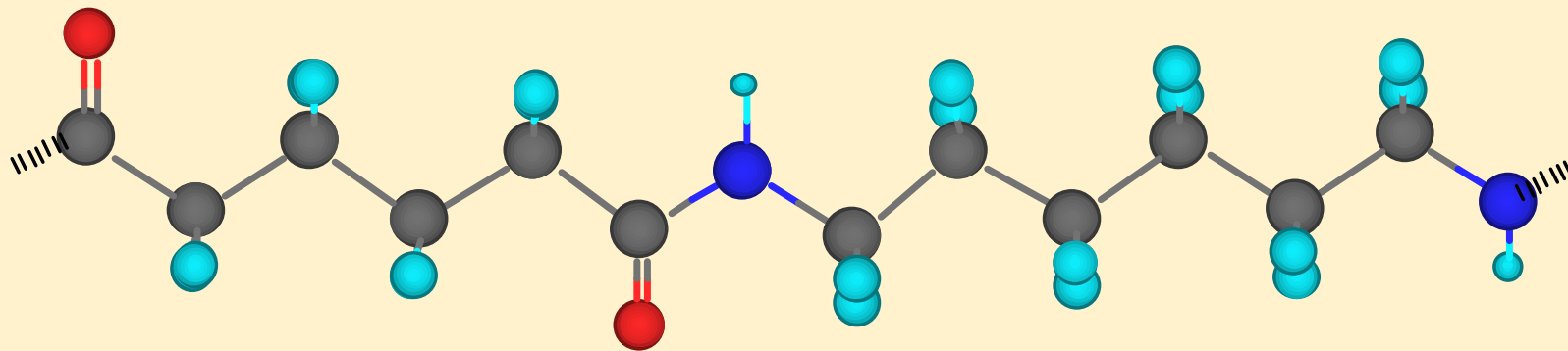


Kimia Polimer

Harizal



Defenisi

- ◆ **Polimer:** dari bahasa latin, **poly + meros**, yang berarti banyak bagian.
 - Merupakan molekul rantai panjang yang disintesis dengan mengikat bagian per bagian (monomer).
- ◆ **Monomer:** dari bahasa latin, **mono + meros**, satu bagian.
 - Unit paling sederhana dari polimer.
- ◆ **Plastik:** polimer yang dapat dibentuk ketika panas dan mengeras ketika dingin.

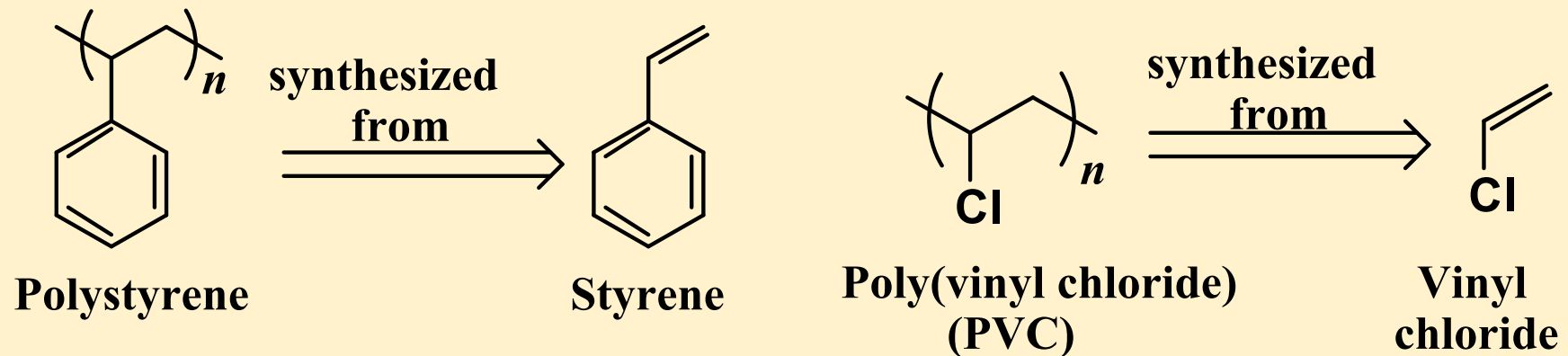
Defenisi

- ◆ **Termoplastik:** polimer ang dapat dilelehkan dan dibentuk berulang kali.
- ◆ **Termoset :** polimer yang hanya dapat dilelehkan dan dibentuk sekali ketika awal pembentukan dan tidak dapat dilelehkan lagi.

Notasi dan Tatanama

◆ Tunjukkan struktur monomernya:

- n = rerata tingkat polimerisasi.



◆ Tatanama: tambahkan awalan *poli* pada awal nama monomer asalnya.

- Untuk monomer yang lebih kompleks atau monomer yang terdiri dari kata, tambahkan tanda kurung pada nama monomer setelah kata *poli*

Massa Molekul

◆ **Semua polimer merupakan campuran molekul dengan massa molekul yang berbeda.**

- **Jumlah rerata Mw (Mn):** Hitung jumlah rantai dari masing2 massa molekul tertentu (dalam mol N_i), kalikan dengan massa molekul tiap rantai (M_i), tambahkan nilai ini, dan bagi dengan total jumlah rantai polimer.

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \sum (\text{Mass of fraction } i)(\text{fraction of all molecules having mass } i)$$

- **Berat rerata Mi (Mw):**

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = \sum (\text{Mass of fraction } i)(\text{fraction of total mass of molecules having mass } i)$$

contoh

Sampel memiliki panjang rantai sbb:

Massa molekul rantai, M_i	Mol dalam sampel, N_i	Massa rantai, $M_i N_i$
120	0.10	12
140	0.20	28
140	0.10	14
160	0.30	48
160	0.40	64
180	0.20	36
200	0.10	20

$$M_n = \frac{.10(120) + (.20+.10)(140) + (.30+.40)(160) + .20(180) + .10(200)}{(.10+.20+.10+.30+.40+.20+.10)}$$
$$= \frac{12+28+14+48+64+36+20}{1.4} = 158$$

contoh

Untuk berat rerata M_i (MW)

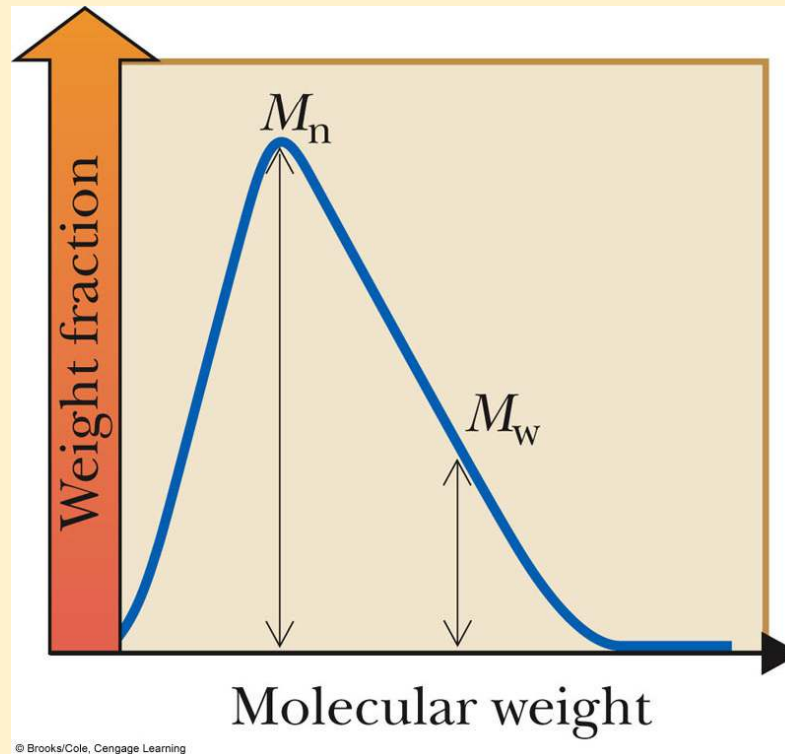
Massa molekul rantai, M_i	Mol dalam sampel, N_i	Massa rantai, $M_i N_i$
120	0.10	12
140	0.20	28
140	0.10	14
160	0.30	48
160	0.40	64
180	0.20	36
200	0.10	20

$$M_w = \frac{120(12) + 140(28+14) + 160(48+64) + 180(36) + 200(20)}{(12+28+14+48+64+36+20)}$$
$$= 161$$

Indeks Poldispersivitas

$PDI = M_w/M_n$ merupakan ukuran sebaran massa molekul dalam suatu polimer.

PDI memiliki nilai lebih besar atau sama dengan 1.0



Morfologi

- ◆ Polimer cenderung mengkristal ketika mengendap atau mendingin dari lelehan.
- ◆ Namun dapat juga membentuk amorf jika memiliki bentuk rantai yang rumit dan tidak beraturan yang mengakibatkan penataan yang tidak efisien.
- ◆ Sehingga polimer dalam fase padat cenderung terdiri atas dua jenis morfologi:
 - **Beraturan:** daerah kristalin
 - **Tak beraturan:** daerah amorf

Morfologi: Kristalin

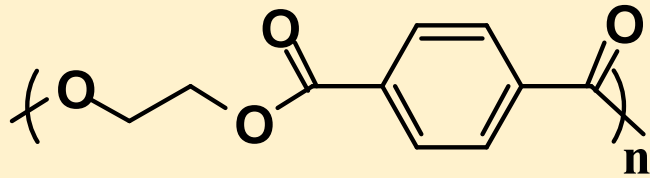
- ◆ **Polimer dengan kristalinitas yang tinggi umumnya memiliki karakteristik berikut:**
 - Struktur yang rapat dan beraturan
 - Gaya intermolekular yang tinggi seperti ikatan hidrogen dan interaksi dipolar.
- ◆ **Semakin tinggi derajat kristalinitasnya, semakin buram polimer yang dihasilkan karena adanya hamburan cahaya oleh daerah kristalin.**
- ◆ **Temperatur transisi lelehan, T_m :** temperatur dimana daerah kristalin meleleh.
 - Semakin besar derajat kristalinitasnya, semakin tinggi T_m .

Morfologi: Amorf (Amorphous)

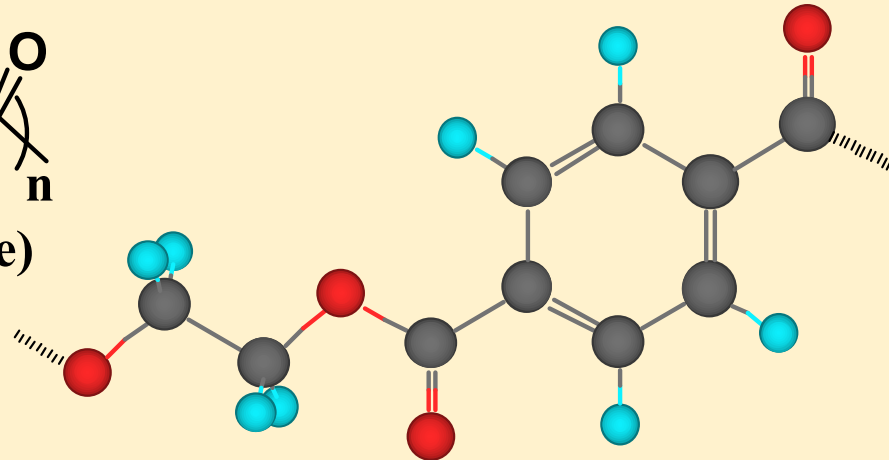
- ◆ **Polimer dengan derajat amorf yang tinggi kadang disebut polimer glassy.**
 - Tidak seperti daerah kristalin yang dapat menghamburkan cahaya, polimer amorf relatif transparan.
 - Amorf merupakan polimer yang memiliki kekuatan mekanis yang lebih kecil dan fleksibilitas yang lebih besar.
 - Saat dipanaskan, polimer amorf merubah dari kaca yang keras menjadi keadaan yang lunak, fleksibel, dan elastis.
- ◆ **Temperatur transisi kaca, T_g :** temperatur dimana mengalami transisi dari kaca keras menjadi padatan elastis. Misalnya polistirena dalam air mendidih.

Morfologi

- **Contoh:** poli(etilen terephthalat), disingkat PET atau PETE, dapat dibuat dengan daerah kristal 0% hingga 55%.



Poly(ethylene terephthalate)



Morfologi

- ◆ **PET dengan daerah amorf total dibentuk dengan pendinginan cepat.**
 - **PET dengan derajat kristalinitas rendah biasanya digunakan untuk botol minuman ringan.**

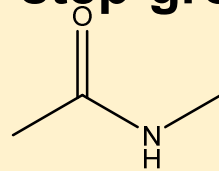
- ◆ **PET dengan kristalinitas yang lebih tinggi dibentuk dengan pendinginan lambat, lebih banyak difusi molekular, dan daerah kristalin akan terbentuk seiring dengan semakin teraturnya struktur yang terbentuk.**
 - **PET dengan kristalinitas tinggi dapat ditarik menjadi serat tekstil dan kawat ban.**

Polimer Step-Growth

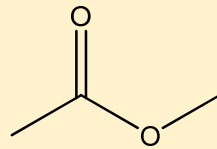
- ◆ **Polimerisasi Step-growth** : merupakan proses polimerisasi dimana proses pembentukannya rantainya terjadi secara bertahap antara monomer2 difungsional. Banyak rantai diinisiasi pada saat yang sama. Semua monomer -> sebagian besar dimerik -> sebagian besar trimer, dll.

- ◆ Lima jenis polimer step-growth:

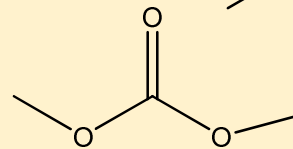
- Poliamida



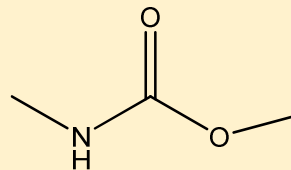
- Poliester



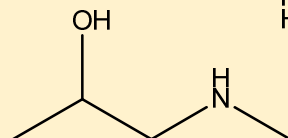
- Polikarbonat



- Poliuretan

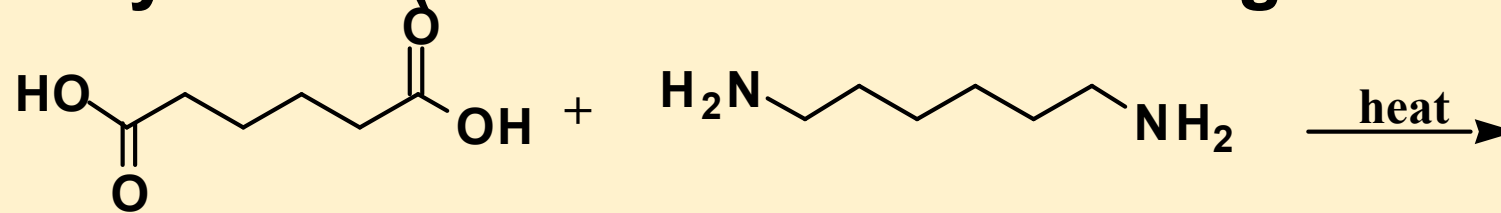


- Resin epoksi



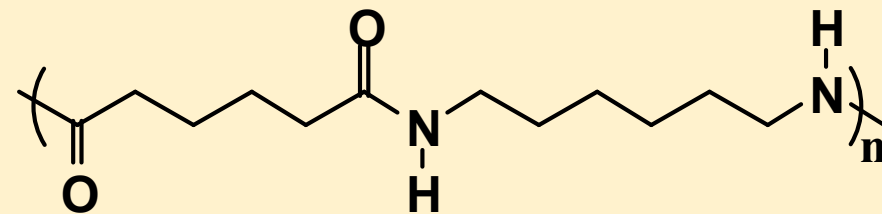
Poliamida Nylon 66

◆ Nylon 66 (dari dua monomer dengan 6 karbon)



Hexanedioic acid
(Adipic acid)

1,6-Hexanediamine
(Hexamethylenediamine)

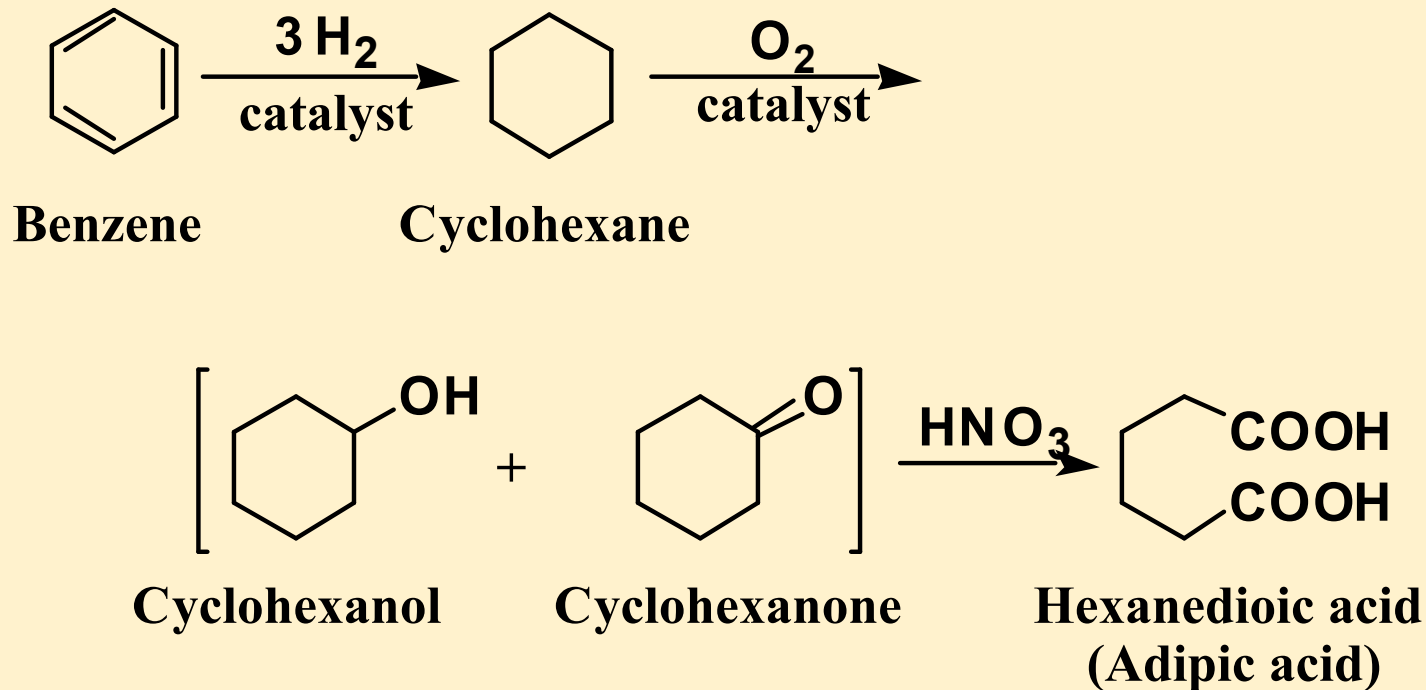


~~Nylon 66~~

- Selama fabrikasi, serat nilon ditarik sambil didinginkan (cold-drawn) untuk meningkatkan keteraturan, kristalinitas, kekuatan tensil, dan kekakuan.

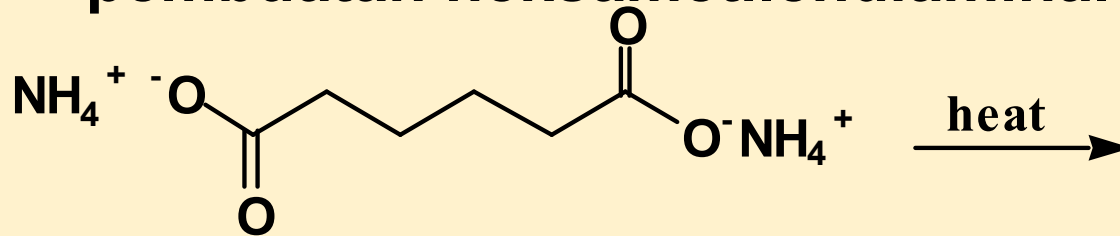
Nylon 66, sumber asam Heksanadioat

- Bahan baku untuk produksi nylon 66 adalah benzena yang diturunkan dari proses perengkahan dan pembentukan ulang minyak bumi.

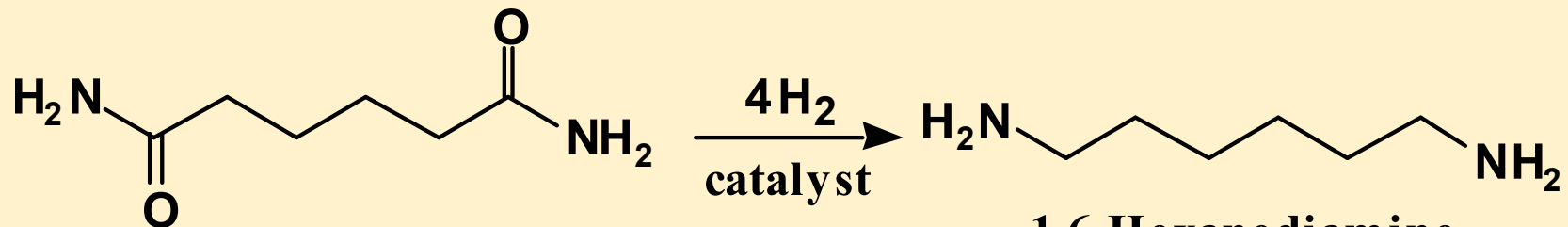


Nylon 66, sumber 1,6 heksanadiamina

- Asam heksandioat merupakan bahan dasar untuk pembuatan heksametilendiamina.



Ammonium hexanedioate
(Ammonium adipate)



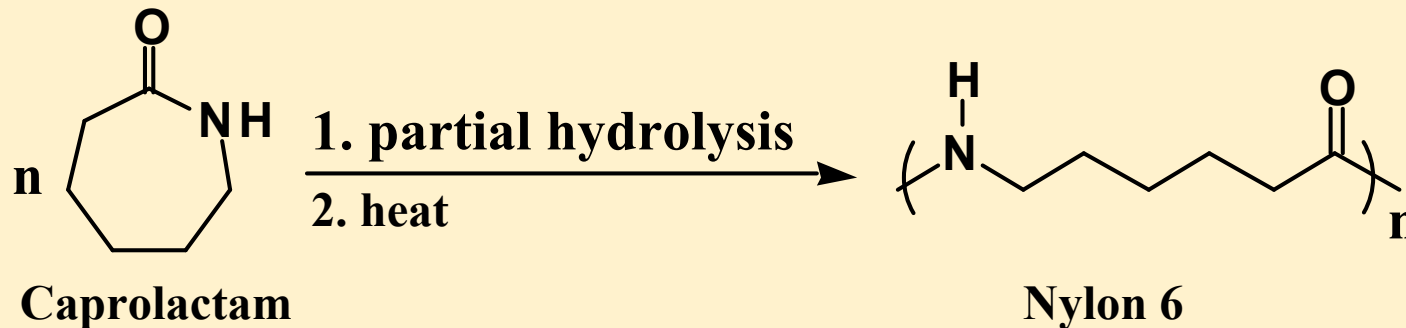
Hexanediamide
(Adipamide)

1,6-Hexanediamine
(Hexamethylenediamine)

Poliamida, Nylon 6

- ◆ Nylons merupakan suatu golongan polimer. Dua senyawa yang paling banyak digunakan adalah nylon 66 and nylon 6.

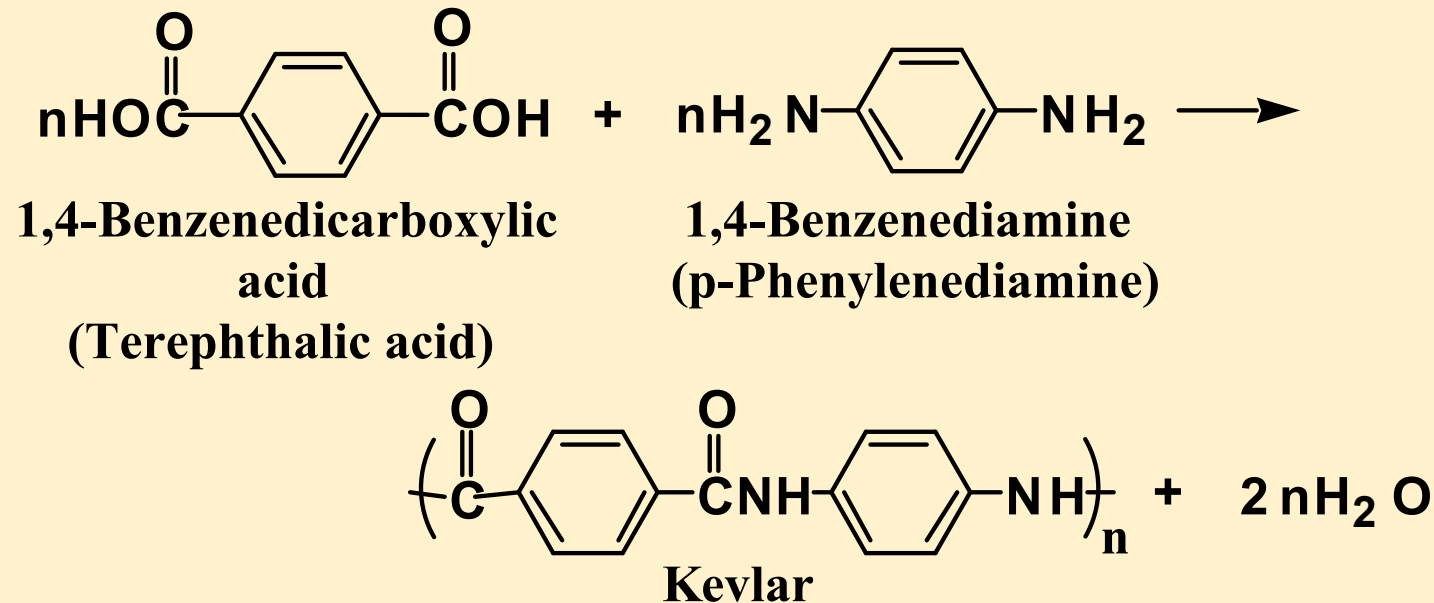
- Nylon 6 disintesis dari monomer enam karbon.



- Nylon 6 difabrikasi menjadi serat, kawat ban, bulu sikat, dll.

Poliamida, Kevlar

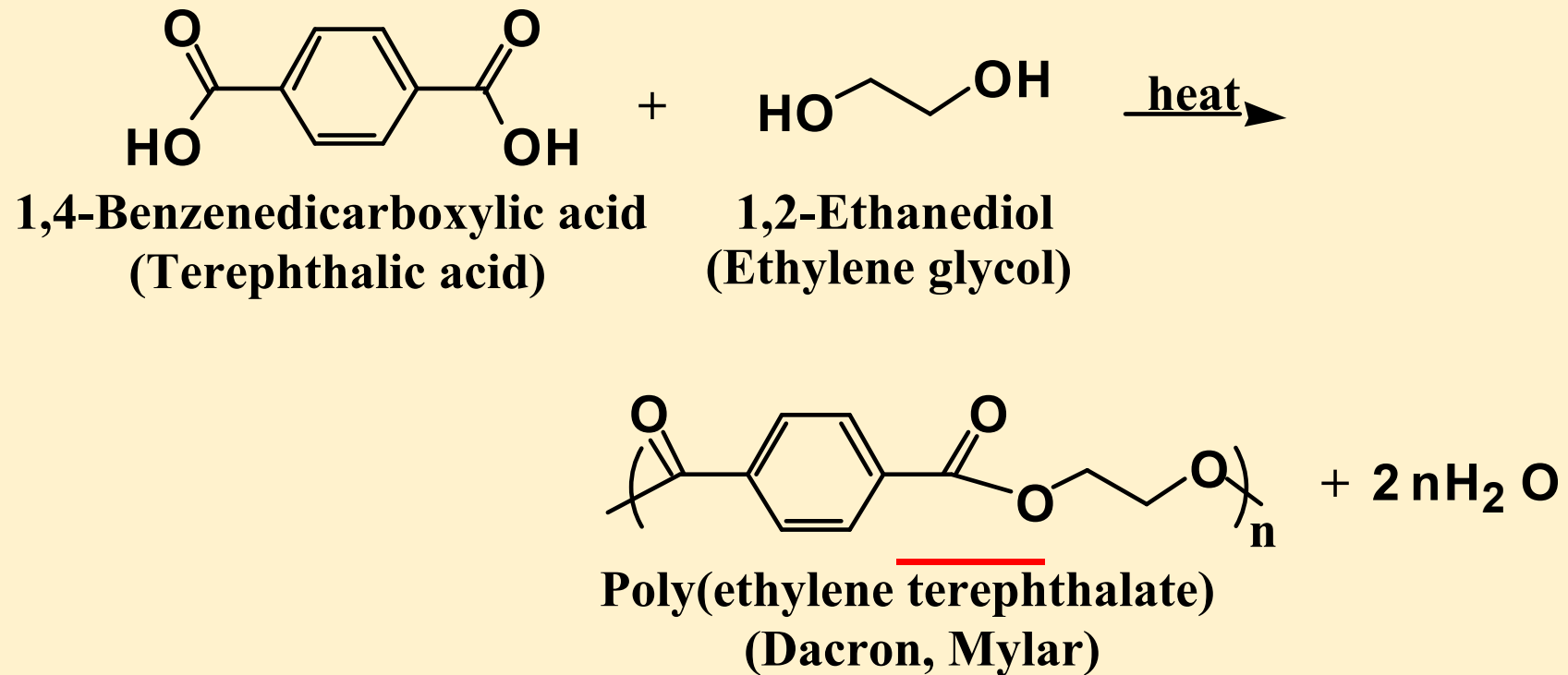
- ◆ Kevlar merupakan poliaromatik amida (suatu aramida).



- Kabel kevlar memiliki kekuatan se4erti kabel baja, dengan bobot yang lebih ringan.
- Serat kevlar digunakn untuk rompin anti peluru, jaket, dan jas hujan.

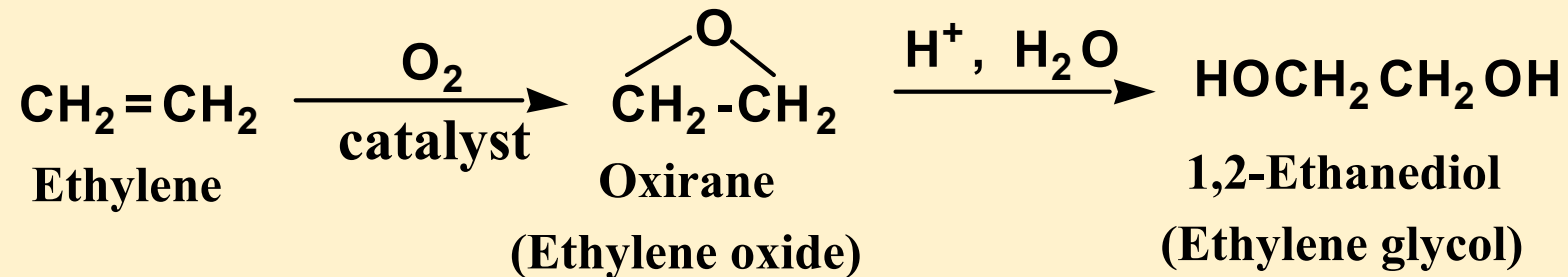
Poliester, PET

- ◆ Poli(etilen terephtalat), disingkat PET atau PETE, difabrikasi menjadi serat Dacronn, film Mlar, dan wadah minuman ringan.

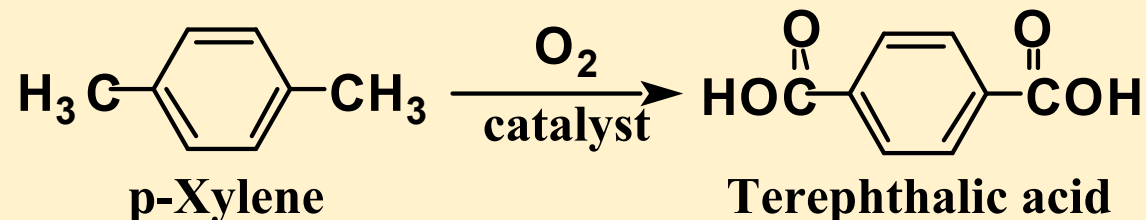


PET, sumber glikol dan asam terephthalat

- **Etilen glikol** diperoleh melalui oksidasi etilena diikuti dengan hidrolisis menghasilkan glikol.

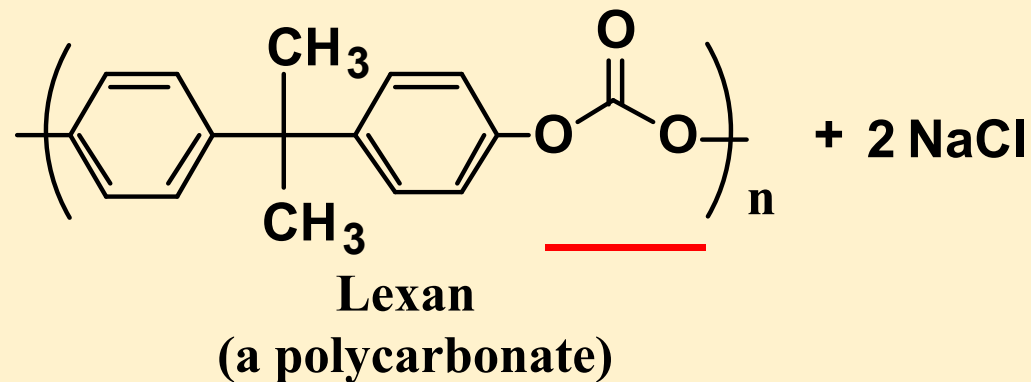
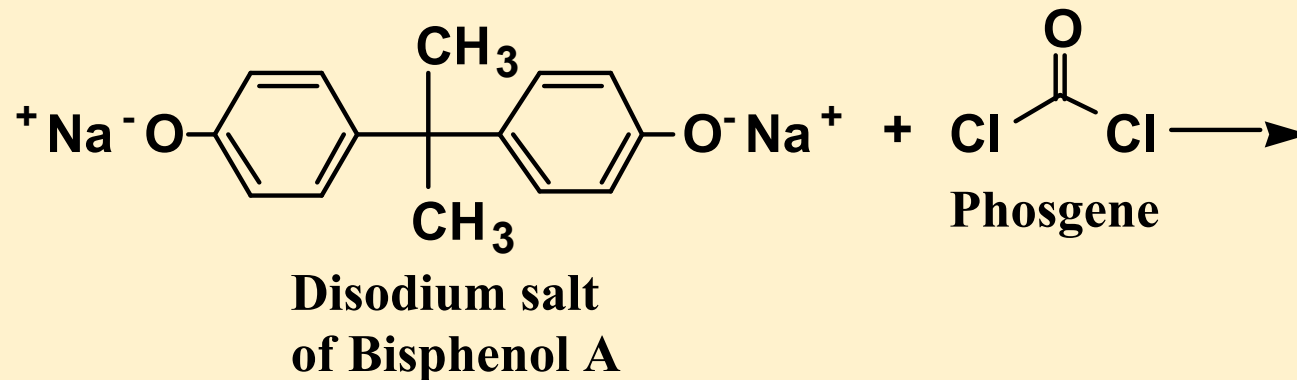


- **Asam Terephthalat** diperoleh melalui oksidasi *p*-xilena terkatalisis.



Polikarbonat, Lexan

- Untuk membuat Lexan, suatu larutan berair garam bisfenol A dilewatkan pada larutan fosgen dalam CH_2Cl_2 .



Katalis transfer fase.

Larutan Garam natrium bisfenol A dan larutan fosgen dalam CH_2Cl_2 merupakan dua larutan yang tidak saling bercampur.

Dibutuhkan katalis transfer fase. NBu_4^+ dan ion negatif dapat melewati kedua fasa.

- ◆ NBu_4^+ membawa ion bisfenolat ke dalam fasa organik
- ◆ Reaksi terjadi dengan fosgen menghasilkan ion Cl^-
- ◆ NBu_4^+ membawa ion klorida ke fasa air.

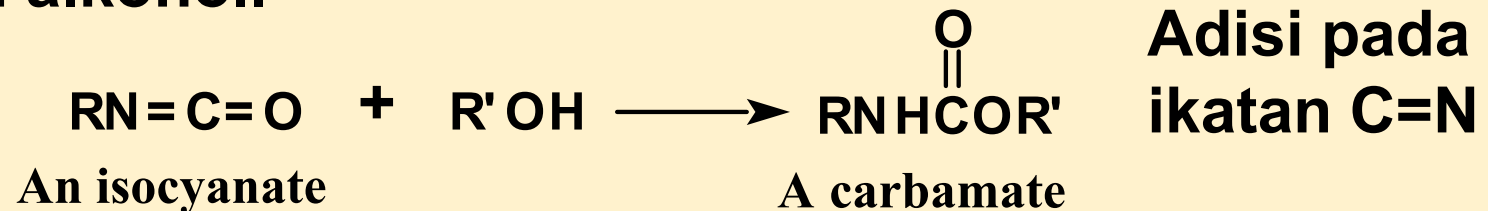
Polikarbonat, Lexan

- ◆ **Lexan merupakan polimer transparan yang keras dengan kekuatan impact dan tensil ang tinggi dan dapat mempertahankan bentuknya pada berbagai suhu.**
 - **Biasanya digunaka n untuk alat olahraga seperti sepeda, bola, dan helm mobil salju, dll..**
 - **Dapat juga digunakan di pabrik sebagai kaca antipecah.**

Poliuretan

- ◆ suatu **uretan**, atau karbamat, merupakan suatu ester asam karbamat, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$.

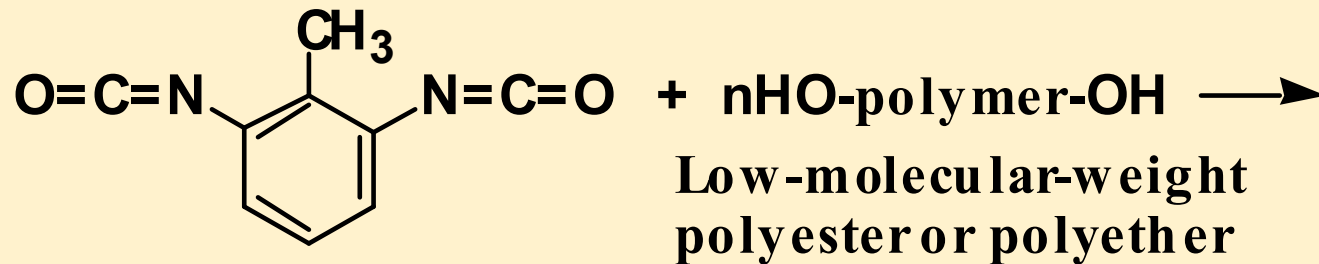
- Uretan biasanya dibuat dengan mereaksikan isosianat dan alkohol.



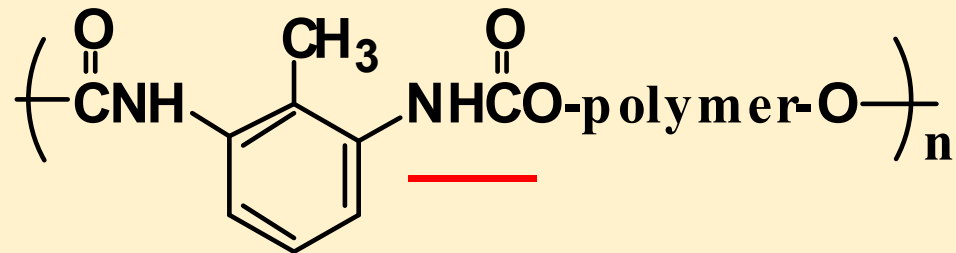
- ◆ Poliuretan terdiri atas poliester atau polieter berulang dengan unit uretan yang kaku.
 - Unit uretan yang kaku diturunkan dari diisosianat..

Poliuretan

- Unit yang lebih fleksibel diperoleh dari poliester atau polieter dengan Mw yang lebih rendah dengan gugus OH pada tiap ujung rantai polimer.



2,6-Toluene
diisocyanate



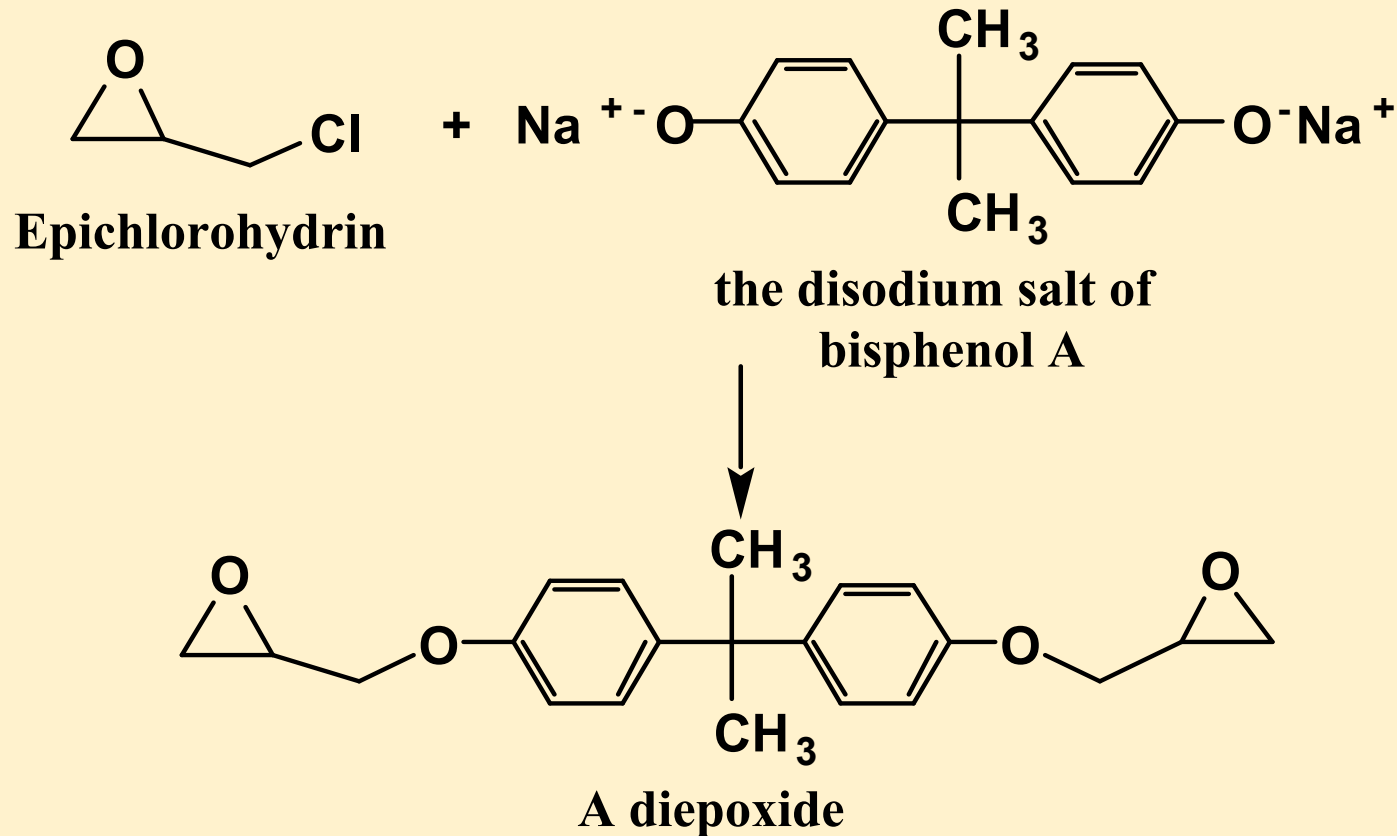
A polyurethane

Resin epoksi

- ◆ **Resin epoksi merupakan material yang dibuat melalui polimerisasi yang melibatkan gugus epoksi.**
 - **Resin epoksi dihasilkan dalam bentuk beragam dari cairan dengan viskositas rendah hingga padatan dengan titik leleh tinggi.**

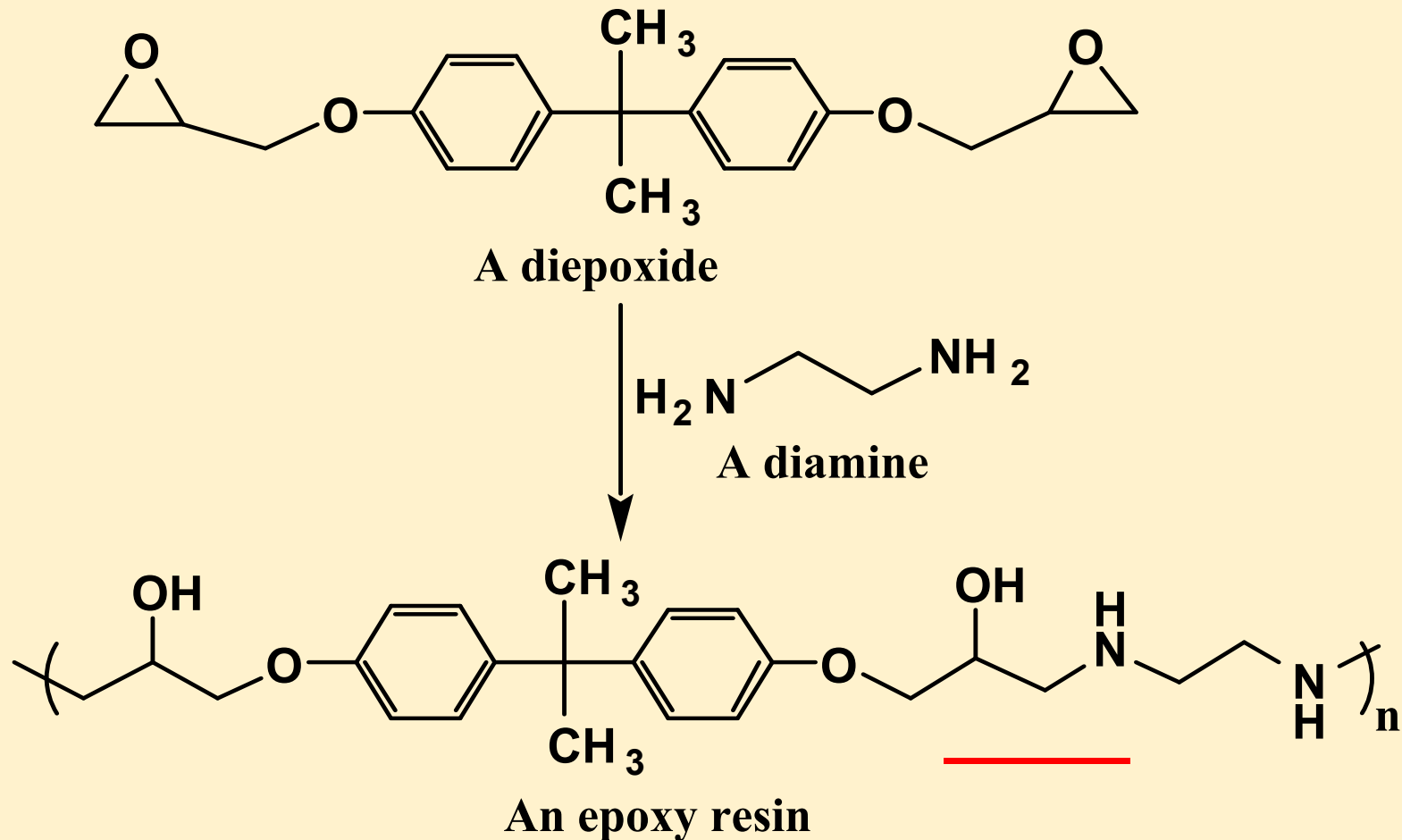
Resin Epoksi

- Monomer yang paling sering digunakan adalah diepoksida yang dibuat dengan mereaksikan satu mol bisfenol A dan dua mol epiklorohidrin.



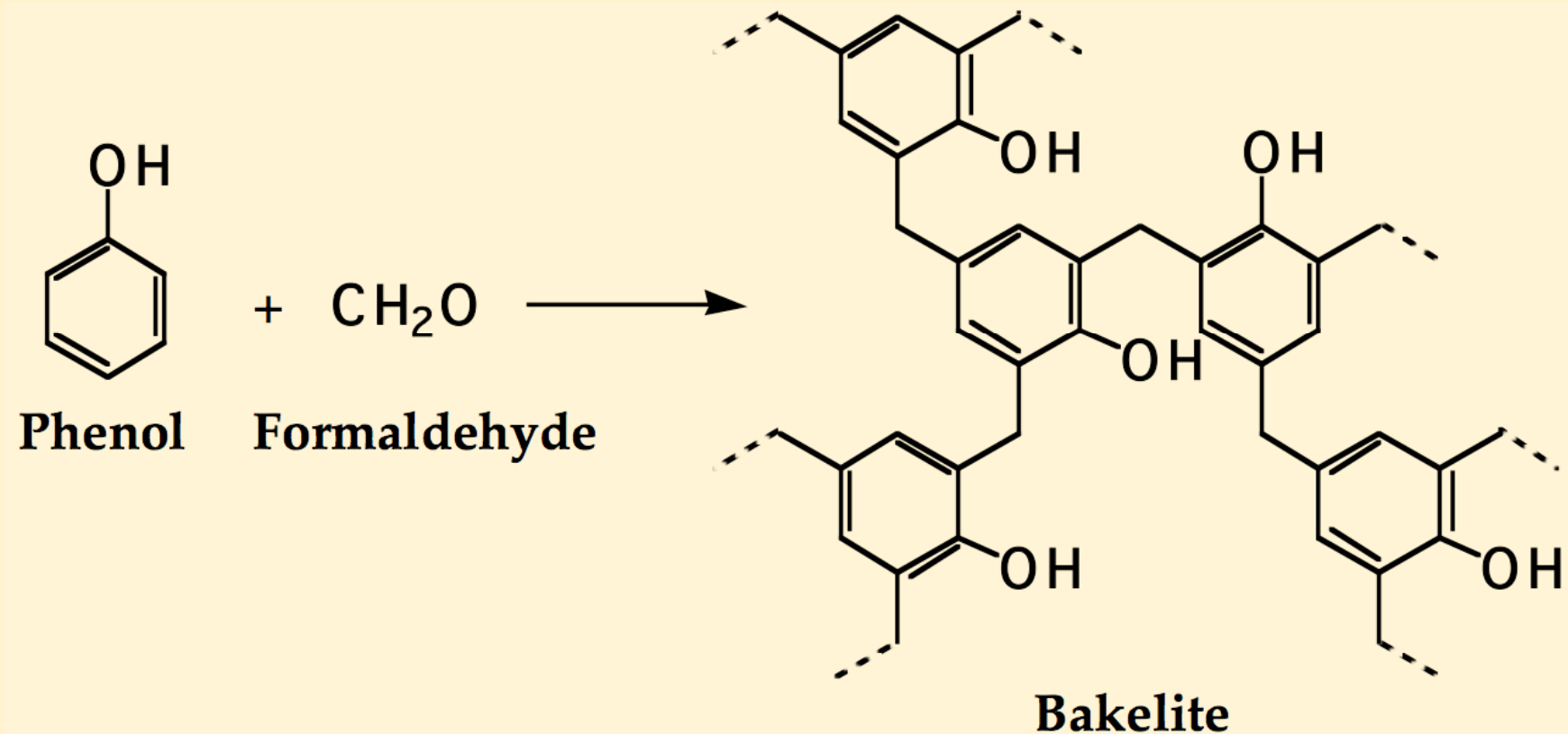
Resin epoksi

- Reaksi antara diepoksida dengan diamina menghasilkan resin.



Termoset

- ◆ Bakelite merupakan polimer termoset pertama.

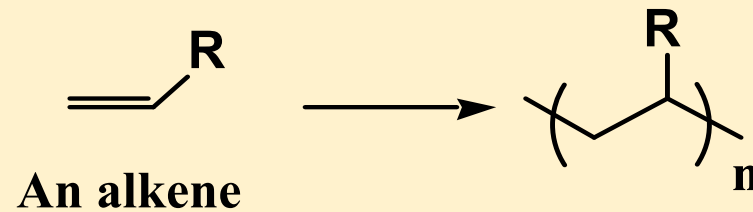


Polimer *Chain-Growth*

- ◆ **Polimerisasi Chain-growth** : merupakan suatu polimerisasi yang melibatkan reaksi adisi runtun, baik melalui monomer tidak jenuh maupun monomer yang memiliki gugus fungsi lain.
- ◆ Intermediet reaktif pada polimerisasi chain-growth meliputi radikal, karbanion, karbokation, dan kompleks organometalik.

Polimer Chain-Growth

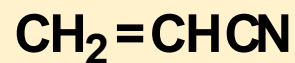
- ◆ Salah satu contoh polimerisasi Chain-growth adalah polimerisasi etilena atau turunan etilena.



Polietilena

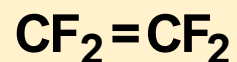
Monomer Formula	Common Name	Polymer Name(s) and Common Uses
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethylene	Polyethylene, Polythene; break-resistant containers and packaging materials
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	Propylene	Polypropylene, Herculon; textile and carpet fibers
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Vinyl chloride	Poly(vinyl chloride), PVC; construction tubing
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1,1-Dichloroethylene	Poly(1,1-dichloroethylene), Saran; food packaging

Polietilena



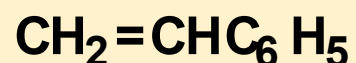
Acrylonitrile

Polyacrylonitrile, Orlon;
acrylics and acrylates



Tetrafluoro-
ethylene

Poly(tetrafluoroethylene),
PTFE; nonstick coatings



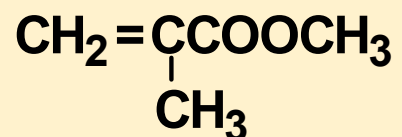
Styrene

Polystyrene, Styrofoam;
insulating materials



Ethyl acrylate

Poly(ethyl acrylate);
latex paints

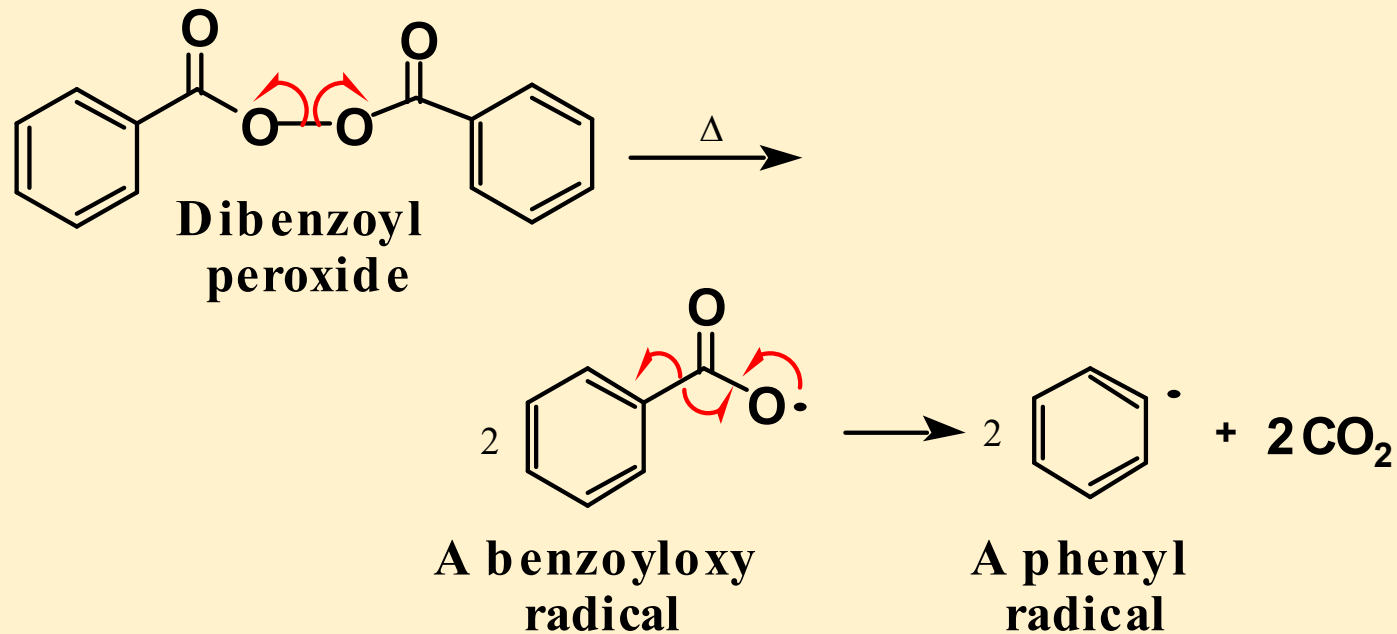


Methyl
methacrylate

Poly(methyl methacrylate),
Plexiglas; glass substitutes

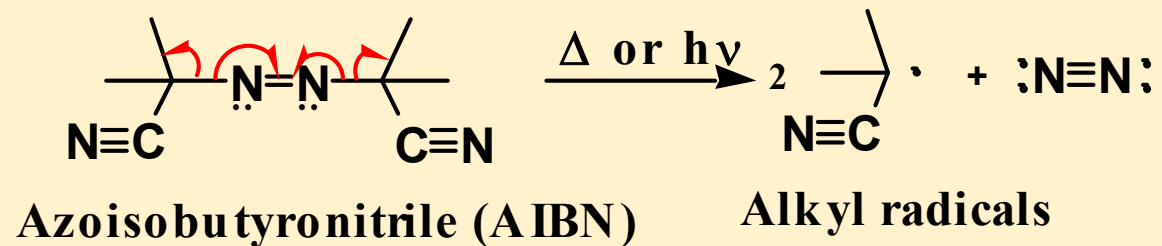
Polimerisasi Chain-Growth radikal

- ◆ Salah satu inisiator yang digunakan pada polimerisasi chain-growth radikal adalah diasil peroksida, yang terdekomposisi pada pemanasan suhu rendah.



Polimerisasi Chain-Growth radikal

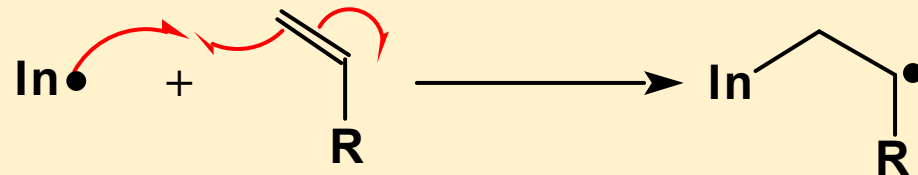
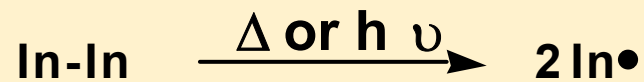
- ◆ Inisiator lain adalah senyawa azo, yang terdekomposisi pada pemanasan lunak atau dengan sinar UV.



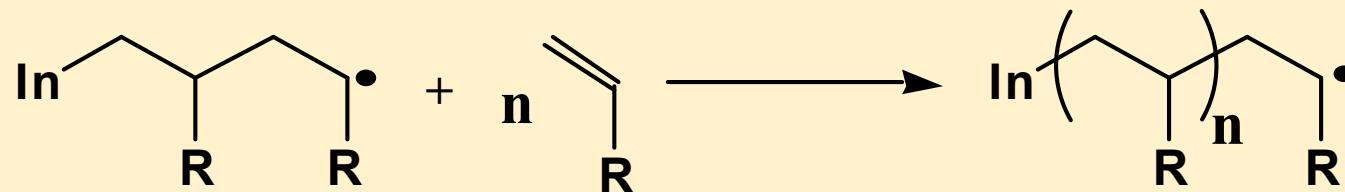
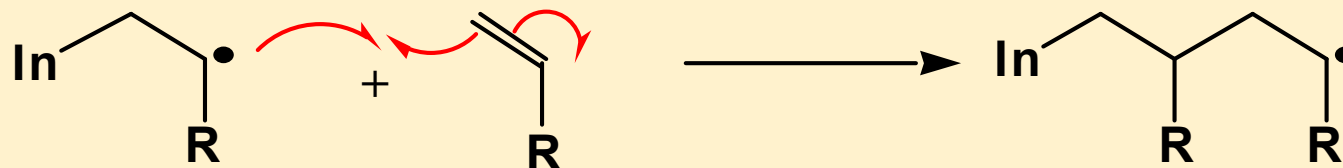
Polimerisasi Chain-Growth radikal

◆ Polimerisasi radikal dari etilena tersubstitusi.

• Inisiator rantai



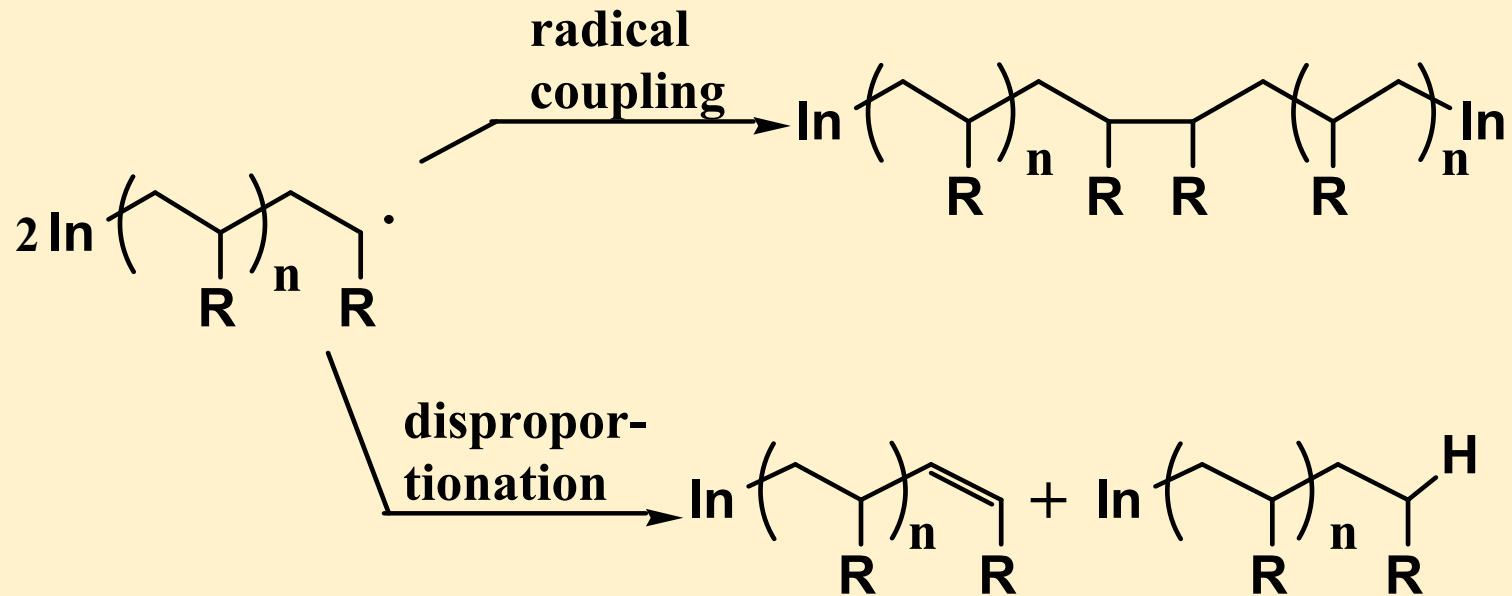
• Propagasi rantai



etc.

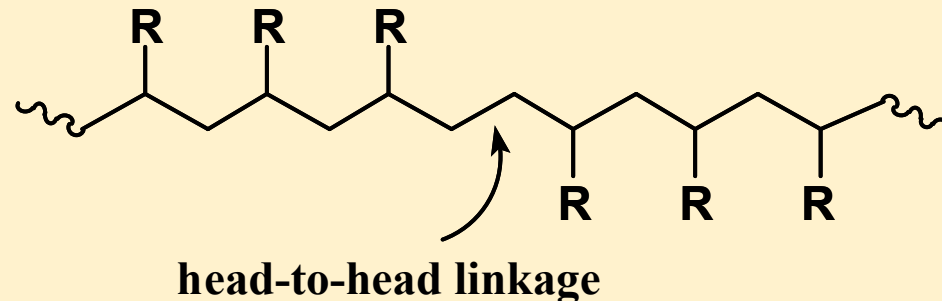
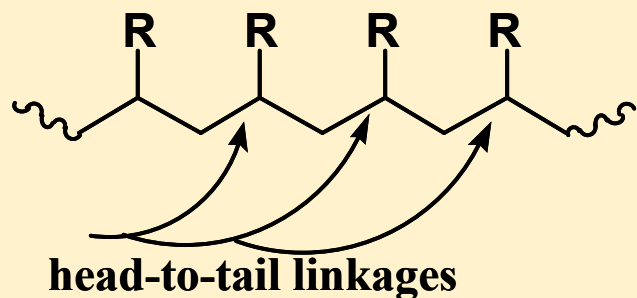
Polimerisasi Chain-Growth radikal

- Terminasi rantai.



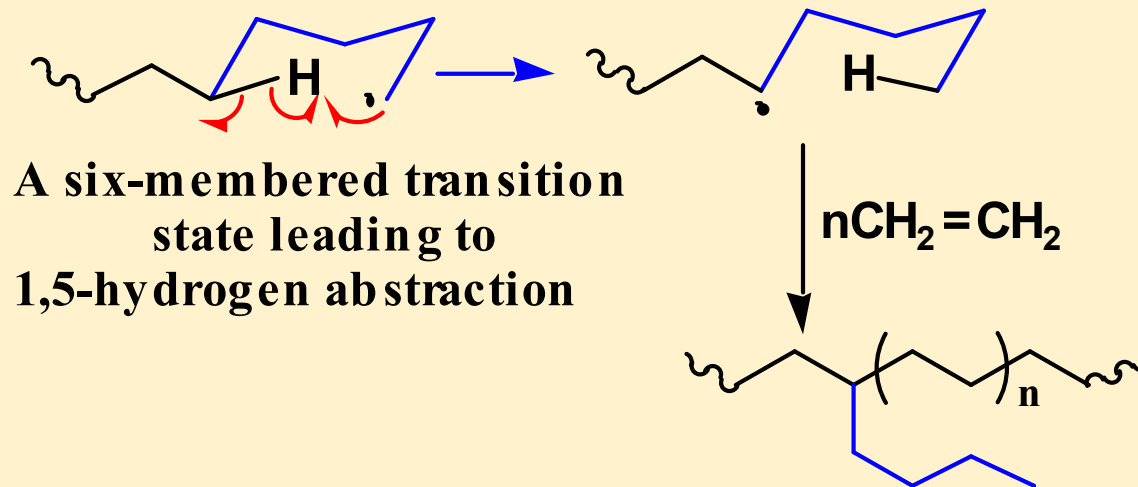
Polimerisasi Chain-Growth radikal

- ◆ **Reaksi radikal dengan ikatan rangkap dua hampir selalu memberikan radikal yang lebih stabil (lebih tersubstitusi).**
 - Karena adisi seringkali dibiarkan dalam hal ini, polimerisasi monomer vinil malah cenderung menghasilkan polimer dengan jembatan head-to-tail.



Polimerisasi Chain-Growth radikal

- ◆ **Reaksi Chain-transfer** : reaktiviti gugus ujung ditransfer dari satu rantai ke rantai lain, atau dari satu posisi pada satu rantai ke posisi lain di rantai yang sama.
 - Polietilena yang terbentuk melalui polimerisasi radikal menunjukkan cabang butil pada rantai polimer utama.

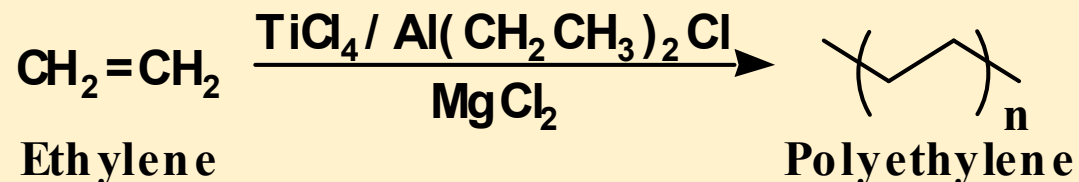


Polimerisasi Chain-Growth radikal

- ◆ **Polietilena komersial pertama relatif lunak sehingga dikenal sebagai polietilena dengan densitas rendah.**
 - **Rantai LDPE memiliki banyak cabang karena adanya reaksi chain-transfer.**
 - **Karena cabang ini menyulitkan rantai polietilen berinteraksi secara efisien, LDpE sebagian besar memiliki bentuk amorf dan transparan.**
 - **Sekitar 65% difabrikasi menjadi film untuk kebutuhan tertentu seperti plastik, dll.**

Polimer Ziegler-Natta

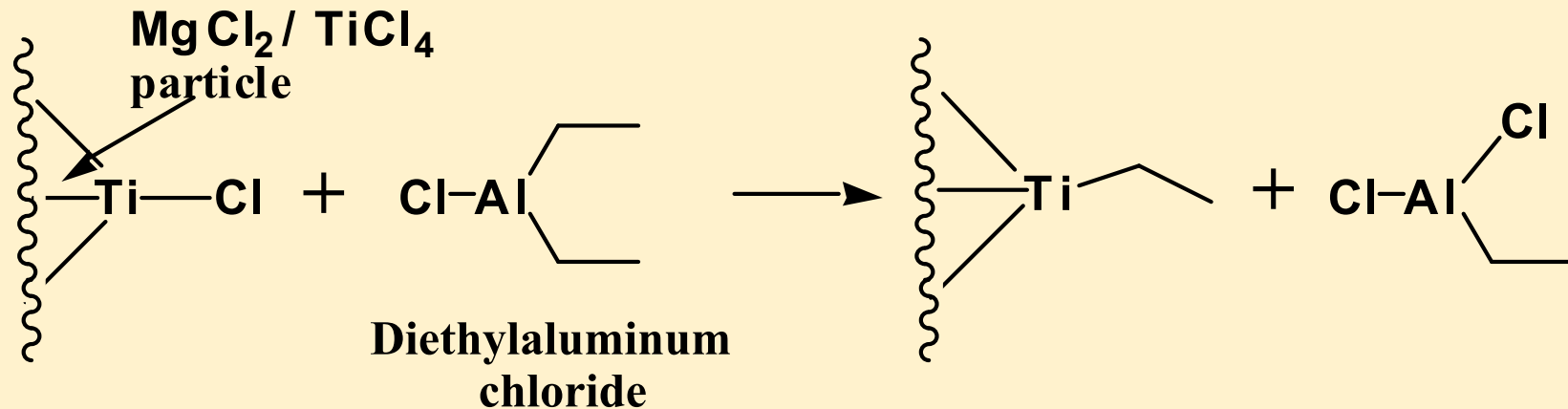
- ◆ Polimerisasi chain-growth Ziegler-Natta merupakan metode alternatif yang tidak melibatkan radikal.
 - Katalis Ziegler-Natta merupakan katalis heterogen yang terdiri atas penyokong MgCl_2 , suatu senyawa halida unsur golongan transisi 4B seperti TiCl_4 , dan suatu senyawa alkilaluminum.



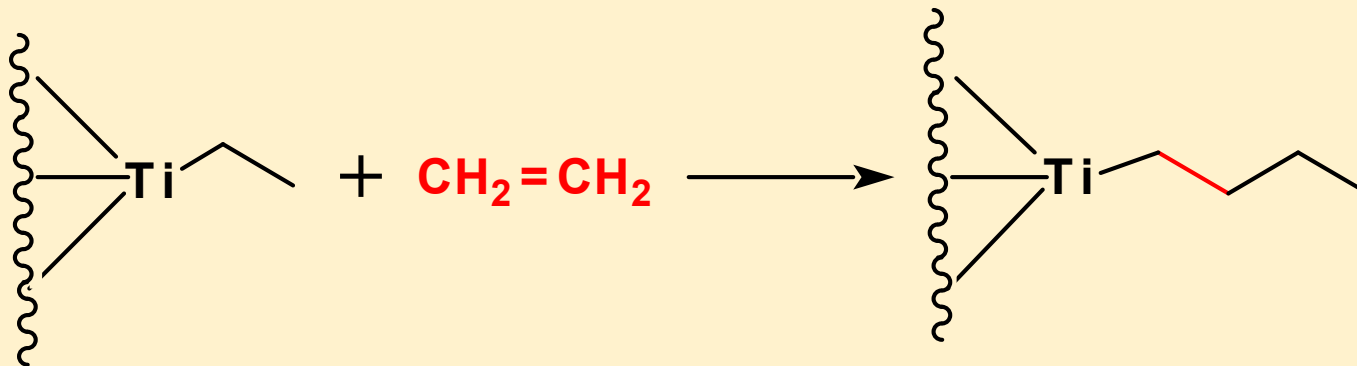
Polimer Ziegler-Natta

◆ Mekanisme polimerisasi Ziegler-Natta.

Langkah 1: pembentukan suatu ikatan **titanium-ethyl**



Langkah 2: Inseri tilena pada ikatan Ti-C.

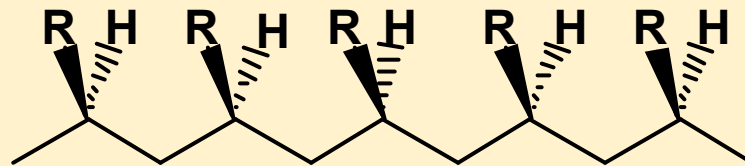


Polimer Ziegler-Natta

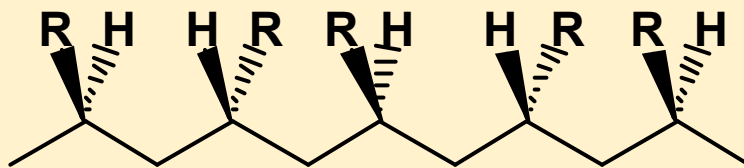
- ◆ Polietilena dari sistem Ziegler-Natta menghasilkan polietilena dengan densitas yang tinggi (**HDPE**).
 - Memiliki derajat percabangan yang rendah dibandingkan dengan LDpE sehingga memiliki derajat kristalinitas yang lebih tinggi, dan lebih kuat dibandingkan dengan LDpE.
 - Sekitar 45% dari semua HDpE dibentuk menjadi berbagai wadah.
 - Dengan fabrikasi khusus, rantai HDpE dapat dibuat untuk mengadopsi konformasi zig-zag. HDpE With special fabrication techniques, HDPE chains can be made to adopt an extended zig-zag conformation. Proses ini menghasilkan HDpE yang lebih kaku dibandingkan baja dan memiliki kekuatan tensil yang 4x lebih kuat.

Stereokimia Polimer

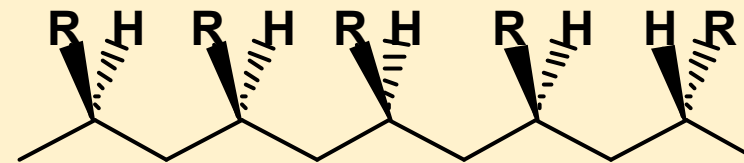
- ◆ Terdapat tiga jenis relatif konfigurasi stereosenter sepanjang rantai polimer etilena.



Isotactic polymer
(identical configurations)



Syndiotactic polymer
(alternating configurations)



Atactic polymer
(random configurations)

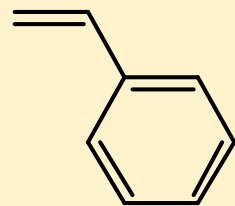
Stereokimia polimer

- ◆ **Secara umum, semakin isotaktik atau sindiotaktik suatu polimer, semakin tinggi derajat kristalinitasnya.**
 - **Polipropilena ataktik, misalnya, tidak dapat memadat dengan baik dan polimer ini menghasilkan bentuk amorf.**
 - **Polipropilena Isotaktik merupakan polimer kristalin dengan titik leleh transisi yang tinggi.**

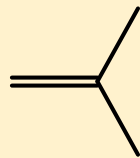
Polimerisasi Chain Growth ionik

◆ Baik polimerisasi ionik maupun kationik

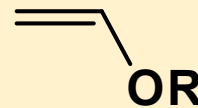
- **Polimerisasi kationik umumnya dilakukan menggunakan monomer dengan gugus pendonor elektron.**



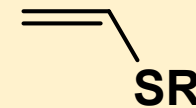
Styrene



Isobutylene

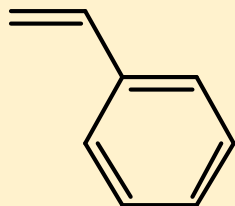


Vinyl ethers

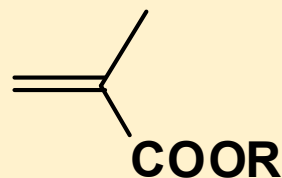


Vinyl thioethers

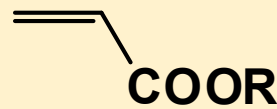
- **Polimerisasi ionik umumnya dilakukan dengan monomer yang memiliki gugus penarik elektron.**



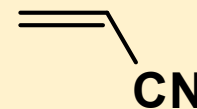
Styrene



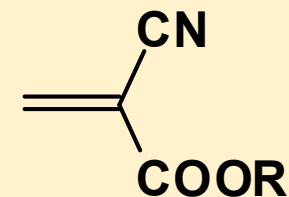
Alkyl
methacrylates



Alkyl
acrylates



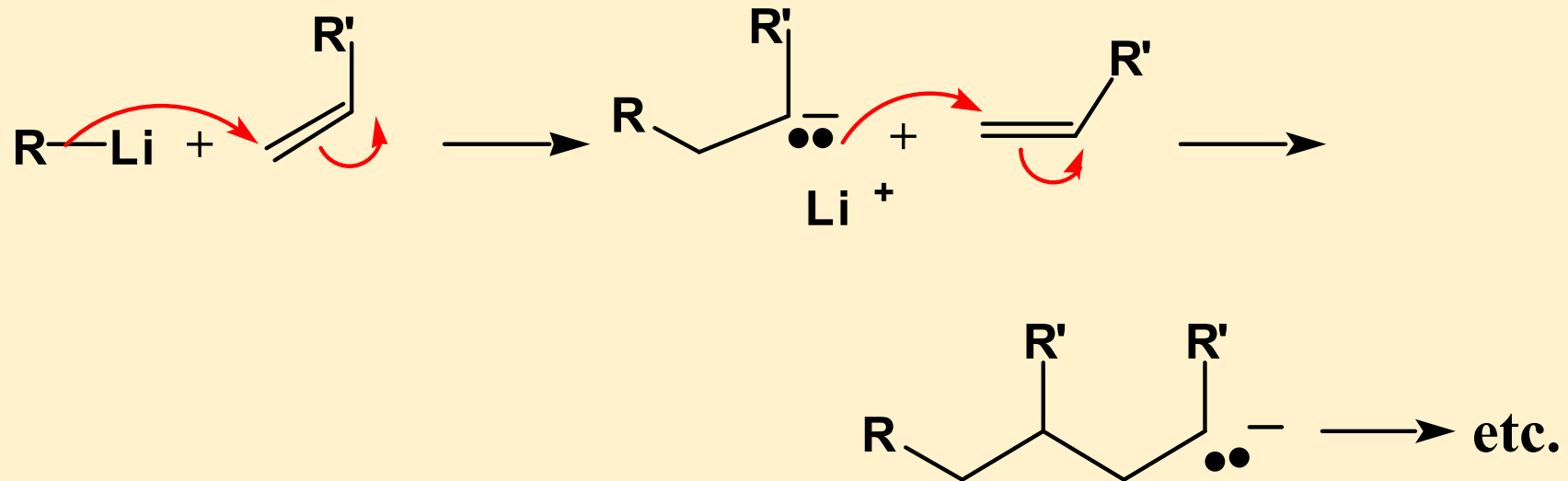
Acrylonitrile



Alkyl
cyanoacrylates

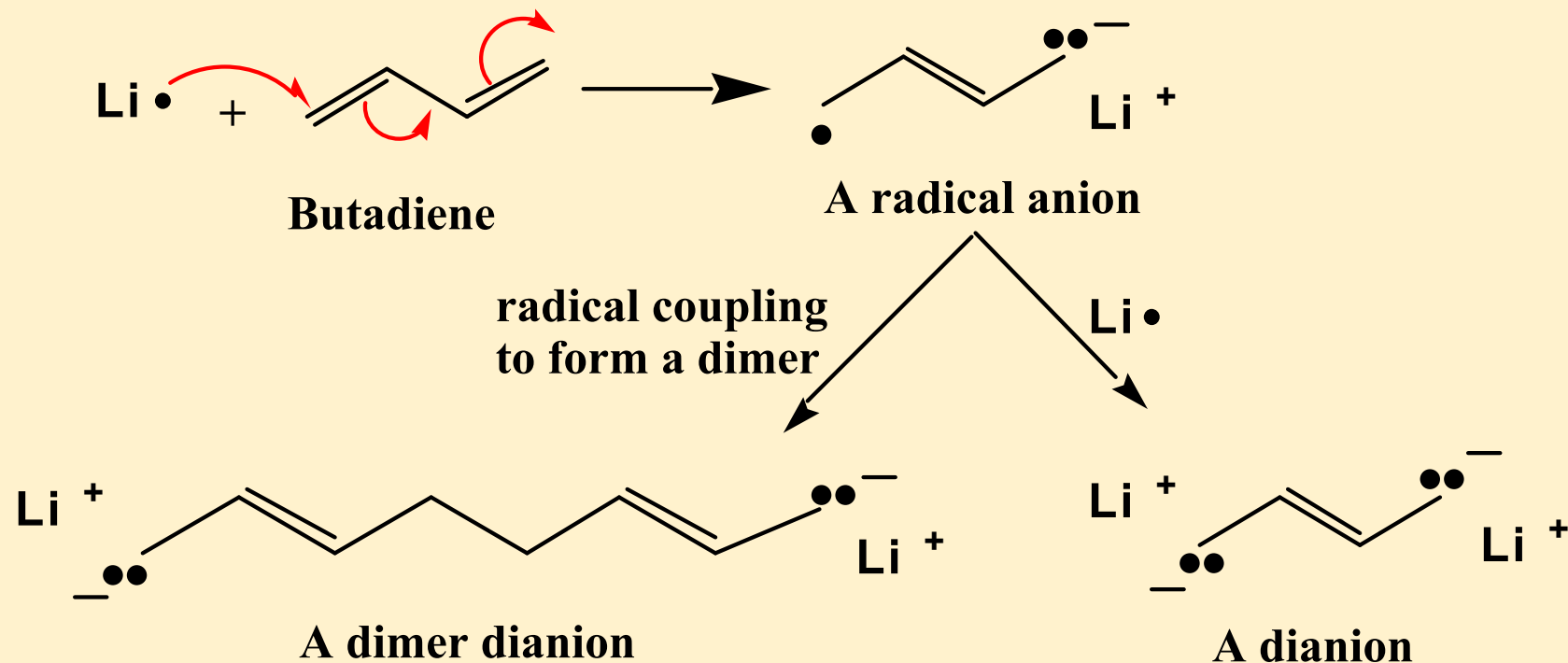
Polimerisasi Chain Growth anionik

- ◆ Polimerisasi anionik dapat diinisiasi melalui adisi suatu nukleofil seperti misalnya metil litium pada suatu alkena.



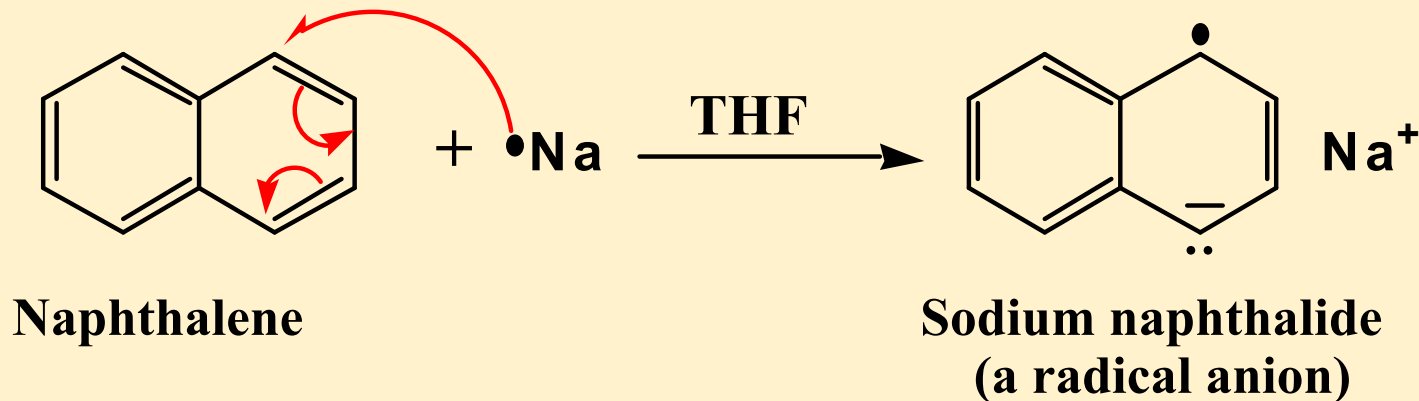
Polimerisasi Chain Growth anionik

- ◆ Metode alternatif melibatkan reduksi satu elektron dari monomer dengan Li atau Na membentuk suatu radikal anion yang dapat direduksi atau terdimerisasi menjadi dianion.



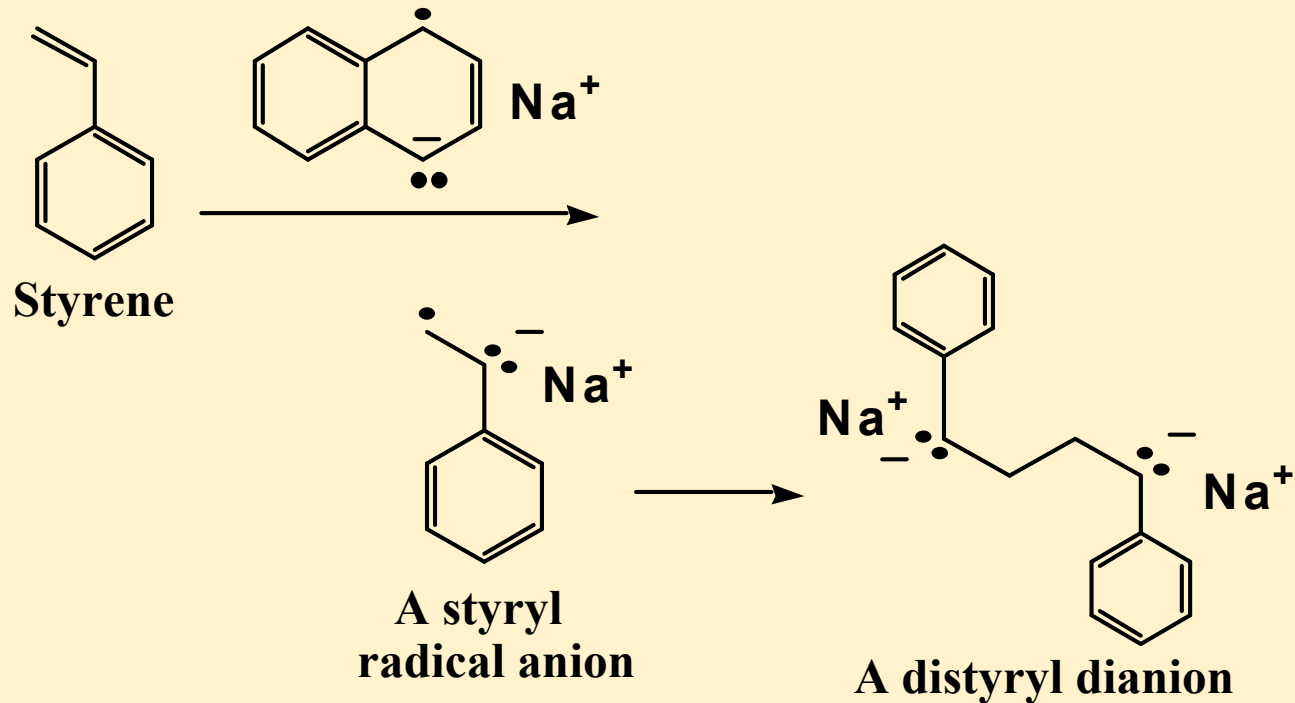
Polimerisasi Chain Growth anionik

- ◆ Natrium naphthalida dapat digunakan



radikal anion naftalida merupakan agen pereduksi yang kuat, misalnya dalam reduksi stirena menjadi anion radikal yang terkopling menghasilkan dianion.

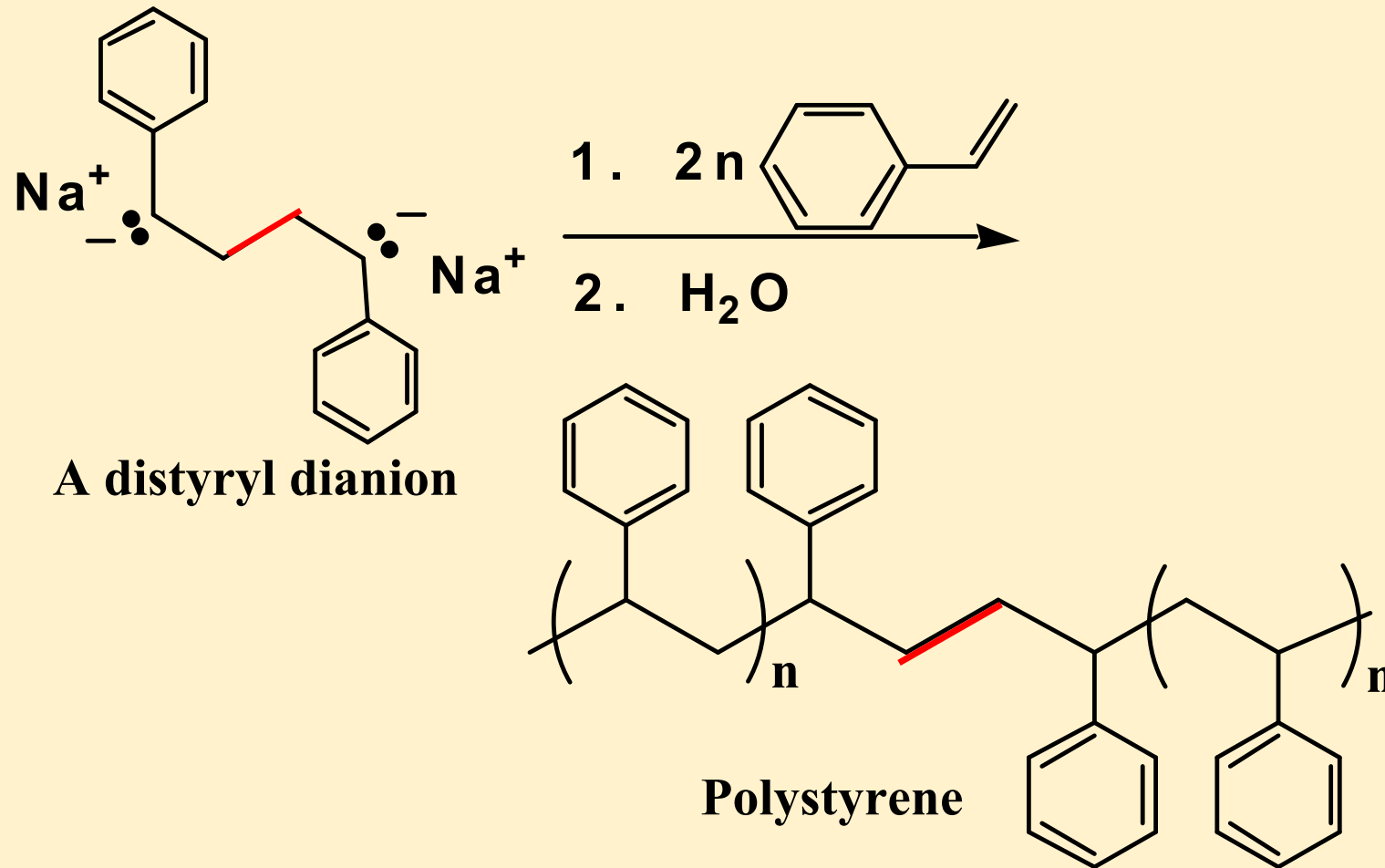
Polimerisasi Chain Growth anionik



- Dianion stiril kemudian mempropagasi polimerisasi pada kesua ujung secara bersamaan.

Polimerisasi Chain Growth anionik

◆ Propagasi distiril dianion.

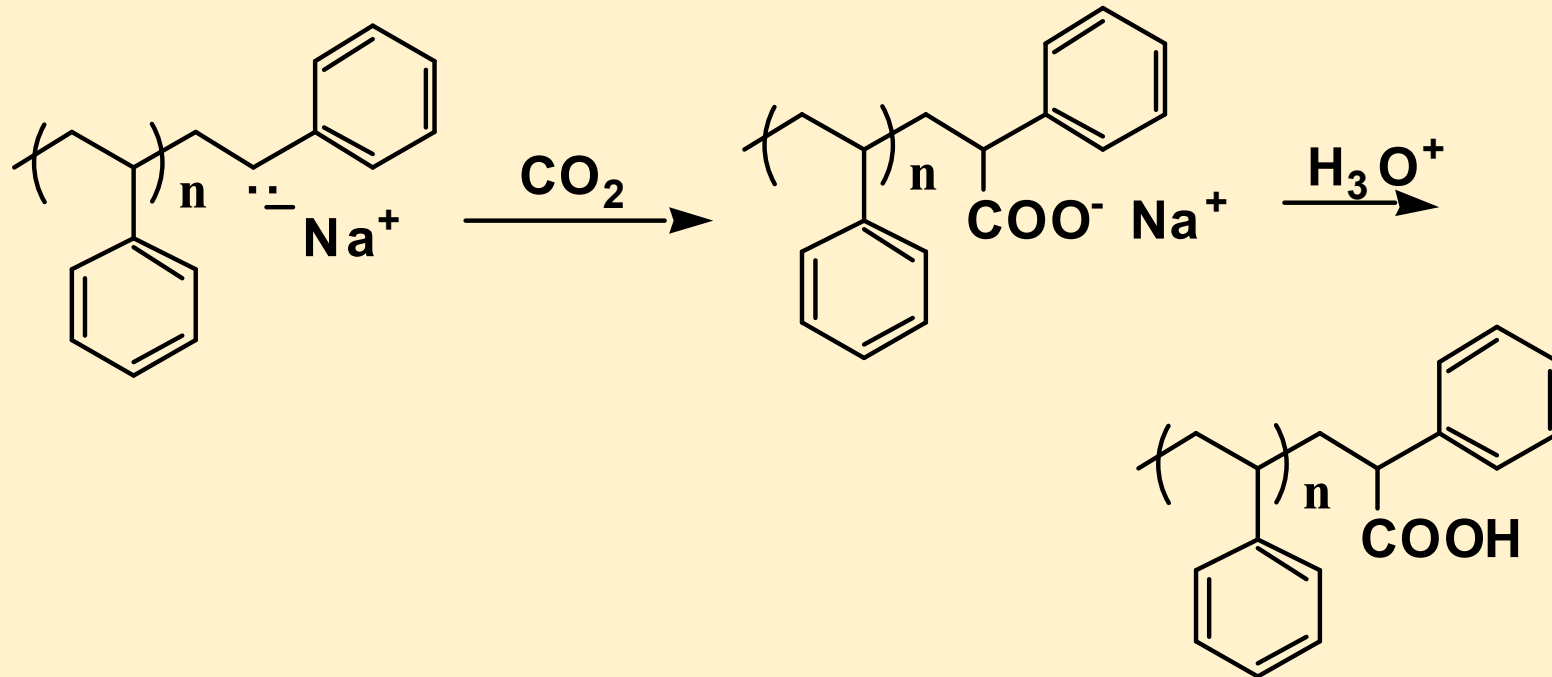


Polimerisasi Chain Growth anionik

- ◆ **Polimer hidup**; merupakan suatu rantai polimer yang terus memanjang tanpa adanya tahap terminasi rantai atau pereaksi luar yang ditambahkan untuk menterminasi rantai tersebut.
 - Setelah menghabiskan seluruh monomer pada kondisi, elektrofilik seperti CO₂ atau etilen oksida ditambahkan untuk memfungsionalisais ujung rantai.

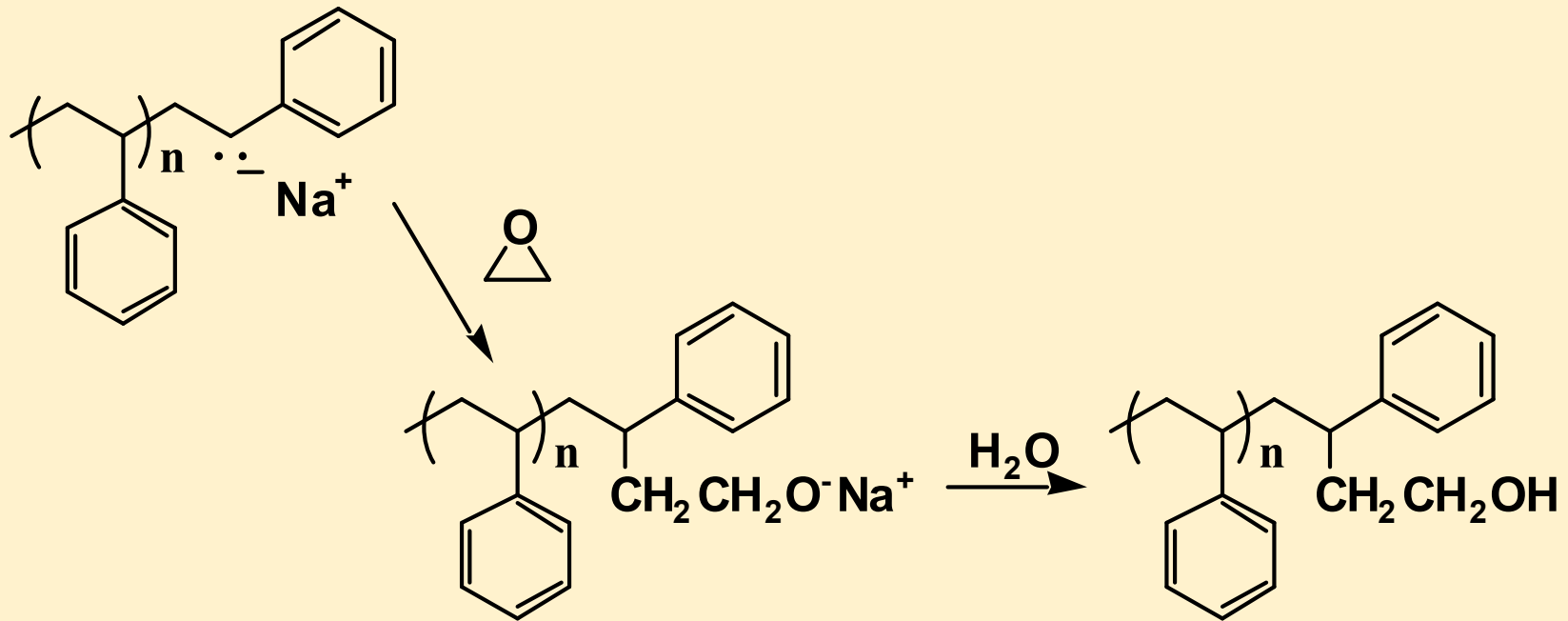
Polimerisasi Chain Growth anionik

- Terminasi melalui karboksilasi.



Polimerisasi Chain Growth anionik

- Terminasi oleh etilen oksida.

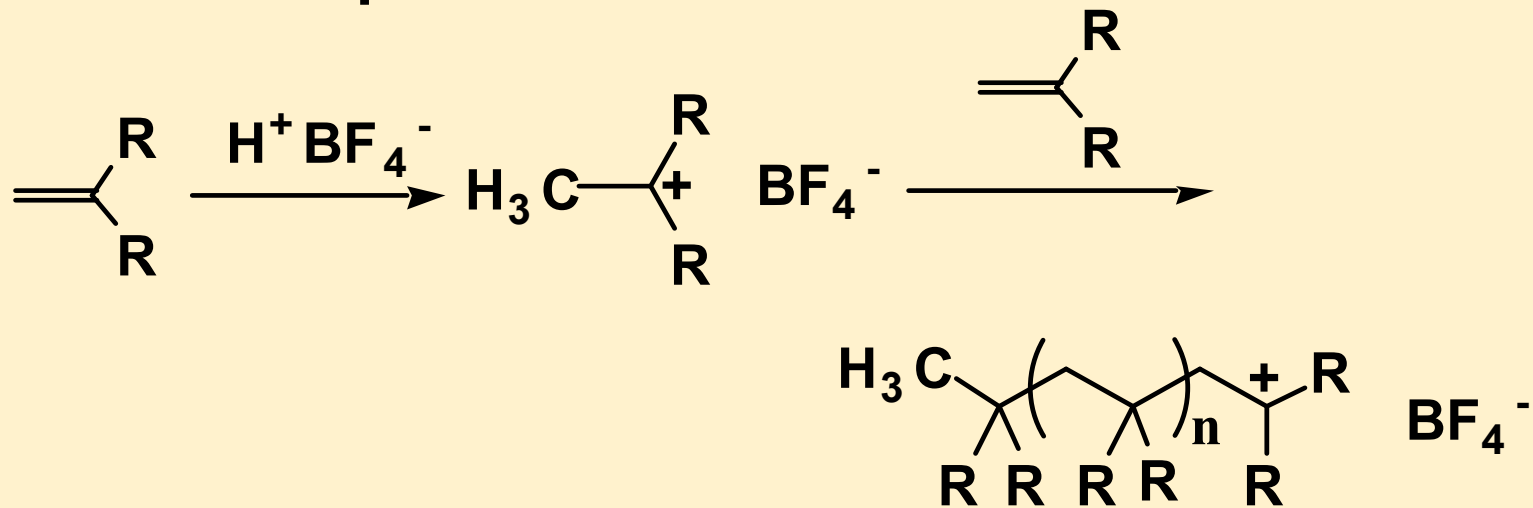


Polimerisasi Chain Growth kationik

- ◆ Dua metode yang umum untuk inisiasi polimerisasi kationik adalah:
 - Adisi oleh H^+ . Reaksi proton asam kuat dengan monomer.
 - Ionisasi, seperti pada S_N1 . abstraksi halida dari inisiatore organik oleh asam lewis.
- ◆ Inisiasi oleh suatu proton asam membutuhkan asam kuat untuk menghindari adisi ikatan rangkap.
 - Asam yang sesuai adalah HF/AsF_5 dan HF/BF_3 .

Polimerisasi Chain Growth kationik

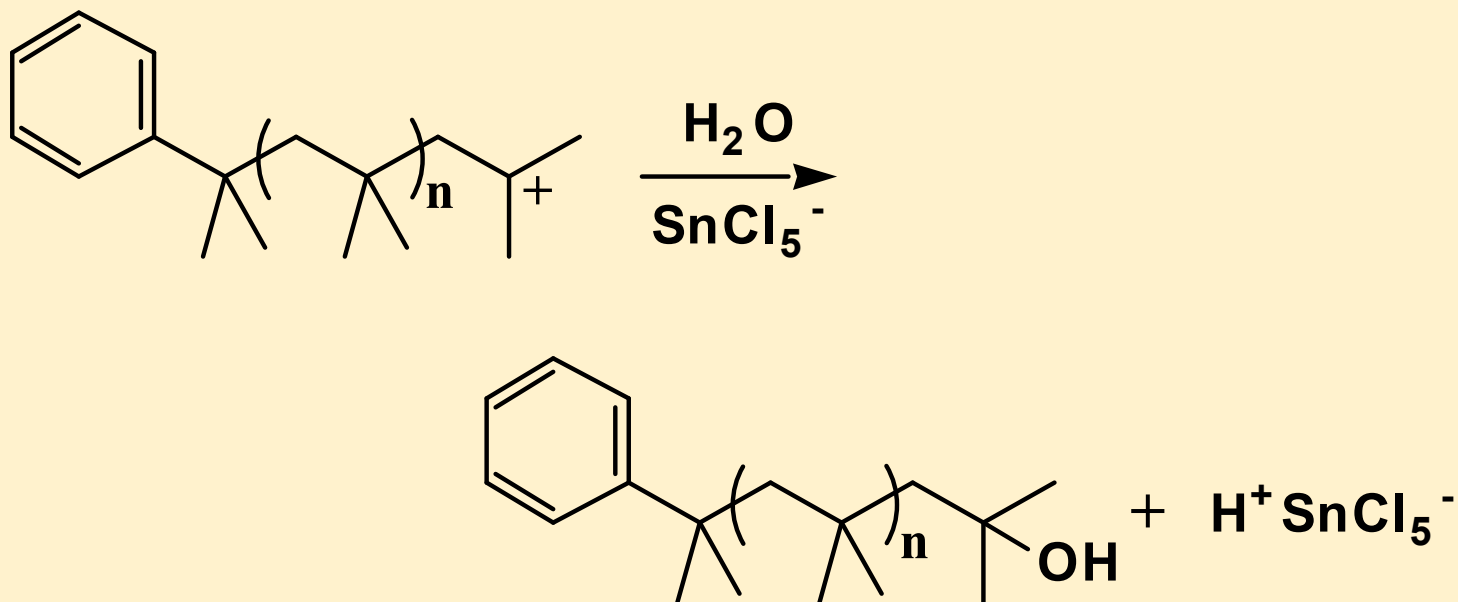
- Inisiasi oleh proton asam.



- Asam lewis digunakan untuk inisiasi meliputi BF_3 , SnCl_4 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, dan ZnCl_2 .

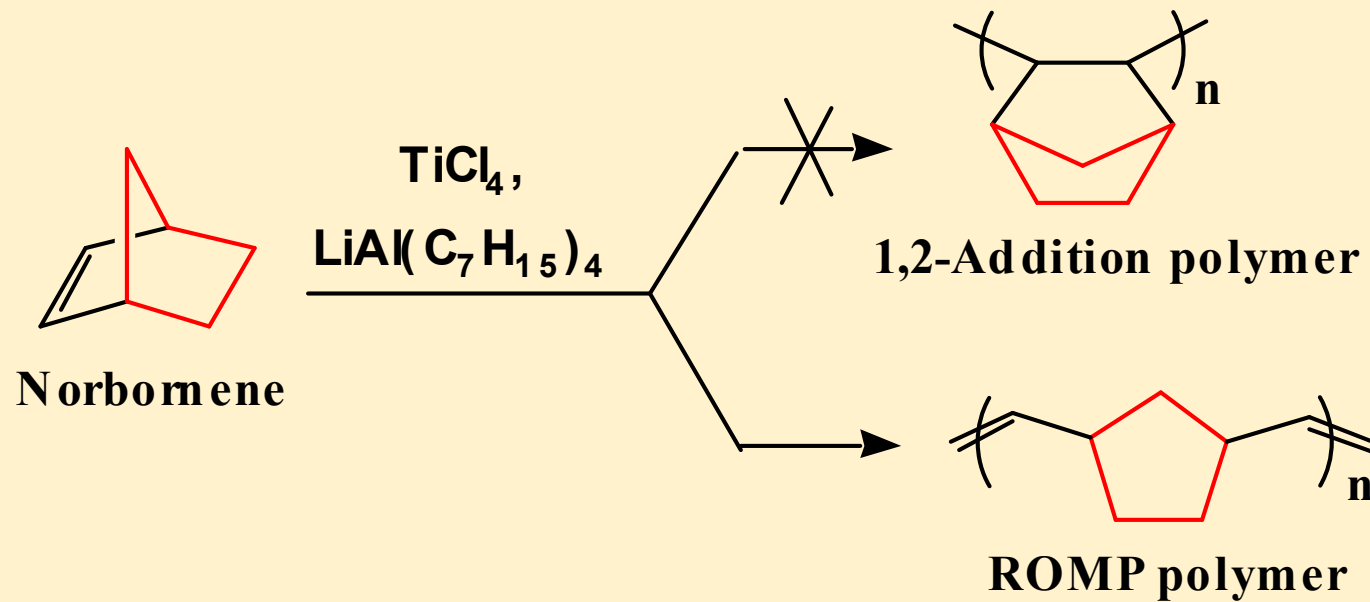
Cationic Chain Growth

- Terminasi rantai



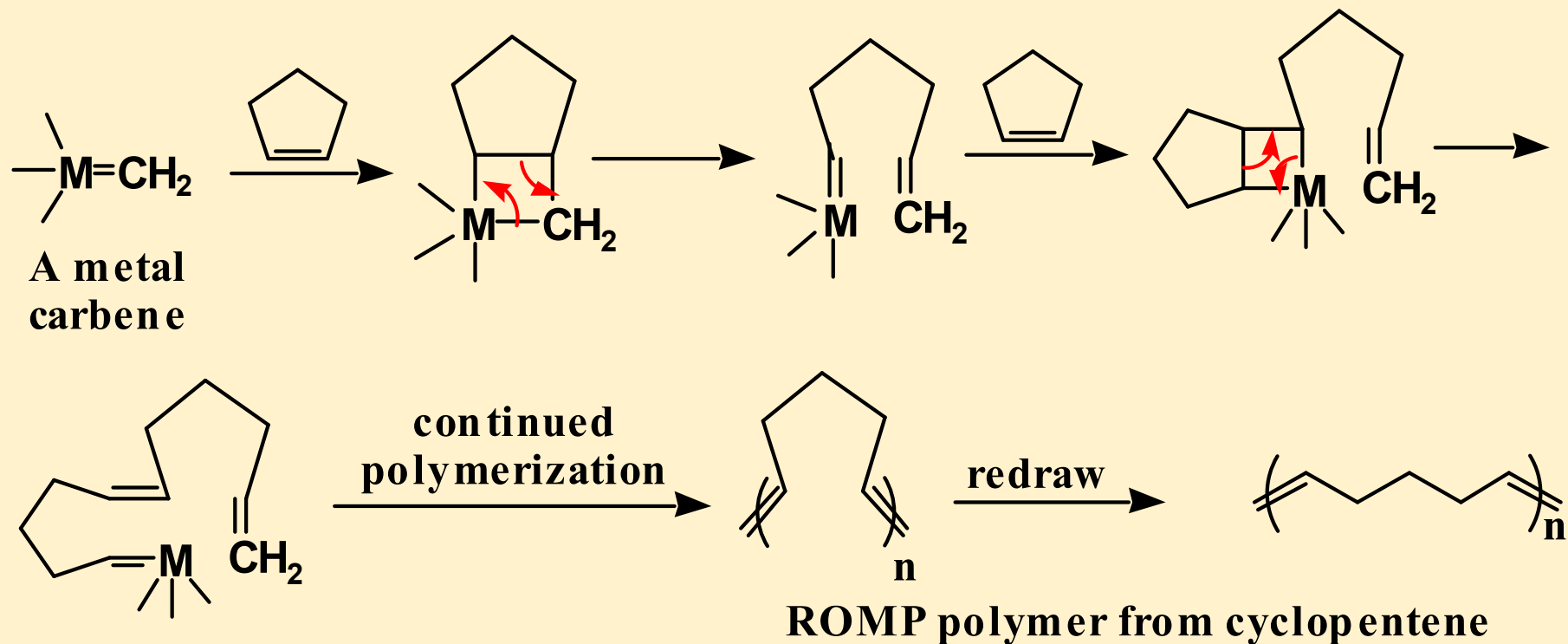
Polimerisasi metatesis pembukaan cincin

- Misalnya:



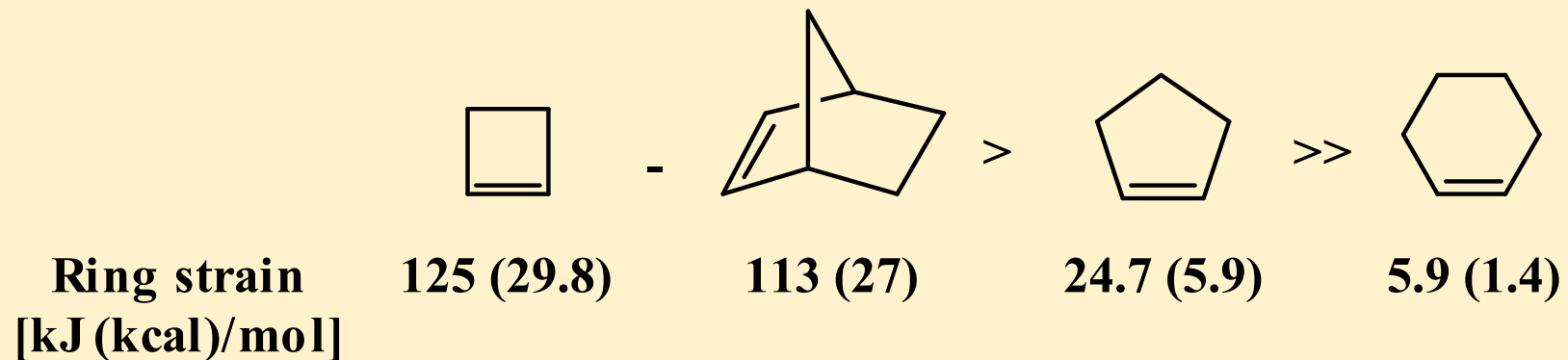
Polimerisasi metatesis pembukaan cincin

- Polimerisasi ini melibatkan spesi metalosiklobutana seperti pada reaksi penutupan cincin alkena.



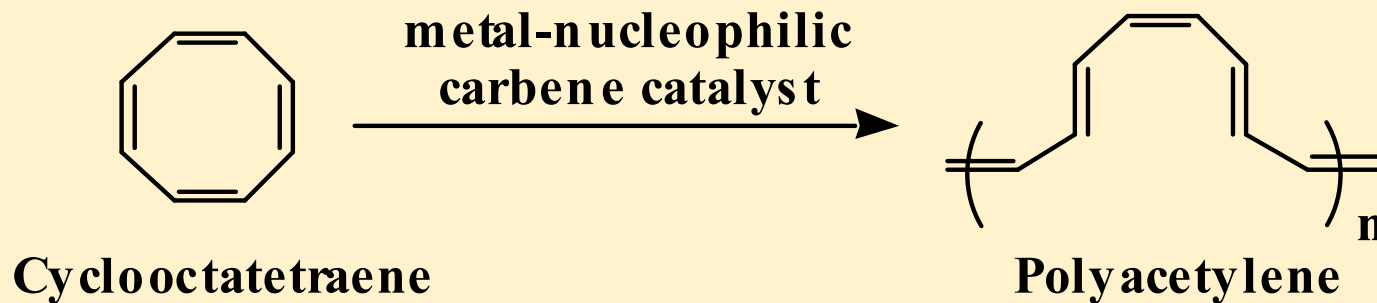
Polimerisasi metatesis pembukaan cincin

- Semua langkah pada polimerisasi ini bersifat reversibel, dan reaksi didorong ke arah produk dengan melepaskan tegangan cincin yang menyertai pembukaan cincin.



Polimerisasi metatesis pembukaan cincin

- Polimerisasi ini unik mengingat semua ikatan tak jenuh relatif terjaga dalam polimer..
- Poliasetilena disintesis dengan teknik ini.



Polimerisasi metatesis pembukaan cincin

- Poli(fenilen vinilena) disintesis sebagai berikut.

