

Penentuan Konstanta a Dan K Dalam Persamaan Mark-Houwink-Sakurada (MHS) Untuk Menentukan Massa Molekul Poli (Asam Laktat) Diol

Saefuddin^{1)*}, Alfian Noor²⁾, Tjodi Harlim²⁾, Paulina Taba²⁾, Ahmad Zaini³⁾, Zarlina³⁾

1) Program Studi Pendidikan Kimia, FKIP, Unhalu, Kendari, 93232, Indonesia

2) Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Hasanuddin, Makassar, 90111, Indonesia

3) Sentra Teknologi Polimer, Tangerang-Banten, 15314, Indonesia

Abstract

Poly (lactic acid) diol (PLA-OH) was synthesized by polymerization of condensation reaction between lactic acid and 1,4-butane diol. The average molecular weights (M_n , M_w , dan M_z) of PLA-OH were determined by means of Gel Permeation Chromatography (GPC) method. The intrinsic viscosity was measured at the concentration 0.2 g/dL dan temperature 298 K using chloroform solvent. The value of a and K were successfully determined by numerical method in the Mark-Houwink-Sakurada for PLA-OH i.e $[\eta] = 3,532 \times 10^{-4} M_v^{0,628} = 3,532 \times 10^{-4} q_{MHS}^{0,628} = 3,415 \times 10^{-4} M_w^{0,628}$

Keywords: Poly (lactic acid) diol, intrinsic viscosity, Mark-Houwink-Sakurada equation

Received: 18 April 2011

Accepted: 28 June 2011

Abstrak

Poli(asam laktat) diol (PLA-OH) telah disintesis melalui reaksi polimerisasi kondensasi asam laktat dan 1,4-butanadiol. Berat molekul rata-rata (M_n , M_w , dan M_z) PLA-OH ditentukan dengan analisis menggunakan Gel Permeation Chromatography (GPC). Viskositas intrinsiknya diukur pada konsentrasi 0,2 g/dL dan temperatur 298 K menggunakan pelarut kloroform. Melalui metode numerik berhasil ditentukan nilai a dan K dalam persamaan Mark-Houwink-Sakurada untuk PLA-OH, yaitu $[\eta] = 3,532 \times 10^{-4} M_v^{0,628} = 3,532 \times 10^{-4} q_{MHS}^{0,628} = 3,415 \times 10^{-4} M_w^{0,628}$

Kata Kunci: Poli(asam laktat) diol, viskositas intrinsik, persamaan Mark-Houwink-Sakurada

Diterima: 18 April 2011

Disetujui untuk dipublikasikan: 28 Juni 2011

*Penulis Korespondensi/corresponding author: Telp. +62 81341505545

E-mail: saefuddin@yahoo.com

1. Pendahuluan

Banyak sifat polimer yang dipengaruhi oleh berat molekulnya, misalnya kelarutan, ketercetakan, kekentalan, larutan, dan lelehan; dengan mengetahui berat molekul dan konformasinya maka sifat-sifat polimer dapat diprediksi. Karenanya aplikasi polimer sangat ditentukan oleh berat molekul tersebut [1,2]. Poli (asam laktat) diol (PLA-OH) adalah jenis polimer alifatik yang penggunaannya terutama dalam bidang biomedis karena sifatnya yang biodegradabel [3].

Beberapa cara penentuan berat molekul rata-rata (M_n , M_v , M_w , dan M_z) PLA-OH, seperti *laser light scattering*, analisis gugus ujung, analisis sedimentasi, *size exclusion chromatography (SEC)*, *gel permeation chromatography (GPC)*, atau *membrane osmometry* [2], seringkali tidak ekonomis sebab membutuhkan biaya yang mahal dan waktu yang lama [4,5]. Penentuan berat molekul suatu polimer dengan metode yang lebih sederhana dan cepat dilakukan adalah melalui pengukuran viskositas intrinsik (*viscometry*) [6]. Data viskositas intrinsik yang diperoleh dimasukkan ke dalam persamaan Mark-Houwink-Sakurada (MHS) [2,7]:

$$[\eta] = KM_v^a \quad (1)$$

dimana $[\eta]$ adalah viskositas intrinsik, M_v adalah berat molekul rata-rata viskositas, K dan a adalah tetapan yang nilainya berbeda bergantung pada temperatur dan sistem polimer-pelarut yang diukur.

Secara eksperimen nilai M_v agak sulit untuk ditentukan, namun dapat diperoleh melalui metode statistik dan numerik dengan mensubstitusi nilai M_v tersebut dengan berat molekul rata-rata yang lain (M_n , M_w , dan M_z) dan faktor koreksi polidispersi (q_{MHS}) [8]. Untuk itu perlu diketahui nilai konstanta a dan K dalam persamaan MHS tersebut.

Dalam penelitian ini telah disintesis PLA-OH, kemudian ditentukan berat molekul rata-ratanya menggunakan GPC, dan diukur viskositas intrinsiknya. Tujuan penelitian ini adalah menentukan nilai konstanta a dan K dalam persamaan MHS untuk Polimer PLA-OH.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan dan Alat yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan adalah asam laktat, 1,4-butanadiol, dihidrat timah (II) klorida ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kloroform, metanol, nitrogen cair, gas nitrogen, dan *silicone oil*.

Alat-alat yang digunakan adalah pompa vakum, oven vakum, pengaduk mekanis,

hot plate, evaporator, viscometer, electric shaker, dan peralatan gelas yang umum dipakai di laboratorium kimia.

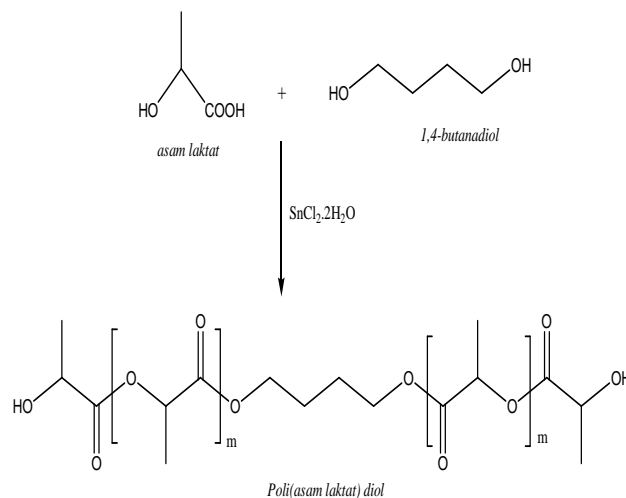
2.2. Sintesis PLA-OH

PLA-OH disintesis melalui reaksi polimerisasi kondensasi asam laktat dan 1,4-butanadiol dengan menggunakan $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sebagai katalis di dalam reaktor gelas yang ditenakkan dalam minyak silikon yang dipanaskan [9,10], sesuai dengan skema reaksi yang diperlihatkan dalam Gambar 1.

Setelah dua belas jam reaksi maka diperoleh produk yang selanjutnya dimurnikan dengan melarutkannya dalam kloroform dan diendapkan dalam metanol berlebih. Sisa kloroform dan metanol dihilangkan dengan evaporasi. Endapan putih yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven vakum pada hingga berbentuk serbuk.

2.3. Karakterisasi

Berat molekul rata-rata (M_n , M_w , dan M_z) PLA-OH ditentukan melalui karakterisasi dengan *gel permeation chromatography* (GPC). Karakterisasi tersebut dilakukan di Lab. Kimia Newcastle University, New South Wales-Australia.



2.3.1. Viskositas Intrinsik

Viskositas intrinsik PLA-OH tersebut diukur menggunakan Ubbelohde *viscometer* dengan kapiler berdiameter 0,5 mm dalam pelarut kloroform pada konsentrasi 0,2 g/dL dan temperatur 298 K. Pengukuran tersebut dilakukan di Lab. Sentra Teknologi Polimer (STP) Serpong-Banten.

2.3.2. Perhitungan

Persamaan (1) dapat ditulis dalam bentuk [8]:

$$\begin{aligned}
 [\eta] &= KM_v^a \\
 &= K(M_v/M_w)^a M_w^a \\
 &= K q_{MHS} M_w^a \quad (2)
 \end{aligned}$$

dimana $(M_v/M_w)^a$ atau q_{MHS} adalah faktor koreksi polidispersi yang nilainya berbeda tiap sampel dan merupakan fungsi dari a ,

M_n , M_w , dan M_z . Nilainya dapat dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$Q_{MHS} = (M_w/M_n)^b (M_z/M_w)^c \quad (3)$$

Konstanta b bergantung pada nilai a dan (M_z/M_w) , sementara konstanta c hanya bergantung pada nilai a .

$$b = k_1 + k_2 [(M_z/M_w) - 1]^{k_3} \quad (4)$$

$$c = 0,113957 - 0,844597 a + 0,730956 a^2 \quad (5)$$

k_1 , k_2 , dan k_3 adalah konstanta yang nilainya bergantung pada a , sesuai dengan persamaan:

$$k_1 = 0,048663 - 0,265996 a + 0,364119 a^2 + 0,146682 a^3 \quad (6)$$

$$k_2 = -0,096601 + 0,181030 a - 0,084709 a^2 \quad (7)$$

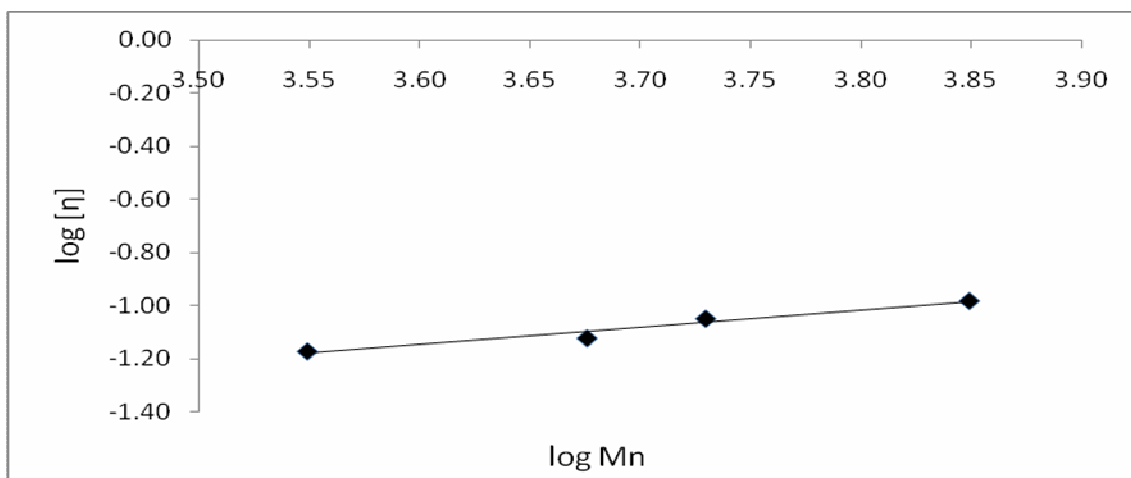
$$k_3 = -0,252499 + 2,31988 a - 0,889977 a^2 \quad (8)$$

3. Hasil dan Pembahasan

Berat molekul rata-rata (M_n , M_w , M_z), indeks polidispersi (M_w/M_n dan M_z/M_w), dan viskositas intrinsik ($[\eta]$) PLA-OH diperlihatkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Massa molekul rata-rata, indeks polidispersi, dan viskositas intrinsik PLA-OH

Sampel	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	M_z/M_w	$[\eta]$ (dL/g)
PLA-OH(1)	3537	4267	5133	1,206	1,203	0,0676
PLA-OH(2)	4737	6598	9531	1,394	1,445	0,0757
PLA-OH(3)	5362	7524	10245	1,353	1,412	0,0896
PLA-OH(4)	7061	7457	7884	1,056	1,057	0,1045



Gambar 2. Hubungan antara log M_n dan log $[\eta]$ PLA-OH

Gambar 2 memperlihatkan kurva log $[\eta]$ yang di-plot terhadap log M_n PLA-OH. Dari garis linier hubungan tersebut diperoleh nilai a (0,652) dari slope dan K ($3,218 \times 10^{-4}$) dari intersep-nya.

Substitusi kedua nilai tetapan ini ke pers. (1) menghasilkan:

$$[\eta] = 3,218 \times 10^{-4} M_n^{0,652} \quad (9)$$

Nilai awal faktor koreksi polidispersi (q_{MHS}) (Tabel 2) dihitung dengan

$$[\eta] = 3,532 \times 10^{-4} M_w^{0,628}$$

menggunakan persamaan (3) sampai (8) dan asumsi nilai a yang sama untuk semua sampel [11].

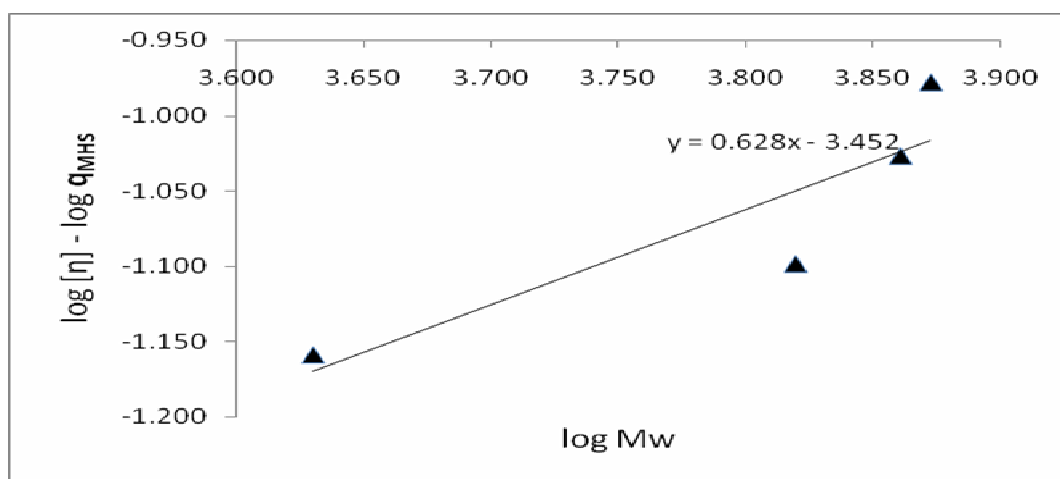
Selanjutnya plot antara (log $[\eta]$ – log q_{MHS}) terhadap log M_w dalam suatu kurva memberikan nilai a dan K yang baru, yaitu 0,628 (a) dan $3,532 \times 10^{-4}$ (K) (Gambar 3).

Nilai a dan K ini bersama dengan nilai rata-rata q_{MHS} (0,967) disubstitusi ke pers. (2) sehingga diperoleh persamaan Mark-Houwink-Sakurada untuk PLA-OH:

$$\begin{aligned} &= 3,532 \times 10^{-4} q_{MHS} M_w^{0,628} \\ &= 3,415 \times 10^{-4} M_w^{0,628} \end{aligned}$$

Tabel 2. Nilai faktor koreksi polidispersi (q_{MHS}) PLA-OH

Sampel	q_{MHS}
PLA-OH(1)	0,974
PLA-OH(2)	0,949
PLA-OH(3)	0,952
PLA-OH(4)	0,992
Rata-rata	0,967



Gambar 3. Hubungan antara ($\log [\eta] - \log q_{MHS}$) dan $\log M_w$ PLA-OH

4. Kesimpulan

Telah berhasil disintesis poli (asam laktat) diol (PLA-OH) dari asam laktat dan 1,4-butanadiol. M_n , M_w , dan M_z . PLA-OH tersebut ditentukan dengan analisis menggunakan Gel Permeation Chromatography (GPC). Viskositas intrinsiknya diukur pada konsentrasi 0,2 g/dL dan temperatur 298 K menggunakan pelarut kloroform. Dari nilai viskositas intrinsik tersebut berhasil ditentukan

persamaan Mark-Houwink-Sakurada untuk PLA-OH tersebut (nilai faktor koreksi polidispersi, $q_{MHS} = 0,967$):

$$\begin{aligned}
 [\eta] &= 3,532 \times 10^{-4} M_w^{0,628} \\
 &= 3,532 \times 10^{-4} q_{MHS} M_w^{0,628} \\
 &= 3,415 \times 10^{-4} M_w^{0,628}
 \end{aligned}$$

5. Pustaka

1. Cowd, M.A. 1991. *Kimia Polimer*. Bandung: Penerbit ITB.
2. Sun, S.F. 2004. *Physical Chemistry of Macromolecules*. New York: John

- Wiley & Sons, Inc.
- Garlotta, D. 2001. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63-84.
 - Kasaai, M.R. 2006. Intrinsic viscosity–molecular weight relationship and hydrodynamic volume for pullulan. *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 4325-4332.
 - Yin, N., Zeng, Z.-X., & Xue, W.-L. 2010. Intrinsic viscosity–number average molecular weight relationship for poly (1,4-butylene adipate) diol. *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, 1883-1887.
 - Li, K., Song, X., & Zhang, D. 2008. Molecular weight evaluation of depolymerized poly(ethylene terephthalate) using intrinsic viscosity. *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 1294-1297.
 - Davis, F.J. 2004. *Polymer Chemistry*. New York: Oxford University Press.
 - Kasaai, M.R., Arul, J., & Charlet, G. 2000. Intrinsic viscosity–molecular weight relationship for chitosan. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 38, 2591-2598.
 - Li, Y.J., & Shimizu, H. 2009. Improvement in toughness of poly (L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS): Morphology and properties. *European Polymer Journal*, 45, 738-746.
 - Zeng, J.-B., Li, Y.-D., Li, W.D., Yang, K.-K., Wang, X.-L., & Wang, Y.-Z. 2009. Synthesis and properties of poly (ester urethane)s consisting of poly (L-lactic acid) and Poly(Ethylene Succinate) segments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 1706-1711.
 - Kasaai, M. R. 2002. Comparison of various solvents for determination of intrinsic viscosity and viscometric constants for cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 2189-219