



TUGAS AKHIR - TL184834

**PENGARUH INISIATOR GRUP HIDROKSIL PADA
SINTESIS BIOPLASTIK POLI (ASAM LAKTAT)
(PLA) DENGAN METODE PEMBUKAAN CINCIN
LAKTIDA TERHADAP BERAT MOLEKUL,
BIODEGRADASI DAN WATER ABSORPTION**

AHMAD MUHAYAT
NRP. 0251154000078

Dosen Pembimbing:
Dr. Eng. Hosta Ardhyananta, S.T., M.Sc.
Dr. Widyastuti, S. Si., M. Si.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2019

(Halaman ini sengaja dikosongkan)



FINAL PROJECT - TL184834

**EFFECT OF HYDROXYL GROUPS INITIATOR
ON SYNTHESIS POLY(LACTIC ACID) (PLA)
BIOPLASTIC BY RINGS OPENING
POLYMERIZATION METHOD OF LACTIDE ON
MOLECULAR WEIGHT, BIODEGRADATION
AND WATER ABSORPTION PROPERTIES**

AHMAD MUHAYAT
NRP: 02511540000078

Advisors:
Dr. Eng. Hosta Ardhyanta, S.T., M.Sc.
Dr. Widyastuti, S. Si., M. Si.

MATERIAL ENGINEERING DEPARTMENT
Faculty of Industrial Technology
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2019

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**PENGARUH INISIATOR GRUP HIDROKSIL PADA
SINTESIS BIOPLASTIK POLI (ASAM LAKTAT) (PLA)
DENGAN METODE PEMBUKAAN CINCIN LAKTIDA
TERHADAP BERAT MOLEKUL, BIODEGRADASI DAN
WATER ABSORPTION**

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Bidang Studi Teknik Material Inovatif
Program Studi S-1 Departemen Teknik Material
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

AHMAD MUHAYAT
NRP. 0251154000078

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr. Eng. Hosta A., S.T., M.Sc. (Pembimbing 1)
2. Dr. Widyastuti, S. Si., M. Si.... (Pembimbing 2)



(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**PENGARUH INISIATOR GRUP HIDROKSIL PADA
SINTESIS BIOPLASTIK POLI (ASAM LAKTAT) (PLA)
DENGAN METODE PEMBUKAAN CINCIN LAKTIDA
TERHADAP BERAT MOLEKUL, BIODEGRADASI DAN
WATER ABSORPTION**

Nama Mahasiswa : Ahmad Muhayat
NRP : 0251154000078
Departemen : Teknik Material
Pembimbing 1 : Dr. Eng. Hosta Ardhyananta, S.T., M.Sc.
Pembimbing 2 : Dr. Widyastuti, S. Si., M. Si.

Abstrak

Polilaktida (PLA) dapat dijadikan alternatif pengganti polimer konvensional karena memiliki sifat biodegradable dan berasal dari sumber daya terbarukan. PLA dapat dibuat dari asam laktat menggunakan metode polimerisasi pembukaan cincin /Ring-Opening Polimerization (ROP). $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (Zinc acetate) yang lebih ramah lingkungan sebagai katalis kuat pada polimerisasi pembukaan cincin dari siklik ester dan laktida serta adanya inisiator alkohol cenderung meningkatkan polimerisasi yang menghasilkan pembentukan polimer telechelic dan menghasilkan berat molekul yang lebih tinggi. Sintesis PLA dari asam laktat dengan metode ROP dilakukan melalui tahap prepolimerisasi, depolimerisasi, dan polimerisasi. Pada prepolimerisasi, asam laktat dimasukkan ke dalam reaktor kaca berpengaduk pada temperatur 130 °C selama 2 jam dengan tekanan -2 bar. Pada depolimerisasi, prepolimer PLA dan katalis seng oksida 0.3 %wt dimasukkan ke dalam reaktor kaca berpengaduk pada temperatur 140 °C selama 3 jam dengan tekanan -2 bar. Pada Polimerisasi ROP, laktida dan katalis seng asetat 0.4 %wt dengan tambahan inisiator 2.5 %wt yang meliputi metanol, gliserol, dan etil glikol dimasukkan ke reaktor kaca

berpengaduk dengan temperatur 150 °C selama 5 jam dan pada tekanan -2 bar. Produk PLA dikarakterisasi dengan FTIR, lalu dilakukan pengujian untuk mengetahui berat molekul, sifat degradasi, dan water absorption. Berdasarkan hasil pengujian diketahui jika penambahan jumlah grup hidroksil mengakibatkan penurunan berat molekul PLA. PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai optimal dengan berat molekul yaitu 18651 g/mol. penambahan jumlah grup hidroksil mengakibatkan peningkatan biodegradasi PLA. PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai optimal dengan weight loss yaitu 40.36 %. Penambahan jumlah grup hidroksil mengakibatkan penambahan daya serap air PLA. PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai optimal dengan daya serap air yaitu 10.36 %.

Kata Kunci: Berat molekul, biodegradasi, daya serap air, inisiator, polilaktida (PLA).

**EFFECT OF HYDROXYL GROUPS INITIATOR ON
SYNTHESIS POLY(LACTIC ACID) (PLA) BIOPLASTIC
BY RINGS OPENING POLYMERIZATION METHOD OF
LACTIDE ON MOLECULAR WEIGHT,
BIODEGRADATION AND WATER ABSORPTION
PROPERTIES**

Name : Ahmad Muhayat
NRP : 0251154000078
Departmen : Material Engineering
Advisor : Dr. Eng. Hosta Ardhyananta, S.T., M.Sc.
Co-advisor : Dr. Widyastuti, S. Si., M. Si.

Abstract

Polylactide (PLA) can be used as an alternative to conventional polymers because it has biodegradable properties. PLA can be made from lactic acid using the Ring-Opening Polymerization (ROP) method. Zn (OAc)₂•2H₂O (Zinc acetate) which is more environmentally friendly as a strong catalyst in ring opening polymerization of lactides and the presence of alcohol initiators tends to increase polymerization which results in higher molecular weight. The synthesis of PLA from lactic acid is carried out through prepolymerization, depolymerization and polymerization stages. In the prepolymerization, lactic acid was put into a stirred glass reactor at a temperature of 130°C for 2 hours at -2 bar pressure. In depolymerization, PLA prepolymers and zinc oxide catalyst 0.3 %wt were put into a stirred glass reactor at a temperature of 140 °C for 3 hours with -2 bar pressure. In ROP polymerization, lactide and zinc acetate catalyst 0.4 %wt with additional initiators 2.5 %wt including methanol, glycerol, and ethyl glycol were added to a stirred glass reactor with a temperature of 150°C for 5 hours and at -2 bar pressure. PLA products were characterized by FTIR, then tested to determine molecular weight, degradation and water absorption properties. Based on the results of testing it is known that the addition of the

hydroxyl group results in a decrease in PLA molecular weight. PLA-methanol (1 OH group) shows an optimal value with a molecular weight of 18651 g/mol. The addition of the hydroxyl group resulted in increased PLA biodegradation. PLA-methanol (1 OH group) shows an optimal value with a weight loss of 40.36 %. The addition of the hydroxyl group resulted in the increased of PLA water absorption. PLA-methanol (1 OH group) shows optimal value with water absorbency of 10.36 %.

Keywords: Biodegradation, initiator, molecular weight, polylactide (PLA), water absorption.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT karena atas rahmat dan karunia-Nya kepada kita sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir dengan judul **“Pengaruh Inisiator Grup Hidroksil pada Sintesis Bioplastik Poli (Asam Laktat) (PLA) dengan Metode Pembukaan Cincin Laktida terhadap Berat Molekul, Biodegradasi dan Water Absorption”**. Laporan Tugas Akhir ini disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program Strata-1 di Departemen Teknik Material, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Penulis menyadari dalam penyusunan Tugas Akhir ini tidak akan selesai tanpa bantuan dari berbagai pihak, sehingga pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Kedua orang tua yang telah yang telah mendidik, membina, dan memberikan dorongan semangat kepada penulis.
2. Bapak Dr. Agung Purniawan, S.T., M.Eng., selaku Kepala Departemen Teknik Material, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Bapak Dr. Eng. Hosta Ardhyana, S.T, M.Sc., selaku dosen wali dan dosen pembimbing tugas akhir yang telah memberikan arahan serta ilmu yang sangat bermanfaat.
4. Ibu Dr. Widyastuti, S.Si, M.Si., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan banyak masukan serta semangat.

Penulis menyadari Tugas Akhir ini tidak luput dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan saran dan kritik demi kesempurnaan dan perbaikannya.

Surabaya, Juli 2019

Penulis

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	ix
KATA PENGANTAR	xi
DAFTAR ISI	xiii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	xvii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Batasan Masalah.....	2
1.4 Tujuan Penelitian.....	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Polimer.....	5
2.2 <i>Biodegradable</i> Polimer.....	7
2.3 Asam Laktat.....	8
2.4 Laktida.....	11
2.5 Poli(Asam Laktat).....	13
2.6 <i>Ring-Opening Polymerization (ROP)</i>	17
2.7 Peran Katalis dan Inisiator di Laktida.....	21
2.8 Aplikasi PLA dalam Kemasan dan Wadah.....	23
2.9 Penelitian Sebelumnya.....	25
BAB III METODOLOGI	27
3.1 Diagram Alir Penelitian.....	27
3.2 <i>Fishbond</i> Diagram.....	29
3.3 Bahan Penelitian.....	30
3.4 Alat Penelitian.....	34
3.5 Langkah Kerja.....	39
3.6 Pengujian Penelitian.....	40
3.7 Rancangan Penelitian.....	44
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	45

4.1	Sintesis dan Karakterisasi Struktur pada Asam Laktat dan PLA	45
4.2	Nilai Berat Molekul PLA dengan Variasi Jumlah Grup Hidroksil	52
4.3	Daya serap air (<i>Water Absorption</i>) PLA dengan Variasi Jumlah Grup Hidroksil	54
4.4	Biodegradasi PLA dengan Variasi Jumlah Grup Hidroksil	56
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....		59
5.1	Kesimpulan	59
5.2	Saran	59
DAFTAR PUSTAKA		61
LAMPIRAN		67
BIODATA PENULIS		77

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema Klasifikasi untuk Karakteristik Molekul Polimer.	6
Gambar 2.2	Representasi Skematis dari (a) Acak, (b) Bolak-balik, (c) Blok, dan (d) Kopolimer Graft.	7
Gambar 2.3	Stereoisomer Asam Laktat.	8
Gambar 2.4	Metode Konvensional untuk Menghasilkan Asam Laktat	10
Gambar 2.5	Bentuk Isomer Laktida.	11
Gambar 2.6	Ilustrasi Skematis Pembuatan Laktida dengan Depolimerisasi Katalitik Termal dari Oligomer Asam Laktat	13
Gambar 2.7	Sintesis PLA.	17
Gambar 2.8	Skema Pembukaan Laktida.	18
Gambar 2.9	Mekanisme Polimerisasi Pembukaan Cincin Anionik untuk PLA.	19
Gambar 2.10	Mekanisme Polimerisasi Pembukaan Cincin Kationik untuk PLA.	20
Gambar 2.11	Mekanisme Penyisipan Koordinasi.	21
Gambar 2.12	Polimerisasi Pembukaan Cincin Laktida Menjadi PLA yang Diinisiasi oleh Alkohol.	22
Gambar 2.13	Reaksi Kesetimbangan Timah Oktoat dengan Inisiator Alkohol.	22
Gambar 2.14	<i>RoadMap</i> Penelitian tentang PLA.	62
Gambar 3.1	Diagram Alir Sintesis PLA dengan Metode ROP.	27
Gambar 3.2	Diagram Alir Proses (a) Prepolimerisasi, (b) Depolimerisasai, dan (c) Polimerisasi.	28
Gambar 3.3	<i>Fishbond</i> Diagram Sintesis PLA.	29
Gambar 3.4	Asam Laktat.	30
Gambar 3.5	Seng Asetat.	30
Gambar 3.6	Seng Oksida.	31
Gambar 3.7	Metanol.	31
Gambar 3.8	Diklorometana.	32

Gambar 3.9	Gliserol.....	32
Gambar 3.10	Etil Glikol.....	33
Gambar 3.11	Etil Asetat.....	33
Gambar 3.12	Labu Alas Bulat.....	34
Gambar 3.13	Kondensor.....	35
Gambar 3.14	Pompa Vakum.....	35
Gambar 3.15	Viskometer Oswald.....	36
Gambar 3.16	Gelas Beaker.....	36
Gambar 3.17	<i>Hot Plate Magnetik Stirrer</i>	37
Gambar 3.18	Oven.....	37
Gambar 3.19	Timbangan Digital.....	38
Gambar 3.20	Mesin FTIR.....	38
Gambar 4.1	Spektra FTIR pada PLA dengan Variasi Inisiator Metanol, Etil Glikol dan Gliserol.....	46
Gambar 4.2	(a) Prepolimerisasi PLA dan (b) Reaksi Prepolimerisasi.....	48
Gambar 4.3	(a) Laktida dan (b) Mekanisme Back-biting pada Depolimerisasi.....	49
Gambar 4.4	(a) Polimer PLA dan (b) Mekanisme ROP pada Laktida.....	51
Gambar 4.5	Berat Molekul pada PLA dengan Variasi Inisiator Metanol, Etil Glikol, dan Gliserol.....	52
Gambar 4.6	Water Absorption pada PLA dengan Variasi Inisiator Metanol, Etil Glikol, dan Gliserol.....	54
Gambar 4.7	Biodegradasi pada PLA dengan Variasi Inisiator Metanol, Etil Glikol, dan Gliserol.....	56

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Sifat Fisik Asam Laktat.	9
Tabel 2.2	Sifat Fisik Laktida	12
Tabel 2.3	Sifat Mekanik dan Termal Material Berbasis Bio- Polimer	15
Tabel 2.4	Sifat Termal dan Pelarut PLA	16
Tabel 2.5	Sifat <i>Oriented Film</i>	24
Tabel 2.6	Tipe Kondisi <i>Molding</i> PLA	24
Tabel 3.1	Parameter Berat Molekul.....	42
Tabel 3.2	Rancangan Penelitian	44
Tabel 4.1	<i>Peak</i> Spektra FTIR Asam Laktat.....	45
Tabel 4.2	<i>Peak</i> Spektra FTIR PLA dengan Variasi Inisiator.....	46

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Plastik memiliki struktur molekul yang sangat kompleks sehingga mengakibatkan plastik susah terurai/terdegradasi secara alami. Polilaktida (PLA) dapat dijadikan alternatif pengganti polimer konvensional karena memiliki sifat *biodegradable* dan berasal dari sumber daya terbarukan (Rahmayetty, 2016). PLA dapat dibuat dari asam laktat menggunakan metode polimerisasi pembukaan cincin /*Ring-Opening Polymerization* (ROP) (Laonud & Chaiyut N., 2010). Beberapa faktor yang mempengaruhi metode ROP yaitu temperatur, tekanan, waktu, katalis, inisiator, pelarut dan jenis asam laktatnya sendiri. *Tin Octoate* merupakan jenis katalis yang sering dipilih untuk sintesis PLA karena bisa menghasilkan produk dengan berat molekul tinggi dan membutuhkan waktu lebih singkat. Akan tetapi, residu logam katalis ini dapat menimbulkan menjadi *carcinogenic* (Dubey, 2017). Penghilangan residu logam sampai level nol tidak terjadi dalam kenyataan, sehingga belakangan ini logam katalis /inisiator Ca, Mg, Fe, dan Zn mendapat perhatian lebih karena ramah lingkungan dan lebih *compatible* pada tubuh. (Routaray, 2016). *Zinc acetate* dapat menjadi salah satu alternatif katalis yang bisa digunakan untuk sintesis PLA, menggantikan penggunaan katalis *Tin Octoate*, karena lebih ramah lingkungan dan lebih *compatible* terhadap tubuh. Katalis seng asetat mampu meningkatkan *yield* produk diatas 96% tetapi memiliki kekurangan yaitu berat molekulnya tertinggi sekitar 64.000 mol/g (Gowda & Debashis C., 2010).

Menurut Gowda, $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ adalah katalis kuat pada polimerisasi pembukaan cincin dari siklik ester dan laktida serta adanya inisiator alkohol cenderung meningkatkan polimerisasi yang menghasilkan pembentukan polimer *telechelic*. Berdasarkan penelitian-penelitian sebelumnya penulis berasumsi bahwa berat molekul bisa ditingkatkan dengan penambahan inisiator. Selain itu,

peningkatan jumlah hidroksil pada inisator juga mampu meningkatkan berat molekul dari PLA. Oleh karena itu pada penelitian Tugas Akhir ini diteliti pengaruh inisiator dengan jumlah hidroksil yang berbeda pada metode polimerisasi pembukaan cincin laktida dari asam laktat terhadap sifat fisik dan kimia Poli(asam laktat).

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana pengaruh inisiator dengan jumlah hidroksil yang berbeda (metanol, gliserol, etil glikol) terhadap berat molekul PLA?
2. Bagaimana pengaruh inisiator dengan jumlah hidroksil yang berbeda (metanol, gliserol, etil glikol) terhadap biodegradabilitas PLA?
3. Bagaimana pengaruh inisiator dengan jumlah hidroksil yang berbeda (metanol, gliserol, etil glikol) terhadap daya serap air PLA?

1.3 Batasan Masalah

Supaya diperoleh hasil akhir yang baik dan sesuai dengan yang diinginkan, serta tidak menyimpang dari permasalahan yang ditinjau, maka batasan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Pengaruh kelembaban udara dapat diabaikan.
2. Asam laktat yang dipakai dianggap homogen dengan tipe *L-Lactic Acid*
3. Laktida hasil depolimerisasi PLA dianggap homogen.
4. Tidak ada pengotor yang masuk ke hasil polimerisasi PLA yang akan di murnikan.
5. Peralatan penunjang sintesis seperti gelas beker dan rekator dianggap bersih dari pengotor

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dalam penelitian ini adalah :

1. Menganalisis pengaruh inisiator dengan jumlah hidroksil yang berbeda (metanol, gliserol, etil glikol) terhadap berat molekul PLA.
2. Menganalisis pengaruh inisiator dengan jumlah hidroksil yang berbeda (metanol, gliserol, etil glikol) terhadap biodegradabilitas PLA.
3. Menganalisis pengaruh inisiator dengan jumlah hidroksil yang berbeda (metanol, gliserol, etil glikol) terhadap daya serap air PLA.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian kali ini mempunyai manfaat untuk memberikan referensi bagaimana pengaruh inisiator dengan jumlah hidroksil yang berbeda-beda pada metode polimerisasi pembukaan cincin laktida dari asam laktat terhadap sifat fisik dan sifat kimia Poli(asam laktat) sebagai bentuk pengembangan terhadap material plastik atau filamen yang mampu terdegradasi secara alami.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB II

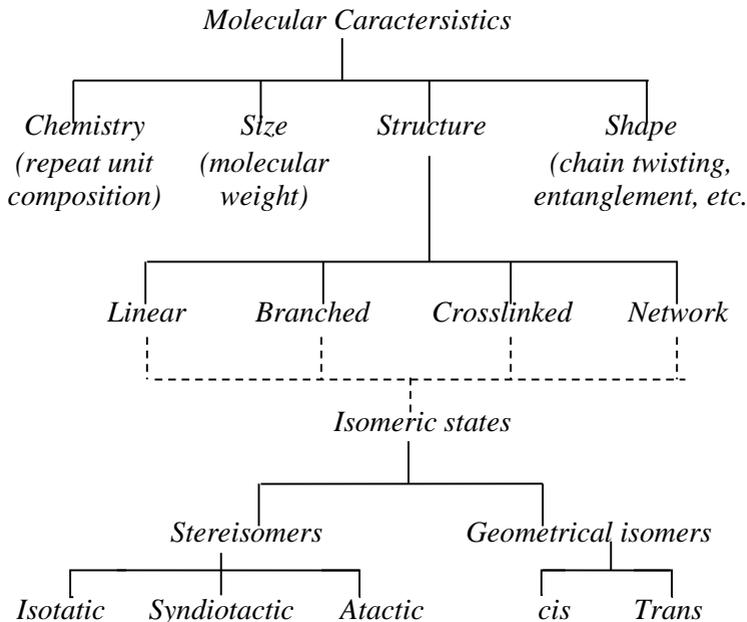
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Polimer

Kata polimer berasal dari bahasa Yunani klasik *poly* yang berarti "banyak" dan *meros* yang berarti "bagian" (Obewele, 2000). Polimer adalah molekul yang sangat besar, atau makromolekul, dibentuk oleh penyatuan banyak molekul yang lebih kecil. Unit-unit yang lebih kecil ini disebut monomer sebelum dikonversi menjadi polimer (Guerra & Vivaldo, 2013).

Polimer dapat terjadi secara alami atau murni sintetis. Enzim, asam nukleat, dan protein adalah polimer yang berasal dari biologis. Di sisi lain pati, selulosa, dan karet alam adalah contoh polimer yang berasal dari tumbuhan dan memiliki struktur yang relatif lebih sederhana daripada enzim atau protein. Ada sejumlah besar polimer sintetis (buatan manusia) yang terdiri dari berbagai jenis seperti: serat, elastomer, plastik, perekat, dll (Obewele, 2000). Kita dapat menemukan polimer sebagai komponen dari banyak objek yang mengelilingi kita, serta beragamnya aplikasi dalam kehidupan sehari-hari: pakaian, sepatu, produk perawatan pribadi, furnitur, peralatan listrik dan elektronik, pengemasan, peralatan, suku cadang kendaraan bermotor, pelapis, cat, perekat, ban, dan sebagainya (Guerra & Vivaldo, 2013).

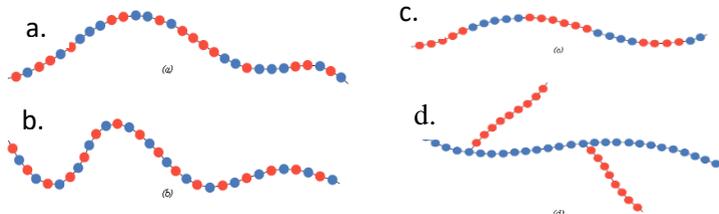
Molekul polimer dapat dikarakterisasi dalam hal ukuran, bentuk, dan strukturnya. Ukuran molekul ditentukan dalam hal berat molekul (atau tingkat polimerisasi). Bentuk molekul berhubungan dengan derajat rantai yang memutar, melingkar, dan menekuk. Struktur molekul tergantung pada cara unit struktural disatukan. *Linear*, *branched*, *crosslinked*, dan struktur jaringan semuanya dimungkinkan, di samping beberapa konfigurasi isomer (*isotactic*, *syndiotactic*, *atactic*, *cis*, dan *trans*). Karakteristik molekuler ini disajikan dalam bagan taksonomi yang ditunjukkan pada Gambar 2.1 (Callister & Rethwisch, 2010).



Gambar 2.1 Skema Klasifikasi untuk Karakteristik Molekul Polimer (Callister & Rethwisch, 2010).

Hingga kini, telah diasumsikan bahwa semua unit berulang yang membentuk tubuh polimer (molekul jaringan linear, bercabang, atau *Crosslink*) semuanya sama. Namun, jika dua atau lebih unit pengulangan yang berbeda membentuk struktur seperti rantai ini dikenal sebagai kopolimer (Kumar & Gupta, 2003). Kopolimer mempunyai 4 jenis berbeda yang di sajikan di Gambar 2.2. Pada Gambar 2.2a, dua unit yang berbeda tersebar secara acak di sepanjang rantai disebut kopolimer acak. Untuk kopolimer bolak-balik (*alternating*) yaitu ketika dua unit berulang berganti posisi rantai, seperti diilustrasikan dalam Gambar 2.2b. Blok *copolymer* adalah unit di mana unit pengulangan identik dikelompokkan dalam blok di sepanjang rantai ditunjukkan di Gambar 2.2c. Jenis terakhir yaitu cabang samping homopolimer

dari satu jenis dapat dicangkokkan ke rantai utama homopolimer yang terdiri dari unit pengulangan yang berbeda; bahan seperti itu disebut kopolimer *graft* ditunjukkan pada Gambar 2.2d (Callister & Rethwisch, 2010).



Gambar 2.2 Representasi Skematis dari (a) Acak, (b) Bolak-balik, (c) Blok, dan (d) Kopolimer *Graft* (Callister & Rethwisch, 2010).

2.2 Biodegradable Polimer

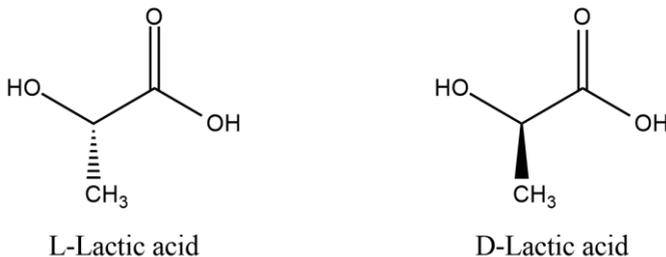
Menurut *European Society for Biomaterials* 'biodegradasi' adalah proses di mana agen biologis (enzim atau mikroba) memainkan peran dominan dalam proses degradasi. Ada dua faktor yang membuat *biodegradable polymer* mulai banyak dikembangkan. Kedua faktor itu adalah (i) masalah lingkungan dan ekonomi yang terkait dengan pembuangan limbah dan (ii) meningkatnya biaya produksi minyak bumi yang dihasilkan dari menipisnya cadangan yang paling mudah diakses (Mehta, 2006). Biodegradasi dapat dipisahkan menjadi dua jenis yaitu degradasi kimia dan mikroba. Degradasi kimia termasuk degradasi oleh oksidasi, fotodegradasi, degradasi termal, dan hidrolisis. Degradasi mikroba dapat mencakup jamur dan bakteri. Kerentanan polimer terhadap biodegradasi tergantung pada struktur *backbone*.

Polimer berbasis selulosa adalah beberapa polimer berbasis alam yang lebih banyak tersedia. Karena itu mereka dapat digunakan dalam aplikasi yang membutuhkan biodegradasi. Misalnya, selulosa yang diregenerasi digunakan dalam aplikasi pengemasan. *Poly lactides* (PLA) dan kopolimer juga termasuk jenis aplikasi *biodegradable*. Bahan ini adalah poliester termoplastik yang disintesis dengan pembukaan cincin laktida.

Laktida adalah diester siklik asam laktat. Bahan yang mirip dengan polilaktida adalah poliglikolida (PGA). PGA juga merupakan poliester termoplastik tetapi terbentuk dari asam glikol. Baik PLA dan PGA adalah bahan yang sangat kristal. Bahan-bahan ini digunakan dalam jahitan bedah, pelat resorbable dan sekrup untuk patah tulang, serta aplikasi dalam kemasan makanan (Harper, 2002). Tidak seperti polimer biodegradable lainnya, degradasi PLA bukan biodegradasi karena disebabkan oleh pembelahan hidrolitik dari *backbone* polimer, dengan sedikit atau tanpa partisipasi enzim. Akan tetapi, PLA umumnya disebut sebagai polimer yang dapat terurai secara hayati (Mehta, 2006).

2.3 Asam Laktat

Asam laktat adalah asam organik yang ditemukan dalam banyak produk berbasis alami. Asam laktat berasal dari susu pada tahun 1780 dan pematatan dengan *self-esterifikasi*. Kemudian, Carothers et al. melaporkan metode polimerisasi pembukaan cincin dan reaksi kondensasi poli untuk produksi laktida dan polimernya. Polimer yang didasarkan pada asam laktat sangat tidak stabil dalam kondisi basah tetapi dapat terdegradasi secara hidrolitik.



Gambar 2.3 Stereoisomer Asam Laktat (Auras dkk, 2010).

Asam laktat atau 2 asam hidroksipropanoat adalah kiral, dan merupakan salah satu molekul aktif optik terkecil, yang dapat berupa stereoisomer L (+) atau D (-) yang ditunjukkan pada Gambar. 2.3. Bentuk optik tidak aktif adalah campuran isomer D (-) dan L (+) dan disebut rasemik. Asam laktat dianggap sebagai salah satu

monomer potensial untuk konversi kimia karena mengandung karboksilat dan gugus hidroksil. Produksi asam laktat memiliki permintaan yang kuat karena aplikasi multiguna dalam industri makanan, farmasi, tekstil dan kimia dan sebagai monomer asam polilaktat (PLA) telah sangat dituntut untuk polimer dan komposit yang dapat terbiodegradasi. Sifat fisik asam laktat digambarkan pada Tabel 2.1.

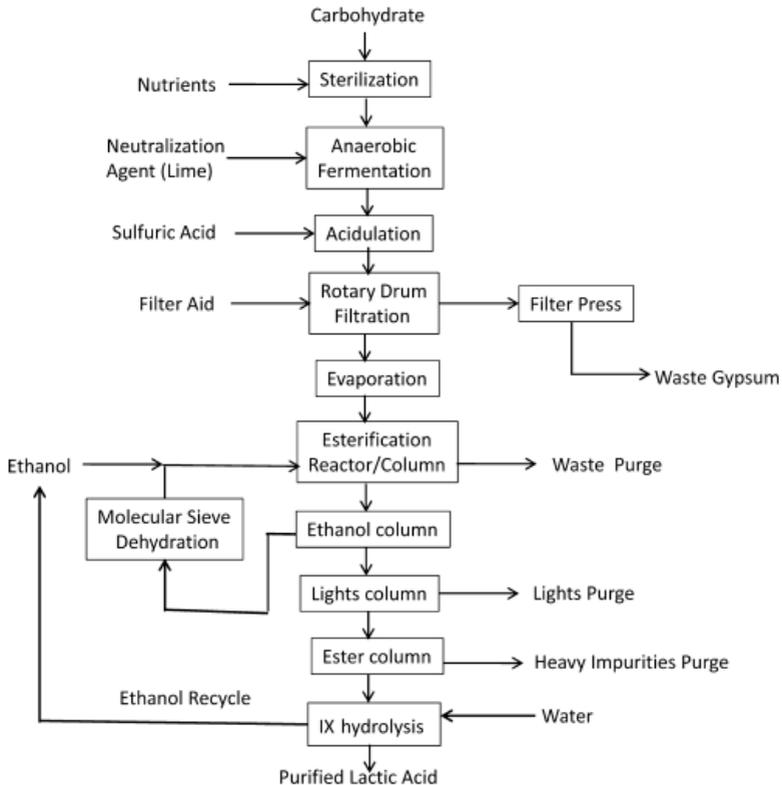
Tabel 2.1 Sifat Fisik Asam Laktat (Davachi & Kafasi, 2015).

<i>Property</i>	<i>Value</i>
<i>CAS number</i>	<i>General</i> :50-21-5 <i>L-Lactic acid</i> :79-33-4 <i>D-Lactic acid</i> :10326-41-7
<i>Molecular weight (g/mol)</i>	90.08
<i>Formula</i>	$C_3H_6O_3$
<i>Melting point (°C)</i>	18 (<i>Racemic</i>) 53 (<i>Chiral pure</i>)
<i>Crystal structure</i>	<i>L-Lactic acid</i> : <i>Orthorhombic, space group</i>
<i>Solid density (g/mL)</i>	1.33 (<i>solid, 20°C</i>)
<i>Solubility in water (wt.%)</i>	86 (<i>20°C</i>)
<i>Heat of fusion (KJ/mol)</i>	<i>L-Lactic acid</i> :16.8
<i>Boiling point (°C)</i>	122 (<i>at 14 mmHg</i>)
<i>Liquid density (g/ml, 20°C)</i>	1.225 (<i>100% undercooled liquid</i>) 1.186 (<i>80.8% solution in water</i>)
<i>Viscosity (mPas)</i>	28.5 (<i>85.3% Solution in water 25°C</i>)
<i>pK_a</i>	3.86

Asam laktat dapat diproduksi oleh hewan, tanaman (jagung, pati, ampas tebu dan lain-lain), dan oleh mikroorganisme di alam. Asam laktat juga dapat berasal dari zat yang dapat diperbaharui seperti etanol, asetaldehida atau dari bahan kimia yang berasal dari batubara, seperti asetilena atau etilen yang

diekstraksi dari minyak. Asam laktat larut dengan air atau etanol, dan bersifat higroskopis (Davachi & Kafasi, 2015).

Dalam industri, fermentasi asam laktat dilakukan oleh bakteri, jamur dan ragi. Sekitar 90% dari total asam laktat yang diproduksi di seluruh dunia dibuat oleh fermentasi bakteri dan bagian yang tersisa diproduksi secara sintesis oleh hidrolisis laktonitril (Lasprilla, dkk. 2012). Gambar 2.4 menunjukkan metode konvensional untuk memproduksi asam laktat.



Gambar 2.4 Metode Konvensional untuk Menghasilkan Asam Laktat (Arvela dkk. 2014).

Fermentasi dapat dilakukan dalam proses *batch* atau *continue*. Parameter penting dalam fermentasi adalah nilai pH, atmosfer, temperature, dan dalam beberapa kasus, agitasi juga berepengaruh. Asam laktat yang diperoleh dengan fermentasi harus dipisahkan dari kaldu fermentasi, dan dalam banyak kasus harus dimurnikan untuk digunakan untuk beberapa tujuan. Beberapa pendekatan berbeda telah diterapkan seperti netralisasi dengan basa diikuti dengan filtrasi, konsentrasi dan pengasaman untuk mendapatkan asam laktat yang sangat murni, serta ekstraksi cair/cair dan esterifikasi dengan alkohol yang diikuti dengan distilasi dan hidrolisis. Untuk menyiapkan asam laktat murni semua metode yang disebutkan dapat digunakan dikombinasikan dengan beberapa teknik pemisahan seperti ultrafiltrasi, nanofiltrasi, elektrodialisis dan pertukaran ion. (Davachi & Kafasi, 2015)

2.4 Laktida

Dimer siklik asam laktat yang didehidrasi umumnya disebut laktida (3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione). Karena dua atom karbon asimetris dalam molekul, laktida ada dalam tiga bentuk yang berbeda. Selain tiga struktur diastereomerik yang disebutkan di atas, ada juga rasemat D-laktida dan L-laktida: *rac-lactide* atau *DL-lactide* yang ditunjukkan pada Gambar 2.5. Perbandingan sifat fisik dari jenis laktida juga ditunjukkan pada Tabel 2.2.



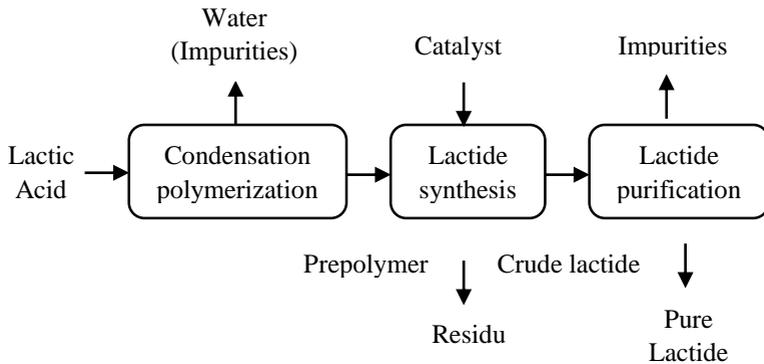
Gambar 2.5 Bentuk Isomer Laktida (Davachi & Kafasi, 2015).

Tabel 2.2 Sifat Fisik Laktida

	<i>Unit</i>	<i>D-lactide</i>	<i>L-Lactide</i>
<i>CAS Number</i>		13076-17-0	4511-42-6
<i>Molecular weight</i>	g/mol	144.12	144.12
<i>Melting point</i>	^o C	96-97	96
<i>Heat of fusion</i>	J/g		146
<i>Heat of Vaporization</i>	kJ/mol		63
<i>Solid density</i>	g/mol		1.32-1.38
<i>Liquid viscosity</i>	mPass		2.71(110 ^o C);2.23 (120 ^o C);1.88 (130 ^o C)

Sintesis laktida pertama kali dijelaskan oleh Pelouze pada tahun 1845. Dia menyelidiki esterifikasi asam laktat dengan memanaskan dan menghilangkan air dan memperoleh prepolimer yang tidak lagi sepenuhnya larut dengan air. Setelah terus-menerus memanaskan prapolimer, ia memerhatikan bahwa dalam fraksi tertentu distilasi kristal yang bagus terbentuk. Dia mampu menyimpulkan formula kimia dan memberi nama ‘Laktida’ pada bahan tersebut.

Prosedur yang ditingkatkan dijelaskan dalam paten oleh Gruter dan Pohl pada tahun 1914. Asam laktat diesterifikasi sendiri pada 120–135 ^oC, dan udara ditarik masuk untuk menghilangkan air. Selanjutnya, seng oksida ditambahkan sebagai katalis dan laktida disuling di bawah vakum pada 200^oC. Dalam praktiknya, industri modern tidak dapat membuang konsep depolimerisasi katalitik termal ini untuk produksi laktida. Langkah maju yang utama adalah penggunaan katalis timah sebagai katalis koordinasi yang paling sering digunakan dalam proses polimerisasi. Gambar 2.6 menunjukkan skema umum pembuatan laktida termasuk pemurnian (Auras dkk,2010).



Gambar 2.6 Ilustrasi Skematis Pembuatan Laktida dengan Depolimerisasi Katalitik Termal dari Oligomer Asam Laktat (Auras, dkk. 2010).

2.5 Poli(Asam Laktat)

Polylactide (PLA), polimer yang berasal dari asam laktat (asam *2-hidroksi propionat*), telah banyak dipelajari untuk digunakan dalam aplikasi medis karena sifatnya yang dapat diserap secara *bioresorbable* dan biokompatibel dalam tubuh manusia serta digunakan untuk aplikasi *packaging*. Produksi PLA menghadirkan banyak keuntungan yaitu:

- (1) dapat diperoleh dari sumber pertanian terbarukan (jagung),
- (2) produksinya menghabiskan jumlah karbon dioksida,
- (3) memberikan penghematan energi yang signifikan,
- (4) dapat didaur ulang dan menjadi kompos
- (5) dapat membantu meningkatkan ekonomi pertanian, dan
- (6) sifat fisik dan mekanik dapat dimanipulasi melalui rekayasa polimer (Auras dkk, 2004).

Polylactide (PLA) adalah salah satu polimer *biodegradable* yang paling menjanjikan karena profil sifat

mekanisnya, kemampuan proses termoplastik dan sifat biologis, seperti biokompatibilitas dan biodegradasi. Selain itu, produk degradasi *polylactides* tidak beracun yang meningkatkan aplikasi praktis dalam biomedis. PLA saat ini sedang dikomersialkan untuk berbagai aplikasi (Gupta dkk, 2007).

PLA komersial biasanya dibuat dari L-laktida (LLA), karena poli polimer (asam L-laktat) (PLLA) yang dihasilkan adalah semikristalin dengan suhu transisi leleh dan transisi gelas (T_g) yang relatif tinggi. Sifat mekanik dipertahankan sangat dekat dengan suhu lelehnya. LLA monomer dapat dibuat dengan *enansiopurity* yang relatif tinggi dari fermentasi pati jagung. PLLA adalah polimer serbaguna, semikristalin, dapat terdegradasi yang memiliki sifat mekanik yang sangat baik, biokompatibilitas yang baik, dan toksisitas rendah. Ini telah digunakan dalam berbagai aplikasi di bidang farmasi dan biomedis, serta digunakan sebagai plastik *degradable* untuk produk konsumen sekali pakai. Dalam rekayasa jaringan, PLLA telah digunakan sebagai perancah *biodegradable* di mana sel-sel yang ditransplantasikan dapat membentuk kembali organisasi superstruktur jaringan intrinsik mereka dan dengan demikian mengarah pada struktur tiga dimensi yang diinginkan dan fungsi fisiologis dari organ yang diregenerasi.

Namun, PLLA memiliki kekurangan tertentu yang membatasi aplikasinya. Ini adalah polimer keras dan rapuh dengan perpanjangan yang sangat rendah pada saat istirahat, bersifat hidrofobik, dan membutuhkan waktu lama untuk terdegradasi. Sifat-sifat PLLA dapat dibuat khusus dengan kopolimerisasi (acak, *blok*, dan *graft*), perubahan arsitektur molekul (polimer hiperbranch, berbentuk bintang, atau dendrimer), fungsionalisasi (fungsionalisasi kelompok akhir atau kelompok liontin seperti karboksil, amino, atau tiol), atau menyatu dengan polimer lain. Sifat fisik, seperti suhu transisi gelas (T_g), suhu leleh (T_m), kristalinitas, dan hidrofobik, dan sifat mekanik dapat dipengaruhi secara signifikan oleh modifikasi tersebut (Auras dkk, 2010). Sifat Mekanis dan Termal material Berbasis Bio-Polimer ditunjukkan pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Sifat Mekanik dan Termal Material Berbasis Bio-Polimer (Auras dkk, 2010).

	PLLA	Sc-PLA	PGA
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	170-190	220-240	235-230
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	50-65	65-72	40
	93-203	142-155	180-207
<i>Density</i> (g/cm^3)	1.25-1.30	1.21-1.342	1.50-1.69
<i>Tensile strength</i> (MPa)	120-2260	880	80-980
<i>Young's modulus</i> (Gpa)	6.9-9.8	8.6	3.9-14
<i>Elongation at break</i> (%)	12-26	30	30-40

PGA, *poly(glycolic acid)* dan Sc, *Stereocomplexes*

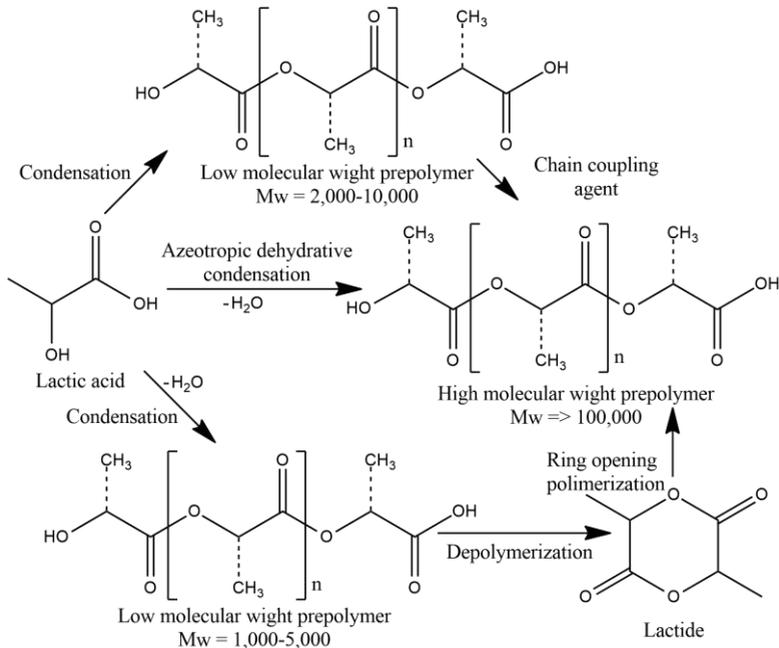
Untuk PLA amorf, temperatur transisi gelas (T_g) sangat penting karena perubahan dalam mobilitas rantai polimer biasanya terjadi di sekitar daerah T_g . Akan tetapi, untuk PLA semikristalin, baik T_g dan T_m merupakan parameter penting untuk mempelajari perilaku PLA. Sifat mekanik PLLA lebih tinggi dari PDLA (Davachi & Kafasi, 2015). Tabel 2.4 menunjukkan beberapa sifat termal dan pelarut PLA.

Secara umum, PLA dan sebagian besar produknya dapat larut dalam dioksan, asetonitril, kloroform, metilen klorida, 1,1,2-trikloroetana dan asam dikloroasetat. Produk-produk PLA dapat juga sebagian dilarutkan dalam etil benzena, toluena, aseton dan tetrahydrofuran (THF) pada suhu rendah. Namun, mereka dapat sepenuhnya larut dalam pelarut yang disebutkan di suhu mendidih mereka. Produk-produk PLA tidak kompatibel dengan air, alkohol dan hidrokarbon alifatik seperti heksana dan heptana dapat digunakan sebagai *antisolvent*.

Tabel 2.4 Sifat Termal dan Pelarut PLA (Davachi & Kafasi, 2015).

Lactic acid polymers	Tg (°C)	Tm (°C)	Solvents
PLLA	55-80	173-178	Choloroform, furan, dioxane, dioxalane
PDLA	40-50	120-150	THF, Ethyl acetate, N,N xylene, Dimethyl sulfoide, dimethyl formamide
PDDL	43-53	120-170	PLLA solvents and acetone

PLA dapat dibuat dari asam laktat dengan berbagai proses polimerisasi yaitu polikondensasi, polimerisasi pembukaan cincin, dan dengan metode langsung seperti dehidrasi azeotrop dan polimerisasi enzim. Gambar 2.7 menunjukkan beberapa metode untuk sintesis PLA. Metode polikondensasi menghasilkan oligomer dengan berat molekul rata-rata beberapa puluh ribu dan terjadi reaksi samping, seperti transesterifikasi yang membentuk struktur cincin sebagai laktida. Reaksi samping ini memiliki pengaruh negatif pada sifat akhir polimer serta berat molekul polimer yang dihasilkan rendah disebabkan oleh keseimbangan antara asam bebas, oligomer dan air yang dihasilkan selama reaksi atau beberapa perlakuan khusus. Reaksi pembukaan cincin merupakan metode yang paling baik untuk menghasilkan polimer dengan berat molekul yang tinggi (Rahmayetty dkk, 2016).



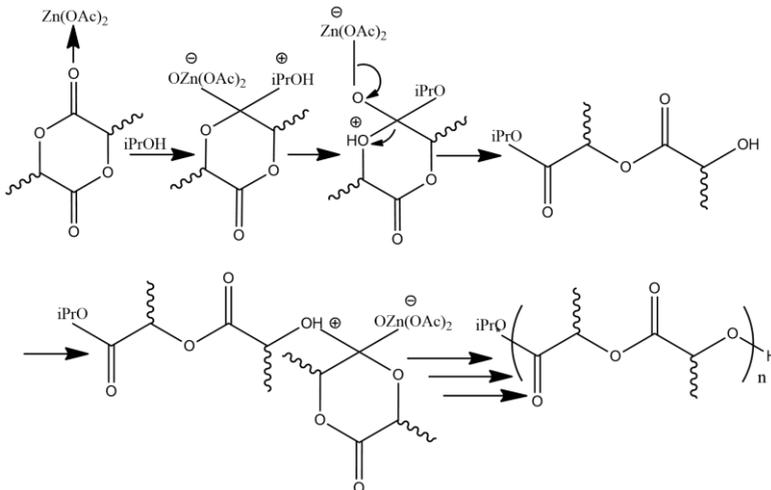
Gambar 2.7 Sintesis PLA (Davachi & Kafasi, 2015).

2.6 Ring-Opening Polymerization (ROP)

Polimerisasi pembukaan cincin dimer siklik asam laktat, atau yang dikenal sebagai laktida, merupakan metode yang lebih baik untuk menghasilkan PLA dengan bobot molekul yang tinggi. Metode ini pertama kali diperkenalkan oleh Carothers pada tahun 1932, namun belum bisa menghasilkan PLA dengan bobot molekul tinggi sampai teknik pemurnian asam laktat membaik, seperti yang dikembangkan DuPont pada tahun 1954. Mekanisme-mekanisme polimerisasi pembukaan cincin bisa berupa reaksi ionik atau bergantung pada system katalisnya (Averous, 2008).

Sintesis PLA dari asam laktat dengan metode polimerisasi pembukaan cincin dilakukan dalam 3 tahapan proses yaitu polikondensasi, depolimerisasi dan polimerisasi. Tahap

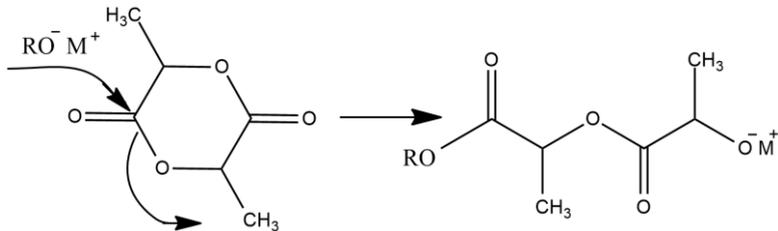
polikondensasi menghasilkan oligomer berupa PLA rantai pendek, tahap depolimerisasi merupakan tahap pemutusan ikatan oligomer menjadi siklik laktida. Tahap terakhir adalah polimerisasi laktida dengan mekanisme pembukaan cincin untuk menghasilkan PLA rantai panjang. Reaksi pembuatan laktida dari asam laktat melalui proses polimerisasi terlihat pada Gambar 2.8. Polimerisasi pembukaan cincin laktida umumnya menggunakan katalis logam, seperti oksida Zn dan Sn (Rahmayetty dkk, 2016).



Gambar 2.8 Skema Pembukaan Laktida (Gowda, 2010).

Inisiator, seperti pelarut atau sejumlah kecil air, diharuskan bekerja dengan katalis untuk menginduksi proses ROP. Jenis inisiator yang berbeda akan mengarah pada mekanisme reaksi yang berbeda, dan mereka bisa diklasifikasikan menjadi tiga jenis: polimerisasi anionik, polimerisasi kationik dan mekanisme koordinasi-penyisipan. Sistem katalis terutama mencakup satu atau lebih komponen serbuk logam, garam logam, asam Lewis, basa Lewis dan senyawa organik. Bertentangan dengan polikondensasi, berat molekul PLA yang diproduksi oleh ROP tidak berkorelasi positif dengan durasi pemanasan yang lama (Hu, Yunzi dkk, 2016).

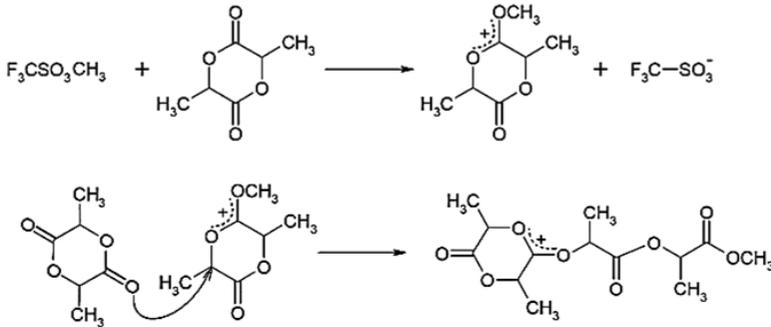
Polimerisasi laktida anionik diproses oleh reaksi nukleofilik anion dengan karbonil dan berikutnya pembelahan asil-oksigen. Reaksi ini menghasilkan kelompok akhir alkoksida, yang terus merambat. Mekanisme polimerisasi anionik digambarkan pada Gambar 2.9. Jedlinski dkk. telah menunjukkan bahwa penggunaan alkoksida primer seperti potasium metoksida dapat dihasilkan polimer yang terdefinisi baik dengan rasemisasi yang dapat diabaikan, terminasi, atau transesterifikasi. Rasemisasi kurang dari 5% terlihat, dimulai dengan 99,9% L-laktida murni (Garlotta, 2001).



Gambar 2.9 Mekanisme Polimerisasi Pembukaan Cincin Anionik untuk PLA (Garlotta, 2001).

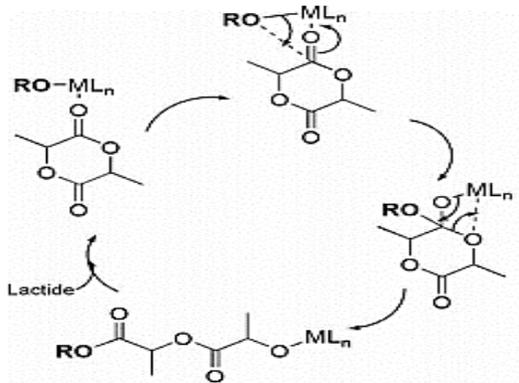
Poli (asam laktat) dapat mengalami pembukaan cincin polimerisasi kationik. Telah ditemukan trifluorometana-asam sulfonat (asam triflik) dan metil trifluorometana-asam ulfonat (metil triflat) adalah satu-satunya kationik inisiator untuk mempolimerisasi laktida. Polimerization dihasilkan melalui triflate ester *end-groups* bukan ion karbenium bebas, yang menghasilkan, pada suhu rendah ($<100^\circ C$), polimer yang aktif secara optik tanpa *racemization*. Pertumbuhan rantai dihasilkan oleh pembelahan ikatan oksigen alkil. Mekanisme propagasi dimulai dengan cincin laktida bermuatan positif sedang dibelah ikatan alkil-oksigen oleh serangan SN_2 oleh anion triflat. Kelompok akhir triflat bereaksi dengan molekul kedua laktida lagi dengan cara SN_2 untuk menghasilkan *positif lactide* bermuatan yang dibuka. Kemudian anion triflate kembali membuka laktida yang terisi daya, dan terjadi

polimerisasi (Garlotta, 2001). Mekanisme polimerisasi kationik adalah ditunjukkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Mekanisme Polimerisasi Pembukaan Cincin Kationik untuk PLA (Gupta, 2007).

Mekanisme koordinasi-penyisipan diterima secara luas dan didukung secara eksperimental dan secara teoritis. Berdasar mekanisme pusat logam asam Lewis secara longgar mengikat dan mengaktifkan laktida diserang oleh kelompok logam alkoksida. Laktida mengalami pembelahan ikatan akil dari cincin laktida untuk menghasilkan spesies logam alkoksida baru dan ujung rantai yang tumbuh ditutup dengan kelompok ester atau amida. Berbagai logam kompleks yang berbeda telah diuji, termasuk alkoksida / amida ionik dan kovalen, yang paling berguna adalah logam kovalen. Alkoksida yang tidak mengalami reaksi samping seperti epimerisasi (ye dkk, 2008). Mekanisme polimerisasi penyisipan koordinasi digambarkan pada Gambar.2.11.

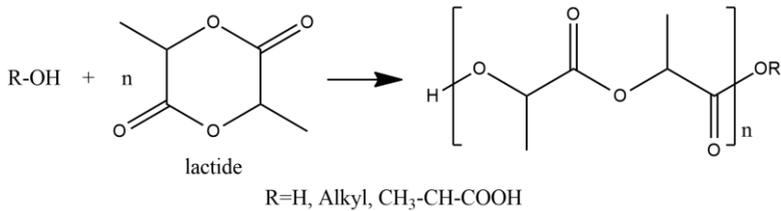


Gambar 2.11 Mekanisme Penyisipan Koordinasi
(Platel dkk, 2008).

2.7 Peran Katalis dan Inisiator di Laktida

Polimerisasi ester siklik dengan ROP yang dikatalisis $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ telah dipelajari oleh banyak penulis, tetapi tampaknya tidak ada teori yang secara konsisten menjelaskan semua hasil eksperimen dari polimerisasi koordinasi-penyisipan. Mekanisme polimerisasi yang berbeda mungkin mendominasi, tergantung pada kondisi polimerisasi, konsentrasi katalis dan inisiator, dan adanya pelarut.

Di sini diasumsikan bahwa laktida dipolimerisasi dalam jumlah besar dengan mekanisme mengikuti model yang diusulkan oleh Kowalski et al. Karena laktida adalah sebuah ester siklik, cincinnya dapat dibuka oleh serangan nukleofilik pada ikatan ester untuk memulai polimerisasi. Inisiator (nukleofil) yang sesuai adalah air dan alkohol, termasuk gugus hidroksil dari asam laktat. Satu hubungan ester dari cincin laktida dibelah oleh reaksi kelompok OH dari inisiator R-OH, menciptakan kelompok akhir R-O-C(O) - ester baru dan kelompok akhir OH Gambar 2.11 menunjukkan polimerisasi pembukaan cincin laktida menjadi PLA yang diinisiasi alkohol.



Gambar 2.12 Polimerisasi Pembukaan Cincin Laktida Menjadi PLA yang Diinisiasi oleh Alkohol (Auras dkk. 2010).

Setiap molekul awal terikat secara kovalen sebagai kelompok akhir untuk setiap rantai polimer. Melalui reaksi transesterifikasi, ligan 2-etilheksanoat dari katalis Sn(Oct)₂ juga akan berakhir sebagai gugus ester oktanoat dalam polimer. Dalam beberapa makalah, katalis Sn (II) diindikasikan sebagai inisiator, mungkin karena laktida juga berpolimerisasi pada penambahan zat itu, dan efek pengotor diabaikan. Inisiator atau cointiator adalah zat yang dapat memulai polimerisasi, dalam hal laktida dengan membuka cincin laktida, dan dengan demikian menawarkan kendali atas berat molekul. Ini harus menjadi nukleofil dan tidak bisa menjadi katalis Sn itu sendiri, sebagaimana didukung oleh karya unggulan Kowalski et al. yang membuktikan bahwa Sn(Oct)₂ membutuhkan aktivasi dengan R-OH. Gambar 2.12 menunjukkan reaksi kesetimbangan timah oktat dengan inisiator alkohol untuk membentuk ikatan alkoksida timah yang aktif secara katalis Sn-O-R.



Gambar 2.13 Reaksi Kesetimbangan Timah Oktoat dengan Inisiator Alkohol (Auras dkk, 2010).

Singkatnya, kandungan hidroksil total, termasuk inisiator R-OH dan pengotor asam laktat, menentukan Mn maksimum yang dapat dicapai (jumlah rata-rata berat molekul). Laju polimerisasi

dikendalikan oleh faktor-faktor seperti suhu dan kandungan katalis, dengan pernyataan bahwa katalis oksida timah (II) membutuhkan jejak inisiator untuk menjadi aktif.

Jika air adalah inisiator, R sama dengan H dan hidrolisis laktida menghasilkan asam laktat laktat (HL_2). Propagasi laktida dengan adanya polimerisasi katalis menghasilkan PLA dengan hidroksil dan satu gugus akhir karboksilat asam, seolah-olah PLA diperoleh dengan polikondensasi dari asam laktat. Jika gugus hidroksil asam laktat bertindak sebagai inisiator, PLA dengan satu gugus ujung hidroksil dan gugus ujung asam laktat ($HOOC-CH(CH_3)-O-C(O)-$) diperoleh.

Jika inisiator itu adalah polimer alam, misalnya, polietilen glikol (PEG), laktida dapat mempolimerisasi dari gugus akhir hidroksil dari PEG menghasilkan PEG-PLLA kopolimer *diblock* atau *triblock*. Rasio molar monomer terhadap inisiator (M/I) di mana inisiator juga dapat dibaca sebagai konten hidroksil total pada dasarnya mengontrol akhir, berat molekul rata-rata (M_n) dari PLA. Jumlah inisiator yang tinggi menghasilkan rantai polimer pendek, dan jumlah inisiator yang rendah menghasilkan berat molekul tinggi polimer. Semakin rendah jumlah yang berpotensi diinisiasi hidroksil dalam monomer laktida, semakin tinggi maksimum tingkat polimerisasi yang dapat dicapai. Karena air dan asam laktat dapat menyebabkan pemotongan cincin laktida dan memulai polimerisasi, jumlah mereka dalam laktida harus rendah dan harus ditentukan (Auras dkk, 2010).

2.8 Aplikasi PLA dalam Kemasan dan Wadah

Dengan metode Ekstrusi *drawing*, *film Oriented* PLA dapat diproduksi dengan ketahanan termal, kekuatan tarik, ketahanan benturan, dan perpanjangan yang meningkat secara nyata dengan tetap menjaga transparansi. Sifat dari *Oriented Film* diberikan pada Tabel 2.5. Pemanjangan polimer umumnya cenderung menurun dengan orientasi film. Sebaliknya, film PLA menunjukkan perilaku aneh karena perpanjangan meningkat pesat setelah di *drawing*. *Drawing* biaksial atau uniaksial biasanya

dilakukan dalam kisaran suhu T_g hingga $T_g + 20^{\circ}\text{C}$ untuk film atau lembaran, dan dalam kisaran $T_g + 20^{\circ}\text{C}$ hingga $T_g + 60^{\circ}\text{C}$ untuk tekstil, monofilamen, dan benang. Dalam hal *blow moulding*, yang berlangsung pada viskositas yang relatif lebih tinggi, pemrosesan dapat dilakukan pada suhu yang lebih rendah.

Tabel 2.5 Sifat *Oriented Film* (Auras dkk, 2010).

Item	Unit	PLA Film		Conventional film	
		Nonoriented Film	Oriented Film	OPP Film	PET Film
Thickness	Mm	250	25	25	25
Tensile Strength	Mpa	70	80-150	130/300	235
Elongation	%	5	90-180	170/45	130
Modulus	Gpa	2	3.2-4.5	2.0/3.6	4

Tabel 2.6 Tipe Kondisi *Molding* PLA (Auras dkk, 2010).

Molding Method	Molding Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
Injection molding	170-200
Extrusion molding	180-240
Inflation molding	170-190
Spinning	180-240
Lamination	200-240

Film PLA yang berorientasi transparan dan tangguh dengan ketahanan termal dan impak yang wajar. Biasanya dibuat dengan orientasi lembar yang diekstrusi pada $60-70^{\circ}\text{C}$ dan kemudian pengaturan panas pada $150-160^{\circ}\text{C}$. Pengaturan panas PLA ini ditunjukkan pada Tabel 2.6. Contoh komersial dari film tersebut termasuk kantong sayuran, jendela amplop transparan, kantong kertas berlapis, dan sebagainya (Auras dkk, 2010).

2.9 Penelitian Sebelumnya

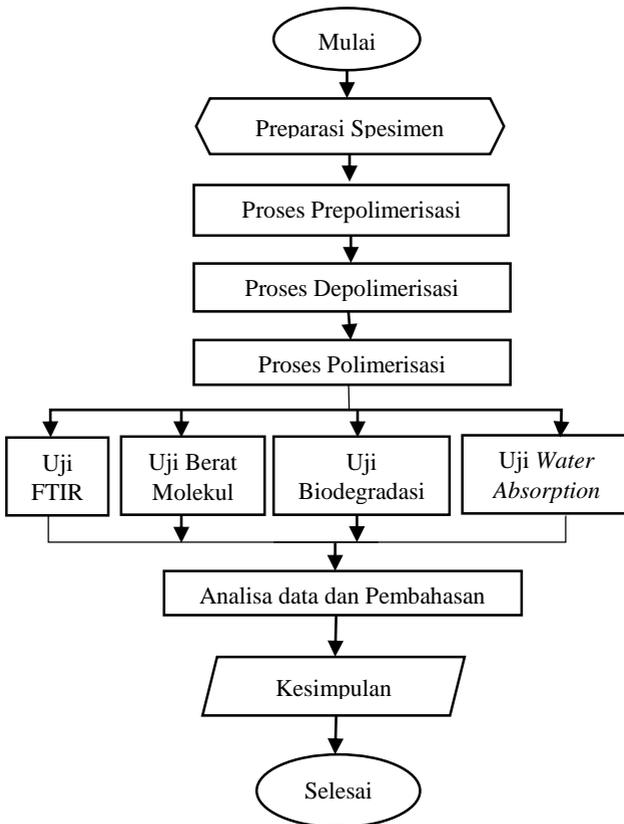
Penelitian tentang sintesis Poli(asam laktat) yang dipengaruhi oleh inisiator dan katalis terus dilakukan berkala oleh peneliti. Dalam sepuluh tahun terakhir terdapat beberapa jurnal yang bisa menjelaskan pengaruh inisiator dan katalis terhadap sintesis Poli(asam laktat). *Roadmap* penelitian Poli(asam laktat) (PLA) ditunjukkan pada gambar 2.14 (lihat di lampiran).

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

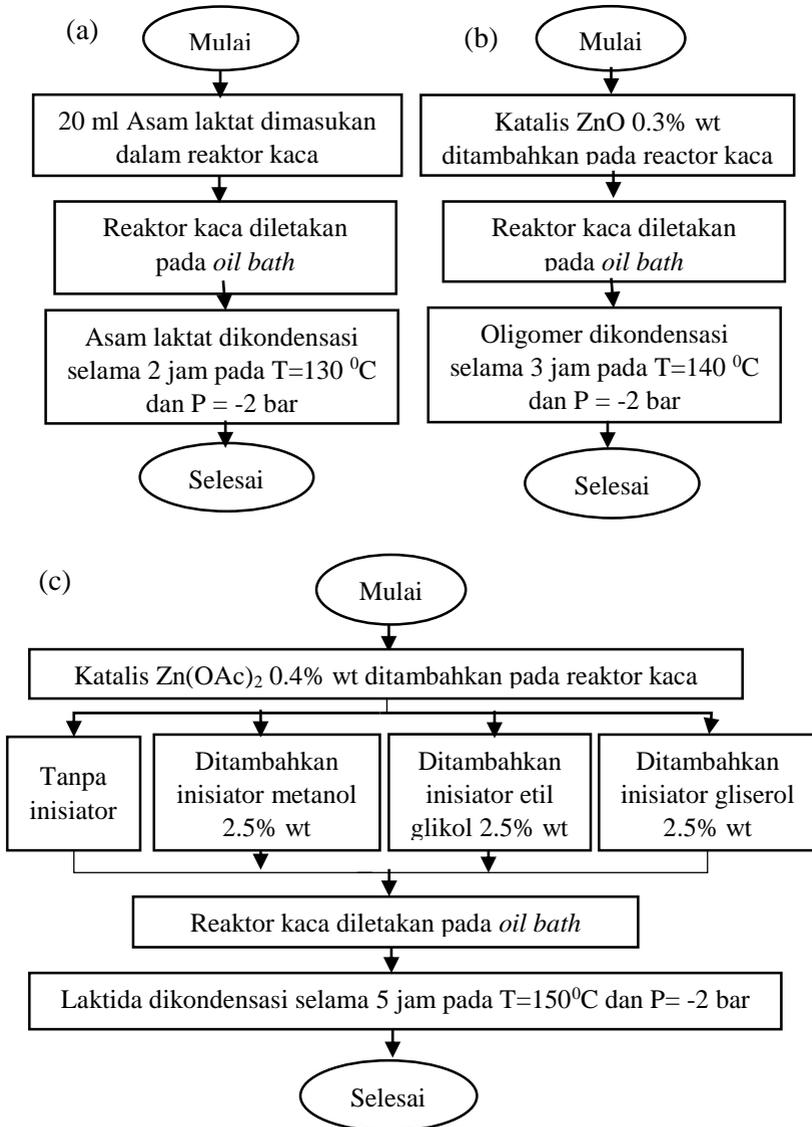
BAB III METODOLOGI

3.1 Diagram Alir Penelitian

Penelitian dilakukan sesuai dengan diagram perencanaan proses kerja yang ditunjukkan pada Gambar 3.1. Proses sintesis PLA terdiri dari tiga proses utama yaitu proses prepolimerisasi, depolimerisasi, dan polimerisasi yang ditunjukkan Gambar 3.2.



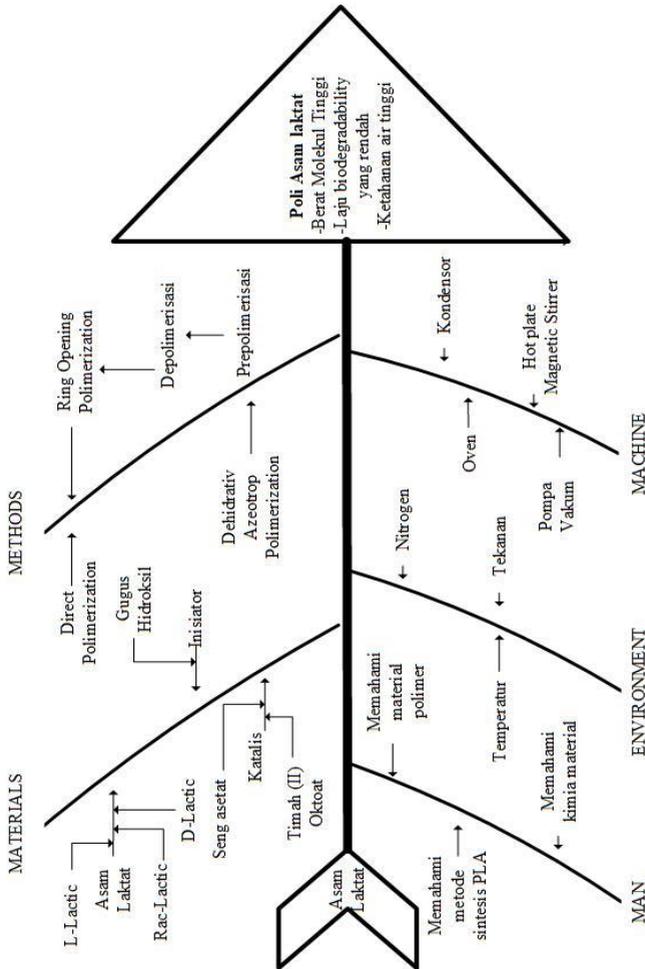
Gambar 3.1 Diagram Alir Sintesis PLA dengan Metode ROP



Gambar 3.2 Diagram Alir Proses (a) Prepolimerisasi, (b) Depolimerisasi, dan (c) Polimerisasi.

3.2 Fishbond Diagram

Berikut Fishbond diagram sintesis Poli (asam laktat) yang ditunjukkan oleh Gambar 3.3 :



Gambar 3.3 Fishbond Diagram Sintesis PLA

3.3 Bahan Penelitian

Dalam penelitian ini menggunakan beberapa bahan untuk sintesis Poli(asam laktat) seperti:

1. Asam Laktat

Asam laktat yang digunakan sebagai bahan utama merupakan hasil fermentasi bahan berbasis karbohidrat dengan menggunakan bakteri. Gambar asam laktat ditunjukkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4 Asam Laktat

2. Padatan Zn Asetat

Seng asetat adalah garam dengan rumus $Zn(CH_3CO_2)_2$, yang umumnya terbentuk sebagai dihidrat $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$. Seng asetat pada penelitian ini digunakan sebagai katalis untuk proses pembunan cincin laktida. Gambar Zn asetat ditunjukkan pada Gambar 3.5.



Gambar 3.5 Seng Asetat

3. Padatan ZnO

Seng oksida adalah suatu senyawa anorganik dengan rumus kimia ZnO. Gambar Seng Oksida ditunjukkan pada Gambar 3.6.



Gambar 3.6 Seng Oksida

4. Metanol

Metanol, juga dikenal sebagai metil alkohol, *wood alcohol* atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH_3OH . Metanol digunakan sebagai inisiator pada proses pembukaan cincin laktida dan pelarut pada proses pemurnian PLA. Gambar Metanol ditunjukkan pada Gambar 3.7.



Gambar 3.7 Metanol

5. Diklorometana

Metilhylen Chloride (MTC) adalah nama umum untuk diklorometana (CH_2Cl_2). Diklorometana digunakan sebagai pelarut pada pada proses pemurnian PLA yang ditunjukkan pada Gambar 3.8



Gambar 3.8 Diklorometana

6. Gliserol

Gliserol (bahasa Inggris: glycerol, glycerin, glycerine) adalah senyawa gliserida yang paling sederhana, dengan hidroksil yang bersifat hidrofilik dan higroskopik. Gliserol digunakan sebagai inisiator dan ditunjukkan pada Gambar 3.9.



Gambar 3.9 Gliserol

7. Etil Glikol

Ethylene glycol (nama IUPAC: ethane-1,2-diol) adalah senyawa organik dengan rumus $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ dan ditunjukkan pada Gambar 3.10.



Gambar 3.10 Etil Glikol

8. Etil Asetat

Etil asetat adalah senyawa organik dengan rumus $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ yang merupakan ester dari etanol dan asam asetat. Etil asetat digunakan sebagai pelarut untuk menghitung berat molekul PLA. Gambar Ethyl Asetat ditunjukkan pada Gambar 3.11



Gambar 3.11 Etil Asetat

3.4 Alat Penelitian

Alat penelitian yang digunakan pada sintesis PLA ini adalah sebagai berikut:

1. Labu Alas Bulat

Labu alas bulat digunakan untuk memanaskan atau mendidihkan larutan. Pada penggunaan untuk destilasi maka labu alas bulat ini masih di sambung dengan pendingin dan peralatan gelas yang lain. Gambar Labu alas bulat ditunjukkan pada Gambar 3.12



Gambar 3.12 Labu Alas Bulat

2. Kondensor

Kondesor adalah alat laboratorium yang memiliki fungsi untuk mendinginkan cairan panas dan mengembunkan uap. Alat ini memiliki beragam jenis bentuk, dengan di antaranya adalah kondesor graham, Vigreux kolom, kondesor dimroth (spiral), kondesor liebigh (lurus), dan kondesor allihn (bulat). Gambar Kondensor ditunjukkan pada Gambar 3.13



Gambar 3.13 Kondensor

3. Pompa Vakum

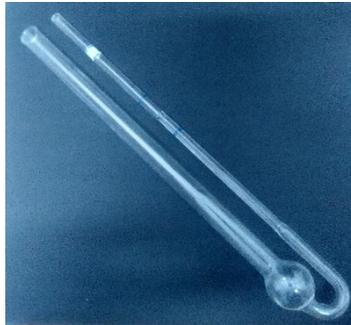
Pompa vakum merupakan sebuah alat untuk mengeluarkan molekul-molekul gas dari dalam sebuah ruangan tertutup untuk mencapai tekanan vakum, pompa ditunjukkan oleh Gambar 3.14



Gambar 3.14 Pompa Vakum

4. Viskometer Oswald

Viskometer Oswald digunakan untuk mengukur berat molekul PLA. Viskometer Oswald ditunjukkan oleh Gambar 3.15



Gambar 3.15 Viskometer Oswald

5. Gelas Beaker

Gelas beaker adalah sebuah wadah penampung yang digunakan untuk mengaduk, mencampur, dan memanaskan cairan, gelas beaker ditunjukkan oleh Gambar 3.16



Gambar 3.16 Gelas Beaker

6. Hot Plate Magnetik Stirer

Suatu alat di laboratorium kimia yang digunakan untuk memanaskan campuran /sampel, *Hot Plate magnetik stirrer* ditunjukkan oleh Gambar 3.17



Gambar 3.17 *Hot Plate Magnetik Stirrer*

7. Oven

Sebuah peralatan berupa ruang termal terisolasi yang digunakan untuk pemanasan, pemanggangan atau pengeringan suatu bahan, Oven ditunjukkan oleh Gambar 3.18.



Gambar 3.18 Oven

8. Timbangan Digital

Digunakan untuk menentukan berat bahan-bahan penelitian, timbangan digital ditunjukkan oleh Gambar 3.19.



Gambar 3.19 Timbangan Digital

9. Alat uji Fourier Transform Infrared (FTIR)

Alat ini digunakan untuk mengetahui kadar unsur kimia dari bahan yang hasilnya terdiri dari unsur dan oksida, alat pengujian FTIR ditunjukkan oleh Gambar 3.20



Gambar 3.20 Mesin FTIR

3.5 Langkah Kerja

Berikut langkah-langkah untuk membuat Poli(asam laktat) dengan metode pembukaan cincin laktida:

3.5.1 Persiapan Alat dan Bahan

Persiapan alat dan bahan dilakukan sebagai berikut :

1. Merangkai perangkat untuk proses kondensasi yaitu dengan menghubungkan labu reaksi, kondensor, labu alas bulat dan juga pompa vakum.
2. Meletakan *Oil Bath* diatas *magnetic stirrer*.
3. Mengukur Asam laktat sebanyak 20 ml lalu dimasukkan ke dalam labu alas bulat.

3.5.2 Proses Prepolimerisasi

Proses polikondensasi yang dilakukan sebagai berikut :

1. Menyalakan *magnetic stirrer* dengan temperatur kerja 130°C.
2. Menyalakan pompa vakum sampai kondisinya -2 bar.
3. Memanaskan dan mengaduk asam laktat dengan stirrer berkecepatan 250 rpm selama 2 jam.
4. Menimbang produk oligomer yang dihasilkan.

3.5.3 Proses Depolimerisasi

Proses depolimerisasi PLA dilakukan sebagai berikut:

1. Menimbang ZnO sebanyak 0.3 % wt.
2. Memasukan ZnO ke dalam labu reaksi.
3. Menyalakan *magnetic stirrer* dengan temperatur kerja 140°C.
4. Menyalakan pompa vakum sampai kondisinya -2 bar.
5. Memanaskan dan mengaduk oligomer dengan stirrer berkecepatan 250 rpm selama 3 jam.
6. Menimbang produk laktida yang dihasilkan.

3.5.4 Proses Polimerisasi

Proses polimerisasi PLA dilakukan sebagai berikut:

1. Menimbang katalis Zn asetat sebanyak 0.4 % wt.

2. Memasukkan seng asetat dan inisiator metanol 2.5% wt ke dalam labu reaksi yang terdapat produk laktidanya.
3. Menyalakan *magnetic stirrer* dengan temperatur kerja 150°C
4. Menyalakan pompa vakum sampai kondisinya -2 bar.
5. Memanaskan dan mengaduk asam laktat dengan *stirrer* berkecepatan 250 rpm selama 5 jam.
6. Mengulang langkah 2 dengan penambahan gliserol, etil glikol dan terakhir tanpa penambahan inisiator.
7. Melakukan pengujian FTIR, Berat molekul, uji biodegradabilitas, dan *water absobtion*.

3.5.5 Proses Pemurnian

Proses Pemurnian PLA dilakukan dengan langkah berikut:

1. Melarutkan PLA dalam diklorometana.
2. Memasukkan larutan PLA ke dalam *methanol*.
3. Memanaskan campuran dalam oven di suhu 60⁰ C selama 24 jam.

3.6 Pengujian Penelitian

Pada penelitian ini dilakukan beberapa pengujian untuk mendapatkan data yang sesuai dengan tujuan penelitian. Pengujian yang dilakukan adalah sebagai berikut

3.6.1 Fourier Trasform Infra Red (FTIR)

FTIR digunakan untuk menganalisa gugus fungsi asam laktat dan Poli(asam laktat yang terbentuk. FT-IR merupakan salah satu instrument yang menggunakan prinsip spektroskopi. Spektroskopi adalah spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi fourier untuk deteksi dan analisis hasil spektrumnya Spektroskopi inframerah berguna untuk identifikasi senyawa organik karena spektrumnya yang sangat kompleks yang terdiri dari banyak puncak-puncak. Selain itu, masing-masing kelompok fungsional menyerap sinar inframerah pada frekuensi yang unik.

Spektroskopi FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*) merupakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi Fourier untuk deteksi dan analisis hasil spektrumnya. Inti spektroskopi FT-IR adalah interferometer Michelson yaitu alat untuk menganalisis frekuensi dalam sinyal gabungan.

Spektrum inframerah tersebut dihasilkan dari pen trasmisian cahaya yang melewati sampel, pengukuran intensitas cahaya dengan detektor dan dibandingkan dengan intensitas tanpa sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrum inframerah yang diperoleh kemudian diplot sebagai intensitas fungsi energi, panjang gelombang (μm) atau bilangan gelombang (cm^{-1}).

3.6.2 Uji Berat Molekul

Laju suatu aliran R (cm^3/sec) pada suatu *liquid* yang berupa tabung silinder dengan jari-jari r dan panjang l dibawah tekanan P yang diberikan Pousille seperti Persamaan 3.1 dan 3.2:

$$R = \frac{V}{t} = \frac{\pi Pr^4}{8\eta l} \dots\dots\dots (3.1)$$

$$\eta = \frac{\pi Pr^4 t}{8Vl} \dots\dots\dots (3.2)$$

Hal ini mudah untuk mengukur viskositas dari cairan dengan membandingkan dengan cairan lain yang sudah diketahui viskositasnya (diasumsikan sudah mengukur nilai Persamaan 3.2). Menggunakan P, r, t, V dan l untuk menentukan perhitungan dari viskositas, dimana nilai tekanan P didapat dengan Persamaan 3.3.

$$P = \rho gh \dots\dots\dots (3.3)$$

Viscometer Oswald adalah peralatan simpel untuk membandingkan waktu aliran dua cairan untuk mengetahui nilai densitasnya. Jika viskositas salah satunya diketahui maka viskositas cairan lain dapat diketahui juga. Setelah *Reservoir* diisi penuh dengan cairan, lalu ditekan oleh hisapan diatas *Upper mark*.



Waktu yang diperlukan untuk cairan jatuh dari titik 1 ke titik 2 dicatat. Kemudian waktu yang sama diperlukan untuk volume yang sama dari cairan yang tidak diketahui viskositasnya mengalir dibawah kondisi yang sama dicatat dan viskositasnya dihitung dengan Persamaan 3.4.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \dots\dots\dots (3.4)$$

Viskositas Spesifik didefinisikan sebagai:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \dots\dots\dots (3.5)$$

dimana η dan η_0 adalah viskositas dari masing-masing larutan dan pelarut. Persamaan 3.5 menghasilkan nilai Viskositas spesifik yang tidak berdimensi.

Viskositas Intrinsik menggambarkan *Properties* suatu individu makromolekul terpisah dari interaksi satu sama lain dapat didapatkan dengan extrapolasi dilusi tak hingga seperti pada Persamaan 3.6:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \dots\dots\dots (3.6)$$

Kuantitas $[\eta]$ viskositas intrinsik begitu penting karena paling berhubungan langsung pada properties seperti berat molekul dan bentuk dimensinya yaitu 1/(g/100ml). Berat Molekul (M) sejalan dengan viskositas intrinsik suatu larutan tergantung pada berat yang terlarut. Nilai berat molekul dapat dicari dari Persamaan 3.7. Nilai K dan a dapat ditunjukkan pada Tabel 3.3

Tabel 3.1 Parameter Berat Molekul (Rudin, 1969).

Macromolecule	Solvent	K x 10 ⁴	a
Cellulose acetate	Acetone	1.49	0.82
Methyl methacrylate	Benzene	0.94	0.76
Polystyrene	Toluene	3.7	0.62
Polyvinyl alcohol	Water	2.0	0.76

$$[\eta] = KM^a \dots\dots\dots (3.7)$$

3.6.3 Uji Bioegradasi

Metode kuantitatif sederhana yang digunakan untuk mengkarakterisasi terjadinya degradadasi pada polimer adalah dengan menghitung massa yang hilang pada polimer (Owen, 1995 dan Hatakeyama, 1995). Kehilangan massa polimer ditentukan dengan menimbang massa polimer sebelum dan setelah polimer terjadi degradasi selama beberapa waktu tertentu. Uji degradasi polimer pada PLA. Pengujian ini dilakukan dengan cara mengubur PLA selama 4 minggu. Preparasi spesimen ini dengan membentuk PLA dengan ukuran 2x2x0.4 cm. Untuk menghitung massa yang hilang menggunakan Persamaan 3.8,

$$Weight Loss, \% = \frac{W_s - W_d}{W_s} \times 100 \dots\dots\dots (3.8)$$

dimana W_s merupakan massa sebelum diuji biodegradasi dan W_d merupakan massa spesimen setelah dilakukan uji biodegradasi.

3.6.4 Uji Water Absorption

Pengujian *water absorption* menggunakan ASTM D570-98. Metode pengujian ini untuk menentukan penyerapan relatif air pada plastik ketika direndam. Spesimen pada pengujian ini dapat berupa bentuk batang, tabung, dan lembaran dengan ketebalan 0,13 mm atau lebih tebal. Preparasi spesimen ini dengan membentuk PLA dengan ukuran 3.5x1.2x0.3 cm. Pengujian ini dilakukan selama 24 jam perendaman dengan larutan aquades pada temperatur ruang. Massa awal dan akhir spesimen ditimbang untuk mengetahui persentase air yang diserap dengan Persamaan 3.9.

$$Absorpsi Air = \frac{M_o - M_i}{M_o} \times 100\% \dots\dots\dots (3.9)$$

dimana M_0 adalah massa awal spesimen sebelum ditimbang dan M_i adalah massa spesimen setelah dilakukan perendaman selama 24 jam.

3.7 Rancangan Penelitian

Untuk memperoleh data yang sistematis, maka dibuat rancangan penelitian pengaruh jenis inisiator alkohol pada ROP laktida dari asam laktat dapat dilihat pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Rancangan Penelitian

Sampel Uji	Pengujian			
	FTIR	<i>Water Absorption</i>	Uji Biodegradasi	Berat Molekul
PLA-Metanol	√	√	√	√
PLA-Etil glikol	√	√	√	√
PLA-Gliserol	√	√	√	√
PLA-tanpa inisiator	√	√	√	√
Asam laktat	√	-	-	-

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan sintesis Poli(asam laktat)(PLA) pada metode pembukaan cincin laktida dengan variabel jenis inisator metanol, etil glikol, dan gliserol. Berikut pembahasan dan analisa dari data yang didapatkan melalui serangkain percobaan beserta pengujian yang telah dipaparkan pada bab sebelumnya.

4.1 Sintesis dan Karakterisasi Struktur pada Asam Laktat dan PLA

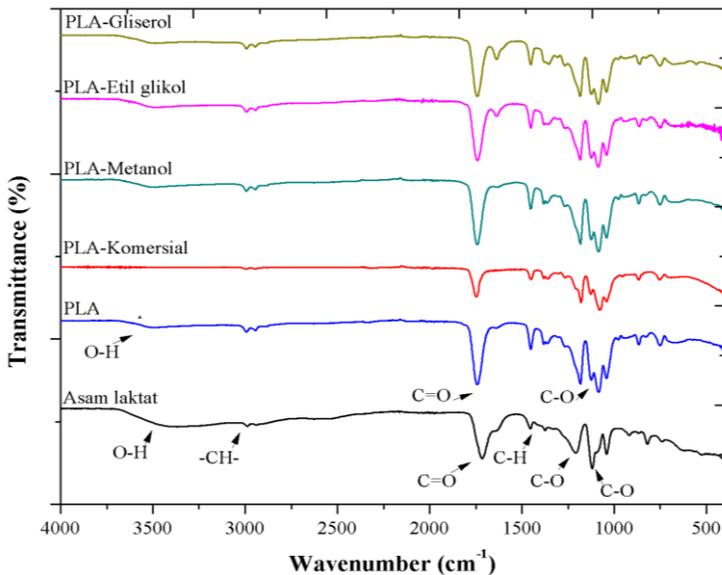
Struktur Asam laktat dan PLA hasil sintesis di karakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR). Analisis FTIR dilakukan untuk menentukan grup fungsi produk yang diperoleh dan untuk memahami lebih dalam apa yang terjadi dalam polimerisasi Poli(asam laktat). Tabel spektra FTIR Asam laktat dan PLA hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.1 dan Tabel 4.2. Asam laktat menunjukkan ikatan –OH yang muncul pada *wavenumber* 3362 cm^{-1} . Ikatan –OH yang ditunjukkan merupakan –OH regang *carboxylic acid*. Vibrasi *carbonyl* pada asam laktat (Ikatan C=O regang) menunjukkan intensitas yang kuat pada *wavenumber* 1716 cm^{-1} . Ikatan C-O-C pada asam laktat menunjukkan serapan *Infrared* (IR) pada *wavenumber* 1208 cm^{-1} dan 1119 cm^{-1} . Hasil *peak* FTIR asam laktat yang didapatkan sesuai dengan penelitian Lee, dkk. 2015. Untuk perbandingan spektra Asam laktat dan PLA hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.1.

Tabel 4.1 *Peak* Spektra FTIR Asam Laktat

Grup Fungsi	<i>Wavenumber</i> (cm^{-1})
-OH	3363
-CH ₃	2987, 2936
C=O <i>Carboxylic acid</i>	1716
C-O Ester aromatic	1208, 1119

Tabel 4.2 Peak Spektra FTIR PLA dengan Variasi Inisiator

Grup fungsi PLA	Wavenumber (cm^{-1})				
	Tanpa inisiator	Komersial	Metanol	Etil glikol	Gliserol
-OH regang	3485	-	3485	3502	3502
-C=O regang	1742	1746	1743	1740	1742
-C-O- regang	1183, 1124, 1084	1179, 1127, 1077	1183, 1124, 1084	1184, 1124, 1086	1184, 1123, 1085



Gambar 4.1 Spektra FTIR pada PLA dengan Variasi Inisiator Metanol, Etil Glikol dan Gliserol

Gugus OH pada PLA-Tanpa inisiator menunjukkan peningkatan intensitas serapan IR yang memuncak pada 3485cm^{-1} .

Peningkatan intensitas ini terjadi karena penurunan kelompok OH. Menurut Choksi & Desai, 2017, selama asam laktat dipolimerisasi, OH yang berikatan dengan metil akan bereaksi dengan OH yang melekat pada grup karboksilat. Gugus OH berkurang sebagai hasil reaksi kondensasi dan dalam pertukaran dimer, trimer, oligomer dan polimer yang dibuat. Ikatan C=O regang menunjukkan serapan *peak* yang lebih tajam setelah polimerisasi sebagai ikatan ester (-COO-R) yang terbentuk pada rantai PLA dan ditunjukkan pada *wavenumber* 1742 cm^{-1} . Identifikasi spesifik lain dari pembentukan kelompok ester adalah pergeseran dan penambahan puncak -C-O regangan yang muncul pada puncak $1183, 1124, 1084\text{ cm}^{-1}$. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Lee, dkk. 2015).

PLA-Metanol menunjukkan serapan IR untuk ikatan OH pada puncak 3485 cm^{-1} . Ikatan C=O regang pada PLA-Metanol menunjukkan serapan *peak* pada 1743 cm^{-1} . Untuk grup fungsi C-O regangan muncul pada tiga puncak yang berdekatan yaitu $1183, 1124, 1084\text{ cm}^{-1}$. Hasil ini sesuai dengan yang disampaikan Auras, dkk. 2004.

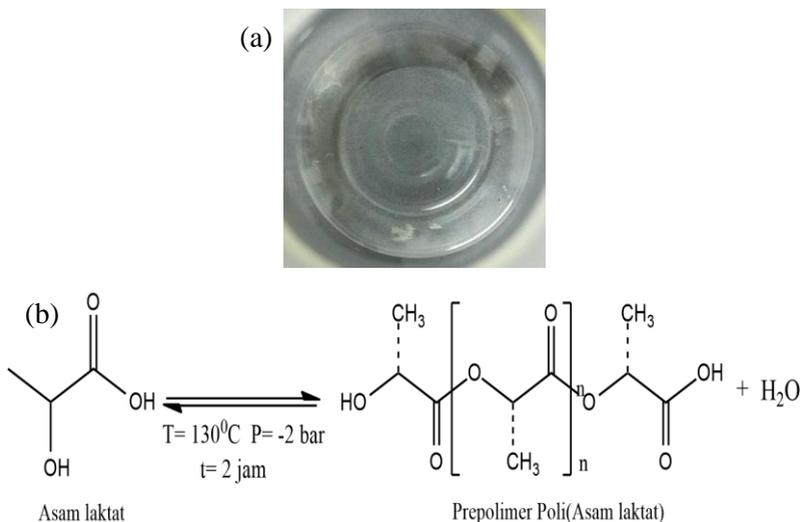
Peak FTIR untuk ikatan -OH regang pada PLA-Etil glikol menunjukkan puncak yaitu 3502 cm^{-1} . Untuk ikatan C=O regang pada PLA-Etil glikol menunjukkan serapan pada puncak 1740 cm^{-1} . PLA-Etil glikol mempunyai ikatan -C-O yang muncul pada tiga *peak* yaitu $1184, 1124, 1086\text{ cm}^{-1}$, dimana hasil *peak* FTIR yang didapatkan sesuai dengan penelitian Garlotta, 2001.

Hasil FTIR pada PLA-Gliserol menunjukkan adanya ikatan OH regang yang muncul pada puncak 3502 cm^{-1} . Ikatan C=O regang pada PLA-Gliserol menunjukkan serapan pada *peak* 1742 cm^{-1} . Untuk ikatan -C-O juga muncul pada tiga puncak yang berdekatan yaitu $1184, 1123, 1085\text{ cm}^{-1}$. Hasil FTIR PLA-Gliserol sesuai dengan Lopes, dkk. 2014.

Hasil FTIR yang didapat disertai dengan perbedaan intensitas puncak yang disebabkan oleh perubahan lingkungan molekul dalam rantai polimer, sehingga megkonfirmasi terjadinya

polimerisasi. Dengan ini bisa disimpulkan bahwa kondisi sintesis dan semua inisiator yang digunakan mampu mensintesis PLA dengan metode pembukaan cincin.

PLA disintesis dari asam laktat menggunakan metode pembukaan cincin laktida (ROP). Bahan asam laktat berupa cairan berwarna bening mengalami tiga proses yaitu prepolimerisasi, depolimerisasi dan polimerisasi. Prepolimer PLA dan reaksi prepolimerisasi ditunjukkan pada Gambar 4.2 (a) dan (b).

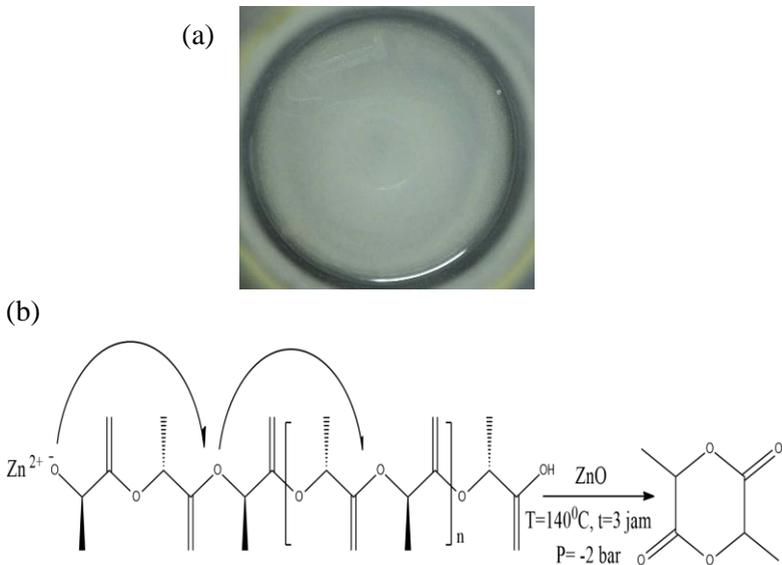


Gambar 4.2 (a) Prepolimerisasi PLA dan (b) Reaksi Prepolimerisasi

Proses prepolimerisasi menghasilkan produk berupa prepolymer (PLA) dengan berat molekul rendah (M_n) antara 1000-5000 g/mol (Garlotta, 2001). Prepolimer atau oligomer PLA berwujud cairan berwarna bening dan memiliki viskositas yang lebih tinggi dibandingkan asam laktat. Kenaikan viskositas menunjukkan adanya pelepasan air selama proses prepolimerisasi. Reaksi prepolimerisasi merupakan reaksi yang dapat balik,

sehingga molekul air yang dihasilkan harus dihilangkan atau dipindahkan dengan menggunakan pompa vakum. Air yang terbentuk terjadi karena ada grup fungsi OH (dua monomer asam laktat) yang putus sehingga terbentuk grup fungsi C-O-C. Hal ini didukung dengan hasil FTIR PLA yang menunjukkan kenaikan intensitas pada *peak* OH regang dan penambahan *peak* C-O-C.

Proses depolimerisasi menghasilkan produk berupa lelehan berwarna putih dan kekentalanya meningkat dibandingkan prepolymer PLA. Laktida dan mekanisme reaksi depolimerisasi ditunjukkan pada Gambar 4.3 (a) dan (b).



Gambar 4.3 (a) Laktida dan (b) Mekanisme *Back-biting* pada Depolimerisasi.

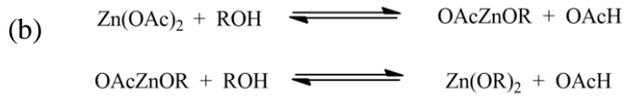
Penambahan katalis ZnO membantu pembentukan dimer asam laktat atau disebut Laktida (*3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-*

dione). Katalis ZnO berfungsi untuk menjaga kesetimbangan reaksi depolimerisasi untuk menghasilkan laktida. Menurut Hu, Yunzi (2017), proses depolimerisasi menghasilkan laktida melalui mekanisme *back-biting* yang melibatkan ujung OH oligomer sebagai sisi aktif.

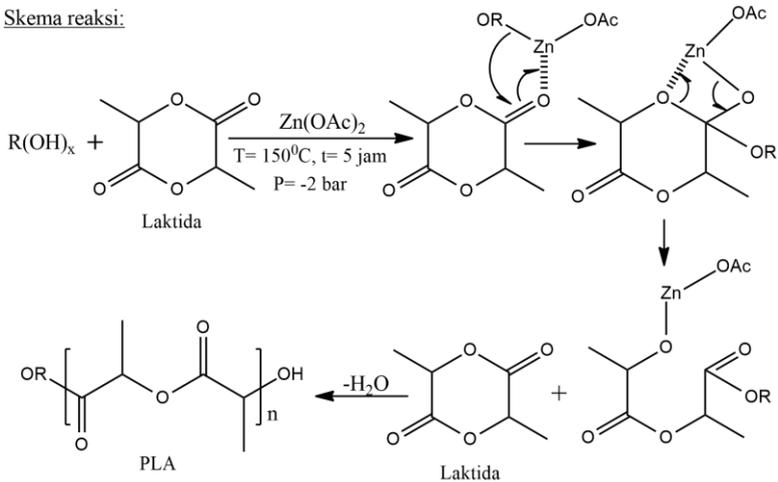
Proses polimerisasi ROP yang menghasilkan produk lelehan PLA berwarna putih seperti pada Gambar 4.4 (a). Menurut Masutani & Kimura (2015), mekanisme polimerisasi pada PLA menggunakan mekanisme *Coordination-insertion*. Reaksi lengkap pembukaan cincin laktida ditunjukkan pada Gambar 4. (b).

Pada proses pembukaan cincin laktida diawali dengan reaksi antara inisiator hidroksil (metanol/glikol/gliserol) dengan $Zn(OAc)_2$ untuk menghasilkan ikatan alkoksida seng dengan pertukaran ligan. Pada tahap berikutnya salah satu atom *exocyclic carbonil oxygen* dari laktida untuk sementara berkoordinasi dengan atom seng dari katalis yang memiliki bentuk alkoksida. Pada langkah selanjutnya ikatan *acyl-oxygen* (antara gugus karbonil dan oksigen endosiklik) pada laktida terputus, membuat rantai laktida terbuka. Perpanjangan rantai PLA diinduksi oleh mekanisme yang identik dan berlanjut ketika molekul laktida tambahan dimasukkan kedalam ikatan seng-oksigen.

(a)



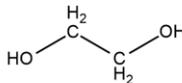
Skema reaksi:



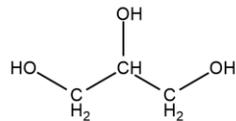
Inisiator:



Metanol



Etil Glikol

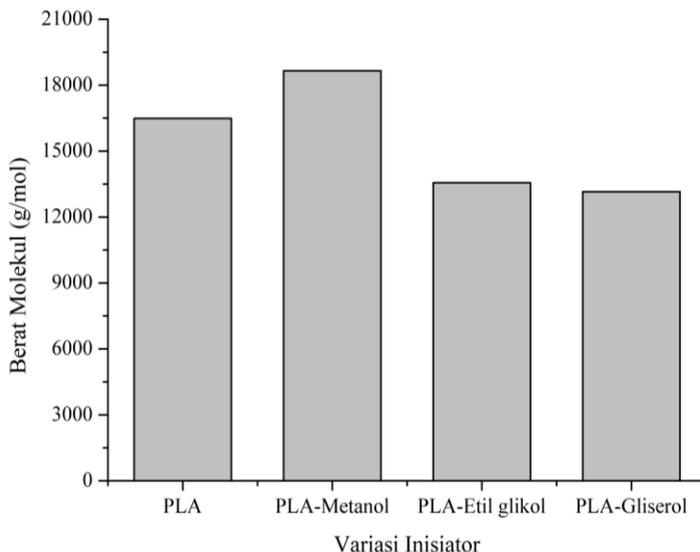


Gliserol

Gambar 4.4 (a) Polimer PLA dan (b) Mekanisme ROP pada Laktida.

4.2 Nilai Berat Molekul PLA dengan Variasi Jumlah Grup Hidroksil

Penentuan berat molekul (M_n) PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol dilakukan dengan metode viskometri. Berat molekul dari hasil sintesis PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol ditunjukkan pada Gambar 4.5. Hasil berat molekul PLA kontrol atau tanpa ditambahkan inisiator menghasilkan nilai 16484 g/mol.



Gambar 4.5 Berat Molekul pada PLA dengan Variasi Inisiator Metanol, Etil Glikol, dan Gliserol

Berdasarkan diagram batang tersebut diketahui jika berat molekul PLA mengalami kenaikan pada penambahan inisiator 1 grup hidroksil (OH) dan selanjutnya mengalami penurunan pada penambahan inisiator 2 dan 3 grup hidroksil. Berat molekul PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai 18651 g/mol. PLA-Etil glikol (2 grup OH) menghasilkan berat molekul sebesar

13557 g/mol. Untuk PLA-Glisерol (3 grup OH) menunjukkan nilai berat molekul yaitu 13151 g/mol. Berdasarkan hasil ini diketahui jika PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol menunjukkan berat molekul optimal pada PLA-Metanol (1 grup OH).

Berat molekul PLA-Metanol (1 grup OH) yang tinggi menunjukkan jika inisiator metanol (1 grup hidroksil) memiliki tingkat inisiasi yang lebih tinggi. Tingkat inisiasi yang tinggi juga mempercepat laju propagasi polimer PLA dan menunjukkan reaksi pada PLA-Metanol (1 grup OH) lebih lengkap. Hal ini diperkuat dengan hasil FTIR PLA-metanol yang paling mirip dengan PLA-Komersial. Hasil ini juga sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Polharn, dkk. 2017 yang menunjukkan jika inisiator metanol lebih efektif dibandingkan dengan rantai hidrokarbon hidroksil (1 grup OH) yang lebih panjang.

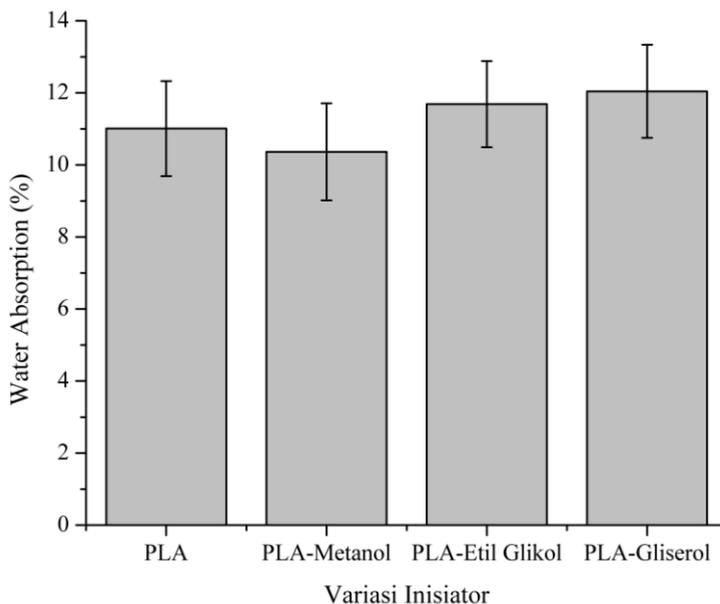
Berdasarkan diagram batang tersebut, PLA-Etil glikol (2 grup OH) menunjukkan hasil yang lebih rendah dibandingkan PLA kontrolnya. Hal ini juga terjadi pada PLA-Glisерol (3 grup OH). Hasil ini menunjukkan jika PLA dengan peningkatan jumlah grup hidroksil (2 OH dan 3 OH) menyebabkan penurunan laju inisiasi, peningkatan *backbiting* dan *chain breakage*. Menurut Korhonen, dkk. (2001), semakin bertambahnya jumlah grup hidroksil pada inisiator PLA menyebabkan penurunan nilai berat molekul. Hal ini juga sesuai yang disampaikan oleh Polharn, dkk (2017), semakin tinggi berat molekul inisiator hidroksil, maka menyebabkan penurunan berat molekul PLA. Hasil ini didukung dengan FTIR PLA-Etil glikol dan PLA-Glisерol yang menunjukkan adanya peak asam laktat yang masih tersisa dan muncul pada *wavenumber* 1635 cm^{-1} .

Berdasarkan hasil pengujian berat molekul dengan metode viskometri disimpulkan semakin bertambahnya jumlah grup hidroksil mengakibatkan penurunan berat molekul PLA. PLA-

metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai optimal dengan berat molekul yaitu 18651 g/mol.

4.3 Daya serap air (*Water Absorption*) PLA dengan Variasi Jumlah Grup Hidroksil

Pengujian daya serap air PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol dilakukan dengan mengikuti standar ASTM D 570. Pengujian daya serap air PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol dilakukan untuk mengetahui ketahanan PLA terhadap serapan air. Daya serap air dari hasil sintesis PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol ditunjukkan pada Gambar 4.6. Daya serap air PLA Kontrol atau tanpa ditambahkan inisiator menghasilkan serapan 11%.



Gambar 4.6 *Water Absorption* pada PLA dengan Variasi Inisiator Metanol, Etil Glikol, dan Gliserol

Berdasarkan diagram batang tersebut diketahui jika daya serap PLA mengalami penurunan pada penambahan inisiator 1 grup hidroksil (OH) dan selanjutnya mengalami peningkatan pada penambahan inisiator 2 dan 3 grup hidroksil. Daya serap air PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai 13.36%. PLA-Etil glikol (2 grup OH) menghasilkan daya serap air sebesar 11.68%. Untuk PLA-Gliserol (3 grup OH) menunjukkan nilai daya serap air yaitu 12.04%. Berdasarkan hasil ini diketahui jika PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol menunjukkan daya serap air optimal pada PLA-Metanol (1 grup OH).

Daya serap air terjadi karena adanya difusi molekul air pada PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol. Daya serap yang tinggi air pada PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol menunjukkan laju difusinya yang tinggi. Menurut Vroman & Tighzert (2009), PLA secara alami adalah polimer *hydrophilic* karena terjadinya hubungan oksigen polar. Akan tetapi, PLA juga menunjukkan sifat *hydrophobic* yang muncul karena keberadaan gugus metil (CH_3). Daya serap air yang tinggi pada PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil menunjukkan semakin *hydrophilic* PLA karena adanya grup grup hidroksil yang bereaksi dengan molekul air.

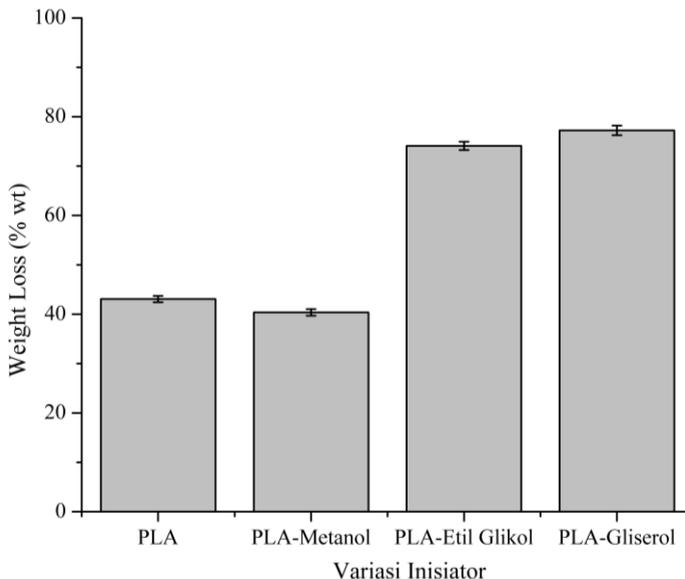
Daya serap air pada PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol dipengaruhi oleh berat molekulnya. Semakin tinggi berat molekul maka semakin rendah daya serap air terhadap PLA. Hasil uji daya serap air sesuai dengan pengujian berat molekul dimana serapan air mengalami peningkatan secara berurutan yaitu PLA-metanol (1 grup OH), PLA-Etil glikol (2 grup OH) dan terbesar pada PLA-Gliserol (3 grup OH).

Berdasarkan hasil pengujian daya serap air PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol menunjukkan jika bertambahnya jumlah grup hidroksil mengakibatkan

penambahan daya serap air PLA. PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai optimal dengan daya serap air yaitu 10.36%.

4.4 Biodegradasi PLA dengan Variasi Jumlah Grup Hidroksil

Pengujian biodegradasi PLA menggunakan metode *wight loss* yang didasarkan pada standar ASTM D 2857. Pengujian biodegradasi PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol dilakukan untuk mengetahui ketahanan PLA terhadap sifat degradasi. Sifat biodegradasi dari PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol ditunjukkan pada Gambar 4.7. *Weight loss* pada PLA Kontrol atau tanpa ditambahkan inisiator menunjukkan degradasi yaitu 43.06 %.



Gambar 4.7 Biodegradasi pada PLA dengan Variasi Inisiator Metanol, Etil Glikol, dan Gliserol

Berdasarkan diagram batang tersebut diketahui jika persentase *weight loss* PLA mengalami penurunan pada penambahan inisiator 1 grup hidroksil (OH) dan selanjutnya mengalami peningkatan pada penambahan inisiator 2 dan 3 grup hidroksil. Persentase *weight loss* PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai 40.36%. PLA-Etil glikol (2 grup OH) menghasilkan persentase *weight loss* sebesar 74.09%. Untuk PLA-Gliserol (3 grup OH) menunjukkan nilai persentase *weight loss* yaitu 77.22%. Berdasarkan hasil ini diketahui jika PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol menunjukkan persentase *weight loss* optimal pada PLA-Metanol (1 grup OH).

Weight loss pada PLA diawali dengan adhesi dan kolonisasi bakteri pendegradasi pada permukaan PLA. Menurut Buphachat, dkk. (2018) sel bakteri melekat pada permukaan material PLA karena memiliki residu asam amino yang *hydrophobic* dan semakin tinggi tingkat *hydrophobic* PLA maka meningkatkan tingkat adhesi bakteri pada permukaan material. Selanjutnya enzim pendegradasi PLA dan enzim ekstraseluler seperti protease dan lipase diproduksi dan disekresikan dari sel yang melekat dari bakteri pendegradasi PLA. Menurut Apinya, dkk. (2015), proses degradasi enzimatik dari polimer PLA melibatkan adsorpsi (lokalisasi) enzim pada permukaan polimer PLA dan kemudian hidrolisis ikatan ester. Pembelahan ikatan ester PLA oleh proses hidrolisis kimia dan enzimatik menghasilkan oligomer dan monomer asam laktat. Menurut Buphachat, dkk (2018), oligomer dan monomer asam laktat dengan berat molekul rendah dapat diasimilasi oleh sel bakteri yang berfungsi sebagai substrat nutrisi untuk pertumbuhannya. Berdasarkan penelitian Ndazi & Karlsson (2011), mikroorganisme menghasilkan produk berupa karbon dioksida (CO₂), air (H₂O) dan biomassa padat. Biodegradasi PLA dianggap pertama kali terjadi pada permukaan PLA dan kemudian menyebar di dalam bahan PLA untuk membuatnya benar-benar terdegradasi.

Biodegradasi pada PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol dipengaruhi oleh berat molekulnya. Menurut Tokiwa, dkk (2009), Peningkatan berat molekul PLA menyebabkan penurunan degradabilitas PLA. Hasil uji biodegradasi sesuai dengan pengujian berat molekul dimana *weight loss* mengalami peningkatan secara berurutan yaitu PLA-metanol (1 grup OH), PLA-Etil glikol (2 grup OH) dan terbesar pada PLA-Gliserol (3 grup OH). Berdasarkan hasil pengujian degradasi PLA dengan variasi jumlah grup hidroksil pada senyawa alkohol menunjukkan jika bertambahnya jumlah grup hidroksil mengakibatkan peningkatan biodegradasi PLA. PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai optimal dengan *weight loss* yaitu 40.36%.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa:

1. Penambahan jumlah grup hidroksil mengakibatkan penurunan berat molekul PLA. PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai optimal dengan berat molekul yaitu 18651 g /mol.
2. Penambahan jumlah grup hidroksil mengakibatkan peningkatan biodegradasi PLA. PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai optimal dengan weight loss yaitu 40.36%.
3. Penambahan jumlah grup hidroksil mengakibatkan penambahan daya serap air PLA. PLA-metanol (1 grup OH) menunjukkan nilai optimal dengan daya serap air yaitu 10.36%.

5.2 Saran

Adapun beberapa saran yang dapat digunakan untuk penelitian selanjutnya adalah:

1. Melakukan penelitian PLA dengan jenis inisiator lain (seperti eter, toluena, atau co-inisiator).
2. Melakukan penelitian PLA dengan katalis *anhydrates* untuk lebih mengetahui pengaruh penambahan inisiator hidroksil.
3. Melakukan penelitian lebih lanjut dengan variasi temperatur dan waktu polimerisasi.
4. Melakukan uji *Gel permeation chromatography* (GPC) untuk mengetahui berat molekul PLA.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Apinya, T., Sombatsompop, N., & Prapagdee, B. 2015. "Selection of a *Pseudonocardia* sp. RM423 that accelerates the biodegradation of poly(lactic) acid in submerged cultures and in soil microcosms". **International Biodeterioration & Biodegradation**, 99, 23–30.
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. 2004. "An Overview of Polylactides as Packaging Materials". **Macromolecular Bioscience** 4, 9: 835–864.
- Auras, R., Lim, L., Selke, S., & Tsuji, H. 2010. **Poly(Lactic Acid) :Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application**. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Averous L. 2008. "Polylactic acid: synthesis, properties and applications". In: Belgacem MN, Gandini A, editors. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Kidlington: Elsevier Ltd. p 433–450.
- Bode, C., Kranz, H., Fizev, A., Siepmann, F., & Siepmann, J. 2019. "Often neglected: PLGA/PLA swelling orchestrates drug release: HME implants". **Journal of Controlled Release** 306: 97-107.
- Bubpachat, T., Sombatsompop, N., & Prapagdee, B. 2018. "Isolation and role of polylactic acid-degrading bacteria on degrading enzymes productions and PLA biodegradability at mesophilic conditions". **Polymer Degradation and Stability**, 152, 75–85.
- Choksia, Nikita & Desai, Hemangi. 2017."Synthesis of Biodegradable Polylactic Acid Polymer by Using Lactic Acid Monomer". **International Journal of Applied Chemistry** 13, 2: 377-384.
- Chow, W. S., Leu, Y. Y., & Mohd Ishak, Z. A. 2014."Water Absorption of Poly (lactic acid) Nanocomposites: Effects of Nanofillers and Maleated Rubbers". **Polymer-Plastics Technology and Engineering** 53, 8: 858–863.

- Ecker, J. V., Haider, A., Burzic, I., Huber, A., Eder, G., & Hild, S. 2019. "Mechanical properties and water absorption behaviour of PLA and PLA/wood composites prepared by 3D printing and injection moulding". **Rapid Prototyping Journal**.
- Bednarek, Melania & Basko, Malgorzata & Biedron, Tadeusz & Wojtczak, Edyta & Michalski, Adam. 2015." Polymerization of lactide initiated by primary amines and catalyzed by a protic acid". **European Polymer Journal** 71: 380-388.
- Callister, W., & Rethwisch, D. 2010. **Materials Science and Engineering: an Introduction Eight Edition**. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Davachi, S. M., & Kaffashi, B. 2015. "Polylactic Acid in Medicine". **Polymer-Plastics Technology and Engineering** 54, 9: 944–967.
- Dubey, S. P., Thakur, V. K., Krishnaswamy, S., Abhyankar, H. A., Marchante, V., & Brighton, J. L. 2017."Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA: Synthesis, processing and applications". **Vacuum** 146: 655–663.
- Garlotta, D. (2001). "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)". **Journal of Polymers and the Environment** 9, 2: 63–84.
- Gowda, R. R., & Chakraborty, D. 2010. "Zinc acetate as a catalyst for the bulk ring opening polymerization of cyclic esters and lactide". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 333, 1-2:167–172.
- Guerra, E. S., & Vivaldo, E. 2013. **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Harper, C. 2002. **Hanbook of Plastics, Elastomers and Composites Fourth Edittion**. New York: McGraw-Hill.
- He, Z., Jiang, L., Chuan, Y., Li, H., & Yuan, M. 2013. "Ring-Opening Polymerization of l-Lactic Acid O-

- Carboxyanhydrides Initiated by Alkoxy Rare Earth Compounds”. **Molecules** 18, 10: 12768–12776.
- Hu, Y., Daoud, W.A, Cheuk, K., & Lin, C. 2016. “Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly (Lactic Acid)”. **Materials** 9, 3: 133.
- Hu, Y., Daoud, W. A., Fei, B., Chen, L., Kwan, T. H., & Ki Lin, C. S. 2017. “Efficient ZnO aqueous nanoparticle catalysed lactide synthesis for poly (lactic acid) fibre production from food waste”. **Journal of Cleaner Production** 165: 157–167.
- Icart, L., Fernandes, E., Agüero, L., Cuesta, M., Silva, D., Rodríguez-Fernández, D., Dias, M. 2017). “End Functionalization by Ring Opening Polymerization: Influence of Reaction Conditions on the Synthesis of End Functionalized Poly (lactic Acid)”. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 29, 1: 99-108.
- Jimenez, Alfonso & Peltzer, M & Ruseckaite, Roxana. 2014. **Poly (lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties and Applications**. UK; Royal Society of Chemistry.
- Korhonen, H., Helminen, A., & Seppälä, J. V. 2001.” Synthesis of polylactides in the presence of co-initiators with different numbers of hydroxyl groups”. **Polymer** 42, 18: 7541–7549.
- Kumar, A., & Gupta, R. 2003. **Fundamental of Polymer Engineering Second Edition**. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Laonud, P & Chaiyut, N & Ksapabutr, Bussarin. 2010. “Poly (lactic acid) preparation by polycondensation method. Optoelectronics and Advanced Materials”. **Rapid Communications**. 4: 1200-1202
- Lasprilla, A. J. R., Martinez, G. A. R., Lunelli, B. H., Jardini, A. L., & Filho, R. M. (2012). Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology Advances*, 30(1), 321–328.

- LEE, Hyung Woo, Insyani, Rizki, Prasetyo, Daniel, Prajitno, Hermawan, Sitompul, John ner P. 2015. "Molecular Weight and Structural Properties of Biodegradable PLA Synthesized with Different Catalysts by Direct Melt Polycondensation". **Journal of Engineering and Technological Sciences** 47, 4: 364-373.
- Lopes, M.S. & Jardini, A & Filho, Rubens. 2014. "Synthesis and characterizations of poly (lactic acid) by ring-opening polymerization for biomedical applications". **Chemical Engineering Transactions**. 38. 331-336.
- Maki-Arvela, P., Simakova, I. L., Salmi, T., & Murzin, D. Y. 2013. "Production of Lactic Acid/Lactates from Biomass and Their Catalytic Transformations to Commodities". *Chemical Reviews*, 114(3), 1909–1971.
- Masutani, K., & Kimura, Y. (n.d.). **Chapter 1. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer. Poly(lactic Acid) Science and Technology**, 1–36.
- Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H., & Upadhyay, S. N. 2005. "Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. *Journal of Macromolecular Science*", **Part C: Polymer Reviews** 45, 4: 325–349.
- Mrówczyński, R., Nan, A., Turcu, R., Leistner, J., & Liebscher, J. 2014." Polydopamine - A Versatile Coating for Surface-Initiated Ring-Opening Polymerization of Lactide to Polylactide". **Macromolecular Chemistry and Physics** 216, 2: 211–217.
- Ndazi, B. S., & Karlsson, S. 2011. "Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures". **Express Polymer Letters** 5, 2: 119–131.
- Obewele, R. 2000. **Polymer Science and Technology**. Florida: CRC Press LLC.
- Piskun, Y. A., Vasilenko, I. V., Kostjuk, S. V., Zaitsev, K. V., Zaitseva, G. S., & Karlov, S. S. 2010. "Titanium complexes of dialkanolamine ligands as initiators for living ring-

- opening polymerization of ϵ -caprolactone”. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry** 48, 5: 1230–1240.
- Pholharn, D., Srithep, Y., & Morris, J. 2017. “Effect of initiators on synthesis of poly(L-lactide) by ring opening polymerization”. **Proceeding Of Global Conference on Polymer and Composite Materials**. Thailand. IOP Publishing Ltd.
- Platel, R., Hodgson, L., & Williams, C. 2008. “Biocompatible Initiators for Lactide Polymerization”. **Polymer Reviews** 48, 1: 11–63.
- Rahmayetty, d. 2016. “Sintesis Polilaktida (PLA) dari Asam Laktat Dengan Metode Polimerisasi Pembukaan Cincin”. **Jurnal Teknik Kimia**:1-9.
- Riba, J. R., Cailloux, J., Cantero, R., Canals, T., & MasPOCH, M. L. 2018. “Multivariable methods applied to FTIR: A powerful technique to highlight architectural changes in poly(lactic acid)”. **Polymer Testing** 65: 264–269.
- Routaray, A., Mantri, S., Nath, N., Sutar, A. K., & Maharana, T. 2016. “Nickel(II) complex catalyzed ring-opening polymerization of lactide”. **Polyhedron** 119: 335–341.
- Sun, Y., Jia, Z., Chen, C., Cong, Y., Mao, X., & Wu, J. 2017. “Alternating Sequence Controlled Copolymer Synthesis of α -Hydroxy Acids via Syndioselective Ring-Opening Polymerization of O-Carboxyanhydrides Using Zirconium/Hafnium Alkoxide Initiators”. **Journal of the American Chemical Society** 139, 31: 10723–10732.
- Tokiwa, Y., Calabia, B., Ugwu, C., & Aiba, S. 2009. “Biodegradability of Plastics”. **International Journal of Molecular Sciences**, 10, 9: 3722–3742.
- Vroman, I., & Tighzert, L. 2009. “Review : Biodegradable Polymers. Biodegradable Polymers”. **Materials** 2, 2: 307–344.
- Wang, D. K., Varanasi, S., Fredericks, P. M., Hill, D. J. T., Symons, A. L., Whittaker, A. K., & Rasoul, F. 2013. “FT-

IR characterization and hydrolysis of PLA-PEG-PLA based copolyester hydrogels with short PLA segments and a cytocompatibility study”. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry** 51, 24: 5163–5176.

Yew, G. H., Mohd Yusof, A. M., Mohd Ishak, Z. A., & Ishiaku, U. S. 2005. “Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites”. **Polymer Degradation and Stability** 90, 3: 488–500.

LAMPIRAN

2008-2010	2011-2013	2014-2016	2017-2019	2019-2020
Ravikumar R. Gowda and Debashis Chakraborty	Zhengguo He, dkk.	Melania Bednarek, dkk.	D Pholharn, dkk.	Ahmad Muhayat
Zinc acetate as a catalyst for the bulk ring opening polymerization of cyclic esters and lactide	Ring-Opening Polymerization of L-Lactic Acid O-Carboxyanhydrides Initiated by Alkoxy Rare Earth Compounds	Polymerization of lactide initiated by primary amines and catalyzed by a protic acid	Effect of initiators on synthesis of poly(L-lactide) by ring opening polymerization	Pengaruh Jenis Inisiator Hidroksil terhadap karakteristik PLA pada Metode Pembukaan Cincin Laktida dari Asam Laktat
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 333 (2010) 167–172	Molecules 2013, 18, 12768-12776;	European Polymer Journal (2015),1-20	Materials Science and Engineering 213 (2017) 012022	
Zink Acetate sebagai katalis proses pembukaan cincin laktida PLA dengan yield mencapai 98% dan mencapai rata-rata berat molekul yaitu 64,87 kg/mol	Sintesis PLA dengan tambahan inisiator alkoksi tanah jarang Nd (OIPr) ₃ ,menurunkan hasil reaksi yang sangat terkendali dan mudah dilakukan, dan distribusi berat molekulnya yaitu (Mw / Mn = 1.10–1.36)	Inisiator amina primer bisa menjadi inisiator yang efektif untuk proses sintesis PLA dengan metode Pembukaan cincin, dimana hasil yang paling efektif. Didapatkan rata-rata berat molekul yaitu 2870 gr/mol dengan inisiator N-octylamine	Methanol merupakan inisiator yang efektif untuk memproduksi PLA dengan metode Pembukaan cincin laktida dimana hasilnya menunjukkan nilai Mn = 11,800 gr/mol, Mw = 14,400 gr/mol dan yield yaitu 89%	
YULIA A. PISKUN, dkk.	Radosław M., dkk.	Yangyang Sun, dkk.	Luis P. Icart, dkk.	
Titanium Complexes of Dialkanolamine Ligands as Initiators for Living Ring-Opening Polymerization of ε-Caprolactone	Polydopamine – A Versatile Coating for Surface-Initiated Ring-Opening Polymerization of Lactide to Polylactide	Alternating Sequence Controlled Copolymer Synthesis of α-Hydroxy Acids via Syndioselective Ring-Opening Polymerization of O-Carboxyanhydrides	End Functionalization by Ring Opening Polymerization: Influence of Reaction Conditions on the Synthesis of End Functionalized Poly(lactic Acid)	
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 48, 1230–1240 (2010)	Macromol. Chem. Phys. 2015, 216, 211–217	Journal of the American Chemical Society. 2016. 1-12	J. Braz. Chem. Soc. Vol. 29, No. 1, 2018	
Poli (ε-kaprolakton) dengan berat molekul lebih tinggi (Mn 70.000 g/mol) dan dengan MWD yang wajar (Mw / Mn 1.6) dapat diperoleh dengan proses ROP ε-kaprolakton menggunakan spirobititanocanes atau titanocene sebagai inisiator.	ε-caprolactone/CaH ₂ /PEG dengan perbandingan 100;1;3 merupakan komposisi terbaik yang mampu menghasilkan PLA dengan berat molekul 55.080 gr/mol. Pada penelitian ini CaH ₂ /PEG berfungsi sebagai inisiator pada proses Pembukaan cincin laktida PLA	O-carboxyanhydrides efektif sebagai inisiator pada proses sintesis Poli hidroxy acid (PHA) dengan nilai yield 99% dan rata-rata berat molekul (Mn) bisa mencapai 12.400 gr/mol	Salicyl aldehyde (SA1) dan salicylic acid (SAc) sebagai inisiator tidak terlalu berpengaruh pada berat molekul (Mw) dari PLA yang di hasilkan. Hasilnya menunjukkan Mw tanpa inisiator = 23.700 gr/mol dan dengan inisiator sedikit meningkat sampai 27.100 gr/mol	

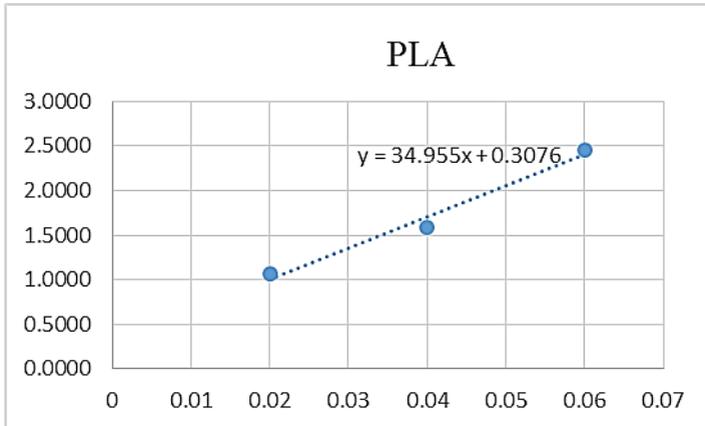
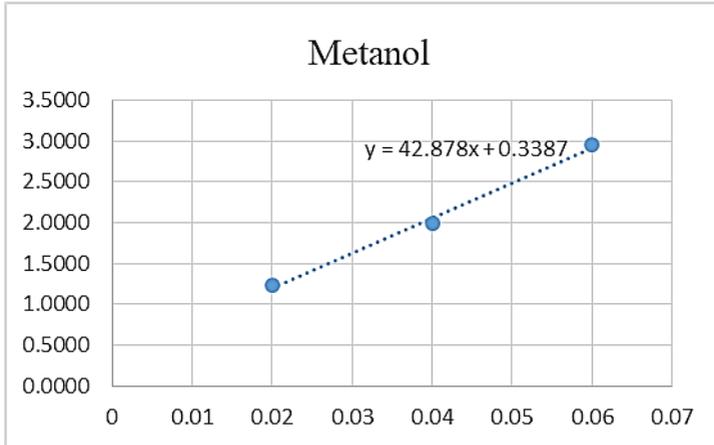
Gambar 2.14 RoadMap Penelitian tentang PLA

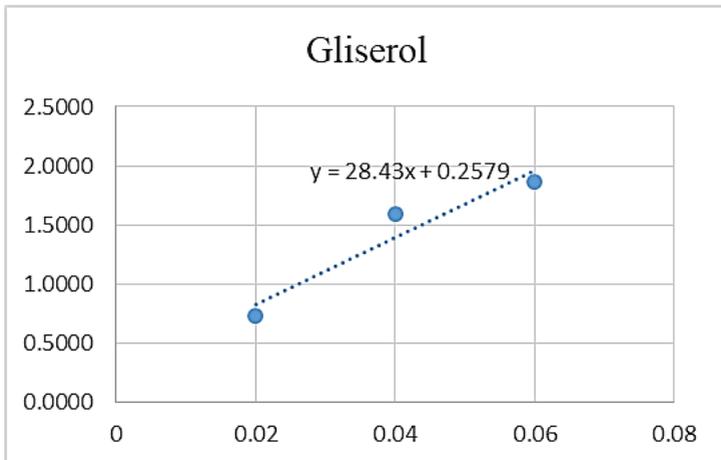
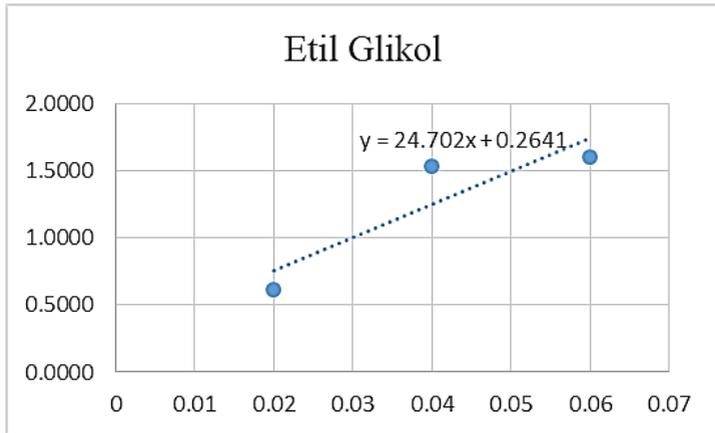
(Halaman ini sengaja dikosongkan)

Perhitungan Berat Molekul PLA

Nama Sampel	C (%)	Waktu Alir			
		t1	t2	t3	t rata-rata
Etil Asetat	0	2.98	2.98	2.98	2.98
PLA/Metanol	0.02	3.05	3.04	3.07	3.05
	0.04	3.25	3.19	3.21	3.22
	0.06	3.48	3.52	3.52	3.51
PLA/Glikol	0.02	3.01	3.01	3.03	3.02
	0.04	3.16	3.15	3.18	3.16
	0.06	3.23	3.3	3.27	3.27
PLA/Gliserol	0.02	3.02	3.02	3.03	3.02
	0.04	3.18	3.15	3.18	3.17
	0.06	3.3	3.33	3.31	3.31
PLA/non inisiator	0.02	3.04	3	3.09	3.04
	0.04	3.15	3.21	3.15	3.17
	0.06	3.36	3.47	3.43	3.42

Nama Sampel	Viskositas			Mn gr/mol
	η	η_{sp}	η_{red}	
PLA/Metanol	1.0246	0.0246	1.2304	18,651
	1.0794	0.0794	1.9855	
	1.1767	0.1767	2.9456	
PLA/Glikol	1.0123	0.0123	0.6152	13,557
	1.0615	0.0615	1.5380	
	1.0962	0.0962	1.6033	
PLA/Gliserol	1.0145	0.0145	0.7271	13,151
	1.0638	0.0638	1.5940	
	1.1119	0.1119	1.8643	
PLA/Non inisiator	1.0213	0.0213	1.0626	16,484
	1.0638	0.0638	1.5940	
	1.1477	0.1477	2.4609	

Regresi Linear untuk Perhitungan Berat Molekul



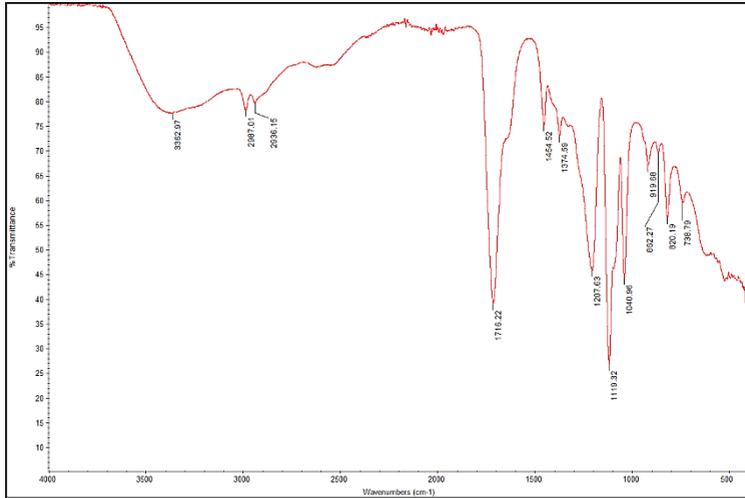
Hasil Perhitungan *Water Absorption*

No	Nama sampel	Massa kertas	M.Awal	M.akhir	Delta M.	%	Deviasi	Rata-rata
1	PLA 1 A	0.0396	0.9332	1.1432	0.1111	11.91	1.34732	10.36281
	PLA 1 B	0.0411	0.9199	1.1071	0.0868	9.44		
	PLA 1 C	0.0388	0.9223	1.1102	0.0898	9.74		
2	PLA 2 A	0.0404	0.9141	1.1331	0.1193	13.05	1.36181	11.68738
	PLA 2 B	0.0445	0.9189	1.1176	0.0949	10.33		
	PLA 2 C	0.0394	0.9261	1.1329	0.1081	11.68		
3	PLA 3 A	0.0373	0.9371	1.1408	0.1071	11.43	1.19666	12.04139
	PLA 3 B	0.0419	0.9203	1.1252	0.1037	11.27		
	PLA 3 C	0.044	0.9302	1.1583	0.1248	13.42		
4	PLA 4 B	0.0406	0.9313	1.1455	0.1143	12.28	1.32026	11.00784
	PLA 4 C	0.0368	0.9338	1.1199	0.0900	9.64		
	PLA 4 D	0.037	0.935	1.1351	0.1038	11.11		

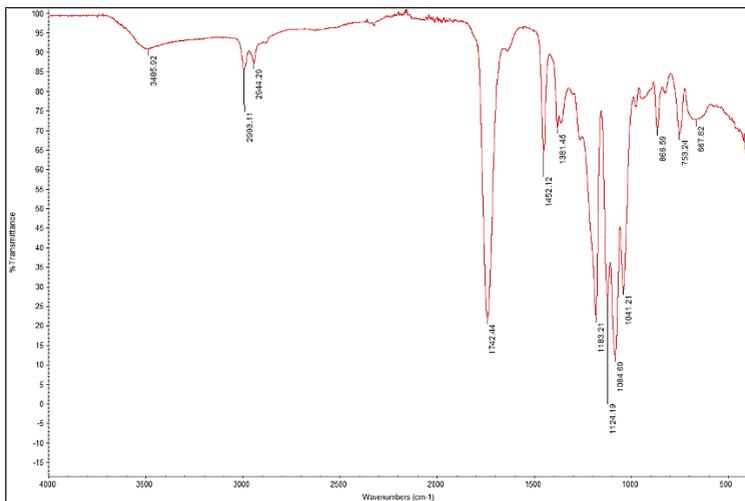
Hasil Perhitungan Biodegradasi PLA

No	Sampel Uji	M. Awal	M. Kertas	M. Akhir	Weight loss (%)	% Rata	Deviasi
1	PLA	1.8463	0.0445	1.0166	42.53	43.06	0.64
		1.8667	0.0445	1.0216	42.89		
		1.875	0.0455	1.0087	43.78		
2	PLA-Metanol	1.8491	0.0421	1.0745	39.61	40.37	0.67
		1.8509	0.0478	1.0513	40.62		
		1.847	0.048	1.0441	40.87		
3	PLA-Etil Glikol	1.8451	0.0428	0.4224	74.79	74.09	0.85
		1.8419	0.0461	0.4264	74.35		
		1.8569	0.0458	0.4528	73.15		
4	PLA-Gliserol	1.844	0.0453	0.3594	78.05	77.22	0.98
		1.8817	0.04	0.4089	76.14		
		1.8466	0.0455	0.3706	77.47		

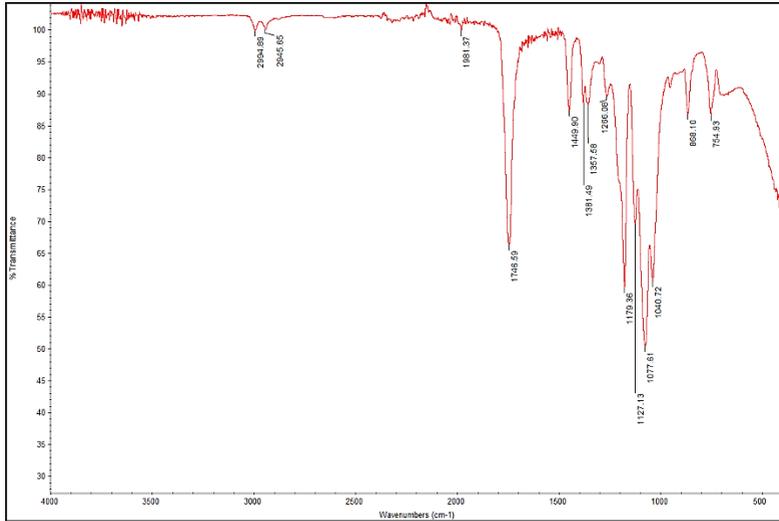
FTIR Asam Laktat



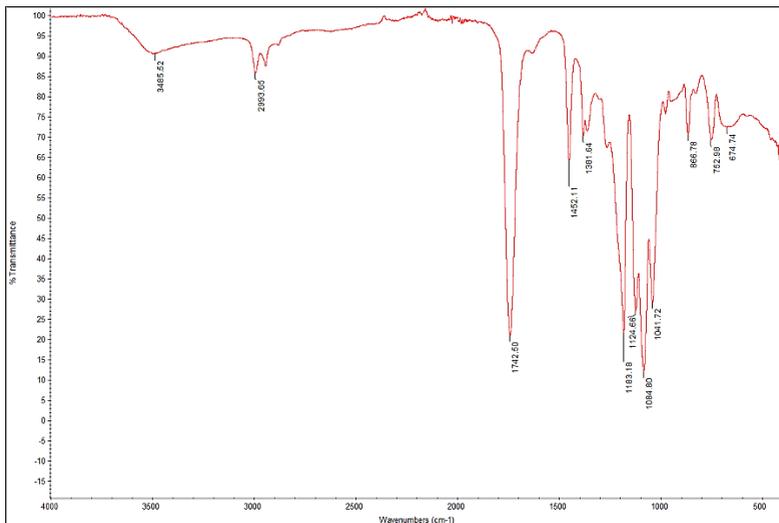
FTIR PLA



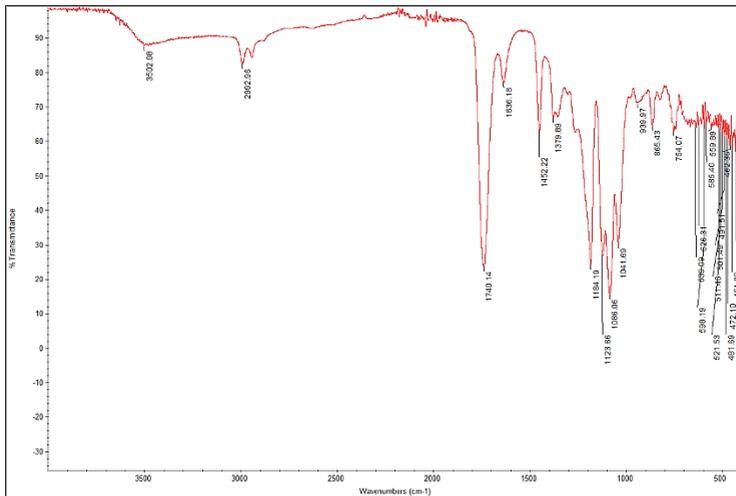
FTIR PLA-Komersial



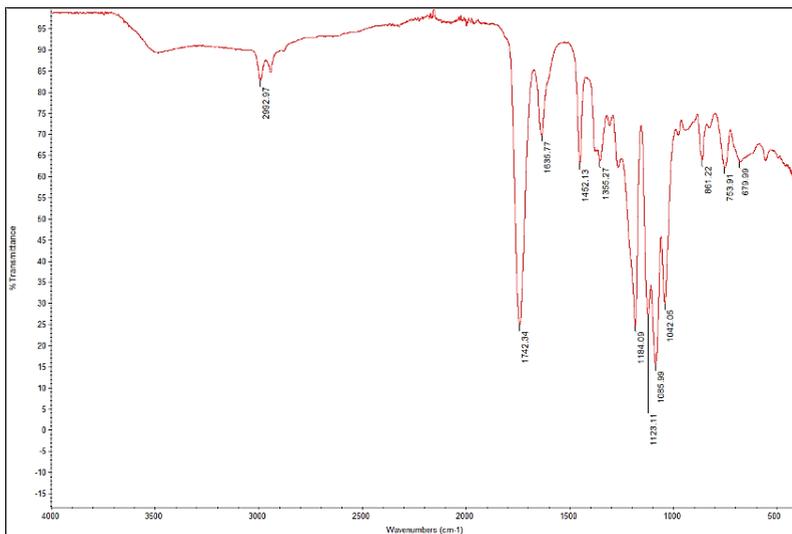
FTIR PLA-Metanol



FTIR PLA-Etil Glikol



FTIR PLA-Glisero



LAMPIRAN

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Ahmad Muhyat lahir pada 29 Agustus 1997 dari ayah bernama Amad Mursidi dan ibu Saliyem. Penulis merupakan putra keempat dari lima bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SD Negeri Bonjoklor, SMP Negeri 1 Prembun, dan SMA Negeri 1 Kebumen. Kemudian Penulis melanjutkan pendidikan tinggi di Institut Teknologi Sepuluh Nopember di Departemen Teknik Material, Fakultas Teknologi Industri, ITS Surabaya. Penulis mengambil bidang Polimer sebagai topik penelitian Tugas Akhir.

Semasa kuliah penulis aktif di Lembaga Dakwah Jurusan Ash-Khabul Kahfi 2017/2018 sebagai Kepala Departemen Mentoring dan aktif juga di Himpunan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS 2017/2018 sebagai Staff ahli Departemen Kesejahteraan Mahasiswa. Penulis menjadi Assisten Praktikum Fisika Dasar Semester Gasal 2016-2017. Penulis mempunyai pengalaman Kerja Praktik di perusahaan pengecoran PT. SAS pada bagian *Foundry*.

Email: muhayatahmad01@gmail.com



ITS
Institut
Teknologi
Sepuluh Nopember

TUGAS AKHIR - TL184834

**PENGARUH INISIATOR GRUP HIDROKSIL PADA
SINTESIS BIOPLASTIK POLI (ASAM LAKTAT)
(PLA) DENGAN METODE PEMBUKAAN CINCIN
LAKTIDA TERHADAP BERAT MOLEKUL,
BIODEGRADASI DAN WATER ABSORPTION**

AHMAD MUHAYAT
NRP. 02511540000078

Dosen Pembimbing:
Dr. Eng. Hosta Ardhyananta, S.T., M.Sc.
Dr. Widyastuti, S. Si., M. Si.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2019