

The Compatibility of Polyglycerol Acrylic as Plasticizer For Polyvinyl Chloride Matrix

Muhammad Yusuf^{1*}

¹Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Medan, Medan
Jl. Willem Iskandar Pasar V. Medan 20221

*Korespondensi: yusuf.6423@gmail.com

Abstract- The aim of this research was to compare whether polyglycerol (PG) acrylic plasticizer is more compatible and has good thermal stability than PG acetate plasticizer or even DOP plasticizer. PG acrylic plasticizer produced from polymerization of glycerol and then esterification with acrylic acid and can be used as a plasticizer for PVC. Based on tensile strength and elongation analysis can be concluded that PG acrylic-DOP plasticizer (tensile strength 37.33 MPa and elongation 277.2%) is more compatible for PVC than DOP plasticizer (tensile strength 5.4 MPa and elongation 230.33%) and PG acrylic plasticizer (tensile strength 18.67 MPa and elongation 89.7%). PG acrylic-DOP plasticizer also more compatible than PG acetate plasticizer for PVC. According to DTA analysis can be concluded that PG acrylic plasticizer has thermal stability alike with PG acrylic - DOP plasticizer in PVC matrix and better compared with DOP plasticizer. This can be proven by the increase of decomposition (exotherm) temperature PG - acrylic plasticizer in PVC (from 490 °C to 500 °C) alike with PG acrylic-DOP plasticizer (constant 490 °C) and higher than DOP plasticizer (from 490 °C to 400 °C). According to tensile strength, elongation and DTA analysis can be concluded PG acrylic-DOP plasticizer is a better plasticizer in PVC matrix than PG acrylic, PG acetate, and DOP plasticizer.

Keyword: polyglycerol acrylic, PVC, compatibility, and DTA

PENDAHULUAN

Semakin menipisnya cadangan minyak bumi memaksa pemerintah di seluruh dunia termasuk Indonesia untuk mencari bahan alternatif baru menggantikan petroleum. Kondisi ini juga mendorong para peneliti untuk mengalihkan penelitiannya kepada penggunaan bahan alam sebagai pengganti minyak bumi. Saat ini telah dikembangkan produk biodiesel di Indonesia dengan bahan baku dari minyak kelapa sawit mentah (CPO). Namun hasil sampingnya berupa gliserol belum dapat dimanfaatkan secara industri sehingga nilai ekonomisnya masih rendah. Padahal setiap ton produksi biodiesel akan menghasilkan 100 kg gliserol (Sivaiah, 2012). Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian mengenai gliserol sehingga nilai ekonomisnya meningkat. Beberapa peneliti telah menggunakan gliserol sebagai bahan dasar untuk berbagai keperluan sintesis karena sifatnya yang tidak beracun, mudah diperoleh dan merupakan senyawa yang mudah terurai (Sivaiah, 2012).

Selain itu penggunaan plastik jenis polimer sintesis secara masif hingga saat ini telah mengakibatkan akumulasi limbah plastik. Hal ini disebabkan karena plastik yang digunakan berbahan baku petroleum yang tahan terhadap pengaruh lingkungan dan

tidak terurai di alam. Pemanfaatan polimer yang bersumber dari produk pertanian merupakan cara yang dapat dilakukan untuk membuat plastik yang mudah terdegradasi atau ramah lingkungan. (Wirjosentono, 2007). Poligliserol (PG) yang bersumber dari gliserol hasil samping pabrik biodiesel (bahan baku *crude palm oil*) dapat digunakan sebagai bahan pemlastis pengganti DOP yang berbahan baku minyak bumi.

Gliserol hasil samping biodiesel dapat dipolimerisasi menjadi poligliserol yang dapat digunakan untuk berbagai keperluan. Poligliserol dibentuk oleh pencampuran gliserol dengan katalis kemudian dipanaskan pada temperatur tinggi. Beberapa katalis yang pernah digunakan adalah *green carbon* (Kannan, 2014), natrium karbonat (Bookong, 2015), litium zeolit Y (Ayoub, 2014), asam basa logam alkali (Sivaiah, 2012), logam oksida turunan MgFe hidrotalkit (Urbaneja, 2014), kalium metoksida dan kalium hidroksida (Ionescu, 2010), Li - Mg/ SBA-15 (Admiral, 2014). Reaksi polimerisasi terjadi disebabkan oleh adanya kondensasi atau dehidrasi diantara dua molekul gliserol gugus α -hidroksil menghasilkan ikatan eter antara molekul dan dibebaskan air. Penggunaan poligliserol sebagaimana diketahui adalah sebagai bahan kosmetik, pengemulsi,

pelumas, medis, plastik (Taghizadeh, 2013), dan kemasan yang dapat terdegradasi. Poligliserol juga telah dapat menggantikan fungsi dari polietilen glikol karena sifatnya yang biokompatibel dan multifungsi (Thomas, 2014). Sementara itu Solvay chemicals (2008), juga telah melaporkan penggunaan poligliserol sebagai pemlastis untuk polivinil alkohol (PVA) dan pati. Sedangkan turunan digliserol dapat digunakan sebagai pemlastis pada poliolefin.

Poligliserol asetat bersumber dari gliserol hasil samping pabrik biodiesel telah digunakan sebagai bahan pemlastis pada matriks PVC. Campuran pemlastis poligliserol asetat dengan matriks PVC juga memperlihatkan telah terjadinya penyebaran pemlastis pada matriks PVC. Sementara berdasarkan analisis gugus fungsi poligliserol asetat telah terlihat adanya gugus karbonil yang merupakan gugus spesifik untuk ester (Yusuf, 2008). Selanjutnya telah diteliti juga uji toksisitas dari poligliserol asetat dengan pengamatan LD₅₀ menggunakan hewan mencit. Hasil uji toksisitas menunjukkan bahwa poligliserol asetat termasuk bahan pemlastis dengan kategori tidak toksik begitu juga dengan DOP. Hanya saja dalam jangka panjang, DOP dapat menyebabkan penyakit kanker disebabkan sumbernya dari minyak bumi (Yusuf, 2010).

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh pemlastis PG akrilat yang diharapkan lebih kompatibel dan memiliki stabilitas termal yang lebih baik sebagai pemlastis pada matriks PVC dibandingkan dengan pemlastis PG asetat maupun DOP. Gugus asam asetat pada poligliserol akan diganti dengan asam akrilat sehingga diperoleh poligliserol akrilat. Pemlastis poligliserol akrilat juga diharapkan memiliki interaksi yang lebih kuat dengan matriks PVC dibandingkan dengan pemlastis poligliserol asetat dan DOP sehingga tidak menyebabkan kontaminasi dalam berbagai produk makanan.

METODE

Tempat dan waktu penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Penelitian Kimia FMIPA Universitas Negeri Medan (Unimed), Laboratorium Fisika Material FMIPA Unimed, dan PTKI Medan.

Bahan dan alat penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah gliserol (hasil samping produksi biodiesel), asam akrilat, toluena, kloroform dan katalis asam sulfat pekat. Pembuatan campuran PVC dengan poligliserol akrilat menggunakan menggunakan pelarut tetra hidro furan (p.a.E.Merck).

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah uji tarik hasil campuran PVC dengan pemlastis dilakukan di Laboratorium Fisika Material FMIPA Unimed menggunakan Seperangkat alat uji tarik model MFG SC – 2DE dengan ukuran yang disesuaikan dengan ASTM D – 638 – 72 – Type IV. Pengujian DTA dilakukan di Laboratorium PTKI Medan menggunakan Seperangkat Analisis Termal Differensial model Shimadzu DT – 30.

Penyediaan poligliserol akrilat

Gliserol yang telah dimurnikan direaksikan dengan katalis natrium hidroksida sebanyak 2% kemudian direaksikan pada temperatur 200 °C selama 2 jam untuk menghasilkan poligliserol (Yusuf, 2007). Sebanyak 25 ml poligliserol yang diperoleh direaksikan dengan 9 ml asam akrilat (1:1) menggunakan 0,25 ml katalis H₂SO_{4(p)} dalam labu leher tiga pada temperatur 65 – 70 °C sambil diaduk dengan menggunakan magnetik stirrer selama 8 jam. Hasil reaksi dicuci dengan aquades dan kloroform. Produk yang larut dalam lapisan kloroform dipisahkan melalui destilasi. Poligliserol Akrilat yang diperoleh ditambah Na₂SO₄ anhidrat dan disaring kemudian kelutannya diuji dengan toluena. Hasilnya dianalisa dengan uji densitas (ASTM D 445 – 72), dan indeks bias (AOCS Official Methode 7 – 25).

Pembuatan campuran PVC dengan pemlastis

Sebanyak 1 gram poligliserol akrilat yang telah diesterifikasi dengan asam akrilat dicampur dengan 10 gram PVC menggunakan pelarut tetra hidro furan pada temperatur kamar selama 3 jam. Hal yang sama dilakukan untuk variasi berat poligliserol akrilat (2,3,4 dan 5) gram. Hasil pencampuran diletakkan di atas kaca berukuran 30 x 30 cm. Matriks kemudian dikeringkan dalam lemari asam selama 4 jam. Hasilnya dianalisa menggunakan uji tarik, uji kemuluran, dan DTA. Hal yang sama dilakukan untuk campuran PVC dengan DOP. Pada Campuran

PVC, poligliserol akrilat dan DOP juga dilakukan hal yang sama.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penyediaan poligliserol akrilat

PG-akrilat dibuat dari esterifikasi poligliserol (PG) dengan asam akrilat menggunakan katalis asam sulfat pekat. Analisis FT-IR poligliserol telah dipublikasikan oleh wirjosentono dkk. (2007) dan Yusuf (2008). Terbentuknya poligliserol akrilat terlihat dari kelarutannya dalam kloroform dan toluena. Hal ini menunjukkan ester yang terbentuk telah bersifat non polar.

Sedangkan poligliserol yang dihasilkan tidak dapat larut dalam kloroform dan toluena. Poligliserol akrilat memiliki berat jenis yang lebih rendah yaitu 1,2406gr/ml dibandingkan dengan poligliserol sebesar 1,2434 gr/ml, Sedangkan gliserol memiliki berat jenis 1,1631 gr/ml. Selanjutnya dari penentuan indeks bias poligliserol akrilat juga memiliki indeks bias yang lebih rendah dibandingkan dengan poligliserol yaitu 1,4320 Seperti disajikan pada Tabel 1. Berdasarkan hasil analisis FTIR (Yusuf, 2008), berat jenis dan indeks bias dapat disimpulkan bahwa poligliserol akrilat telah terbentuk.

Tabel 1. Analisis sifat senyawa gliserol, poligliserol dan poligliserol akrilat

No	Senyawa	Berat Jenis (gr/ml)	Indeks Bias
1.	Gliserol	1,1631	1,4260
2.	Poligliserol	1,2434	1,4410
3.	Poligliserol Akrilat	1,2406	1,4320

Uji kekuatan tarik (σ_T) dan kemuluran (ϵ)

Penentuan kekuatan tarik dapat dilakukan dengan pemberian beban tertentu pada spesimen sehingga terjadi perubahan panjang (regangan) yang menyebabkan spesimen itu menjadi putus. Pada Tabel 2. disajikan informasi bahwa pencampuran antara 10 gram PVC dengan 3 gram poligliserol akrilat diperoleh harga kekuatan

maksimum 18,67 MPa dan kemuluran maksimum sebesar 89,7%. Dari hasil pencampuran dengan berat poligliserol akrilat yang berbeda seperti disajikan pada Tabel 2, maka dapat juga ditentukan bahwa kompatibilitas yang paling baik adalah pada pencampuran variasi 10 gram PVC dengan 3 gram poligliserol akrilat.

Tabel 2. Data hasil kekuatan tarik (σ_T) dan kemuluran (ϵ) pada pencampuran PVC dengan poligliserol akrilat.

No	PVC (g)	Poligliserol Akrilat (g)	σ_T (Mpa)	ϵ (%)
1	10	0	29,2	154,46
2	10	1	8	11,6
3	10	2	21,33	18,6
4	10	3	18,67	89,7
5	10	4	21,33	63,1
6	10	5	16	60

Sebagai pembanding digunakan pemlastis komersial DOP seperti ditunjukkan pada Tabel 3, namun pada pencampurannya tidak dilakukan optimasi sebagaimana pemlastis poligliserol akrilat karena telah pernah dilaporkan oleh Yusuf, M (2008). Kompatibilitas pemlastis DOP yang paling baik diamati pada kadar 30%. Penggunaan

DOP pada kadar 30% memberikan tampilan yang baik sehingga dapat dikatakan bahwa pencampuran PVC dengan kadar 30% DOP adalah kompatibel. Tabel 3. memberikan informasi bahwa pencampuran antara 10 gram PVC dengan 3 gram DOP diperoleh harga kekuatan tarik 5,4 Mpa dan kemuluran 230,33%.

Tabel 3. Data hasil kekuatan tarik (σ_t) dan kemuluran (ϵ) pada pencampuran PVC dengan DOP

No	PVC (g)	DOP (g)	σ_t (Mpa)	ϵ (%)
1	10	0	29,2	154,46
2	10	3	5,4	230,33

Tabel 4. Data hasil kekuatan tarik (σ) dan kemuluran (ϵ) pada pencampuran PVC dengan poligliserol akrilat dan dioktil ptalat.

No	PVC (g)	Poligliserol Akrilat (g)	DOP (g)	σ_t (MPa)	E (%)
1	10	0	0	29,2	154,46
2	10	0,5	0,5	37,33	277,2
3	10	1	1	13,33	173,3
4	10	0,5	1,5	5,33	161,1

Pencampuran antara PVC dengan poligliserol akrilat dan DOP juga telah dilakukan seperti disajikan pada Tabel 4. Pencampuran antara 10 gram PVC dengan 0,5 gram poligliserol akrilat dan 0,5 gram DOP diperoleh harga kekuatan maksimum 37,33 MPa dengan kemuluran sebesar 277,2%. Berdasarkan hasil pencampuran antara PVC dengan poligliserol akrilat dan DOP yang berbeda, maka dapat ditentukan bahwa kompatibilitas yang paling baik adalah pada pencampuran 10 gram PVC dengan 0,5 gram poligliserol akrilat dan 0,5 gram DOP.

Berdasarkan analisis uji tarik dan kemuluran (kekuatan lentur) dapat disimpulkan bahwa pencampuran PVC-poligliserol akrilat-DOP(10:0,5:0,5) memiliki kompatibilitas yang lebih baik dibandingkan dengan pencampuran PVC-DOP (10:3) dan PVC-poligliserol akrilat (10:3). Pencampuran PVC-poligliserol akrilat-DOP juga lebih kompatibel dibandingkan dengan pencampuran PVC-poligliserol asetat (10:2) dimana kekuatan tariknya 46 MPa dan kemuluran 196,65% (Yusuf, 2007). Hasil ini menunjukkan bahwa campuran bahan poliblen yang lebih kompatibel dapat meningkatkan sifat mekanis yang lebih baik yang dibuktikan dari meningkatnya kekuatan tarik dan kekuatan lentur dari poliblen yang dihasilkan. Hal ini juga mungkin disebabkan karena poligliserol akrilat-DOP telah bercampur secara homogen dengan PVC sehingga terbentuk campuran non polar – non polar yang berinteraksi satu dengan yang lainnya, baik itu interaksi secara fisik maupun kimia dengan PVC.

Berdasarkan analisis kekuatan tarik dan kemuluran yang telah dilakukan dapat diketahui bahwa komposisi dari bahan pengisi merupakan faktor penting untuk menentukan

komposisi optimum campuran yang dipilih agar diperoleh sifat mekanis yang diinginkan.

Analisis termal diferensial (DTA)

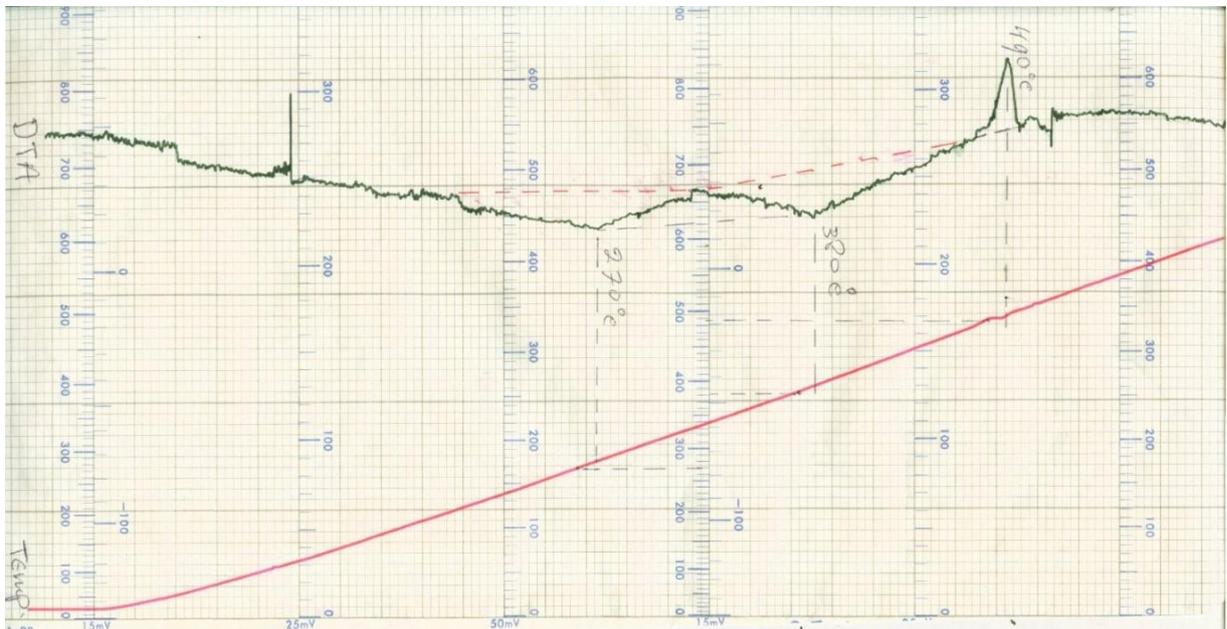
Analisis ini bertujuan untuk mengetahui sifat – sifat termal komponen campuran PVC. Analisa sifat termal meliputi temperatur leleh, temperatur terurai dan temperatur terdekomposisi.

Termogram DTA PVC tanpa pemlastis disajikan pada Gambar 1 memperlihatkan adanya puncak pada temperatur 270 °C. Puncak ini diidentifikasi sebagai temperatur leleh dengan terjadi penurunan temperatur (endoterm), dan terdekomposisi pada 490 °C dengan terjadi kenaikan temperatur (eksoterm). Sedangkan termogram DTA PVC dengan pemlastis poligliserol akrilat 30% yang disajikan pada Gambar 2 memperlihatkan temperatur leleh pada 240°C. Puncak ini diidentifikasi sebagai temperatur leleh dengan terjadi penurunan temperatur (endoterm), dan terdekomposisi pada 500°C dengan terjadi kenaikan temperatur (eksoterm). Selanjutnya temperatur terbakar 520°C.

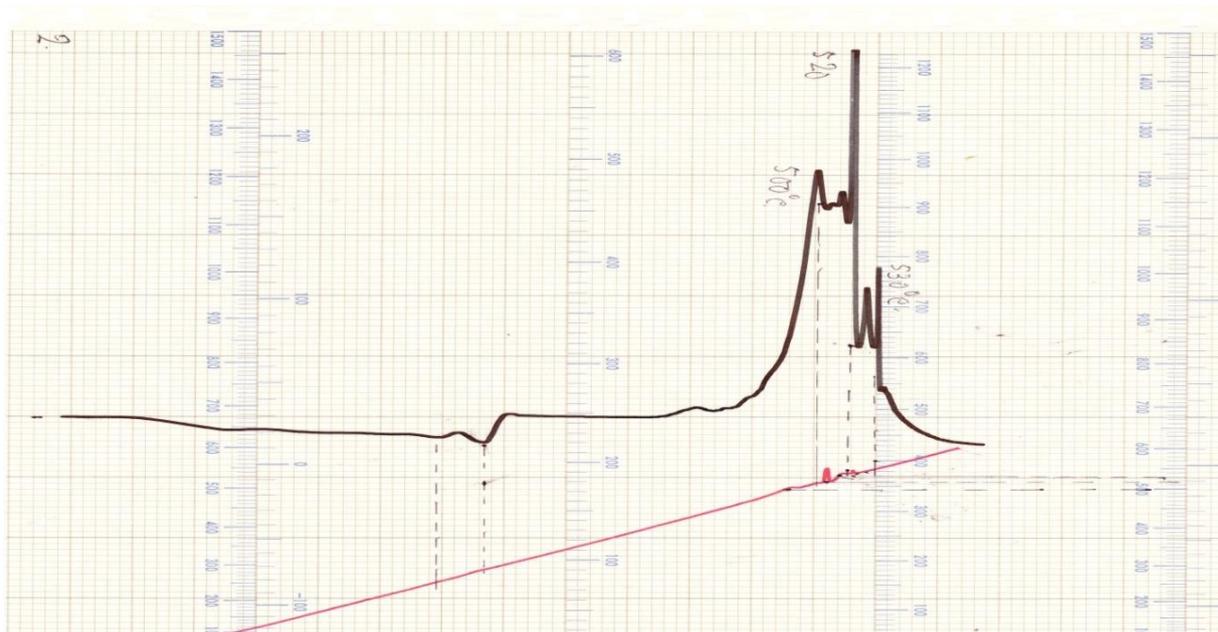
Termogram DTA PVC dengan pemlastis DOP 30% disajikan pada Gambar 3 menunjukkan adanya temperatur leleh pada 240°C. Puncak ini diidentifikasi sebagai temperatur leleh dengan terjadi penurunan temperatur (endoterm), dan terdekomposisi pada 400°C dengan terjadi kenaikan temperatur (eksoterm). Selanjutnya temperatur terbakar 510°C. Sedangkan termogram DTA PVC dengan pemlastis PG-akrilat dan DOP yang disajikan pada Gambar 4 menunjukkan adanya temperatur leleh pada 230°C. Puncak ini diidentifikasi sebagai temperatur leleh dengan terjadinya penurunan temperatur (endoterm), dan terdekomposisi pada 490°C dengan terjadi

kenaikan temperatur (eksoterm). Selanjutnya temperatur terbakar 510 °C. Terjadinya perubahan temperatur leleh dan temperatur dekomposisi antara PVC dengan campuran

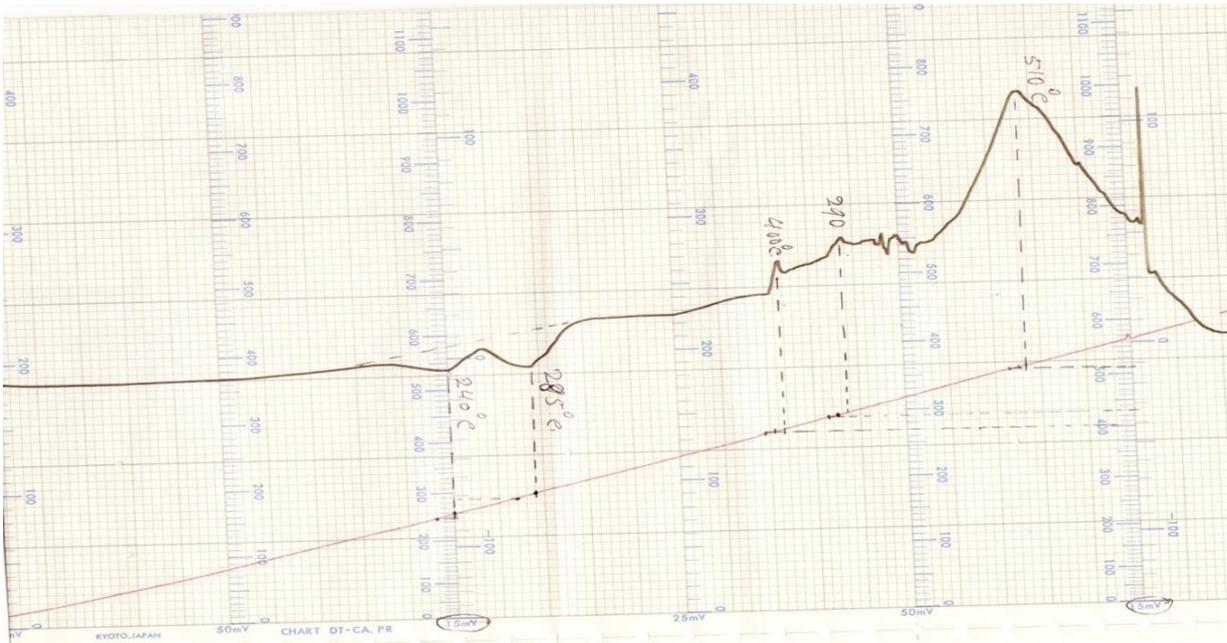
PVC dan pemlastis disebabkan karena telah terjadi interaksi antara pemlastis dengan matriks PVC (Hatakeyama dkk., 1994).



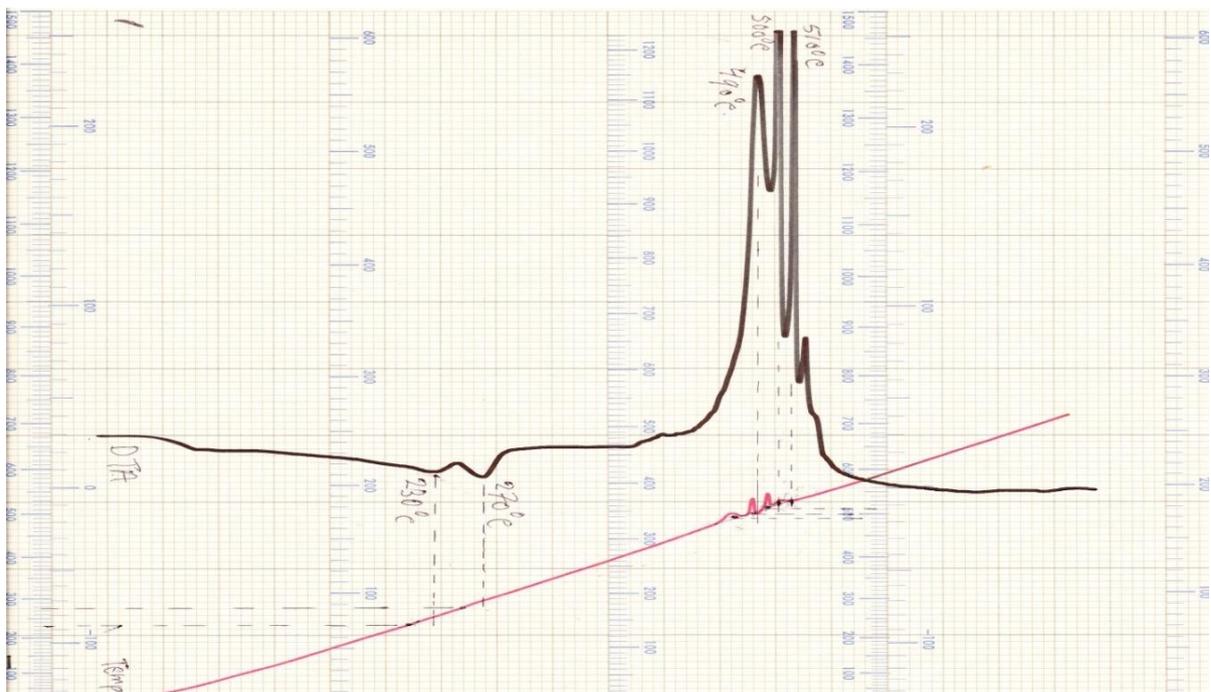
Gambar 1. Termogram DTA PVC tanpa pemlastis



Gambar 2. Termogram DTA PVC dengan pemlastis poligliserol akrilat



Gambar 3. Termogram DTA PVC dengan pemlastis DOP



Gambar 4. Termogram DTA PVC dengan pemlastis PG akrilat dan DOP

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh beberapa kesimpulan, yaitu: (1) Berdasarkan analisis uji tarik dan kemuluran dapat disimpulkan bahwa pemlastis PG akrilat-DOP (0,5%:0,5%) (kekuatan tarik 37,33 MPa dan kemuluran 277,2%) memiliki kompatibilitas yang lebih baik pada matriks PVC dibandingkan dengan pemlastis DOP (3%) (kekuatan tarik 5,4 Mpa dan kemuluran 230,33%) dan pemlastis PG akrilat (3%)
 M. Yusuf

(kekuatan tarik 18,67 MPa dan kemuluran 89,7%). Pemlastis PG akrilat-DOP juga lebih kompatibel dibandingkan dengan PG asetat (2%) pada matriks PVC; (2) Berdasarkan analisis Uji DTA dapat disimpulkan bahwa pemlastis PG akrilat memiliki stabilitas termal yang hampir mirip dengan pemlastis PG akrilat-DOP pada matriks PVC dan lebih baik dibandingkan dengan pemlastis DOP. Hal ini dapat dilihat dari kenaikan temperatur dekomposisi (eksoterm) pemlastis PG akrilat

(490 °C menjadi 500 °C) yang hampir mirip dengan pemlastis PG akrilat-DOP (tetap 490 °C) pada matriks PVC dan lebih tinggi dibandingkan dengan pemlastis DOP (490 °C menjadi 400 °C); dan (3) Berdasarkan analisis uji tarik, kemuluran dan DTA dapat disimpulkan bahwa pemlastis PG akrilat-DOP merupakan pemlastis yang lebih baik pada matriks PVC dibandingkan dengan pemlastis PG akrilat, PG asetat, dan DOP.

Pada peneliti selanjutnya, hendaknya mencari katalis yang optimum untuk penyediaan poligliserol supaya diperoleh derajat polimerisasi poligliserol yang lebih tinggi. Selain itu perlu dilakukan uji FT-IR dan SEM supaya diperoleh data perubahan gugus fungsi dan perubahan permukaan spesimen PVC dengan pemlastis.

DAFTAR PUSTAKA

- Admiral, A., Abdullah, A, Z. 2014. Shape selectivity effects in etherification of glycerol to diglycerol isomers in a solvent-free reaction system by Li-Mg/SBA-15 catalyst. *Catal.Lett.*, 144: 211 – 215.
- Ayoub, M., Abdullah, A.Z., Ahmad, M., Sultan, S. 2014. Performance of lithium modified zeolite Y catalyst in solvent-free conversion of glycerol to polyglycerols. *J. Taibah Univ. for Science* 8: 231–235.
- Bookong, P., Ruchirawat, S., Boonyarattanakalin, S. 2015. Optimization of Microwave-assisted Etherification of Glycerol to Polyglycerols by Sodium Carbonate as Catalyst. *Chemical Engineering J.*, Vol. 275, p. 253-261.
- Ionescu, M., Petrovic, Z.S. 2010. High Functionality Polyether Polyols Based on Polyglycerol, *J. Cellular Plastics* 46: 223 – 237.
- Kannan, C. Jeyamalar, I. J., Maybel, M.A.S. 2014. Green Catalytic Synthesis of Polyglycerol Over Green Carbon. *Int. J. Current Research*, Vol. 6, Issue, 05, p.6588-6593.
- Sivaiah, M., V., Manuel, S., R. Valange, S., Barrault, J. 2012. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catal. Today* 198: 305– 313.
- Solvay Chemicals. 2008. Polyglycerols in Industrial Applications, Product data sheet, <http://www.solvaychemicals.us>.
- Taghizadeh, A., Sarazin, P., Favis, B. D. 2013. High Molecular Weight Plasticizers in Thermoplastic Starch/ Polyethylene Blends. *J. Mater. Sci.*, 48:1799 – 1811.
- Thomas, A., Muller, S.S., Frey, H. 2014. Beyond Poly (*ethylene glycol*): Linear Polyglycerol as a Multifunctional Polyether for Biomedical and Pharmaceutical Applications. *Biomacromolecules*, DOI:10.1021/bm.5002608.
- Urbaneja, P.G., Sancho, C.G., Tost, R. M., Robles, J. M., Gonzalez, J.S., Lopez, A.J., Torres, P.M. 2014. Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metaloxides derived from MgFe hydrotalcites, *Appl. Catal. A: General*, 470: 199– 207.
- Wirjosentono, B., Herawan, T., Darnoko, Erningpraja, L., Yusuf, M. 2007. Penyediaan Poligliserol Asetat dari Residu pabrik Biodiesel Sebagai Plastisier Yang Tidak Beracun dan Bersahabat Bagi Lingkungan. *Jurnal PPKS*, Vol.15 No. III. Medan.
- Yusuf, M. 2007. Penyediaan Poligliserol Asetat Sebagai Bahan Pemlastis pada Polivinil Klorida. Tesis Sekolah Pasca Sarjana USU, Medan.
- Yusuf, M. 2008. Penggunaan Pemlastis Poligliserol Asetat Pada Matriks Polivinil Klorida, *Saintika. J. Saintika*, Vol.8 No.II, Medan.
- Yusuf, M. 2010. Microscopic (Histopathological) Test Plasticizers Polyglycerol Acetate and DOP Used as a Product in Plastic Plasticizers. Proceeding Seminar Himpunan Polimer Indonesia Sumut, ISBN, Pustaka Bangsa Press, Medan.