

PEMBUATAN BAHAN
POLIMER
dari Minyak Sawit

Sanksi Pelanggaran Pasal 72

Undang-Undang Nomor 19 Tahun 2002 Tentang HAK CIPTA

1. Barangsiapa dengan sengaja melanggar dan tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 ayat (1) atau Pasal 49 ayat (1) dan ayat (2) di pidana dengan pidana penjara masing-masing paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp.1.000.000,00 (satu juta rupiah) atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp.5.000.000.000,00 (lima miliar rupiah).
2. Barangsiapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta atau hak terkait sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp.500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah)

Dr. Ir. LA IFA,ST, MT, IPM, ASEAN ENG
Dr. Ir. NURDJANNAH,ST, MT, IPM
Ir. H. ZAKIR SABARA.HW,ST, MT, IPM, ASEAN ENG
Ir. FITRA JAYA,ST, MT, IPM

PEMBUATAN BAHAN
POLIMER
dari Minyak Sawit



Diterbitkan oleh
Penerbit Nas Media Pustaka
Makassar, 2018

PEMBUATAN BAHAN
POLIMER
dari Minyak Sawit

Dr. Ir. LA IFA,ST, MT, IPM, ASEAN ENG

Dr. Ir. NURDJANNAH,ST, MT, IPM

Ir. H. ZAKIR SABARA.HW,ST, MT, IPM, ASEAN ENG

Ir. FITRA JAYA,ST, MT, IPM

- Makassar : © 2018

Layout : **Nas Media Creative**

Design Cover : **Nas Media Creative**

Copyright © La Ifa 2018

Hak cipta ada pada Penerbit Nas Media Pustaka

All right reserved

Cetakan Pertama, April 2018

Diterbitkan oleh Penerbit Nas Media Pustaka

CV. Nas Media Pustaka

Anggota IKAPI

Jl. Batua Raya No. 550 Makassar 90233

Telp. 0811-43222-71 / 0853-6363-5252

redaksi@nasmediabooks.com

www.nasmediapustaka.co.id

www.nasmediabooks.com

Instagram : @nasmediapustakapenerbit

Fanspage : Penerbit Nas Media Pustaka

Perpustakaan Nasional: Katalog Dalam Terbitan (KDT)

La Ifa.

Pembuatan Bahan Polimer dari Minyak Sawit/La Ifa;

—cet. I —Makassar : Nas Media Pustaka, 2018.

xvi + 177 hlm; 17 x 25 cm

ISBN 978-602-5662-19-2

I. Referensi

II. Judul

899.221 1

SAMBUTAN PENERBIT

Assalamu Alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh

Sebuah Keberkahan syukur kehadiran Allah Azza wa Jalla yang memberikan akal pikiran pada tiap diri manusia sehingga terbentuklah kesadaran akan pentingnya ilmu pengetahuan, dan terucap salam serta sholawat tercurahkan teruntuk Nabi Muhammad Sallallahu Alaihi Wassalam, suri tauladan ummat manusia sebagai cermin pembentuk peradaban yang didalamnya tergoreskan nilai-nilai kemanusiaan.

Pembuatan Bahan Polimer dari Minyak Sawit adalah buku yang di susun dengan begitu rinci, detail dan lengkap. Menyajikan tema yang sangat kuat dan bersandar rumusan ilmiah dan kaya akan literatur, sehingga sangat baik menjadi refensi bagi khalayak banyak dalam mempelajari bahasan atau mengimplementasikan pembuatan bahan polimer dari minyak sawit.

Semoga buku ini bermanfaat untuk kemajuan pendidikan di Indonesia, terkhusus para akademisi, peneliti dan mahasiswa yang ingin memperdalam proses pembuatan bahan polimer dari minyak sawit.

Akhirul Qalam.

Makassar, April 2018

Nur Amin Saleh,S.Psi.,M.H
Founder Nas Media Pustaka

PRAKATA

Bismillahirrohmanirrohim, dengan mengucapkan Syukur kepada Allah SWT, telah dapat disusun buku dengan judul Pembuatan Bahan Polimer Dari Minyak Sawit dengan tujuan memudahkan mahasiswa khususnya mahasiswa Teknik Kimia dalam mengikuti dan mempelajari matakuliah Teknologi Polimer dan Sumber Daya Alam. Disarankan agar mahasiswa dapat membaca buku-buku dari sumber yang lain agar lebih luas wawasannya dalam memahami isi dari persoalan.

Buku ini dibuat berdasarkan hasil penelitian di Laboratorium Operasi Teknik Kimia Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Universitas Muslim Indonesia Makassar dan sumber bacaan lain sebagai pelengkap. Demikian juga hasil-hasil penelitian untuk buku ini telah didiskusikan pada beberapa forum Seminar Nasional seperti di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya, Simposium Nasional Polimer Himpunan Polimer Indonesia LIPI Serpong Tangerang, di Universitas Riau (UNRI) Pekanbaru, di Universitas Pembangunan Nasional (UPN) Yogyakarta dan di Universitas Gajah Mada (UGM) Jogjakarta

Materi yang disajikan dalam buku ini terdiri dari 6 (enam) Bab, yakni:

1. Minyak Nabati
2. Polyol
3. Bahan Polyol
4. Konsep Dasar Ilmu Polimer
5. Polyuretan
6. Pembuatan Polyuretan

Penulis menyadari bahwa masih terdapat kekurangan dalam penulisan dan penyusunan buku Pembuatan Bahan Polimer Dari Minyak Sawit ini. Olehkarena itu Penulis berharap agar ada masukan dan saran guna perbaikan. Akhirnya kami mengucapkan terima kasih dan penghargaan kepada semua pihak yang telah memberi bantuan hingga diterbitkannya buku ini. Semoga dapat memberi manfaat bagi semua yang membacanya khususya bagi penulis.

Makassar, April 2018

Penulis

DAFTAR ISI

SAMBUTAN PENERBIT	v
PRAKATA	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
BAB 1 MINYAK NABATI	1
1.1 Minyak dan Lemak	1
1.2 Minyak Sawit	4
1.3 Asam Oleat	16
1.4 Minyak Jarak (<i>Castor Oil</i>)	17
1.5 Minyak jagung (<i>Corn Oil</i>)	19
1.6 Minyak Kedelai	20
BAB 2 POLYOL	25
2.1 Polyester Polyol	27
2.2 Polyeter Polyol	33
2.3 Proses dan Alur Pembuatan Polyol	37
2.4 Reaksi Pembentukan Polyol dari Asam Oleat	44
2.5 Faktor-Faktor Utama yang Perlu Diperhitungkan dalam Pembuatan Polyol dari Minyak nabati	45
BAB 3 BAHAN POLYOL	51
3.1 Bahan Pembuatan Polyol	52
3.2 Peralatan Pembuatan Polyol	52
3.3 Penelitian Pendahuluan	54
3.4 Hasil Penelitian Pembuatan Polyol dari CPO	61
3.5 Karakterisasi Polyol	65
3.6 Perhitungan Kebutuhan Bahan Baku Polyol.....	74
3.7 Analisa Bahan Baku dan Produk Polyol	83

BAB 4 KONSEP DASAR ILMU POLIMER	97
4.1 Makromolekul	97
4.2 Berat Molekular dan Distribusi Berat Molekular	108
BAB 5 POLYURETAN	113
5.1 Tipe-Tipe Polyuretan	115
5.2 Pembentukan <i>Polyurethane Foam</i>	116
5.3 Reaksi Pembentukan Polyuretan	117
5.4 Perkembangan Morfologi <i>Polyurethane Foam</i>	119
5.5 Morfologi Foam Polyuretan	126
5.6 Soft dan Hard Segment	127
5.7 Bahan Dasar Untuk Pembuatan Polyuretan	130
BAB 6 PEMBUATAN POLYURETAN	141
6.1 Bahan Pembuatan Polyuretan	141
6.2 Peralatan Pembuatan Polyuretan	141
6.3 Prosedur Pembuatan Polyuretan.....	142
6.4 Proses Pembuatan Polyuretan	143
6.5 Karakterisasi Polyuretan	146
6.6 Perhitungan Pembuatan Polyuretan.....	152
6.7 Uji Produk Polyurethane.....	153
BAB 7 KESIMPULAN	157
DAFTAR PUSTAKA	159
DAFTAR KAMUS, ISTILAH DAN DEFINISI	167
TENTANG PENULIS	171

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1	Persentase Asam Tak Jenuh dan Asam Jenuh Minyak Nabati ..	3
Tabel 1.2	Komponen Asam Lemak Yang Terdapat Dalam Minyak Nabati	3
Tabel 1.3	Berat Molekul (BM) Beberapa Asam Lemak	4
Tabel 1.4	Sifat-Sifat RBD <i>Palm Olein</i>	7
Tabel 1.5	Komposisi dan Formula Asam Lemak dari RBD <i>Palm oil</i>	10
Tabel 1.6	Perkembangan Produksi RBD <i>Palm Oil</i> Dunia (Ribun Ton)	12
Tabel 1.7	Pangsa Produksi dan Konsumsi Minyak Nabati Dunia	14
Tabel 1.8	Sifat Fisik Asam Oleat	16
Tabel 1.9	Kandungan Asam Oleat Dalam Minyak Nabati	16
Tabel 1.10	Komposisi asam lemak dalam minyak jarak	18
Tabel 1.11	Sifat fisik dan kimia minyak jarak	18
Tabel 1.12	Komposisi asam lemak dalam minyak jagung	19
Tabel 1.13	Sifat fisik dan kimia minyak jagung	19
Tabel 1.14	Komposisi Kimia Kacang Kedelai Atas Dasar Berat Kering	20
Tabel 1.15	Komposisi rata-rata crude dan refined minyak kedelai	21
Tabel 1.16	Komposisi Kimia Minyak Kedelai	21
Tabel 1.17	Sifat fisika-kimia minyak kedelai	22
Tabel 1.18	Densitas minyak kedelai pada beberapa suhu	22
Tabel 2.1	Sifat-sifat Polyol Minyak Nabati (Polyol Alami) untuk Pembuatan Polyuretan	27
Tabel 2.2	Sifat-Sifat Khusus Polyester Polyol	31
Tabel 2.3	Material Dasar untuk Sintesis Polyester Polyol.....	32
Tabel 2.4	Material Dasar untuk Sintesis Polyeter Polyol	33
Tabel 2.5	Sifat-Sifat Khusus Polyeter Polyol	34
Tabel 2.6	Inisiator Umum untuk Polyeter Polyol.....	35
Tabel 2.7	Karakteristik Polyol Berbasis Minyak Bumi untuk Pembuatan Polyuretan	36
Tabel 3.1	Bilangan Hidroksil pada Campuran (3 dan 5) MeOH mol dengan IPA (3, 6, 7, 8, 9) mol (Rasio Mol CH ₃ COOH : H ₂ O ₂ = 2 : 1, Suhu 50 °C; 8,5 Jam)	61

Tabel 3.2.	Bilangan Hidroksil Polyol untuk Perbandingan Mol Asam Oleat dan H_2O_2 1:1 dan 1:1,5 dengan Suhu Proses Epoksidasi 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C dan Waktu Proses Epoksidasi 1,2,3, dan 4 Jam	63
Tabel 3.3	Bilangan Hidroksil pada Rasio Mol $CH_3COOH:H_2O_2$ (Suhu Epoksidasi 50 °C, 8,5 jam; Suhu Hidroksilasi 50 °C, 2 Jam; Rasio	65
Tabel 3.4	Sifat-Sifat Polyol Berbasis RBD <i>palm olein</i>	73
Tabel 3.5	Kebutuhan RBD <i>palm olein</i> , Asam Asetat dan Hidrogen Peroksida	78
Tabel 3.6	Kebutuhan Asam Sulfat	79
Tabel 3.7	Kebutuhan MeOH dan IPA	81
Tabel 3.8	Kebutuhan MeOH, IPA, IPA + 1 mol MeOH dan (6,7,8,9,10) mol Air	82
Tabel 3.9	Berat Polyol Yang Ditimbang Dengan Piknometer	85
Tabel 3.10	Penentuan Viskositas (cP) Polyol	88
Tabel 3.11	Penentuan Kadar Air Polyol	90
Tabel 3.12	Perhitungan Berat Molekul Polyol.....	94
Tabel 4.1	Contoh dan kegunaan polimer komersial	98
Tabel 4.2	Polimer, monomer, dan unit ulangnya.....	100
Tabel 4.3	Contoh pemberian beberapa nama polimer menurut <i>sumber monomernya</i> dan <i>IUPAC</i>	102
Tabel 4.4	Berbagai jenis kopolimer	103
Tabel 4.5	Kisaran indeks polidispersitas (I) berbagai macam polimer.....	111
Tabel 5.1	Kebutuhan Polyuretan Dunia Menurut Wilayah (Ribu Ton)	114
Tabel 5.2	Kebutuhan Bahan Polyuretan Dunia (Ribu Ton).....	115
Tabel 5.3	Kebutuhan Polyurean per Kapita Wilayah Asia Pasifik	115
Table 5.3	Diamin Digunakan Sebagai <i>Chain Extenders</i>	134
Tabel 6.1	Pengaruh Rasio Volume Polyol (RBD <i>palm olein</i> : PPG) pada Berbagai Volume TDI	143
Tabel 6.2	Hasil Pembacaan Spektrum FTIR untuk <i>Foam</i> Polyuretan Berbasis RBD <i>palm olein</i>	149

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	Struktur Trigliserida (Solomon, 1992)	7
Gambar 1.2	Struktur asam lemak linolenat (A) dan linoleat (B)	9
Gambar 1.3	Letak Asam Lemak Dalam Ester Trigliserida (U = <i>Unsaturated</i> dan S = <i>Saturated</i>) (Naibaho, 1998)	11
Gambar 1.4	Jenis minyak Nabati dan Negara Produsen Minyak Nabati di Dunia (Ming et al, 2000)	13
Gambar 1.5	Aplikasi Non-Bahan Pangan dari Minyak Kelapa Sawit (www.mpoc.org.my)	15
Gambar 2.1	Struktur Polyol Alami (Minyak jarak) (Kircher, 1987).....	25
Gambar 2.2	Struktur Polyester Polyol (www.polyuretanos.com)	28
Gambar 2.3	http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12032002-170009/unrestricted/03_Chapter_2.pdf)	34
Gambar 2.4	Serangan Nukleofilik pada Gugus Epoksida (Fessenden, 1997; Rios, 2003).....	43
Gambar 3.1	Peralatan Pembuatan Polyol	53
Gambar 3.2	Peralatan Destilasi	53
Gambar 3.3	Peralatan Pemisah Dua Fase	54
Gambar 3.4	Diagram Alir Proses Epoksidasi dan Hidroksilasi	60
Gambar 3.5	Spektrum FTIR Polyol dari CPO	61
Gambar 3.6	FTIR Spektrum RBD <i>Palm Olein</i>	66
Gambar 3.7	Spektrum FTIR Polyol RBD <i>Palm olein</i>	66
Gambar 3.8	Struktur RBD <i>Palm olein</i> Terepoksidasi yang Mungkin Terjadi pada Reaksi Epoksidasi Palm Olen dengan Asam Peroksi Asetat.	69
Gambar 3.9	Struktur Polyol yang Mungkin Terjadi pada Reaksi Hidroksilasi Minyak RBD Olein dengan Alkohol (Hill, 2000).....	71
Gambar 4.1	Distribusi berat molekular dari suatu jenis polimer	109
Gambar 5.1	Foto SEM Struktur Sel Plastik Berpori (a) Sel Terbuka ; (b) Sel Tertutup (Michaeli et al, 1990)	116

Gambar 5.2	Struktur Polyuretan (a) Elastomer lunak; (b) Polymer dengan Struktur Domain Terpisah (<i>flelexible foam</i>); (c) Polymer Kaku dengan Tingkat Sambung Silang Tinggi (www.polyuretanos.com)	120
Gambar 5.3	Pengembangan Morfologi Makroskopis Selama Proses <i>Foaming</i> (Hillard, N.C, 1994)	121
Gambar 5.4	Empat Tahap Perubahan Material Struktur Sel Selama Proses <i>Foaming</i> Polyuretan (Hillard, N.C & Cunningham, 1994).	125
Gambar 5.5	Struktur Rantai Polyuretan (a) <i>Soft Segment</i> , (b) <i>Hard Segment</i> (www.polyuretanos.com)	127
Gambar 5.6	Interaksi Ikatan Hidrogen pada <i>Urethane</i> dan <i>Urea linkage</i> (Wang, 1998)	128
Gambar 5.7	Representasi Skematis dari Pemisahan Fase <i>Polyurethane Foam</i> (Wang, 1998)	129
Gambar 5.8	Representasi Skematik Formasi Hard Domain (Urea) dengan Menggunakan TEM (Wang, 1998)	129
Gambar 5.9	Mekanisme Transfer Elektron pada Reaksi Isosianat dan Polyol untuk Membentuk Polyuretan (Yakoyama, 1978)	130
Gambar 5.10	Struktur Isosianat TDI dan MDI (Salmiah., 2002; Rohaeti, 2003)	131
Gambar 5.11	Mekanisme Pemanjangan Rantai oleh <i>Chain Extender</i> pada Pembuatan <i>Polyurethane Foam</i> (Wang, 1998)	133
Gambar 5.12	Mekanisme Katalis Basa Menurut <i>Macrogalleria</i> (www.poliuretanos.com)	137
Gambar 5.13	Mekanisme Katalis Basa Menurut Baker	138
Gambar 5.14	Mekanisme katalis basa menurut Farkas	138
Gambar 5.15	Mekanisme Katalis Logam <i>Stannous Octoate</i> (www.poliuretanos.com)	139
Gambar 6.1	Peralatan Pembuatan Polyuretan	141
Gambar 6.2	Diagram Alir	142
Gambar 6.3	<i>Micrograph</i> SEM untuk (a) Polyuretan dari Polyol RBD <i>palm olein</i> (b) Polyuretan dari Polyol PPG (Sumarno et al, 2007) ..	147
Gambar 6.4	Spektrum FTIR Toluen Diisosianat	148
Gambar 6.5	(a) Spektrum <i>Foam</i> Polyuretan dari Polyol PPG (Sumarno et al, 2007) (b) Spektrum FTIR <i>Foam</i> Polyuretan dari Polyol RBD <i>palm olein</i>	149
Gambar 6.6	Cara Penentuan Nilai Tg Suhu Cuplikan	154
Gambar 6.7	Penentuan <i>Bulk Density</i>	155

1

MINYAK NABATI

Minyak adalah istilah umum untuk semua cairan organik yang tidak larut/bercampur dalam air. Dalam arti sempit, kata minyak biasanya mengacu ke minyak bumi (*petroleum*) atau bahkan produk olahannya seperti minyak tanah (*kerosene*). Namun demikian, kata ini sebenarnya berlaku luas, baik untuk minyak sebagai bagian dari diet makanan (misalnya minyak goreng), sebagai bahan bakar (misalnya minyak tanah), sebagai pelumas (misalnya minyak rem), maupun sebagai wangi-wangian (misalnya minyak nilam)

1.1 Minyak dan Lemak

Dilihat dari asalnya terdapat dua golongan besar minyak yaitu minyak yang dihasilkan tumbuh-tumbuhan (minyak nabati) dan hewan (minyak hewani), dan minyak yang diperoleh dari hasil penambangan (minyak bumi).

Minyak tumbuhan dan hewan semuanya merupakan lipid. Lipid adalah senyawa alam biologi yang larut dalam pelarut non polar, seperti kloroform dan *diethyl ether*. Nama Lipid berasal dari bahasa Yunani, Lipos, yang berarti lemak. Sebagian besar asam karboksilatnya berupa ester dari gliserol, inilah yang disebut sebagai trigliserida atau *triacylglycerol*.

Trigliserida adalah lemak atau minyak tumbuhan atau hewan seperti: minyak kacang, minyak kedelai, minyak jagung, minyak bunga matahari, *butter*, *lard* dan *tallow*. Trigliserida yang berbentuk cair pada suhu ruang disebut sebagai minyak (*oil*) sedangkan yang berbentuk padat pada suhu kamar disebut lemak (*fat*).

Minyak atau lemak adalah bahan yang tidak larut dalam air, yang berasal dari tumbuh-tumbuhan atau hewan. Komponen utama dalam minyak

atau lemak adalah trigliserida yang merupakan ester dari gliserol dan berbagai asam lemak. Trigliserida berbentuk lebih sederhana jika ketiga gugus alkilnya adalah senyawa yang sama. Tetapi lebih banyak trigliserida dengan gugus alkil yang berbeda yang disebut campuran trigliserida.

Minyak dan lemak meskipun serupa dalam struktur kimianya, menunjukkan keragaman yang besar dalam sifat-sifat fisiknya (Buckle, 1985):

- Sifat fisik yang paling jelas adalah tidak larut dalam air. Hal ini disebabkan oleh adanya asam lemak berantai karbon panjang dan tidak adanya gugus-gugus polar.
- Viskositas minyak dan lemak cair biasanya bertambah dengan bertambahnya panjang rantai karbon, berkurang dengan naiknya suhu dan berkurang dengan tidak jenuhnya rangkaian karbon. Minyak jarak jauh lebih kental daripada sebagian besar lainnya karena adanya gugus hidroksil pada salah satu dari komponen asam lemak (asam risinoleat).
- Minyak dan lemak lebih padat dalam keadaan padat daripada dalam keadaan cair. Berat jenisnya lebih tinggi untuk trigliserida dengan berat molekul rendah dan trigliserida yang tidak jenuh. Berat jenis menurun dengan bertambahnya suhu.

Berdasarkan struktur kimia (yang umum digunakan), minyak nabati dapat dibedakan menjadi dua jenis yaitu minyak jenuh adalah minyak yang dominan mengandung asam lemak tunggal atau asam lemak jenuh (*saturated fatty acid*) dan minyak tak jenuh adalah minyak yang kaya asam lemak tak jenuh. Asam lemak tidak jenuh dapat dibedakan menjadi asam lemak tidak jenuh tunggal atau *mono unsaturated fatty acid* yang hanya memiliki satu ikatan rangkap dan asam lemak tidak jenuh ganda, *polyunsaturated fatty acid* yang memiliki lebih dari satu ikatan rangkap. Secara umum persentase asam lemak jenuh dan tidak jenuh dalam beberapa jenis minyak nabati dapat dilihat pada Tabel 1.1 berikut ini:

Tabel 1.1 Persentase Asam Tak Jenuh dan Asam Jenuh Minyak Nabati

Vegetable Oil	Monounsaturated (%) Berat	Polyunsaturated (%) Berat	Saturated (%) Berat
Palm Oil	39	10	51
Peanut Oil	48	34	18
Sunflower Oil	20	69	11
Corn Oil	25	62	13
Soybean Oil	24	61	15
Safflower Oil	13	78	9
Coconut Oil	6	2	92
Olive Oil	77	9	14
Cottonseed Oil	19	54	27
Castor Oil	94	4	2

Sumber: Blitz dan Grosch, 1987; Anderson, 2001

Jenis asam lemak dan komponen yang terdapat dalam asam lemak serta rumus molekul masing-masing komponen asam lemak dalam minyak nabati dapat dilihat pada Tabel 1.2

Tabel 1.2 Komponen Asam Lemak Yang Terdapat Dalam Minyak Nabati

Komponen Asam Lemak	Rumus Molekul
Asam Lemak Jenuh	
Asam Laurat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Asam Miristat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Asam Palmitat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Asam Stearat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Asam Lemak dengan 1 Ikatan Rangkap	
Asam Oleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Asam Lemak dengan 2 Ikatan Rangkap tau Lebih	
Asam Linoleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Asam Linolenat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Sumber : Swern, 1979; Chow dan HO, 2000

Tabel 1.3 Berat Molekul (BM) Beberapa Asam Lemak

No.	Asam Lemak	Berat Molekul (g/mol)
1.	Asam Miristat	228,36
2.	Asam Palmitat	256,42
3.	Asam Stearat	284,47
4.	Asam Oleat	282,44
5.	Asam Linoleat	280,43
6.	Asam Risinoleat	298,44

Sumber : Swern, 1979

1.2 Minyak Sawit

Tanaman kelapa sawit merupakan salah satu sumber minyak nabati, pada saat ini telah menjadi komoditas pertanian utama dan unggulan di Indonesia, baik sebagai sumber pendapatan bagi jutaan keluarga petani, sebagai sumber devisa negara, penyedia lapangan kerja, maupun sebagai pemicu dan pemacu pertumbuhan sentra-sentra ekonomi baru, serta sebagai pendorong tumbuh dan berkembangnya industri berbasis minyak kelapa sawit kasar (CPO) di Indonesia.

Beberapa produk dari kelapa sawit yang umum diperdagangkan adalah :

a. Minyak Sawit Kasar atau *Crude Palm Oil* (CPO)

Berupa minyak yang agak kental berwarna kuning jingga kemerah-merahan. CPO mengandung asam lemak bebas (EFA) 5% dan mengandung banyak Carotene atau pro vitamin E (800-900 ppm). Titik lunak berkisar antara 33-34 °C pada suhu kamar berbentuk semi padat yang sebagian terpisah kedalam stearin (bagian padat) dan olein (bagian cairan).

b. Minyak Inti Kelapa Sawit atau *Palm Kernel Oil* (PKO)

Berupa minyak putih kekuning-kuningan yang diperoleh dari proses ekstraksi inti buah tanaman kelapa sawit. Kandungan asam lemak sekitar 5 %.

c. Inti Kelapa Sawit atau *Palm Kernel*

Merupakan buah tanaman kelapa sawit yang telah dipisahkan dari daging buah dan tempurungnya serta selanjutnya dikeringkan. Kandungan minyak yang terkandung di dalam inti sekitar 50 % dan kadar FFA-nya sekitar 5 %.

d. Bungkil Inti Kelapa Sawit atau *Palm Kernel Cake*

Bungkil inti kelapa sawit merupakan daging inti kelapa sawit yang telah diambil minyaknya. Minyak dihasilkan melalui proses pemerasan mekanis atau proses ekstraksi dengan pelarut yang lazim dipergunakan. Bungkil mengandung sekitar 2 % minyak.

e. *Pretreated Palm Oil*

Pretreated palm oil merupakan minyak yang diperoleh dari proses *deguming* dan *prebleaching* untuk persiapan “*physical refining*” minyak daging buah. Kadar FFA *pretreated palm oil* sekitar 5 %. Nilai titik lunaknya adalah 33-39 °C.

f. *Refined Bleached Deodorized Palm Oil (RBD Palm Oil)*

RBD *palm oil* merupakan minyak kelapa sawit yang telah mengalami proses rafinasi lengkap. RBD mengandung FFA 0,15 % yang berwarna kuning kejingga-jinggaan dengan titik lunak antara 30-39 °C. RBD *palm oil* hanya digolongkan dalam satu jenis mutu.

g. *Crude Palm Fatty Acid*

Adalah asam lemak yang diperoleh sebagai hasil sampingan dari rafinasi lengkap CPO dan fraksi-fraksinya, kandungan asam lemak bebasnya mencapai 89 %.

h. *Crude Palm Oil*

Berupa minyak yang berwarna merah sampai jingga. Minyak ini diperoleh dari fraksinasi CPO dengan kadar FFA 5 %. Nilai titik lunak CPO maksimum 24 °C.

i. *Pretreated Palm Olein*

Adalah minyak yang diperoleh dari proses *deguming* dan *prebleaching* untuk persiapan “*physical refining*” fraksi cair CPO. *Pretreated palm olein* berwarna merah kekuning-kuningan dan memiliki kadar FFA sebesar 5%. Nilai titik lunaknya adalah 24 °C.

j. RBD Palm Olein

Adalah minyak yang berwarna kekuning-kuningan. RBD *palm olein* diperoleh dari CPO yang telah mengalami rafinasi lengkap. Kadar FFA-nya sekitar 0,15 % dan titik lunak maksimumnya adalah 24 °C.

k. Crude Palm Stearin

Crude palm stearin merupakan lemak berwarna kuning sampai jingga kemerah-merahan yang diperoleh dari proses fraksinasi CPO. *Crude palm stearin* memiliki kadar FFA sebesar 5 % dan nilai titik lunak sekitar 48 °C.

l. Pretreated Palm Stearin

Pretreated palm stearin adalah lemak yang diperoleh dari proses degumming dan prebleaching untuk persiapan “*physical refining*” fraksi padat CPO. *Pretreated palm stearin* memiliki kandungan FFA sebesar 5 % dan nilai titik lunak 48 °C.

m. RDB Palm Stearin

Adalah fraksi lemak yang berasal dari CPO yang telah mengalami rafinasi lengkap. *RBD palm stearin* memiliki kadar FFA sebesar 0,2 %. Nilai titik lunaknya sama dengan *crude palm stearin*, hanya warnanya lebih kuning. RBD *stearin* untuk margarin dan *shortening*, disamping untuk bahan baku industri sabun dan detergen

l. Palm Acid Oil

Palm acid oil adalah asam lemak yang berasal dari CPO yang telah mengalami proses netralisasi dengan soda kaustik dan dilanjutkan dengan proses pengasaman dengan asam sulfat. *Palm acid oil* memiliki kandungan FFA sebesar 50 % dengan total kadar lemak maksimum 95 %.

n. Crude Palm Kernel Fatty Acid

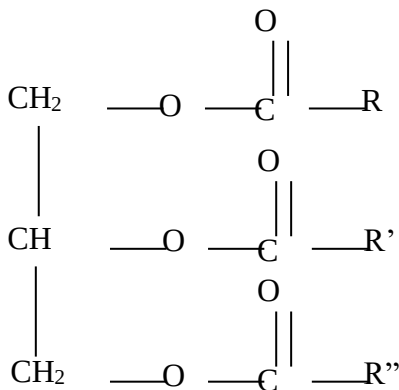
Crude palm fatty acid adalah asam lemak yang diperoleh sebagai hasil sampingan dari rafinasi lengkap minyak inti sawit (PKO) dan fraksi-fraksinya. Kadar FFA-nya minimum 70 %.

Dari produk-produk tersebut yang memegang peranan penting dalam perdagangan dunia adalah minyak sawit, minyak inti sawit dan beberapa produk olahan lanjutan dari minyak sawit antara lain *olein*, *stearin*, *fatty acid* dan sebagainya. Sifat fisik dan kimia RBD *palm olein* ditunjukkan pada Tabel 1.4.

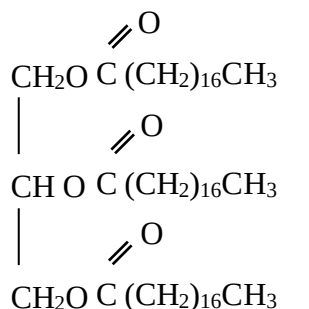
Tabel 1.4 Sifat-Sifat RBD *Palm Olein*

Sifat	Satuan	Keterangan
Berat molekul	kg/kgmol	849,44
Densitas (25 °C)	g/cm ³	0.98
Titik cair	°C	24
Bilangan hidroksil	mg KOH/g sampel	21,50
<i>RBD palm olein</i>		
Viskositas, 40 °C	cP	36,51

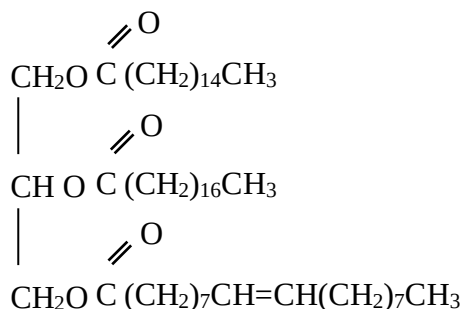
RBD *palm oil* lebih tepat digolongkan sebagai minyak dengan kadar lemak jenuh moderat karena perbandingan antara lemak jenuh dan tak jenuhnya hampir seimbang (Khomsan, 2004). Secara umum trigliserida (triestrer gliserin) tiap molekul mengandung tiga gugus asam lemak. Gugus R, R', dan R'' mewakili rantai hidrokarbon dari asam lemak. R, R' dan R'' juga dapat mengandung ikatan rangkap karbon. Sebuah trigliserida gugus R, R', dan R'' dapat berupa senyawa yang sama atau berbeda tergantung dari jenis minyak, namun demikian bisa dibedakan dari panjang rantai ganda yang menyusunnya (Solomon, 1992). Struktur trigliserida, seperti pada Gambar 1.1

**Gambar 1.1** Struktur Trigliserida (Solomon, 1992)

Ada dua macam jenis trigliserida, yaitu trigliserida sederhana dan campuran. Gliserida dalam minyak dan lemak bukan merupakan gliserida sederhana (3 gugus hidroksil dalam gliserol berikatan dengan 3 asam dari jenis yang sama), tetapi merupakan gliserida campuran yaitu molekul gliserol berikatan dengan radikal asam lemak yang berbeda.



Trigliserida Sederhana



Trigliserida Campuran

Trigliserida sederhana jarang terdapat di alam. Pada umumnya lemak dan minyak tidak terdiri dari satu macam trigliserida melainkan campuran dari trigliserida baik yang berasal dari trigliserida sederhana ataupun trigliserida campuran. Karena alasan inilah, komposisi dari lemak atau minyak biasanya dinyatakan dalam persentase macam-macam asam yang diperoleh dari hidrolisis.

Asam lemak tidak lain adalah asam alkanoat atau asam karboksilat berderajat tinggi (rantai C lebih dari 6). Asam lemak merupakan asam lemah, dan dalam air terdisosiasi sebagian. Umumnya berfase cair atau padat pada suhu ruang (27 °C). Semakin panjang rantai C penyusunnya, semakin mudah membeku dan juga semakin sukar larut. Asam lemak merupakan rantai hidrokarbon, yang setiap atom karbonnya mengikat satu atau dua atom hidrogen, kecuali atom karbon terminal mengikat tiga atom hidrogen, sedangkan atom karbon terminal lainnya mengikat gugus karboksil. Asam lemak yang pada rantai hidrokarbonnya terdapat ikatan rangkap disebut asam lemak tidak jenuh, dan apabila tidak terdapat ikatan rangkap di antara atom-atom karbon penyusunnya disebut asam lemak jenuh.

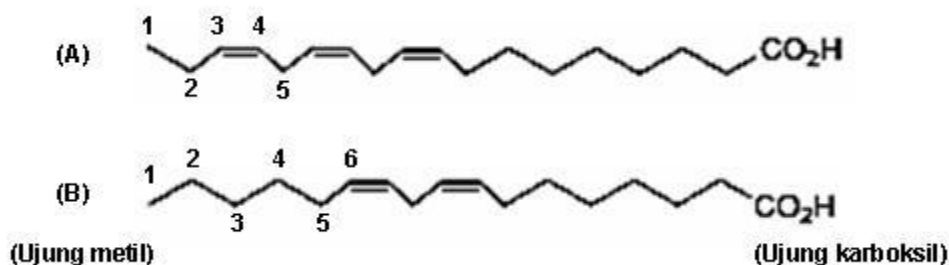
Komponen asam lemak jenuh diantaranya adalah asam laurat dengan atom karbon 12 (12:0), asam miristat dengan atom karbon 14 (14:0), asam

palmitat dengan atom karbon 16 (16:0), dan asam stearat dengan atom karbon (18:0). Sedang yang termasuk asam lemak tak jenuh tunggal adalah asam oleat (18:1) dan asam lemak tidak jenuh jamak yakni asam linoleat (18:2) dan asam linolenat (18:3) (Khomsan, 2004).

Simbol C diikuti angka menunjukkan banyaknya atom C yang menyusunnya, angka di belakang titik dua menunjukkan banyaknya ikatan ganda di antara rantai (C-nya). Contoh: C18:1, berarti asam lemak berantai C sebanyak 18 dengan satu ikatan ganda, C18:2, berarti asam lemak berantai C sebanyak 18 dengan dua ikatan ganda, C18:3, berarti asam lemak berantai C sebanyak 18 dengan tiga ikatan ganda.

Ada dua kelompok asam lemak yang sering menarik perhatian ahli kesehatan yaitu asam lemak omega-3 (ω 3) dan omega-6 (ω 6). Asam lemak yang tergolong ke dalam grup ω 3 adalah yang memiliki ikatan rangkap pertama yang terletak pada atom karbon nomor tiga dihitungkan dari ujung metil (Gambar 2.2-A). Sebagai contoh untuk kelompok ini adalah asam linolenat (*alpha-linolenic acid*, LNA, 18:3 ω 3). Angka 18 pada 18:3 ω 3 menunjukkan jumlah atom karbon, angka 3 setelah titik dua menunjukkan jumlah ikatan rangkap, dan ω 3 menunjukkan kelompok asam lemak omega-3.

Sementara itu, kelompok asam lemak yang memiliki ikatan ganda pertama yang terletak pada atom karbon nomor enam dihitungkan dari ujung metil digolongkan ke dalam grup ω 6. Pada Gambar 1.2, diperlihatkan salah satu contoh asam lemak ω 6, yaitu asam linoleat (linoleic acid, LA, 18:2 ω 6) yang memiliki 18 atom karbon, 2 ikatan ganda, dan ikatan ganda pertama adalah terletak pada atom karbon nomor 6.



Gambar 1.2 Struktur asam lemak linolenat (A) dan linoleat (B)

RBD *Palm oil* mengandung asam lemak jenuh palmitat (43,9%), dan asam lemak tidak jenuh oleat (40,6%) serta linoleat (9,6%) (Chow and HO,

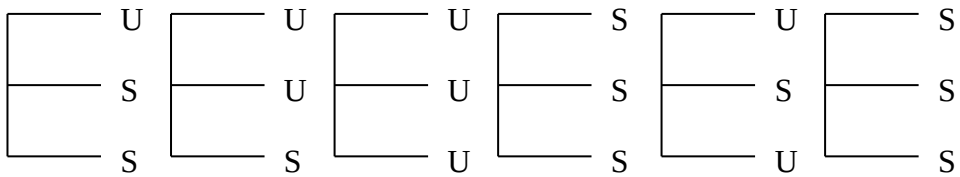
2000). Komposisi dan formula asam lemak dari RBD *Palm oil*, ditunjukkan pada Tabel 1.5.

Tabel 1.5 Komposisi dan Formula Asam Lemak dari RBD *Palm oil*

Komposisi Persentase (% berat)	Formula Asam Lemak Jenuh
0,2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ Asam laurat; C-12:0
1,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$ Asam miristat ; C-14:0 (tetradecanoic acid)
42,2 - 43,9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$ Asam palmitat ; C-16:0 (hexadecanoic acid)
4,0 – 4,2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ Asam stearat; C-18:0 (octadecanoic acid)
Komposisi Persentase (% berat)	Formula Asam Lemak Tidak Jenuh
40,6 – 43,2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ Asam oleat ; C-18:1 (cis-9-octadecenoic acid)
9,6 – 10,2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ Asam linoleat ; C-18:2 (cis,cis-9,12 octadecadienoic acid)
0,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ Asam linolenat ; C-18:3 (cis,cis,cis-9,12,15 octadecatrienoic acid)

Sumber: Rukmini, 1994; Chow dan HO, 2000

Letak asam lemak dalam ester trigliserida tidak tetap tergantung dari proses sintesa dalam tanaman (Naibaho, 1998), seperti ditunjukkan pada Gambar 1.3 berikut:



Gambar 1.3 Letak Asam Lemak Dalam Ester Trigliserida
(U = *Unsaturated* dan S = *Saturated*) (Naibaho, 1998)

1.2.1 Potensi RBD Palm Oil Indonesia

Berbagai kemajuan telah diperoleh dalam pengembangan kebun kelapa sawit dan berbagai manfaat telah dapat diwujudkan sebagai hasil upaya dari perusahaan dan petani kebun kelapa sawit, kegiatan yang dilakukan oleh masyarakat serta dukungan yang diberikan oleh pihak perbankan sebagai sumber dana dan dukungan fasilitas penelitian dan pengembangan serta sarana dan prasarana ekonomi dan sosial oleh berbagai instansi terkait.

Minyak sawit merupakan komoditi agro industri andalan Indonesia dengan jumlah ekspor mencapai 4.152.596 ton pada tahun 2002. Tidak mengherankan jika banyak masyarakat terutama di Sumatra, Sulawesi dan Kalimantan menyandarkan hidupnya pada sektor ini. Indonesia merupakan negara penghasil minyak kelapa sawit terbesar kedua setelah Malaysia. Menurut prediksi lembaga *World Oil*, Indonesia akan mampu melampaui kapasitas produksi Malaysia pada tahun 2010 dengan jumlah produksi *Crude Palm Oil* (CPO) tidak kurang dari 12 juta ton bahkan pada tahun selanjutnya Indonesia akan menjadi Negara produsen utama RBD *palm oil* dunia. Hal ini didasarkan pada perluasan lahan dan perbaikan manajemen pengolahan kebun. Berdasarkan hasil pengembangan yang dilakukan beberapa negara penghasil utama minyak sawit dan kajian rencana pengembangan kedepan, maka gambaran produksi minyak sawit menurut negara produsen dapat dilihat pada Tabel 1.6

Tabel 1.6 Perkembangan Produksi RBD *Palm Oil* Dunia (Ribu Ton)

Negara	1985	1990	1995	2000	2005	2010	2015
Malaysia	4.133	6.092	7.596	8.051	9.901	11.052	11.595
Indonesia	1.243	2.413	4.480	7.465	9.891	12.293	14.438
Nigeria	307	580	780	1.016	1.297	1.623	1.005
Lainnya	1.215	1.858	2.256	2.730	3.154	3.603	4.067
Total	6.898	10.943	15.112	19.262	24.243	28.571	32.095

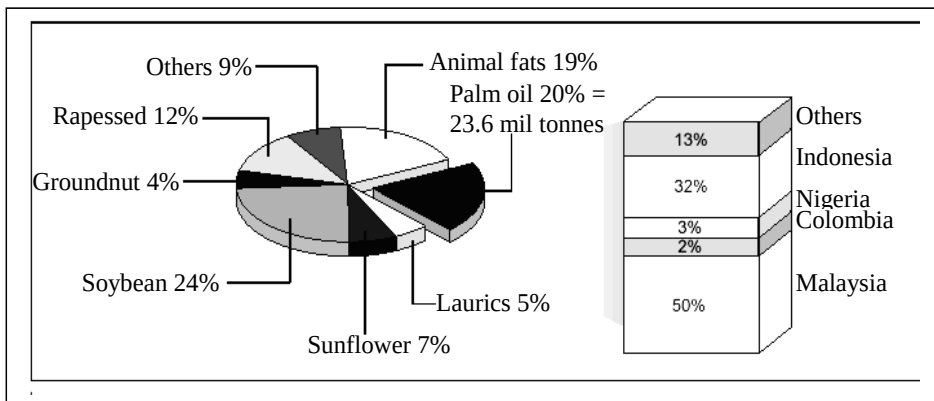
Sumber: www.kompas.com.kompas-cetak/0305/ekonomi/323863.htm

1.2.2 Arah Pengembangan Kelapa Sawit Indonesia

- Kelapa Sawit telah menjadi salah satu komoditi unggulan perkebunan, dan pengembangannya akan terus diupayakan sejalan dengan perkembangan/pertumbuhan permintaan, baik untuk pemenuhan kebutuhan dalam negeri maupun untuk ekspor.
- Sesuai dengan ketersediaan sumber daya lahan, serta upaya untuk mempercepat pembangunan Kawasan Timur Indonesia (KTI), maka pengembangan areal kelapa sawit kedepan diarahkan ke KTI. Untuk itu pemerintah perlu lebih intensif mendorong masuknya investasi ke wilayah tersebut, dengan kebijakan yang kondusif untuk pengembangan kelapa sawit.
- Mengingat bahwa eksistensi keberadaan sumber daya lahan akhir-akhir ini sangat diwarnai oleh keberadaan hak ulayat maka dalam investasi perkebunan kelapa sawit tidak dimungkinkan kepemilikan 100% oleh pihak investor. Bentuk kemitraan antara investor dengan masyarakat setempat akan lebih menjamin eksistensi usaha perkebunan kelapa sawit. Oleh karenanya bentuk investasi kemitraan perlu menjadi acuan.
- Pengembangan kelapa sawit lebih diarahkan kepada upaya mendorong tumbuh berkembangnya industri hilir yang mengolah CPO. Selain itu pemanfaatan hasil ikutan antara lain janjang kosong dan serabut kelapa sawit sebagai bahan baku kertas atau dijadikan

pupuk, limbah cair sebagai pupuk, dan daun serta pelepah sebagai sumber hijauan makanan ternak akan semakin dimungkinkan.

Dari berbagai perkembangan dan kajian yang ada, terlihat bahwa kedepan persaingan dalam usaha perkebunan kelapa sawit bukan saja terjadi antar sesama negara produsen melainkan juga persaingan dengan jenis minyak nabati lainnya, seperti minyak kedelai, minyak kanola, minyak bunga matahari dan lain-lain. Hal ini jelas terlihat dari gambaran tentang pangsa konsumsi minyak nabati yang kecenderungannya seperti pada Tabel 1.7 dan Gambar 1.4 berikut:



Gambar 1.4 Jenis minyak Nabati dan Negara Produsen Minyak Nabati di Dunia (Ming et al, 2000)

Jika ditinjau untuk masing-masing komoditas seperti pada Tabel 1.7 dan Gambar 1.4 diperoleh gambaran bahwa pertumbuhan konsumsi yang cukup tinggi terjadi terutama pada tiga jenis minyak nabati yaitu minyak kedelai, minyak kelapa sawit dan minyak kanola. Namun demikian mulai periode 2003-2007 pangsa konsumsi RBD *palm oil* mengungguli pangsa konsumsi minyak kedelai. Kondisi tersebut diperkirakan masih akan terus berlanjut hingga tahun 2020.

Tabel 1.7 Pangsa Produksi dan Konsumsi Minyak Nabati Dunia

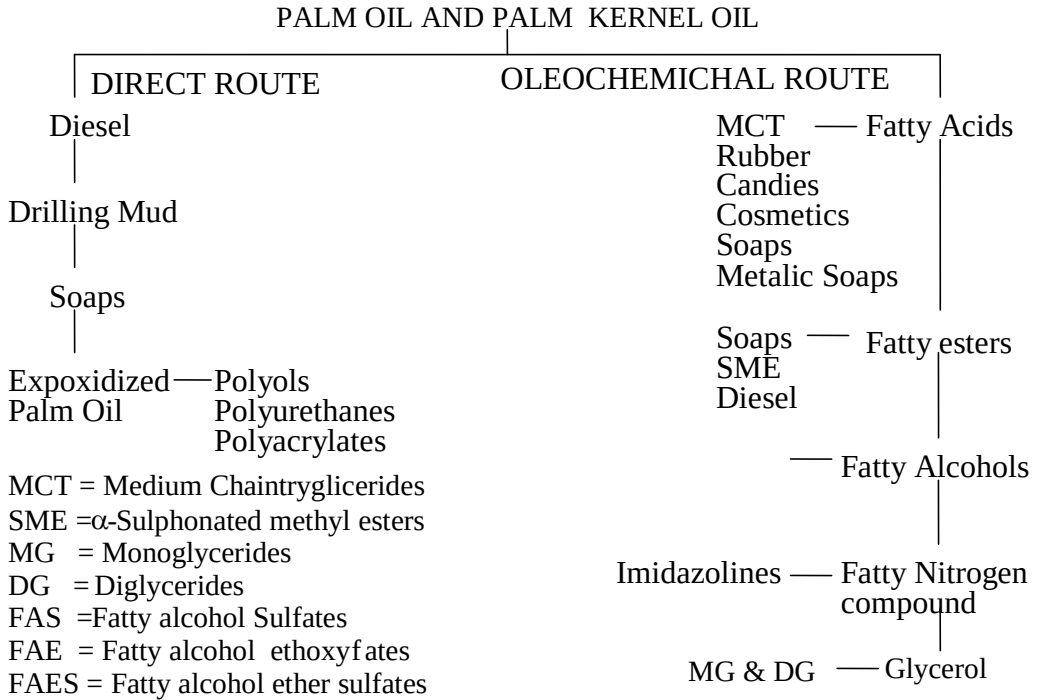
No	Uraian	1993-1997	1998-2002	2003-2	2008-2012
I.	Total Produksi (Ribu Ton)	70.778	83.680	95.624	108.51
	Pangsa (%)				
1.	M. sawit (CPO)	21,9	24,8	26,5	27,6
2.	M. kedelai	25,1	23,8	23,4	23,2
3.	M. kanola	14,3	14,3	13,1	14,3
4.	M. bunga matahari	11,8	11,7	13,1	11,1
5.	M. lainnya*	26,9	25,4	23,9	23,8
II.	Total Konsumsi (000 ton)	90.501	104.281	118.061	132.234
	Pangsa (%)				
1.	M. sawit (CPO)	17,0	19,2	21,4	22,5
2.	M. kedelai	19,7	19,3	18,9	19,0
3.	M. kanola	11,1	11,3	11,5	11,7
4.	M. bunga matahari	9,2	9,2	9,2	9,1
5.	M. lainnya*	43,0	41,0	39,0	37,7

*) Minyak kapas, minyak kacang tanah, minyak kelapa, minyak sesame, minyak jagung, minyak olive. Sumber: Diolah dari Oil World

Penelitian pemanfaatan RBD *palm oil* sebagai bahan baku pembuatan biodiesel banyak dilakukan untuk menaikkan nilai ekonomis minyak sawit namun biodiesel yang diproduksi dari minyak lemak pangan akan sangat sulit masuk pasar karena harga bahan bakunya sudah tinggi (akibat permintaan di sektor pangan). Oleh karenanya perlu dilakukan upaya-upaya untuk merubah RBD *Palm oil* menjadi produk lain yang nilai ekonominya lebih tinggi. Seiring dengan perkembangan jaman dan inovasi teknologi yang berkembang pesat, aplikasi RBD *Palm oil* selain sebagai bahan pangan dapat juga dimanfaatkan sebagai bahan

kimia (*agro based-chemicals*) dalam industri kimia seperti *surfactants*, *emulsifier*, *plasticizer* dan *polyol* yang mempunyai nilai tambah yang lebih tinggi seperti pada Gambar 1.5 (www.mpoc.org.my).

Aplikasi minyak sawit selain sebagai bahan pangan dapat dibagi dua rute,



yaitu rute langsung dan rute oleokimia, seperti pada Gambar 1.5

Gambar 1.5 Aplikasi Non-Bahan Pangan dari Minyak Kelapa Sawit (www.mpoc.org.my).

RBD *palm olein* mengandung komponen utama berupa trigliserida atau trigliserol yang merupakan triester dari gliserol dan asam-asam lemak tidak jenuh. Seperti minyak nabati lainnya, dengan kandungan asam lemak tidak jenuhnya, diperkirakan RBD *palm olein* mampu mengalami reaksi epoksidasi dan hidroksilasi membentuk polyol. Implementasi dari kenyataan tersebut RBD *palm olein* sangat potensial menjadi bahan baku pada pembuatan polyol menjadi polyuretan sehingga kebutuhan impor polyuretan dapat tereduksi.

1.3 Asam Oleat

Asam oleat atau asam Z- Δ^9 -oktadekanoat merupakan asam lemak tak jenuh yang banyak terkandung dalam minyak zaitun. Asam ini tersusun dari 18 atom C dengan satu ikatan rangkap di antara atom C ke-9 dan ke-10. Asam oleat memiliki rumus kimia: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$). Sifat fisik dan kandungan asam oleat pada beberapa minyak nabati dapat dilihat pada Tabel 1.8 dan 1.9

Tabel 1.8 Sifat Fisik Asam Oleat

Rumus molekul	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
Berat molekul	282.47
Kelarutan	Tidak larut dalam air
Titik lebur	13 - 14 °C
Titik didih	194 - 195 °C
Densitas	0.895 - 0.947 g/cm ³
Viscositas mPa·s (°C)	27.64 (25), 4.85 (90)
<i>Specific Heat</i> J/g (°C)	2.046 (50)

Sumber : Swern, 1982; Hawley, 1981; Chow and HO, 2000)

Tabel 1.9 Kandungan Asam Oleat Dalam Minyak Nabati

No.	Minyak nabati	Kandungan asam oleat
1	Olive oil	55-80%
2	Safflower oil	71-75%
3	Peanut oil	35-72%
4	Canola oil	63%
5	Palm oil	45%
6	Sunflower oil	14 – 39 %
7	Soybean oil	25%

Sumber : Swern, 1982; Hawley, 1981; Chow and HO, 2000)

Selain bermanfaat dalam kesehatan asam oleat juga dapat dimanfaatkan untuk membuat produk lain seperti ester polyol yang merupakan bahan penyusun polyuretan. Hal ini karena asam oleat merupakan asam lemak rantai panjang tak jenuh dan banyak diperoleh dari bahan-bahan alami yang dapat diperbaharui seperti minyak nabati.

1.4 Minyak Jarak (*Castor Oil*)

Tanaman jarak tumbuh subur di Indonesia dan minyaknya dimanfaatkan sebatas untuk sabun dan obat-obatan, dan sebagian besar diekspor. Dewasa ini penelitian pemanfaatan minyak jarak sebagai bahan baku minyak diesel (biodisel) dan minyak pelumas (dari jenis jarak pagar) serta bahan baku pembuatan polioli untuk poliuretan (dari jarak kepyar) banyak dilakukan untuk menaikkan nilai ekonomis minyak jarak. Pada umumnya ada dua macam tanaman jarak yang berkembang di Indonesia, yaitu jarak kepyar (*Ricinus Communis L.*) dan jarak pagar (*Jatropha curcas*) yang terdiri dari berbagai jenis atau spesies antara lain *jatropha curcas* (nontoxic), *jatropha gossypilofia*, *jatropha glandulifera*, *jatropha multifida*, *jatropha podagrica* dan lain-lain. Jarak pagar banyak terdapat di semak-semak dan digunakan sebagai pembatas pekarangan, memiliki jumlah minyak yang lebih sedikit dibanding jarak kepyar dalam satu tanaman, sehingga jarak kepyar lebih banyak dibudidayakan untuk diambil minyaknya. Istilah minyak jarak (*Castor oil*) biasa digunakan untuk menyebut minyak berasal dari jarak kepyar.

Minyak jarak mengandung trigliserida asam-asam lemak terutama asam risinoleat, sehingga sering disebut trigliserida asam risinoleat (12-hidroksi-cis-9-oktadekanoat). Umumnya kandungan trigliserida ini bisa mencapai 90%, memiliki gugus hidroksil sekunder (poliol alami) sehingga dapat langsung membentuk poliuretan dengan TDI. Elastomer poliuretan dari minyak jarak dan TDI bersifat rapuh karena struktur gliseridanya memiliki gugus hidroksil sekunder sehingga bentuk jaringan polimer tidak teratur. Untuk mengurangi jumlah gugus hidroksil sekunder, minyak jarak perlu dialkohlisis (Pryde, 1979). Alkohlisis minyak jarak menghasilkan gliserol, monogleserida dan digliserida. Fungsionalitas (jumlah gugus OH dalam satu molekul) dan kadar gugus hidroksil sekunder dalam minyak jarak teralkohlisis dapat berkurang tergantung pada keadaan proses yang digunakan (Pryde, 1979). Minyak yang lain dapat membentuk poliuretan apabila dialkohlisis. Minyak yang lain memiliki asam lemak dalam bentuk campuran bermacam-macam asam lemak

dan memiliki rantai yang lebih pendek daripada asam risinoleat sehingga sifat poliuretannya lunak dan tidak bisa membentuk elastomer yang keras (pryde, 1979).

Tanaman ini mempunyai spesies yang sangat beragam dengan berbagai variasi ukuran, warna, dan bentuk. Meskipun demikian, kandungan minyak dan komposisi kimia pada bijinya tidak banyak berbeda antar spesies. Komposisi minyak jarak dalam biji jarak berada pada rentang 45-50% berat.

Minyak jarak juga mengandung asam lemak bebas berkisar antara 5 – 15%. Sumber trigliserida yang memiliki gugus fungsi hidroksil dengan satu asam lemak konsentrasi tinggi seperti pada minyak jarak sedikit sekali dijumpai. Minyak ini berwarna kuning dan berviskositas tinggi, hampir tidak berbau dan tidak berasa. Minyak jarak dibedakan dari trigliserida yang lain dengan melihat berat jenis, viskositas, bilangan hidroksil dan kelarutannya dalam alkohol relatif tinggi. Minyak jarak larut juga dalam pelarut organik polar tetapi kurang larut dalam pelarut hidrokarbon alifatis. Kelarutannya yang kecil dalam petroleum eter adalah karakteristik yang membedakannya dengan trigliserida lainnya (Ketaren, 1986).

Tabel 1.10. Komposisi asam lemak dalam minyak jarak

Asam lemak tidak jenuh (97%) terdiri dari :	Jumlah (%)
Asam risinoleat	87
Asam oleat	7
Asam linoleat	3
Asam lemak jenuh (3%) terdiri dari :	
Asam palmitat	2
Asam stearat	1

Sumber : Swern, (1979)

Tabel 1.11 Sifat fisik dan kimia minyak jarak

Karakteristik	Nilai
Densitas (25/25°C)	0,945 – 0,965
Viskositas kinematik (cSt) (37,8°C)	293,4
Bilangan iod	81 – 91
Bilangan penyabunan	176 – 187
Bilangan asetil	144 – 150

Sumber : Swern, (1979)

1.5 Minyak jagung (*Corn Oil*)

Tanaman jagung (*Zea mays*) di Indonesia merupakan tanaman pangan yang penting setelah padi dan terdapat hampir di seluruh kepulauan Indonesia. Umumnya jagung sebagian besar masih digunakan sebagai bahan pangan penduduk serta sebagai sumber minyak

Jagung berasal dari daerah tropis, tetapi karena banyak tipe-tipe jagung dengan variasi sifat-sifat yang dipunyainya dan sifat adaptasi yang tinggi, maka jagung dapat menyebar luas dan dapat hidup baik diberbagai macam iklim. Lemak terdapat pada bagian bawah dari butiran biji jagung, beratnya sekitar 9-12 persen dari berat butiran. Lemak jagung terutama terdapat dalam lembaga, dengan kadar lemak sekitar 30 persen.

Minyak jagung berwarna merah gelap dan setelah dimurnikan akan berwarna kuning keemasan. Kekentalan minyak jagung hampir sama dengan minyak nabati lainnya yaitu 58 centipoise pada suhu 25°C. Minyak jagung larut di dalam etanol, isopropil alkohol dan fulfural (Ketaren, 1986).

Tabel 1.12 Komposisi asam lemak dalam minyak jagung

Asam lemak tidak jenuh (83%) terdiri dari :	Jumlah (%)
Asam linoleat	54
Asam oleat	29
Asam lemak jenuh (17%) terdiri dari :	
Asam palmitat	13
Asam stearat	4

Sumber : Swern, (1979)

Tabel 1.13. Sifat fisik dan kimia minyak jagung

Karakteristik	Nilai
Densitas (25/25°C)	0,915 – 0,920
Bilangan iod	103 – 128
Bilangan penyabunan	187 – 193

Sumber : Swern, (1979)

Minyak jagung dapat juga digunakan sebagai bahan non pangan, misalnya sebagai obat-obatan. Dalam jumlah kecil minyak jagung kasar atau

minyak jagung murni dapat digunakan dalam pembuatan bahan mesiu, bahan kimia, insektisida, cat, pengganti vernis, zat anti karat dan juga digunakan pada industri tekstil.

1.6 Minyak Kedelai

Kedelai sudah dikenal sejak berabad-abad yang lalu dan berasal dari Asia Timur yaitu Cina, Mancuria, Korea dan di Indonesia ditanam sejak tahun 1750. Kedelai (*Glycine max* L) adalah tanaman semusim yang biasa diusahakan pada musim kemarau, karena tidak memerlukan air dalam jumlah besar. Umumnya kedelai tumbuh didaerah dengan ketinggian 0-500 m dari permukaan laut. Berdasarkan klasifikasi botani, kedelai termasuk family *Leguminosae*, sub-famili *Papilionidae*, genus *Glycine*.

Secara fisik setiap biji kedelai berbeda dalam hal warna, ukuran dan bentuk biji dan juga terdapat perbedaan pada komposisi kimianya. Perbedaan sifat fisik dan kimia tersebut dipengaruhi oleh varietas dan kondisi dimana kedelai itu tumbuh.

Menurut **U.S.Department of Agriculture's**, komposisi rata-rata kedelai dapat dilihat pada Tabel 1.14 dibawah ini:

Tabel 1.14. Komposisi Kimia Kacang Kedelai Atas Dasar Berat Kering.

Komposisi	Terendah (%)	Tertinggi (%)	Rata-rata (%)
Abu	3,67	5,90	4,99
Lemak kasar	14,95	22,90	19,63
Serat kasar	4.34	7,60	5,53
Protein	36.62	53,19	42,78
Gula(total sukrosa)	2.70	11,97	7,97
P	0.42	0,82	0,66
K	1.29	2,17	1,67
Ca	0.16	0,47	0,275

Sumber : U.S.Department of Agriculture's.

Tabel 1.15. Komposisi rata-rata crude dan refined minyak kedelai:

Component	Crude oil	Refined oil
Triglycerides (%)	95-97	>99
Phosphatides (%)	1,5-2,5	0,003-0.045
Unsaponifiable matter (%)	1,6 0,33 0,15-0,21	0,3 0,13 0,11-
plant sterols (%)	0,014	0,18 0,01
tocopherols (%)		
hydrocarbons (squalene) (%)		
Free fatty acid (%)	0,3-0,7	<0,05
Trace metal	1,3 0,03-0,05	0,1-0,3 0,02-
iron (ppm)		0,06
copper (ppm)		

Tabel 1.16. Komposisi Kimia Minyak Kedelai

Asam lemak tidak jenuh (85 %)	terdiri dari :
Asam linoleat	15-64 %
Asam oleat	11-60 %
Asam linolenat	1-12 %
Asam arachidonat	1,5 %
Asam lemak jenuh (15 %) terdiri dari	
Asam palmitat	7 -10 %
Asam stearat	2 -5 %
Asam arachidat	0,2 -1 %
Asam laurat	0 -0,1 %
Fosfolipida	jumlahnya sangat kecil
Lecithin	(trace)
Cephalin	jumlahnya sangat kecil
Lipositol	(trace)
	jumlahnya sangat kecil
	(trace)
	jumlahnya sangat kecil
	(trace)

Sumber : Bailey, A.E.(1950)

Tabel 1.17. Sifat fisika-kimia minyak kedelai :

Sifat	Nilai
Bilangan asam	0,3 – 3,000
Bilangan penyabunan	189-195
Bilangan Iod	117-141
Bilangan Thiosianogen	77-85
Bilangan hidroksil	4-8
Bilangan Reichert Meissl	0,2-0,7
Bilangan Polenske	0,2-1,0
Bahan yang tak tersabunkan	0,5-1,6 %
Indeks bias (25 °C)	1,471 – 1,475
Bobot jenis (25/25 °C)	0,916 -0,922
Titer (°C)	22-27

Sumber : Bailey, A.E.(1950)

Tabel 1.18. Densitas minyak kedelai pada beberapa suhu:

Temperature	Density, g/ml	
	Magne and Skau ^a	Johnstone ^b
-10,0	0,9410	-
0,0	0,9347	-
10,0	0,9276	-
25,0	0,9175	0,9171
37,8	-	0,9087
40,0	0,9075	-
50,0	-	0,9004

Keterangan :

^a minyak kedelai yang mempunyai bilangan iodine 132,6 dan mengandung 0,1% asam lemak bebas .

^b minyak kedelai yang telah diolah, dimurnikan dan mempunyai bilangan iodine 130,1 ,bilangan peroksida 5,1 , bilangan asam 0,11 ,bilangan thiosianogen 80 ,kandungan phosphor sebesar 0,00095 %.

Bilangan iodin:

Asam lemak yang tidak jenuh dalam minyak dan lemak mampu menyerap sejumlah iod dan membentuk senyawa yang jenuh. Besarnya jumlah iod yang diserap menunjukkan banyaknya ikatan rangkap atau ikatan tidak jenuh. Bilangan iod dinyatakan sebagai jumlah gram iod yang diserap oleh 100 g minyak atau lemak.(Ketaren, 1986).

Bilangan asam:

Bilangan asam adalah jumlah milligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas dari satu gram minyak atau lemak. Bilangan asam digunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak atau lemak.(Ketaren, 1986).

Bilangan Hidroksil :

Bilangan hidroksil dipergunakan untuk menentukan gugusan hidroksil bebas yang sering terdapat dalam minyak atau lemak alam dan sintetis.

Bilangan hidroksil adalah jumlah asam asetat yang dipergunakan untuk mengesterkan 1 g minyak atau lemak yang ekuivalen dengan jumlah milligram KOH.(Ketaren, 1986).

$$\text{Dirumuskan : Bilangan hidroksil} = \frac{(SA - SB)}{1,000 - 0,00075 SA},$$

dimana SA= bilangan penyabunan setelah asetilasi

SB= bilangan penyabunan sebelum asetilasi

Bilangan penyabunan :

Bilangan penyabunan adalah jumlah alkali yang dibutuhkan untuk menyabunkan sejumlah minyak. Bilangan penyabunan dinyatakan dalam jumlah milligram kalium hidroksida yang dibutuhkan untuk menyabunkan 1 gram minyak atau lemak.(Ketaren, 1986).

Dirumuskan :

$$\text{Bilangan penyabunan} = \frac{(A - B) \cdot 28,05}{G}$$

dimana A = jumlah ml HCl 0,5 N untuk titrasi blanko

B = jumlah ml HCl 0,5 N untuk titrasi minyak

G = bobot contoh minyak (gram)

28,05 = setengah dari bobot molekul KOH

Minyak kedelai banyak digunakan karena mempunyai kualitas yang tinggi dengan harga yang murah. Adapun kelebihan dan kekurangan dari minyak kedelai dibandingkan dengan minyak sayur lainnya adalah:

Kelebihan:

- kandungan asam lemak tidak jenuhnya tinggi.
- minyak tetap berbentuk cair pada range perubahan suhu yang besar
- minyak kedelai dapat mengalami hidrogenasi selektif jika dicampur dengan minyak cair atau semi padat.
- ketika mengalami hidrogenasi partial minyak kedelai dapat digunakan sebagai pelarut, minyak semi padat.
- Phospatida, trace metals pada minyak kedelai dapat dipisahkan dengan mudah untuk memperoleh produk dengan kualitas tinggi.
- Tocopherols yang tidak dapat dipisahkan dengan sempurna selama proses berlangsung dapat meningkatkan kestabilan.

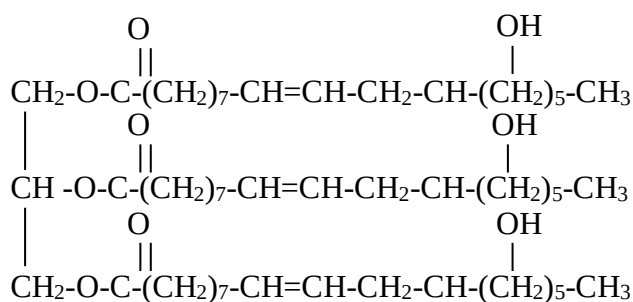
Kekurangan :

- minyak kedelai mempunyai kandungan phospatida yang tinggi ($\pm 2\%$), dimana phospatida tersebut harus dipisahkan selama proses.
- minyak kedelai mempunyai kandungan asam linolenat yang tinggi (7-8 %), dimana asam linolenat tersebut berpengaruh pada rasa dan dapat menyebabkan bau busuk.

2

POLYOL

Polyol merupakan suatu alkohol polyhidrat atau senyawa alkohol yang mempunyai gugus OH atau gugus hidroksil lebih dari satu. Polyol juga dikenal sebagai polyhidrik alkohol. Polyol yang banyak digunakan secara komersial dalam pembuatan polyuretan secara umum terbagi menjadi dua, yakni polyol alami dan polyol yang dibuat secara sintesis baik dari bahan yang dapat diperbaharui maupun dari bahan yang tidak dapat diperbaharui seperti *petroleum*. Contoh polyol dari bahan alami dimana ditemukan fungsi hidroksil secara alami, yaitu pada *ricinoleic acid* yang terdapat dalam minyak jarak yang banyak mengandung tiga gugus hidroksil dimana akan menghasilkan *cross-linked polymer* (Kircher, 1987). Struktur polyol alami (minyak jarak), ditunjukkan pada Gambar 2.1



Gambar 2.1 Struktur Polyol Alami (Minyak jarak) (Kircher, 1987).

Trigliserida sederhana jarang terdapat di alam. Pada umumnya lemak dan minyak tidak terdiri dari satu macam trigliserida melainkan campuran dari

trigliserida baik yang berasal dari trigliserida sederhana ataupun trigliserida campuran. Karena alasan inilah, komposisi dari lemak atau minyak biasanya dinyatakan dalam persentase macam-macam asam yang diperoleh dari hidrolisis.

Minyak jarak yang mengandung asam risinoleat terlebih dahulu dihidroksilasi menghasilkan gliserol dan asam lemak. Asam lemak yang terbentuk seperti asam risinoleat direaksikan dengan gliserol menghasilkan trigliserida sederhana (3 gugus hidroksil dalam gliserol berikatan dengan 3 asam risinoleat yang sama) seperti nampak pada Gambar 2.1

Agar penggunaan minyak nabati yang merupakan polyol alami sebagai bahan mentah produksi polyuretan berjalan baik, dibutuhkan gugus hidroksil yang banyak. Gugus hidroksil ini yang akan bereaksi dengan isosianat membentuk polyuretan. Gugus hidroksil secara alami terdapat dalam minyak jarak, yakni pada *ricinoleic acid* dan dapat dibuat juga pada minyak nabati lain dengan bagian tidak jenuh melalui reaksi epoksidasi diikuti pembukaan cincin yang dapat disempurnakan dengan penambahan alkohol, amino alkohol atau asam (Höfer, 2004).

Beberapa alternatif minyak nabati yang dapat digunakan untuk pembuatan polyol seperti RBD *palm olein*, minyak jarak dan minyak jagung antara lain : minyak biji rami (*linseed*), minyak bunga matahari (*sunflower*), minyak zaitun (*olive*), minyak kanola (*canola*), minyak wijen (*sesame*), minyak biji kapas (*cottonseed*), minyak biji lobak (*rapeseed*), minyak kemiri (*tung*), atau campuran dari beberapa minyak tersebut. Karena perbedaan struktur antara *petroleum* dan minyak nabati dalam hal keberadaan kandungan gugus hidroksil, maka molekul-molekul minyak nabati harus ditransfer secara kimia untuk memasukkan gugus hidroksil.

Minyak nabati tidak mengandung gugus hidroksil, tetapi rata-rata mempunyai ikatan rangkap seperti asam oleat, asam linoleat pada molekul. Bagian ikatan rangkap yang merupakan bagian tidak jenuh tersebut dapat dikonversi menjadi gugus epoksi pada tekanan atmosfer melalui reaksi epoksidasi, selanjutnya dilakukan hidroksilasi untuk membentuk gugus hidroksil. Hasil ini disebut polyol berbasis minyak nabati (Salmiah, 2002; Petrovic et al., 2003; Wibowo, 2003). Sifat-sifat polyol berbasis minyak nabati disajikan pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Sifat-sifat Polyol Minyak Nabati (Polyol Alami) untuk Pembuatan Polyuretan

Minyak Nabati	Bilangan Hidroksil (mg KOH/g sampel)	Viskositas cP pada 30 °C	Peneliti
Sun flower oil	161	4800	Petrovic et., al
Peanut oil	111	1200	Petrovic et., al
Olive oil	138	840	Petrovic et., al
Corn oil	140	1900	Petrovic et., al
Soybean oil	213	6800	Petrovic et., al
Safflower oil	180	4200	Petrovic et., al
Canola oil	144	4800	Petrovic et., al
Castor oil	125-200	4,73	Heri Budi Wibowo
Palm oil	110-250	4000-35000	Salmiah

Sumber: Salmiah, 2002; Petrovic et al, 2003 ; Wibowo, 2003

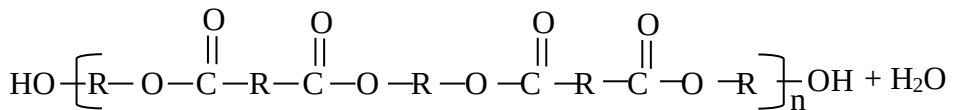
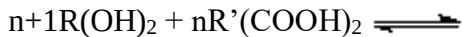
Polyol yang dibuat secara sintetis, terbagi menjadi dua grup, yakni polyester polyol dan polyeter polyol. Polyeter polyol dan polyester polyol hanya terlarut sebagian (*partially miscible*) satu dan lainnya. Secara termal, polyeter polyol lebih tidak stabil dan lebih mudah teroksidasi dari pada polyester polyol, namun polyeter polyol lebih stabil untuk reaksi saponifikasi (Kircher, 1987).

2.1 Polyester Polyol

Polyester adalah sebuah polymer (sebuah rantai dari unit yang berulang-ulang) dimana masing-masing unit dihubungkan oleh sebuah sambungan ester. Pada polimerisasi kondensasi, jika monomer-monomer bergabung bersama, ada sebuah molekul kecil yang hilang. Ini berbeda dengan polimerisasi adisi yang menghasilkan polimer seperti poli(eten) - dimana pada proses ini tidak ada yang hilang ketika monomer-monomer bergabung bersama.

Sebuah polyester dibuat dengan sebuah reaksi yang melibatkan sebuah asam dengan dua gugus -COOH , dan sebuah alkohol dengan dua gugus -OH .

Polyester polyol adalah polyol pertama yang digunakan dalam permulaan pengembangan polyuretan, dan dihasilkan dengan polykondensasi diasam dengan diol berlebihan, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Struktur Polyester Polyol (www.polyuretanos.com)

Polyester polyol dibentuk dengan reaksi di atau polykarboksil dengan di atau polyhidrik alkohol. Asam oleat yang berbasis minyak sawit dapat dibuat sebagai polyester karena mempunyai struktur rantai karbon panjang seperti pada minyak bumi, material ini dipilih karena mempunyai sifat biodegradabilitas dan merupakan bahan yang dapat diperbaharui.

Unsaturated polyester disebut juga sebagai polyester, resin ini terbentuk melalui reaksi kondensasi antara *dibasic acid* dan *dihydric alcohol* (glykol), serta melalui tahap reaksi adisi dengan mekanisme radikal bebas antara polyester resin dengan monomer. Dalam proses pembentukan *unsaturated* polyester resin selain ketiga unsur di atas (*dibasic acid*, *dihydric alcohol*, dan monomer) juga diperlukan katalis dan inhibitor yang mempengaruhi kedua tahap reaksi di atas.

Sifat-sifat dari polyester yang dihasilkan tergantung dari: jenis dan jumlah dari *dibasic acid* yang digunakan, jenis alkohol yang digunakan, jenis dan jumlah ikatan silang antar, monomer, berat molekul dari polyester dan sistem inhibitor.

Dibasic acid yang dapat digunakan dalam pembuatan polyester terdiri dari *saturated acid* atau *unsaturated acid*. Sebagai *dihydric alcohol* (alkohol yang mengandung dua gugus hidroksil) digunakan etilen glykol dan monomer yang dapat digunakan antara lain stiren, etilen dan propilen.' Sistem katalis dan inhibitor sangat diperlukan untuk membantu reaksi dan mengendalikan reaksi,

untuk itu sebagai katalis dapat digunakan *benzoil peroxide* dan sebagai inhibitor adalah *hydroquinone*.

Polyester yang dihasilkan oleh reaksi kondensasi berbentuk linier dengan sifat-sifatnya seperti resin termoplastik dan oleh reaksi adisi berbentuk jaringan dengan sifat-sifatnya seperti resin *thermosetting*. Karena sifat-sifat polyester, yang dipengaruhi oleh bahan baku, maka polyester ini memegang peranan didalam memenuhi kebutuhan seperti dalam bentuk polyester padat yang telah dicampur dengan, *filler*.

Resin termoplastik dibentuk melalui reaksi kondensasi atau esterifikasi antara *saturated acid* atau *unsaturated acid* dengan *dibasic alcohol* menggunakan katalis asam. Konstanta laju reaksi untuk berbagai panjang rantai yang dapat disimpulkan dari hasil percobaan menunjukkan bahwa : reaktivitas dari molekul yang besar tidak tergantung pada besarnya molekul untuk panjang rantai $n > 8$ dan untuk molekul yang besar, konstanta lain reaksi tidak tergantung pada satu, dua atau lebih kelompok asam per molekul.

Adanya *unsaturated acid* dalam molekul polyester mempengaruhi ikatan silang antar monomer dan ikatan ester dalam molekul polyester. Jika komposisi *unsaturated acid* dalam campuran sedikit maka ikatan silang dalam kopolymer juga sedikit jumlahnya. Karena jumlah ikatan silang yang terjadi sedikit, hal ini mengakibatkan kopolymer yang dihasilkan sangat fleksibel (harga modulus elastisitasnya rendah), sangat sensitif terhadap panas dan pelarut serta proses *curing* yang lambat.

Ikatan ester dalam polymer merupakan ikatan antara asam dengan alkohol. Ikatan ini bersifat polar, sehingga mengakibatkan gaya *Van Der Waals* yang besar antara rantai polyester yang berdekatan, yang dapat membentuk struktur jaringan. Terbentuknya struktur jaringan dari kopolymer ini akan menaikkan sifat fisik, mekanis, dan ketahanan kimia dari kopolymer tersebut.

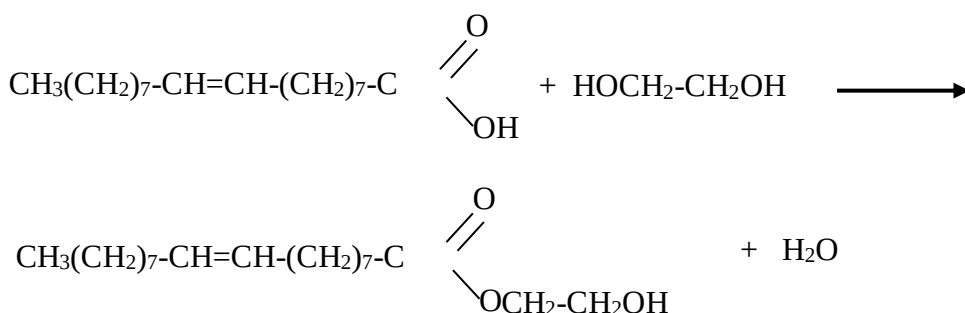
Berat molekul dari *unsaturated acid* ini kurang berpengaruh terhadap sifat fisik dari polyester, tetapi hanya berpengaruh pada fleksibilitas dari polyester itu. Pengaruh *saturated acid* akan bertambah besar dengan bertambah panjangnya rantai lurus dari *saturated acid*. Pengaruh ini terlihat dari naiknya ketangguhan (*toughness*) atau fleksibilitas dari polyester.

Alkohol sangat besar pengaruhnya terhadap sifat-sifat polyester. Pemilihan jenis alkohol sangat penting karena akan mempengaruhi sifat

polyester seperti fleksibilitas, kekristalan dan kesensitifan terhadap air dan panas. Jenis alkohol yang digunakan adalah *dihydric alcohol*. *Monohydric alcohol* digunakan untuk pertumbuhan rantai, sedangkan *polyhydric alcohol* akan mengakibatkan pertumbuhan cabang-cabang dalam rantai polyester yang sukar dikontrol. Bertambah panjangnya rantai *dihydric alcohol* (glykol) akan menyebabkan bertambahnya fleksibilitas, kekuatan dan kesensitifan terhadap air dan panas (Handayani, 2006).

Keberhasilan reaksi kondensasi dipengaruhi oleh: kondisi proses (suhu, tekanan dan konsentrasi reaktan), ratio antara asam oleat dan diglykol yang digunakan, rasio katalis/reaktan. Reaksi esterifikasi antara asam oleat dengan etilen glykol dipelajari dengan mengikuti prinsip reaksi Le Chatelier akan menghasilkan polyester. Kondisi proses dipelajari pada rentang suhu 160 °C sampai dengan 240 °C. karena pada kondisi tersebut *polyethylene terephthalate* dapat terbentuk dari dimetil terephthalat dengan *ethylene glycol* menggunakan katalis asam.

Mekanisme reaksi pada tahap reaksi kondensasi terjadi reaksi esterifikasi antara gugus alkohol dengan gugus asam membentuk rantai linier polyester dan membebaskan molekul air (Handayani, 2006).



Untuk menjaga kestabilan dari polyester tidak jenuh yang dihasilkan, maka diperlukan suatu sistem inhibitor setelah reaksi kondensasi berlangsung untuk mencegah reaksi menyerang ikatan rangkap yang ada pada suatu rantai polyester oleh ikatan rangkap yang ada pada rantai polyester yang lain selama penyimpanan. Pada dasarnya inhibitor ini berfungsi untuk menjaga agar ikatan rangkap dalam rantai polyester tidak aktif sebelum proses *curing* terjadi.

Senyawa dengan dua gugus fungsional menghasilkan polyester polyol yang linier. Bila ditambahkan senyawa yang memiliki lebih dari dua gugus

fungsional akan menghasilkan polyol yang bercabang (Kircher, 1987). Asam yang paling digunakan adalah asam *adipic* dan *phthalics*. Polyol polyester berbasis asam *adipic* digunakan dalam aplikasi dimana fleksibilitas yang diinginkan, sebagai fleksibel *foam* dan *elastomer*. Polyol berbasis asam *phthalics* atau (*phthalics* anhidrida), mempunyai rantai kaku dan digunakan pada *foam* yang kaku dan pada pelapis kinerja tinggi (Tabel 2.1). Material dasar untuk sintesis polyester polyol, ditunjukkan pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Sifat-Sifat Khusus Polyester Polyol

Aplikasi	<i>Flexible foam</i>	<i>Foam Semi Kaku</i>	<i>Foam Kaku</i>	Sol Sepatu	<i>Elastomers</i>	Pelapis	
						Lunak	Keras
BM Rata-rata	2400	1000	930	2000	2000	2750	2450
Bil. Hidroksil (mgKOH/g)	57 - 63	205 - 221	350 - 390	58-62	52 - 58	38 - 45	250 - 270
Viskositas 75°C(mPa.s)	950 - 1100	570 - 750	1300 - 1550	500 - 700	500 - 600	700 - 800	1700 - 1500°C

Sumber: www.polyuretanos.com

Tabel 2.3 Material Dasar untuk Sintesis Polyester Polyol

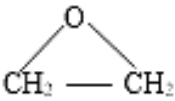
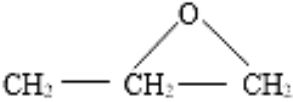
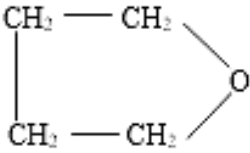
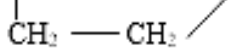
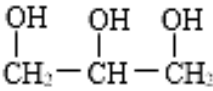
Formula	Nama
$\text{HOCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	<i>Adipic acid</i>
$\text{HOCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	<i>Sebacic acid</i>
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	<i>Phthalic acid</i>
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Ethylene glycol</i>
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Triethylene glycol</i>
$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{OH}$	<i>1,2-Propylene glycol</i>
$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	<i>Dipropylene glycol</i>
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	<i>1,3-Butylene glycol</i>
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>1,4-Butanediol</i>
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	<i>1,6-Hexanediol</i>
$\text{OH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{ \text{C} }}-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Neopentyl glycol</i>
$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Gliserin</i>
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Diethylene glycol</i>

Sumber: Kircher, 1987

2.2 Polyeter Polyol

Polyeter polyol, dihasilkan dari polymerisasi oksida siklik, seperti ditunjukkan pada Tabel 2.4

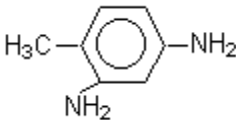
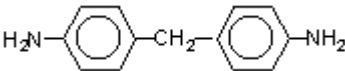
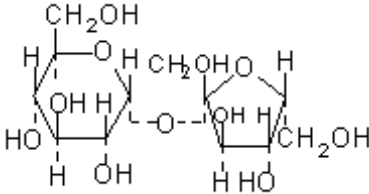
Tabel 2.4 Material Dasar untuk Sintesis Polyeter Polyol

Formula	Nama
	<i>Ethylene oxide</i>
	<i>Propylene oxida</i>
	<i>Tetrahydrofuran</i>
	<i>Starter</i>
$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	<i>Ethylenediamine</i>
$\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	<i>Diethylenediamine</i>
$\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	<i>Ethylene glycol</i>
	<i>Glycerin</i>

Sumber: Kircher, 1987.

Paling umum digunakan adalah poly (propilen oksida) glykol dan kopolymer (propilen/etilen oksid) glykol (PPG). Umumnya alkohol digunakan sebagai inisiator dalam proses polymerisasi, dimana diol seperti propilen glykol akan menghasilkan polyol yang linier (polyeter diol) dan triol seperti gliserin akan menghasilkan polyol yang bercabang (polyeter triol) (Salmiah, 2002)

Tabel 2.6 Inisiator Umum untuk Polyeter Polyol

INITIATORS	STRUKTUR	FUNGSIONALITAS
Water	HOH	2
Ethylene glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	2
1,2-Propylene glycol	HOCH ₂ CH(CH ₃)OH	2
Glicerine	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	3
Trimethylolpropane	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	3
Triethanol amine	N-(-CH ₂ -CH ₂ OH) ₃	3
Pentaerythritol	C-(-CH ₂ OH) ₄	4
Ethylene diamine	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	4
2,4-toluene diamine or (2,6-toluene diamine)		4
4',4'-diphenyl methane diamine		4
Diethylene triamine	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	5
Sorbitol	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	6
Sucrose		8

Sumber: www.polyuretanos.com

Amina primer dapat juga digunakan sebagai inisiator untuk memperoleh polyol polyeter. Berhubung karakter nukleofilik amina lebih kuat sebagai pembanding untuk senyawa terhidroksilasi, menggunakan KOH sebagai katalis mungkin tidak diperlukan. Etilen dan toluen diamin adalah inisiator untuk memperoleh fungsional polyol polyeter. Basa lebih tinggi menghasilkan polyol yang mempunyai gugus amina tersier membuatnya lebih aktif kearah isosianat.

Secara umum dalam pemrosesan polyuretan sering menggunakan campuran dari berbagai polyol dari pada satu jenis polyol. Polyuretan yang diproduksi dari campuran polyol memiliki properti yang lebih baik (Kircher, 1987). Hal ini tampak pada penelitian Maznee et al., (2001) yang menggunakan campuran polyol yang terdiri dari campuran polyeter polyol dari *petroleum* dan polyol sawit.

Sekitar 90% polyol digunakan untuk memproduksi busa polyuretan yang berasal dari polyeter yang diturunkan dari etilen atau propilen oksida (berasal dari minyak bumi). Karena semakin menipisnya minyak bumi, maka penggunaan bahan mentah yang dapat diperbaharui semakin meningkat, seperti penggunaan minyak/lemak nabati. Polyol dari RBD *palm olein* sesuai untuk pembuatan polyuretan yang kaku (*rigid*), semi kaku dan fleksibel untuk berbagai penggunaan (Maznee et al., 2001).

Tabel 2.7 Karakteristik Polyol Berbasis Minyak Bumi untuk Pembuatan Polyuretan

No	Karakteristik	Busa Lentur dan elastomer	Foam Kaku, Plastik Kaku dan Bahan Pelapis
1.	Berat molekul	6500 – 1000	150 – 1600
2.	Fungsionalitas	2 – 3	3 – 8
3.	Bilangan hidroksil (mg KOH/g sampel)	28 – 160	250 – 1000

Sumber: Sparrow, 1990

2.3 Proses dan Alur Pembuatan Polyol

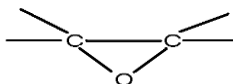
Polyol dapat dibuat melalui dua tahap, yaitu tahap epoksidasi dan tahap hidroksilasi. Pada tahap epoksidasi, melibatkan penambahan asam peroksi (*peroxyacid*) pada RBD *palm olein* untuk membentuk RBD *palm olein* terepoksidasi sedangkan pada tahap hidroksilasi melibatkan penambahan gugus OH pada RBD *palm olein* terepoksidasi untuk membentuk polyol berbasis RBD *palm olein*

2.3.1 roses Epoksidasi

Epoksida, dikenal juga sebagai oksiren, adalah eter siklis dengan cincin beranggota tiga yang mengandung 1 atom oksigen. Cincin yang sangat tegang kemudian membuat molekul lebih reaktif dibanding eter lain. Karena regangnya cincin beranggota tiga, epoksida jauh lebih reaktif dari pada eter lain karena ukuran cincinnya kecil (Fessenden, 1997) dan menghasilkan produk dengan cincin yang telah terbuka.

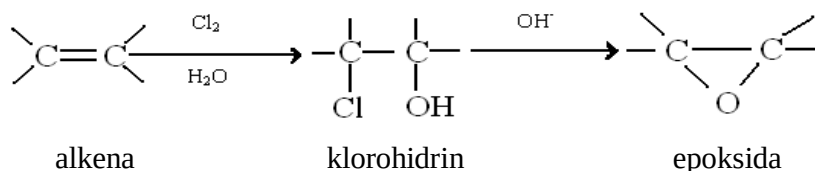
Epoksida merupakan molekul reaktif. Cincin epoksida dapat dirusak menggunakan macam-macam *reagent* untuk membentuk semacam senyawa. Pada kehadiran katalis asam, seperti asam sulfat atau *boron trifluoride* dalam eter, cincin epoksidasi yang ada dalam RBD *palm olein* terepoksidasi dapat dirusak dan direaksikan dengan polyhidrik alkohol, seperti gliserol untuk membentuk senyawa dengan lebih dari satu gugus hidroksil lebih dikenal dengan polyol (Salmiah, 2002).

Epoksidasi adalah suatu reaksi oksidasi terhadap senyawa organik, baik rantai lurus maupun rantai lingkaran yang mempunyai ikatan rangkap untuk membentuk senyawa epoksida yang mengandung cincin eter beranggota tiga. Dalam sistem IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), epoksida disebut oksirana dan dalam penomorannya oksigen selalu diberi nomor satu.

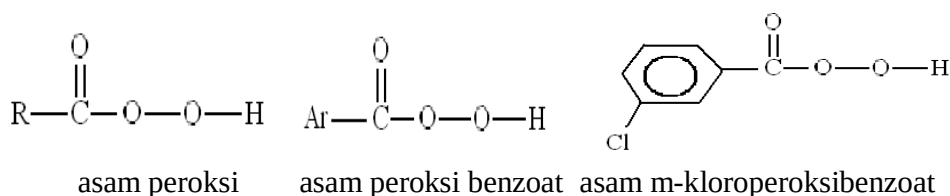


oksirana

Metode yang umum untuk reaksi epoksidasi melibatkan reaksi antara alkena dengan larutan klor, dilanjutkan dengan penambahan basa, reaksi secara umum di gambarkan sebagai berikut :



Sebagian besar sintesa epoksida di laboratorium menggunakan asam peroksi yang merupakan turunan dari asam karboksilat. Asam peroksi benzoat dan asam m-kloroperoksibenzoat biasa digunakan karena berbentuk solid/padatan yang stabil.



Reaksi antara asam peroksi dan alkena menghasilkan epoksida tertentu sesuai dengan bahannya. Epoksida biasanya mudah dibuat di laboratorium, asam peroksi dan alkena dicampur bersama-sama dalam larutan kloroform dan membiarkannya bereaksi pada suhu kamar dengan waktu yang cukup singkat. Epoksida biasanya terbentuk dengan hasil yang cukup besar dan mudah dipisahkan dalam keadaan murni (Wingrove, 1981). Pada reaksi epoksidasi ini terjadi pembukaan ikatan rangkap menjadi gugus epoksida.

Dalam proses epoksidasi diperlukan oksidator-oksidator yang cukup kuat untuk memecah ikatan rangkap RBD *palm olein* seperti asam oleat dan asam linoleat, untuk membentuk gugus oksiren. Umumnya, epoksidasi gliserida menggunakan hidrogen peroksida (H_2O_2). Sifat H_2O_2 sebagai oksidator tidak cukup kuat sehingga harus ditransformasi kedalam bentuk lain yang lebih aktif seperti asam peroksi. Asam peroksi dapat dibagi dua yakni *performed* dan *formed in situ* dibuat dari hidrogen peroksida dan asam alifatik rendah seperti asam formiat dan asam asetat (Kirk and Othmer, 1980).

Pada penerapan proses epoksidasi, asam perkarboksilat tidak umum digunakan sebagai bahan awal, sebagai gantinya asam karboksilat

ditambahkan hidrogen peroksida akan membentuk asam perkarboksilat yang merupakan reaksi *in situ* dengan ikatan rangkap olefin. Asam karboksilat yang digunakan antara lain asam formiat, asam asetat, dan homolog yang lebih tinggi (Gruber, 1991).

Epoksidasi merupakan tahapan pertama dalam pembuatan polyol dari RBD *palm olein*, dalam reaksi ini terjadi pembukaan ikatan rangkap menjadi gugus epoksida/oksiren.

Beberapa metode proses *peracid*:

a. Proses *Preformed Peracid*

Proses ini diawali dengan reaksi peroksidasi yaitu pembuatan asam peroksi dengan mereaksikan hidrogen peroksida dengan asam perkarboksilat (misal: asam formiat, asam asetat) dengan atau tanpa katalis. Kemudian dilakukan reaksi epoksidasi dimana asam peroksi yang terbentuk direaksikan dengan *unsaturated substrate* seperti asam oleat sehingga terbentuk komponen terepoksidasi. Peroksidasi asam asetat dengan hidrogen peroksida tidak efisien pada proses ini kecuali pada perbandingan molar yang besar antara asam asetat dengan hidrogen peroksida.

b. Proses *Peracid Formed In situ*

Dalam metode *in situ* ini hidrogen peroksida dan asam sulfat (sebagai katalis) ditambahkan pada campuran *unsaturated substrate* dengan asam perkarboksilat dalam reaktor berpengaduk sehingga terbentuk komponen terepoksidasi. Ketika asam formiat digunakan menggantikan posisi asam asetat maka penggunaan mineral sebagai katalis dalam pembentukan asam performiat tidak diperlukan. Reaksi epoksidasi merupakan reaksi yang eksotermis dan menghasilkan panas yang tinggi maka pendinginan yang efisien sangat diperlukan (Kirk and Othmer, 1980).

Oksidasi lemak tidak jenuh didasarkan pada serangan oksigen pada ikatan rangkap sehingga membentuk hidroperoksida tidak jenuh. Asam-asam lemak tidak jenuh jika dioksidasi, masing-masing akan membentuk oleat hidroperoksida, linoleat hidroperoksida dan linolenat hidroperoksida yang bersifat reaktif (Hui, 1996; Hill, 2000)

c. Proses *In situ* Resin

Padatan asam polystiren sulfonat resin penukar ion dapat digunakan sebagai katalis dengan sedikit pembelahan cincin dan konversi yang tinggi dari ketidakjenuhan menjadi oksirana dan selanjutnya dapat dihasilkan dengan menggunakan asam sulfat. Akhirnya katalis diambil/dipisahkan dengan cara filtrasi dan produk epoksidasi dipisahkan dari lapisan air dengan cara sentrifugasi.

Untuk mendapatkan laju reaksi yang wajar perlu menggunakan 12 – 16 % katalis resin pada minyak permulaan. Katalis dapat digunakan kembali untuk 6 sampai 8 kali percobaan, jika rata rata 2% resin / batch. Aktifitas katalis menurun dengan penggunaan yang terus menerus sehingga menghasilkan oksiran yang kecil dan kesulitan dalam memisahkan katalis resin dari campuran reaksi, kandungan resin dari minyak terepoksidasi dengan proses resin sebagaimana normalnya lebih tinggi daripada yang dihasilkan menggunakan asam sulfat sebagai katalis (Swern, 1964).

Dari penelitian Okiemen et al., (2001) menyatakan bahwa pada tahap epoksidasi, kondisi operasi yang disarankan untuk mendapatkan bilangan oksiren yang tinggi adalah pada suhu 50 °C untuk waktu operasi 8,5 jam pada tekanan atmosfer. Dengan dihasilkannya bilangan oksiren yang cukup tinggi, maka akan dihasilkan bilangan hidroksil yang tinggi pula.

2.3.2 Metode Epoksidasi Olefin

Pada dasarnya ada empat teknologi yang dikenal untuk menghasilkan eposida dari olefins: (a) epoxidation dengan asam *percarboxylic*, secara luas paling banyak digunakan di dalam industri, menggunakan katalis enzymes, (b) eposidasi dengan *peroxidorganic* dan *inorganic* termasuk alkali dan nitrile epoksidasi hidrogen peroksida seperti halnya epoksidasi transisi katalis metal (Hollriegelskreuth, 1981) (c) epoksidasi dengan halohydrins (Bartok, 2003), menggunakan asam hypohalous (HOX) dan garam sebagai agen untuk epoxidation olefins, dan (d) epoksidasi dengan oksigen molekular. Halohydrins dibuat dengan menambahkan asam hypohalous ke olefins. Ini adalah suatu sistem yang tak ramah lingkungan.

Epoksidasi dengan oksigen molekular yang dikatalisasi oleh senyawa-senyawa yang mengandung unsur-unsur dari kelompok IV-VI B menunjukkan selektifitas yang tinggi tetapi aktivitasnya rendah rendah (Plesnicar, 1978). Dengan unsur-unsur dari kelompok I, VII dan VIII B epoksidasi lebih aktif tetapi kurang sedikit selektif. Perak adalah suatu katalisator heterogen yang unik untuk epoksidasi etilen dengan oksigen molekular, tetapi reaksi sebagian besar terbatas untuk beberapa substrates seperti etilen dan butadiene. Epoksidasi dari alken yang lain mengakibatkan yield sangat rendah. Untuk kasus minyak nabati yang tertentu, menunjukkan bahwa oksidasi dengan O_2 mendorong ke arah penurunan dari minyak ke dalam komponen yang mudah menguap lebih kecil seperti keton dan aldehid seperti halnya rantai pendek asam *dicarboxylic*.

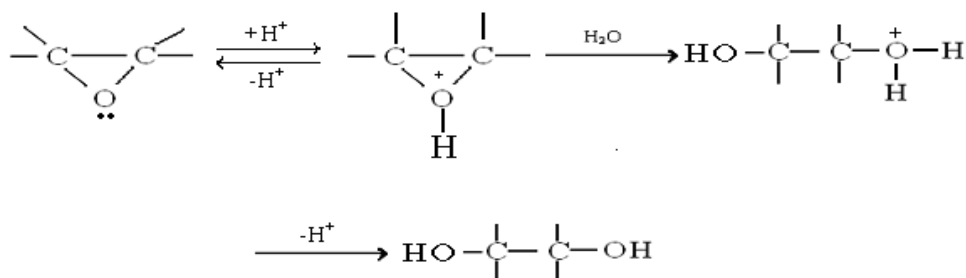
Suatu kesimpulan dari analisa ini adalah untuk epoksidasi minyak nabati yang efisien dan yang bersihdibutuhkan teknologi yang tersedia hanya (a) dan (b), yakni epoksidasi dengan asam *percarboxylic* dan epoksidasi dengan organik peroksida dan peroksid inorganik.

2.3.3 Proses Hidroksilasi RBD palm olein Terepoksidasi

Reaksi hidroksilasi adalah reaksi dimulai dengan mengganti senyawa ikatan rangkap menjadi senyawa epoksida diikuti dengan pembukaan cincin epoksida dengan hidrogen donor, alkohol dan amin.

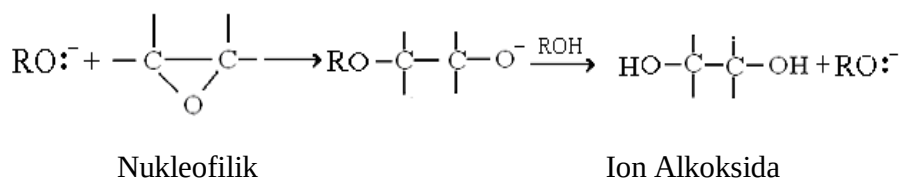
Hidroksilasi adalah reaksi penambahan/pemberian gugus hidroksil (OH) pada suatu molekul baik rantai panjang maupun alifatik. Tingginya tegangan tiga anggota cincin pada molekul epoksida menjadikan mereka lebih reaktif terhadap substitusi nukleofilik dari pada eter lain. Katalis asam memberikan pembukaan cincin epoksida dengan memberikan *leaving group* (spesies penerima elektron) yang lebih baik pada atom karbon (sebuah alkohol). Melalui serangan nukleofilik, katalis ini secara spesial penting jika nukleofilik merupakan nukleofilik lemah seperti air atau alkohol.

Pembukaan cincin oleh katalis asam :

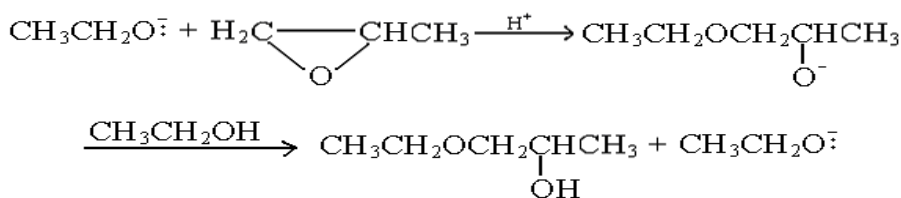


Dengan keberadaan katalis asam, *leaving group* harus merupakan basa kuat ion alkoksida, reaksi seperti ini tidak melibatkan eter yang lain, tetapi mungkin dengan epoksida, karena tegangan cincin menunjukkan bahwa nukleofil penyerang basa kuat juga, seperti ion alkoksida.

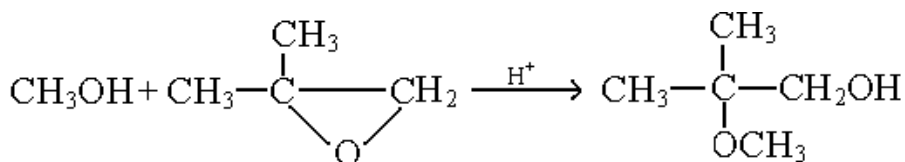
Pembukaan cincin oleh katalis basa :



Jika epoksida tidak simetri dalam pembukaan/pemecahan cincin dengan katalis basa dan diserang dengan ion alkoksida langsung melibatkan substitusi terakhir atom karbon, contoh metil oksiran bereaksi dengan ion alkoksida terutama pada atom karbonnya.



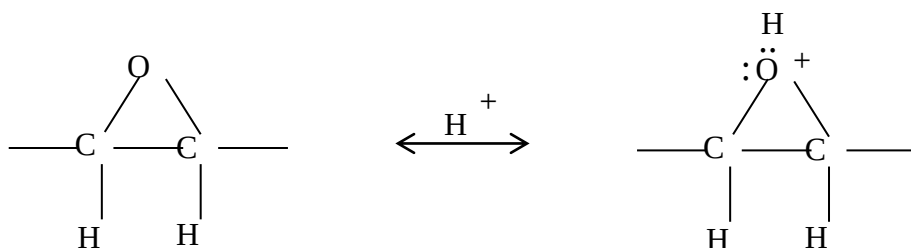
Pada pembukaan cincin dengan asam dari epoksida tak simetri nukleofil menyerang terutama pada atom karbon yang lebih tersubstitusi.



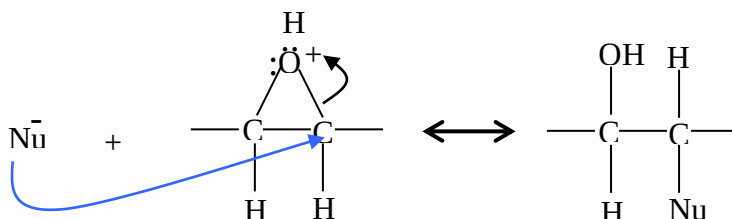
Ikatan dalam epoksida terprotonasi yang tidak simetris dengan atom karbon yang tersubstitusi lebih tinggi, selain itu diperhitungkan juga muatan positif nukleofilik yang menyerang atom karbon ini, meskipun atom karbon ini tersubstitusi lebih tinggi (Wingrove, 1981).

Pembukaan cincin berlangsung melalui perpecahan salah satu ikatan *carbon-oxygen*. Di dalam katalis asam cincin terbuka, nukleofilik menyerang cincin epoksida yang terprotonasi membentuk gugus epoksidasi yang lain seperti ditunjukkan pada Gambar 2.9 (Rios, 2003). Melalui serangan nukleofilik, katalis ini secara spesial penting jika nukleofilik merupakan nukleofilik lemah seperti air atau alkohol.

Langkah pertama aktivasi epoksida, adalah protonasi *reversible* pada oksigen epoksida



Langkah kedua adalah serangan nukleofilik pada karbon primer, selanjutnya proton lepas menghasilkan etilen glykol jika air sebagai nukleofilik atau 2-metoksietanal jika MeOH sebagai nukleofilik (Fessenden, 1997)



Gambar 2.4 Serangan Nukleofilik pada Gugus Epoksida (Fessenden, 1997; Rios, 2003).

Penelitian yang dilakukan oleh Budi dan Abidin (2002), mempelajari proses hidroksilasi RBD *palm olein* menjadi polyol dengan mengoptimasi variabel yang besar pengaruhnya terhadap bilangan hidroksilasi produk. Kondisi optimum proses hidroksilasi CPO menjadi polyol dengan reagen H_2O_2 dan $HCOOH$ yang diperoleh adalah pada temperatur $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, komposisi reaktan 40% minyak sawit netral dan waktu 2 jam. Polyol yang dihasilkan mempunyai bilangan hidroksil 148 mg KOH/g sampel.

2.4 Reaksi Pembentukan Polyol dari Asam Oleat

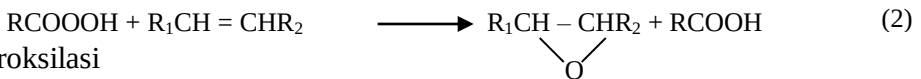
Reaksi umum pembentukan polyol dari senyawa tidak jenuh (kandungan asam lemak tidak jenuh terbanyak pada minyak kelapa sawit adalah asam oleat) dapat ditulis sebagai berikut: (Rang raja, 1995; Hui, 1996; Hill, 2000; Budi dan Abidin, 2002)

a) Pembentukan asam peroksi

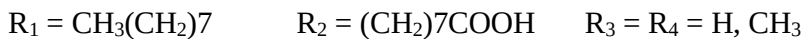
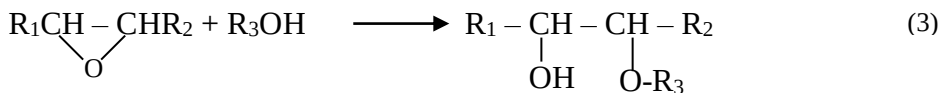


b) Epoksidasi

Asam peroksi dapat bereaksi sangat cepat dengan senyawa tidak jenuh.



c) Hidroksilasi



2.5 Faktor-Faktor Utama yang Perlu Diperhitungkan dalam Pembuatan Polyol dari Minyak nabati

a. Minyak Nabati

Beberapa alternatif minyak nabati (tapi tidak terbatas pada minyak nabati di bawah ini saja) yang dapat digunakan selain minyak kelapa sawit, yaitu: minyak kedelai, minyak *sunflower*, minyak biji rami (*linseed*), minyak jagung, minyak bunga matahari, minyak zaitun, minyak kanola (*canola*), minyak wijen (*sesame*), minyak biji kapas (*cottonseed*), minyak biji lobak (*rapeseed*), minyak tung atau campuran dari beberapa minyak tersebut (Petrovic et al., 2003). Yang perlu diperhitungkan adalah kandungan asam lemak tidak jenuh (ikatan rangkap) untuk bisa dikonversi menjadi polyol

b. Tekanan dan Suhu

Metode penemuan saat ini melibatkan pembuatan polyol dari minyak nabati dengan mengkonversi tiap ikatan rangkap molekul minyak nabati menjadi gugus hidroksil. Metode ini terjadi pada tekanan atmosferik. Okiemen et al., (2001) melakukan penelitian epoksidasi *rubberseed oil* dengan mempelajari pengaruh suhu terhadap bilangan oksiren menyatakan bahwa, kondisi operasi pada tahap epoksidasi yang disarankan untuk mendapatkan bilangan oksiren yang tinggi adalah pada suhu 50 °C untuk waktu operasi 8.5 jam pada tekanan atmosfer. Dengan dihasilkannya bilangan oksiren yang cukup tinggi, maka akan dihasilkan pula bilangan hidroksil yang tinggi pula.

c. Asam Peroksi

Asam peroksi di sini berfungsi sebagai zat oksidator (zat yang mengalami reduksi/zat yang kehilangan atom O) yang mengoksidasi asam lemak dalam minyak nabati. Ada beberapa asam peroksi yang bisa digunakan dalam reaksi epoksidasi. Contoh asam peroksida yang memungkinkan untuk digunakan meliputi : asam peroksiformiat, asam peroksiasetat, asam trifluoro peroksiasetat, asam benziloksi peroksiformiat, asam 5,5 dihidroperoksibenzoat, asam m-kloroperoksibenzoat, Kombinasi dari asam peroksi tersebut dan contoh lain yang tidak terbatas pada yang telah disebut di atas. Contoh

hidroperoksida yang dapat digunakan (tapi tidak terbatas pada hidroperoksida berikut ini saja), yaitu: hidrogen peroksida, tert-butilhidroperoksida, triphenilsilhidroperoksida, kumilhidroperoksida, dan beberapa kombinasi dari hidroperoksida tersebut (Petrovic et al., 2003)

Umumnya, epoksidasi gliserida menggunakan hidrogen peroksida (H_2O_2). Sifat H_2O_2 sebagai oksidator tidak cukup kuat sehingga harus ditransformasi kedalam bentuk lain yang lebih aktif seperti asam peroksi. Asam peroksi dapat dibagi dua yakni *preformed* dan *formed in situ* dibuat dari hidrogen peroksida dan asam karboksilat seperti asam formiat dan asam asetat. Asam peroksi asetat dibentuk secara in situ dari H_2O_2 dan (CH_3COOH dengan H_2SO_4 sebagai katalis). Asam peroksi formiat dibentuk secara in situ dari H_2O_2 dan CHOOH (Kirk and Othmer, 1980; Gruber, 1991).

Asam peroksi, seperti halnya hidrogen peroksida $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ yang strukturnya bermiripan merupakan zat pengoksidasi yang baik dalam pelarut asam asetat. Penggunaan pelarut asam dimaksudkan agar reaksi oksidasi akan lebih cepat terjadi, apalagi bila dilakukan pemanasan (Day, 1994). Asam peroksi ini biasa disebut asam perasetat yang banyak digunakan untuk skala industri. Asam lemak terhadap pereaksi oksidasi pada umumnya bersifat semakin reaktif dengan bertambahnya jumlah ikatan rangkap pada rantai molekul (Ketaren, 1986).

d. Alkohol

Nama alkohol berasal dari bahasa Arab “al kohl” yang berarti senyawa yang mudah menguap. Jenis alkohol yang banyak digunakan dalam hidroksilasi adalah golongan monoalkol (alkohol tunggal), seperti MeOH (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ dan butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Didalam dunia perdagangan yang disebut alkohol adalah etanol atau etil alkohol. Dalam kimia, alkohol (atau alkanol) adalah istilah yang umum untuk senyawa organik apa pun yang memiliki gugus hidroksil ($-\text{OH}$) yang terikat pada atom karbon.

Gugus fungsional alkohol adalah gugus hidroksil yang terikat pada karbon hibridisasi sp^3 . Ada tiga jenis utama alkohol primer, sekunder, dan tersier. Nama-nama ini merujuk pada jumlah karbon yang

terikat pada karbon C-OH. Etanol dan MeOH adalah alkohol primer. Alkohol sekunder yang paling sederhana adalah propan-2-ol, dan alkohol tersier sederhana adalah 2-metilpropan-2-ol.

Alkohol seperti halnya air, dapat membentuk ikatan hidrogen. Karena adanya hidrogen maka alkohol memiliki titik didih yang relatif lebih tinggi dibandingkan dengan senyawa lain yang memiliki berat molekul yang sama. MeOH memiliki berat molekul terendah dan berada pada fase cair pada suhu kamar. Gugus alkil relatif tidak polar dan menyebabkan sukar larut dalam air, namun demikian karena adanya gugus hidroksil dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air maka gugus ini menjadi hidrofil. Alkohol dengan berat molekul rendah bercampur dengan air dalam jumlah yang tidak terbatas. Senyawa-senyawa tersebut karena pengaruh gugus OH sifat hidrofilnya lebih kuat dibandingkan dengan sifat hidrofobnya. Alkohol dengan berat molekul tinggi semakin sulit larut dalam air (Susilo, 2008).

Cabang dari rantai hidrokarbon juga meningkatkan kelarutan dalam air karena adanya daya tarik menarik antara molekul diantara gugus karbon-hidrogen. Sebagai contoh t-butil alkohol $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ larut dalam air meskipun 1-butanol tidak larut dalam air.

Metanol adalah spesies alkohol dengan berat molekul terkecil. Metanol mendidih pada suhu $64,7^\circ\text{C}$ namun dalam proses reaksi akan menguap sebelum mencapai titik didih. Metanol bersifat racun bila dihirup melalui pernapasan akan menyebabkan kebutaan dan bila terminum bisa menyebabkan kematian.

Jenis alkohol yang dipilih pada proses hidroksilasi kebanyakan adalah MeOH. Sebaiknya selalu ada MeOH sebagai bagian dari campuran alkohol dalam reaksi hidroksilasi, karena MeOH merupakan alkohol yang murah dan paling reaktif, dimana merupakan senyawa polar dengan rantai karbon terpendek sehingga dapat bereaksi lebih cepat dengan trigliserida dan dapat melarutkan semua jenis katalis baik basa maupun asam. Namun jika MeOH digunakan sendiri akan terjadi reaksi yang tidak diinginkan, yaitu pecahnya trigliserida.

Lebih dianjurkan alkohol yang digunakan dalam reaksi hidroksilasi adalah campuran MeOH dan IPA. Campuran alkohol lain bisa digunakan sejauh konsentrasi MeOH dijaga rendah. Kenyataannya, MeOH lebih sering digunakan dengan pelarut lain seperti kloroform,

toluen, asam formiat atau asam asetat dibandingkan alkohol lain. Yang penting pada tahap hidroksilasi untuk selalu menambahkan jumlah alkohol yang ada secara berlebih untuk mencegah polymerisasi dan pembentukan produk yang mempunyai viskositas lebih tinggi (Petrovic et al., 2003).

e. Mol Rasio

Lebih baik menggunakan campuran MeOH dan IPA sebagai alkohol dalam reaksi hidroksilasi. Molar rasio MeOH dibanding gugus epoksi sekitar 1:1 sampai 10:1 dan lebih baik 4:1 sampai 10:1. Molar rasio IPA dibanding gugus epoksi dari sekitar 5:1 sampai 10:1 dan lebih dianjurkan sekitar 8:1 (Petrovic et al., 2003).

f. Air

Air adalah komponen penting juga dalam reaksi ini. Air bereaksi dengan gugus epoksi dari minyak nabati teroksidasi untuk membentuk dua gugus hidroksil pergugus epoksi di beberapa lokasi. Untuk meningkatkan gugus hidroksil pada polyol dari minyak nabati secara spesifik, kontribusi air sekitar 10% atau lebih rendah ditambahkan ketika tahap hidroksilasi. Di samping itu, air juga berfungsi sebagai pengencer (*diluent*) (Petrovic et al., 2003).

g. Katalisator

Pada beberapa reaksi, kecepatan reaksi dipengaruhi oleh suatu zat yang bukan reaktan atau produk, biasanya disebut katalisator. Katalisator dapat mempercepat atau memperlambat pembentukan produk dengan merubah kecepatan reaksinya tanpa mempengaruhi kesetimbangan. Katalis sangat berpengaruh pada jalannya suatu reaksi, dimana katalis dapat memperbesar konversi reaksi yang secara langsung berpengaruh pada hasil yang dicapai, baik dari segi kuantitas dan kualitas.

Suatu reaksi kimia dapat berlangsung karena molekul-molekul reaktan pada suatu waktu tertentu mengalami keadaan aktif yaitu apabila energi molekul tersebut dalam keadaan energi pengaktifan. Dalam keadaan demikian ikatan kimia dalam molekul dapat pecah sehingga

terbentuk produk. Keadaan ketika molekul reaktan ada dalam keadaan aktif disebut keadaan transisi sedangkan energi aktivasi diartikan sebagai jumlah energi dalam kalori yang dibutuhkan oleh satu mol zat pada temperatur tertentu untuk membawa semua molekul ke keadaan aktifnya. Dengan kata lain fungsi katalisator adalah mempercepat reaksi kimia dengan cara menurunkan energi bebas pengaktifan (Wirahadikusumah, 1989).

Katalis asam fluoborat digunakan sebagai katalis asam pada tahap hidroksilasi. Penggunaan asam fluoborat sebagai katalis dalam reaksi hidroksilasi ini bekerja lebih baik dari pada menggunakan asam anorganik yang lain misalnya asam sulfat, asam klorida. Secara spesifik dengan menggunakan asam fluoborat ini, polyol dari minyak nabati yang diproduksi secara konsisten mempunyai kandungan hidroksil yang lebih tinggi. Sejumlah katalis digunakan dalam reaksi ini, dimana sekitar 2% atau kurang dari berat jumlah minyak nabati terepoksidasi yang digunakan (Petrovic et al., 2003).

Asam fluoborat merupakan reagen yang sangat mahal, sangat reaktif, merupakan bahan yang berbahaya dan sangat eksotermis serta sangat sulit didapatkan karena proses penjualannya merupakan masalah, untuk itu pada penelitian sekarang ini sering menggunakan katalis asam sulfat atau asam klorida yang mudah didapatkan. Katalis sangat mempengaruhi kecepatan reaksi pada proses hidroksilasi, dimana semakin besar konsentrasi katalisnya, semakin cepat reaksi pembukaan cincin epoksida dengan alkohol. Kecepatan reaksi yang tinggi menyebabkan semakin kecil kemungkinan terjadinya ikatan silang (Chasar et al., 2003).

Asam umumnya ditambahkan sebagai katalis untuk mempercepat pembukaan cincin senyawa epoksida dengan alkohol, tetapi harus dipindahkan setelah reaksi atau sisa dalam polyol setelah netralisasi dengan basa dan dapat meningkatkan shrinking dimana polyol digunakan dalam komposisi polyuretan (Stoll, 1993)

h. Viskositas Polyol

Viskositas menggambarkan karakteristik aliran produk. Viskositas semua polyol minyak sawit ditemukan bervariasi dengan

temperatur, temperatur lebih tinggi viskositas lebih rendah. Pada pembuatan polyuretan viskositas merupakan kriteria penting sebagai penentu mudah mengalir dan memompa polyol kedalam mesin polyuretan untuk dicampur dengan isosianat. (Salmiah, 2002)

Larutan yang mempunyai viskositas tinggi dapat disebabkan oleh karena besarnya konsentrasi larutan dan dapat juga mempengaruhi jalannya reaksi, dimana selama reaksi polymerisasi berlangsung akan terjadi perubahan ukuran molekul yang semakin besar dan viskositas yang semakin tinggi sehingga kelincahan molekul bergerak semakin berkurang (Florry, 1969). Panjang rantai suatu molekul polymer juga terkait dengan berat molekul dan viskositas, dimana semakin panjang rantai molekul polymer maka viskositas dan berat molekulnya juga semakin meningkat (Hasan et al, 2005).

Nilai viskositas dari produk reaksi tergantung pada besar kecilnya berat molekul dan struktur kimia senyawa yang dioksidasi dan tergantung juga pada minyak nabati yang digunakan dimana minyak nabati yang banyak mengandung asam lemak tidak jenuh tinggi akan memberikan hasil reaksi dengan viskositas rendah. Jadi bisa dikatakan bahwa semakin besar berat molekulnya maka semakin besar viskositasnya (Gruber, 1991). Viskositas polyol minyak nabati dari hasil penelitian yang berkembang saat ini berkisar antara 840 – 7.000 cP pada suhu ruang (Petrovic et al., 2003).

i. Pengadukan

Pengadukan berfungsi agar semua komponen yang ada disetiap titik dalam labu leher tiga (reaktor) mempunyai kesempatan yang sama untuk berlangsungnya reaksi, memperpendek jarak difusi sehingga reaksi menjadi cepat dan untuk mendistribusikan panas atau dingin selama pengontrolan suhu. Dengan menambah kecepatan pengadukan akan mempengaruhi kecepatan reaksi, yaitu hasil akan bertambah besar. Hal ini dikarenakan akan mempertinggi jumlah tumbukan antar molekul (Swern, 1982)

3

BAHAN POLYOL

Penelitian pembuatan polyol dibagi menjadi dua tahap, yakni tahap epoksidasi dan hidroksilasi dimana merupakan tahapan berurutan. Besaran yang diukur mengacu pada hasil akhir saja yakni bilangan hidroksil setelah tahap hidroksilasi. Bilangan hidroksil dianalisa secara kuantitatif menggunakan titrasi. Gugus hidroksil diidentifikasi dengan metode IR-Spectroscopy untuk melihat secara kualitatif.

Metode penelitian untuk membuat polyol dari RBD *palm olein* adalah dengan mengganti ikatan rangkap dari RBD *palm olein* kedalam gugus hidroksil. Molekul-molekul RBD *palm olein* yang mengandung ikatan rangkap seperti asam oleat, asam linoleat secara kimia dapat ditransformasi membentuk gugus epoksi pada tekanan atmosfer melalui reaksi epoksidasi, dan hidroksilasi dengan penambahan alkohol untuk membentuk gugus hidroksil. Hasil ini disebut polyol berbasis RBD *palm olein*.

Selanjutnya disusun suatu model kinetika reaksi sederhana mengenai pembentukan polyol. Persamaan model kinetika menggunakan data-data percobaan dari penelitian pengaruh suhu dan waktu tahap epoksidasi. Untuk mempelajari dan menganalisa fenomena proses reaksi akibat pengaruh perubahan suhu, diamati perubahan bilangan hidroksil yang terbentuk setelah reaksi berlangsung.

Untuk mengidentifikasi kemungkinan polyol yang diperoleh dari RBD *palm olein* maka direaksikan dengan toluen diisosiyanat dan bahan aditif seperti etilen diamin (*INEOS oxide*), *triethylene diamine* (*Osi Specialtyties*), *stannous octoate* (*Osi Specialtyties*), *silicone glycol* (*Osi Specialtyties*), *methylene chloride* (*Solvay*) untuk mendapatkan produk polyuretan. Pembuatan polyuretan ini menggunakan metode *one-shoot* yakni polyol yang dihasilkan dan bahan

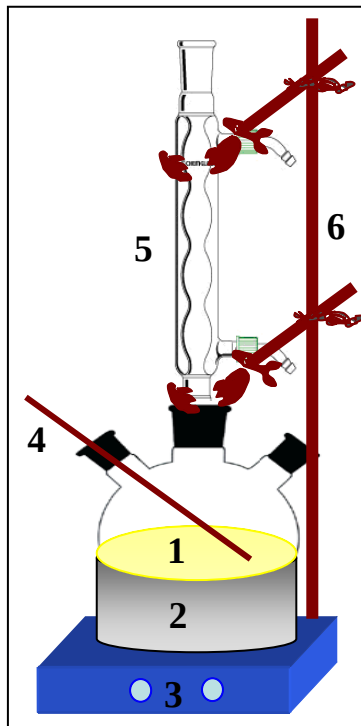
aditif dicampur bersama-sama terlebih dahulu kemudian ditambahkan toluene diisosianat (TDI) kedalam reaktor dan diaduk. Struktur dalam material polyuretan yang dihasilkan dianalisa dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui diameter dan densitas sel. Untuk mengidentifikasi keberadaan uretan didalam gugus karbonil dan ikatan hidrogen yang terjadi digunakan metode *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) *Spectroscopy*. *Bulk density* dihitung dengan metode karakterisasi sederhana yaitu dengan menimbang massa sampel dan menghitung volumenya. Analisa lain yang dilakukan adalah Seiko DSC 2000, untuk pengukuran suhu transisi *glass* (Tg). Data-data hasil analisa tersebut ditampilkan dalam bentuk gambar.

3.1 Bahan Pembuatan Polyol

Bahan dasar utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah RBD *palm olein*. Bahan baku dikarakterisasi dengan bilangan hidroksil menggunakan prosedur ASTM D 4274-88, bilangan asam menggunakan metode SNI, kadar air menggunakan metode IUPAC No.2.001, berat jenis menggunakan piknometer, viskositas menggunakan viskosimeter *Ostwald* metode ASTM D-445. Bahan lain yang digunakan adalah asam sulfat, asam asetat glasial, MeOH (MeOH), isopropanol (IPA), hidrogen peroksida, natrium sulfat, aquades dan sebagainya.

3.2 Peralatan Pembuatan Polyol

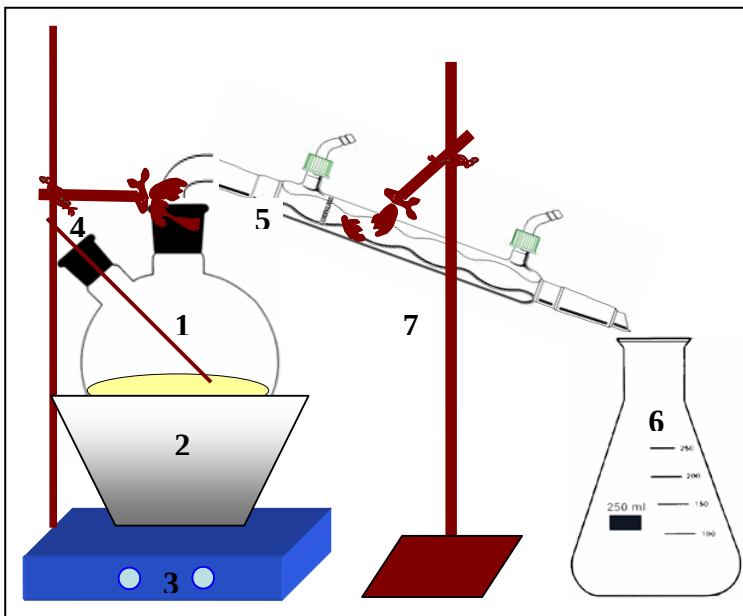
Peralatan pembuatan polyol ini disajikan pada Gambar 3.1. Peralatan ini pada prinsipnya merupakan reaktor *batch* yang terbuat dari *pyrex* berbentuk labu leher tiga dengan volume 500 mL yang dilengkapi oleh pengaduk, termometer, kondesor *reflux* dan *water bath* untuk mempertahankan suhu. Peralatan tambahan yang digunakan adalah alat-alat gelas yang umum digunakan di laboratorium seperti labu pemisah (*separating flask*), gelas piala (*beaker glass*), erlenmeyer dan *hot plate magnetic stirrer*. Peralatan analisis yang digunakan terdiri dari *IR-Spectroscopy* untuk mengidentifikasi gugus hidroksil dari polyol, viskosimeter *Ostwald* menggunakan metode ASTM D-445 untuk analisa viskositas kinematik. Peralatan tahap destilasi disajikan pada Gambar 3.2. Sedangkan peralatan pemisah antara dua lapisan disajikan pada Gambar 3.3



Keterangan:

1. Labu leher tiga
2. *Water bath*
3. *Hot plate magnetic stirrer*
4. Termometer
5. Kondesor balik
6. Statif

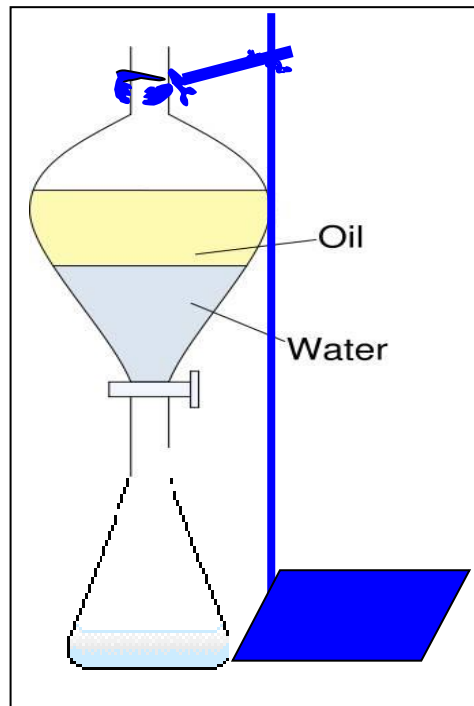
Gambar 3.1 Peralatan Pembuatan Polyol



Keterangan:

1. Labu destilasi
2. *Oil bath*
3. *Hot plate magnetic stirrer*
4. Termometer
5. Kondesor *leibiq*
6. Erlenmeyer
7. Statif

Gambar 3.2 Peralatan Destilasi



Gambar 3.3 Peralatan Pemisah Dua Fase

3.3 Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan dilakukan dengan tujuan mendapatkan informasi pemilihan bahan baku dan kondisi reaksi yang dapat digunakan untuk pembuatan polyol, sehingga polyol yang diperoleh diharapkan dapat memenuhi standar untuk pembuatan suatu jenis polyuretan.

Pada penelitian pendahuluan ini dilakukan percobaan dengan mempelajari pengaruh rasio MeOH dengan IPA menggunakan bahan baku CPO yang telah mengalami proses *degumming*. Kemudian dilakukan juga penelitian pendahuluan menggunakan bahan baku asam oleat dengan mempelajari rasio asam oleat dengan hidrogen peroksida (H_2O_2) pada proses epoksidasi. Selanjutnya dilakukan juga penelitian pembuatan polyol dari RBD *palm olein* dengan mempelajari pengaruh konsentrasi katalis asam sulfat (H_2SO_4), pengaruh oksidator rasio mol asam asetat, pengaruh rasio mol MeOH dan IPA, pengaruh jenis alkohol dan menggunakan RBD *palm olein*.

3.3.1 Pengaruh Konsentrasi Katalis Pada Tahap Epoksidasi

Mula-mula 100 g RBD *palm olein* dimasukkan kedalam labu leher tiga berkapasitas 500 ml yang dilengkapi dengan termometer, *water bath*, kondensor *reflux* dan pengaduk. Asam peroksi asetat yang terdiri dari 1 mol asam asetat *glassial* 98% (13,590 ml), 2 mol hidrogen peroksida (14,266 ml) dan asam sulfat (% berat RBD *palm olein* sesuai variabel) ditambahkan kedalam RBD *palm olein* secara perlahan-lahan. Campuran diaduk dengan magnetik *stirrer* untuk mendapatkan larutan yang homogen. Suhu epoksidasi dipertahankan pada 50 °C. Reaksi dihentikan setelah 8,5 jam. Setelah itu campuran didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang kedalam corong pisah dengan maksud memisahkan fase minyak pada lapisan atas dan sisa reaktan pada fase bawah. Minyak pada lapisan atas dan campuran alkohol (1 mol MeOH dan 8 mol IPA) dimasukkan kedalam labu leher tiga. Larutan diaduk dengan magnetik *stirrer* untuk mendapatkan larutan yang homogen sambil diaduk ditambahkan asam sulfat. Temperatur dipertahankan pada suhu 50 °C. Setelah dua jam reaksi dihentikan.

Larutan didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang pada corong pisah (*separator funnel*) dengan maksud memisahkan produk mentah dengan sisa reaktan. Produk mentah dicuci dengan air hangat untuk menghilangkan sisa alkohol sambil dikocok dan didiamkan beberapa jam, sehingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas adalah produk mentah yang berwarna kuning dan lapisan bawah adalah sisa reaktan yang jernih. Produk dipisahkan dari lapisan bawah.

Produk mentah dipanaskan secara perlahan-lahan sampai suhu 110 °C untuk mengurangi kandungan air. Dengan prosedur yang sama percobaan diulangi dengan variasi konsentrasi katalis asam sulfat (2%, 3%, 4% berat RBD *palm olein*). Produk polyol dianalisa dengan *Infra Red (IR) Spectroscopy* untuk mengidentifikasi gugus hidroksil juga analisa bilangan hidroksil dengan titrasi, kemudian dibuat grafik hubungan bilangan hidroksil dengan konsentrasi katalis asam sulfat. Dari grafik tersebut dapat dibaca konsentrasi katalis asam sulfat terbaik yang memberikan bilangan hidroksil maksimum. Diagram alir percobaan pengaruh konsentrasi katalis pada tahap epoksidasi disajikan pada Gambar 3.4

3.3.2 Pengaruh Oksidator (Rasio Mol Asam Asetat Terhadap Hidrogen Peroksida) Tahap Epoksidasi

Mula-mula 100 g RBD *palm olein* dimasukkan kedalam labu leher tiga berkapasitas 500 ml yang dilengkapi dengan termometer, *water bath*, kondensor *reflux* dan pengaduk. Asam peroksi asetat yang terdiri dari rasio mol asam peroksi: (1/2, 1, 2, 4, 6)/1 dan asam sulfat (2 % berat RBD *palm olein*) ditambahkan kedalam RBD *palm olein* secara perlahan-lahan. Campuran diaduk dengan magnetik *stirrer* untuk mendapatkan larutan homogen. Suhu epoksidasi dipertahankan pada 50 °C. Reaksi dihentikan setelah 8,5 jam. Setelah itu campuran didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang kedalam corong pisah dengan maksud memisahkan fase minyak pada lapisan atas dan sisa reaktan pada fase bawah selama 3-5 menit. Minyak pada lapisan atas dan campuran alkohol (1 mol MeOH dan 8 mol IPA) dimasukkan kedalam labu leher tiga. Larutan diaduk dengan magnetik *stirrer* agar larutan homogen sambil diaduk tambahkan asam sulfat . Temperatur dipertahankan pada suhu 50 °C. Setelah dua jam reaksi dihentikan.

Produk didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang pada corong pisah (*separator funnel*) dengan maksud memisahkan produk mentah dengan sisa reaktan. Produk mentah dicuci dengan air hangat untuk menghilangkan sisa alkohol sambil dikocok dan didiamkan beberapa jam, sehingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas adalah produk mentah yang mempunyai warna kuning dan lapisan bawah adalah sisa reaktan yang jernih.

Produk mentah dipanaskan secara perlahan-lahan sampai suhu 110 °C untuk mengurangi kandungan air. Dengan prosedur yang sama percobaan diulangi dengan variasi rasio mol asam peroksi: (1, 2, 4, 6). Masing-masing sampel produk polyol diatas dianalisa bilangan hidroksilnya, kemudian dibuat grafik hubungan bilangan hidroksil dengan rasio mol asam asetat terhadap hidrogen peroksid pada tahap epoksidasi. Dari grafik tersebut dapat dibaca rasio mol asam asetat terhadap hidrogen peroksida terbaik yang memberikan bilangan hidroksil maksimum. Diagram alir percobaan pengaruh rasio mol asam asetat dan hidrogen peroksida disajikan pada Gambar 3.4

3.3.3 Pengaruh Jumlah dan Mol Campuran Alkohol Tahap Hidroksilasi

Mula-mula 100 g RBD *palm olein* dimasukkan kedalam labu leher tiga berkapasitas 500 ml yang dilengkapi dengan termometer, *water bath*, kondensor *reflux* dan pengaduk. Campuran asam peroksi asetat yang terdiri dari asam asetat *glassial*, hidrogen peroksida dan asam sulfat (2% berat RBD *palm olein*) ditambahkan kedalam RBD *palm olein* secara perlahan-lahan. Campuran diaduk dengan magnetik *stirrer* untuk mendapatkan larutan yang homogen. Suhu dipertahankan pada 50 °C. Reaksi dihentikan setelah 4 jam. Setelah itu campuran didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang kedalam corong pisah dengan maksud memisahkan fase minyak pada lapisan atas dan sisa reaktan pada fase bawah sekitar 5 menit. Minyak pada lapisan atas dan campuran alkohol (jumlah dan mol campuran alkohol sesuai variabel) dimasukkan kedalam labu leher tiga. Campuran diaduk dengan magnetik *stirrer* agar larutan homogen, sambil diaduk ditambahkan asam sulfat. Temperatur dipertahankan pada suhu 60 °C. Setelah dua jam reaksi dihentikan.

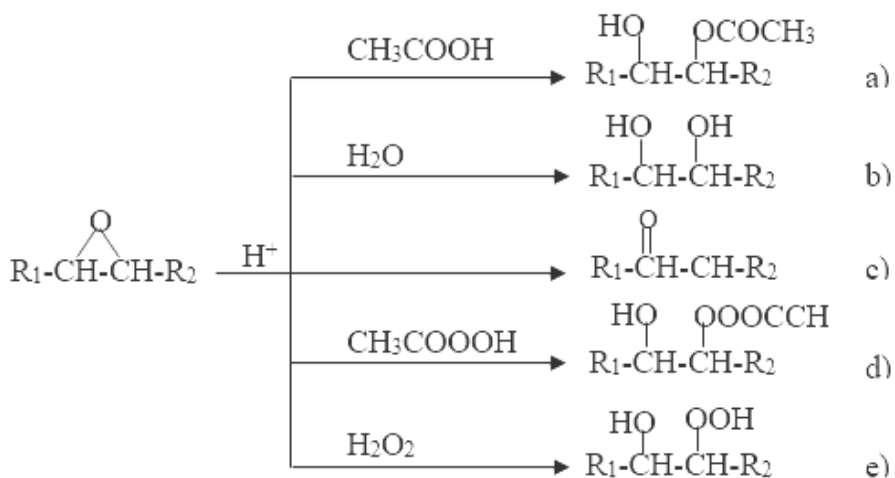
Produk didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang pada corong pisah (*separator funnel*) dengan maksud memisahkan produk mentah dengan sisa reaktan. Produk mentah dicuci dengan air hangat untuk menghilangkan sisa alkohol sambil dikocok dan didiamkan beberapa jam, sehingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas adalah produk mentah yang mempunyai warna kuning dan lapisan bawah adalah sisa reaktan yang jernih.

Produk mentah dipisahkan dari lapisan bawah. Produk mentah dipanaskan secara perlahan-lahan sampai suhu 110 °C untuk mengurangi kandungan air. Dengan prosedur yang sama, percobaan diulangi untuk variasi MeOH (6, 7, 8, 9, 10) mol, IPA (6, 7, 8, 9, 10) mol dan campuran 1 mol MeOH dengan IPA (6, 7, 8, 9, 10) mol. Masing-masing sampel produk polyol tersebut dianalisa bilangan hidroksilnya, kemudian dibuat grafik hubungan bilangan hidroksil dengan jumlah dan campuran mol. Dari grafik tersebut dapat dibaca jumlah dan campuran mol alkohol terbaik yang memberikan bilangan hidroksil maksimum. Diagram alir percobaan pengaruh jumlah dan mol campuran alkohol disajikan pada Gambar 3.4

3.3.4 Pengaruh Suhu dan Waktu Tahap Epoksidasi

Pengaruh suhu dan waktu epoksidasi dipelajari dengan mereaksikan RBD *palm olein* dan asam peroksiasetat. Mula-mula 100 g RBD *palm olein* dimasukkan kedalam labu leher tiga berkapasitas 500 ml yang dilengkapi dengan termometer, *water bath*, kondensor *reflux* dan pengaduk. Asam peroksi asetat yang terdiri dari asam asetat *glassial*, hidrogen peroksida dan asam sulfat (2% berat RBD *palm olein*) ditambahkan kedalam RBD *palm olein* secara perlahan-lahan.

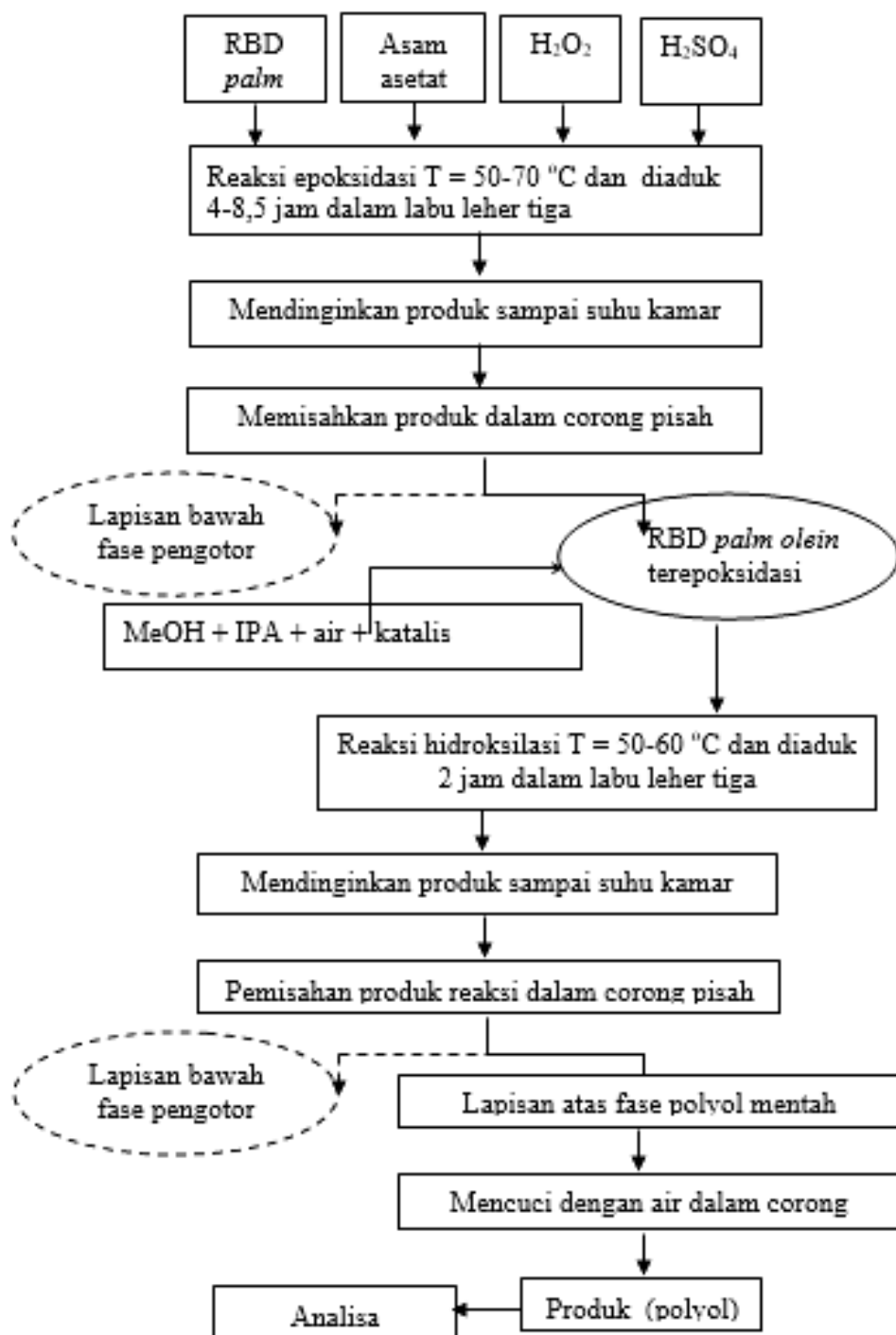
Campuran diaduk dengan magnetik *stirrer* untuk mendapatkan larutan homogen. Suhu dipertahankan pada 55 – 70 °C (sesuai variabel penelitian). Reaksi dihentikan setelah 4 - 7 jam (sesuai variabel penelitian). Setelah itu campuran didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang kedalam corong pisah dengan maksud memisahkan fase minyak pada lapisan atas dan sisa reaktan pada fase bawah sekitar 5 menit. Reaksi RBD *palm olein* dengan asam peroksiasetat menghasilkan RBD *palm olein* terepoksodasi yang sangat reaktif/tidak stabil. Jika RBD *palm olein* terepoksodasi ini kontak dengan sisa reaktan seperti air, asam asetat, hidrogen peroksida dan asam sulfat maka akan terjadi reaksi samping yang sangat kompleks, seperti ditunjukkan pada persamaan dibawah (Fiser et al, 2001; Campanala and Balatnas, 2005), berikut ini:



RBD *palm olein* terepoksodasi selanjutnya direaksikan dengan alkohol berlebih dalam labu leher tiga. Campuran diaduk dengan magnetik *stirrer* untuk mendapatkan larutan homogen. Temperatur dipertahankan pada suhu 60 °C. Setelah dua jam reaksi dihentikan.

Produk didinginkan sampai suhu kamar, lalu dituang pada corong pisah (*separator funnel*) dengan maksud memisahkan produk mentah dengan sisa rektan. Produk mentah dicuci dengan air hangat untuk menghilangkan sisa alkohol sambil dikocok dan didiamkan beberapa jam, sehingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas adalah produk mentah yang mempunyai warna kuning dan lapisan bawah adalah sisa rektan yang jernih.

Produk mentah dipisahkan dari lapisan bawah. Produk mentah dipanaskan secara perlahan-lahan untuk mengurangi kandungan air. Masing-masing sampel produk polyol dengan variasi waktu dan suhu epoksidasi tersebut dianalisa bilangan hidroksilnya, kemudian dibuat grafik hubungan bilangan hidroksil dengan waktu dan suhu epoksidasi. Dari grafik tersebut dapat dibaca waktu dan suhu terbaik yang memberikan bilangan hidroksil maksimum. Diagram alir percobaan pengaruh waktu dan suhu epoksidasi disajikan pada Gambar 3.4. Data percobaan pengaruh waktu dan suhu epoksidasi ini selanjutnya digunakan untuk melakukan pemodelan reaksi RBD *palm olein* menjadi polyol



Gambar 3.4 Diagram Alir Proses Epoksidasi dan Hidroksilasi

3.4 Hasil Penelitian Pembuatan Polyol dari CPO

Hidroksilasi merupakan reaksi penambahan/pemberian gugus hidroksil (OH) pada suatu molekul minyak sawit terepoksidasi. Hidroksilasi minyak sawit terepoksidasi direaksikan dengan campuran alkohol untuk membentuk gugus hidroksil dari pembukaan cincin oksiren. Dalam tahap ini diharapkan dari satu gugus oksiren yang ada didapatkan minimal satu gugus hidroksil. Pengaruh campuran mol alkohol terhadap bilangan hidroksil polyol dipelajari dengan minyak sawit dengan asam peroksi asetat (rasio mol $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ pada tahap epoksidasi adalah 2 : 1, suhu 50 °C selama 8,5 jam) menghasilkan RBD *palm olein* terepoksidasi, selanjutnya mereaksikan RBD *palm olein* terepoksidasi dengan campuran MeOH (3 dan 5 mol) dengan IPA (3, 6, 7, 8, 9 mol) dengan kondisi proses yang lain tetap (suhu 50 °C selama 2 jam). Bilangan hidroksil untuk campuran MeOH dengan IPA dilukiskan pada Tabel 3.1.

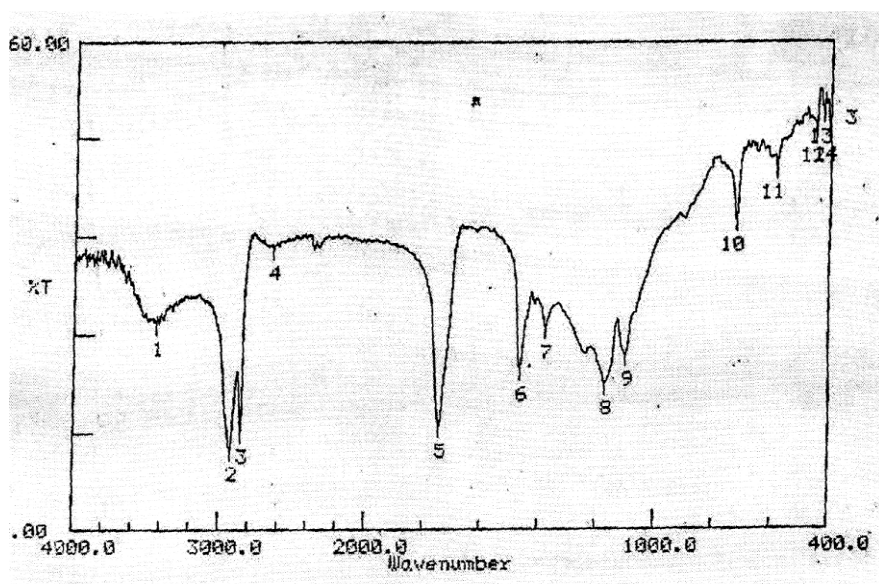
Tabel 3.1 Bilangan Hidroksil pada Campuran (3 dan 5) MeOH mol dengan IPA (3, 6, 7, 8, 9) mol (Rasio Mol $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 1$, Suhu 50 °C; 8,5 Jam)

Mol IPA	Bilangan Hidroksil (mg KOH/g sampel)	Viskositas (cP)
3 Mol MeOH		
3	82.96	27.94
6	48.7	24.55
7	50.12	25.95
8	34.7	28.61
9	70.31	32.16
5 Mol MeOH		
3	80.45	25.95
6	84.6	37.92
7	83.12	38.14
8	88.16	36.40
9	86.66	47.24

Dari Tabel 3.1 menunjukkan bahwa bilangan hidroksil yang dihasilkan sangat bervariasi, namun secara umum dapat dikatakan bahwa ketika menambah jumlah MeOH pada proses hidroksilasi, maka bilangan hidroksil

yang dihasilkan akan cenderung turun. MeOH lebih reaktif bila dibandingkan reaktan lainnya. Hal ini memungkinkan alkohol tidak bereaksi pada gugus epoksida, tetapi pada bagian reaktif yang lain, seperti pada gugus karbonil sehingga bilangan hidroksilnya juga cenderung kecil

Dari beberapa produk dari CPO, hasil yang didapatkan sebagian besar polyol setelah dibiarkan lama akan terlihat endapan putih yang mirip gel berbentuk butiran halus, kemungkinan zat tersebut adalah asam stearat yang merupakan fasa padat dari minyak. Produk polyol warna kuning dimana warnanya akan berubah menjadi bertambah putih seiring dengan timbulnya endapan pada produk.



Gambar 3.2 Spektrum FTIR Polyol dari CPO

Berdasarkan analisa FTIR seperti ditunjukkan pada Gambar. 3.5 nampak bahwa sudah terbentuk gugus hidroksil walaupun intensitasnya kecil. Produk polyol yang dihasilkan pada percobaan pendahuluan telah menunjukkan terbentuknya bilangan hidroksil pada proses epoksidasi dan proses hidroksilasi dengan bilangan hidroksil yang berkisar antara 52 sampai dengan 93,4 mg KOH/ g sampel, dengan viskositas yang berkisar antara 1,45 sampai dengan 72 cP. Hal ini menunjukkan terbentuknya polyol, yang berpotensi untuk bahan polyuretan

3.4.2 Hasil Penelitian Pembuatan Polyol Dari Asam Oleat

Hasil akhir dari proses epoksidasi ini adalah asam oleat yang terepoksidasi. Selanjutnya setelah tahap epoksidasi adalah tahap hidroksilasi, pada tahap ini asam oleat yang terepoksidasi direaksikan dengan IPA, MeOH dan air dengan menggunakan katalis asam sulfat.

Pada tahap hidroksilasi ini digunakan katalis asam, hal ini dikarenakan asam oleat yang terepoksidasi merupakan basa kuat. Reaksi seperti ini tidak terjadi pada eter yang lain, tetapi hal ini dapat terjadi pada epoksida (hal ini karena ikatan cincinnya) yang menjadikan serangan nukleofil berupa basa kuat seperti ion alkoksida. Di dalam katalis asam cincin terbuka, nukleofilik menyerang cincin epoksida yang terprotonasi membentuk gugus epoksidasi yang lain. Karbon yang sedang diserang mengalami suatu pembalikan. Ikatan C-O yang baru selalu dibentuk dari sisi kebalikan dari cincin epoksida asli.

Tabel 3.2. Bilangan Hidroksil Polyol untuk Perbandingan Mol Asam Oleat dan H_2O_2 1:1 dan 1:1,5 dengan Suhu Proses Epoksidasi 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C dan Waktu Proses Epoksidasi 1,2,3, dan 4 Jam.

Waktu (jam)	Temperatur (°C)			
	40	50	60	70
1	87,55	91,20	92.1	97.8
2	93,46	95,80	96.33	100.15
3	95,80	97,56	99.6	103.5
4	95,95	98,05	100.5	104

Berdasarkan bilangan hidroksil yang ditunjukkan pada Tabel 3.2 nampak bahwa polyol yang dihasilkan memiliki bilangan hidroksil dengan range sebesar 87.55–104 mg KOH/g sampel untuk rasio asam

oleat dengan H_2O_2 1:1 Dari Tabel 3.2 menunjukkan bahwa dengan semakin meningkatnya suhu proses epoksidasi maka polyol yang terbentuk mempunyai bilangan hidroksil yang semakin tinggi. Hal ini dikarenakan dengan semakin tingginya suhu, maka partikel-partikelnya akan bergerak lebih cepat sehingga frekwensi tumbukan akan semakin besar. Hal ini mempercepat laju dari reaksi.

Dengan lamanya waktu proses epoksidasi maka kesempatan partikel-partikel untuk bertumbukan semakin besar. Pembukaan ikatan cincin oksiren dari asam oleat yang terepoksidasi akan semakin mudah bereaksi dengan IPA, MeOH dan air sehingga gugus hidroksil yang terbentuk juga semakin banyak dan bilangan hidroksil produk yang terbentuk pun semakin tinggi.

3.4.3 Hasil Penelitian Pembuatan Polyol dari RBD *Palm Olein*

3.4.3.1 Pengaruh Oksidator (Rasio Mol Asam Asetat Terhadap Hidrogen Peroksida) Tahap Eposkidasi

Pengaruh oksidator (rasio mol asam asetat terhadap hidrogen peroksida) tahap eposkidasi terhadap bilangan hidroksil polyol dipelajari dengan mereaksikan RBD *palm olein* dengan asam peroksi asetat untuk rasio mol asam asetat terhadap hidrogen peroksida masing-masing adalah (1/2, 1, 2, 4 dan 6)/1 dengan kondisi proses yang lain tetap (pada tahap epoksidasi suhu 50 °C selama 8,5 jam, tahap hidroksilasi suhu 50 °C selama 2 jam rasio mol MeOH dan IPA = 1 : 8). Bilangan hidroksil untuk rasio mol asam asetat terhadap hidrogen peroksida masing-masing adalah (0,5; 1, 2, 4 dan 6)/1 dilukiskan pada Tabel 3.4

Dalam proses epoksidasi diperlukan oksidator-oksidator yang cukup kuat (peroksid) untuk memecah ikatan rangkap dalam minyak sawit seperti asam oleat dan asam linoleat, tetapi beberapa kendala penyediaan reaktan yang tidak dapat diimpor sehingga dalam percobaan ini digunakan asam peroksi proses *in situ*

Tabel 3.4 Bilangan Hidroksil pada Rasio Mol $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ (Suhu Epoksidasi 50 °C, 8,5 jam; Suhu Hidroksilasi 50 °C, 2 Jam; Rasio

Rasio Mol		Bilangan Hidroksil (mg KOH/g sampel)
CH_3COOH	H_2O_2	
0,5	1	91,530
1	1	137.000
2	1	161,180
4	1	162,191
6	1	162.275

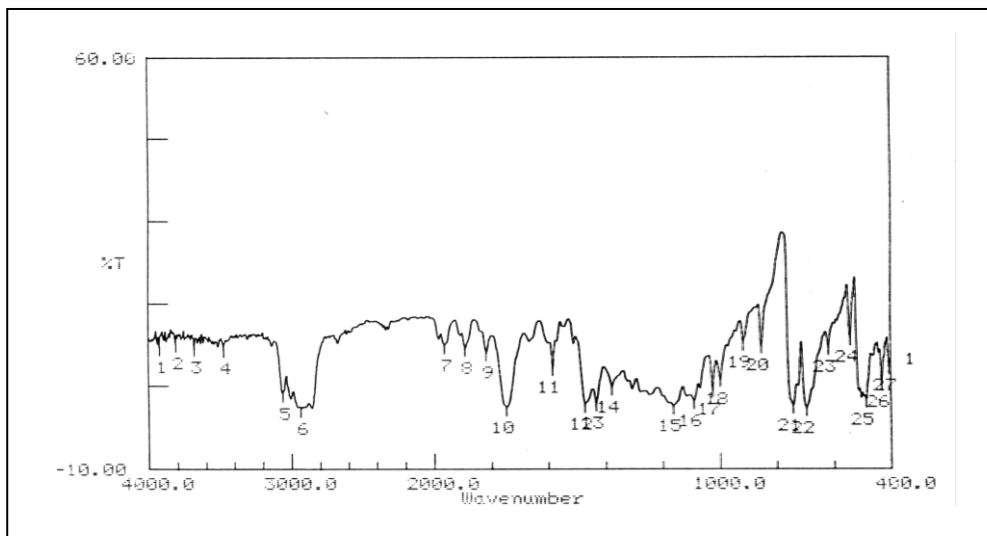
Mol MeOH dan IPA = 1 : 8)

Tabel 3.4 menunjukkan juga rasio mol oksidator terjadi kecenderungan peningkatan bilangan hidroksil mulai 0,5 sampai 2 dan optimum didapatkan pada rasio mol $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ adalah 2, hal ini dapat terjadi karena pada kondisi tersebut reaksi oksidasi sudah berjalan sempurna, yang berarti pada rasio mol 2 /1 tersebut, oksidator H_2O_2 yang digunakan sudah bereaksi seluruhnya. Kemudian pada rasio mol $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ adalah 2 sampai 6 terlihat bilangan hidroksil konstan

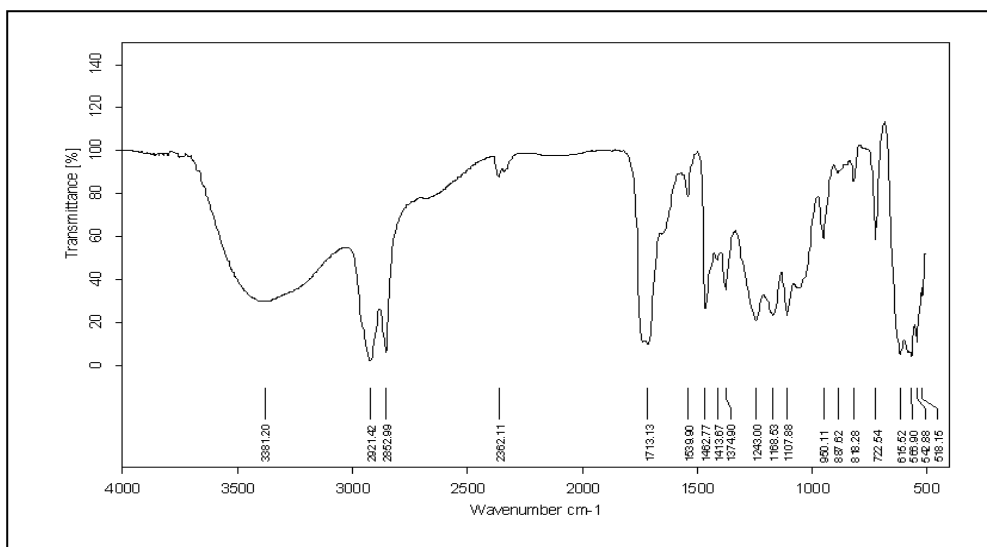
3.5. Karakterisasi Polyol

3.5.1 Analisa kualitatif dengan IR *Spectroscopy*

Polyol produk dianalisa bilangan hidroksil dengan cara titrasi dan dianalisis dengan Infra Red (IR) *Spectroscopy*. Analisa infra merah yang dilakukan pada sejumlah sampel bertujuan untuk melihat gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa melalui pengamatan pada daerah serapan (bilangan gelombang) yang dihasilkan. Hasil analisis dengan sinar infra merah berbentuk grafik dengan sistem koordinat kartesian yang mana ordinatnya merupakan % Transmittansi dan absisnya merupakan bilangan gelombang (cm^{-1}) seperti pada Gambar 3.6 sampai dengan 3.7.



Gambar 3.6 FTIR Spektrum RBD *Palm Olein*



Gambar 3.7 Spektrum FTIR Polyol RBD *Palm olein*

McMurry (1992) mengemukakan bahwa keberadaan gugus hidroksil diperlihatkan dengan transmisi pada angka gelombang 3300 – 3600 cm^{-1} , keberadaan gugus ikatan rangkap dua ($\text{C} = \text{C}$) diperlihatkan pada transmisi angka gelombang 1550 – 1670 cm^{-1} dan keberadaan gugus $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) diperlihatkan pada transmisi 1680 – 1750 cm^{-1} . Pada Gambar 3.6 untuk bahan baku RBD *palm olein* nampak bahwa spektra gugus karbon tidak jenuh (ikatan rangkap dua) dengan angka gelombang 1583,70 cm^{-1} juga nampak angka gelombang 1743,48 cm^{-1} menandakan adanya gugus ester pada sampel.

Gambar 3.7 untuk sampel polyol dengan suhu, dapat dilihat bahwa sampel tersebut mengandung gugus alkohol (hidroksil) dengan panjang gelombang 3361,21 cm^{-1} . Keberadaan gugus ikatan rangkap dua ($\text{C} = \text{C}$) diperlihatkan pada transmisi angka gelombang 1550 – 1670 cm^{-1} . Pada Gambar 3.14 juga nampak bahwa serapan gugus karbon tidak jenuh sudah hilang. Hal ini berarti telah terjadi reaksi terhadap ikatan rangkap yang ada pada bahan baku menjadi uluran karbon tunggal, sehingga dapat dipastikan bahwa seluruh epoksida (eter) yang terdapat dalam sampel terkonversi menjadi polyol melalui reaksi epoksidasi dan dilanjutkan dengan reaksi hidroksilasi. Hal ini sangat diharapkan, karena semakin banyak epoksida yang terkonversi menjadi polyhidroksi alkohol, maka semakin banyak bilangan hidroksil atau gugus OH yang dimiliki polihidroksi alkohol tersebut.

Gambar 3.7 juga dapat diamati adanya bilangan gelombang 2921,42 cm^{-1} , yang merupakan gugus C-H alifatik (gugus metil CH_3). Dan satu lagi daerah serapan yang membuktikan bahwa sampel mengandung gugus alkohol, yaitu dengan terdapatnya nilai bilangan gelombang pada range 1107,53 cm^{-1} , yang merupakan uluran C-O (untuk alkohol). Pada Gambar 3.7 nampak bahwa masih terlihat spektra gugus $\text{C} = \text{O}$ (karbonil) nya, hal ini menunjukkan bahwa reaksi oksidasi tidak terjadi pada gugus karbonil tetapi pada gugus alkenanya (ikatan rangkap tidak jenuh).

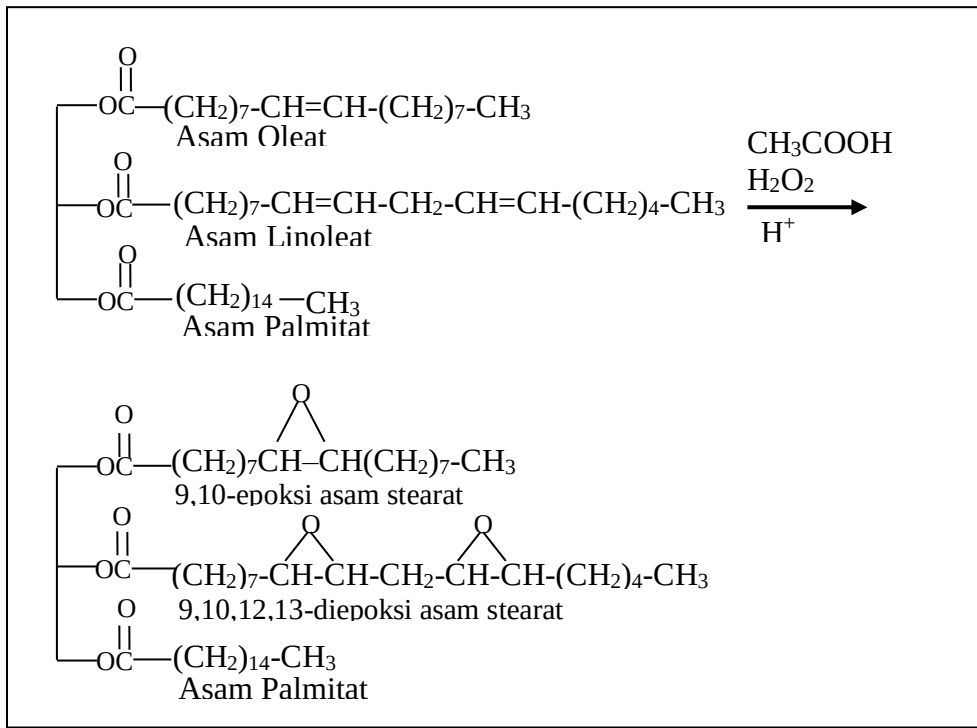
3.5.2 Analisa Bilangan Hidroksil

3.5.2.1 Pengaruh Waktu Epoksidasi dan Suhu Epoksidasi

Pengaruh suhu dan waktu epoksidasi terhadap bilangan hidroksil polyol dipelajari dengan mereaksikan RBD *palm olein* dengan asam peroksi asetat pada suhu 55, 60, 65 dan 70 °C dengan waktu 4, 5, 6 dan 7 jam dengan kondisi proses yang lain tetap.

Dalam proses epoksidasi diperlukan oksidator-oksidador yang cukup kuat untuk memecah ikatan rangkap minyak sawit seperti asam oleat dan asam linoleat, untuk membentuk gugus oksiren. Umumnya, epoksidasi gliserida menggunakan hidrogen peroksida (H_2O_2). Sifat H_2O_2 sebagai oksidator tidak cukup kuat sehingga harus ditransformasi kedalam bentuk lain yang lebih aktif seperti asam peroksi. Asam asetat bereaksi dengan hidrogen peroksida menggunakan katalis asam sulfat membentuk asam peroksi asetat. Reaksi berlangsung secara *reversible* dan eksotermis. Selanjutnya asam peroksi asetat bereaksi dengan ikatan rangkap dari RBD *palm olein* membentuk RBD *palm olein* terepoksidasi. Indikator berlangsungnya proses epoksidasi bisa dilihat dari terbentuknya dua lapisan setelah proses epoksidasi dan secara visual dapat dilihat lapisan fase atas berupa minyak sawit terepoksidasi yang berwarna kuning dan lapisan bawah berupa produk samping yang berwarna putih bening.

Reaksi antara asam peroksi asetat dengan asam lemak tidak jenuh (asam oleat, asam linoleat) kemungkinan yang terjadi pada RBD *palm olein*, ditunjukkan pada Gambar 3.8



Gambar 3.8 Struktur RBD *Palm olein* Terepoksidasi yang Mungkin Terjadi pada Reaksi Epoksidasi Palm Olen dengan Asam Peroksi Asetat.

Pengaruh waktu dan suhu epoksidasi terhadap bilangan hidroksil menunjukkan kecenderungan terjadinya peningkatan bilangan hidroksil terhadap waktu dan suhu epoksidasi. Kenaikan suhu dari 55 °C sampai ke 65 °C mempunyai kecenderungan menambah kenaikan bilangan hidroksil. Dengan adanya kenaikan suhu kemungkinan viskositas campuran turun, sehingga dengan adanya pengadukan yang tetap, menjadikan tingkat turbulensi aliran sistem campuran dalam reaktor bertambah. Disamping itu kenaikan suhu dapat menyebabkan kecepatan reaksi bertambah.

Kenaikan suhu akan meningkatkan energi kinetik untuk terjadinya tumbukan antar molekul yang bereaksi. Hal ini disebabkan dengan meningkatnya suhu, maka partikel-partikelnya akan bergerak lebih cepat sehingga frekuensi tumbukan akan semakin besar. Jika tumbukan besar maka kecepatan reaksi akan bertambah dan pembukaan ikatan rangkap yang terkandung pada RBD *palm olein* akan semakin mudah.

Temperatur berpengaruh sangat signifikan terhadap laju terbentuknya RBD *palm olein* terepoksidasi. Viskositas fluida juga menurun secara signifikan dengan naiknya temperatur, menyebabkan pengadukan bertambah sempurna dan meningkatkan bilangan Reynold. Menurut Nouredini dan Zhu, (1997) bilangan Reynold yang tinggi menurunkan energi aktivasi dan reaksi bisa berlangsung lebih cepat. Dengan kenaikan reaksi dimana tingkat keadaan energi molekul lebih tinggi dan menghasilkan tumbukan efektif antara molekul melampaui energi aktivasi sehingga lebih efektif untuk terjadinya reaksi kimia. Meningkatnya kelarutan reaktan akibat kenaikan suhu juga merupakan faktor yang menyebabkan peningkatan laju reaksi.

Ketika suhu dinaikkan, maka kalor yang diberikan akan menambah energi kinetik partikel pereaksi. Sehingga pergerakan partikel-partikel pereaksi makin cepat, makin cepat pergerakan partikel akan menyebabkan terjadinya tumbukan antar zat pereaksi makin banyak, sehingga reaksi makin cepat. Meningkatkan suhu reaksi berarti menambahkan energi. Energi diserap oleh molekul-molekul sehingga energi kinetik molekul menjadi lebih besar. Akibatnya, molekul-molekul bergerak lebih cepat dan tabrakan dengan dampak benturan yang lebih besar makin sering terjadi. Dengan demikian, benturan antar molekul yang mempunyai

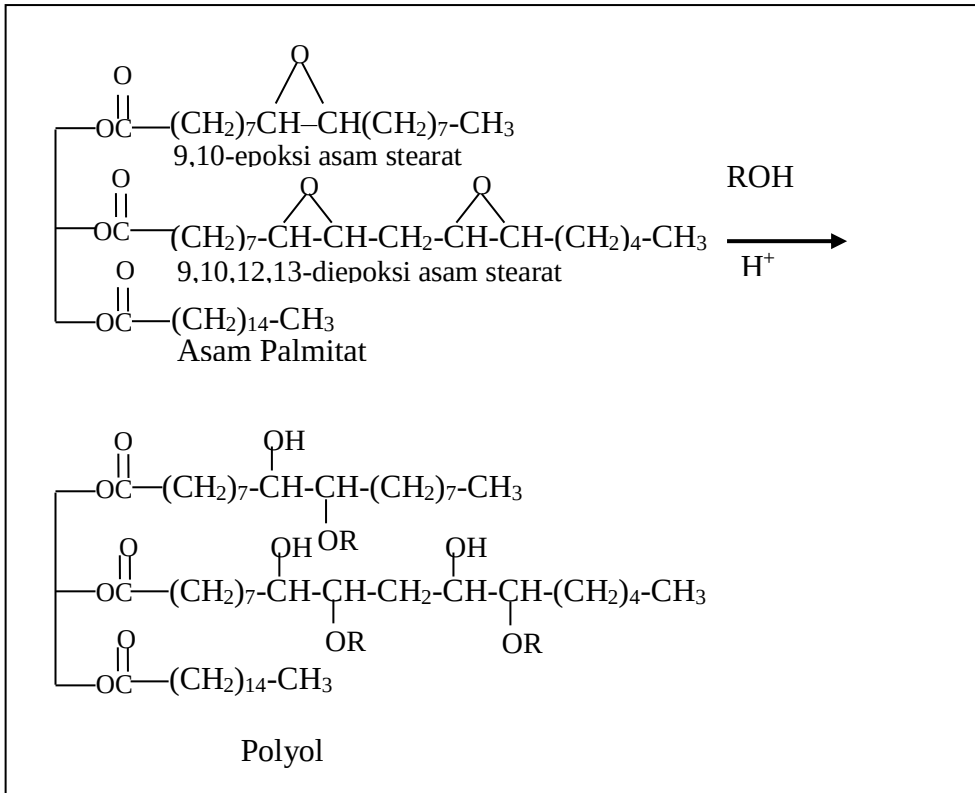
energi kinetik yang cukup tinggi itu menyebabkan reaksi kimia juga makin banyak terjadi. Hal ini berarti bahwa laju reaksi makin tinggi.

Kecepatan reaksi makin tinggi maka pembukaan ikatan rangkap yang terkandung pada RBD *palm olein* akan semakin mudah. Hal ini memungkinkan ikatan rangkap dari RBD *palm olein* untuk lebih mudah bereaksi dengan asam peroksi asetat sehingga gugus epoksida/oksiren yang terbentuk juga semakin banyak. Dengan demikian semakin banyak gugus oksiren yang terbentuk maka bilangan hidroksil produk yang terbentuk pun semakin tinggi, seperti ditampilkan pada Gambar 3.8.

Besarnya bilangan hidroksil yang diperoleh dipengaruhi oleh tahap epoksidasi yaitu dengan terbentuknya gugus oksiren. Bila bilangan oksiren tinggi maka bilangan hidroksil yang diperoleh juga semakin tinggi.

Reaksi hidroksilasi adalah reaksi dimulai dengan mengganti senyawa ikatan rangkap menjadi senyawa epoksida diikuti dengan pembukaan cincin epoksida. Pembukaan cincin berlangsung melalui perpecahan salah satu ikatan karbon-oksigen. Didalam katalis asam cincin terbuka, alkohol (MeOH, IPA) menyerang cincin epoksida yang terprotonasi. Akibat serangan nukleofilik

berupa alkohol (MeOH, IPA) pada karbon primer, selanjutnya proton lepas menghasilkan polyol. Kemungkinan hasil reaksi RBD *palm olein* terepoksidasi dengan alkohol selama proses hidroksilasi adalah polyol yang ditunjukkan oleh Gambar 3.9. Hasil dari proses ini sangat tergantung pada keberhasilan tahap epoksidasi.



Gambar 3.9 Struktur Polyol yang Mungkin Terjadi pada Reaksi Hidroksilasi Minyak RBD Olein dengan Alkohol (Hill, 2000)

Penggunaan alkohol berlebih untuk mencegah terjadinya polymerisasi dan pembentukan produk yang mempunyai viskositas dan berat molekul yang lebih tinggi.

Dari analisa bilangan hidroksil terhadap bahan baku maupun polyol yang telah diperoleh sebagai berikut:

RBD *palm olein*

: 25,82 mg KOH/g sampel

Campuran MeOH dan IPA : 47,60 mg KOH/g sampel

Gliserol : 36,05 mg KOH/g sampel

Hal ini menunjukkan bahwa berdasarkan analisa bilangan hidroksil seperti ditunjukkan pada tabel dan gambar diatas melalui tahap epoksidasi dan hidroksilasi dengan campuran MeOH, IPA, dan air telah berhasil menaikkan bilangan hidroksil dari minyak RBD *palm olein* menjadi polyol dengan bilangan hidroksil antara 25,82 hingga 209 mg KOH/g sampel. Sebagai pembandingan, jumlah dan bilangan hidroksil dari polyol yang telah diperoleh dari RBD *palm olein* Salmiah, (2002) berkisar antara 110 – 145, 125 – 185, 185 – 250. Intensitas gugus hidroksil dan bilangan hidroksil dari polyol yang diperoleh dari RBD *palm olein* jika dibandingkan dengan polyol yang dibuat oleh Salmiah, (2002) menunjukkan bahwa terdapat kemiripan dari segi intensitas gugus hidroksil dan jumlah bilangan hidroksil. Polyol hasil dibandingkan juga dengan polyol yang diperoleh dari minyak nabati yang lain oleh Petrovic et al, (2003) yang memiliki bilangan hidroksil berkisar antara 111-213 mg KOH/g sampel. Hal ini sebagai pertanda bahwa polyol yang dihasilkan sudah memenuhi syarat sebagai bahan baku pembuatan polyuretan.

Viskositas polyol hasil mendekati dari polyol yang diperoleh dari peneliti terdahulu. Salmiah, (2002) menggunakan alkohol jenis polyhidrik alkohol pada proses hidroksilasi seperti gliserin dengan katalis asam flouborat dimana gliserin memiliki viskositas yang besar. Sedangkan pada tahap epoksidasi menggunakan asam peroksi komersial. Petrovic et al, (2003) menggunakan alkohol jenis monohidrik alkohol pada proses hidroksilasi dengan katalis asam flouborat. Sedangkan pada tahap epoksidasi menggunakan asam peroksi komersial.

Penggunaan asam flouborat sebagai katalis dalam reaksi hidroksilasi ini bekerja lebih baik dari pada menggunakan asam anorganik yang lain misalnya asam sulfat, asam klorida. Secara spesifik dengan menggunakan asam flouborat, polyol dari minyak nabati yang diproduksi secara konsisten mempunyai kandungan hidroksil yang lebih tinggi (Petrovic et al., 2003).

Asam flouborat dan asam peroksi merupakan reagen yang sangat mahal, sangat reaktif, merupakan bahan yang berbahaya dan sangat eksotermis (Chasar, 2003). Asam flouborat sangat sulit didapat di dalam Negeri.

Penelitian pembuatan polyol ini menggunakan bahan kimia yang relatif aman, mudah didapat dalam Negeri dan juga harganya relatif murah sehingga

ketergantungan impor bahan dari luar Negeri bisa dikurangi. Polyol berbahan baku RBD *palm olein* ini memiliki keunggulan karena mudah terurai dan terbarukan. Sifat-sifat yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 3.4

Tabel 3.4 Sifat-Sifat Polyol Berbasis RBD *palm olein*

Sifat	Satuan	Keterangan
Densitas (30 °C)	g/cm ³	0.99
Titik cair	°C	30
Bilangan hidroksil	mg KOH/g sampel	150-209
Viskositas (40 °C)	cP	740,772
Kadar air	%	0,39 - 1

Sejauh penelusuran pustaka belum ditemukan standar polyol yang dapat digunakan sebagai bahan polyuretan. Parameter penting yang dibutuhkan dari polyol untuk pembuatan polyuretan adalah data bilangan hidroksil. Bilangan hidroksil dipergunakan untuk menentukan gugusan hidroksil bebas yang sering terdapat dalam minyak atau lemak alam dan sintesis. Gugus hidroksil pada polyol ini yang akan bereaksi dengan isosianat membentuk polyuretan. Informasi mengenai bilangan hidroksil pada polyol sangat diperlukan untuk menentukan jenis penggunaan polyol pada pembuatan produk berikutnya.

Semakin tinggi bilangan hidroksil menunjukkan jumlah gugus hidroksil yang tersedia untuk bereaksi lebih besar, sehingga reaksi semakin cepat. Selain itu, semakin banyak kadar hidroksil primer maka semakin cepat reaksinya

3.6 Perhitungan Kebutuhan Bahan Baku Polyol

3.5.2 Contoh Perhitungan Konsentrasi RBD *Palm Olein* dan Asam Peroksi Asetat untuk Rasio Mol Asam Asetat dengan Hidrogen Peroksida adalah 2:1

RBD *Palm Olein*

ρ RBD *palm olein* = 0,909 g/ml

Komposisi asam oleat (C18:1) = 0,436 BM $C_{18}H_{34}O_2$ = 282

Komposisi asam linoleat (C18:2) = 0,118 BM $C_{18}H_{32}O_2$ = 280

Massa RBD *palm olein* yang digunakan 100 g = $100/0,909 = 110$ ml

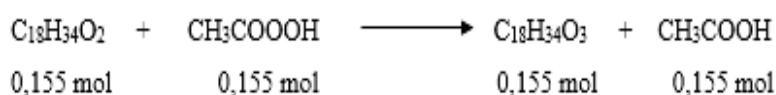
Jumlah asam lemak tidak jenuh dalam 100 g RBD *palm olein* adalah :

Berat C18:1	= 0,436 x 100	Mol C18:1	= 43,6/282
	= 43,6 g		= 0,155 mol
Berat C18:2	= 0,118 x 100	Mol C18:2	= 11,8/280
	= 11,8 g		= 0,042 mol

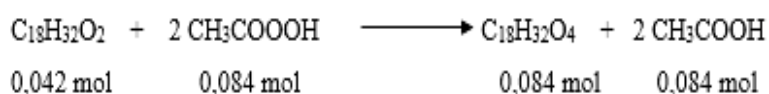
Total mol asam lemak tidak jenuh dalam 100 g minyak = 0,197 mol

Reaksi asam lemak tidak jenuh dalam 100 g minyak dengan asam perasetat.

Reaksi 1 :

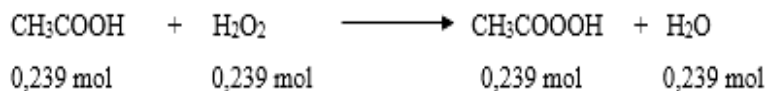


Reaksi 2 :



Total kebutuhan perasetat untuk 100 g minyak: $(0,155 + 0,084) = 0,239$ mol

Reaksi pembentukan asam perasetat dari asam asetat dan hidrogen peroksida



❖ **Tahap Epoksidasi**

Untuk 2 mol CH_3COOH adalah: $2 \times 0,239 = 0,478 \text{ mol}$

Untuk 1 mol H_2O_2 adalah: $1 \times 0,239 = 0,239 \text{ mol}$

Total mol CH_3COOH adalah $(0,478 + 0,239) \text{ mol} = 0,717 \text{ mol}$

Asam Asetat (CH_3COOH)

BM $\text{CH}_3\text{COOH} = 60 \text{ g/mol}$

$\rho \text{ CH}_3\text{COOH } 96\% = 1,057 \text{ g/ml}$

Untuk 2 mol CH_3COOH adalah: $2 \times 0,239 = 0,478 \text{ mol}$

Massa = mol $\times$ BM = $0,478 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} = 28,699 \text{ g}$

Menggunakan CH_3COOH glasial dengan konsentrasi 96%, maka kebutuhan asam asetat adalah :

Volume = $28,699 / 1,057$

= $27,139 \text{ ml}$

Hidrogen Peroksida (H_2O_2)

BM $\text{H}_2\text{O}_2 = 34 \text{ g/mol}$

$\rho \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ 40\%} = 1,14 \text{ g/ml}$

Untuk 1 mol H_2O_2 kebutuhannya adalah :

Massa = mol $\times$ BM = $0,239 \times 34 = 8,131 \text{ g}$

Kebutuhan H_2O_2 dengan konsentrasi 40% berikut :

volume = $8,131 / 1,14 = 7,133 \text{ ml}$

Total volume ($\text{RBD palm olein} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$) = $(110 + 27,139 + 7,133) = 144,041 \text{ ml} = 0,144 \text{ lt.}$

Konsentrasi RBD-olein = $0,197 \text{ mol} / 0,144 \text{ lt} = 1,307 \text{ mol/lt}$

Konsentrasi asam peroksi asetat = $0,717 \text{ mol} / 0,144 \text{ lt} = 4,981 \text{ mol/lt}$

Rasio konsentrasi CH_3COOOH terhadap RBD-olein adalah $4,981 / 1,307 = 3,643 = 4$

3.6.2 Perhitungan Variasi Rasio Mol Asam Peroksi (Rasio Asam Asetat dengan Hidrogen Peroksida) dengan RBD Palm Olein

Minyak Kelapa Sawit

$$\rho \text{ RBD palm olein} = 0,909 \text{ g/ml}$$

$$\text{Komposisi asam oleat (C18:1)} = 0,436 \quad \text{BM C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 = 282$$

$$\text{Komposisi asam linoleat (C18:2)} = 0,118 \quad \text{BM C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2 = 280$$

$$\text{Massa RBD palm olein yang digunakan } 100 \text{ g} = 100/0,909 = 110 \text{ ml}$$

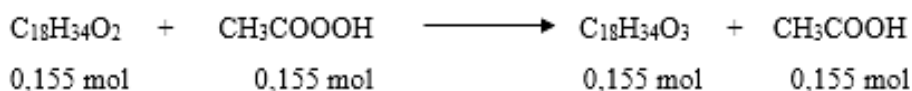
Jumlah asam lemak tidak jenuh dalam 100 g RBD palm olein adalah :

Berat C18:1	= 0,436 x 100	Mol C18:1	= 43,6/282
	= 43,6 g		= 0,155 mol
Berat C18:2	= 0,118 x 100	Mol C18:2	= 11,8/280
	= 11,8 g		= 0,042 mol

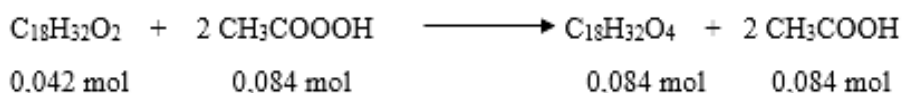
$$\text{Total mol asam lemak tidak jenuh dalam 100 g minyak} = 0,197 \text{ mol}$$

Reaksi asam lemak tidak jenuh dalam 100 g minyak dengan asam perasetat.

Reaksi 1 :

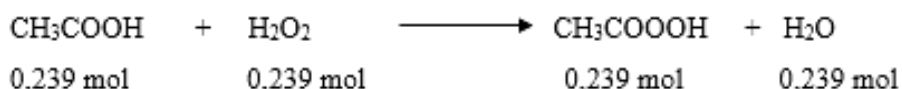


Reaksi 2 :



$$\text{Total kebutuhan perasetat untuk 100 g minyak: } (0,155 + 0,084) = 0,239 \text{ mol}$$

Reaksi pembentukan asam perasetat dari asam asetat dan hidrogen peroksida



❖ **Tahap Epoksidasi****Asam Asetat (CH_3COOH)**

$$\text{BM CH}_3\text{COOH} = 60 \text{ g/mol}$$

$$\rho \text{ CH}_3\text{COOH } 96\% = 1,057 \text{ g/ml}$$

$$\text{Untuk } 2 \text{ mol CH}_3\text{COOH} \text{ adalah: } 0,5 \times 0,239 = 0,12 \text{ mol}$$

$$\text{Massa} = \text{mol} \times \text{BM} = 0,12 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} = 7,175 \text{ g}$$

Menggunakan CH_3COOH glasial dengan konsentrasi 96%, maka kebutuhan asam asetat adalah :

$$\text{volume} = 7,175/1,057$$

$$= 6,785 \text{ ml}$$

Hidrogen Peroksida (H_2O_2)

$$\text{BM H}_2\text{O}_2 = 34 \text{ g/mol}$$

$$\rho \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ 40\%} = 1,14 \text{ g/ml}$$

Untuk 1 mol H_2O_2 kebutuhannya adalah :

$$\text{Massa} = \text{mol} \times \text{BM} = 0,239 \times 34 = 8,131 \text{ g}$$

Kebutuhan H_2O_2 dengan konsentrasi 40% berikut :

$$\text{volume} = 8,131/1,14 = 7,133 \text{ ml}$$

$$\text{Total volume (RBD palm olein} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2) = (110 + 6,785 + 7,133) = 123,687 \text{ ml}$$

Kebutuhan RBD *palm olein*, asam asetat dan hidrogen peroksida, disajikan pada Tabel 3.5

Tabel 3.5 Kebutuhan RBD *palm olein*, Asam Asetat dan Hidrogen Peroksida

Rasio mol (CH ₃ CO OH/H ₂ O ₂)	RBD <i>palm olein</i> (ml)	CH ₃ COOH (ml)	H ₂ O ₂ (ml)	Total volume (ml)
0,5	110	6,785	7,133	123,687
1	110	13,570	7,133	130,472
2	110	27,139	7,133	144,041
4	110	54,278	7,133	171,180
6	110	81,417	7,133	198,319

❖ **Tahap Hidroksilasi :**

Pada tahap ini digunakan perbandingan mol CH₃OH dengan C₃H₇OH (5:8)

MeOH (CH₃OH)

BM CH₃OH = 32 g/mol

ρ CH₃OH 98% = 0,69 g/ml

Untuk 5 mol MeOH dihitung sebagai berikut:

Mol CH₃OH = 5 x (0,197)

= 0,98 mol

Massa CH₃OH = 0,98 x 32

= 31,51 g

volume CH₃OH = 31,51/0,69

= 45,39 ml

Isopropil Alkohol (C₃H₇OH)

BM C₃H₇OH = 60 g/mol

ρ C₃H₇OH = 0,693 g/ml

Untuk C₃H₇OH 8 mol adalah :

$$\begin{aligned}
 \text{mol C}_3\text{H}_7\text{OH} &= 8 \times 0,197 \\
 &= 1,58 \text{ mol} \\
 \text{massa C}_3\text{H}_7\text{OH} &= 1,58 \times 60 \\
 &= 94,53 \text{ g} \\
 \text{volume C}_3\text{H}_7\text{OH} &= 94,53/0,693 \\
 &= 136,33 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

3.6.3 Perhitungan Variabel Konsentrasi Asam Sulfat (H_2SO_4)

$$\text{BM H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,84 \text{ g/ml}$$

untuk variabel katalis H_2SO_4 dengan konsentrasi 1% dari berat minyak :

$$\text{berat RBD palm olein} = 100 \text{ g}$$

$$\text{massa RBD palm olein} = 100 \times 0,01 = 1 \text{ g}$$

$$\text{jadi volume asam sulfat} = 1/1.84 = 0,556 \text{ ml}$$

Data volume asam sulfat untuk konsentrasi 2%, 3%, dan 4% disajikan pada Tabel 3.6 berikut:

Tabel 3.6 Kebutuhan Asam Sulfat

Berat RBD Palm Olein (g)	Konsentrasi H_2SO_4 (%)	Volume H_2SO_4 (ml)
100	1	0,55
100	2	1,10
100	3	1,65
100	4	2,20

3.6.4. Perhitungan Variabel Jumlah dan Campuran Mol Alkohol

Alkohol yang digunakan adalah MeOH dan IPA dengan variasi masing-masing mol adalah (6; 7; 8; 9; 10)

Metanol (CH_3OH)

$$\text{BM CH}_3\text{OH} = 32 \text{ g/mol}$$

$$\rho \text{ CH}_3\text{OH } 98\% = 0,69 \text{ g/ml}$$

Untuk 6 mol MeOH dihitung sebagai berikut :

$$\text{Mol CH}_3\text{OH} = 6 \times (0,197)$$

$$= 1,18 \text{ mol}$$

$$\text{Massa CH}_3\text{OH} = 1,18 \times 32$$

$$= 37,81 \text{ g}$$

$$\text{volume CH}_3\text{OH} = 37,81/0,69$$

$$= 54,47 \text{ ml}$$

Data perhitungan untuk (7; 8; 9; 10) mol MeOH disajikan pada Tabel L.3

Isopropil Alkohol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)

$$\text{BM C}_3\text{H}_7\text{OH} = 60 \text{ g/mol}$$

$$\rho \text{ C}_3\text{H}_7\text{OH} = 0,693 \text{ g/ml}$$

Untuk $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 6 mol adalah :

$$\text{mol C}_3\text{H}_7\text{OH} = 6 \times 0,197$$

$$= 1,18 \text{ mol}$$

$$\text{massa C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1,18 \times 60$$

$$= 70,97 \text{ g}$$

$$\text{volume C}_3\text{H}_7\text{OH} = 70,97/0,693$$

$$= 102,24 \text{ ml}$$

Data perhitungan untuk (7; 8; 9; 10) mol MeOH disajikan pada Tabel 3.1.3

Tabel 3.7 Kebutuhan MeOH dan IPA

No	Mol Alkohol	MeOH (ml)	IPA (ml)
1	6	54,47	102,24
2	7	63,55	119,29
3	8	72,63	136,33
4	9	81,71	153,37
5	10	90,78	170,41

3.6.5 Pengaruh Variasi Jenis Alkohol dan Air

Jenis alkohol yang digunakan adalah MeOH, IPA, campuran MeOH dan IPA serta air, masing-masing pada (6; 7; 8; 9; 10) mol

Basis RBD *palm olein* yang digunakan adalah 100 g = 0,197 mol

Metanol (CH_3OH)

BM CH_3OH = 32 g/mol

ρ CH_3OH 98% = 0,69 g/ml

Untuk 6 mol MeOH dihitung sebagai berikut :

Mol CH_3OH = 1 x (0,197)

= 0,197 mol

Massa CH_3OH = 0,197 x 32

= 6,3 g

volume CH_3OH = 6,3/0,69

= 9,08 ml

Data perhitungan untuk MeOH (6;7; 8; 9; 10) disajikan pada Tabel L.4

Isopropil Alkohol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)

BM $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ = 60 g/mol

ρ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ = 0,693 g/ml

Untuk $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 6 mol adalah :

mol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ = 6 x 0,197

= 1,18 mol

massa $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ = 1,18 x 60

$$\begin{aligned}
 &= 70,97 \text{ g} \\
 \text{volume C}_3\text{H}_7\text{OH} &= 70,97/0,693 \\
 &= 102,24 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

Data perhitungan untuk mol MeOH (7; 8; 9; 10) disajikan pada Tabel 3.14

Air (H₂O)

$$\text{BM H}_2\text{O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$\rho \text{ H}_2\text{O} = 1 \text{ g/ml}$$

Untuk H₂O 6 mol adalah :

$$\begin{aligned}
 \text{mol H}_2\text{O} &= 6 \times 0,197 \\
 &= 1,18 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{massa H}_2\text{O} &= 1,18 \times 18 \\
 &= 21,27 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{volume H}_2\text{O} &= 21,27/1 \\
 &= 21,27 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

Data perhitungan untuk (7; 8; 9; 10) mol air disajikan pada Tabel 3.14

Tabel 3.8 Kebutuhan MeOH, IPA, IPA + 1 mol MeOH dan (6,7,8,9,10) mol Air

Mol Alkohol	Volume (ml)			
	MeOH	IPA	IPA + 1 mol MeOH	Air
6	54,47	102,24	111,32	30,64
7	63,55	119,29	128,37	35,75
8	72,63	136,33	145,41	40,85
9	81,71	153,37	162,45	45,96
10	90,78	170,41	179,49	51,07

3.7 Analisa Bahan Baku dan Produk Polyol

3.7.1 RBD *Palm Olein*

Analisis RBD *palm olein* meliputi :

- a. Massa densitas
- b. Viskositas
- c. Bilangan asam
- d. Bilangan iod
- e. Bilangan penyabunan

Pengukuran densitas

1. Membersihkan dan mengeringkan piknometer.
2. Menimbang piknometer kosong, lalu mencatat beratnya.
3. Mengukur dan mencatat suhu air yang akan dimasukkan ke dalam piknometer dengan termometer.
4. Mengisi piknometer dengan air hingga meluap dan tidak terbentuk gelembung udara, kemudian menutup piknometer dan membersihkan bagian luarnya dengan kertas penghisap.
5. Menimbang piknometer dengan air dan mencatat beratnya.
6. Menghitung volume pikno dengan cara :

$$\text{Volume pikno} = \frac{\text{berat (pikno + air)} - \text{berat pikno kosong}}{\text{densitas air}}$$

7. Melakukan prosedur 4 – 5 dengan bahan yang dimasukkan berupa minyak.
8. Menghitung densitas minyak dengan cara :

$$\text{Densitas minyak} = \frac{\text{berat (pikno + minyak)} - \text{berat pikno kosong}}{\text{volume pikno}}$$

Menghitung Densitas

a. Densitas RBD *palm olein*

$$\begin{aligned}
 \text{Berat pikno kosong} &= 15,57 \text{ g} \\
 \text{Berat pikno + air} &= 25,14 \text{ g} \\
 \text{Berat air} &= (25,14 - 15,57) \text{ g} = 9,57 \text{ g} \\
 \text{Densitas air (T = 29,5°C)} &= 0,996 \text{ g/ml} \\
 \text{Volume pikno} &= 9,57 \text{ g} / (0,996 \text{ g/ml}) \\
 &= 9,612 \text{ ml} \\
 \text{Berat pikno + RBD } *palm olein* &= 24,23 \text{ g} \\
 \text{Berat RBD } *palm olein* &= (24,23 - 15,57) \text{ g} = 8,66 \text{ g} \\
 \text{Densitas RBD } *palm olein* &= 8,94 \text{ g} / 9,612 \text{ ml} \\
 &= 0,900 \text{ g/ml}
 \end{aligned}$$

Densitas polyol RBD *palm olein*

$$\begin{aligned}
 \text{Berat pikno + polyol} &= 25,99 \text{ g} \\
 \text{Berat polyol} &= (25,99 - 16,80) \text{ g} = 9,19 \text{ g} \\
 \text{Densitas polyol RBD } *palm olein* &= 9,19 \text{ g} / 9,83 \text{ ml} \\
 &= 0,935 \text{ g/ml}
 \end{aligned}$$

Tabel 3.9 Berat Polyol Yang Ditimbang Dengan Piknometer

No.Penimbangan	Berat Polyol (Go-G) (g)				
	C2H1M1I6	C2H1M1I7	C2H1M1I8	C2H1M1I9	C2H1M1I10
1	9,03	8,75	8,78	8,64	8,69
2	9,05	8,78	8,80	8,66	8,72
3	9,03	8,75	8,81	8,69	8,69
Berat rata-rata	9,04	8,76	8,80	8,66	8,7
Densitas (g/ml)					
(G-Go)/9.612	0,94	0,911	0,92	0,90	0,91

No.Penimbangan	Berat Polyol (Go-G) (g)				
	C2H1I6	C2H1I7	C2H1I8	C2H1I9	C2H1I10
1	8,87	9,12	8,73	8,79	8,58
2	8,88	9,13	8,73	8,79	8,58
3	8,87	9,11	8,74	8,77	8,58
Berat rata-rata	8,87	9,12	8,73	8,78	8,58
Densitas (g/ml)					
(G-Go)/9.612	0,92	0,95	0,91	0,91	0,89

No.Penimbangan	Berat Polyol (Go-G) (g)				
	C2H1M6	C2H1M7	C2H1M8	C2H1M9	C2H1M10
1	9,57	9,37	9,47	9,14	9,39
2	9,56	9,38	9,47	9,16	9,40
3	9,56	9,37	9,45	9,19	9,40
Berat rata-rata	9,56	9,37	9,46	9,16	9,40
Densitas (g/ml)					
(G-Go)/9.612	0,99	0,98	0,99	0,95	0,98

No.Penimbangan	Berat polyol (G-Go) (g)				
	C2H1A6	C2H1A7	C2H1A8	C2H1A9	C2H1A10
1	9,35	9,03	8,93	8,97	8,94
2	9,47	8,99	8,93	8,98	8,92
3	9,42	8,93	8,93	8,98	8,95
Berat rata-rata	9,41	8,98	8,93	8,98	8,94
Densitas (g/ml)					
(G-Go)/9.612	0,98	0,94	0,93	0,93	0,93

Keterangan:

C2H1M1I6 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 6 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1M1I7 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 7 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1M1I8 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 8 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1M1I9 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 9 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1M1I10 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 10 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1I6 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 6 mol IPA

C2H1I7 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 7 mol IPA

C2H1I8 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 8 mol IPA

C2H1I9 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 9 mol IPA

C2H1I10 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 10 mol IPA

C2H1M6 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 6 mol MeOH

C2H1M7 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 7 mol MeOH

C2H1M8 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 8 mol MeOH

C2H1M9 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 9 mol MeOH

C2H1M10 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 10 mol MeOH

C2H1A6 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 6 mol air

C2H1A7 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 7 mol air

C2H1A8 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 8 mol air

C2H1A9 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 9 mol air

C2H1A10 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 10 mol air

Menentukan Viskositas

Viskositas kinematik diukur dengan menggunakan metode ASTM D-445 yang dilengkapi dengan *viscometer tube*, type kapiler dan telah dikalibrasi (mempunyai nilai faktor konstan, centi Stoke per detik), *viscometer holder*, alat pemegang *viscometer* dalam *bath* pemanas, *viscometer thermostat* dan *bath thermometer*, ketelitian 0.02 °C. *Stopwatch*, ketelitian 0.2 detik.

Cara kerjanya adalah dengan menempatkan viskometer di dalam bak cairan *white oil* (tidak mudah menguap, panas stabil) yang bersuhu tetap secara vertikal. Cairan yang bersuhu konstan di sini dimaksudkan untuk pengukuran pada suhu seakurat mungkin, biasanya pengukuran pada suhu 40 °C atau 100 °C. Menghisap sampel ke dalam viskometer sampai bagian c kira – kira terisi setengahnya sesuai dengan *dashed line*. Dimasukkan ke *water bath* dengan suhu dijaga konstan 40 °C, biarkan selama 30 menit. Menghisap sampel melalui pipa kapiler sampai batas huruf a, kemudian mengalir turun ke bawah karena gaya gravitasi sampai batas b. Pengukuran terhadap waktu sebagai t sampel (dalam detik), dimulai pada saat polyol mengalir turun mencapai garis melingkar di leher atas dari ruang yang menggelembung (a) dan berakhir pada saat polyol mencapai garis melingkar di leher bawah (b). Alat pengukur waktu yang biasa digunakan adalah *stopwatch*

Laporkan hasil uji viskositas sebagai berikut : viskositas pada 40 °C, ASTM D 445, dengan satuan cSt.

Rumus viskositas kinematik : $\nu_{\square\square} = C.t$

Dimana :

ν = viskositas kinematik (cSt)

C = faktor koreksi (konstanta tube)

t = waktu mengalir (detik)

Hasil penentuan viskositas untuk IPA : MeOH = 8:1 sedangkan untuk variabel yang lain ditunjukkan dalam Tabel 3.16

C = 0.0972

t = 453 detik

$\rho = 0,925 \text{ g/cm}^3$

Untuk mendapatkan viskositas absolut maka viskositas kinematik x densitas dengan satuan cP maka $\mu = \nu.\rho = 1,2 \times 0,916 \times 674 = 740,772 \text{ cP}$

Tabel 3.10 Penentuan Viskositas (cP) Polyol

No	Jenis Polyol	Konstanta Tube (k)	Densitas (g/cm ³)	Waktu (detik)	Viskositas 40 °C (cP)
1	C2H1M1I6	2,5	0.928	275	638,019
2	C2H1M1I7	0.5	0.910	720	367,644
3	C2H1M1I8	1,2	0.916	674	740,778
4	C2H1M1I9	2,5	0.895	193	432,045
5	C2H1M1I10	2,5	0,926	120	277,680
6	C2H1I6	0,5613	0,923	292	151,308
7	C2H1I7	2,5	0,949	120	284,651
8	C2H1I8	2,5	0,909	150	340,707
9	C2H1I9	0,5613	0,914	412	211,303
10	C2H1I10	1,2	0,893	172	184,243
11	C2H1M6	2,5	0,995	133	330,939
12	C2H1M7	2,5	0,989	165	407,988
13	C2H1M8	0,25	0,991	627	155,362
14	C2H1M9	1,2	1,021	120	147,069
15	C2H1M10	0,5	0,999	172	135,880
16	C2H1A6	0,5	1,030	192	98,845
17	C2H1A7	0,1	0,935	1708	159,698
18	C2H1A8	0,5	0,943	122	96,363
19	C2H1A9	0,0387	0,943	2152	78,620
20	C2H1A10	0,5	0,939	172	80,798

Keterangan:

C2H1M1I6 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 6 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1M1I7 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 7 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1M1I8 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 8 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1M1I9 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 9 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1M1I10 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 10 mol IPA + 1 mol MeOH

C2H1I6 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 6 mol IPA

C2H1I7 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 7 mol IPA

C2H1I8 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 8 mol IPA

C2H1I9 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 9 mol IPA

C2H1I10 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 10 mol IPA

C2H1M6 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 6 mol MeOH

C2H1M7 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 7 mol MeOH

C2H1M8 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 8 mol MeOH

C2H1M9 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 9 mol MeOH

C2H1M10 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 10 mol MeOH

C2H1A6 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 6 mol air

C2H1A7 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 7 mol air

C2H1A8 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 8 mol air

C2H1A9 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 9 mol air

C2H1A10 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 10 mol air

Kadar Air

Kadar air polyol ditentukan dengan metode IUPAC No.2.001 dari Paquot (1983). Botol timbang ditimbang, dibersihkan kemudian dipanaskan dalam oven selama 1 jam pada suhu 110 °C. Setelah didinginkan dalam eksikator, botol ditimbang kembali. Polyol dimasukkan kedalam botol timbang dan dicatat beratnya, kemudian dipanaskan dalam oven pada 100 °C. Setelah 2 jam botol didinginkan dalam eksikator, kemudian ditimbang. Prosedur tersebut diulang-ulang sampai diperoleh berat botol yang tetap. Kadar air merupakan selisih berat minyak mula-mula dan setelah dikeringkan dibagi dengan berat minyak mula-mula. Hasil penentuan kadar air ditunjukkan dalam Tabel 3.11

Tabel 3.11 Penentuan Kadar Air Polyol

Keterangan	Berat Polyol (g)				
	C2H1M1I6	C2H1M1I7	C2H1M1I8	C2H1M1I9	C2H1M1I10
Berat mula-mula	11,18	12,54	12,90	11,72	11,46
Berat setelah pemanasan 1	11,16	11,96	12,86	11,7	11,43
Berat setelah pemanasan 2	11,14	11,95	12,85	11,69	11,42
Berat setelah pemanasan 3	11,14	11,95	12,85	11,69	11,42
Kadar air (%)	0,36	4,7	0,39	0,26	0,35

Catatan:

C2H1M1I6 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 , 1mol MeOH dan 6 mol IPA

C2H1M1I7 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 , 1mol MeOH dan 7 mol IPA

C2H1M1I8 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 , 1mol MeOH dan 8 mol IPA

C2H1M1I9 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 , 1mol MeOH dan 9 mol IPA

C2H1M1I10 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 , 1mol MeOH dan 10 mol IPA

Keterangan	Berat Polyol (g)				
	C2H1I6	C2H1I7	C2H1I8	C2H1I9	C2H1I10
Berat mula-mula	13,11	12,97	13,14	12,88	12,39
Berat setelah pemanasan 1	11,98	12,06	12,13	12,46	11,18
Berat setelah pemanasan 2	11,93	12,01	12,12	12,45	11,79
Berat setelah pemanasan 3	11,92	11,98	12,12	12,45	11,17
Kadar air (%)	9,08	7,63	7,77	3,33	5,09

Keterangan	Berat Polyol (g)				
	C2H1M6	C2H1M6	C2H1M6	C2H1M6	C2H1M6
Berat mula-mula	12,45	12,15	12,00	12,99	11,98
Berat setelah pemanasan 1	12,12	11,86	11,57	12,76	11,69
Berat setelah pemanasan 2	12,08	11,79	11,53	12,73	11,63
Berat setelah pemanasan 3	12,05	11,75	11,53	12,73	11,62
Berat setelah pemanasan 4	12,04	11,74			
Kadar air (%)	3,3	3,34	3,9	2,0	3,0

Keterangan:

C2H1M6 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 dan 6 mol MeOH

C2H1M7 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 dan 7 mol MeOH

C2H1M8 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 dan 8 mol MeOH

C2H1M9 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 dan 9 mol MeOH

C2H1M10 = 2 mol CH_3COOH , 1 mol H_2O_2 dan 10 mol MeOH

Keterangan	Berat Polyol (g)				
	C2H1A6	C2H1A7	C2H1A8	C2H1A9	C2H1A10
Berat mula-mula	13,08	13,75	11,86	12,43	12,61
Berat setelah pemanasan 1	12,89	13,63	11,77	12,37	12,58
Berat setelah pemanasan 2	12,83	13,58	11,76	12,35	12,57
Berat setelah pemanasan 3	12,80	13,58	11,74	12,35	12,57
Berat setelah pemanasan 4	12,11				

pemanasan 5	12,11				
Kadar air (%)	0,9	1,2	1	0,6	0,3

Keterangan:

C2H1A6 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 6 mol air

C2H1A7 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 7 mol air

C2H1A8 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 8 mol air

C2H1A9 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 9 mol air

C2H1A10 = 2 mol CH₃COOH, 1 mol H₂O₂ dan 10 mol air

Penentuan bilangan asam(Woodman, 1941; Snet et al., 1972)

1. Menimbang ± 20 g minyak dan memasukkannya ke dalam erlenmeyer.
2. Menambahkan 50 ml alkohol 95% netral.
3. Menutup dengan pendingin balik.
4. Memanaskan hingga mendidih dan dikocok kuat-kuat untuk melarutkan asam lemak bebasnya.
5. Menitrasi larutan minyak yang telah didinginkan dengan 0,1 N larutan KOH standar (poin A) memakai indikator phenol phtalein (PP) (poin C). Akhir titrasi tercapai bila terbentuk warna merah muda yang tidak hilang selama 30 detik.
6. Bilangan asam dinyatakan sebagai mg KOH yang dipakai untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 g minyak.
7. Menghitung bilangan asam dengan cara :

$$\text{Bilangan asam} = \frac{\text{ml KOH} \times \text{N KOH} \times 56,1}{\text{berat bahan (g)}}$$

Penentuan bilangan penyabunan (Woodman, 1941; Snet et al, 1972)

Contoh polyol disaring dengan kertas saring untuk membuang bahan asing dan kandungan air. Kemudian ditimbang 4-5 g contoh di dalam labu Erlenmeyer 250 atau 300 ml. Ditambahkan perlahan-lahan 50 ml KOH 0,5 N beralkohol dengan pipet. Labu erlenmeyer dihubungkan dengan pendingin tegak dan contoh dididihkan dengan hati-hati sampai semua contoh tersabunkan dengan sempurna, yaitu jika diperoleh larutan yang bebas dari butir-butir lemak. Larutan didinginkan dan bagian dalam dari pendingin tegak dibilas dengan sedikit air. Kedalam larutan ini ditambahkan 1 ml larutan indikator phenol phthalein (1% di dalam 95% alkohol). Kemudian dititer dengan HCl 0,5 N sampai warna merah jambu menghilang. Pada tiap-tiap penentuan secara titrasi dilakukan juga titrasi blanko sebagai pembanding. Dasar perhitungan ialah selisih antara mililiter titrasi contoh dengan titrasi blanko.

$$\text{Bilangan Penyabunan} = \frac{(A - B) \times 28,05}{G}$$

A = jumlah ml HCl 0,5 N untuk titrasi blanko

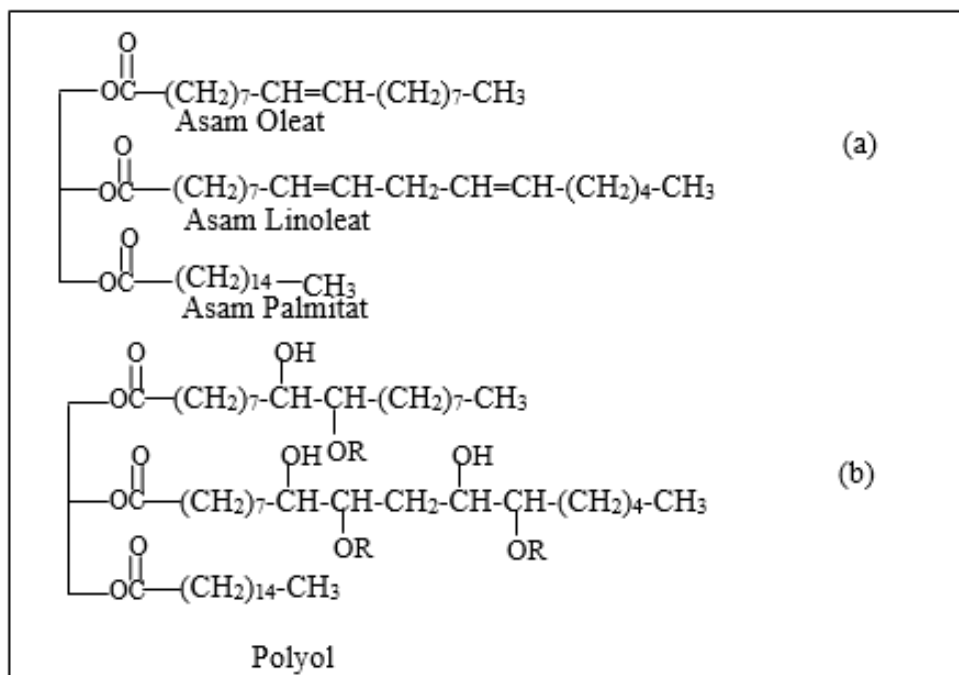
B = jumlah ml HCl 0,5 N untuk titrasi contoh

G = bobot contoh minyak (g)

28,05 = Setengan dari bobot molekul KOH

3.7.2 Perhitungan Berat Molekul Polyol

Untuk menghitung berat molekul polyol diperlukan data komposisi RBD palm olein sebagai berikut: asam oleat 43,6%, asam linoleat 11,8%, asam palmitat 44,8% dan struktur RBD palm olein serta mekanisme reaksi RBD palm olein menjadi polyol dan struktur polyol.



(a) Struktur RBD *Palm Olein* dan (b) Struktur Polyol (Hill, 2000)

Berat molekul trigleserida (RBD palm olein), komposisi RBD *palm olein*, berat molekul tambahan setelah reaksi dan berat molekul polyol dilukiskan pada Tabel 3.12

Tabel 3.12 Perhitungan Berat Molekul Polyol

Komponen	Komposisi	BM trigleserida	BM gugus tambahan	BM total	(BM total x Komposisi)
Trioleat	0,436	885,395	228	1113.395	485.440
Trilinoat	0,118	879,35	456	1335.35	157.571
Tripalmitat	0,446	807,284	-	807.284	360.049
Berat molekul polyol					1003,060

A. Viskositas

Dilakukan pengukuran dengan menggunakan alat viskometer Ostwald.

B. Bilangan Hidroksil

Bilangan hidroksil ini dapat ditentukan dengan menetapkan terlebih dahulu bilangan penyabunan sebelum dan sesudah proses asetilasi.

a). Penentuan bilangan penyabunan (sebelum asetilasi).

Contoh polyol disaring dengan kertas saring untuk membuang bahan asing dan kandungan air. Kemudian ditimbang 4-5 g contoh di dalam labu Erlenmeyer 250 atau 300 ml. Ditambahkan perlahan-lahan 50 ml KOH 0,5 N beralkohol dengan pipet. Labu erlenmeyer dihubungkan dengan pendingin tegak dan contoh dididihkan dengan hati-hati sampai semua contoh tersabunkan dengan sempurna, yaitu jika diperoleh larutan yang bebas dari butir-butir lemak. Larutan didinginkan dan bagian dalam dari pendingin tegak dibilas dengan sedikit air. Kedalam larutan ini ditambahkan 1 ml larutan indikator phenol phthalein (1% di dalam 95% alkohol). Kemudian dititer dengan HCl 0,5 N sampai warna merah jambu menghilang. Pada tiap-tiap penentuan secara titrasi dilakukan juga titrasi blanko sebagai pembanding. Dasar perhitungan ialah selisih antara mililiter titrasi contoh dengan titrasi blanko.

$$\text{Bilangan Penyabunan} = \frac{(A - B) \times 28,05}{G}$$

A = jumlah ml HCl 0,5 N untuk titrasi blanko

B = jumlah ml HCl 0,5 N untuk titrasi contoh

G = bobot contoh minyak (g)

28,05 = Setengan dari bobot molekul KOH

b). Proses asetilasi

Contoh minyak sebanyak 50 ml dicampurkan dengan 50 ml asam asetat anhidrida di dalam tabung asetilasi dan mendidihkan selama 2 jam dengan menggunakan pendingin tegak. Campuran ini dimasukkan ke dalam

gelas piala yang berisi 500 ml air dan didihkan lagi selama 15 menit. Pemanasan dihentikan, setelah dingin memisahkan campuran di dalam corong pemisah sehingga air pencuci akan terpisah dan dibuang. Selanjutnya ditambahkan sekitar 500 ml air yang baru, lalu didihkan kembali. Pekerjaan diulangi sebanyak 2-3 kali sampai air pencuci akhirnya netral, (diuji dengan lakmus). Lemak yang telah diasetilasi dipindahkan ke dalam corong pemisah. Dan dicuci dengan air hangat. Selanjutnya bagian air dipisahkan dan bagian minyak dipindahkan ke dalam gelas piala. Kemudian ditambahkan 5 g Na_2SO_4 bebas air dan dibiarkan selama 1 jam dan sekali-sekali diaduk, kemudian disaring dengan kertas saring kering. Contoh dibiarkan di dalam oven pada suhu 100–110 °C sampai betul-betul kering.

Kemudian ditentukan bilangan penyabunan dari lemak yang telah diasetilasi dengan cara penentuan bilangan penyabunan sebelum asetilasi.

$$\text{Bilangan Hidroksil} = \frac{(SA - SB)}{1,000 - (0,00075 \times SA)}$$

Dimana :

SA = Bilangan penyabunan contoh setelah asetilasi

SB = Bilangan penyabunan contoh sebelum asetilasi

4

KONSEP DASAR ILMU POLIMER

4.1 Makromolekul

MAKROMOLEKUL adalah molekul raksasa (giant) dimana paling sedikit seribu atom terikat bersama oleh ikatan kovalen. Makromolekul ini mungkin rantai linear, bercabang, atau jaringan tiga dimensi. Makromolekul dibagi atas dua material yaitu

1. Material biologis (makromolekul alam)

Contoh : karet alam, wool, selulosa, sutera dan asbes

2. Material non biologis (makromolekul sintetik)

Contoh : plastik, serat sintetik, elastomer sintetik

Material biologis dapat menunjang tersedianya pangan dan dibahas dalam biokimia sedang material non biologis mencakup bahan sintetik. Banyak makromolekul sintetik memiliki struktur yang relatif sederhana, karena mereka terdiri dari unit ulangan yang identik (unit struktural). Inilah sebabnya mereka disebut polimer.

Polimer sangat penting karena dapat menunjang tersedianya pangan, sandang, transportasi dan komunikasi (serat optik). Saat ini polimer telah berkembang pesat. Berdasarkan kegunaannya polimer digolongkan atas :

- a. Polimer komersial (commodity polymers)

Polimer ini dihasilkan di negara berkembang, harganya murah dan banyak dipakai dalam kehidupan sehari-hari. Kegunaan sehari-hari dari polimer ini ditunjukkan dalam Tabel 4.1

Contoh : Polietilen (PE), polipropilen (PP), polistirena (PS), polivinilklorida (PVC), melamin formaldehid

Tabel 4.1 Contoh dan kegunaan polimer komersial

Polimer komersial	Kegunaan atau manfaat
Polietilena massa jenis rendah(LDPE)	Lapisan pengemas, isolasi kawat, dan kabel, barang mainan, botol yang lentur, bahan pelapis
Polietilena massa jenis rendah(HDPE)	Botol, drum, pipa, saluran, lembaran, film, isolasi kawat dan kabel
Polipropilena (PP)	Tali, anyaman, karpet, film
Poli(vinil klorida) (PVC)	Bahan bangunan, pipa tegar, bahan untuk lantai, isolasi kawat dan kabel
Polistirena (PS)	Bahan pengemas (busa), perabotan rumah, barang mainan

b. Polimer teknik (engineering polymers)

Polimer ini sebagian dihasilkan di negara berkembang dan sebagian lagi di negara maju. Polimer ini cukup mahal dan canggih dengan sifat mekanik yang unggul dan daya tahan yang lebih baik. Polimer ini banyak dipakai dalam bidang transportasi (mobil, truk, kapal udara), bahan bangunan (pipa ledeng), barang-barang listrik dan elektronik (mesin bisnis, komputer), mesin-mesin industri dan barang-barang konsumsi. Contoh : Nylon, polikarbonat, polisulfon, polyester

c. Polimer fungsional (functional polymers)

Polimer ini dihasilkan dan dikembangkan di negara maju dan dibuat untuk tujuan khusus dengan produksinya dalam skala kecil. Contoh : kevlar, nomex, textura, polimer penghantar arus dan foton, polimer peka cahaya, membran, biopolimer.

4.1.1 Definisi Dan Tata Nama (Nomenklatur)

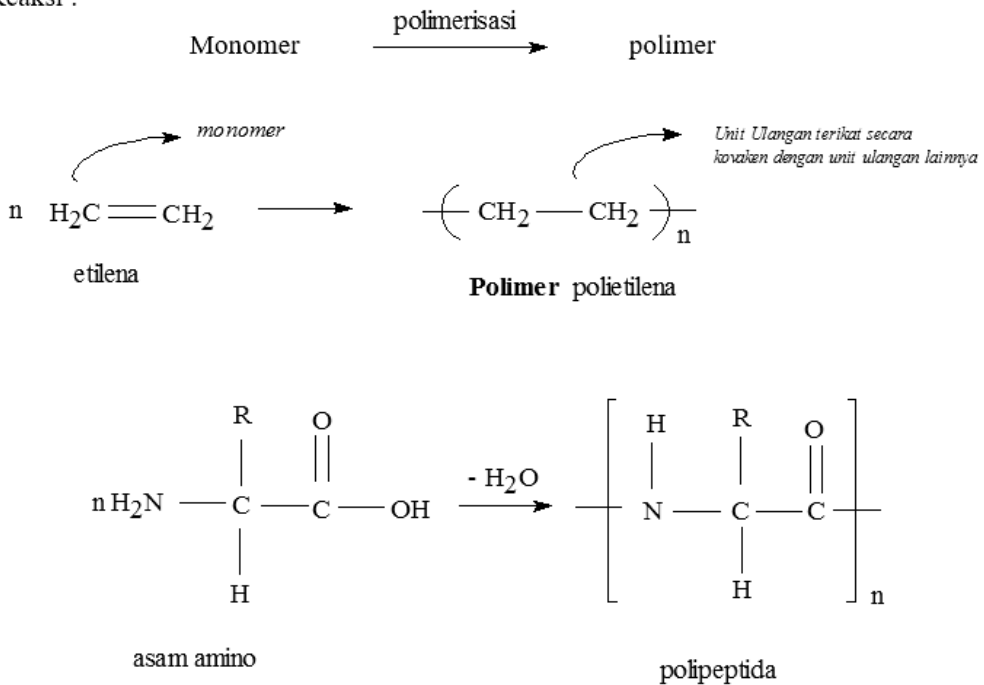
Polimer

Molekul besar (makromolekul) yang terbangun oleh susunan unit ulangan kimia yang kecil, sederhana dan terikat oleh ikatan kovalen. Unit ulangan ini biasanya setara atau hampir setara dengan monomer yaitu bahan awal dari polimer.

Monomer

Sebarang zat yang dapat dikonversi menjadi suatu polimer. Untuk contoh, etilena adalah monomer yang dapat dipolimerisasi menjadi polietilena (lihat reaksi berikut). Asam amino termasuk monomer juga, yang dapat dipolimerisasi menjadi polipeptida dengan pelepasan air

Reaksi :



Unit ulangan dapat memiliki struktur linear atau bercabang. Unit ulangan bercabang dapat membentuk polimer jaringan tiga dimensi. Tabel 4.2 menunjukkan beberapa contoh polimer, monomer, dan unit ulangannya.

Tabel 4.2 Polimer, monomer, dan unit ulangnya

Polimer	Monomer	Unit ulangan
Polietilena	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
poli(vinil klorida)	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$
Poliisobutilena	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
polistirena	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Polikaprolaktam (nylon-6)	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C} - \text{OH} \\ \qquad \qquad \parallel \\ \text{H} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C}- \\ \qquad \qquad \parallel \\ \text{H} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$
Poliisoprena (karet alam)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

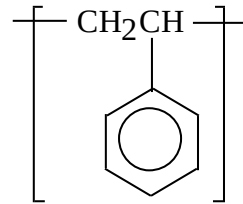
Jumlah yang sangat besar dari struktur polimer menuntut adanya sistem tata nama yang masuk akal. Berikut ini adalah aturan pemberian nama **polimer vinil** yang didasarkan atas *nama monomer* (nama sumber atau umum), *taktisitas dan isomer* :

- ❑ Nama monomer satu kata :

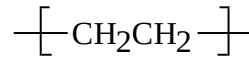
Ditandai dengan melekatkan awalan poli pada nama monomer

Contoh :

Polistirena



polietilena



Politetrafluoroetilena



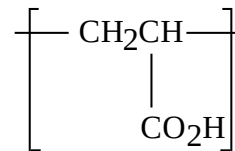
(teflon, merk dari du Pont)

- ❑ Nama monomer lebih dari satu kata atau didahului sebuah huruf atau angka

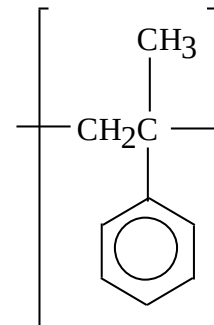
Nama monomer diletakkan dalam kurung diawali poli

Contoh :

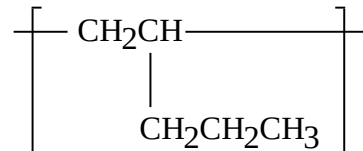
Poli(asam akrilat)



Poli(α -metil stirena)



Poli(1-pentena)



- ❑ Untuk taktisitas polimer

- diawali huruf *i* untuk isotaktik atau *s* (sindiotaktik) sebelum poli

Contoh : *i*-polistirena (polimer polistirena dengan taktisitas isotaktik)

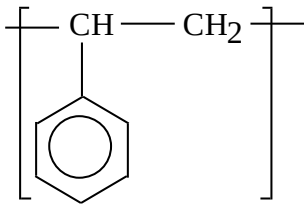
□ Untuk isomer struktural dan geometrik

- Ditunjukkan dengan menggunakan awalan *cis* atau *trans* dan 1,2- atau 1,4- sebelum poli

Contoh : *trans*-1,4-poli(1,3-butadiena)

IUPAC merekomendasikan nama polimer diturunkan dari struktur unit dasar, atau unit ulang konstitusi (CRU singkatan dari constitutional repeating unit) melalui tahapan sebagai berikut :

1. Pengidentifikasian unit struktural terkecil (CRU)
2. Sub unit CRU ditetapkan prioritasnya berdasarkan titik pengikatan dan ditulis prioritasnya menurun dari kiri ke kanan (lihat penulisan nama polistirena)



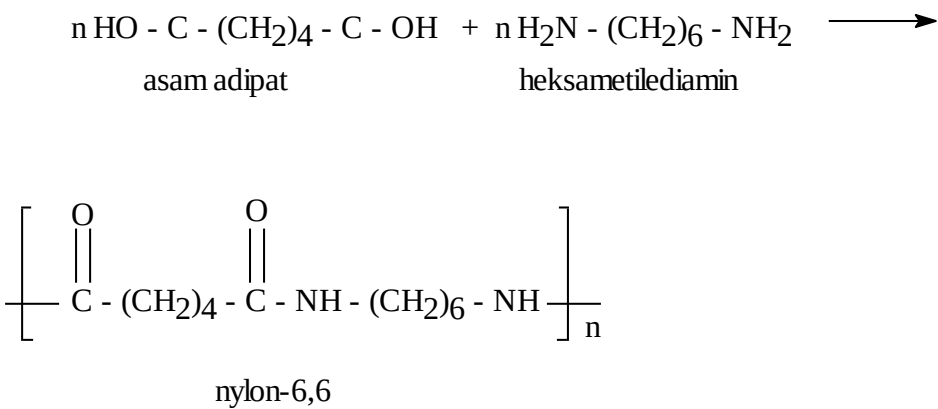
3. Substituen-substituen diberi nomor dari kiri ke kanan
4. Nama CRU diletakkan dalam kurung biasa (atau kurung siku dan kurung biasa kalau perlu), dan diawali dengan **poli**

Tabel 4.3 Contoh pemberian beberapa nama polimer menurut *sumber monomernya* dan *IUPAC*

Nama Sumber	Nama IUPAC
Polietilena	Poli(metilena)
Politetrafluoroetilena	Poli(difluorometilena)
Polistirena	Poli(1-feniletilena)
Poli(asam akrilat)	Poli(1-karboksilatoetilena)
Poli(α -metilstirena)	Poli(1-metil-1-feniletilena)
Poli(1-pentena)	Poli[1-(1-propil)etilena]

Untuk tata nama polimer non vinil seperti polimer kondensasi umumnya lebih rumit daripada polimer vinil. Polimer polimer ini biasanya dinamai sesuai dengan *monomer mula-mula* atau *gugus fungsional dari unit ulangan*.

Contoh : nylon, umumnya disebut nylon-6,6 (66 atau 6/6), lebih deskriptif disebut poli(heksametilen adipamida) yang menunjukkan poliamidasi heksametilendiamin (disebut juga 1,6-heksan diamin) dengan asam adipat. Lihat gambar berikut



Mengikuti rekomendasi IUPAC, kopolimer (polimer yang diturunkan dari lebih satu jenis monomer) dinamai dengan cara menggabungkan istilah konektif yang ditulis miring antara nama nama monomer yang dimasukkan dalam kurung atau antara dua atau lebih nama polimer. Istilah konektif menandai jenis kopolimer sebagaimana enam kelas kopolimer yang ditunjukkan dalam Tabel 4.4 berikut

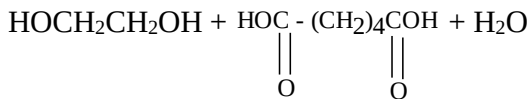
Tabel 4.4 Berbagai jenis kopolimer

Jenis kopolimer	Konektif	Contoh
Tak dikhususkan	-co-	Poli[stirena-co-(metil metakrilat)]
Statistik	-stat-	Poli(stirena-stat-butadiena)
Random/acak	-ran-	Poli[etilen-ran-(vinil asetat)]
Alternating (bergantian)	-alt-	Poli(stirena-alt-(maleat anhidrida)]
Blok	-blok-	Polistirena-blok-polibutadiena
Graft (cangkok/tempel)	-graft-	Polibutadiena-graft-polistirena

4.1.2 Proses Polimerisasi

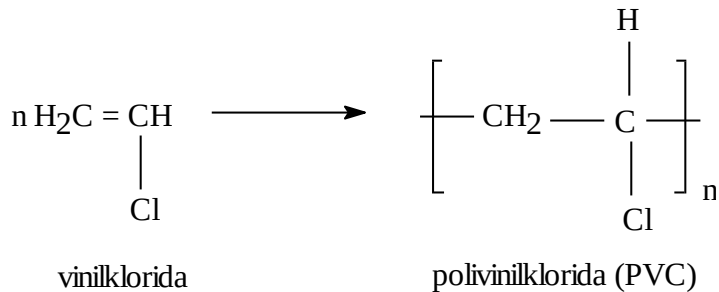
Polimerisasi kondensasi adalah polimerisasi yang disertai dengan pembentukan molekul kecil (H_2O , NH_3).

Contoh :



Polimerisasi adisi adalah polimerisasi yang disertai dengan pemutusan ikatan rangkap diikuti oleh adisi monomer.

Contoh :



4.1.3 Klasifikasi Polimer

Polimer dapat diklasifikasikan atas dasar asalnya (sumbernya), dan strukturnya.

a. Asal atau sumbernya

1. Polimer Alam :

- tumbuhan : karet alam, selulosa
- hewan : wool, sutera
- mineral

2. Polimer Sintetik :

- hasil polimerisasi kondensasi
- hasil polimerisasi adisi

b. Struktur

Berdasarkan strukturnya polimer dibedakan atas :

1. Polimer linear

Polimer linear terdiri dari rantai panjang atom-atom skeletal yang dapat mengikat gugus substituen. Polimer ini biasanya dapat larut dalam beberapa pelarut, dan dalam keadaan padat pada temperatur normal. Polimer ini terdapat sebagai elastomer, bahan yang fleksibel (lentur) atau termoplastik seperti gelas).

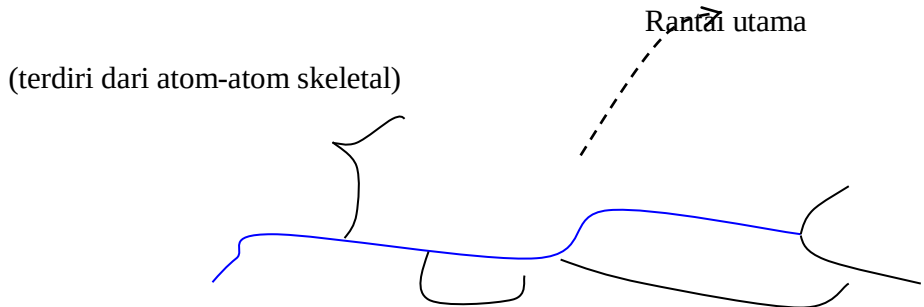


Contoh :

Polietilena, poli(vinil klorida) atau PVC, poli(metil metakrilat) (juga dikenal sebagai PMMA, Lucite, Plexiglas, atau perspex), poliakrilonitril (orlon atau creslan) dan nylon 66

2. Polimer bercabang

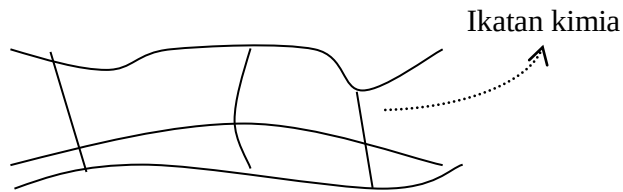
Polimer bercabang dapat divisualisasi sebagai polimer linear dengan percabangan pada struktur dasar yang sama sebagai rantai utama. Struktur polimer bercabang diilustrasikan sebagai berikut:



3. Polimer jaringan tiga dimensi (three-dimension network)

Polimer jaringan tiga dimensi adalah polimer dengan ikatan kimianya terdapat antara rantai, seperti digambarkan pada gambar berikut. Bahan ini biasanya di"swell" (digembungkan) oleh pelarut tetapi tidak sampai larut. Ketaklarutan ini dapat digunakan sebagai kriteria dari struktur jaringan. Makin besar persen sambung-silang

(cross-links) makin kecil jumlah penggembungannya (swelling). Jika derajat sambung-silang cukup tinggi, polimer dapat menjadi kaku, titik leleh tinggi, padat yang tak dapat digembungkan, misalnya intan (diamond).



Polimer linear dan bercabang memiliki sifat :

1. Lentur
2. Berat Molekul relatif kecil
3. Termoplastik

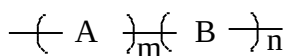
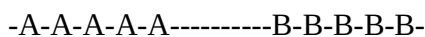
4.1.4 Kopolimer

Kopolimer adalah suatu polimer yang dibuat dari dua atau lebih monomer yang berlainan. Berikut ini adalah jenis jenis kopolimer yang terbentuk dari monomer pertama (A) dan monomer ke dua (B).

Jenis kopolimer :

1. Kopolimer blok

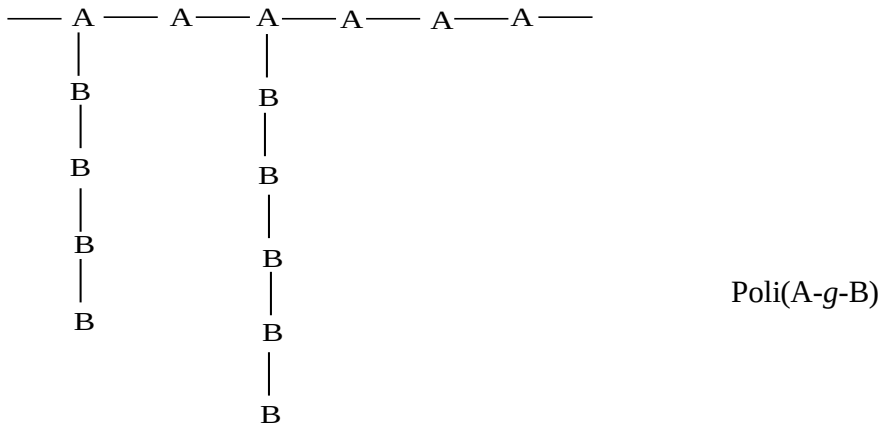
Kopolimer blok mengandung blok dari satu monomer yang dihubungkan dengan blok monomer yang lain. Kopolimer blok biasanya terbentuk melalui proses polimerisasi ionik. Untuk polimer ini, dua sifat fisik yang khas yang dimiliki dua homopolimer tetap terjaga.



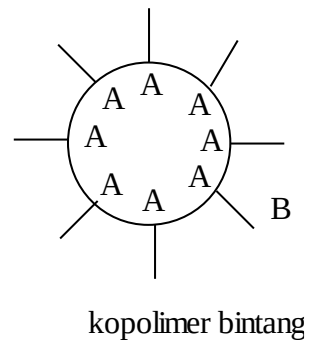
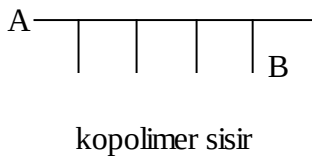
Poli(A-b-B)

2. Kopolimer graft (tempel/cangkok)

Kopolimer graft biasanya dibuat dengan mengikatkan bersama dua polimer yang berbeda. Untuk contoh, homopolimer yang diturunkan dari monomer A dapat diinduksi untuk bereaksi dengan homopolimer yang diturunkan dari monomer B untuk menghasilkan kopolimer graft, yang ditunjukkan pada gambar berikut

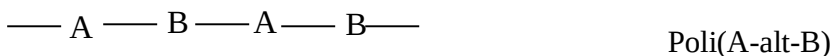


Perkembangan selanjutnya ada yang berbentuk kopolimer sisir (comb copolymer) dan bintang (star copolymer).



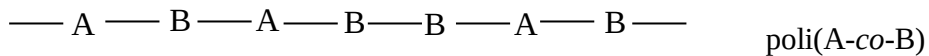
3. Kopolimer bergantian (alternating)

Kopolimer yang teratur yang mengandung sequensial (deretan) bergantian dua unit monomer. Polimerisasi olefin yang terjadi lewat mekanisme jenis ionik dapat menghasilkan kopolimer jenis ini.



4. Kopolimer Acak

Dalam kopolimer acak, tidak ada sequensial yang teratur. Kopolimer acak sering terbentuk jika jenis monomer olefin mengalami kopolimerisasi lewat proses jenis radikal bebas. Sifat kopolimer acak sungguh berbeda dari homopolimernya.



4.2 Berat Molekular dan Distribusi Berat Molekular

Berat molekular polimer merupakan salah satu sifat yang khas bagi polimer yang penting untuk ditentukan. Berat molekular (BM) polimer merupakan harga rata-rata dan jenisnya beragam yang akan dijelaskan kemudian. Dengan mengetahui BM kita dapat memetik beberapa manfaat.

4.2.1 Manfaat berat molekular rata-rata polimer

- Menentukan aplikasi polimer tersebut
- Sebagai indikator dalam sintesa dan proses pembuatan produk polimer
- Studi kinetika reaksi polimerisasi
- Studi ketahanan produk polimer dan efek cuaca terhadap kualitas produk

4.2.2 Sifat dan konsep Berat Molekular polimer

Hal yang membedakan polimer dengan spesies berat molekul rendah adalah adanya distribusi panjang rantai dan untuk itu derajat polimerisasi dan berat molekular dalam semua polimer yang diketahui juga terdistribusi (kecuali beberapa makromolekul biologis). Distribusi ini dapat digambarkan dengan Mem”plot” berat polimer (BM diberikan) lawan BM. Panjang rantai polimer ditentukan oleh jumlah unit ulangan dalam rantai, yang disebut derajat polimerisasi (DP_n). Berat molekular polimer adalah hasil kali berat molekul unit ulangan dan DP_n .

$$\overline{M}_n = \overline{DP} \cdot M_0$$

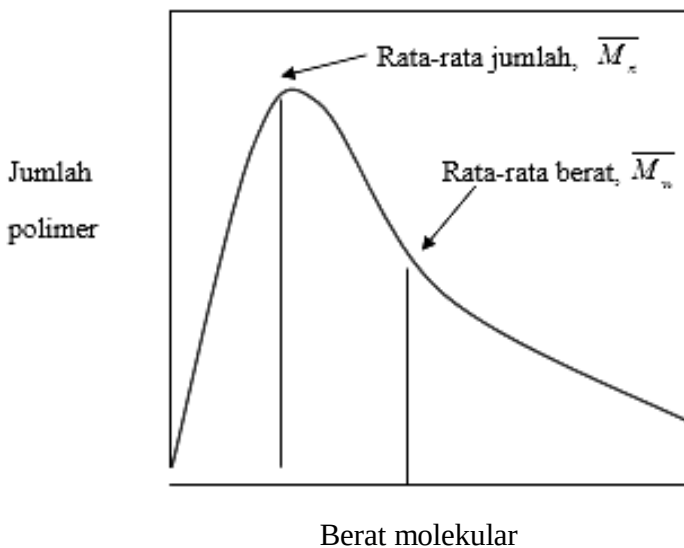
$\overline{M}_n$ = berat molekul rata-rata polimer

M_0 = berat molekul unit ulangan (sama dengan berat molekul monomer)

DP = derajat polimerisasi

Contoh : polimer poli(vinil klorida), PVC memiliki $DP = 1000$ maka berat molekulnya (M_n) adalah

$$\begin{aligned} M_n &= DP \times M_0 & M_0 (-CH_2CHCl-) &= 63, \quad DP = 1000 \\ M_n &= 63 \times 1000 \\ &= 63000. \end{aligned}$$



Gambar 4.1 Distribusi berat molekular dari suatu jenis polimer

Karena adanya distribusi dalam sampel polimer, pengukuran eksperimental berat molekular dapat memberikan hanya harga rata-rata. Beberapa rata-rata yang berlainan adalah penting. Untuk contoh, beberapa metoda pengukuran berat molekular perlu perhitungan jumlah molekul dalam massa material yang diketahui. Melalui pengetahuan bilangan Avogadro, informasi ini membimbing ke berat molekul rata-rata jumlah $\overline{M}_n$ sampel. Untuk polimer sejenis, rata-rata jumlah terletak dekat puncak kurva distribusi

berat atau berat molekul paling boleh jadi (the most probable molecular weight). Jika sampel mengandung N_i molekul jenis ke i , untuk jumlah total molekul $\sum_{i=1}^{\infty} N_i$ dan setiap jenis molekul ke i memiliki massa m_i , maka massa total semua molekul adalah $\sum_{i=1}^{\infty} N_i m_i$. Massa molekular rata-rata jumlah adalah

$$\bar{m}_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1-1)$$

dan perkalian dengan bilangan Avogadro memberikan berat molekul rata-rata jumlah (berat mol) :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1-2)$$

Berat molekular rata-rata jumlah dari polimer komersial biasanya terletak dalam kisaran 10000 – 100000. Setelah berat molekular rata-rata jumlah $\bar{M}_n$, berat molekular rata-rata berat $\bar{M}_w$. Besaran ini didefinisikan sebagai berikut

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (1-3)$$

Seharusnya dicatat bahwa setiap molekul menyumbang kepada $\bar{M}_w$ yang sebanding dengan kuadrat massanya. Besaran yang sebanding dengan pangkat pertama dari M mengukur hanya konsentrasi dan bukan berat molekularnya. Dalam istilah konsentrasi $c_i = N_i M_i$ dan fraksi berat $w_i = c_i/c$, dimana $c = \sum_{i=1}^{\infty} c_i$,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i M_i}{c} = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i \quad (1-4)$$

Karena molekul yang lebih berat menyumbang lebih besar kepada $\overline{M}_w$ daripada yang ringan, $\overline{M}_w$ selalu lebih besar daripada $\overline{M}_n$, kecuali untuk polimer monodispers hipotetik. Harga $\overline{M}_w$ terpengaruh sekali oleh adanya spesies berat molekul tinggi, sedangkan $\overline{M}_n$ dipengaruhi oleh spesies pada ujung rendah dari kurva distribusi BM.

Besaran indeks dispersitas, $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ adalah ukuran yang bermanfaat

dari lebarnya kurva distribusi berat molekular dan merupakan parameter yang sering digunakan untuk menggambarkan situasi (lebar kurva distribusi) ini.

Kisaran harga $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ dalam polimer sintetik sungguh besar, sebagaimana diilustrasikan dalam Tabel 1.5.

Tabel 4.5 Kisaran indeks polidispersitas (I) berbagai macam polimer

Polimer	Kisaran I
Polimer monodispers hipotetik	1,00
Polimer “living” monodispers nyata	1,01 – 1,05
Polimer adisi, terminasi secara <i>coupling</i>	1,5
Polimer adisi, terminasi secara <i>disproporsionasi</i> , atau <i>polimer kondensasi</i>	2,0
Polimer vinil konversi tinggi	2 – 5
	5 – 10
	8 – 30
Polimer yang dibuat dengan autoakselerasi	20 - 50
Polimer adisi yang dibuat melalui polimerisasi koordinasi	
Polimer bercabang	

Pada umumnya berlaku hal berikut :

- $\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_v < \overline{M}_z$
- Bila distribusinya sempit maka $\overline{M}_n \cong \overline{M}_w$
- Bila distribusinya lebar maka $\overline{M}_n \lll \overline{M}_w$
- Indeks dispersitas (I)

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

4.2.3 Penentuan Berat molekular rata-rata

Berat molekular polimer dapat ditentukan dengan berbagai metoda. Metoda ini dapat disebutkan sebagai berikut :

- Analisis gugus fungsional secara fisik atau kimia
- Pengukuran sifat koligatif
- Hamburan cahaya
- Ultrasentrifugasi
- Pengukuran viskositas larutan encer
- Gel Permeation chromatography

5

POLYURETAN

Polyuretan adalah jenis polymer yang sangat unik dan luas pemakaiannya. Polyuretan ditemukan pada tahun 1937 oleh Prof. Otto Bayer sebagai pembentuk serat yang didesain untuk menandingi serat *nylon*. Tetapi penelitian lebih lanjut menunjukkan bahwa polyuretan bukan saja bisa digunakan sebagai serat, tapi dapat juga digunakan untuk membuat busa (*foam*), bahan *elastomer* (karet/plastik), lem, pelapis (*coating*), dan lain-lain (Sheth dan Lee Chen, 1991)

Nama polyuretan sebenarnya mengandung kerancuan. Seharusnya polymer adalah monomer yang bereaksi membentuk rantai, tapi polyuretan bukan terdiri dari monomer uretan, melainkan suatu polymer yang terdiri dari pengulangan ikatan uretan persamaan (5.2) (Nazarudin, 2008).

Polyuretan dibuat dengan mereaksikan molekul yang memiliki gugus isosianat dengan molekul yang memiliki gugus hidroksil. Dengan demikian, jenis dan ukuran setiap molekul pembentuk akan memberikan sumbangan terhadap sifat polyuretan yang terbentuk. Hal inilah yang membuat polyuretan menjadi polymer yang sangat fleksibel baik dalam sifat mekanik maupun aplikasinya.

Saat ini, aplikasi polyuretan paling banyak (sekitar 70%) adalah sebagai bahan busa, kemudian diikuti dengan *elastomer*, baru kemudian sebagai lem dan pelapis. Pembuatan busa dari polyuretan dimungkinkan dengan menggunakan agen pengembang (*blowing agent*), yang akan menghasilkan gas pada saat terjadi reaksi sehingga polyuretan dapat membentuk busa. Jika polyuretan yang digunakan bersifat lunak, maka yang dihasilkan adalah busa lunak seperti pada kasur busa, alas kursi dan jok mobil. Ada juga jenis busa kaku (*rigid foam*), seperti pada insulasi dinding, insulasi lemari es, atau insulasi kedap suara. Busa polyuretan bersifat ulet dan tidak mudah putus. Dalam

aplikasi sebagai insulasi dinding, polyuretan juga dapat dibuat menjadi tahan api dengan penambahan senyawa halogen (Nazarudin, 2008).

Polyuretan juga terdapat dalam berbagai bentuk, seperti busa lentur, busa kaku, pelapis anti bahan kimia, bahan perekat, dan penyekat, serta elastomers. Busa kaku polyuretan digunakan sebagai bahan penyekat pada gedung, pemanas air, alat transport berpendingin, serta pendingin untuk industri maupun rumah tangga. Busa ini juga digunakan untuk *flotation* dan pengaturan energi. Busa lentur polyuretan digunakan sebagai bahan pelembut pada karpet dan kain pelapis *furniture*, kasur, dan mobil. Busa tersebut juga digunakan sebagai pengepak barang (www.spray-polyurethane.com)

Perekat dan penyekat polyuretan digunakan dalam konstruksi, transportasi, kapal, dan kegunaan lain yang membutuhkan kekuatan, tahan lembab, serta sifat tahan lama dari polyuretan tersebut. Istilah “polyuretan elastomer” meliputi produk turunannya antara lain, *thermoplastic polyurethane*, *cast elastomer*, dan produk-produk *Reaction Injection Molded* (RIM). Bahan-bahan ini meliputi banyak ragam kegunaan, dari sepatu dan roda skate sampai perlengkapan rumah, lintasan atletik, serta alat-alat elektronik (www.spray-polyurethane.com)

Menurut Mutiara Selaras, (2001) dikutip dari Salmiah (2002), kebutuhan polyuretan dunia menurut wilayah, kebutuhan dunia bahan material dan kebutuhan polyuretan perkapita di wilayah Asia Pasifik, disajikan pada Tabel 5.1 sampai 5.2

Tabel 5.1 Kebutuhan Polyuretan Dunia Menurut Wilayah (Ribu Ton)

Wilayah	%	2000	2002	2004	Pertumbuhan (%)
Eropa Barat	31	2.620	2.935	3.290	6
Eropa Timur	3	255	275	300	4
Amerika Utara	33	2.790	3.180	3.625	7
Amerika Selatan	5	425	465	510	7
Jepang	6	510	550	590	4
Asia Pasifik	16,5	1.395	1.560	1.750	6
Afrika dan Timur Tengah	5,5	465	505	545	4
Dunia	100	8.460	9.470	10.610	6

Sumber: Mutiara Selaras, 2001

Tabel 5.2 Kebutuhan Bahan Polyuretan Dunia (Ribu Ton)

Bahan	%	2000	2002	2004
MDI	28	2.370	2.650	2.970
TDI	17	1.440	1.610	1.800
Polyeter	41	3.465	3.880	4.350
Polyester	14	1.180	1.330	1.490

Sumber: Mutiara Selaras, 2001

Tabel 5.3 Kebutuhan Polyurean per Kapita Wilayah Asia Pasifik

Negara	Kg per kapita	Negara	Kg per kapita
Indonesia	0,3	Australia	3,8
China	0,5	Jepang	7,5
Thailan	0,8	Taiwan	9,3
Malaysia	1,5	Korea Selatan	9,9

Sumber: Mutiara Selaras, 2001

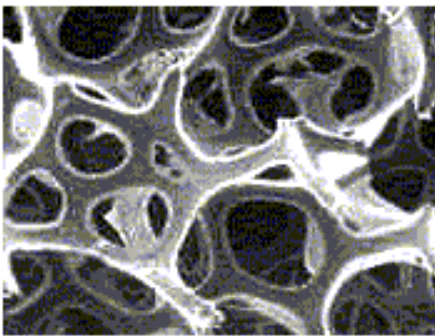
5.1 Tipe-Tipe Polyuretan

Tipe-tipe polyuretan bergantung pada tipe-tipe polyol, isosianat penambahan aditif dan proses yang digunakan, polyuretan dengan tipe-tipe yang berbeda dapat diproduksi. Perbedaan tipe umumnya dapat dibagi menjadi dua kategori besar yakni *polyurethane foam* dan *non polyurethan foam*. *Polyurethan foam* dibagi menjadi tiga kategori: *rigid* polyuretan, *semi rigid* polyuretan dan *fleksibel* polyuretan (Wang, 1998)

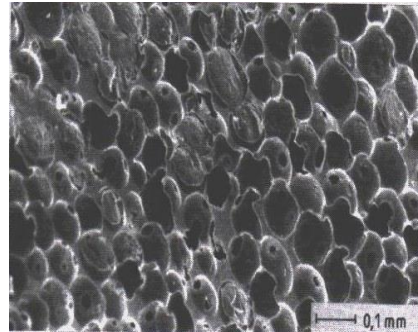
Garis batas antara *flexible polyurethane* dan *rigid polyurethane* adalah difusi. Jadi kelas *intermediate foam* didefinisikan sebagai *semi rigid polyurethane*. Kriteria bermanfaat untuk membedakan *rigid* dan *semi rigid foam* adalah kekuatan tekan pada ketegangan 10%. *Foam* dapat ditekan tanpa kehilangan struktur diklasifikasikan sebagai *semi rigid* dan *foam*. Pemanjangan *rigid foam* tidak melebihi 10% dan range densitasnya dari 10 – 600 kgm⁻³ (Salmiah, 2003)

Polyurethane foam termasuk dalam golongan polymer selular, dimana fase gas terdistribusi ke dalam kantong-kantong yang disebut sebagai sel. Apabila sel-sel tersebut berhubungan antara satu dengan lainnya dimana gas dapat lewat dari sel satu ke sel yang lain, maka sel tersebut dikatakan sebagai sel terbuka (*open cells*). Sedangkan bila sel-sel tersebut terpisah sehingga fase gas tidak dapat berhubungan dengan fase gas lainnya dalam sel yang berbeda, maka sel tersebut dikatakan sebagai sel tertutup (*closed cells*) (Michaeli et al,1990). *Polyurethane foam* dapat juga dibuat dari sel terbuka, sel tertutup atau campuran. Polyuretan sel terbuka adalah material terbukti lebih bagus dan dapat menembus kedalam gas sedangkan polyuretan sel tertutup sifat-sifatnya merupakan isolasi panas yang lebih baik

Pada umumnya *foam* dengan struktur sel tertutup merupakan jenis *rigid foam* sedangkan *foam* dengan struktur terbuka adalah *foam* fleksibel. *Foam* dengan struktur sel tertutup memiliki daya absorpsi terhadap air yang lebih rendah dibanding dengan struktur sel yang terbuka. Struktur sel terbuka dan sel tertutup tampak seperti pada Gambar 5.1



(a)



(b)

Gambar 5.1 Foto SEM Struktur Sel Plastik Berpori (a) Sel Terbuka ; (b) Sel Tertutup (Michaeli et al, 1990)

5.2 Pembentukan *Polyurethane Foam*

Terdapat dua sistem yang dapat digunakan untuk memproduksi polyuretan (Michaeli et al,1990), yaitu :

- a. Sistem *one-step (one-shot process)* adalah semua bahan baku untuk menghasilkan polymer dicampur bersama-sama.

- b. Sistem *two-step (prepolymer process)*, komponen polyol direaksikan dengan *polyisocyanate* untuk membentuk *prepolymer* dengan gugus akhir *isocyanate*, proses ini yang disebut *prepolymer*, dan masih terdapat *isocyanate* yang berlebih. Campuran *prepolymer* direaksikan dengan *chain extender*.

Pemilihan sistem untuk pembentukan polyuretan, didasarkan kepada properti polymer yang diinginkan. Sistem *two-step* dapat menghasilkan struktur yang lebih beraturan daripada sistem *one-step*, karena pada sistem *two-step* terbentuk oligomer dimana gugus polyol ditutup dengan *diisocyanate*. Oligomer-oligomer yang terbentuk kemudian direaksikan dengan *chain extender*. Sistem *one-step* umumnya digunakan dalam pembentukan *polyurethane foam*, sedangkan sistem *two-step* diaplikasikan pada produksi *elastomer*.

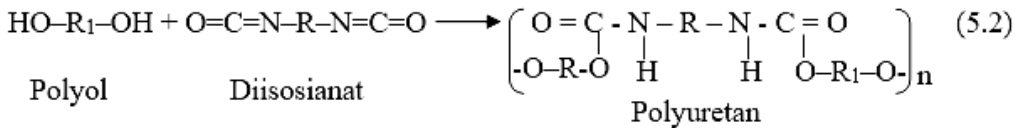
5.3 Reaksi Pembentukan Polyuretan

Polyuretan adalah polymer yang terdiri atas untaian monomer-monomer yang dihubungkan dengan gugus uretan hasil reaksi alkohol dengan isosianat seperti ditunjukkan oleh persamaan (5.1). Gugus uretan (N-C=O) pada dasarnya adalah hasil reaksi antara gugus hidroksil (-OH) dengan gugus isosianat (N=C=O) ditunjukkan pada persamaan (5.2) (Wibowo, 2003). Polyuretan merupakan polymer yang terdiri dari pengulangan ikatan uretan (Nazarudin, 2008). Polyuretan terbentuk ketika polyol bereaksi dengan isosianat ditunjukkan pada persamaan (5.3). Polyol adalah senyawa organik mempunyai lebih dari satu gugus fungsional hidroksil (-OH) per molekul sedangkan polyisosianat adalah senyawa organik yang mempunyai lebih dari satu gugus fungsional isosianat (N=C=O) permolekul (Salmiah, 2002). Ada dua reaksi kimia penting pada pembentukan *flexible polyurethane foam*, reaksi pertama adalah antara isosianat dengan polyol membentuk polyuretan (reaksi *gelation*). Reaksi kedua adalah reaksi *blow* yaitu reaksi antara air dan isosianat menghasilkan polyurea dan gas CO_2 sebagai *chemical blowing agent* (Wang, 1998)

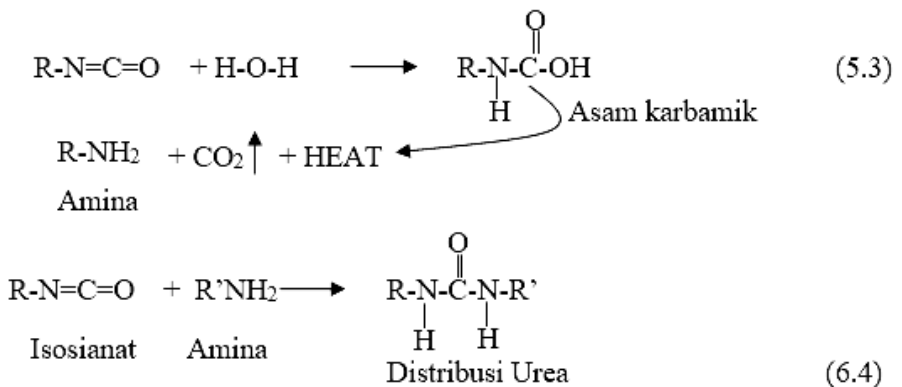
Reaksinya secara sederhana dapat digambarkan sebagai berikut:



Reaksi pembentukan polyuretan :



Reaksi blow :



Struktur dan sifat khusus polyuretan (PU) biasanya berhubungan dengan tiga reaksi penting dari isosianat, yakni:

- Reaksi antara isosianat dan alkohol membentuk gugus uretan persamaan (5.1)
- Reaksi antara isosianat dan air untuk membentuk gelembung atau struktur sel.

Isosianat akan bereaksi dengan air untuk membentuk asam karbamik tidak stabil dimana akan terurai menjadi gugus amin dan karbon dioksida dan panas persamaan (5.4). Total panas yang terbentuk dari persamaan (5.1) adalah kira-kira 47 kkal per mol air yang bereaksi. Karbon dioksida yang terbentuk terjebak dalam jaringan hasil polymer dalam pembentukan gelembung atau sel, yang bergantian memberikan kenaikan bentuk *polyurethan foam* (Salmiah, 2002)

Air akan mempercepat reaksi dengan isosianat, dimana reaksi tersebut diawali dengan memproduksi asam karbamat yang tidak stabil

sehingga cepat terdekomposisi menjadi amina dan melepaskan gas CO₂. Selanjutnya amina akan bereaksi dengan isosianat yang belum terkonversi untuk menghasilkan urea sebagai *hard segment* (Neff et al., 1997).

Pada awal campuran, polyisosianat dan polyol bereaksi sangat lambat. Setelah reaktan sedikit terkonversi, laju reaksi mulai meningkat karena hasil reaksi mempercepat pembentukan polyuretan (*auto catalysis*). Agar pembuatan polyuretan cepat terjadi maka perlu digunakan katalis. Katalis yang dapat mempercepat reaksi pembentukan polyuretan adalah katalis basa dan katalis logam (Mills, 2000). Mekanisme antara katalis logam dan basa yang berbeda memungkinkan penggunaan kedua jenis katalis secara simultan dan sinergis (Artavia et al., 1994)

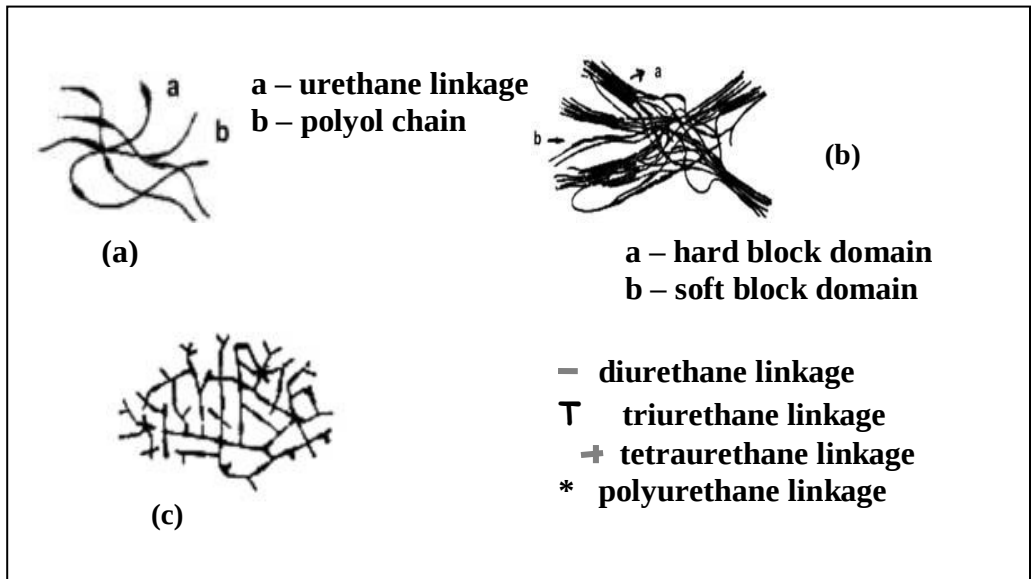
Katalis basa mengandung gugus amina berfungsi untuk mempercepat reaksi isosianat, baik terhadap polyol maupun air. Sedangkan katalis logam dapat mempercepat reaksi isosianat dengan polyol. Surfaktan digunakan untuk mencampurkan komponen-komponen yang tidak saling larut, mengurangi tegangan permukaan pada fase fluida, dan menstabilkan ekspansi *bubble* dan menghasilkan struktur sel (sel terbuka atau sel tertutup). Dan jika diinginkan *performance* produk polymerisasi tertentu, penggunaan aditif dapat dilakukan (Seymour dan Allegranza, 1973).

- c). Reaksi antara isosianat dengan amina untuk pembentukan *polymer cross-link*. Isosianat juga bereaksi dengan amina primer atau sekunder untuk mensubstitusi urea persamaan (6.4). Pemilihan amina yang benar akan menghasilkan pembentukan cabang struktur sel. Jadi, disamping amina yang terbentuk dari reaksi antara isosianat dan air persamaan (5.3)(Salmiah, 2002).

5.4 Perkembangan Morfologi *Polyurethane Foam*

Struktur molekul polyuretan dapat berupa *rigid polymer (crosslink)*, *semi rigid*, dan *fleksibel* (rantai lurus). *Foam* fleksibel dan *Thermoplastic Polyurethane* (TPU) memiliki struktur bersegmen yang tersusun atas rantai-rantai, dimana polyol akan berfungsi sebagai *soft segment* dan polyurea sebagai *hard segment*. Sifat molekul ini sangat tergantung pada ikatan hidrogen gugus-gugus rantai yang bersifat polar, terutama antara gugus N-H dan gugus karbonil serta urea dan uretan. Ikatan hidrogen juga dapat terbentuk antara gugus N-H dan gugus karbonil polyester, bahkan terbentuk dengan atom oksigen polyeter.

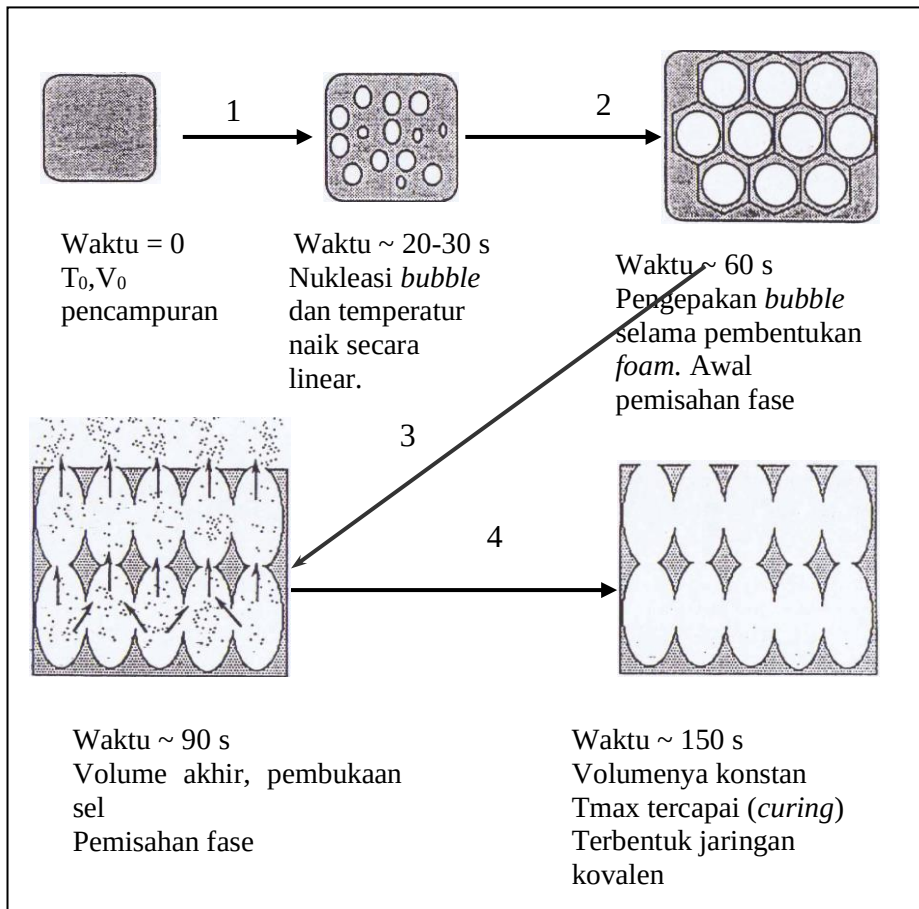
Apabila dipergunakan reagen dengan gugus fungsi banyak (*polyfunctional group*) akan dihasilkan *polyurethane foam* yang kaku dengan tingkat sambung silang yang tinggi. Berikut merupakan ilustrasi beberapa bentuk struktur molekul polyuretan (www.macrogalleria.com).



Gambar 5.2 Struktur Polyuretan (a) Elastomer lunak; (b) Polymer dengan Struktur Domain Terpisah (*flexible foam*); (c) Polymer Kaku dengan Tingkat Sambung Silang Tinggi (www.polyuretanos.com)

5.4.1 Proses *Foaming*

Pembentukan *flexible polyurethane foam* berlangsung relatif cepat (2-4 menit), sangat eksoterm dengan kenaikan temperatur sampai 75-160 °C, dan mengalami pengembangan volume sekitar 20-50 kali dari volume awal. Pada proses *foaming*, campuran mengalami perubahan morfologi yang meliputi nukleasi dan pertumbuhan *bubble*, pengepakan (*bubble packing*), pembukaan sel (*opening cell*), dan *curing*. Perubahan morfologi makroskopik pada saat *foaming* diilustrasikan pada Gambar 6.3



Gambar 5.3 Pengembangan Morfologi Makroskopis Selama Proses *Foaming* (Hillard, N.C, 1994)

Perubahan material struktur sel selama *foaming* terbagi menjadi 4 tahap (Artavia et al, 1994):

1. Nukleasi gelembung gas (*bubble nucleation*)

Merupakan tahap pembentukan sel-sel dengan ukuran tertentu sampai sel-sel tersebut dapat tumbuh. Proses nukleasi dimulai dengan pembentukan nuklei-nuklei sel yang dipacu oleh CO_2 yang terlarut dalam campuran polyol sebelum bereaksi dengan TDI. Setelah ditambahkan TDI nuklei yang terbentuk tersebut akan berdifusi dengan nuklei-nuklei yang dihasilkan oleh reaksi, yang kemudian akan tumbuh atau berekspansi akibat difusi gas ke dalam sel. Menurut "*Cellular Plastic*", pertumbuhan nuklei (ekspansi volume) sel dipengaruhi oleh tekanan dalam dan luar sel,

tegangan permukaan *phase gas-liquid* dan jari-jari sel. Tegangan permukaan mempengaruhi ekspansi volume sel dimana difusi gas akan berkurang akibat dari besarnya tegangan permukaan. Hal ini dapat dijelaskan dengan persamaan berikut :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r_c} \quad (5.5)$$

ΔP = Perbedaan tekanan dalam dan luar sel

γ = Tegangan permukaan antara phase fluida

r_c = Jari-jari kritis sel

Dengan mengecilnya tegangan permukaan maka jari-jari kritis yang dibutuhkan untuk membentuk nuklei semakin kecil. Jika jari-jari nuklei yang terbentuk lebih kecil dari jari-jari kritis maka nuklei akan terlarut kembali.

Ukuran *bubble* dapat bertambah karena beberapa faktor :

- a) Difusi gas-gas yang baru terbentuk ke dalam *bubble*, yaitu CO₂ hasil reaksi antara *isocyanate* dan air, atau *liquid blowing agent* yang teruapkan oleh panas reaksi
- b) Ekspansi gas dalam *bubble* yang disebabkan panas reaksi
- c) Difusi gas dari *bubble* yang kecil ke *bubble* yang lebih besar. Jumlah dan ukuran *bubble* dalam campuran ditentukan oleh energi mekanik pengadukan dan surfaktan. Surfaktan mengurangi tegangan permukaan sehingga meningkatkan volume gas yang terdispersi dalam sistem (Yokoyama, 1978). Pada tahap ini modulus *foam* berubah secara dramatis selama tahap pertama. Pada akhir tahapan ini, campuran menunjukkan karakteristik *foam liquid* yang nampak seperti solid (gel).

Selain jumlah sel, diameter sel juga mempengaruhi jumlah dinding sel yang berfungsi sebagai penyangga. Dimana ukuran penurunan diameter sel akan meningkatkan jumlah dinding sel yang terbentuk per satuan volume. Massa *foam* ditentukan oleh dinding sel yang membentuk struktur yang *interconnected*. Maka dengan mengecilnya diameter sel, makin

banyak dinding sel yang terbentuk per satuan volume sehingga *bulk density* akan meningkat.

Kenaikan tekanan gas CO₂ akan menyebabkan terjadinya fluktuasi pada *bulk density* sel. Peningkatan pada ukuran diameter sel akan mengurangi jumlah dinding sel yang terbentuk per satuan volume, sehingga massa per satuan volume (*bulk density*) akan menurun. Pengaruh yang sebaliknya akan terjadi pada penurunan ukuran diameter sel adalah pada peningkatan *bulk density* sel.

Peningkatan *bulk density* kemungkinan disebabkan :

- 1) Difusivitas CO₂ (yang berasal dari reaksi kimia antara isosianat dengan air dan *methylene chloryde* yang ditambahkan ke dalam reaktor) dalam larutan polymer semakin besar dan gerakan gas-gas sangat cepat sampai terjadi tumbukan antar gas-gas sehingga nuklei–nuklei yang terbentuk menjadi lebih banyak.
- 2) Jumlah molekul CO₂ untuk proses *foaming* semakin banyak sehingga viskositas dalam matriks lebih rendah dan densitas selnya menjadi lebih besar.
- 3) Kemampuan penetrasi gas dalam polymer juga menjadi kuat sehingga jumlah dinding sel yang memisahkan sel satu dengan yang lain semakin banyak. Dengan semakin banyaknya dinding sel maka massa persatuan volume (*bulk density*) semakin besar.

2. *Foam liquid*

Akhir dari tahap 1 menunjukkan modulus gel yang masih relatif rendah dan CO₂ yang dihasilkan masih berlanjut sehingga *foam* masih terus berkembang. Tahap ini ditandai dengan modulus yang relatif konstan. Selama ekspansi volume sel berlangsung, antara sel satu dengan yang lain akan saling berdekatan dan membentuk struktur yang lebih teratur (*bubble packing*). Gel terbentuk oleh interaksi kumpulan gelembung (*bubble*) yang berdekatan, dimana setiap sel dikelilingi oleh sebuah lapisan film tipis. Pada saat ini material masih memiliki berat molekul dan viskositas yang rendah. Pada akhir tahap ini konversi isosianat mencapai sekitar 60%, dimana *urea hard segment* mulai terbentuk.

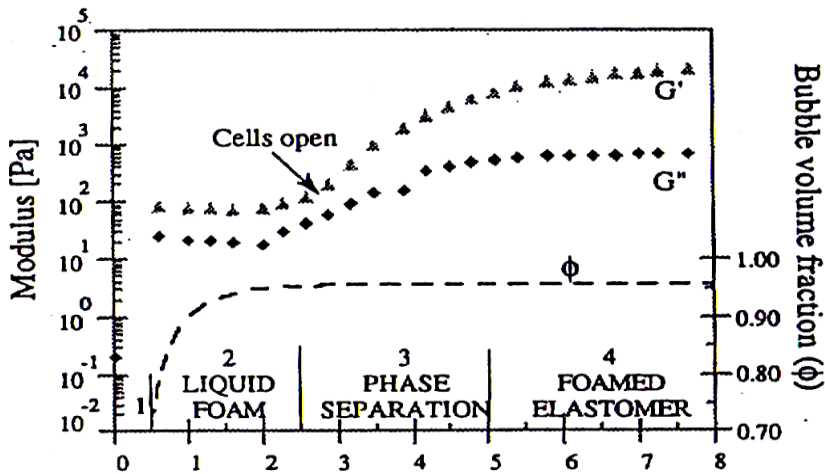
3. Pemisahan fase

Peristiwa ini ditandai dengan tercapainya suatu kondisi dimana urea yang terbentuk tidak lagi larut dalam campuran dan akhirnya terpisah. Pemisahan ini terjadi karena adanya pertambahan berat molekul dan *chemical incompatibility* antar *hard segment* dan *soft segment* seiring dengan berjalannya reaksi polymerisasi. Selain itu terjadi ikatan hydrogen yang kuat antar gugus urea sehingga akan terbentuk struktur *paracrystalline* antar *hard segment* yang kemudian akan memisah dari *soft segment*. Pemisahan ini akan membentuk *urea rich domain* dengan ikatan hydrogen yang kuat. Domain ini berfungsi sebagai *reinforcing filler* yang akan memperkuat dinding sel dan memperbaiki properti mekanis *foam*, seperti peningkatan modulus dan peningkatan suhu transisi gelas (T_g) (Artavia et al, 1994).

Pada akhir tahap ini polymer mengeras dan modulus mengalami kenaikan lagi. Proses *foaming* dan reaksi kimia tetap berlangsung hingga konversi *isocyanate* mencapai 70 % sehingga tekanan CO_2 bertambah secara lokal dalam sel. Akibatnya terjadi kenaikan suhu karena reaksi dan viskositas dari *liquid foam* akan turun, sehingga laju penipisan film bertambah. Akhirnya terjadi pemecahan dinding sel yang disebabkan oleh kombinasi dari pemisahan fase dan tekanan gas pada dinding sel (Artavia et al, 1994).

4. Foam Elastomer

Setelah pembukaan sel, proses *foaming* tetap berlangsung. *Foam* mencapai temperatur dan modulus maksimumnya karena adanya penggabungan antara rantai ikatan kovalen dan atau optimalisasi morfologi *hard segment*. Tahapan perubahan material struktur sel selama proses *foaming* polyuretan ditunjukkan pada Gambar 5.4.



Gambar 5.4 Empat Tahap Perubahan Material Struktur Sel Selama Proses *Foaming Polyuretan* (Hillard, N.C & Cunningham, 1994).

Perubahan morfologi makroskopik sangat dipengaruhi oleh reaksi kimianya. Apabila *foam* tidak cukup memiliki gel pada saat selnya pecah, maka akan terjadi *collapse*. Sedangkan apabila *crosslinking* terlalu kuat, maka *foam* akan mengalami *shrinking*. Agar dapat menghasilkan formasi *foam* yang baik, sangat diperlukan data kinetika reaksi serta pemahaman terhadap perubahan mikrostruktur oleh separasi fase (Artavia et al, 1994).

5.4.2 Mekanisme Pembukaan Sel

Polyurethane foam dianggap sebagai sistem koloid, dimana setiap gelembung (*bubble*) atau sel dikelilingi oleh film. Sebagai hasil dari ekspansi volume oleh gas CO_2 (hasil dari reaksi antara *isocyanate* dan air), cairan mengalir menjauh dari film. Seperti pada proses penipisan secara kontinyu, film pecah sebelum pengembangan jaringan *crosslink urethane*. Dibandingkan dengan *aqueous foam* dimana fase kontinyu tetap *liquid*, fase kontinyu *urethane foam* kemudian menjadi polymer padat.

Aqueous foam menipis karena pengaruh gaya berat dan *border suction*, dan rusak sebagai akibat penggabungan dan pemecahan film. Proses tersebut dapat dibagi menjadi tiga tahap yaitu pendekatan salah

satu *bubble* dengan yang lainnya, penipisan film antar sel, dan pemecahan film tersebut (Artavia et al, 1994).

Pada proses penipisan film, terjadi aliran drainase *liquid* menjauh dari film menuju daerah *lamella* dan *plateu border* sampai terjadi pembukaan sel (*cell opening*). Selama proses ini, stabilitas *foam* dipertahankan oleh beberapa faktor, yaitu: peningkatan viskositas yang memperlambat penipisan membran, reaksi *crosslinking* yang meningkatkan elastisitas film dan memperlambat pembukaan dini yang dapat mengakibatkan *collapse*, dan peningkatan luas permukaan (Artavia et al, 1994).

Pada suatu saat gaya yang ditimbulkan oleh ekspansi volume sel akan menyebabkan pembukaan sel. De Vries membuat persamaan untuk memperkirakan energi aktivasi E_A yang dibutuhkan untuk pembukaan sel:

$$E_a = 0,73\delta^2\gamma \quad (6.6)$$

E_a = Energi yang dibutuhkan untuk pembukaan sel

δ = Ketebalan film

γ = Tegangan permukaan

Dari persamaan tersebut dapat diketahui ketebalan film memiliki pengaruh yang lebih besar daripada tegangan permukaan.

5.5 Morfologi Foam Polyuretan

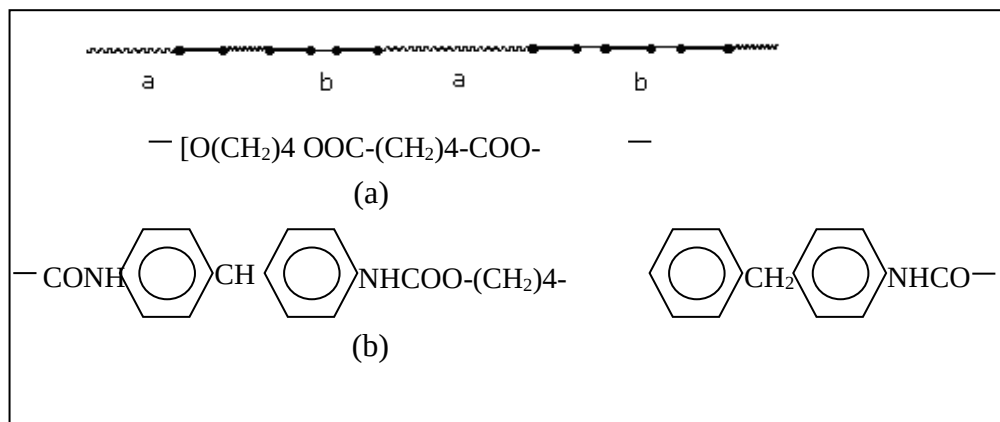
Jika ditinjau dari susunan monomer sepanjang rantai polymer, *polyurethane foam* merupakan kopolymer balok dengan formasi $(HS_m)_n$. H adalah *hard segment polyurea* dan S_m adalah *soft segment polyol* dengan derajat polymerisasi m, sedangkan n adalah derajat polymerisasi kopolymer balok. Kedua *segment* tersebut saling terhubung melalui gugus *urethane* (Bross et al., 2000).

Kopolymer balok dalam *flexible polyurethane foam* merupakan mikrostruktur yang tersusun oleh kombinasi yang berselang-seling dari *soft segment* yang bersifat non polar dan memiliki suhu transisi gelas (T_g) rendah, serta *hard segment* yang bersifat polar dan memiliki suhu transisi gelasnya

lebih tinggi atau dengan kata lain memiliki titik lebur kristal di atas suhu kamar. Akibat *chemical incompatibility* antara dua *segment* tersebut terjadi pemisahan *microphase* dan terbentuklah morfologi domain (Wang, 1998).

5.6 Soft dan Hard Segment

Suatu polyuretan disiapkan dengan satu mol rantai panjang polyol linier [poly(1,4-butane diol adipate)], dua mol diisocyanate (MDI) dan satu mol chain extender (1,4-butane diol), keberadaan struktur ditunjukkan di Gambar 6.5.

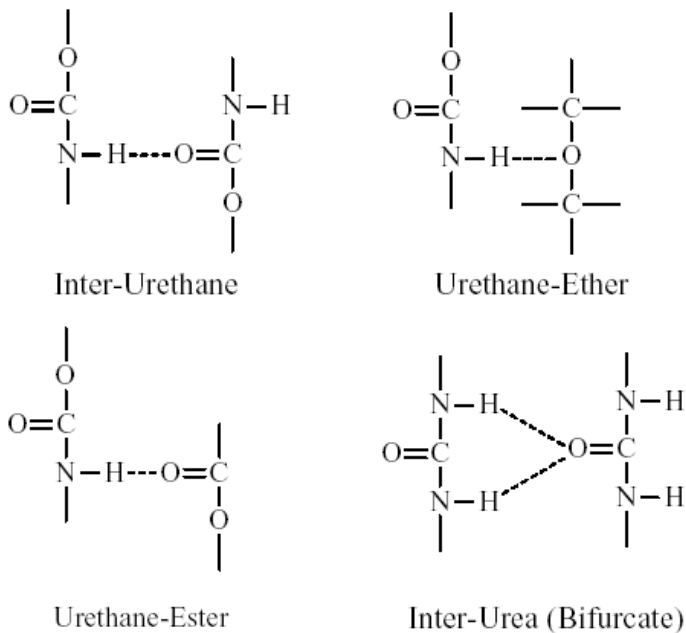


Gambar 5.5 Struktur Rantai Polyuretan (a) *Soft Segment*, (b) *Hard Segment* (www.polyuretanos.com)

Morfologi pada polyuretan cukup rumit untuk dipahami, bukan hanya karena polymer ini terdiri dari dua fase, akan tetapi juga karena fenomena fisik lainnya seperti kristalisasi dan ikatan hidrogen antara dua *segment*. Ikatan hidrogen pada *polyurethane* diyakini sebagai penyebab dari terjadinya separasi fase.

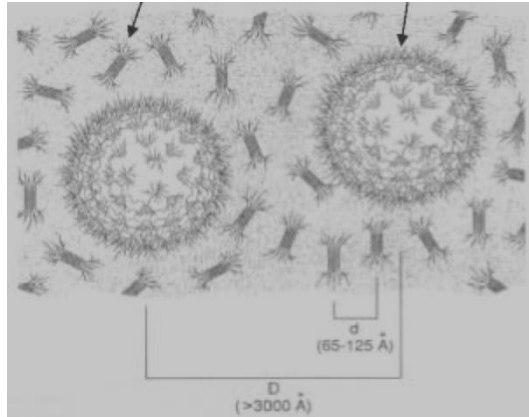
Ikatan hidrogen adalah ikatan yang terjadi antara atom hidrogen dengan atom-atom yang bersifat sangat elektronegatif, yaitu fluorin, oksigen, nitrogen (Maron, 1974). Rantai polyuretan memiliki ikatan hidrogen yang cukup kuat, (20 – 50 kJ/mol) (Weller dan Kumar, 1994), yang biasanya terjadi pada gugus N – H, gugus karbonil *urethane* C = O dan gugus karbonil urea C = O, bahkan terbentuk pada gugus O – H polyeter. Ikatan hidrogen dapat terjadi dalam satu segmen dan antar segmen, juga terjadi didalam *hard segment* sendiri, sehingga terjadi kristalisasi yang ikut mendorong terjadinya separasi fase (Wang, 1998).

Pengaruh ikatan hidrogen pada properti mekanik polyuretan seringkali digunakan untuk menjelaskan berbagai anomali atau improvisasi properti, dan pengaruh tersebut tentu saja mencakup struktur kimia maupun fisiknya. Dengan melakukan variasi rasio antara *soft segment* dan *hard segment*, dapat diperoleh modifikasi properti fisik, mulai dari material yang kaku dan rapuh, atau lembut dan lunak (Wang, 1998). Interaksi ikatan hidrogen pada uretan dan urea *linkage* ditunjukkan pada Gambar 6.6



Gambar 5.6 Interaksi Ikatan Hidrogen pada *Urethane* dan *Urea linkage* (Wang, 1998)

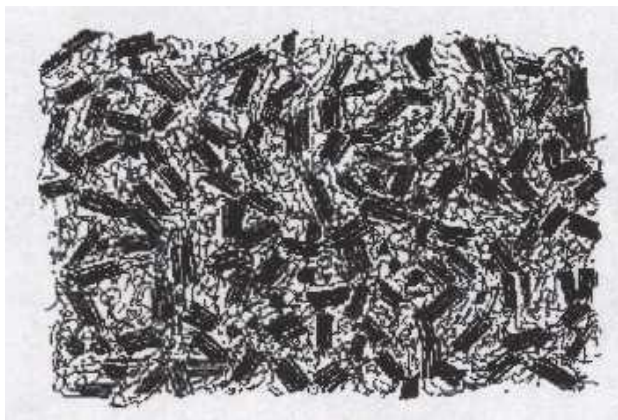
Pada pemisahan fase *hard segment* akan menuju daerah semi-kristal dan membentuk urea *hard domain*, sedangkan *soft segment* polyol akan membentuk *amorphous matrices* dimana *hard segment* terdispersi di dalamnya. Ketika konsentrasi *hard segment* melebihi batas kelarutannya dalam sistem, *hard segment* akan memisah dan membentuk urea *hard domain*. *Hard domain* di dalam *two-phase microstructure* dapat berfungsi sebagai *physical crosslinking point* dan *reinforcing filler*. Pada konsentrasi air yang tinggi, urea *hard domain* dapat bergabung membentuk *urea aggregates* atau *urea balls*. Representasi skematis dari pemisahan fase *Polyurethane foam* ditunjukkan pada Gambar 5.7



Gambar 5.7 Representasi Skematis dari Pemisahan Fase *Polyurethane Foam* (Wang, 1998)

Pemisahan fase pada mikrostruktur ini dipengaruhi oleh banyak faktor, antara lain berat molekul *soft segment* dan katalisnya, tipe *chain extender* yang digunakan formasi ikatan hidrogen pada polymer, proses pembuatan dan kondisi reaksi.

Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, ternyata diperoleh fakta bahwa separasi fase antara *soft* dan *hard segment* tidak terjadi dengan sempurna, melainkan masih terdapat ikatan antara keduanya. Dari representasi skematik TEM (*Transmission Electron Microscopic*), terlihat indikasi terjadinya ikatan hidrogen antara kedua *segment* tersebut.



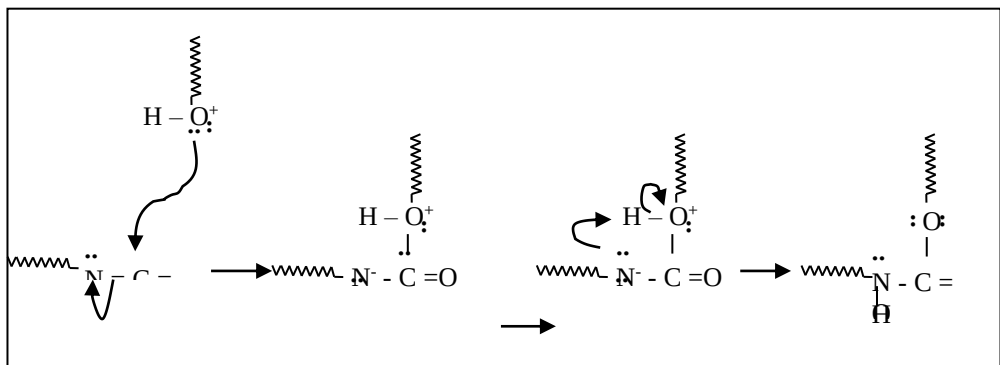
Gambar 5.8 Representasi Skematik Formasi Hard Domain (Urea) dengan Menggunakan TEM (Wang, 1998)

5.7 Bahan Dasar Untuk Pembuatan Polyuretan

Bahan dasar yang paling umum digunakan untuk produksi polyuretan atau *foam polyurethane* adalah di atau polyisocianat dan polyol. Reagen lain yang ditambahkan dalam rangka untuk modifikasi atau memperbaiki sifat dari polyuretan adalah termasuk *blowing agent*, *cross linkers*, katalis, *flame retardants*, *pigments*, *perfumes* dan *filler*.

a. Isosianat

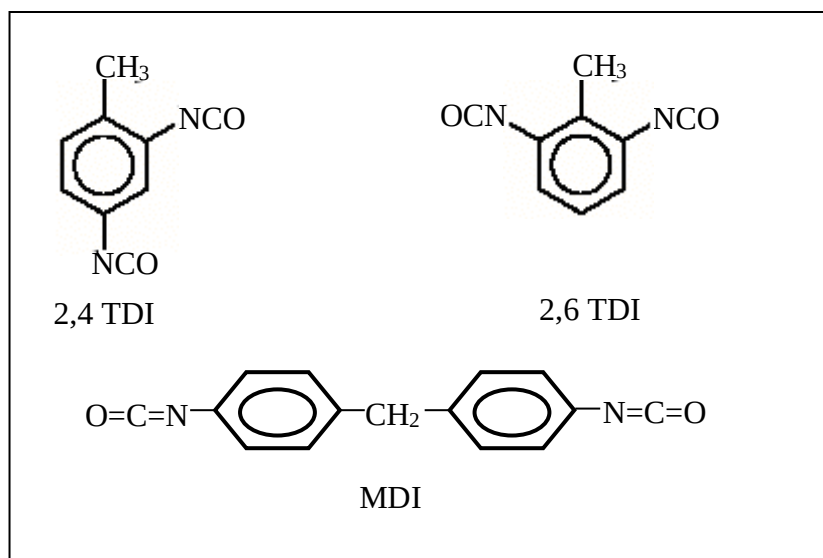
Selain jenis polyol yang digunakan, faktor lain yang penting adalah reaksi oleh isosianat. Isosianat sangat reaktif terhadap suatu nukleofil, hal ini disebabkan oleh posisi atom C pada isosianat berada di antara dua elemen elektronegatif, yaitu oksigen dan nitrogen. Pada kondisi ini, atom karbon menjadi kekurangan elektron (elektrofilik) sehingga ketika bertemu dengan atom yang kaya elektron (nukleofil), dengan cepat akan membentuk suatu ikatan. Dengan kata lain, atom C adalah *electron acceptor* dan sebagai *electron donor* adalah atom oksigen dari polyol, ikatan kedua atom tersebut kemudian menghasilkan polyuretan (Yakoyama, 1978). Mekanisme transfer elektron pada reaksi isosianat dan polyol untuk membentuk polyuretan ditunjukkan pada Gambar 5.9



Gambar 5.9 Mekanisme Transfer Elektron pada Reaksi Isosianat dan Polyol untuk Membentuk Polyuretan (Yakoyama, 1978)

Isosianat yang paling umum digunakan untuk membuat polyuretan adalah aromatik alam dan lebih dari 95% produksi polyuretan seluruh dunia berdasarkan pada toluen diisocianat (TDI) dan 4,4-*methylene di-p-phenylene isocyanate* (MDI) (Kircher, 1987; Rohaeti, 2003)

Lebih dari 2/3 dari semua produk polyuretan fleksibel dibuat dengan toluen diisocianat. Produk normal sebenarnya mencampur dua isomer, 2,4-TDI (80%) dan 2,6-TDI (20%). Bahan TDI merupakan bahan yang paling banyak digunakan untuk industri dan mudah diperoleh karena biasa digunakan untuk perekat dan busa (Salmiah., 2002). Struktur isocianat TDI dan MDI, ditunjukkan pada Gambar 6.10



Gambar 5.10 Struktur Isocianat TDI dan MDI (Salmiah., 2002; Rohaeti, 2003)

b. Polyol

Bilangan hidroksil dari polyol minyak sawit akan bervariasi bergantung pada type minyak sawit, jenis alkohol yang digunakan dan rasio antara keduanya. Untuk mengetahui khas polyol RBD *Palm oil* dianalisa bilangan hidroksil secara kualitatif menggunakan FTIR dan analisa secara kuantitatif menggunakan metode ASTM D 4274-88, dengan *titrator* metode ASTM D 974 (Salmiah, 2002).

Bilangan hidroksil dipergunakan untuk menentukan gugusan hidroksil bebas yang sering terdapat dalam minyak atau lemak alam dan sintesis. Bilangan hidroksil adalah jumlah miligram kalium hidroksida (KOH) yang dibutuhkan untuk menyabunkan secara sempurna 1 g polyol (Kircher, 1987). Gugus hidroksil pada polyol ini yang akan bereaksi dengan isocianat membentuk polyuretan. Polyol dari minyak nabati dengan metode penemuan (Petrovic et al., 2003) mempunyai kandungan hidroksil tertinggi kira-kira satu

gugus hidroksil per ikatan rangkap minyak nabati. Informasi mengenai bilangan hidroksil pada polyol sangat diperlukan untuk menentukan jenis penggunaan polyol pada pembuatan produk berikutnya. Adapun beberapa jenis produk yang dapat dibuat dari polyol berdasarkan range besarnya bilangan hidroksil pada polyol dapat dilihat pada Tabel 6.3, 6.5 dan Tabel 6.6

Semakin tinggi bilangan hidroksil menunjukkan jumlah gugus hidroksil yang tersedia untuk bereaksi lebih besar, sehingga reaksi semakin cepat. Selain itu, semakin banyak kadar hidroksil primer maka semakin cepat reaksinya.

Di Eropa dan Amerika, polyol berbasis minyak kedelai telah digunakan oleh industri dalam skala besar menggantikan polyol petrokimia dalam produksi polyuretan. Di Malaysia, penggunaan minyak nabati khususnya minyak palm telah lebih dari 10 tahun diteliti secara intensif oleh Malaysian Palm Oil Board (MPOB) bekerjasama dengan Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Germany. Hasil kerjasama tersebut menghasilkan jenis polyol baru berbasis minyak palm yang dapat diaplikasikan sebagai resin cat polyuretan sistem 2 komponen yang cocok untuk aplikasi interior maupun eksterior (Hasan *et al.* 1995).

c. *Blowing Agent*

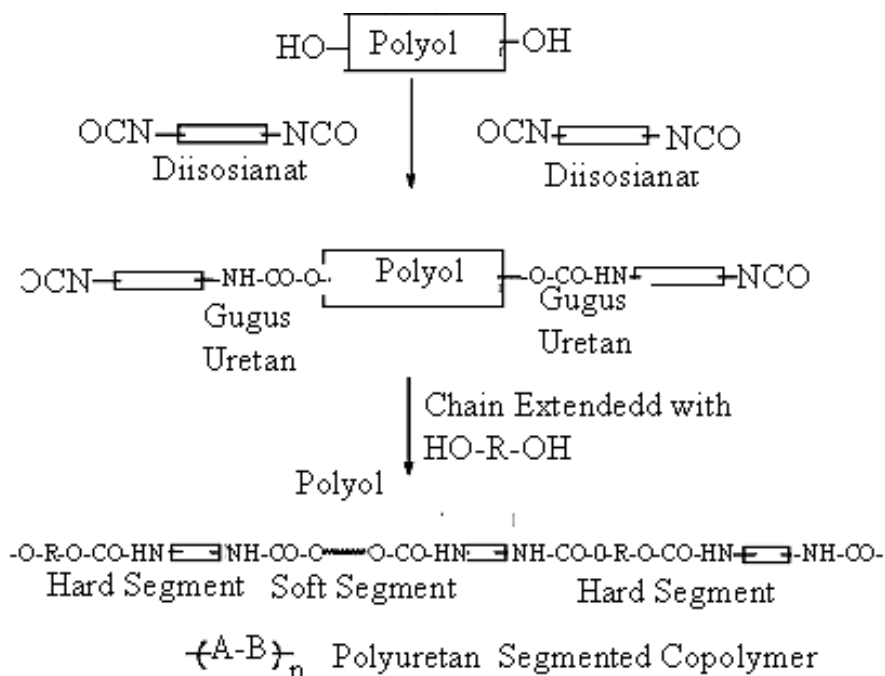
Disamping karbon dioksida yang terbentuk *in-situ* persamaan (6) atau penambahan karbon dioksida dari sumber luar, cairan mendidih rendah dapat ditambah untuk membangkitkan atau busa mengembang. Ini dikenal sebagai *blowing agent*

d. *Chain extender dan cross-linking agen.*

Chain extender adalah molekul-molekul kecil dari diol atau diamin yang memperpanjang segment keras seperti halnya ikatan hidrogen pada densitas polyuretan. Berhubungan tiga atau lebih senyawa dengan fungsional yang tinggi sebagai cabang atau *cross-linking agent*. Paling umum *chain extender/cross linking* digunakan dalam polyuretan adalah dietanol amin, trietanol amin, amino etil etanol amin dan glykol ((Wirpsza, 1993).

Selain reaksi antara polyol dan *diisocyanate*, *chain extender* juga memegang peranan penting dalam sintesa polyuretan. *Chain extender* bereaksi dengan gugus *isocyanate* membentuk *urethane* atau *urea linkage* dalam *hard*

segment. Dengan demikian, penambahan *chain extender* dapat meningkatkan panjang *hard segment* agar diperoleh pemisahan mikrofase yang lebih sempurna. Dengan memodifikasi rasio berat *chain extender*/polyol, sifat polyuretan yang dihasilkan dapat bervariasi dari kaku, getas, menyerupai karet, hingga lembut dan lunak. Tanpa penambahan *chain extender*, polyuretan yang dihasilkan biasanya memiliki properti mekanis yang kurang baik dan menunjukkan adanya pemisahan mikrofase yang tidak sempurna (Wang, 1998). Mekanisme pemanjangan rantai oleh *chain extender* pada pembuatan *polyurethane foam* dilukiskan pada Gambar 5.11



Gambar 5.11 Mekanisme Pemanjangan Rantai oleh *Chain Extender* pada Pembuatan *Polyurethane Foam* (Wang, 1998).

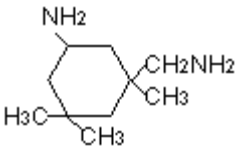
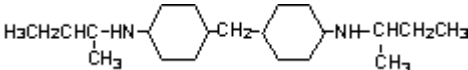
Dalam pemisahan mikrofase, *chain extender* berperan dalam meningkatkan panjang *hard segment* dengan cara bereaksi dengan gugus isocyanate membentuk urethane atau urea linkage dalam *hard segment*. Dengan demikian, penambahan *chain extender* akan meningkatkan kandungan *hard segment* dalam matriks polimer dan memperkuat ikatan hidrogen antar urea *hard segment*, sehingga akan diperoleh pemisahan mikrofase yang lebih baik (Wang, 1998). Pemisahan ini akan membentuk *urea rich domain* dengan ikatan

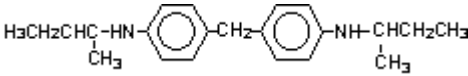
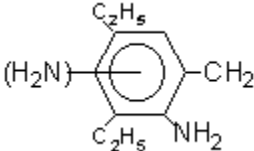
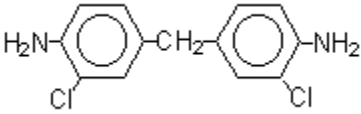
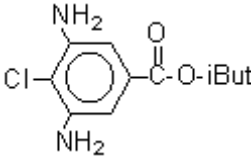
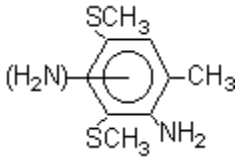
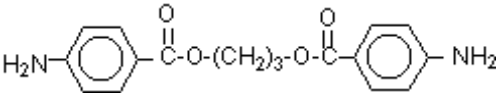
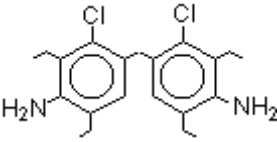
hydrogen yang kuat. *Hard domain* ini berfungsi sebagai *reinforcing filler* yang akan memperkuat dinding sel dan memperbaiki properti mekanis foam, seperti peningkatan modulus, *tensile strength*, *compression set*, *resiliency* dan peningkatan suhu transisi gelas (T_g) (Artavia et al, 1994).

Chain extender dapat dikategorikan menjadi dua kelas, yaitu diol dan diamine. Sedangkan struktur molekul yang biasa digunakan sebagai *chain extender* adalah jenis aromatik dan alifatik. Secara umum, *chain extender* yang berupa diol atau diamine alifatik akan menghasilkan material yang lebih lembut daripada *chain extender* aromatik (Wang, 1998). Pada percobaan ini digunakan *chain extender* dari jenis alifatik diol berupa ethylene glycol.

Aplikasi *chain extender* pada pembuatan polyuretan dengan sistem *two-step*, berfungsi sebagai penghubung rantai-rantai oligomer yang dihasilkan dari proses *prepolymer*, rantai *oligomer* merupakan gugus polyol yang ditutup dengan gugus *diisocyanate*. Dengan mereaksikannya dengan *chain extender* maka rantai dapat saling berhubungan, sehingga akan didapatkan konfigurasi *hard-soft-hard* yang lebih teratur. Sedangkan pada sistem *one-step chain extender* dicampurkan dengan semua bahan baku untuk memperpanjang rantai polymer yang akan dihasilkan. Diamin dengan berat molekul rendah digunakan sebagai *chain extenders* dalam proses polyuretan/urea.

Table 5.4 Diamin Digunakan Sebagai *Chain Extenders*

SENYAWA	STRUKTUR	BM
<u>Hydrazine</u>	H_2N-NH_2	32
Ethylene diamine	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	60
1,4-ciclohexanediamine		114
<u>Isophorone diamine</u> (<u>IPDA</u>)		170
4,4'-bis-(secbutylamine) dicyclohexylmethane		322

(SBADCHM)		
4,4'-bis-(secbutylamine) diphenylmethane (SBADFM)		310
<u>diethyl-toluene diamine (DETDA)</u>		178
isomers 2,4 (80) e 2,6 (20)		
<u>4,4'-methylene-bis(2- chloroaniline)</u> (MOCA)		267
4-chloro-3,5-diamino- benzoic acid isobutylester (CDABE)		242,5
<u>3,5-dimethylthio- toluenediamine</u> (DMTDA) - isomers 2,4 (80) e 2,6 (20)		214
Trimethyleneglycol-di- p-aminobenzoate (TMGDAB)		314
4,4'-methylene-bis-(3- chloro-2,6- diethylaniline) (M- CDEA)		365

e. Katalisator

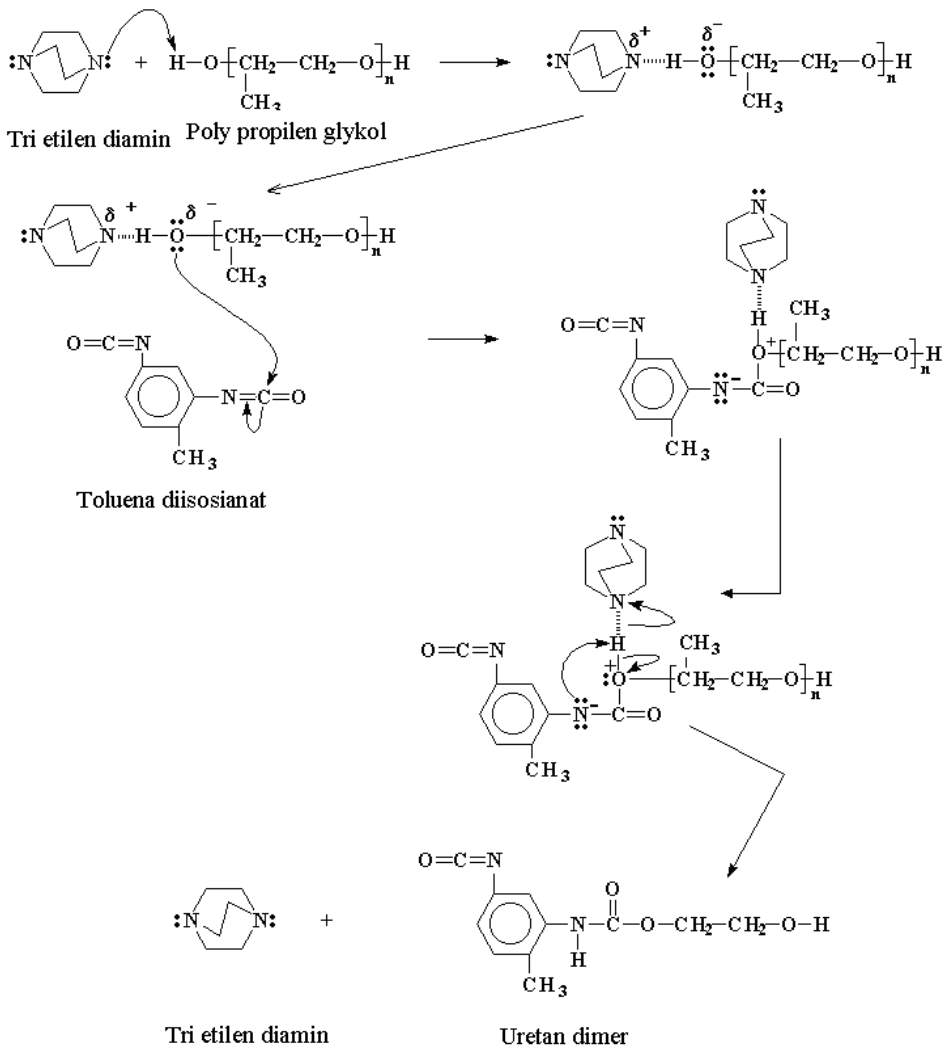
Dalam pembuatan polyuretan, penambahan katalis dapat mempercepat reaksi antara *isocyanate* dengan polyol maupun air. Komposisi katalis digunakan untuk meningkatkan selektivitas pada saat reaksi kimia yang berbeda, yang terjadi pada waktu bersamaan seperti pada pembuatan polyuretan. Hal ini berarti katalis sangat berpengaruh terhadap struktur *polyurethane* dan properti yang dihasilkannya.

Pemilihan katalis untuk pembuatan polyuretan biasanya digunakan untuk memperoleh proses reaksi yang cocok. Katalis yang dapat mempercepat reaksi pembentukan polyuretan adalah katalis logam (*organometallic*) dan katalis basa (*amine tersier*). Mekanisme antara katalis logam dan basa yang berbeda memungkinkan penggunaan kedua jenis katalis secara simultan dan sinergis. Beberapa katalis ini memiliki efek yang berbeda pada reaktivitas isosianat dengan atom hidrogen aktif yang terkandung dalam *urethane*, urea, air dan alkohol (Artavia et al, 1994)

Organometallic mempunyai pengaruh yang kuat pada pembentukan polyuretan, tetapi mempunyai pengaruh yang lemah terhadap reaksi *blowing*, antara isosianat dan air. Amine tersier menunjukkan pengaruh katalik yang kuat terhadap pembentukan polyuretan dan juga reaksi *blowing*. Hal ini sangat penting pada teknologi *polyurethane foam* dimana kedua katalis tersebut digunakan untuk pembentukan *polyurethane foam* dengan sifat yang diinginkan.

Amine tersier secara umum digunakan sebagai katalis basa dalam pembuatan *foam* polyuretan. Katalis ini berfungsi untuk mempercepat reaksi isosianat, baik terhadap polyol maupun air. Jenis katalis amine tersier yang digunakan dalam pembuatan *polyurethane foam* adalah katalis jenis *triethylene diamine* (Wang, 1998).

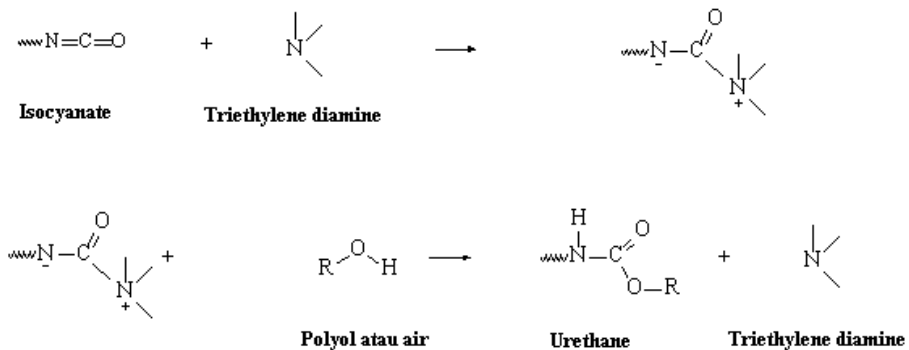
Saat ini, teori tentang mekanisme katalis logam maupun katalis basa dalam mempercepat terjadinya reaksi pembentukan polyuretan masih dalam perdebatan. Ada beberapa teori yang menyatakan mekanisme katalis, salah satunya yang dirilis *macrogalleria*. *Macrogalleria* menyatakan katalis basa (*triethylene diamine*) menyerang atom H pada gugus alkohol. Serangan ini yang menyebabkan atom O pada gugus OH milik alkohol berdipol negatif. Hal inilah yang menyebabkan polyol lebih reaktif terhadap isosianat. Mekanisme katalis basa ditunjukkan pada Gambar 6.12 sampai Gambar 6.14



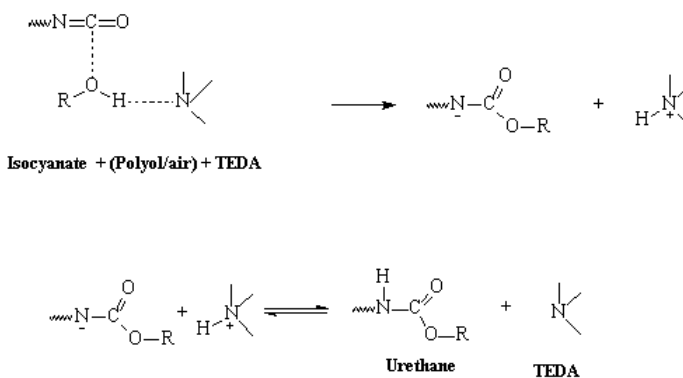
Gambar 5.12 Mekanisme Katalis Basa Menurut *Macrogalleria* (www. poliuretanos)

Pendapat yang berbeda diungkapkan *poliurethanos*. Isinya menyatakan ada dua pendapat tentang mekanisme reaksi katalis basa. Tetapi keduanya sepakat bahwa katalis basa sama-sama kuat terhadap reaksi *gelation* maupun reaksi *blow*. Dua teori tersebut adalah teori Baker dan teori Farkas. Menurut Baker katalis basa menyerang atom C pada gugus *isocyanate*. Kemudian katalis basa digantikan oleh gugus OH, gugus OH disini dapat berasal dari polyol atau dari air. Berbeda dengan reaksi Farkas, Farkas menyatakan bahwa pertama kali

atom O pada gugus OH (bisa milik polyol ataupun air) menyerang atom C pada gugus isocyanate. Katalis basa akan menempel pada atom H pada gugus OH (bisa milik polyol ataupun air) kemudian atom H ikut lepas bersama katalis basa. Proses tersebut membuat atom N pada isocyanate bermuatan negatif dan atom N pada katalis basa bermuatan positif. Pada kondisi ini atom H pada katalis basa akan pindah dari atom N pada katalis basa ke atom N pada gugus *isocyanate*.



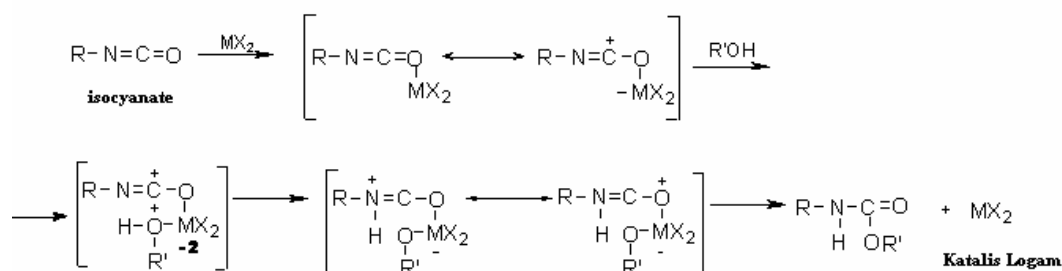
Gambar 5.13. Mekanisme Katalis Basa Menurut Baker



Gambar 5.14. Mekanisme katalis basa menurut Farkas.

Untuk katalis logam, teori mekanisme katalis logam diungkap *poliuretan*os. Katalis yang digunakan adalah stannous octoate [$\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$].

Katalis ini hanya kuat terhadap reaksi *gelation*, reaksi pembentukan polyurethane yang dihasilkan reaksi antara *polyol* dengan *isocyanate*. Mekanisme katalis logam *stannous octate*, ditunjukkan pada Gambar 6.15



Gambar 5.15 Mekanisme Katalis Logam *Stannous Octoate* (www.poliuretanos)

f. *Surfactants dan Emulsifiers*

Surfaktan adalah kepanjangan dari “*surface active agent*” suatu bahan yang mempunyai permukaan yang aktif digunakan berbagai macam keperluan. Surfaktan adalah bahan kimia yang berfungsi untuk menurunkan tegangan antar muka minyak dan air sehingga dapat bercampur dengan homogen. Surfaktan merupakan senyawa organik yang dalam molekulnya memiliki sedikitnya satu gugus hidrofilik (suatu bahan yang terlarut dalam air) dan satu gugus hidrofobik (suatu bahan yang terlarut dalam minyak). Apabila ditambahkan ke suatu cairan pada konsentrasi rendah, maka dapat mengubah karakteristik tegangan permukaan dan antarmuka cairan tersebut. Antarmuka adalah bagian dimana dua fasa saling bertemu/kontak. Permukaan yaitu antarmuka dimana satu fasa kontak dengan gas, biasanya udara (Hui, 1996)

Gugus hidrofilik molekul surfaktan dapat bermuatan positif, negatif maupun tidak bermuatan. Jenis muatan tersebut akan menentukan jenis surfaktan yang terbentuk.

- Bermuatan negatif --> surfaktan anionik
- Bermuatan positif --> surfaktan kationik
- Bermuatan positif dan negatif --> surfaktan amfoterik (ampholyte, zwitterion)

- d. Tidak bermuatan --> surfaktan nonionik. Surfaktan bersifat larut dalam fase pendispersinya. Hukum Taube menyatakan bahwa surfaktan diperlukan untuk penurunan tegangan permukaan. Tegangan permukaan yang rendah berarti memiliki viskositas yang tinggi atau dapat dikatakan emulsi semakin stabil.

Surfaktan diperlukan dalam rangka mengontrol ukuran sel, struktur dan kestabilan struktur, pada gilirannya mendorong kearah pembentukan polyuretan sel terbuka atau polyuretan sel tertutup. Kebanyakan polyuretan sekarang ini dibuat dengan menggunakan surfaktan nonionik organo silikon polyeter (Salmiah 2002). Tanpa adanya penambahan surfaktan seperti silikon glykol, laju alir *liquid* pada *cell window* mengalir sangat cepat sehingga lapisan sel runtuh dan *buble* menjadi *collapse*

Penelitian yang dilakukan Zhang et al (1999) tentang peranan dari silikon surfaktan dalam *foam* fleksibel *polyurethane*. Dari penelitian tersebut disimpulkan bahwa surfaktan yang berbasis pada silikon dapat menurunkan tegangan permukaan sehingga dapat mengemulsikan bahan-bahan yang kurang *incompatible*, membantu pembentukan *bubble* selama pencampuran serta menstabilkan sel *windows*.

6

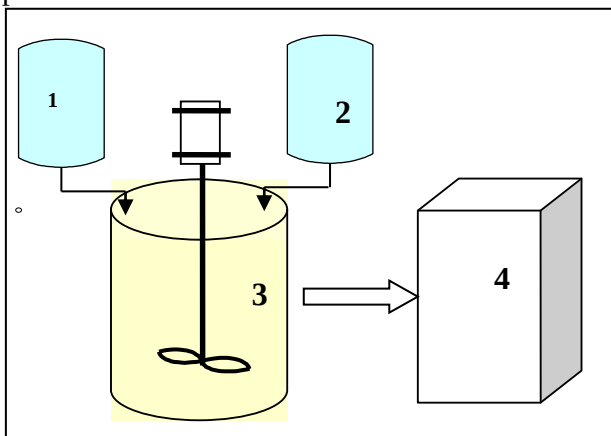
PEMBUATAN POLYURETAN

6.1 Bahan Pembuatan Polyuretan

Bahan utama yang digunakan dalam pembuatan polyuretan adalah toluen diisosianat dan polyol berbasis RBD *palm olein*. Toluene diisocyanate (TDI) langsung digunakan tanpa melalui perlakuan lebih lanjut. Bahan lain yang digunakan adalah *polypropylene glycol* (Olin Chemical), etilen diamin (INEOS oxide), *triethylene diamine* (Osi Specialtyties), *stannous octoate* (Osi Specialtyties), *silicone glycol* (Osi Specialtyties), *methylene chloride* (Solvay), asam sulfat (96%), asam asetat *glassial* (98%), MeOH (98%), IPA (98%), hidrogen peroksida (50%), natrium sulfat dan aquades.

6.2 Peralatan Pembuatan Polyuretan

Peralatan pembuatan polyuretan berupa reaktor teraduk, tangki penampung TDI, tangki pencampur (polyol, etilen diamin, *triethylene diamine*, *stannous octoate*, *silicone glycol*, *methylene chloride*), dan cetakan, disajikan pada Gambar 6.1.



Keterangan:

1. Tangki campuran polyol, katalis, surfaktan, aquadest dan *filler*
2. Tangki TDI
3. Tangki Pencampur
4. Cetakan

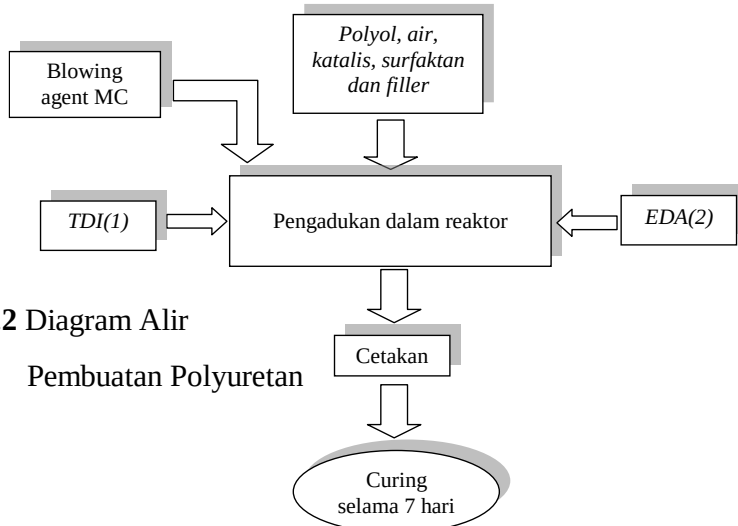
Gambar 6.1 Peralatan Pembuatan Polyuretan

Peralatan untuk menganalisis dari polyuretan yang dihasilkan adalah dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui diameter dan densitas sel, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk mengetahui keberadaan gugus molekul dan ikatan hidrogen yang terdapat dalam sampel dan *Defferensial Scanning Calorimeter* (DSC) untuk menentukan suhu tansisi *glass* (Tg).

6.3 Prosedur Pembuatan Polyuretan

Produk polyol yang telah diperoleh direaksikan dengan isosianat untuk menghasilkan polyuretan. Percobaan pembuatan polyuretan dilakukan dengan mempelajari pengaruh *blending* antara polyol berbasis RBD *palm olein* dengan *polypropylene glycol* (PPG) pada rasio 50/50, 75/25, 80/20 dan 100 : 0 (100% polyol berbasis RBD *palm olein*) pada berbagai volume TDI. Proses yang digunakan adalah metode *one-shoot*. Adapun prosedurnya adalah sebagai berikut: memasukan sejumlah tertentu campuran yang terdiri dari 100 ml polyol baik *blending* maupun tanpa *blending*, 1 ml air, 1 ml *silicone glycol* sebagai surfaktan, 0,3 ml *stannous octoate* sebagai katalis logam, 0,2 ml tri etilen diamin sebagai katalis basa dan 4,5 ml *methylene chloride* sebagai *blowing agent* dimasukan kedalam reaktor, dicampur bersama-sama terlebih dahulu kemudian ditambahkan 25, 30 dan 33 ml toluen diisosianat (TDI) ke dalam reaktor dan diaduk selama 30 detik dengan campuran polyol. Proses pencampuran ini berlangsung pada kondisi atmosferik. Polyuretan hasil dituang dalam cetakan, setelah itu *curing* selama 7 hari. Hasil yang didapatkan adalah polyuretan busa lentur yang berwarna krem .

Diagram alir percobaan pembuatan polyuretan disajikan pada Gambar 6.2



Gambar 6.2 Diagram Alir
Pembuatan Polyuretan

6.4. Proses Pembuatan Polyuretan

Batasan formulasi pembuatan polyuretan didasarkan atas sifat-sifat fisik elastomer yang secara visual dapat diamati, yakni terbentuk polyuretan yang dapat menjadi padatan setelah proses pemeraman. Percobaan pendahuluan yang menggunakan polyol berbasis RBD *palm olein*, menghasilkan *foam* polyuretan yang getas, maka dicoba dengan mencampur polyol hasil penelitian dengan polyol polypropylen glykol. Pengaruh *blending* antara polyol berbasis RBD *palm olein* dengan *polypropylene glycol* (PPG) terhadap pembuatan polyuretan dipelajari dengan mereaksikan polyol *blending* antara polyol berbasis RBD *palm olein* dengan *polypropylene glycol* (PPG) pada perbandingan (50/50, 75/25, 80/20) dan 100 : 0 (100% polyol berbasis RBD *palm olein*) dengan TDI pada berbagai volume, seperti ditunjukkan pada Tabel 6.1.

Tabel 6.1 Pengaruh Rasio Volume Polyol (RBD *palm olein* : PPG) pada Berbagai Volume TDI

Rasio Polyol (ml)		TDI (ml)	Keterangan Hasil
RBD <i>Palm Olein</i>	PPG		
100	0	25	<i>Shrinking, collapse</i> , getas
80	20	25	<i>Shrinking, collapse</i> , getas
75	25	25	<i>Shrinking</i> , agak <i>rigid</i> , mudah dipatah
50	50	25	<i>Shrinking</i> , agak kenyal, mudah dipatah
100	0	30	<i>Shrinking, collapse</i> , <i>rigid</i>
80	20	30	<i>Shrinking, collapse</i> , <i>rigid</i>
75	25	30	Agak <i>flexible</i> , mudah diputus
50	50	30	<i>Flexible</i> , agak mudah putus
100	0	33	<i>Shrinking, rigid</i> , mudah dipatah
80	20	33	<i>Shrinking, collapse</i> agak <i>rigid</i> ,
75	25	33	<i>Flexible</i> , sukar diputus
50	50	33	<i>Flexible polyurethane foam</i> (berhasil), sebanding dengan <i>flexible polyurethane foam</i> Sumarno et al, (2007)

Tabel 6.1 menunjukkan bahwa pada penggunaan rasio polyol RBD *palm olein* dengan *polypropylene glycol* (PPG) (80/20) serta penggunaan polyol berbasis RBD *palm olein* (100%) menghasilkan polyuretan yang cenderung

terjadi *shrinking* (penyusutan), getas, *collapse* dan mudah dipatahkan. Polyol berbasis RBD *palm olein* memiliki gugus OH sekunder lebih banyak sedangkan polypropylen glykol memiliki gugus OH primer. Reaktivitas gugus OH primer lebih besar dari pada gugus OH sekunder. Disamping itu alkohol monovalen primer memiliki satu gugus OH dan tidak membentuk polymerisasi, sehingga ukuran molekul dan viskositas larutan selama reaksi tidak berubah dan reaktivitas gugus fungsional tidak berubah. Struktur polyol berbasis RBD *palm olein* yang kompleks akan memberikan reaktivitas yang lebih rendah dibanding dengan alkohol hidrokarbon.

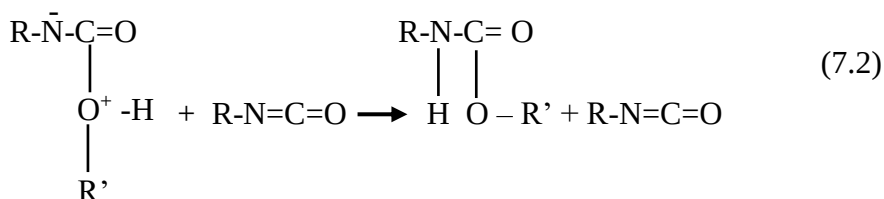
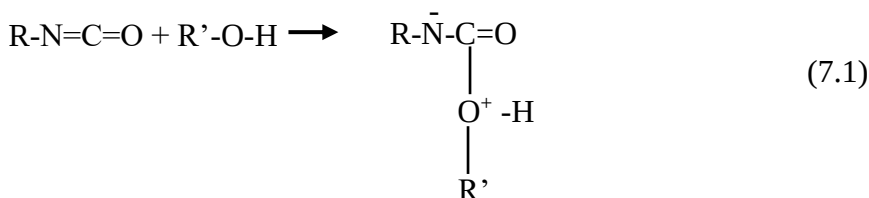
Polyol berbasis RBD *palm olein* mengandung gugus hidroksil sekunder ditengah-tengah rantai asam linoleat sehingga bentuk jaringan polymer yang terjadi secara geometri tidak teratur. Selain itu, polyol berbasis RBD *palm olein* memiliki 3 (tiga) gugus hidroksil pada setiap molekul sehingga akan terbentuk banyak percabangan. Semakin besar fungsionalitasnya (jumlah gugus OH) maka reaktifitas gugus OH semakin berkurang karena tersebar kegugus yang lain sehingga kecepatan reaksi akan semakin rendah.

Shrinking dapat disebabkan karena terjadinya *crosslink* yang terlalu kuat pada rantai polymer. Akibatnya gas-gas yang berdifusi masuk ke dalam sel tidak mampu melawan gaya ikatan dalam matriks polymer sehingga ukuran sel tidak dapat berkembang. Hal ini kemungkinan disebabkan polyol yang diperoleh dari RBD *palm olein* adalah memiliki struktur molekul yang relatif berbeda dengan struktur molekul *polypropylene glycol* (PPG) maka hasil polyuretan juga relatif berbeda, sehingga untuk membuat *flexible polyurethane foam* harus *diblending* dengan *polypropylene glycol* (PPG) agar memiliki properti yang lebih baik (Kircher, 1987). Hal ini tampak pada penelitian Maznee et al., (2001) yang menggunakan campuran polyol yang terdiri dari campuran polyeter polyol dari *petroleum* dan polyol sawit

Dari Tabel 6.1, nampak bahwa untuk berbagai RBD *palm olein* dan PPG pada penggunaan TDI 25 dan 30 ml ternyata polyuretan hasil terjadi *collapse*, rapuh, *shrinking* karena membentuk ikatan silang yang tidak cukup (jumlah gugus isosianat $N=C=O$ tidak mencukupi untuk berikatan silang dengan gugus uretan yang terbentuk). Apabila *foam* tidak cukup memiliki gel pada saat selnya pecah, maka akan terjadi *collapse*. Reaksi pembentukan polyuretan pada TDI 33 ml untuk berbagai (PPG) pada rasio polyol RBD *palm olein* dengan *polypropylene glycol* (PPG) adalah (50/50, 75/25) didapatkan jenis *flexible polyurethane foam*.

Kenaikan TDI akan membentuk polyuretan yang cepat sekali karena reaksi ikatan lurus dan ikatan silang terjadi sangat cepat. Isosianat sangat reaktif terhadap suatu nukleofil, hal ini disebabkan oleh posisi atom C pada isosianat berada di antara dua elemen elektronegatif, yaitu oksigen dan nitrogen. Pada kondisi ini, atom karbon menjadi kekurangan elektron (elektrofilik) sehingga ketika bertemu dengan atom yang kaya elektron (nukleofil), dengan cepat akan membentuk suatu ikatan.

Reaksi isosianat dengan polyol berbasis RBD *palm olein* adalah reaksi substitusi nukleofilik, dimana isosianat bereaksi dengan hidroksil membentuk kompleks teraktivasi, yang selanjutnya bereaksi dengan isosianat membentuk uretan, seperti ditunjukkan pada persamaan (4.1) dan (4.2). Dengan demikian, semakin banyak isosianat yang tersedia maka reaksi akan semakin cepat berlangsung. Ketika TDI dinaikan, maka semakin banyak konsentrasi isosianat yang tersedia untuk bereaksi membentuk ikatan lurus maupun ikatan silang sehingga kecepatan reaksi akan meningkat



Dari hasil diatas, diambil rasio volume polyol berbasis RBD *palm olein* dengan polypropilen glykol (PPG) 50:50 merupakan polyuretan yang berhasil, sama seperti polyuretan yang diperoleh dari PPG. Struktur dalam material polyuretan yang dihasilkan dianalisa dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* untuk mengetahui diameter dan densitas sel. Untuk mengidentifikasi keberadaan uretan didalam gugus karbonil dan ikatan hidrogen yang terjadi digunakan metode *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) *Spectroscopy*

6.5. Karakterisasi Polyuretan

6.5.1 Uji *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Polyuretan yang diperoleh dari rasio polyol RBD *palm olein* terhadap polyol PPG (50:50) dianalisa dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) kemudian dilakukan analisis menggunakan *software Imagej* untuk mengetahui diameter rata-rata dan densitas sel. Pada pembuatan *flexible polyurethane foam* ini menggunakan *blowing agent methylene chloryde*. Pembentukan sel-sel dihasilkan dari gas CO₂ yang berasal dari reaksi kimia antara isosianat dengan air dan *methylene chloryde* yang ditambahkan ke dalam reaktor.

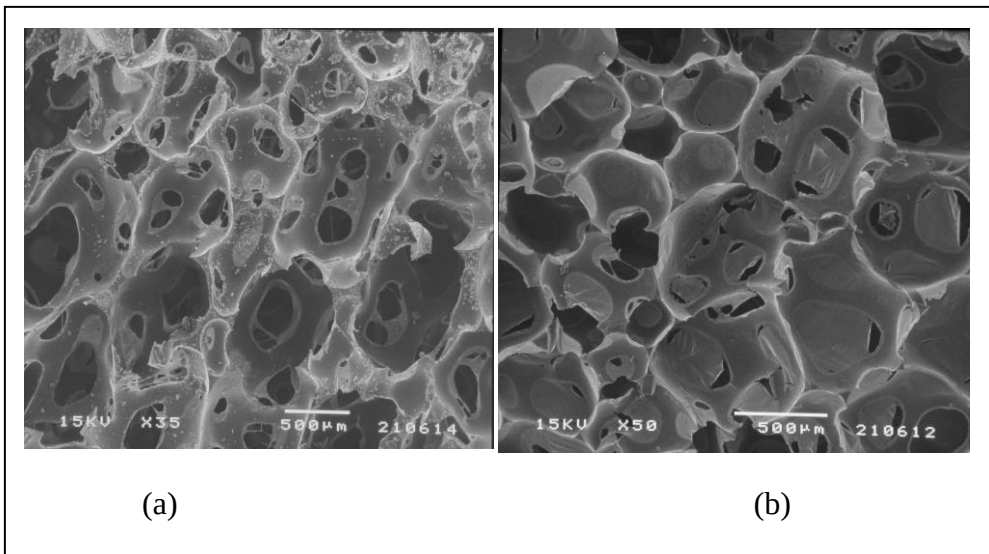
Methylene chloryde yang digunakan merupakan *liquid volatile* dan sebagai salah satu *blowing agent* yang digunakan pada industri *foam*. Pada penelitian ini, *liquid methylene chloryde* diaduk bersama-sama dengan campuran polyol dengan maksud agar *liquid* ini tercampur merata dalam campuran. Pada saat terjadi kondisi supersaturasi dimana temperatur dalam reaktor mengalami kenaikan panas reaksi sehingga gerakan gas-gas yang berada dalam polymer semakin cepat sampai terjadi tumbukan antar gas dan muncul nuklei dalam polymer. Dengan terjadinya kenaikan suhu reaksi, difusivitas gas *methylene chloryde* dalam polymer mengalami kenaikan dan gerakan gas-gas tersebut sangat cepat. Pada kondisi ini terdapat dua kemungkinan yaitu gas-gas tersebut membentuk nuklei yang baru atau akan berdifusi ke nuklei yang sudah terbentuk sehingga dapat memperbesar ukuran *bubble*.

Peningkatan dan penurunan densitas sel berhubungan dengan jumlah dan ukuran sel yang terbentuk selama proses *foaming*. Tekanan gas CO₂ berpengaruh terhadap diameter sel yang dihasilkan. Terjadinya penurunan diameter sel dikarenakan semakin besar tekanan CO₂ maka kelarutan CO₂ ke dalam campuran polyol semakin besar sehingga viskositas larutan polymer semakin menurun. Penurunan viskositas akan mempercepat laju nukleasi, sehingga jumlah nuklei yang terbentuk semakin banyak. Hal ini berarti gas cenderung untuk membentuk nuklei baru dari pada untuk pertumbuhan sel sehingga diameter yang dihasilkan semakin kecil. Terjadinya kenaikan diameter sel, disebabkan oleh sel-sel yang terbentuk mengalami penyatuan (*unifikasi sel*) sehingga membentuk sel yang lebih besar .

Diameter dan densitas sangat berpengaruh terhadap sifat mekanik dari *foam* yang dihasilkan. Diameter sel menentukan jumlah sel yang terdapat dalam

satu luasan *micrograph*, dimana semakin besar diameter yang dihasilkan maka semakin sedikit jumlah sel yang terdapat dalam luasan *micrograph* sehingga semakin sedikit jumlah sel per satuan volume (densitas sel menurun). Sehingga dapat dikatakan bahwa densitas sel berbanding terbalik dengan diameter sel.

Hasil analisa SEM dari polyol yang diperoleh memiliki diameter sel rata-rata adalah 0,0618 cm dan densitas sel adalah 9533,286 sel/cm². Morfologi polyuretan yang diperoleh dari polyol RBD *palm olein* disajikan pada Gambar 6.2(a). Morfologi polyuretan dari polyol PPG disajikan pada Gambar 6.2(b) (Sumarno et al, 2007) yang memiliki diameter rata-rata dan densitas sel yang diperoleh masing-masing 0,048197 – 0,090454 cm dan 7509,7258 – 24119,625 sel/cm³. Berdasarkan hasil uji SEM polyuretan yang diperoleh dari polyol berbasis RBD *palm olein* mendekati dengan polyuretan yang diperoleh dari



Gambar 6.3 *Micrograph SEM untuk (a) Polyuretan dari Polyol RBD *palm olein* (b) Polyuretan dari Polyol PPG (Sumarno et al, 2007)*

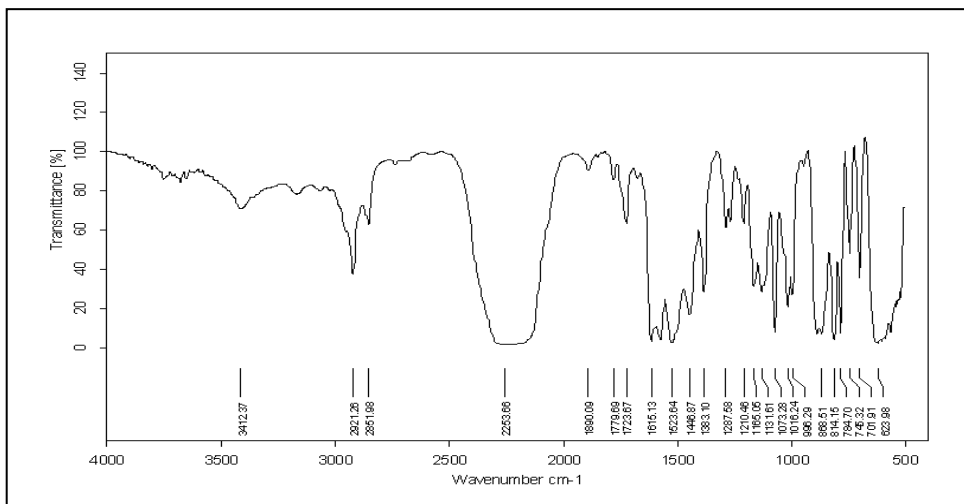
polypropylene glycol (PPG).

6.5.2 Uji *Fourier Transform Infrared spektroskopi (FTIR)*

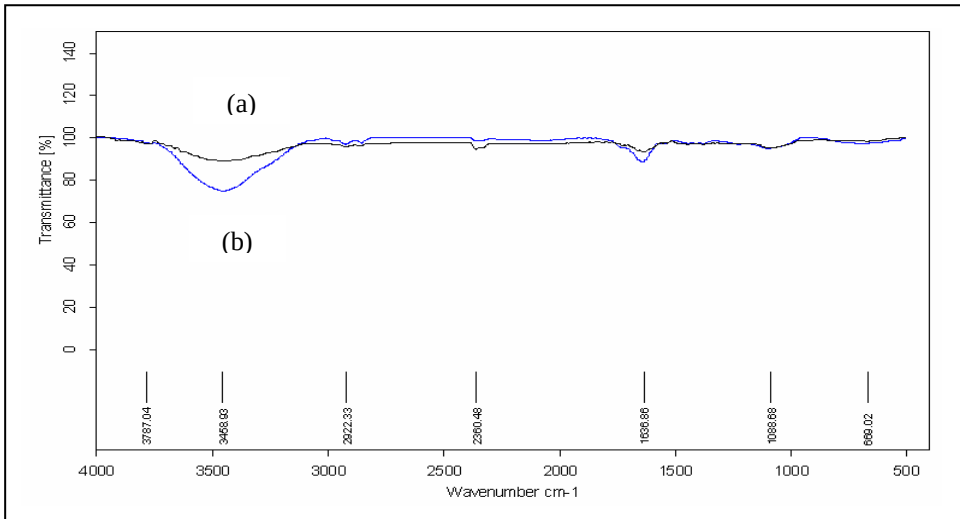
Fourier Transform Infrared spektroskopi (FTIR) ini merupakan merupakan teknik yang mudah untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi pada suatu molekul. FTIR merekam interaksi radiasi IR dengan sampel percobaan, menentukan frekuensi dimana sampel menyerap radiasi dan

intensitas penyerapannya. Penentuan frekuensi ini mampu mengidentifikasi sampel sehingga gugus fungsinya diketahui yang menyerap cahaya pada frekuensi tertentu. Analisa FTIR digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan uretan dan urea di dalam gugus karbonil dan memperkirakan panjang ikatan hidrogen dengan cara melihat posisi puncak (Oka, 2006). FTIR juga digunakan untuk menganalisa secara kuantitatif struktur lokal keberadaan *soft segment* dan *hard segment* di dalam *foam*.

Gambar 6.3 menunjukkan adanya gugus isosianat ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) dengan bilangan gelombang $2253,66 \text{ cm}^{-1}$. Spektrum mikroskopik FTIR dari *flexible polyurethane foam* hasil dari rasio (50:50) dibandingkan dengan *flexible polyurethane foam* dari *poly propilen glycol* (Sumarno et al, 2007). Pada Gambar 6.4(a) menunjukkan spektrum mikroskopik FTIR dari *flexible polyurethane foam* dari polyol berbasis RBD *palm olein* dan Gambar 6.4(b) menunjukkan spektrum mikroskopik FTIR dari *flexible polyurethane foam* dari *poly propilen glycol* (Sumarno et al, 2007). Ikatan antar atom yang terbentuk dalam molekul terbaca dalam beberapa daerah bilangan gelombang. Pada Gambar 6.4 bilangan gelombang yang terbaca adalah $3454,53 \text{ cm}^{-1}$ (O-H stretch) dan $2921,88 \text{ cm}^{-1}$ (C-H stretch) dalam gugus $-\text{CH}_3-$ mengindikasikan adanya *soft segment polyol* dalam struktur rantai polyuretan sedangkan bilangan gelombang $2853,29 \text{ cm}^{-1}$; $2361,31 \text{ cm}^{-1}$; 1641 cm^{-1} (C=O stretch), $1408,84 \text{ cm}^{-1}$ dan $1098,30 \text{ cm}^{-1}$ (C-O stretch) mengindikasikan adanya *urethane linkage*. Untuk hasil pembacaan FTIR selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 6.3.



Gambar 6.4 Spektrum FTIR Toluen Diisosianat



Gambar 6.5 (a) Spektrum *Foam* Polyuretan dari Polyol PPG (Sumarno et al, 2007)
 (b) Spektrum FTIR *Foam* Polyuretan dari Polyol RBD *palm olein*

Tabel 6.2 Hasil Pembacaan Spektrum FTIR untuk *Foam* Polyuretan Berbasis RBD *palm olein*

λ (cm ⁻¹)	Hasil pembacaan
3454,53	(N-H) dalam <i>urethane linkage</i>
2921,88	(C-H) dalam gugus -CH ₃ - <i>soft segment</i> polyol
1641	(C=O) dalam urea <i>hard segment</i> (H bonded urea)
1098,30	(C-O) dalam eter alifatik (O=C-O-C) pada gugus uretan

Dari hasil uji FTIR terhadap polyuretan yang diperoleh dari polyol berbasis RBD *palm olein* pada rasio (50/50), mengindikasikan adanya *urethane linkage* dan *soft segment polyol* dalam struktur rantai polyuretan juga mengindikasikan bahwa proses polyuretan yang telah terjadi ditandai dengan tidak terbentuknya gugus isosianat (N=C=O) dengan angka gelombang (2270 cm⁻¹).

6.5.3 Uji *Bulk Density*

Bulk density dihitung dengan menimbang massa *foam* dan mengukur volumenya dan dimasukkan ke persamaan :

$$\rho_{bulk} = \frac{m}{p \times l \times t}$$

Selain jumlah sel, diameter sel juga mempengaruhi jumlah dinding sel yang berfungsi sebagai penyangga. Dimana ukuran penurunan diameter sel akan meningkatkan jumlah dinding sel yang terbentuk per satuan volume. Massa *foam* ditentukan oleh dinding sel yang membentuk struktur yang *interconnected*. Maka dengan mengecilnya diameter sel, makin banyak dinding sel yang terbentuk per satuan volume sehingga *bulk density* akan meningkat.

Kenaikan tekanan gas CO₂ akan menyebabkan terjadinya fluktuasi pada *bulk density* sel. Peningkatan pada ukuran diameter sel akan mengurangi jumlah dinding sel yang terbentuk per satuan volume, sehingga massa per satuan volume (*bulk density*) akan menurun. Pengaruh yang sebaliknya akan terjadi pada penurunan ukuran diameter sel adalah pada peningkatan *bulk density* sel.

Hasil analisa dari polyuretan yang diperoleh untuk polyol RBD *palm olein* dengan polypropilen glykol (PPG) 50:50 memiliki *bulk density* 0,04926 g/cm³. Hasil ini cenderung sama bila dibandingkan dengan *bulk density* dari polyuretan berbasis polypropilen glykol (Sumarno et al, 2007) yang memiliki *bulk density* antara 0,037- 0,053 g/cm³

6.5.4 Uji suhu transisi *glass* (Tg) dilakukan dengan DSC (*Differential Scanning Calorimeter*).

Suatu polymer (*elastomer*) yang semula elastis apabila didinginkan terus menerus maka pada suhu tertentu (transisi *glass*) akan terjadi perubahan sifat bahan menjadi bentuk kristal atau kristal sebagian, diikuti perubahan volume spesifik, kuat tarik dan sebagainya. Semakin rendah nilai Tg akan semakin baik karena pada suhu rendah material polyuretan bersifat elastis. Hasil analisa Tg menggunakan (*Differential Scanning Calorimeter*) terhadap polyuretan yang diperoleh untuk polyol berbasis RBD *palm olein* dengan polypropilen glykol (PPG) 50:50 adalah 23,9 °C dan 64,7 °C ditunjukkan pada Gambar 6.5

6.6 Perhitungan Pembuatan Polyuretan:

Isosianat (TDI):

Bereaksi dengan polyol menghasilkan *gellesin* dan bereaksi dengan air menghasilkan *Blow* sebagai *row material*

Tapi bisa juga bereaksi dengan *change extender* dan *cross linker* berfungsi sebagai aditif bisa diabaikan, biasanya digunakan untuk kondisi ekstrim

Data polyol yang digunakan pada perhitungan:

1. Polyol Berbasis RBD *palm olein*

Massa polyol berbasis RBD *palm olein* yang digunakan = 100 g

ρ PPG = 1,013 g/ml

Volume PPG = massa PPG/ ρ PPG = 100g/1,013g/ml = 98,716ml

2. Air (H₂O)

Konsentrasi Air = 4 pphp (*part per hundred polyol*)

Massa air = 4% massa polyol = 0,04 x 100 = 4 g

Volume air = massa air/ ρ air = 4g/1g/ml = 4 ml

3. Toluene Diisocyanate (TDI)

Konsentrasi Toluene Diisocyanate (TDI) = 50 pphp

Massa Toluene Diisocyanate = 50% massa polyol = 0,5 x 100 = 50 g

Volume TDI = massa TDI/ ρ TDI = 50 g/1,22g/ml = 40,9836 ml

4. Silikon glykol

Konsentrasi silikon glykol = 2 pphp

Massa silikon glykol = 2% massa polyol = 0,02 x 100 = 2 g

ρ silikon glykol = 1,02 g/ml

Volume silikon glykol = 2g/1,02g/ml = 1,96078 ml

6. Stannous Octoate

Konsentrasi stannous octoate = 0,1 pphp

Massa stannous octoate = 0,1% massa polyol = 0,001 x 100 = 0,1 g

ρ stannous octoate = 1,25 g/ml

$$\text{Volume stannous octoate} = 0,1\text{g}/1,25\text{g/ml} = 0,08 \text{ ml}$$

7. Tryethylene amine

$$\text{Konsentrasi tryethylene amine} = 0,2 \text{ pphp}$$

$$\text{Massa tryethylene amine} = 0,2\% \text{ massa polyol} = 0,002 \times 100 = 0,2 \text{ g}$$

$$\rho \text{ tryethylene amine} = 1,033 \text{ g/ml}$$

$$\text{Volume tryethylene amine} = 0,2 \text{ g} / 1,033\text{g/ml} = 0,19361 \text{ ml}$$

8. Methylene Chloride

$$\text{Konsentrasi methylene chloride} = 5 \text{ pphp}$$

$$\text{Massa methylene chloride} = 5\% \text{ massa polyol} = 0,05 \times 100 = 5 \text{ g}$$

$$\rho \text{ methylene chloride} = 1,105 \text{ g/ml}$$

$$\text{Volume methylene chloride} = 5 \text{ g} / 1,105 \text{ g/ml} = 4,5265 \text{ ml}$$

9. Ethylene glycol

$$\text{Konsentrasi ethylene glycol} = 2 \text{ pphp}$$

$$\text{Massa ethylene glycol} = 2\% \text{ massa polyol} = 0,02 \times 100 = 2 \text{ g}$$

$$\rho \text{ ethylene glycol} = 1,05 \text{ g/ml}$$

$$\text{Volume ethylene glycol} = 2\text{g}/1,05\text{g/ml} = 1,90476 \text{ ml}$$

6.7 Uji Produk Polyurethane

Uji Scanning Electron Microscope (SEM) untuk mengetahui diameter dan densitas sel.

Pengujian dilakukan pada permukaan patahan sampel. Untuk menghindari perubahan bentuk permukaan fasa ketika dipatahkan, sampel terlebih dahulu direndam dalam nitrogen cair. Setelah dipatahkan, sampel direndam dalam *xylene* (suhu 100 °C) selama 15 menit, sehingga dapat diperoleh mikrograf yang baik. Selanjutnya sampel dilapisi dengan emas menggunakan *JEOL Fine Coat (Ion Sputter)* untuk menghindari timbulnya muatan elektrostatis pada saat dilakukan pengujian. Hasil pengujian SEM berupa mikrograf yang digunakan untuk mengamati morfologi (fasa, distribusi dan ukurannya dalam campuran) dengan tingkat pembesaran 350 sampai 5000 kali.

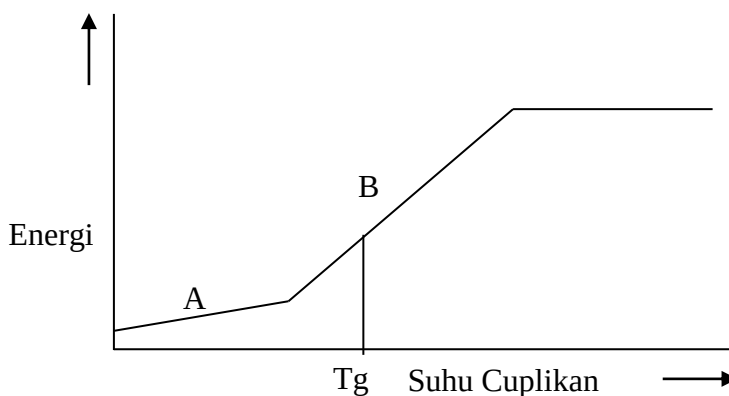
Uji *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR)

Analisa gugus fungsional dilakukan berdasar nilai intensitas serapan untuk masing-masing gugus fungsional pada panjang gelombang yang spesifik. Keberadaan gugus hidroksil diperlihatkan dengan transmisi pada angka gelombang $3300 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ (McMurry, 1992). Keberadaan gugus ikatan rangkap dua ($C = C$) diperlihatkan pada transmisi angka gelombang $1550 - 1670 \text{ cm}^{-1}$. Keberadaan gugus $C = O$ (karbonil) diperlihatkan pada transmisi $1680 - 1750 \text{ cm}^{-1}$.

Uji *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk mengetahui keberadaan gugus molekul dan ikatan hidrogen yang terdapat dalam sampel. Analisis gugus fungsional dilakukan berdasar nilai intensitas serapan untuk masing-masing gugus fungsional pada panjang gelombang yang spesifik.

Uji DSC

Pengukuran suhu transisi *glass* (T_g) dan suhu leleh (T_m) menggunakan peralatan DSC (*Differential Scanning Calorimeter*) merk DSC 200 di laboratorium Uji Polymer, Pusat Penelitian Fisika, LIPI, Bandung. Suhu transisi gelas suatu bahan merupakan suhu bahan di mana di atas suhu tersebut bahan bersifat elastis dan di bawah suhu tersebut bahan bersifat kristal. *Elastomer* diukur energi yang diperlukan untuk menaikkan suhu cuplikan kemudian dibuat grafik hubungan energi yang diberikan dengan suhu bahan. Suhu transisi *glass* dinyatakan sebagai nilai tengah dari garis AB pada Gambar 6.6

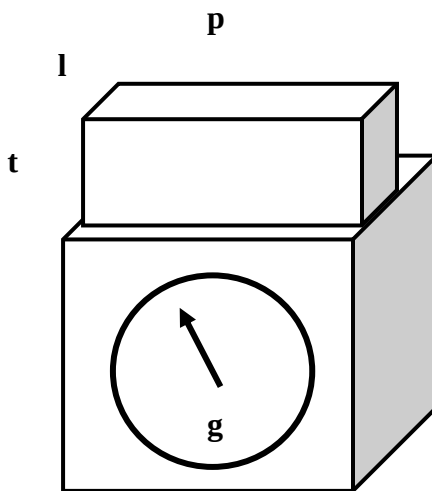


Gambar 6.6 Cara Penentuan Nilai T_g Suhu Cuplikan

. Jumlah sampel yang digunakan adalah 5 mg dan dimasukkan dalam kapsul alumunium berdiameter 5 mm. Setting laju pemanasan adalah 5 °C/menit. Kisaran suhu pengukuran adalah -110 – 200 °C. Pendinginan sampel dilakukan dengan nitrogen cair.

c. Uji **Bulk density** dihitung dengan metode karakterisasi sederhana yaitu dengan menimbang massa sampel dan menghitung volumenya. dimasukkan ke persamaan :

$$\rho_{bulk} = \frac{m}{p \times l \times t}$$



Gambar 6.7 Penentuan *Bulk Density*

7

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan tentang pembuatan polyol untuk bahan baku pembuatan *polyurethane foam* bisa ditarik beberapa kesimpulan, yakni:

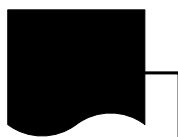
Proses epoksidasi semakin sempurna dengan lamanya waktu reaksi/proses. Naiknya suhu juga meningkatkan/mempercepat proses epoksidasi. Semakin banyak jumlah MeOH, bilangan hidroksil dari polyol yang diperoleh semakin kecil. Pengaruh penggunaan IPA didalam proses hidroksilasi menunjukkan peningkatan bilangan hidroksil dari polyol yang diperoleh sampai pada suatu titik tertentu kemudian terjadi penurunan. Campuran IPA + MeOH secara keseluruhan memberikan bilangan hidroksil yang lebih tinggi

Waktu epoksidasi 4 jam pada suhu 60 °C, rasio mol asam asetat dengan hidrogen peroksida 2:1 serta waktu hidroksilasi 2 jam pada suhu 60 °C, campuran 8 mol IPA + 1 mol MeOH, merupakan kondisi yang terbaik. Polyol hasil penelitian memiliki bilangan hidroksil 150 – 209 mg KOH/g sampel dengan viskositas 740,777 pada 40 °C (cP), hasil ini sebanding dengan yang ada diliteratur yang berasal dari berbagai sumber minyak.

Penelitian ini telah dilakukan analisis model kinetika reaksi pembentukan polyol. Reaksi RBD *palm olein* dengan asam peroksi asetat paling baik didekati dengan persamaan laju reaksi yang diperoleh dari penelitian ini adalah $-r_A = k' C_A^3$, dimana $k' = 3,399e^{-23913,6/RT}$ dalam satuan $L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ menit}^{-1}$. Kesalahan estimasi rata-rata adalah 4,549%

Material *flexible polyurethane foam* telah berhasil dibuat dari polyol berbasis RBD *palm olein*. *Flexible polyurethane foam* yang diperoleh memiliki diameter rata-rata dan densitas sel masing-masing 0,0618 cm dan 9533,286

sel/cm³, *bulk density* 0,04926 g/cm³, suhu transisi *glass* adalah 23,9 °C dan 64,7 °C masing-masing untuk *soft segment* polyol dan hard segment. Hal ini menunjukkan bahwa polyuretan produk telah memiliki propertis yang mendekati polyuretan berbasis *polypropylene glycol* (PPG)



DAFTAR PUSTAKA

- Aburto, R.A., Barki, C., Gomez, C. (2003), "Process for the Production of Oleo Chemical Polyols", *US Patent No: 6,548,609*
- Anonym, (2003), "Proyeksi Produksi Minyak Sawit Dunia", www.kompas.com/kompas-cetak/0305/ekonomi/323863.htm
- Anderson, J.R. and M. Boudart. (1981), *Catalysis Science and Technology*, First Edition, Springer Verlag, Berlin.
- Aprilia, S., Fauzi, Syamsuddin, Y. (2006), "Sintesis, Karakterisasi Pembuatan Polyol Dari Minyak Kelapa Sawit (Crude Palm Oil)", *Prosiding, Teknologi Oleo dan Petrokimia Indonesia*, Pekanbaru
- Artavia, Luis D., Macosko, Christopher W. (1994), *Polyurethane Flexible Foam Formation, Low Density Cellular Plastic*, Chapman & Hall, London.
- Bartok, M., K.L. Lang (1980), "Oxiranes", In the Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulfur Analogues, J. Wiley & Sons, New York, Part 2, Chapter 14.
- Belilitz and Groch. (1987), *Food Chemistry*. Springer Verlag. Berlin
- Bross, R, Harington, R.M dan Casati, F.M. (2000), "Endurance of Polyurethane Automotive Seating Foams Under Varying Temperature and Humidity Conditions", In *Cellular Polymer*, Volume 19, No. 3, Rapra Technology LTD.
- Buckle, K.A, Edwards, R.A., Fleet G.H., Wootton, M., (1985), *Ilmu Pangan*, Penerjemah : Hari Purnomo dan Adiono, Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press), Indonesia.
- Budi, F.S dan Abidin, Z. (2002), "The Study of Conversion CPO to Polyol ", *Prosiding, Seminar Nasional Universitas Diponegoro*, Semarang.

- Campanela, A and Balatnas, M.A. (2005), "Degradation of the Oxirane Ring of Epoxidized Vegetable Oils In Liquid-Liquid Systems: II. Reactivity With Solvated Acetic And Peracetic Acids", *Latin American Applied Research*, Vol. 35, p. 211-216
- Chasar, Dwight W, Hughes, Michael J. (2003), "Method of Making Oleo Chemical Oil-Based Polyols", *US Patent No: 20030088054*
- Chow, M.C and HO, CC. (2000), "Surface Active Properties of Palm Oil with Respect to the Processing of Palm Oil", *Journal of Oil Palm Research*, Vol. 12 No. 1, 107-116
- Choe, K. Hyung, Lee Y. Bum, Kim S. Bum, Seo W. Jin, Jung H. Chul dan Kim W. Nyon. (2001), "Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by Distilled Water", Department of Chemical Engineering Kyonggi University, Suwon, Korea
- Day, Jr. R.A and Underwood, A.L., (1994), "Analisa Kimia Kuantitatif", ed.4, Alih Bahasa : Soendoro, dkk., Penerbit Erlangga, Indonesia.
- Fiser, S.S., Jankovic, M., and Zoran. S., Petrovic, (2001), "Kinetics of *in situ* Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin",
- Flory, J., (1969), *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, p. 35.
- Gerber. (2002), "Polyhidroksyl-Compositions Derived from Castor Oil with Enhanced Reactivity Suitable for Polyurethanes-Synthesis", *US. Patent Application No. 20020032535*
- Gruber. (1991), "Process for the production of epoxidized fatty alcohols", *US. Patent No. 5,026,881*
- Handayani, A.S., Meidiasari, Nasikin, M. Dan Sudibandrio, M. (2006), "Mempelajari Kondisi Proses pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Etilen Glykol Sebagai Bahan Baku polyester", *Prosiding, Simposium Nasional Polimer VI*
- Hasan, M., Rahayu, S.I., Radiman, C.L dan Arcana, I.M. (2005), "Sintesis Kopolyester dari ϵ - Kaprolakton dan 2,2-dimetil-1,3-Propandiol:

- Prepolymer Alternatif untuk Sintesis Polyester Berat Molekul Tinggi”, *Jurnal Matematika dan Sains*, Vol. 10, No. 4, hal 131-136
- Hawley, Gessner. G. (1981), “*The Condensed Chemical Dictionary*”, 10th Ed, Van Nostrand Reinhold Company, New Jersey.
- http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12033002-1700009/unrestricted/03_Chapter-2, « Literature Review »,
- Hill, K.H. (2000), “Fats and Oils as Oleo Chemical Raw Materials”, *Journal Appl.Chem.* Vol.72, No.7, pp.1255-12264
- Hillard, N.C & Cunningham. (1994), *Physical Behavior of Polymeric Foams-an Overview, Low density Cellular Plastic*
- Hofer, R. (2004), “Oleo Chemical polyols, New Raw Materials for Polyurethane Applications”, [www. Coating.de](http://www.Coating.de)
- Hollriegelskreuth. (1981), “Peroxygen Compounds in Organics Synthesis, Epoxidation”, Chapter 6, p.111-117
- Hui, H.Y. (1996), *Bailey’s Industrial Oil and Fat Products: Edible Oil and Fat Products: General applications*, vol. 1, 4th Ed, John Wiley & Sons, New York.
- Ketaren, S (1986), *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*, UI Press, Jakarta
- Khomsan, A. (2004), *Minyak Sawit dan Aterosklerosis*, , Bogor
- Kirk, R.E and Othmer, D.F. (1980), “Epoxidation”, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 9, 3rd Ed, John Wiley and Sons, New York
- Kircher, K. (1987), *Chemical Reactions in Plastics Processing*, Hanser Publisher, Munich Vienna, New York
- Lederer and Klaus (1998), “Properties of Polyurethane Foams Depending on Molar Ratio Chain Extender/Polyol and The Structure of The Chain Extender”, Institute fur Chemie der Kunststoffe, Montanuniversitat Leoben Blum Ingeborg
- Levenspiel, Octave. (1999), *Chemical Reaction Engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc, New York

- Maznee, T.N., Norin Z.K.S., Ooi, T.L., Salmiah, A and Gan, L.H. (2001), "Effects of Additives on Palm-Base Polyurethane Foams", *Journal of Oil Palm Research*: vol. 13, No. 2, p. 7-15, Malaysia
- McMurry, S. (1992), *Study Guide and Solutions Manual for Organic Chemistry*, 3th ed., Cole Publishing Company Pacific Grove, California, pp.622-624.
- Michaeli, Reif, Kaufmann, Vossebrgürger. (1990) *Training Plastic Technology*, Hanser Publisher.
- Mills, N.J, "Micromechanics of Polymeric Foams", Denmark, 2000.
- Ming, K., Khee and Chandramohan. (2000), "Oil Palm Industry Economic", *Journal Malaysian Palm Oil Industry at Crossroads and its Future Direction*, vol. 2(2), Malaysia
- Naibaho, P.M. (1998), *Teknologi Pengolahan Kelapa Sawit*, Pusat penelitian Kelapa Sawit Medan
- Nazarudin, H.H. (2008), Polyuretan, Polymer Serba Bisa, *Artikel: Kategori Kimia Polymer*, Universitas Indonesia
- Neff, Raymond, Adedeji, Adeyinka, Macosko, Christopher W, Ryan, Anthony J (1997), "Urea Hard Segment Morphology In Flexible Polyurethane Foam", Department of Chemical Engineering and Material Science, Minnesota
- Oka, Hideyuki., Tokunaga, Y., Masuda, T., Yoshimura, H. (2006), "Characterization of Local Structures in Flexible Polyurethane Foams by Solid-state NMR and FTIR Spectroscopy", Japan : *SAGE Publication*
- Okiemen, F.E., Bakare, O.I., Okiemen, C.O. (2001), "Studies on the Epoxidation of Rubber Seed Oil", *Journal Industrial Crops and Products* Vol. 15, p. 139-144
- Ota, T. (1995), *Microcellular Polyurethane Foaming by Modified Reaction Injection Molding*, Thesis Ph.D, Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA

- Petrovic, Zoran; Guo, Andrew and Javni, Ivan. (2003), "Process for the Preparation of Vegetable Oil-Based Polyols and Electro Insulating Casting Compounds Created from Vegetable Oil-Based Polyols", *US Patent No 6.573.354*
- Plesnicar, M. (1978), "Oxidation With Peroxy Acid and Other Peroxides"
- Rachel, A. (1998), "Fuller, Conversion of Vegetable Oils into Polyurethane Resins", *Research Abstracts*
- Rang raja, B., Harvey, A., Grulke, E.A., Culman, P.D. (1995),"Kinetic parameters of a Two-Phase Model for Insitu Epoxidation of Soybean Oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (10), 1161–1169.
- Rios, L.A. (2003), "Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Epoxide Ring-Opening with Alcohols", *Diese Dissertation*, Naturwissenschaften Colombia
- Rohaeti, E dan Surdia, N.M. (2003), " Pengaruh Variasi Berat Molekul Polietilen Glykol terhadap Sifat Mekanik Polyuretan", *Jurnal Matematika dan Sains* Vol. 8 No. 2, hal 63 – 66
- Rukmini, C. (1994)," Red Palm Oil to Combat Vitamin A Deficiency in Developing Countries", *Food and Natural Bulletin*, Vol. 15
- Salmiah. (2002), "Palm-Based Polyols and Polyurethane", *Article: MPOB Technology*. Vol. 24 Malaysia
- Sheth, H., Lee Chen. (1991), *MuCell Processes Trexel Inc.*
- Seymour, R.W, Allegrezza, A.E. (1973)"*Macromolecules*"
- Solomons, T.W.G. (1997), *Organic Chemistry*, 5th Ed, John Wiley & Sons, New York,
- Sparrow, D. (1990), *ICI Polyurethane*, 2th Ed, Belgium
- Stoll, G., Daute, P., Hoefer, R.(1993), "*Process for the production of reaction mixtures containing ester polyols*", United States Patent: 5,266,714, Dusseldorf-Holthausen.
- Sumarno, Hendrawati, N., Nenorum, E.A (2007), "Aplikasi Teknik Prasaturasi pada Pembuatan Flexible Polyurethane Foam", *Jurnal Polymer Indonesia*, Vol. 10, No. 2 hal 47-53

- Susilo, B. (2008), “Model Kinetika Transesterifikasi Minyak Sawit Menjadi Biodiesel Dengan Gelombang Ultrasonik”, Disertasi, Teknologi Hasil Pertanian, Malang
- Swern, D. (1979), *Bailey's Industrial Oil and Fat Product*, 3th ed, Interscience Publisher, John Wiley & Sons, New York
- _____ (1982), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol. 2, 4th ed, Interscience Publisher, John Wiley & Sons, New York
- Tran, P., D.Graiver, and R. Narayan (2005), “Ozone Mediated Polyol Synthesis from Soybean Oil.”, *JAACS, Journal of the American Oil Chemist's Society*: Sep 82, 9; Wilson Applied Science & Technology Abstracts p.653
- Wang, F. (1982), *Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas*, Virginia
- Weller J.E dan Kumar, V. (1994), *Polymer Eng. Sci* 34.
- Wibowo, H.B. (2003), “Pembuatan Polyuretan sebagai Fuel Binder Propelan Dari Minyak Jara Teralhalisis”, *Disertasi*, Jurusan Teknik Kimia UGM, Yogyakarta.
- Wingrove, A.s and C. Robert L (1981), *Organic Chemistry*, Harper & Row Publisher, New York
- Wirahadikusumah, M., (1989), *Biokimia protein, enzim, dan asam nukleat*, Penerbit ITB Bandung, Indonesia, 3, 55-56.
- Wirpsza, Z, (1993), *Polyurethanes: Chemistry, Technology and Applications*. *Polytechnic University*, Radom, Poland. Prentice Hall Publications
- <http://www.spray-polyurethane.com>, (2007), Proses pembuatan polyuretan
- <http://www.polyuretanos.com>
- www.macrogalleria.com
- www.mpopc.org.my, “Palm Oil Facts”, Malaysia
- Yokoyama, T. (1978), *Advances in Urethane Science and Technology*, Technomic, Westport, USA, Vol 6, p 1-29

Zhang, X. D, Macosko, C. W, Davis, H. T, Nikolov, A. D and Wasan, D. T (1999) *“Role of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam”*, Departement of Chemical Engineering and Material Science, University of Minnesota, Chicago



DAFTAR KAMUS, ISTILAH DAN DEFINISI

AAD	:	Avarage Absolute Deviation
Blowing agent	:	Bahan peniup
Bubble	:	Gelembung udara
Canola oil	:	Minyak kanola
Chaind extender	:	Bahan pemanjang rantai
Collapse	:	<i>Foam</i> yang runtuh/rusak
Crosslink	:	Percabangan rantai
DSC	:	Deferensial Scanning Calorimeter
Emulsifier	:	Bahan pengemulsi
FFA (Free Fatty Acid)	:	Asam lemak bebas
FTIR	:	<i>Fourier Transform Infra Red Spectroscopy</i>
Fungsionalitas	:	Jumlah gugus OH dalam satu molekul
Hard segment	:	Segmentasi rantai yang memberikan sifat keras
Linkage	:	Penghubung
Linseed oil	:	Minyak biji rami
Liquid foam	:	Campuran polyol-isosianat dan gas
Local resources	:	Sumber daya alam Negeri
MC	:	Methylene Chloryde

PBMS	:	Polyol berbasis minyak sawit
PPG	:	Polypropylene glycol
Rapeseed oil	:	Kedelai
RBD	:	Refined, bleached dan deodorized
Renewable resources	:	Bahan yang dapat diperbaharui
Rigid	:	Kaku
Sel	:	Masa polyuretan yang berongga
SEM	:	<i>Scanning Electron Microscope</i>
Shrinking	:	<i>Foam</i> yang berkerut
SO	:	Stannous Octate
Soft segment	:	Segmentasi rantai yang memberikan sifat lunak
Sunflower	:	Minyak bunga matahari
TEDA	:	Tri Ethylene Diamin
Urea agregat	:	Kumpulan polyurea yang terpisah dan terdispensi dalam polymer

Asam peroksiasetat adalah Asam peroksi (dari asam asetat, hirogen peroksida dan asam sulfat sebagai katalis)

Asam peroksiformiat adalah Asam peroksi (dari asam formiat dan hirogenperoksida)

Bilangan asam dinyatakan sebagai mg KOH yang dipakai untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 g lemak atau minyak

Bilangan hidroksil menyatakan banyaknya mg KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan secara komplit dalam 1 g polyol.

Bilangan penyabunan adalah jumlah alkali yang dibutuhkan untuk menyabunkan sejumlah contoh minyak. Bilangan penyabunan dinyatakan dalam jumlah miligram natrium hidroksida yang dibutuhkan untuk menyabunkan 1 g minyak atau lemak.

Bilangan yodium adalah banyaknya yodium yang diikat oleh lemak atau minyak

CPO adalah minyak kelapa sawit yang masih mentah yang berwarna orange atau kuning karena adanya pigmen karoten yang larut dalam minyak

Elektrofilik adalah atom yang kekurangan elektron

Epoksidasi adalah suatu reaksi oksidasi terhadap senyawa organik, baik rantai lurus maupun rantai lingkaran yang mempunyai ikatan rangkap untuk membentuk senyawa epoksida

Foam polyurethane adalah golongan polymer selular, dimana fase gas terdistribusi ke dalam kantong-kantong yang disebut sebagai sel

Gliserida adalah ester dari gliserol dan asam lemak.

Hak ulayat adalah kewenangan menurut hukum adat yang dipunyai oleh masyarakat hukum adat tertentu atas wilayah tertentu yang merupakan lingkungan hidup para warganya untuk mengambil manfaat dari sumber daya alam, termasuk tanah dalam wilayah tersebut bagi kelangsungan hidup dan kehidupannya yang timbul dari hubungan secara lahiriah dan batiniah turun temurun dan tidak terputus antara masyarakat hukum adat tersebut dengan wilayah yang bersangkutan.

Hidroksilasi adalah reaksi penambahan/pemberian gugus hidroksil (OH) pada suatu molekul baik rantai panjang maupun alifatik

Ikatan hidrogen adalah ikatan yang terjadi antar atom hidrogen dengan atom-atom yang bersifat sangat elektrofilik

Kadar air adalah banyaknya air dalam suatu bahan yang ditentukan dari pengurangan berat suatu bahan yang dipanaskan pada suhu pengujian

Katalis adalah suatu zat yang mempercepat suatu laju reaksi, namun ia sendiri, secara kimiawi, tidak berubah pada akhir reaksi. Ketika reaksi selesai, kita akan mendapatkan massa katalisis yang sama seperti pada awal kita tambahkan.

Kopolymer adalah suatu polymer yang dibuat dari dua atau lebih monomer yang berlainan didalam *repeating* unit.

Minyak Kelapa Sawit adalah minyak yang seimbang karena terdiri dari jumlah yang sama antara asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh

Monomer adalah sebarang zat yang dapat dikonversi menjadi suatu polymer

Nukleofilik adalah atom yang kaya elektron

Oleokimia adalah bahan kimia apapun yang berasal dari minyak dan lemak

Oksidator adalah zat yang mengalami reduksi atau zat yang kehilangan atom O

Oxyren adalah senyawa yang mempunyai cincin epoksida

Palm kernel meal adalah hasil samping dari minyak kelapa sawit

Palm kernel oil adalah minyak kelapa sawit yang dihasilkan dari inti kelapa sawit

Polyester adalah sebuah polymer (sebuah rantai dari unit yang berulang-ulang) dimana masing-masing unit dihubungkan oleh sebuah sambungan ester.

Polyisosianat adalah senyawa organik yang mempunyai lebih dari satu gugus fungsional isosianat ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) permolekul

Polymer adalah molekul besar (makromolekul) yang terbangun oleh susunan unit pengulangan yang memiliki struktur identik (monomer)

Polyol adalah suatu alkohol polyhidrat atau senyawa alkohol yang mempunyai gugus OH lebih dari satu

Polyuretan adalah polymer yang terdiri atas untaian monomer-monomer yang dihubungkan dengan gugus uretan hasil reaksi alkohol dengan isosianat

Proses one-shoot adalah proses pembuatan polyuretan dimana semua bahan untuk menghasilkan polymer dicampur bersama-sama.

Supersaturasi adalah keadaan temperatur dalam reaktor mengalami kenaikan panas reaksi sehingga gerakan gas-gas yang berada dalam polymer semakin cepat sampai terjadi tumbukan antar gas dan muncul nuklei dalam polymer

Surfaktan adalah bahan kimia yang berfungsi untuk menurunkan tegangan antar muka minyak dan air sehingga dapat bercampur dengan homogen

TENTANG PENULIS

IDENTITAS DIRI

Nama	: Dr. La Ifa, ST, MT.	
No. Reg Dosen Profesional	: 12109100211251	
NIP/NIK	: 109960625/0931127004	
No Sewrtifikat IP	: 2-08-00-000149-00	
Kualifikasi IP	: IPM	
Tempat dan Tanggal Lahir	: POSUNSUNO Th 1970	
Jenis Kelamin	: ☒ Laki-laki	
Status Perkawinan	: ☒ Kawin	
Bidang Keahlian	: Teknologi Proses	
Agama	: Islam	
Alamat Kantor	: Jln. Urip Sumoharjo Km.05, Makassar	
Telp./Faks.	: 0411 – 447562	
Alamat Rumah	: BTN. Pao-pao Permai C.15 Somba Opu Gowa	
Telp./HP	: 0411-8601-92 / 0812-4216-5289	

PENDIDIKAN

Tempat pendidikan	Kota/Negara	Tahun Lulus	Jurusan/ Bidang Studi
S-1: Universitas Muslim Indonesia (UMI)	Ujung Pandang	1994	Teknik Kimia
S-2: Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)	Surabaya	2002	Teknik Kimia
S-3: Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)	Surabaya	2008	Teknik Kimia
Insinyur: Universitas Muslim Indonesia (UMI)	Ujung Pandang	2017	

JABATAN DALAM PENGELOLAAN INSTITUSI

Peran/Jabatan	Institusi (Univ,Fak,Jurusan, Lab, studio, Manajemen Sistem Informasi Akademik dll)	Tahun ... s.d. ...
Sekretaris Jurusan Teknik Kimia FTI UMI	Universitas Muslim Indonesia	1998-2000
Anggota Senat FTI UMI	Universitas Muslim Indonesia	1999-2000
Koord TPSDP Jurusan Teknik Kimia FTI UMI	Universitas Muslim Indonesia	2004
Ketua Jurusan Teknik Kimia FTI UMI	Universitas Muslim Indonesia	2010- 2012
Anggota Senat FTI UMI	Universitas Muslim Indonesia	2010-2014
Wakil Dekan I & IV FTI	Universitas Muslim Indonesia	2012-2014
Wakil Dekan IV	Universitas Muslim Indonesia	2014-Sekarang

RIWAYAT PELATIHAN

Tahun	Pelatihan	Penyelenggara	Jangka waktu
1998	Teaching Improvement Workshop (TIW) Batch 4	DIKTI	28 hari
1999	Penataran “Pengembangan Keterampilan Dasar Teknik Instruksional (PEKERTI)” (7 hari)	Kopertis IX	6 hari
2007	Pelatihan Pengembangan Jarak Pagar dan Industri Biodiesel	ITS	2 hari
2008	Pelatihan Pemanfaatan Hasil Penelitian, Pengabdian Kepada masyarakat dan kreativitas Mahasiswa yang berpotensi Paten	DP2M-DIKTI	2 hari
2010	Workshop & Lokakarya Pengembangan Prosedur dan Implementasi Sistem Menjaminan Mutu	LPM-UMI	2 hari
2011	Workshop & Lokakarya Kurikulum program Pascasarjana Jurusan teknik kimia	Pasca UMI	2 hari
2011	Pelatihan Pemanfaatan Hasil Penelitian, Pengabdian Kepada masyarakat dan kreativitas Mahasiswa yang berpotensi Paten	DP2M-DIKTI	2 hari
2011	Pelatihan Penulisan Buku Ajar	Kopertis Wil IX	2 hari

KEANGGOTAAN ORGANISASI PROFESIONAL

No	Nama Organisasi Keilmuan atau Organisasi Profesi	Kurun Waktu	Tingkat (Lokal, Nasional, Internasional)
1	Anggota Himpunan Polimer Indonesia	2012-sekarang	Nasional
2	Anggota Persatuan Insinyur Indonesia	2014-sekarang	Nasional
3	Anggota Asosiasi Dosen Indonesia (ADI)	2013-sekarang	Nasional

PENGHARGAAN 10 TAHUN TERAKHIR

Tahun	Bentuk Penghargaan	pemberi
2017	Piagam Penghargaan atas Peran Aktif Dan Pengabdian Dalam Pembangunan Bidang Keagamaan	Gubernur Sulawesi Selatan

RIWAYAT PENELITIAN

Tahun	Judul Penelitian	Ketua/anggota Tim	Sumber Dana
2015	Peneliti Hibah Unggulan Th II	Anggota	DP2M DIKTI
2015	Peneliti Hibah Pasca Th II	Ketua	DP2M DIKTI
2016	Peneliti Hibah unggulan Perguruan Tinggi Th I	Ketua	DP2M DIKTI
2016	Peneliti Hibah Unggulan Perguruan Tinggi DP2M (DIKTI) Th III	Anggota	DP2M DIKTI
2017	Peneliti Unggulan Perguruan Tinggi Th I	Anggota	DP2M DIKTI

PENGALAMAN PENGABDIAN MASYARAKAT 3 TAHUN TERAKHIR

Tahun	Judul	Ketua/anggota Tim	Sumber Dana
2017	Konsultan Analisa Dampak Lingkungan PT. Citra Lampia Mandiri	Anggota	PT. Citra Lampia Mandiri

PUBLIKASI NASIONAL/INTERNASIONAL			
No	Tahun	Judul	Penerbit/Jurnal
1	2007	Pembuatan polyol dari minyak sawit melalui reaksi epoksidasi dan hidroksilasi	Majalah Himpunan Polimer Indonesia. Vol. 10, No.2. Tahun 2007 ISSN: 1410-7864
2	2007	Pembuatan polyol dari minyak sawit melalui reaksi epoksidasi dan hidroksilasi”	Jurnal Terakreditasi Nasional “Media Perspektif” Politeknik Negeri Samarinda ISSN : 1412 – 3819
3	2008	“Pembuatan Flexible Polyurethane Foam dari Polyol Berbasis RBD <i>palm olein</i> ”	Jurnal Teakreditasi Nasional “Indutsri” FTI ITS Surabaya Vol.7 No. 2. Edisi Juni
4	2011	Pengaruh Waktu dan Suhu esterifikasi Etilen Glikol dengan Asam Oleat pada Pembuatan polyol	Jurnal Ekstrak Jurnal Fundamental dan aplikasi Teknik Kimia no. ISSN 1978-077x
5	2011	Pengaruh waktu dan suhu Pembuatan Polyol dari RBD Palm Olein	Jurnal terakreditasi “Industri Hasil Perkebunan” ISSN:1979-0023
6	2012	Judul”Model Kinetika Reaksi Pembentukan Polyol Berbasis Minyak Sawit” Jurnal “Reaktor”	Jurnal “Reaktor” Vol. 14 No.1 April 2012. No. ISSN 0852-0798. Halaman: 1-8
7	2013	Identification of Urethane Linkage, Soft Segment Polyol and Hard Segment Polyurea in Polyuretan from Palm Oil Based Polyol	Jurnal Internasional “World Applied Sciences
8		<i>Biofuel Production from Catalytic Cracking of Palm Oil</i>	Jurnal Internasional “World Applied Sciences
9	2016	Pemanfaatan asap cair kulit biji mete sebagai pestisida	Journal of Chemical Process Engineering,
10	2016	Pengaruh perbandingan bahan baku terhadap konsentrasi biogas dari eceng gondok dengan menggunakan stater kotoran sapi	Journal of Chemical Process Engineering,
11	2016	Produksi bahan bakar gas biomassa dari limbah organik industri (molases)	Jurnal PRIMORDIA Vol. 12

PRESENTASE ILMIAH NASIONAL			
No	Tahun	Judul	Penyelenggara
1	2000	Pemanfaatan Asap Cair Limbah Coklat Untuk Pengawetan Ikan	Seminar Nasional FUNDAMENTAL & APLIKASI TEKNIK KIMIA 2000, Jurusan Teknik Kimia FTI ITS Surabaya
2	2004	Potensi Minyak Sawit menjadi Polyol Sebagai Bahan Baku Pembuatan Polyurethan	Seminar Nasional FUNDAMENTAL & APLIKASI TEKNIK KIMIA 2004, Jurusan Teknik Kimia FTI ITS Surabaya
3	2005	Pengaruh waktu dan suhu pada tahap epoksidasi terhadap pembuatan polyol dari minyak sawit	Seminar Nasional FUNDAMENTAL & APLIKASI TEKNIK KIMIA 2005, Jurusan Teknik Kimia FTI ITS Surabaya
4	2006	Pengaruh jenis alkohol tahap hidrosilasi pada pembuatan polyol dari minyak sawit”	Simposium Nasional Himpunan Polimer Indonesia ke 6, LIPI Serpong Tangerang
5	2006	Pembuatan Polyol (9,10 Asam Dihydorxy stearat) dari Asam Oleat Menggunakan Asamperoksi formiat	Seminar Nasional ”, Oleo Chemical” UNRI Riau 2006
6	2007	Pengaruh Rasio Mol Alkohol Tahap Hidrosilasi Pada Pembuatan Polyol dari Minyak Sawit	Seminar Nasional Teknik Kimia UPN Jogjakarta 2007
7	2007	Pembuatan Polyol 9,10 Asam Dihydorxy stearat dari Asam Oleat Menggunakan Asamperoksi aseta	Seminar Nasional Teknik Kimia UPN Jogjakarta 2007
8	2007	Pembuatan Poliol dari Minyak Jarak, Minyak Sawit dan Minyak Jagung melalui Reaksi Epoksidasi dan Hidrosilasi	Seminar Nasional Teknik Kimia UPN Jogjakarta 2007
9	2007	Pembuatan polyol dari minyak sawit melalui reaksi epoksidasi dan hidrosilasi	Simposium Nasional Himpunan Polimer Indonesia ke 7, UGM Yogyakarta 2007

10	2011	Pengaruh Suhu dan waktu Tahap hidroksilasi pembuatan polyol dari RBD Palm Olein	Seminar Nasional ”, Oleo Chemical” UNRI Riau 2011
11	2012	Pengaruh Konsentrasi Katalis Tahap Esterifikasi Etilen Glikol Pembuatan Polyol	Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia & Munas APTEKINDO UI 2012
12	2014	Pengaruh suhu dan waktu pada Tahap Hidroksilasi Pembuatan Polyol dari RBD Palm Olein	Seminar Nasional “ Industri Kimia dan Sumber Daya Alam 2014” Teknik Kimia. UNLAM
13	2017	PEMBUATAN KITOSAN DARI SISIK IKAN KAKAP MERAH	Seminar Nasional Perkembangan Teknologi Industri
14	2017	Ekstraksi Vanadium Pentaoksida (V_2O_5) dari katalis bekas	Prosiding Seminar Nasional Teknologi IV Fakultas Teknik, Universitas Mulawarman

