

**PENGARUH SUHU POLIMERISASI L-ASAM LAKTAT MELALUI METODE
RING OPENING POLYMERIZATION (ROP) TERHADAP
KARAKTERISTIK POLYLACTIC ACID (PLA)**

**POLYMERIZATION TEMPERATURE EFFECT OF L-LACTIC ACID BY
RING OPENING POLYMERIZATION (ROP) METHOD ON
POLYLACTIC ACID (PLA) CHARACTERISTICS**

Minhatul Ulya* dan Rudiana Agustini

*Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya
Jl. Ketintang Surabaya (60231), Telp. 031-8298761*

*email: uw_lya@yahoo.co.id

ABSTRAK. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu polimerisasi terhadap karakteristik PLA yang meliputi viskositas, massa molekul, dan titik leleh. Viskositas PLA diukur menggunakan viskosimeter Ostwald sehingga didapatkan viskositas intrinsik yang dapat dihubungkan melalui persamaan Mark-Houwink-Sakurada untuk mendapatkan massa molekul PLA. Titik leleh PLA dianalisis dengan Differential Scanning Calorimetry (DSC). Hasil penelitian menunjukkan bahwa suhu polimerisasi L-asam laktat melalui metode ring opening polymerization (ROP) berpengaruh terhadap viskositas dan massa molekul PLA. Viskositas dan massa molekul PLA meningkat seiring dengan suhu polimerisasi yang semakin besar hingga mencapai suhu polimerisasi 140°C, kemudian terjadi penurunan pada suhu polimerisasi 160°C. Titik leleh PLA pada suhu polimerisasi 100°C, 120°C, 140°C, dan 160°C berturut-turut 157,82°C, 157,91°C, 164,41°C dan 161,97°C.

Kata kunci : PLA, viskositas, massa molekul, titik leleh.

ABSTRACT. The purpose of the research is to determine the effect of polymerization temperature on the characteristics of the PLA, including viscosity, molecular weight and melting point. PLA viscosity was measured using Ostwald viscometer, so the intrinsic viscosity which obtained could be connected with the Mark-Houwink-Sakurada equation to obtain the molecular weight of PLA. The melting point of PLA were analyzed with Differential Scanning Calorimetry (DSC). The result showed that polymerization temperature of L-lactic acid by ring opening polymerization (ROP) method influence to viscosity and molecular weight of PLA. Viscosity and molecular weight of PLA increased by increasing polymerization temperature until reach polymerization temperature 140°C, then appear decreasing polymerization temperature at 160°C. Melting point of PLA at polymerization temperature 100°C, 120°C, 140°C and 160°C respectively 157.82°C, 157.91°C, 164.41°C and 161.97°C.

Keywords: PLA, viscosity, molecular weight, melting point

PENDAHULUAN

Plastik konvensional banyak dipakai dalam kehidupan sehari-hari, karena mempunyai keunggulan-keunggulan seperti kuat, ringan dan stabil, namun sulit didegradasi, baik oleh curah hujan, panas

matahari, maupun oleh mikroorganisme dalam lingkungan sehingga menyebabkan masalah lingkungan yang sangat serius, yaitu penumpukan sampah plastik yang sangat cepat, namun perombakannya sangat lambat. Selain itu plastik konvensional

merupakan polimer sintetis yang diproduksi dari bahan dasar yang tidak dapat diperbarui dan keberadaannya sangat terbatas yaitu minyak bumi. Laporan terakhir pada tahun 2009 menunjukkan bahwa cadangan minyak di dunia ini akan bertahan 40 tahun [1]. Melihat cadangan minyak yang semakin menipis, maka harus ditemukan cara untuk mengurangi penggunaan bahan bakar fosil untuk energi dan penggunaan produk berbasis minyak bumi.

Penggunaan plastik ramah lingkungan yang dapat diurai secara biologis (*biodegradable*) sebagai substituen plastik konvensional merupakan salah satu solusi permasalahan lingkungan yang ditimbulkan oleh limbah plastik. PLA merupakan suatu polimer berbahan dasar asam laktat yang dapat digunakan sebagai bahan baku plastik *biodegradable*. PLA merupakan bahan termoplastik dengan kekuatan yang mirip dengan polistirena (PS) atau polietilena tereftalat (PET). Sintesis PLA yang paling sering dilakukan adalah dengan mengkonversi laktida (dimer siklik) dari asam laktat menuju PLA melalui ROP yang dikatalisis oleh katalis berbahan dasar Sn(II). Cara ini lebih komersial dan lebih efisien [2].

Laju polimerisasi dikontrol oleh faktor-faktor seperti suhu dan katalis [3]. PLA dapat disintesis dari pembukaan cincin laktida dengan penambahan katalis seperti PbO, SbF₅, atau pemanasan 100°C -150°C. Katalis yang umum digunakan adalah *stannous octoate* [4].

Massa molekul yang sangat besar dapat ditemukan pada polimer dengan rantai yang sangat panjang. Selama proses polimerisasi tidak semua rantai polimer akan tumbuh dengan panjang yang sama. Panjang rantai polimer dapat dilihat dalam distribusi panjang rantai atau massa molekulnya. Massa molekul rata-rata dapat ditentukan dengan pengukuran sifat fisik seperti berbagai viskositas dan tekanan osmotik. Massa molekul rata-rata dapat ditentukan dengan pengukuran sifat fisik seperti berbagai viskositas dan tekanan osmotik [5]. Pada PLA diperoleh viskositas intrinsik pada rentang 0,1 - 1,0 dl/g yang dipengaruhi pada kondisi polimerisasi [6].

Berdasarkan sifat kiralitas dari karbonnya, unit laktid laktida memiliki

bentuk diastereomerik, yaitu L-laktida, D-laktida, dan *meso*-laktida. Polimer ini tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik seperti kloroform dan diklorometana [4]. Penggunaan katalis berbasis Sn dan sintesis pada tekanan rendah efektif untuk mendapatkan polimer dengan berat molekul yang tinggi yaitu lebih dari 10000 g/mol [7].

Polimerisasi PLA melalui metode ROP terdiri dari dua tahap, yaitu tahap inisiasi (terjadi ikatan koordinasi antara katalis dengan laktida sampai pada pembukaan cincin laktida dan terbentuknya monomer linier), dan tahap propagasi (perpanjangan rantai) [8]. Selama proses polimerisasi dengan suhu yang berbeda tetapi waktu dan konsentrasi katalis yang dikontrol menyebabkan pertumbuhan panjang rantai yang tidak sama. PLA dengan panjang rantai berbeda akan menyebabkan PLA mempunyai titik leleh yang berbeda.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah: Erlenmeyer paruh samping, Erlenmeyer, *magnetic stirrer*, pompa vakum, *thermocontroller*, sumbat karet, pipet volum, mikropipet, gelas ukur, labu ukur, spatula, neraca elektrik, viskometer Ostwald, *Stopwatch*, DSC, IR.

Bahan

Beberapa bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah L-asam laktat 90% wt, n-oktanol, Sn(Oct)₂, etil asetat.

Prosedur Penelitian

Sintesis Prepolimer dan Laktida

Sebanyak 10 mL L-asam laktat 90% dimasukkan ke dalam erlenmeyer paruh samping yang dihubungkan dengan pompa vakum. Erlenmeyer ditutup rapat kemudian dipanaskan dalam keadaan vakum dengan suhu 120°C selama 2 jam. Prepolimer yang terbentuk ditambahkan katalis Sn(Oct)₂ sebanyak 0,05% wt dalam reaktor yang sama, pemanasan dengan kondisi vakum dilanjutkan selama 2 jam dengan suhu 120°C. Kristal laktida yang terbentuk pada dinding erlenmeyer dipisahkan dari residunya.

Sintesis PLA

Sebanyak 2 gram laktida dalam erlenmeyer 25 mL ditambahkan katalis Sn(Oct)₂ dan inisiator n-oktanol berturut-turut sebanyak 0,15% wt dan 0,004 mL. erlenmeyer ditutup kemudian dipanaskan selama 4 jam pada variasi suhu 100 °C (kontrol), 120°C, 140°C, dan 160°C

Penentuan Viskositas dan Massa Molekul

Mengukur waktu alir etil asetat (t_0) dan waktu alir PLA dalam etil asetat (t) dalam konsentrasi 0,2%, 0,3%, 0,4%, dan 0,5% menggunakan viskometer Oswald. Viskositas (η) dihitung melalui persamaan:

$$\eta_{\text{relatif}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{spesifik}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (2)$$

$$\eta_{\text{reduksi}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{c} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \quad c=0 \quad (4)$$

Ket: C = Konsentrasi PLA dalam etil asetat

Viskositas intrinsik yang diperoleh digunakan untuk menghitung massa molekul PLA sesuai persamaan Mark-Houwink-Sakurada:

$$\eta = k M^\alpha \quad (5)$$

Ket: $k = 1,58 \times 10^{-4}$ dan
 $\alpha = 0,78$

Penentuan Titik Leleh PLA

Titik leleh PLA dianalisis menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil dan pembahasan penelitian tentang pengaruh suhu polimerisasi asam laktat melalui metode ROP terhadap karakteristik PLA meliputi viskositas, massa molekul dan titik leleh PLA.

Viskositas Intrinsik

Viskositas berbanding lurus dengan waktu alirnya. Makin besar viskositas cairan, makin sulit cairan tersebut mengalir. Viskositas dipengaruhi oleh zat-zat terlarut dalam cairan. Penambahan polimer dapat meningkatkan viskositas cairan. Adanya zat terlarut makromolekul akan menaikkan viskositas larutan. Bahkan pada konsentrasi rendahpun, efeknya besar karena molekul besar mempengaruhi aliran fluida pada jarak

yang jauh. Viskositas intrinsik $[\eta]$ merupakan analog dari koefisien virial (dan mempunyai dimensi 1/konsentrasi)[9]

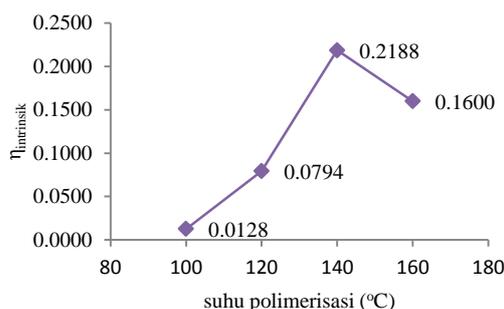
Viskositas intrinsik PLA polimerisasi suhu 100°C, 120°C, 140°C, dan 160°C (Tabel 1) dihasilkan dari viskositas reduksi dan diekstrapolasi ke konsentrasi nol dengan cara membuat plot antara konsentrasi PLA versus η_{reduksi} .

Tabel 1. Viskositas intrinsik PLA dengan variasi suhu

Suhu (°C)	Viskositas intrinsik			
	I	II	III	Rerata
100	0,0125	0,0094	0,0164	0,0128
120	0,0800	0,0830	0,0752	0,0794
140	0,2218	0,2133	0,2212	0,2188
160	0,1535	0,1599	0,1667	0,1600

Data viskositas intrinsik PLA pada berbagai variasi suhu polimerisasi yang diperoleh berdistribusi normal dan homogen yang ditunjukkan oleh angka signifikan (p) > 0,05. Menurut hasil uji ANAVA diperoleh angka signifikan (p) < 0,05 yaitu sebesar 0,000 yang menunjukkan bahwa suhu polimerisasi L-asam laktat melalui metode ROP berpengaruh terhadap viskositas PLA. Hasil uji *Post Hoc Test* menunjukkan bahwa ada perbedaan secara nyata antar perlakuan suhu polimerisasi 100°C (kontrol), 120°C, 140°C, dan 160°C.

Hubungan antara hasil viskositas intrinsik rata-rata PLA dengan suhu polimerisasi 100°C, 120°C, 140°C, dan 160°C (gambar 1). Viskositas intrinsik PLA meningkat dari suhu polimerisasi 100°C-140°C, kemudian setelah mencapai 140°C terjadi penurunan viskositas intrinsik pada suhu 160°C. Viskositas intrinsik PLA paling tinggi didapat pada perlakuan polimerisasi L-asam laktat pada suhu 140°C yakni 0,2188.



Gambar 1. Grafik hubungan antara suhu polimerisasi dengan viskositas intrinsik rata-rata PLA.

Terjadi penurunan viskositas intrinsik PLA hasil polimerisasi pada suhu 160°C (gambar 1), karena pada suhu yang tinggi mengakibatkan laju polimerisasinya juga besar, setelah reaksi perpanjangan rantai atau propagasi mencapai maksimum, pada saat tersebut juga depolimerisasi terjadi

yang pada akhirnya menurunkan viskositas intrinsik PLA. Hal tersebut sesuai dengan pernyataan bahwa degradasi yang tak terhindarkan akan menyertai pada proses polimerisasi disebabkan oleh waktu tinggal tambahan pada suhu tinggi yang didalamnya terdapat katalis [3].

Massa Molekul

Dari data viskositas intrinsik yang diperoleh, maka didapatkan massa molekul PLA pada berbagai variasi suhu polimerisasi berdasarkan hasil perhitungan menurut persamaan Mark-Houwink-Sakurada (5). Nilai k dan α bukan merupakan tetapan yang bernilai mutlak. Tetapan tersebut bergantung pada polimer, pelarut, dan suhu [10]. Pelarut dan suhu yang digunakan pada penelitian ini adalah etil asetat dan 25°C. Nilai k dan α secara berturut-turut adalah $1,58 \times 10^{-4}$ dan 0,78.

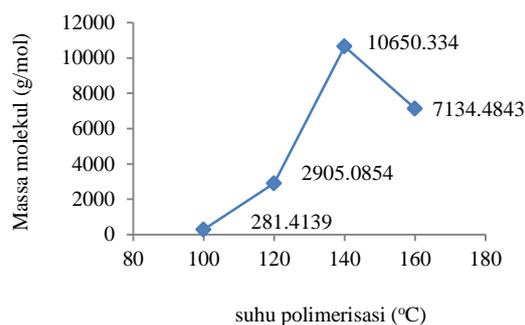
Tabel 2. Massa molekul PLA pada berbagai variasi suhu polimerisasi

Suhu (°C)	massa molekul (g/mol)			
	I	II	III	rata-rata
100 (kontrol)	271,4298	188,3486	384,4632	281,4139
120	2932,3896	3074,1088	2708,7579	2905,0854
140	10839,4117	10309,7568	10801,8336	10650,3340
160	6761,8535	7125,4034	7516,1959	7134,4843

Dari hasil uji normalitas dan homogenitasnya disimpulkan bahwa distribusi populasi normal dan varians homogen karena memiliki angka signifikan (p) > 0,05 yaitu sebesar 0,630 pada uji normalitas dan 0,327 pada uji homogenitas. Hasil pengujian ANAVA satu arah pada data massa molekul PLA diperoleh angka signifikan (p) < 0,05 yaitu 0,000. Hal ini menunjukkan suhu polimerisasi L-asam laktat melalui metode ROP berpengaruh terhadap massa molekul PLA.

Hasil pengujian lanjutan menggunakan *Post Hoc Test* menunjukkan bahwa ada perbedaan massa molekul secara nyata antar perlakuan suhu polimerisasi 100°C (kontrol), 120°C, 140°C, dan 160°C. Hubungan antara hasil massa molekul rata-rata PLA dengan suhu polimerisasi 100°C, 120°C, 140°C, dan 160°C (gambar 2)

menunjukkan bahwa massa molekul PLA semakin meningkat pada suhu polimerisasi 100°C sampai dengan suhu 140°C. Namun, pada perlakuan suhu polimerisasi 160°C massa molekul yang diperoleh mengalami penurunan. Massa molekul PLA suhu polimerisasi 160°C lebih rendah dari massa molekul PLA suhu polimerisasi 140°C, tetapi tidak lebih rendah dari massa molekul PLA suhu polimerisasi suhu 120°C. Dari gambar 12 juga dapat dinyatakan bahwa suhu polimerisasi untuk mendapatkan massa molekul terbesar adalah 140°C.



Gambar 2. Grafik hubungan antara suhu polimerisasi dengan massa molekul PLA.

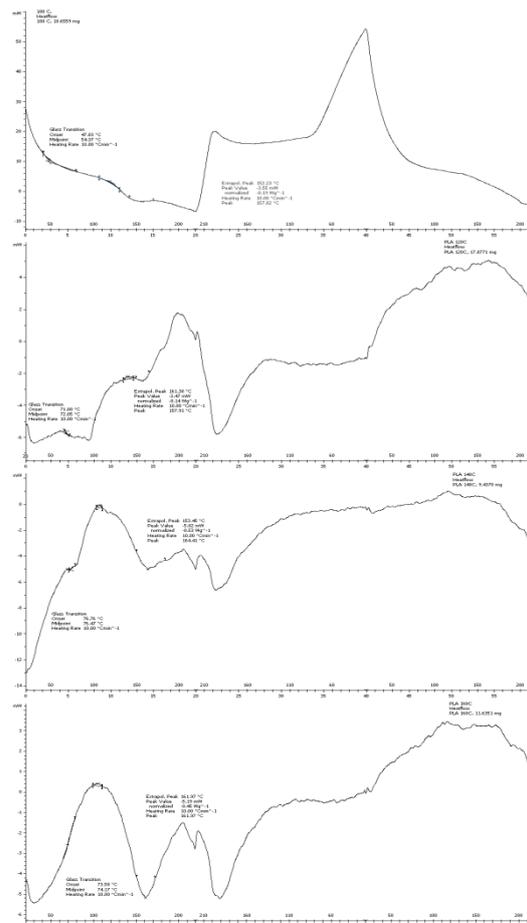
Pada perlakuan suhu polimerisasi 140°C memiliki massa molekul yang tinggi yaitu sebesar 10650,3340 g/mol. Polimer dikatakan bermassa molekul tinggi bila memiliki massa molekul lebih dari 10000 g/mol [7].

Pada penelitian ini menunjukkan pada suhu polimerisasi 100°C – 140°C reaksi propagasi pada ujung rantai terus berlangsung hingga didapatkan massa molekul yang semakin besar. Karena polimerisasi terjadi pada ujung rantai, massa molekul bertambah dengan cepat meskipun jumlah sisa monomer yang tidak beraksi relatif besar [10].

Polimerisasi dengan waktu yang lebih lama diperlukan untuk mencapai massa molekul yang diinginkan, ini akan disertai dengan degradasi yang tak terhindarkan disebabkan oleh waktu tinggal tambahan pada suhu tinggi yang didalamnya terdapat katalis [3]. Hal ini ditunjukkan pada PLA suhu 160°C yang mengalami penurunan

Titik Leleh

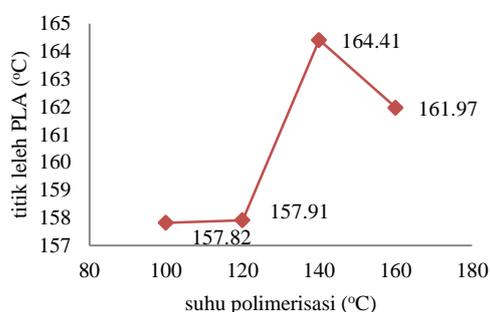
Titik leleh merupakan salah satu sifat termal yang terdapat pada suatu polimer. Pengukuran titik leleh pada penelitian ini menggunakan instrumen DSC sehingga akan didapatkan termogram (Gambar 3) yang menunjukkan peak leleh titik leleh dari PLA pada berbagai perlakuan suhu polimerisasi.



Gambar 3. Hasil termogram PLA pada suhu polimerisasi 100°C (paling atas), 120°C, 140°C, dan 160°C.

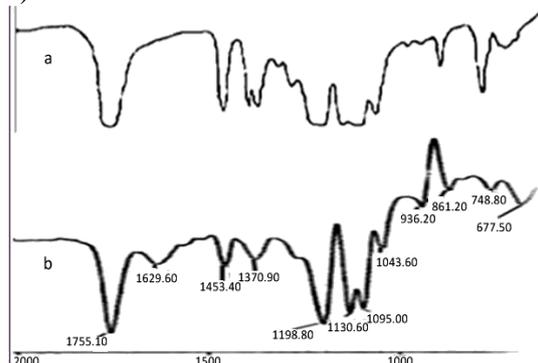
Titik leleh pada PLA ditunjukkan dengan adanya lembah atau penurunan aliran panas pertama pada termogram DSC. Berdasarkan hasil termogram DSC, hubungan antara titik leleh leleh PLA dengan perlakuan berbagai variasi suhu diinterpretasikan dalam grafik (gambar 4) yang menunjukkan bahwa titik leleh pada suhu 100°C tidak jauh berbeda dengan suhu polimerisasi 120°C meskipun mengalami sedikit peningkatan yaitu dari 157,82°C menjadi 157,91°C. Pada suhu 140°C titik leleh meningkat mencapai 164,41°C. Namun seiring meningkatnya suhu polimerisasi, titik leleh yang dihasilkan PLA tidak selalu meningkat, hal ini dapat dilihat pada suhu polimerisasi 160°C, titik leleh PLA yang diperoleh mengalami penurunan setelah suhu polimerisasi 140°C, yaitu mencapai 161,97°C. Pada penelitian ini titik leleh

tertinggi di antara perlakuan yang diberikan dihasilkan pada perlakuan polimerisasi dengan menggunakan suhu 140°C.



Gambar 4. Grafik hubungan antara antara titik leleh leleh hasil PLA dengan perlakuan berbagai variasi suhu.

Hasil termogram pada PLA suhu polimerisasi 140°C, memiliki titik leleh yang tinggi, sehingga PLA tersebut membutuhkan energi yang besar untuk memutus ikatan pada rantai-rantai polimer. Penelitian ini juga didukung oleh analisis gugus fungsi dengan IR pada PLA (Gambar 5).



Gambar 5. Hasil spektrum IR PLA referensi (a) [11], dan penelitian (b)

Pita yang perlu diamati adalah pada daerah panjang gelombang 1453,40 cm^{-1} yang menunjukkan adanya $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$. Pada daerah sidik jari tersebut akan dibandingkan dengan spektrum IR referensi, dimana spektrum IR referensi menunjukkan PLLA (Poli-L-(Lactic Acid)) yang memiliki sifat semikristalin.

KESIMPULAN

Suhu polimerisasi L-asam laktat melalui metode *ring opening polymerization* (ROP) berpengaruh terhadap viskositas PLA. Hal ini ditunjukkan dengan angka signifikansi (p) sebesar 0,000 kurang dari 0,05. Perlakuan suhu polimerisasi L-asam laktat melalui metode ROP berpengaruh terhadap massa molekul PLA. Hal ini ditunjukkan dengan angka signifikansi (p) sebesar 0,000 kurang dari 0,05. Terjadi peningkatan titik leleh PLA pada suhu polimerisasi 100°C (kontrol) sampai dengan 140°C kemudian titik leleh menurun pada suhu polimerisasi 160°C yang ditunjukkan pada termogram DSC.

Viskositas, massa molekul dan titik leleh PLA meningkat seiring dengan perlakuan suhu polimerisasi yang semakin besar hingga mencapai suhu polimerisasi 140°C, kemudian terjadi penurunan pada suhu polimerisasi 160°C. Penurunan ini disebabkan terjadi degradasi pada rantai yang telah selesai dalam propagasi akibat adanya waktu yang tersisa pada polimerisasi dengan suhu tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Giacomelli, Giorgio. 2009, Radiation Measurements. *Elsevier B.V.* Volume 44, Issue 9-10, pp. 707 – 716.
2. Garlotta, D. 2001. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal Polym. Environ.* 9(2), pp. 63-84.
3. Groot, Wim, Jan Van Krieken, Olav Sliemers, and Sicco De Vos. 2010, Production and Purification of Lactic Acid and Lactide. In *Poly(lactic acid): Synthesis, Structure, Properties, Processing, and Applications*. 2010. Auras, R, L-T Lim, S.E.M Selke, and H. Tsuji (Ed). John Wiley & Sons, Inc.
4. Alger MSM. 1989. *Polymer Science Dictionary*. London: Elsevier Applied Science.
5. Callister, William D. 2011. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. New York: John Willey & Sons, Inc.
6. Gumusderelioglu, M. Kiremitci., G. Deniz. 1999. Synthesis, Characterization and in Vitro Degradation of Poly(DL-

- Lactide)/Poly(DL-Lactide-co-Glycolide) Films. *Turkey J Chem.* 23, pp. 153 - 161.
7. Ren, Jie. 2004. *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. Beijing: Tsinghua University Press
 8. Beilke, Tamara L. 2010, *Melt Polymerization of Lactide Using Biocompatible Materials*. U.S.:The Ohio State University
 9. Atkins P W. 1999, *Kimia Fisik* Jilid 2. penerjemah Irma I, Kartohadiprodjo. Jakarta: Erlangga.
 10. Steven M P. 2001. *Kimia Polimer*. penerjemah Sopyan I. Jakarta: Pradnja Paramitha.
 11. Carla, M.B. Goncalves, Joao A. P. Coutinho, and Isabel M. Marrucho. 2010. Optical Properties. In *Poly(lactic acid): Synthesis, Structure, Properties, Processing, and Applications*. 2010. Auras, R, L-T Lim, S.E.M Selke, and H. Tsuji (Ed). John Wiley & Sons, Inc.