600-1652	C=C
5.	1172	Uluran – C– O
6.	1456	CH ₂

Hasil penelitian menunjukkan besarnya massa jenis minyak jarak adalah 1,024 g/mL dan bilangan hidroksil sebesar 173,0673 mg/g. Berdasarkan data bilangan hidroksil minyak jarak, maka minyak jarak menunjukkan gugus –OH reaktif yang diperkuat dengan intensitas gugus fungsi –OH pada 3371 cm^{-1} sehingga minyak jarak dapat dijadikan sebagai sumber monomer dalam sintesis poliuretan.

Sintesis Poliuretan

Poliuretan disintesis dari minyak jarak dan toluena diisosianat (TDI) dengan perbandingan komposisi minyak jarak : TDI yaitu 1 : 4 serta dengan penambahan aditif berupa PEG-400, 1,4-butanadiol, dan etilenadiamin. Sintesis poliuretan dan proses *curing* dilakukan pada temperatur kamar (25°C). Sifat poliuretan hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 3.

Penambahan PEG-400, etilenadiamin, dan 1,4-butanadiol mempengaruhi karakteristik poliuretan hasil sintesis. Poliuretan yang disintesis dari minyak jarak dan TDI dengan konsentrasi 1 : 4 menghasilkan rerata *yield* untuk 3 kali sintesis sebesar 70,46% produk polimer, sedangkan poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak, PEG400, dan TDI menghasilkan rerata *yield* sebesar 65,18%.

Tabel 3. Sifat poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-TDI dengan penambahan aditif

Jenis Poliuretan	Pengamatan
Minyak Jarak-PEG400-TDI	Coklat kekuningan, sedikit keras, sedikit berpori
Minyak Jarak-etilenadiamina-TDI	Kuning keemasan, keras, kuat
Minyak Jarak : 1,4-butanadiol : TDI	Kuning muda, keras, bergelembung kecil, sangat mengembang

Semua poliuretan yang dihasilkan berbentuk busa, namun ada busa yang sangat ringan, sedang, dan berat. Kemudian struktur sel busa poliuretan ada yang terbuka dan ada yang tertutup. Poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak dan TDI berbentuk busa padat dengan struktur sel tertutup, tidak mengembang, massa jenis lebih tinggi dibandingkan dengan poliuretan lainnya.

Karakterisasi Poliuretan Hasil Sintesis

Karakterisasi poliuretan hasil sintesis dilakukan melalui penentuan massa jenis, gugus fungsi poliuretan menggunakan spektrofotometer FTIR, penentuan ikatan silang melalui uji pengembangan, kristalinitas dengan XRD, dan sifat termal poliuretan dikarakterisasi menggunakan alat *Differential Thermal Analyzer* (DTA) dan TGA.

Massa Jenis Poliuretan

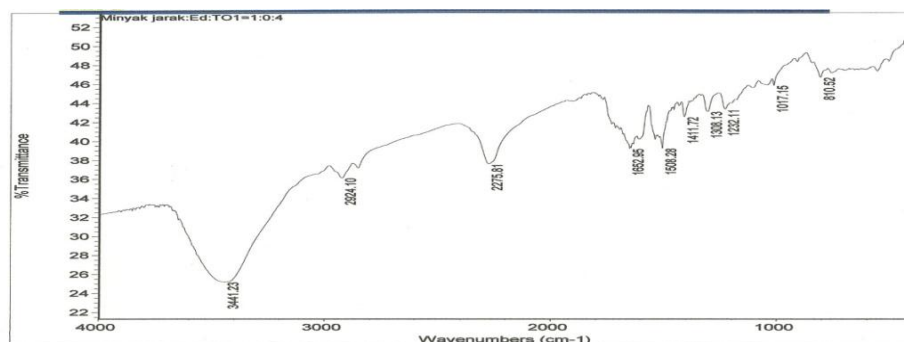
Hasil pengukuran massa jenis selengkapnya ditunjukkan oleh Tabel 4. Poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak, etilenadamina, dan TDI (1 : 1 : 4) memiliki massa jenis paling tinggi (lebih dari 1) pada penelitian ini, diikuti oleh poliuretan dari minyak jarak, 1,4-butanadiol, dan TDI, serta poliuretan dari minyak jarak, PEG400, dan TDI. Penambahan PEG400 dalam sintesis poliuretan dari minyak jarak dan TDI dapat menghasilkan produk polimer dengan massa jenis paling rendah. Hal ini dapat disebabkan oleh reaksi yang terjadi antara PEG400 dengan TDI menghasilkan peningkatan *free volume* polimer sehingga massa jenis poliuretan mengalami penurunan.

Tabel 4. Massa jenis poliuretan hasil sintesis berbasis minyak jarak

Poliuretan dari	Massa jenis (g/mL)
Minyak Jarak-PEG400-TDI	0,3100
Minyak Jarak-etilenadamina-TDI	1,0900
Minyak Jarak : 1,4-butanadiol : TDI	0,4400

Gugus Fungsi Poliuretan dengan FTIR

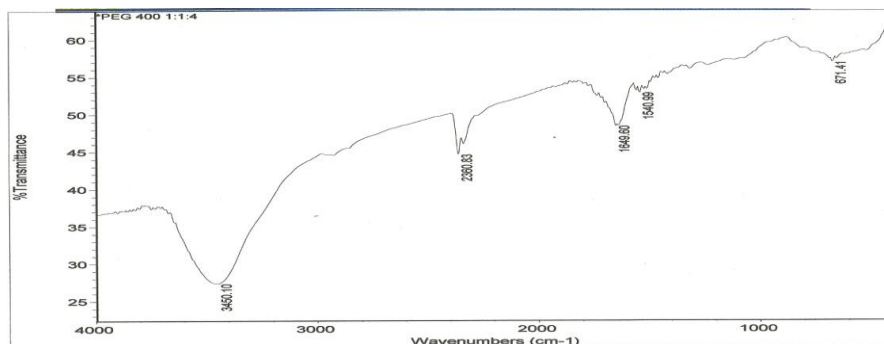
Spektrum FTIR poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak (CO): TDI dengan variasi komposisi 1 : 4 dan dari minyak jarak : PEG400 : TDI dengan komposisi 1 : 1 : 4 dapat dilihat pada Gambar 1 dan Gambar 2 . Hasil spektrum IR tersebut diinterpretasikan gugus fungsinya menggunakan interpretasi IR standar seperti terlihat pada Tabel 5.



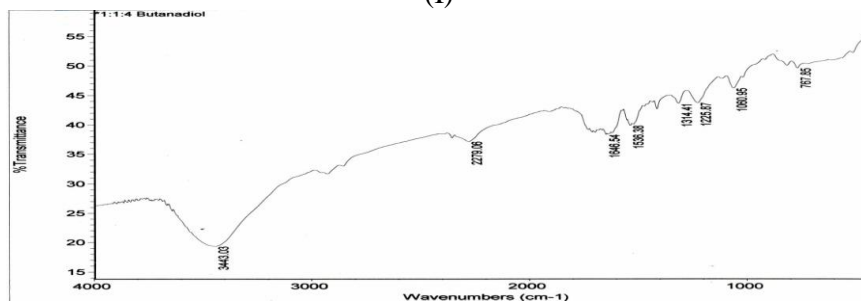
Gambar 1. Spektrum FTIR poliuretan dari minyak jarak dan TDI (1 : 4)

Tabel 5. Interpretasi gugus fungsi spektrum IR poliuretan

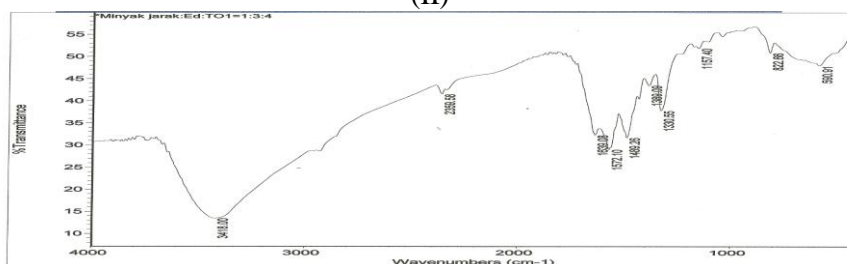
Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
	Poliuretan			
	CO : TDI (1 : 4)	CO : PEG 400 : TDI (1 : 1 : 4)	CO : 1,4- butanadiol : TDI) (1 : 1 : 4)	CO : etilendiamin : TDI) (1 : 3 : 4)
Bengkokan C–H Alkena	810,52	671,41	810,52	590,91 – 822,66
C-O	1017,15 - 1232,11	1100	1017,15	1157,40
C=O alofanat	1308,13	1300	1411,72	1330,55
Cincin aromatik	1411,72 - 1508,28	1540,99	1508,28	1572,10
C=O uretan	1652,95	1649,60	1652,95	1639,08
C=C	1600	1649,60	1508,28	1600
Isosianat -NCO	2275,81	2297	2275,81	~ 2268,42
-CH alkana	2924,10	2900-	2924,10	2900
-NH amina sekunder	3441,23	3450,10	3441,23	3418,00



(I)



(II)



(III)

Gambar 2. Spektrum FTIR poliuretan dari (I) minyak jarak : PEG-400 : TDI (1 : 1 : 4), (II) minyak jarak : 1,4-butanadiol : TDI (1 : 1 : 4), minyak jarak : etilendiamin : TDI (1 : 1 : 4)

Hasil karakterisasi terhadap poliuretan hasil sintesis dengan teknik spektroskopi FTIR menunjukkan pita serapan pada daerah yang karakteristik untuk poliuretan. Spektrum FTIR yang diperoleh menunjukkan adanya serapan khas pada $\sim 1649,60 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 1652,95 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan gugus C=O uretan. Serapan pada $\sim 2297 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 2275,81 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan gugus -NCO. Serapan pada $\sim 3441,23 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 3450,10 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan gugus -NH dan didukung oleh serapan gugus cincin aromatik pada $1411,72 \text{ cm}^{-1}$ dan $1540,99 \text{ cm}^{-1}$. Serapan pada $1308,13 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan silang C=O allofanat. Serapan gugus allofanat ini menandakan adanya ikatan silang yang diperkuat oleh hasil derajat pengembangan cukup rendah yang menunjukkan jumlah ikatan silang cukup banyak.

Berdasarkan spektrum FTIR poliuretan menunjukkan masih terdapatnya serapan pada bilangan gelombang $\sim 2297 \text{ cm}^{-1}$ dan $\sim 2275,81 \text{ cm}^{-1}$, ini berarti masih terdapat gugus isosianat (-NCO) setelah polimerisasi. Namun, berdasarkan spektrum FTIR poliuretan dengan penambahan PEG400, etilendiamin, dan 1,4-butanadiol menyebabkan gugus isosianat (-NCO) dari TDI bereaksi lebih banyak selama polimerisasi sehingga hanya sedikit gugus isosianat (-NCO) dari TDI yang masih tersisa. Adanya penambahan PEG400, etilendiamin, dan 1,4-butanadiol akan menyempurnakan polimerisasi. Sebagaimana diungkapkan oleh Elwell et al (1997) bahwa reaksi antara isosianat dengan hidroksil polieter menghasilkan gugus uretan, sedangkan reaksi antara isosianat dengan air menghasilkan poliurea dan karbondioksida. Pita serapan isosianat terjadi pada $2300 - 2270 \text{ cm}^{-1}$. Penurunan intensitas dari serapan isosianat dapat digunakan untuk memonitor konversi gugus fungsi isosianat selama reaksi berlangsung, sedangkan pembentukan uretan, urea yang dapat larut, dan spesi urea berikatan hidrogen selama polimerisasi dapat diikuti dengan memonitor daerah karbonil.

Absorpsi Air dan Ikatan Silang Poliuretan

Poliuretan hasil sintesis berbasis minyak jarak ditentukan *Water absorption* dan ikatan silangnya melalui uji derajat pengembangan. Hasil karakterisasi absorpsi air dan derajat pengembangan dari poliuretan dilihat pada Tabel 6. Berdasarkan Tabel 6 diketahui bahwa derajat pengembangan semua poliuretan hasil sintesis bernilai positif untuk semua variasi komposisi. Derajat pengembangan yang bernilai positif tersebut, maka dalam strukturnya mengandung ikatan silang. Poliuretan dapat mengembang karena molekul-molekul air yang digunakan sebagai pelarut dapat menembus jaringan pada poliuretan hasil sintesis.

Semakin besar derajat pengembangan menunjukkan bahwa poliuretan hasil sintesis mengandung ikatan silang dalam jumlah sedikit yang berarti poliuretan tersebut mudah ditembus oleh pelarut. Pada poliuretan hasil sintesis (minyak jarak-PEG 400-TDI) 1:1:4 mempunyai jumlah ikatan silang paling sedikit. Adanya penambahan PEG-400 dalam sintesis meningkatkan derajat pengembangan atau jumlah ikatan silangnya semakin sedikit. Hal ini dapat disebabkan oleh sumber hidroksil yang digunakan dalam sintesis semakin banyak sedangkan sumber -NCO dari TDI dalam jumlah tetap. Adanya penambahan PEG-400 tersebut dapat menyempurnakan proses polimerisasi sehingga gugus -NCO dari TDI dapat bereaksi lebih banyak menghasilkan poliuretan dengan struktur linier atau bercabang.

Tabel 6. *Water absorption* dan derajat pengembangan poliuretan berbasis minyak jarak

No	Sampel poliuretan	<i>Water absorption</i>	<i>Swelling degree</i> (%)
1	Minyak jarak-PEG 400-TDI (1:1:4)	sedang	33,33
2	Minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI (1:1:4)	rendah	5,00
3	Minyak jarak-etilendiamin-TDI (1:1:4)	rendah	0,00

Poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak, 1,4-butanadiol, dan TDI, poliuretan dari minyak jarak, etilenadiamin, dan TDI pada komposisi (1 : 1 : 4) memiliki nilai derajat pengembangan sekitar 5% dan 0%. Hal ini berarti poliuretan-poliuretan tersebut memiliki ikatan silang cukup banyak. Sebagaimana diungkapkan oleh Hamza et al (1997), dengan menggunakan *confocal microscope* sel busa poliuretan merupakan sel multidimensional tersusun atas jaringan polihedron yang saling berhubungan. Poliuretan dari minyak jarak, PEG400, dan TDI memiliki derajat pengembangan 33,33%. Hal tersebut menunjukkan keberadaan struktur ikatan silang yang sangat rendah menyebabkan semakin banyak molekul air yang dapat menembus jaringan struktur polimer.

Keberadaan ikatan silang ini yang ditunjukkan dengan nilai derajat pengembangan sejalan dengan absorpsi air dari poliuretan hasil sintesis. Molekul dengan ikatan silang tinggi akan menunjukkan absorpsi air rendah.

Kristalinitas Poliuretan dengan XRD

Analisis kristalinitas dengan XRD ditunjukkan oleh Tabel 7. Ketiga difraktogram XRD dari poliuretan hasil sintesis berbasis minyak jarak menunjukkan pola difraksi yang sama dengan poliuretan hasil sintesis dari PEG400 – MDI dan dari amilosa – PEG 400 – MDI (Eli Rohaeti, 2004). Hal tersebut mengindikasikan bahwa poliuretan berhasil disintesis dari minyak jarak dan TDI tanpa dan dengan penambahan PEG 400 dan 1,4-butanadiol. Perbedaannya terletak pada intensitas kristalinitasnya atau perbedaan derajat kristalinitas dalam poliuretan.

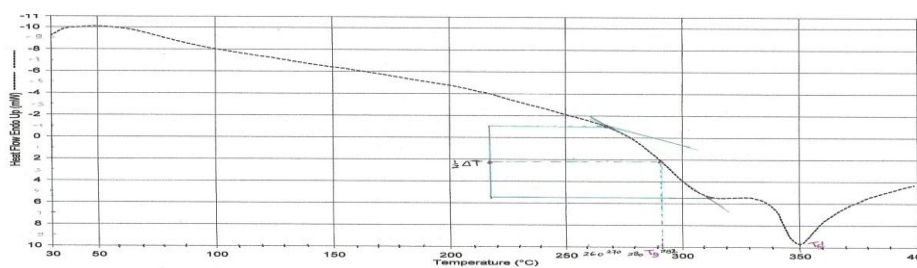
Tabel 7. Kristalinitas poliuretan hasil sintesis berbasis minyak jarak

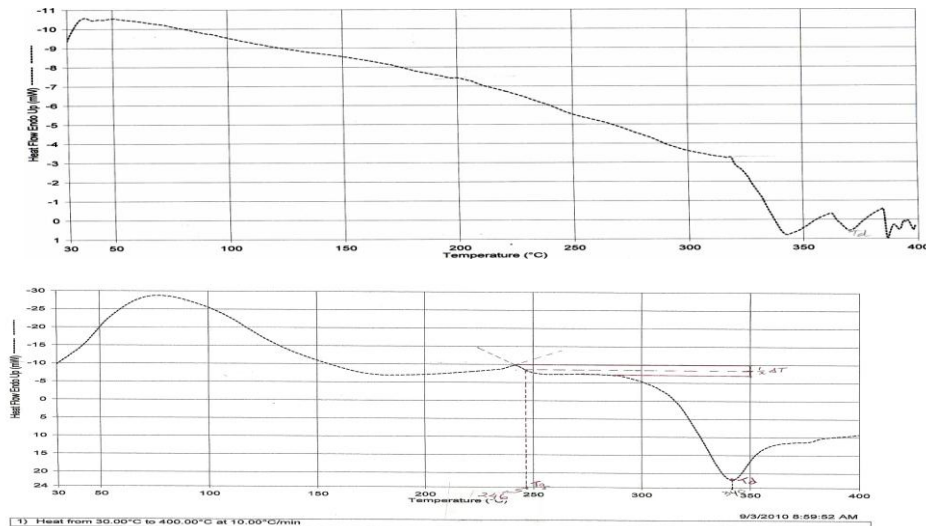
No	Sampel poliuretan hasil sintesis	$2\theta (^{\circ})$	Intensitas (CPS)	d	Kristalinitas (%)
1	Minyak jarak-TDI	18,48	370	4,797	77,78
2	Minyak jarak-PEG400-TDI	20	363	4,435	77,22
3	Minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI	19,70	382	4,502	80,27

Poliuretan dari PEG 400 dan MDI memiliki kristalinitas sebesar 36,74% dan poliuretan dari amilosa, PEG 400, dan MDI memiliki derajat kristalinitas sebesar 52,51% (Eli Rohaeti, 2004). Dengan demikian poliuretan hasil sintesis berbasis minyak jarak menghasilkan poliuretan dengan kristalinitas lebih tinggi atau keteraturan lebih tinggi. Hal tersebut sangat dipengaruhi oleh jenis monomer pembentuk poliuretan. Selain itu, bagian aromatik yang rigid dan adanya ikatan hidrogen di antara gugus-gugus uretan cenderung dapat membentuk daerah semikristalin dalam makromolekul poliuretan (Castonguay et al., 2001). Poliuretan hasil sintesis berbasis minyak jarak dapat membentuk ikatan hidrogen.

Sifat Termal Poliuretan Berdasarkan Hasil Analisis DTA-TGA

Sifat termal poliuretan hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan teknik DTA. Berdasarkan termogram DTA yang diperoleh maka T_g , T_d , dan T_m dari poliuretan hasil sintesis dapat ditentukan. Gambar 3 menunjukkan termogram DTA poliuretan hasil sintesis.





Gambar 3. Termogram DTA poliuretan hasil sintesis dari (I) minyak jarak:PEG-400- TDI, (II) minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI dengan konsentrasi 1 : 1 : 4, dan (III) minyak jarak-etilendiamin-TDI (1 : 3 : 4)

Berdasarkan termogram DTA pada Gambar 3, dapat dilihat bahwa poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak, 1,4-butanadiol, dan TDI menunjukkan puncak eksoterm pada 75 °C. Dengan demikian poliuretan tersebut memiliki temperatur kristalisasi, yaitu transisi yang terjadi ketika satu bentuk kristal berubah menjadi bentuk kristal lain. Adanya temperatur kristalisasi tersebut memperkuat sifat poliuretan yang dihasilkan, yaitu diantaranya memiliki intensitas daerah kristalin lebih besar (Tabel 7) serta temperatur dekomposisi lebih tinggi (Tabel 8).

Salah satu karakteristik yang penting dari keadaan amorf adalah sifat polimer selama transisinya dari *glassy* ke *rubber*. Ketika suatu gelas amorf dipanaskan, maka energi kinetiknya akan bertambah, namun gerakannya hanya dibatasi sampai vibrasi dan rotasi daerah pendek sepanjang polimer tersebut. Namun demikian jika temperatur dinaikkan kembali akan muncul satu batas terjadi perubahan yang jelas dan polimer melepaskan sifat-sifat gelas (keras, kuat, dan kaku) untuk berubah sifat-sifatnya menjadi karet (lunak). Temperatur pada saat polimer melepaskan sifat-sifat gelas disebut temperatur gelas (T_g) (Stevens, 2001: 90).

Tabel 8. Sifat termal poliuretan hasil sintesis berdasarkan analisis dengan teknik DTA

No	Sampel poliuretan	Transisi gelas ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatur dekomposisi ($^{\circ}\text{C}$)
1	Minyak jarak-TDI (1:4)	15	417,64
2	Minyak jarak-PEG 400-TDI (1:1:4)	292	350
3	Minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI (1:1:4)	259	372
4	Minyak jarak-etilendiamin-TDI (1:3:4)	246	340

Poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI menunjukkan temperatur leleh sebesar 343°C, sedangkan poliuretan lainnya tidak menunjukkan temperatur leleh. Adanya temperatur leleh pada poliuretan dari minyak jarak, 1,4-butanadiol, dan TDI, hal tersebut disebabkan oleh kristalinitas poliuretan tersebut lebih tinggi dibandingkan dengan poliuretan lainnya.

Termogram TGA poliuretan hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4. Saat terjadinya dekomposisi (temperatur dekomposisi) kemungkinan poliuretan terdegradasi menjadi senyawa amina bebas, gas CO_2 , dan senyawa olefin (Eli Rohaeti dan N. M. Surdia, 2003:65). Produk

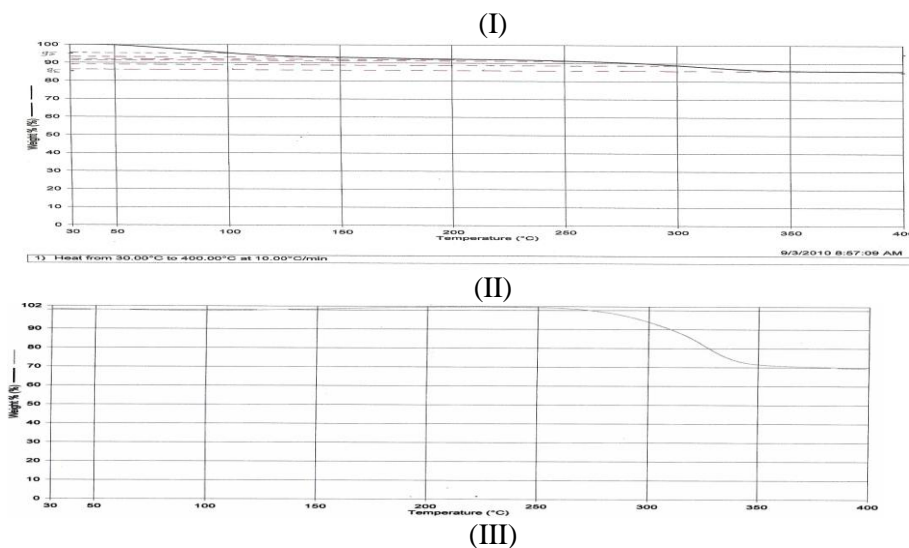
degradasi termal dari poliuretan merupakan hasil pemutusan ikatan kovalen sehingga dapat mengubah sifat fisik dari poliuretan.

Berdasarkan termogram TGA dapat ditentukan kehilangan massa dari poliuretan hasil sintesis pada range temperatur 50 – 400 °C seperti ditunjukkan oleh Tabel 9.

Tabel 9. Kehilangan massa poliuretan hasil sintesis

Sampel poliuretan	Kehilangan massa (%)							
	50 ⁰ C	100 ⁰ C	150 ⁰ C	200 ⁰ C	250 ⁰ C	300 ⁰ C	350 ⁰ C	400 ⁰ C
Minyak jarak-PEG400-TDI	1	3	2	0	0	15	39	44
Minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI	0	1	-	-	0	6	29	30
Minyak jarak-etilenadiamin-TDI	0	4,5	7,0	8,0	8,5	11	14	14

Berdasarkan data pada Tabel 9 diperoleh kecenderungan bahwa dengan meningkatnya temperatur, poliuretan hasil sintesis mengalami kehilangan massa semakin tinggi. Namun, sampai temperatur 400 °C masih tersisa massa bagian molekul di atas 50%, yaitu 56% untuk poliuretan dengan penambahan PEG400, 70% untuk poliuretan dengan penambahan 1,4-butanadiol, dan 86% untuk poliuretan dengan penambahan etilendiamin dalam sintesis poliuretan dari minyak jarak dan TDI. Dengan demikian urutan kestabilan termal poliuretan dalam sintesis yang telah dilakukan, yaitu poliuretan dari minyak jarak-etilendiamin-TDI > minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI > minyak jarak-PEG400-TDI.



Gambar 4. Termogram TGA poliuretan hasil sintesis dari (I) minyak jarak:PEG-400 : TDI, (II) minyak jarak:etilenadiamin : TDI, (III) minyak jarak:1,4-butanadiol:TDI

Berdasarkan analisis termogram DTA dan TGA, pada temperatur 400 °C, massa poliuretan yang hilang di bawah 45% (baru 14% untuk poliuretan dari minyak jarak-etilenadiamin-TDI). Dengan demikian pada temperatur tersebut belum terjadi dekomposisi molekul polimer secara total. Terjadinya peningkatan kehilangan massa dengan meningkatnya temperatur (Tabel 9) menunjukkan semakin banyak bagian molekul yang terdekomposisi akibat meningkatnya temperatur atau terjadi proses depolimerisasi. Namun untuk poliuretan dari minyak jarak-PEG400-TDI menunjukkan bahwa mulai 100 °C sampai 250 °C polimer mengalami penurunan kehilangan massa, hal tersebut dapat disebabkan terjadi proses polimerisasi.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan diperoleh simpulan bahwa poliuretan berhasil disintesis dari minyak jarak dan TDI dengan penambahan aditif (PEG400, etilenadiamin, 1,4-butanadiol) yang ditunjukkan oleh karakteristik gugus fungsi khas poliuretan. Poliuretan berbasis minyak jarak memiliki ikatan silang ditunjukkan oleh derajat pengembangan bernilai positif. Poliuretan hasil sintesis dari minyak jarak, etilendiamin, dan TDI memiliki nilai derajat pengembangan 0,00%. Dengan demikian poliuretan memiliki ikatan silang sangat banyak. Urutan kestabilan termal poliuretan berdasarkan hasil analisis dengan TGA, yaitu poliuretan dari minyak jarak-etilendiamin-TDI > minyak jarak-1,4-butanadiol-TDI > minyak jarak-PEG400-TDI.

DAFTAR PUSTAKA

- Castonguay, M., J. T. Koberstein, Ze Zhang, nG. Laroche (2001), Synthesis, Physicochemical and Surface Characteristics of Polyurethanes dalam *Biomedical Applications of polyurethanes*, <http://www.google.com>, 1 – 18.
- Eli Rohaeti, N. M. Surdia, C. L. Radiman, E. Ratnaningsih (2003), Pengaruh variasi berat molekul PEG terhadap sifat mekanik poliuretan, *Jurnal Matematika & Sains*, **Volume 8 No. 2**, 63 – 66.
- Eli Rohaeti (2004), Pengaruh Amilosa dari pati Tapioka pada Sintesis Poliuretan yang dapat Dibiodegradasi, *Disertasi*, FMIPA ITB, Bandung, 72.
- Eli Rohaeti (2005), Kajian tentang sintesis poliuretan dan karakterisasinya, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*, FMIPA UNY, Yogyakarta, K1 – K9.
- Eli Rohaeti dan Senam (2008), Efek minyak nabati pada biodegradasi poliuretan hasil sintesis dari PEG400 dan MDI. *Laporan Penelitian*, Dikti, Jakarta.
- Elwell, M. J., A. J. Ryan, H. J. M. Grunbauer, dan H. C. Van Lieshout (1997), Polymer Structure Development During Reactive Processing: In Situ Studies of a Cellular, Multiphase Block Copolymer dalam *Polymeric Foam Science and Technology*, American Chemical Society, Washington DC, 143 – 164.
- Hamza R, X. D. Zhang, C. W. Macosko, R. Stevens, and Mark Listemann (1997), Imaging Open Cell Polyurethane Foam via Confocal Microscopy dalam *Polymeric Foam Science and Technology*, American Chemical Society, Washington DC, 165 – 177.
- Hardianto, H. dan V. I. Mayorga (2003). Pengaruh larutan kanji terhadap pembengkakan dan degradasi poliuretan, *Prosiding Seminar Sehari 70 Tahun Noermansjoeriah Surdia*, ITB, Bandung, 4-19 – 4-23.
- Hatakeyama, H., S. Hirose, T. Hatakeyama, K. Nakamura, K. Kobashigawa, N. Morohoshi (1995), Biodegradable Polyurethanes from Plant Component, *J. Pure Applied Chemistry*, **A32(4)**, 743 – 750.
- Ketaren, S (1986), Pengantar Teknologi Minyak dan lemak pangan, Penerbit UI, Jakarta, 247 – 268.
- Marlina (2003). Studi Awal Pembuatan Film Poliuretan dari Minyak Biji Jarak (*Castor Oil*) dan 4,4 Difenilmetan Diisosiyanat (MDI), *Prosiding Seminar Sehari 70 Tahun Noermansjoeriah Surdia*, ITB, Bandung, 4-57 – 4-62.
- Nicholson, J. W. (1997), Polyurethanes, dalam *The Chemistry of Polymers*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 19, 71.
- Owen, S., M. Masaoka, R. Kawamura, and N. Sakota (1995), Biodegradation of Poly-D,L-Lactic Acid Polyurethanes, dalam *Degradable Polymers, Recycling, and Plastics Waste Management*, editor : Ann-Christine Albertsson and Samuel J. Huang, Marcel Dekker Inc., New York, 81-85.

- Smook, Gary A.(1999). *Handbook for Pulp & Paper Technologists*, second edition, Angus Wilde Publications, Vancouver.
- Ulrich, Henrie (1982), Polyurethane, dalam *Introduction to Industrial Polymers*, Hanser Publishers, New York, 83 – 88.
- Vishu Shah (2007), *Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis*, Wiley Interscience John Wiley & Sons, Inc., USA, 106 – 109.
- Woods, George (1987), *The ICI Polyurethanes Book*, John Wiley and Sons, New York.
- Zhang, X. D., C. W. Macosko, dan H. T. Davis (1997), Effect of Silicone Surfactant on Air Flow of Flexible Polyurethanes Foams dalam *Polymeric Foam Science and Technology*, American Chemical Society, Washington DC, 130 – 142.