

KAJIAN TENTANG SINTESIS POLIURETAN DAN KARAKTERISASINYA

Eli Rohaeti

Jurdik Kimia FMIPA UNY

Abstrak

Poliuretan merupakan bahan polimer yang mengandung gugus fungsi uretan (-NHCOO-) dalam rantai molekulnya. Gugus fungsi tersebut terbentuk sebagai hasil reaksi antara gugus isosianat dengan gugus hidroksi. Poliuretan struktur linier diperoleh dengan cara mereaksikan diol rantai pendek dengan diisosianat. Poliuretan bercabang dan berikatan silang diperoleh dengan cara mereaksikan molekul yang mengandung gugus -OH > 2 dengan diisosianat atau dengan mereaksikan glikol dengan diisosianat dan dilakukan penambahan sejumlah kecil polioliol. Sifat termal poliuretan dikarakterisasi dengan teknik *Differential Thermal Analysis* (DTA), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), dan *Thermogravimetry Analysis* (TGA). Sifat mekaniknya dikarakterisasi dengan alat *tensile test*. Kristalinitasnya ditentukan dengan teknik *X-Ray Diffraction* (XRD). Morfologi permukaan poliuretan diamati dengan teknik *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Kata kunci : poliuretan, sifat mekanik, sifat termal, SEM, XRD.

Abstract

Polyurethane is a polymeric material which contains a urethane group (-NHCOO-) in the backbone of the macromolecule. The urethane groups are the product of the reaction between isocyanate and hydroxy groups. Linear polyurethanes were prepared by the reaction of diol with diisocyanate. Branching and network polyurethanes can be prepared by polymerization of a molecule containing hydroxyl groups > 2 or by the reaction of a glycol and a diisocyanate in the presence of a small amount of a polyol. The thermal properties of polyurethane were measured using Differential Thermal Analysis (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and also Thermogravimetry Analysis (TGA). The mechanical properties of polyurethanes were measured using a tensile test machine. The degree of crystallinity was measured using X-Ray Diffraction (XRD). The surface morphologies of polyurethanes were observed using Scanning Electron Microscopy (SEM).

Key words : polyurethane, mechanical properties, thermal properties, SEM, XRD.

1. Pendahuluan

Poliuretan dapat disintesis dengan densitas bervariasi mulai dari 6 kg/m³ hingga 1220 kg/m³ serta kekakuan yang bervariasi pula mulai dari elastomer yang sangat fleksibel hingga plastik kaku dan rigid. Dengan demikian produk poliuretan dapat berupa elastomer termoplastik linier yang lunak sampai busa termoset yang keras.

Bervariasinya densitas dan kekakuan poliuretan, sehingga produk poliuretan dapat dijumpai pada berbagai bidang kehidupan. Di bidang otomotif, poliuretan dapat dijumpai sebagai komponen kendaraan yang meliputi bagian eksterior dan interior misalnya bumper, panel-panel *body*, dan tempat duduk (Woods, 1987). Di bidang kedokteran, poliuretan digunakan sebagai bahan pelindung muka, kantung darah, dan bahan tabung (Nicholson, 1997). Selain itu, poliuretan telah digunakan pula untuk furniture, bangunan dan konstruksi, insulasi *tank* dan pipa, pabrik pelapis, alat-alat olahraga, serta sebagai bahan pembungkus (Woods, 1987; Pigott, 1996).

Poliuretan berbeda dengan kebanyakan bahan plastik lain, hal ini karena pada proses sintesis poliuretan memungkinkan untuk mengontrol sifat dari produk akhir. Bahan kimia reaktif dicampur secara bersamaan dan direaksikan untuk menghasilkan polimer dengan sifat yang diharapkan. Poliuretan disintesis menjadi bentuk akhir selama reaksi polimerisasi berlangsung.

Untuk bahan plastik lain, khususnya termoplastik, pabrik kimia melakukan polimerisasi menghasilkan bahan polimer dalam bentuk butiran atau serbuk yang selanjutnya dijual kepada pemakai. Kemudian pemakai mengubah butiran atau serbuk itu menjadi bentuk yang sesuai dengan teknik pemrosesan termoplastik yang melibatkan pemanasan, pelelehan polimer dengan penerapan tekanan, dan pendinginan. Sedangkan untuk poliuretan, polimerisasi tidak dilakukan oleh pabrik kimia tetapi oleh para konverter. Pabrik kimia menjual komponen kimia pembentuk poliuretan, biasanya dalam bentuk cairan dan dilengkapi dengan petunjuk dan informasi untuk pembeli dalam membuat poliuretan yang diperlukan dengan cara mencampurkan komponen-komponen kimia dalam perbandingan tertentu.

Reaksi polimerisasi sintesis poliuretan merupakan reaksi eksoterm yang didasarkan pada reaksi antara poliisocianat dengan molekul polioliol yang mengandung gugus hidroksi. Beberapa senyawa isocianat dasar dan polioliol dengan massa molekul dan fungsionalitasnya berbeda digunakan untuk menghasilkan keseluruhan spektrum bahan poliuretan.

Untuk memahami berbagai produk poliuretan dengan sifatnya yang tertentu, maka pada kajian ini akan dibahas tentang sintesis poliuretan yang memiliki struktur linier, bercabang dan berikatan silang, serta karakterisasinya.

2. Pembahasan

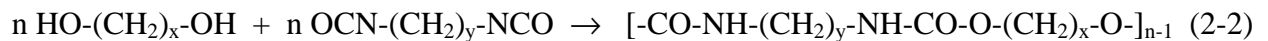
2.1 Sintesis Poliuretan

Poliuretan merupakan bahan polimer yang dicirikan oleh adanya gugus fungsi uretan (-NHCOO-) dalam tulang punggung molekul polimer. Gugus fungsi uretan terbentuk dari reaksi antara gugus isocianat dengan gugus hidroksi menurut reaksi (2-1) :



Nicholson (1997) menyatakan bahwa poliuretan merupakan polimer termoset yang terbentuk dari reaksi antara senyawa diisocianat dengan senyawa polifungsi yang mengandung sejumlah gugus hidroksi. Bahan dasar untuk membuat poliuretan merupakan polimer yang terdiri atas beberapa unit monomer dalam molekulnya, dikenal sebagai oligomer. Jenis oligomer yang dimaksud dapat berupa poliester ataupun polieter.

Ulrich (1982) dalam studinya mengenai polioliol, melaporkan bahwa polioliol polieter dan poliester dapat digunakan untuk sintesis poliuretan. Polioliol polieter merupakan polimer dengan 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 dapat dibuat melalui reaksi polimerisasi antara monomer-monomer diisosianat dengan polioliol polieter atau poliester. Polieter yang dapat digunakan sebagai polioliol dalam sintesis poliuretan, yaitu politetrametilen glikol, polietilen glikol, dan polipropilen glikol (Nicholson, 1997). Poliester yang umum digunakan untuk sintesis poliuretan yaitu poliester jenuh yang mengandung gugus hidroksi terminal, di antaranya polietilen adipat, polipropilen adipat, dan gliserol adipat (Pigott, 1996). Persamaan reaksi (2-2) menunjukkan reaksi antara senyawa hidroksi difungsional atau polifungsional dengan isosianat difungsional atau polifungsional membentuk poliuretan (Brydson, 1995).



Secara prinsip, poliuretan dapat dibuat dengan cara mereaksikan dua bahan kimia reaktif yaitu polioliol dengan diisosianat, dan biasanya ditambahkan sejumlah aditif untuk mengontrol proses reaksi dan memodifikasi sifat produk akhir (Woods, 1987; Hartomo, 1993). Kereaktifan diisosianat merupakan faktor penting dalam mensintesis poliuretan. Diisosianat aromatik bersifat lebih reaktif dibandingkan diisosianat alifatik, dan gugus diisosianat pada atom karbon primer dapat bereaksi lebih cepat dibandingkan gugus diisosianat pada atom karbon sekunder dan atom karbon tersier. Diisosianat komersial yang biasa digunakan, yaitu heksametilen-1,6-diisosianat (HMDI), difenilmetan-4,4'-diisosianat (MDI), dan campuran tolilen-2,4-diisosianat dengan tolilen-2,6-diisosianat (TDI).

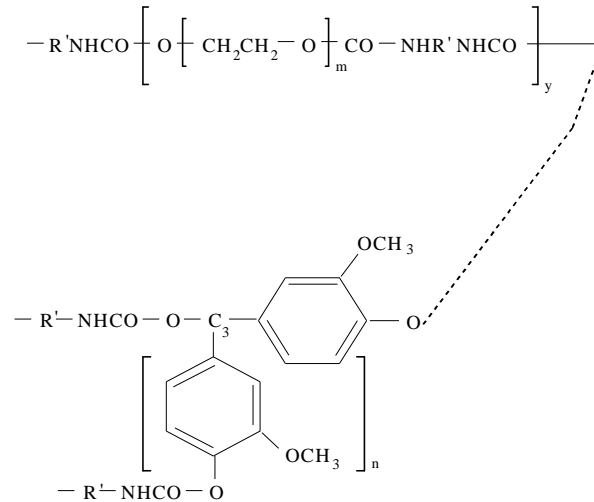
Metode yang umum dilakukan untuk mensintesis poliuretan adalah dengan mereaksikan suatu diol dengan diisosianat melalui metode polimerisasi larutan dan lelehan pada temperatur cukup tinggi (Sandler, 1974). Poliuretan struktur linier dibuat melalui reaksi antara diol rantai pendek dengan diisosianat (Brydson, 1995). Poliuretan struktur bercabang dan berikatan silang dibuat melalui reaksi diisosianat dengan senyawa yang pada satu molekulnya memiliki gugus hidroksi lebih dari dua, atau dibuat melalui reaksi glikol dengan diisosianat dengan penambahan sejumlah kecil senyawa polioliol (Woods, 1987). Polioliol yang biasa digunakan sebagai komonomer di antaranya adalah gliserol, 1,2,4-butanatriol, polivinil alkohol, atau hasil hidrolisis parsial selulosa asetat. Bahan-bahan poliuretan hasil sintesis, terutama poliuretan yang mempunyai struktur ikatan silang, ternyata bersifat inert dan sukar terurai oleh mikroorganisme dibandingkan dengan poliuretan struktur linier, namun lebih luas dalam aplikasinya.

Hatakeyama (1995) dalam penelitiannya mengenai poliuretan yang dapat terbiodegradasi, mengungkapkan bahwa polimer alam memiliki suatu kereaktifan yang disebabkan adanya gugus fungsi pada molekulnya, seperti adanya gugus hidroksi. Dengan adanya gugus hidroksi, polimer alam seperti lignin dan polisakarida dapat berfungsi sebagai sumber polioliol untuk sintesis poliuretan. Diungkapkan pula bahwa lignin kraft dan lignin sulfonat dapat diubah menjadi polioliol untuk pembuatan poliuretan. Polioliol yang diperoleh dari lignin berfungsi sebagai koreagen yang cukup kompetitif secara ekonomis, terutama untuk pembuatan poliuretan jenis busa, perekat, dan pelapis.

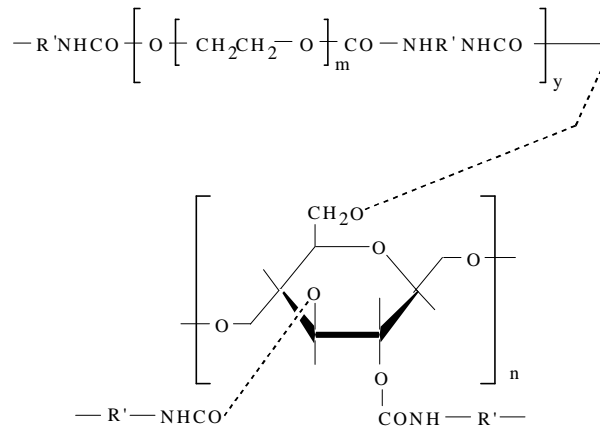
Suspensi polioliol dapat diperoleh dengan cara melarutkan atau mensuspensi lignoselulosa (lignin kraft, lignin solvolisis, dan kopi), dan sakarida dalam polietilen glikol atau polipropilen glikol. Suspensi polioliol yang diperoleh, selanjutnya direaksikan dengan diisosianat dan zat pemlastis pada temperatur kamar sehingga diperoleh poliuretan yang *preure*. Dengan melakukan tekan panas terhadap poliuretan *preure*, maka dapat diperoleh poliuretan bentuk lembaran. Untuk membuat poliuretan bentuk busa, larutan atau suspensi polioliol dicampur dulu dengan zat pemlastis, surfaktan, dan katalis, baru kemudian direaksikan dengan diisosianat. (Hatakeyama, 1995)

Pembuatan poliuretan biasanya dipercepat oleh adanya katalis berupa senyawa basa (seperti amina tersier : piridin, *N,N*-dimetilbenzilamin, dan *N,N*-endoetilenpiperazin), garam logam atau senyawa organometalik (seperti bismut nitrat, seng asetilaseton, dan dibutiltin dilaurat) (Sandler, 1974). Sebaliknya, sintesis poliuretan umumnya diperlambat oleh adanya senyawa asam (seperti HCl atau asam *p*-toluen sulfonat). Katalis diperlukan terutama pada pembuatan busa pada temperatur kamar, khususnya bila digunakan senyawa dengan gugus hidroksi sekunder (seperti polipropilen glikol). Homogenitas dan struktur pori busa sangat dipengaruhi oleh adanya zat pengemulsi dan zat penstabil (Brydson, 1995). Zat penstabil (khususnya minyak silikon), dapat melindungi kerusakan struktur sel busa pada tahap awal reaksi.

Poliuretan yang dibuat dari bahan alam memiliki struktur kimia yang tergantung pada komponen alam tersebut. Pada Gambar 1 ditunjukkan struktur kimia poliuretan yang dibuat dari lignin dan Gambar 2 menunjukkan struktur kimia poliuretan yang dibuat dari sakarida.



Gambar 1 Struktur kimia poliuretan dengan polioli dari lignin (Hatakeyama, 1995)



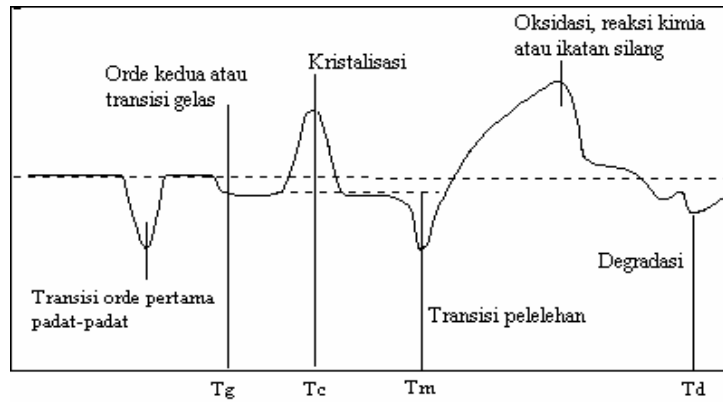
Gambar 2 Struktur kimia poliuretan dengan polioli dari sakarida (Hatakeyama, 1995)

2.2 Karakterisasi Poliuretan

2.2.1 Sifat termal

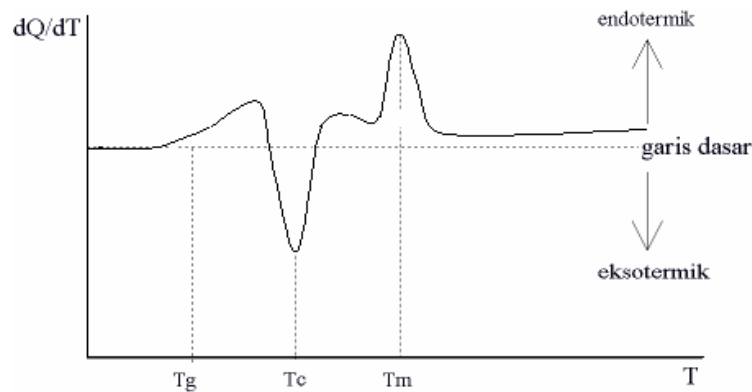
Beberapa teknik umum yang dapat dilakukan untuk menguji sifat termal suatu polimer antara lain adalah *Differential Thermal Analysis* (DTA), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), dan *Thermogravimetric Analysis* (TGA).

DTA merupakan teknik analisis termal dengan menganalisis perbedaan temperatur (ΔT) antara sampel dan bahan pembanding terhadap waktu atau temperatur sampel selama pemanasan. Teknik ini umumnya digunakan untuk mengetahui temperatur transisi gelas, T_g , temperatur leleh, T_m , serta temperatur dekomposisi, T_d . Secara skematik kurva DTA untuk polimer semikristalin ditunjukkan pada Gambar 3, yang mengilustrasikan efek pemanasan.



Gambar 3. Kurva DTA untuk polimer semikristalin

Teknik DSC digunakan untuk menentukan jumlah energi (dQ/dt) yang dibutuhkan untuk menetralkan perbedaan temperatur antara sampel dan bahan pembanding. Secara skematik kurva DSC untuk polimer semikristalin ditunjukkan pada Gambar 4, yang mengilustrasikan efek pemanasan. Dengan teknik DSC dapat diketahui temperatur transisi gelas suatu sampel polimer. Proses transisi gelas merupakan reaksi orde dua. Transisi orde dua ini ditunjukkan oleh terjadinya perubahan garis dasar yang dihasilkan dari perubahan kapasitas panas. Transisi orde pertama, seperti kristalisasi dan pelelehan, ditunjukkan oleh puncak yang tajam.



Gambar 4. Kurva DSC untuk polimer semikristalin

Temperatur transisi gelas merupakan kisaran temperatur yang sempit, dibawah temperatur tersebut polimer bersifat *glassy* dan diatasnya bersifat *rubbery*. Polimer dapat bersifat *glassy* atau *rubbery* tergantung pada keadaan di atas atau di bawah temperatur transisi gelas.

Teknik lain untuk analisis termal adalah menggunakan TGA. Teknik ini merupakan suatu metode dinamik untuk merekam berat sampel dalam kondisi pemanasan atau pendinginan dengan laju yang terkontrol sebagai fungsi waktu atau temperatur. Dengan teknik ini dapat dilakukan analisis kuantitatif tentang perubahan berat yang terjadi pada molekul polimer selama proses transisi. Sebagai contoh, teknik ini dapat langsung merekam berkurangnya berat polimer

terhadap perubahan waktu atau temperatur akibat proses dehidrasi atau dekomposisi.

Dalam bidang polimer, teknik TGA terutama dipakai untuk mengevaluasi kestabilan termal suatu polimer, studi kinetika reaksi dekomposisi polimer, serta identifikasi polimer. Jika polimer dipanaskan dalam atmosfer inert, maka dapat terjadi dua jenis reaksi, yaitu polimerisasi atau depolimerisasi dengan kalor yang menyertainya. Dalam pemanasan poliuretan terdekomposisi dan menghasilkan senyawa isosianat serta alkohol atau membentuk senyawa amina, olefin, dan karbondioksida (Pigott, 1996).

2.2.2 Sifat mekanik

Penggolongan kualitas mekanik polimer biasanya dilakukan dengan menggunakan parameter kuat putus, kuat tekan, dan modulus Young. Pada umumnya sifat mekanik penting untuk bahan polimer bentuk film adalah kuat lumer (*yield strength*), kuat putus (*strength at break*), perpanjangan saat putus (*elongation at break*), dan modulus Young. Gambar 5 menunjukkan kurva tegangan-regangan suatu bahan polimer.

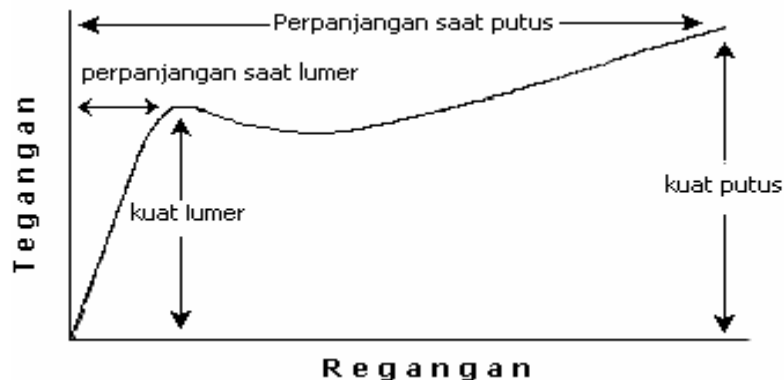
Kuat putus menunjukkan kekuatan akhir bahan polimer yang dihitung dari beban pada saat putus dibagi luas penampang awal spesimen polimer, atau dapat diungkapkan dalam bentuk persamaan (2-3) (Callister, 2003).

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{2-3}$$

- dimana σ = kuat putus bahan polimer (kgf/mm²)
- F = beban pada saat putus (kgf)
- A = luas penampang bahan polimer (mm²)

Perpanjangan saat putus (% ϵ) diungkapkan dalam bentuk persamaan (2-4) (Callister, 2003).

$$\% \epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100\% \tag{2-4}$$

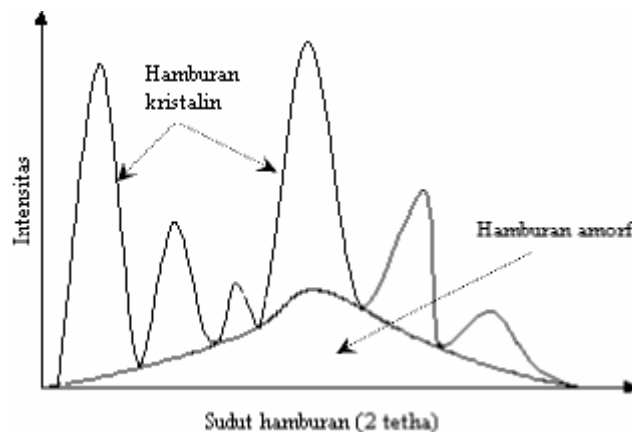


Gambar 5 Kurva tegangan-regangan bahan polimer

2.2.3 Difraksi Sinar-X

Difraksi sinar-X dapat memberikan informasi tentang struktur polimer, termasuk tentang keadaan amorf dan kristalin polimer. Polimer dapat mengandung daerah kristalin yang secara acak bercampur dengan daerah amorf. Difraktogram sinar-X polimer kristalin menghasilkan puncak-puncak yang tajam, sedangkan polimer amorf cenderung menghasilkan puncak yang melebar. Pola hamburan sinar-X juga dapat memberikan informasi tentang konfigurasi rantai dalam kristalit, perkiraan ukuran kristalit, dan perbandingan daerah kristalin dengan daerah amorf (derajat kristalinitas) dalam sampel polimer. Pada umumnya bahan polimer bersifat semikristalin, yang berarti memiliki bagian amorf maupun bagian kristalin. Baik bagian amorf maupun bagian kristalin dapat menunjukkan intensitas hamburan yang spesifik seperti ditunjukkan pada Gambar 6. Derajat kristalinitas (X_c) ditentukan menggunakan persamaan (2-5).

$$X_c(\%) = \frac{\text{Luas daerah kristalin}}{\text{Luas daerah (kristalin+ amorf)}} \times 100\% \quad (2-5)$$



Gambar 6 Difraktogram polimer semikristalin

2.2.4 Pengamatan permukaan polimer dengan teknik SEM

SEM merupakan suatu metode untuk membentuk bayangan daerah mikroskopis permukaan sampel (Callister, 2003). Pengamatan SEM pada poliuretan yang berasal dari reaksi antara prepoliuretan (minyak jarak – TDI) dengan *n*-butil akrilat yang berperan sebagai pengikat silang menunjukkan permukaan yang tidak homogen. Ketidakhomogenan permukaan poliuretan ini disebabkan oleh adanya perbedaan fase antara poliuretan dengan homopolimer dari *n*-butil akrilat (PnBA). PnBA dapat terpenetrasi ke dalam poliuretan.

Pengamatan dengan SEM terhadap poliuretan hasil reaksi dari polikaprolakton (PCL), 1,4-butandiol (BDI), dan pati yang berperan sebagai sumber –OH yang direaksikan dengan MDI menunjukkan adanya butiran pati yang terdispersi dalam poliuretan hasil reaksi antara PCL,

BDI, dengan MDI. Butiran pati tidak mengalami destrukturisasi selama reaksi polimerisasi. Selain itu, terjadi pengikatan antara permukaan butiran pati dengan poliuretan hasil reaksi antara PCL, BDI, dengan MDI. Hal ini menjadi bukti terjadi pencangkakan pati dengan poliuretan.

3. Penutup

Beberapa kesimpulan yang diperoleh dari kajian ini, yaitu :

- Poliuretan dapat disintesis dengan cara mereaksikan dua komponen kimia reaktif berupa senyawa diisosianat dan polioliol (polieter dan poliester).
- Dalam upaya mensintesis poliuretan yang dapat dibiodegradasi telah dapat disintesis poliuretan dari bahan alam dengan struktur kimia yang tergantung pada komponen alam tersebut.
- Untuk menguji sifat termal poliuretan dapat dilakukan dengan teknik DTA dan DSC. Kestabilan termal poliuretan dapat ditentukan dengan teknik TGA.
- Kuat putus, perpanjangan saat putus, dan modulus Young poliuretan ditentukan dengan uji mekanik.
- Kristalinitas dan pengamatan permukaan poliuretan masing-masing ditentukan dengan teknik XRD dan SEM.

Daftar Pustaka

- Brydson, J.A. (1995), Polyurethanes and polyisocyanurates, dalam *Plastic Materials*, Butterworth Heinemann Ltd., Oxford, 756 – 785.
- Callister, W.D. (2003), *Materials Science and Engineering : An Introduction*, John Wiley & Sons Pte. Ltd., India, 54 – 56, 108 – 112.
- Hartomo, A. J. (1993), Cetak injeksi elastomer poliuretan, dalam *Dasar-Dasar Profesi Politeknik Pemrosesan Polimer Praktis*, Penerbit Andi Offset, Yogyakarta, 99 – 108.
- 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.
- Nicholson, J. W. (1997), Polyurethanes, dalam *The Chemistry of Polymers*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 19, 71.
- Pigott, K.A. (1996), Urethan polymers, dalam *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc., **21**, 58 – 100.
- Sandler, S. R., W. Karo (1974), Polyurethanes, dalam *Polymer Synthesis*, Academic Press, New York, 196 – 211.
- Ulrich, Henrie (1982), Polyurethane, dalam *Introduction to Industrial Polymers*, Hanser Publishers, New York, 83 – 88.
- Woods, George (1987), Making polyurethanes, dalam *The ICI Polyurethanes Book*, John Wiley & Sons, New York, 7 – 16.