

**PERBEDAAN KARAKTER TERMAL KOPOLIMER
POLIURETAN DAN POLI(URETAN-UREA) DENGAN
PEMANJANG RANTAI DIAMIN**

M. Masykuri¹⁾, Cynthia L. Radiman²⁾, I Made Arcana²⁾ dan Sadijah Achmad²⁾

¹⁾ Program Studi Kimia FKIP Universitas Sebelas Maret

²⁾ Program Studi Kimia FMIPA Institut Teknologi Bandung

ABSTRAK

Kestabilan dan degradasi termalsuatu kopolimer poliuretan dan poli(uretan-urea) telah dipelajari menggunakan thermogravimetric/differential thermal (TG/DTA). Kedua kopolimer disintesis dari diol turunan oleat 9-etoksi-1,10-oktadekanadiol (Diol) dengan 4,4-metilena bis(fenilisosianat)(MDI) dan pemanjang rantai etilen diamina (EDA) dengan komposisi Diol/MDI/EDA sebesar 1/1,3/1. Sintesis dilakukan menggunakan metode dua tahap (prapolimer method). Hasil penelitian menunjukkan bahwa poliuretan mempunyai tiga tahap transisi termal. Tahap pertama (30 -100 °C) terjadi desorpsi air, selanjutnya dua tahap berikutnya terjadi dekomposisi termal pada daerah sekitar suhu antara 170 – 255,5 °C dan 260 - 325 °C. Sedangkan poli(uretan-urea) memperlihatkan terjadinya 2 tahap transisi termal, dekomposisi tahap 1 terjadi pada daerah sekitar suhu 265 – 345°C yang diikuti dekomposisi tahap 2 yang terjadi pada selang 350 -400°C.

Kata kunci: poliuretan, poli(uretan-urea), karakter termal, TG/DTA.

PENDAHULUAN

Beberapa riset sebelumnya telah menyelidiki beberapa variasi kopolimer blok dan mengembangkan teknik sintesis kopolimer blok jenis baru dengan fleksibilitas yang dikehendaki, diantaranya mempelajari pengaturan blok dan pengaruh segmen lunak (Kim et al., 2000; Sanchez-Adsuar et al., 2000, Tanaka dan Kunimura, 2002, Gunatillake et al., 1992), pengaruh segmen keras dan pemanjang rantai (Rightor et al., 2002; Kricheldorf dan Awe, 1988), degradasi dan stabilitas Endres et al., 2003; Santerre dan Labow, 1997; Steilein et al., 1996) serta sifat-sifat lainnya (Chian, 1997; Lu et al., 2003). Degradasi termal dan kestabilan poliuretan telah banyak dikaji secara intensif karena memegang peranan penting dalam proses dan aplikasi poliuretan (Gassie and Zulfiqar, 1978; Ballistreri et al., 1980; Petrovic et al., 1994)

Petrovic (1994) melaporkan bahwa degradasi poliuretan pada tahap awal didominasi oleh jenis dan kandungan segmen keras. Suhu degradasi awal poliuretan dihasilkan dari pembentukan alkil isosianat dan alkil alkohol pada sekitar 250⁰C, jauh lebih tinggi daripada aril isosianat dan alkil alkohol (terjadi pada sekitar 200⁰C), alkil isosianat dan aril alkohol (suhu 180⁰C), atau aril isosianat dan aril alkohol (sekitar 120⁰C). Stabilitas termal dan suhu degradasi onset pada tahap pertama meningkat sebanding dengan kandungan segmen lunak, serta pada tahap kedua meningkat sebanding dengan kandungan segmen keras.

Pada tulisan ini dilaporkan perbedaan karakter termal kopolimer poliuretan dan poli(uretan-urea) dari diol turunan oleat dan 4,4-metilenbis (fenilisosianat). Diol turunan oleat diperoleh dari modifikasi asam oleat melalui tahap-tahap epoksidasi, pembukaan cincin epoksida, dan reduksi. Karakter termal tersebut berguna sebagai salah satu parameter sifat fisik poliuretan dan poli(uretan-urea) produk sintesis.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Diol turunan oleat yang dipakai adalah 9-etoksi-1,10-oktadekanadiol hasil reaksi epoksidasi, pembukaan cincin epoksida, dan reduksi. Etanol dan 4,4-metilena bis(fenilisosianat) (MDI) diperoleh dari Aldrich, sedangkan etilena diamina, n,n-dimethylformamida, dan tetra hidrofuran (Sigma) didapat dari Sigma. Bahan-bahan lainnya yakni gas nitrogen (lokal) dan akuades.

Alat-alat yang digunakan terdiri dari labu leher 3, neraca analitik, hot press tipe SA-302-1-S merk Toyoseiki, FTIR, termometer, bingkai cetakan glossy plate ukuran 0,3 mm x 18 cm x 20 cm, bingkai cetakan aluminium ukuran 0,08 cm x 18 cm x 20 cm, waskom, gelas beker, erlenmeyer..

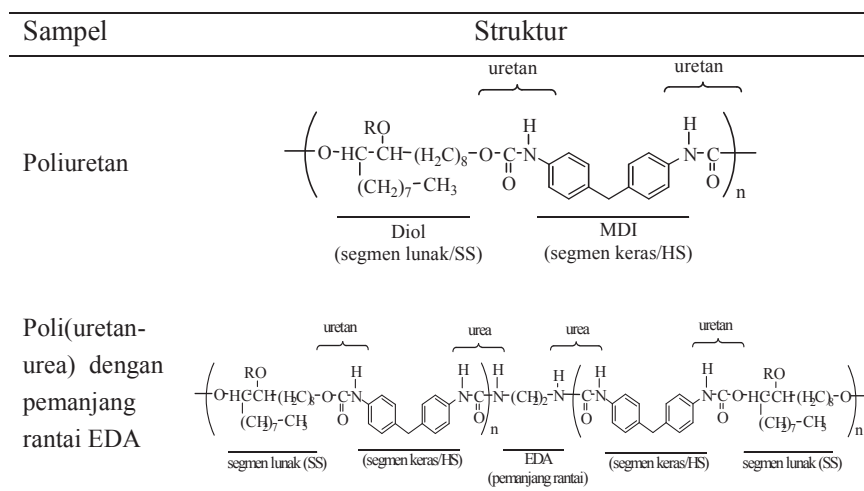
Prosedur Penelitian

Sintesis poliuretan dan poli(uretan-urea) dilakukan menggunakan metode dua tahap (pra polimer). Komposisi 9-etoksi-1,10-oktadekanadiol/4,4-metilena bis(fenilisosianat)/etilena diamina (Diol/MDI/EDA) dipilih sebesar 1/1,3/1. Reaksi dilakukan dalam kondisi

nitrogen atmosfer, pelarut DMF pada suhu 130°C selama 4 jam. Pemanjang rantai yang digunakan berupa etilena diamina (EDA). Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan sampai suhu kamar dan diendapkan dengan campuran air/etanol (80/20 v/v). Endapan poli(uretan-urea) yang terjadi dikeringkan dalam vacuum oven pada suhu 100°C selama 24 jam. Karakter termal poliuretan dan poli(uretan-urea) dipelajari menggunakan thermogravimetric/differential thermal (TG/DTA).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode sintesis kopolimer poliuretan dan poli(uretan-urea) yang dilakukan terdiri dari 2 tahap (metode prepolimer), yaitu tahap prepolimer dimana monomer diol dari turunan asam oleat bereaksi dengan monomer 4,4-metilenbis(fenil isosianat), dan tahap polimerisasi dimana prepolimer yang terbentuk bereaksi menghasilkan rantai polimer yang bertambah panjang melalui mekanisme ikatan dengan pemanjang rantai. Melalui mekanisme tersebut, struktur poliuretan berubah menjadi poli(uretan-urea) dengan panjang rantai yang semakin besar atau dengan kata lain massa molekul relatifnya menjadi bertambah besar.



Gambar 1. Struktur kimia segmen keras (HS) dan segmen lunak (SS) poliuretan dan poli(uretan-urea)

Untuk mengetahui karakter termal oligomer poliuretan dan poli(uretan-urea) dilakukan pengukuran menggunakan TG/DTA 200 merk Seiko SSC 5200H. Metode yang digunakan mengacu pada metode standar JIS 7120 dan 7121. Kondisi operasi dilakukan pada suhu 30 - 550 °C, N₂ 260 mL/menit dan laju pemanasan 10 °C/menit.

Tabel 1. Hasil Analisis Termal Poli(uretan-urea)

Kode Sampel	Komposisi	T pada 5% Be-rat Susut (°C)	Sisa Arang pada 550°C (%)
PUU-24E	Diol-2/MDI/EDA: 1/1,3/1	294,8	7,9
PU-24	Diol-2/MDI: 1/1,3	-	6,5

Kode Sampel	T _{1on} (°C)	T _{1m} (°C)	T _{1mw} (%/min)	T _{2on} (°C)	T _{2m} (°C)	T _{2mw} (%/min)
PUU-24E	266,0	340,9	8,4	349,5	358,2	13,5
PU-24	169,0	196,1	3,3	262,1	271,8	11,36

Keterangan:

T_{1on} (suhu dekomposisi onset): suhu yang menunjukkan mulai terjadinya degradasi atau dekomposisi tahap 1; T_{1m} (suhu dekomposisi maksimum): suhu puncak kurva DTG pada dekomposisi tahap 1; T_{1mw}: laju berat susut maksimum pada dekomposisi tahap 1; dan berlaku sama pada dekomposisi tahap 2 untuk T_{2on}, T_{2m}, dan T_{2mw}.

Berdasarkan termogram TG-DTA dapat ditentukan beberapa parameter yang dapat digunakan untuk memetakan perilaku termal poliuretan dan poli(uretan-urea) yang telah disintesis. Fokus kajian termal diarahkan pada terdapatnya transisi fase, stabilitas termal dan sifat degradasi bahan. Indikator pengukuran mencakup suhu pada 5% berat susut, sisa arang pada 550°C, suhu dekomposisi onset, suhu dekomposisi maksimum, dan laju berat susut maksimum pada dekomposisi. Hasil pengukuran diberikan dalam Tabel 1.

Pada analisis awal untuk membandingkan perilaku termal prepolimer poliuretan dengan poli(uretan urea), terlihat adanya perbedaan mendasar pada pola termogramnya (Gambar 2).

Termogram prepolimer poliuretan memperlihatkan adanya tiga tahap transisi termal. Tahap pertama (30 -100 °C) terjadi desorpsi air,

selanjutnya dua tahap berikutnya terjadi dekomposisi ini dicirikan dengan pember kurva DTG pada masing-masing tahap, yai

0.5 80

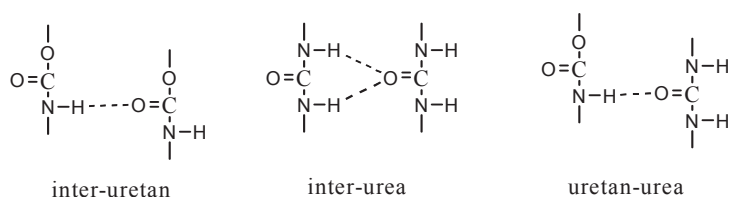
Gambar 2. Perbandingan termogram TG-DTA dan poli(uretan-ura) (PUU-24E)

Laju dekomposisi maksimum pada 3,3%/menit dengan massa tersisa pada akhir dekomposisi maksimum meningkat pada laju sebesar 11,4%/menit. Proses dekomposisi suhu 550 °C, dimana pada saat itu massa dalam jumlah sangat kecil (6,5%).

Apabila dibandingkan dengan termogram poli(uretan-urea) tampak bahwa termogram poli(uretan-urea) tahap transisi termal. Dekomposisi tahap suhu 265 – 345°C dengan laju dekomposisi 8,4%/menit terjadi pada suhu 340,9°C, diikuti dekomposisi tahap selang 350 -400°C dengan laju dekomposisi sebesar 13,5%/menit terjadi pada suhu 370°C yang terjadi pada kedua dekomposisi tersebut dengan laju dekomposisi sebesar 71,3%. Proses dekomposisi berlanjut pada suhu 550°C dengan laju dekomposisi sebesar 7,9%.

Meskipun sama-sama memiliki dua tahap dekomposisi, namun karakteristik kedua tahap dekomposisi berbeda antara prepolimer poliuretan dan poli(uretan-urea). Hal ini sekaligus memberikan penegasan kembali hasil analisis FTIR mengenai keberhasilan sintesis poli(uretan-urea) dari prepolimer poliuretan. Perbedaan mendasar nampak dari selisih suhu dekomposisi yang relatif besar. Kedua tahap dekomposisi poliuretan terjadi pada suhu yang relatif rendah. Fakta yang bisa menjelaskan hal ini antara lain adalah panjang rantai dan gaya antar molekul polimer. Prepolimer poliuretan memiliki rantai polimer yang lebih pendek, sehingga lebih fleksibel dan memiliki dinamika molekul yang lebih besar.

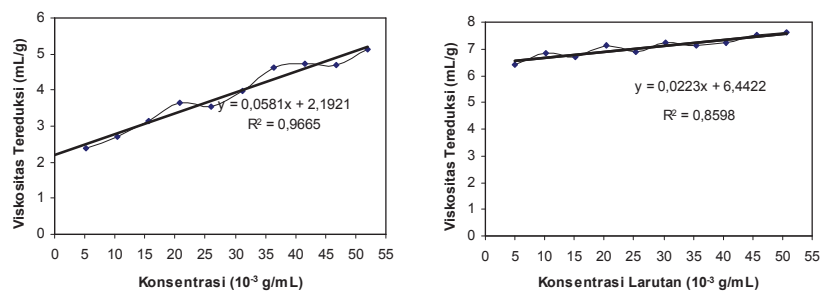
Di samping itu pada molekul poli(uretan-urea) yang lebih panjang lebih dimungkinkan terjadinya antaraksi molekul dalam bentuk ikatan hidrogen. Ikatan ini terjadi antara gugus N-H sebagai donor proton dengan gugus karbonil uretan atau oksigen eter (pada gugus samping diol) sebagai akseptor proton. Ikatan hidrogen ini dapat berupa ikatan antar gugus uretan – uretan (inter uretan), antar gugus urea – urea (inter urea), maupun antar gugus uretan – urea (Gambar 3). Penelusuran kembali dengan spektra FTIR yang dimiliki oleh prepolimer poliuretan dengan poli(uretan-urea) menguatkan perbedaan fenomena terjadi tidaknya ikatan hidrogen pada kedua molekul. Adanya ikatan hidrogen pada poli(uretan-urea) dapat dideteksi dengan adanya serapan puncak yang khas dari vibrasi N-H terikat yang lebar dan berintensitas kuat pada sekitar 3340 cm^{-1} .



Gambar 3. Ikatan hidrogen pada poli(uretan-urea)

Penegasan terhadap hasil di atas juga ditunjukkan oleh hasil pengukuran viskositas intrinsik terhadap prepolimer poliuretan dan poli(uretan-urea). Viskositas intrinsik yang diperoleh dari aluran viskositas tereduksi (η_{red}) terhadap konsentrasi larutan polimer pada limit

konsentrasi menuju nol sebagaimana ditunjukkan Gambar 4, menghasilkan temuan bahwa nilai viskositas intrinsik prepolimer poliuretan, sebesar 2,19 mL/g, jauh lebih rendah dari viskositas instrinsik poli(uretan-urea) sebesar 6,44 mL/g.



Gambar 4. Aluran viskositas tereduksi terhadap konsentrasi larutan poliuretan PU-24 (kiri) dan poli(uretan-urea) PUU-24E (kanan)

Hal ini membuktikan kembali bahwa panjang rantai prepolimer lebih kecil daripada polimernya. Dengan kata lain fungsi pemanjang rantai etilen diamin efektif untuk meningkatkan panjang rantai molekul polimer.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa poliuretan memperlihatkan adanya tiga tahap transisi termal. Tahap pertama (30 - 100 °C) terjadi desorpsi air, selanjutnya dua tahap berikutnya terjadi dekomposisi termal pada daerah sekitar suhu antara 170 – 255,5 °C dan 260 - 325 °C. Sedangkan poli(uretan-urea) memperlihatkan terjadinya 2 tahap transisi termal, dekomposisi tahap 1 terjadi pada daerah sekitar suhu 265 – 345°C yang diikuti dekomposisi tahap 2 yang terjadi pada selang 350 -400°C.

UCAPAN TERIMA KASIH

Tim peneliti mengucapkan terima kasih kepada Ketua LPPM Institut Teknologi Bandung yang telah memberikan dana penelitian melalui Riset ITB No. 0004/K01.03.2/PL2.1.5/I/2006, Dirjen Dikti - bantuan beasiswa BPPS, Ketua Lab. Kimia Fisik Material dan Ketua Laboratorium Instrumen UPI atas bantuan peralatan penelitian..

DAFTAR PUSTAKA

- Ade H., Smith AP., Cameron S., Cieslinski R., Mitchell G., Hsiao B. dan Rightor E. 1995. *Polymer*.36, 1843.
- Noshay, A. dan J. E. McGrath. 1977. *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*. New York: Academic Press.
- Gassie N, Zulfiqar M. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1978;16:1563.
- Petrovic, Z. dan J. Ferguson.1991.*Prog. Polym. Sci.* 16, 695.
- Ballistreri S, Foti P, Maravigva G, Scamporrino E. *J Polym Sci. Polym Chem Ed* 1980;18:1923.
- Petrovic S, Zavargo Z, Flynn JH, Mackinght WJ. *J Appl Polym Sci.* 1994;51:1087.
- N.R. Legge, G. Holder, and H.E. Schroeder, Eds., *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*, Hanser, New York, 1,163, (1987).
- A.K. Bhowmick and H.L. Stephens, Eds., *Handbook of Elastomers: New Developments and Technology*, Marcel Dekker, New York (1988).
- G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, New York (1985).
- H. Schroeder and R.J. Cella, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, and J.I. Kroschwits Eds., Vol. 12, Wiley, New York, 75 (1988).
- C. Hephurn, *Polyurethane Elastomers*, Applied Science, London (1982).
- B.K. Kim, Y.J. Shin, S.M. Cho, and H.M. Jeong, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 38, 2652 (2000).
- M.S. Sanchez-Adsuar, E. Papon, and J.J. Villenave, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 1590 (2000).
- H. Tanaka and M. Kunimura, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1333 (2002).
- P.A. Gunatillake, G.F. Meijs, E. Rizzardo, R.C. Chatelier, S.J. McCarthy, A. Brandwood, and K. Schindhelm, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 319 (1992).
- E.G. Rightor, S.G. Urquhart, A.P. Hitchcock, H. Ade, A.P. Smith, G.E. Mitchell, R.D. Priester, A.A. Aneja, G. Wilkes, and W.E. Lidy, *Macromolecules*, 35, 5873 (2002).
- H.R. Kricheldorf and J. Awe, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 9, 681 (1988).
- W.E. Endres, M.D. Lechner, and R. Steinberger, *Macromol. Mater. Eng.*, 288, 525 (2003).
- J.P. Santerre and R.S. Labow, *J. Biomedical Mater. Res.*, 36, 223 (1997).
- C. Steilein, L. Hernandez, and C.D. Eisenbach, *Macromol. Chem. Phys.*, 97, 3365 (1996).
- K.S. Chian, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 1947 (1997).
- G. Lu, D. Kalyon, and I. Yilgor, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 1863 (2003).