

P3 IR/P.13/2000

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI PENUKAR
PP-AMIDOKSIM.**

**Kadarijah, Isni Marlifanti, Anik Sunarni dan Sudrajat
Iskandar.**

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI PENUKAR ION PP-AMIDOKSIM

Kadarijah, Isni Marlijanti, Anik Sunarni dan Sudrajat Iskandar
P3TIR-BATAN, Jl.Cinere, Ps.Jumat, Jakarta 12070

ABSTRAK

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI PENUKAR ION PP-AMIDOKSIM.

Pembuatan polipropilena-amidoksim (PP-amidoksim) dengan cara radiasi pencangkakan dan karakterisasinya telah dilakukan. Propilena berbentuk serbuk dibuat PP-g-akrilonitril dengan cara radiasi simultan , kemudian dibuat amidoksim dengan memanaskannya dalam larutan hidroksilamin 3% dalam campuran air-metanol 1:1 pada suhu 80°C selama lebih kurang 2 jam . Untuk mengetahui terbentuknya pencangkakan akrilonitril pada polipropilena dan terbentuknya amidoksim diamati spektrum IR nya. Perubahan sifat termal dianalisa dengan DSC dan perubahan permukaan butiran dilihat dengan elektron mikroskop. Hasil yang diperoleh bahwa setelah radiasi pencangkakan terbentuk PP-g-akrilonitril dapat dilihat dari munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 2245 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus nitril (-CN). Setelah proses amoksimasi terbentuk pita serapan yang membengkok dimana pita serapan antara 3500 - 3650 cm^{-1} merupakan pita serapan -NOH dari amidoksim [-C(NH₂)=NOH]. Dari termogram DSC dapat dilihat pula perubahan suhu titik leleh dari 164°C menjadi 154,7°C dan terbentuk puncak eksotermal pada PP-AN dan PP-amidoksim yang puncaknya makin melebar. Dari mikrograf SEM dapat pula dilihat perubahan permukaan butiran yang semakin kasar dan agak membesar. Setelah menyerap ion Cu (II) permukaan butiran berubah agak halus.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PP-AMIDOXIM ION EXCHANGE. Polypropylene-amidoxim (PP-amidoxim) was prepared by simultaneous radiation grafting PP with acrylonitril monomer followed by heating it in 3% hydroxylamine in the water : methanol 1:1 at 80°C for about 2 hours. The FT-IR absorption of the sample spectrum were recorded by FT-IR Shimadzu. The DSC thermogram of the sample were measured by Du Pont Differential scanning calorimetry in nitrogen gass with heating rate of 10oC/min and the micrograph of electron microscope were investigated by SEM-JEOL. The result showed that PP-g-AN can be identified by the absorption peak at 2245 cm^{-1} as nitril group (-CN) , while the peak at 1627 cm^{-1} corresponding to the stretch vibration of bond C=N. The broadens peak from 365 - 3000 cm^{-1} identified as oxime group from amidoxime [-C(NH₂)=NOH]. The DSC thermogram of product show that the melting temperature decreases from 164°C to 154,7°C and appeared exothermal peak at 268°C for PP-g-AN and 273°C for PP-amidoxime. Irradiation grafting and amid oximation made the changes of surface roughness. After adsorbed Cu (II) ion the surface a little changes.

PENDAHULUAN

Material polimer reaktif untuk mengolah limbah air / cair ataupun untuk penukar ion banyak mendapat perhatian. Berbagai tulisan yang berisi penelitian pembuatan bahan polimer reaktif yang berasal dari bahan alam ataupun sintesis telah banyak diterbitkan (1,2,3,4). Bahan yang digunakan bisa berbentuk serat, film, benang, kain dan lain-lainnya. Untuk mendapatkan material polimer reaktif tersebut bisa bermacam-macam, salah satu cara yaitu dengan kopolimerisasi cangkok secara konvensional ataupun dengan radiasi. Kopolimerisasi cangkok dengan cara radiasi yang merupakan salah satu cara memodifikasi bahan polimer dapat diaplikasikan untuk mendapatkan bahan fungsional dengan mengubah rantai utama polimer menjadi rantai yang mempunyai rantai cabang fungsional. Rantai fungsional inilah yang diharapkan bisa mengikat ion.

Penelitian ini mencoba mendapatkan polipropilena-amidoksim yaitu modifikasi polipropilena agar mempunyai gugus fungsi amidoksim. Pertama-tama polipropilena dicangkok dengan akrilonitril menjadi polipropilen-g-akrilonitril yang selanjutnya direaksikan dengan hidroksilamina untuk mendapatkan polipropilena-amidoksim. Gugus amidoksim inilah yang diharapkan akan menarik atau menyerap ion seperti Cu(II) , uranium, dan lain-lain. Dalam penelitian ini digunakan polipropilen serbuk. Wujud serbuk ini diharapkan dapat lebih baik, karena seperti alumina mempunyai luas permukaan yang lebih besar sehingga penyerapan ionnya lebih baik.

Penelitian ini baru sebatas pembuatan dan karakterisasi, tetapi setelah pengujian penyerapan ion-ion logam terutama logam berat, diharapkan hasilnya bermanfaat dan dapat membantu dalam pengolahan limbah cair.

BAHAN DAN METODE

Bahan percobaan. Polipropilena yang digunakan dalam percobaan ini adalah polipropilena serbuk berasal dari Jepang. Monomer akrilonitril yang digunakan langsung tanpa pemurnian lebih dahulu, demikian pula hidroksilamin.

Metoda. Pencangkakan dilakukan dengan cara radiasi simultan. Polipropilena dimasukkan ke dalam kantong plastik polietilena ditambah monomer akrilonitril yang sudah dialiri N_2 sampai semua butiran PP basah dan jenuh. Untuk mengurangi adanya O_2 sebelum ditutup, plastik tersebut dialiri gas N_2 lalu diradiasi dengan dosis 5, 10, dan 15 kGy dan laju dosis 5 kGy/jam. Polipropilena -g- AN dicuci dengan metanol kemudian dikeringkan. Jumlah polimer cangkakan+homopolimer yang terbentuk dihitung dari penambahan bobot awal yaitu dengan persamaan :

$$\% P = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

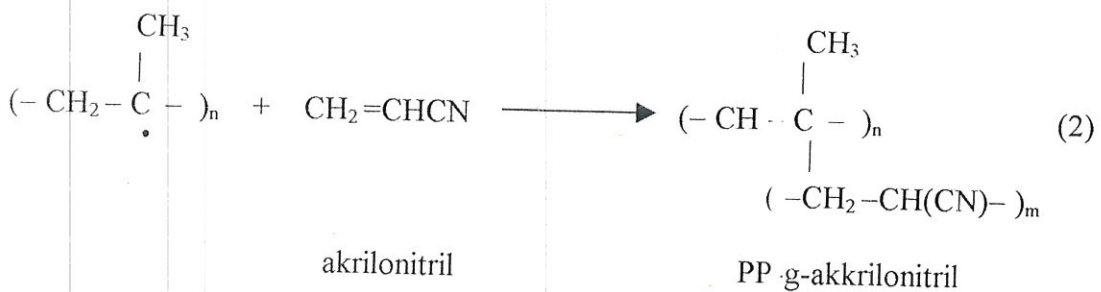
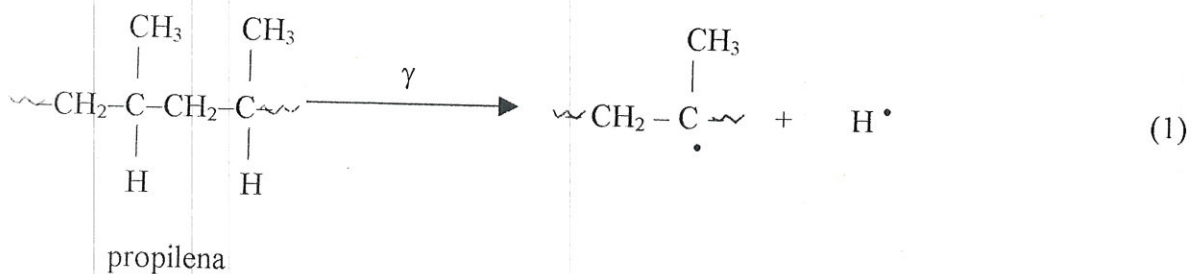
Disini homopolimer yang terbentuk tidak dihilangkan. Untuk mendapatkan polipropilena-amidoksim, PP-g-AN direndam dalam larutan hidroksilamina 3% dalam campuran metanol : air = 1 : 1 pada suhu 80°C selama 2 - 3 jam. PP-amidoksim kemudian dicuci dengan metanol dan dikeringkan.

Pengujian. Untuk melihat perubahan gugus fungsi setelah proses pencangkakan dengan monomer dan proses amidoksimasi, contoh dilihat dengan FT-IR Shimadzu. Perubahan sifat termal dilihat dengan DSC Du-Pont, sedangkan perubahan bentuk serbuknya diamati dengan SEM. Penyerapan ion Cu(II) dilakukan dengan merendam 0,5 g

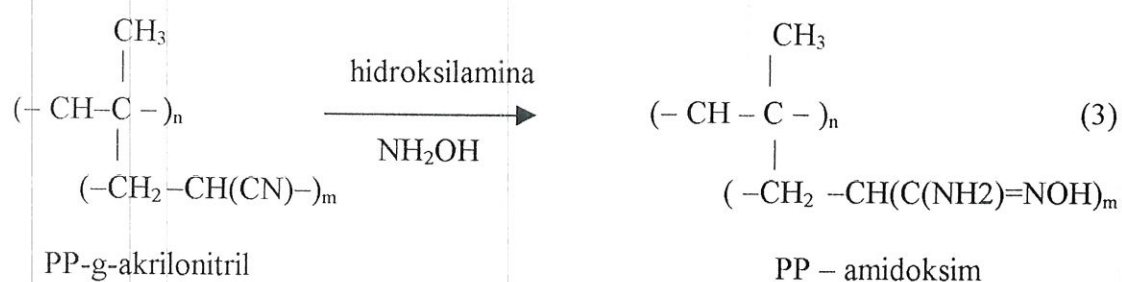
PP-amidoksim dalam 50 ml larutan Cu 500ppm selama 30menit. Kecuali parameter di atas, ketahanan terhadap pelarut organik seperti alkohol, THF, dan DMF juga dilakukan yaitu dengan merendam PP-amidoksim dalam pelarut tersebut selama 24 jam. Persen pengurangan bobot dihitung dari selisih bobot awal W dengan bobot setelah direndam W' dikalikan 100%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada radiasi polipropilena, radikal yang paling mungkin terbentuk karena lepasnya atom H yang labil yang terletak pada atom C tersier yang kemudian bereaksi dengan akrilonitril seperti berikut (5):



Amidoksimasi. Pembentukan amidoksim diperkirakan sebagai berikut :



Persamaan reaksi diatas hanya gambaran yang sederhana yang paling mungkin terbentuk. Persen konversi yang diperoleh setelah iradiasi antara 35 – 48%. Polipropilena-AN dengan konversi $\pm 40\%$ dibuat PP-amidoksim.

Perubahan struktur polipropilen setelah terjadi pencangkakan dengan monomer akrilonitril dan setelah proses amidoksimasi dapat dilihat dari adanya perubahan spektrum gugus fungsi FT-IR yang diamati. Perubahan tersebut dapat dilihat pada Gambar 1a, 1b dan 1c. Spektrum polipropilen sebelum terjadi reaksi dapat dilihat pada Gambar 1a. Setelah reaksi pencangkakan dengan akrilonitril, muncul pita serapan baru pada 2245 cm^{-1} yang diidentifikasi sebagai vibrasi tarik gugus $-\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril), ini menunjukkan adanya polimer cangkak akrilonitril pada polipropilen seperti reaksi (2). Setelah proses amidoksimasi, perubahan gugus fungsi dapat dilihat pada spektrum Gambar 1c. Gugus nitril menurun, ini berarti terjadi reaksi nitril dengan hidroksilamin membentuk amidoksim, $-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$. Hal ini dapat dilihat pada pita serapan yang makin melebar pada

bilangan gelombang $3000 - 3650 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi gugus fungsi $-\text{OH}$ dan $-\text{NH}$. Sedangkan pita serapan pada 1680 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi $-\text{C}=\text{N}-$ yang berasal dari nitril seperti perkiraan pada reaksi (3). Spektrum FT- R dari PP-amidoksim dan PP-amidoksim-Cu dapat dilihat pada Gambar 2a dan 2b. Puncak yang melebar pada bilangan gelombang $3650 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan ikatan hidrogen kelihatan ada perubahan. Hal ini dapat diasumsikan adanya koordinasi ion Cu(II) dengan $-\text{OH}$ dan $-\text{NH}_2$ dari grup amidoksim. Perubahan puncak pada bilangan gelombang dari $1050 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi $-\text{N-H}$ dan $-\text{C}=\text{N}$ juga menunjukkan adanya koordinasi ion Cu(II) dengan amina.

Sifat termal. Perubahan sifat termal dapat dilihat dari termogram DSC. Homopolipropilen serbuk buatan Jepang mempunyai suhu titik leleh 164°C dapat dilihat pada Gambar 3a. Setelah dicangkok dengan akrilonitril, terlihat ada perubahan sifat termal yang dapat dilihat pada Gambar 3b. PP-g-AN yang terbentuk suhu titik lelehnya menurun menjadi sekitar $152,7^\circ \text{C}$, ini disebabkan adanya penurunan jumlah kristalin karena adanya pencangkokan dengan akrilonitril ataupun karena radiasi, sebab polipropilen rentan terhadap radiasi. Menurut peneliti terdahulu (5,7), pencangkokan terjadi di daerah amorf karena pada daerah amorf molekulnya lebih mobil dan monomer lebih mudah berdifusi. Tetapi pencangkokan juga terjadi di daerah batas antara kristalin dan amorf. Hal ini bisa terjadi karena monomer sukar berdifusi ke dalam daerah kristalin sehingga monomer hanya bisa berreaksi dengan radikal terjebak yang ada di daerah batas tersebut. Pada PP-g-AN terbentuk juga puncak eksotermik pada suhu 268°C . Setelah proses amidoksimasi dan terbentuk PP-amidoksim, ternyata suhu titik leleh dan suhu puncak eksotermik bergeser

yaitu 154,7°C dan 273°C dengan bentuk puncak yang lebih lebar seperti Gambar 3c. Perubahan ini menunjukkan adanya perubahan struktur dari polipropilen yang berarti juga lebih tahan terhadap panas. Termogram 3d menunjukkan PP-amidoksim yang telah mengadsorpsi ion Cu. Disini juga terjadi perubahan bentuk puncak eksotermik menjadi agak menyempit, yang kemungkinan disebabkan adanya koordinasi ion Cu(II) dengan -NH₂ dan -OH dari amidoksim.

Pengamatan dengan Elektron Mikroskop. Perubahan butiran serbuk HPP diamati dengan elektron mikroskop dan hasil mikrograf dapat dilihat pada Gambar 4a, 4b, 4c dan 4d. Permukaan butiran sebelum radiasi pencangkakan terlihat halus seperti terlihat pada Gambar 4a. Setelah terjadi kopolimerisasi cangkang menjadi PP-g-AN, permukaan mulai berubah menjadi lebih kasar seperti terlihat pada mikrograf 4b. Selanjutnya hasil amidoksimasi mengubah permukaan semakin lebih kasar dan butiran juga menjadi lebih besar. Ini dapat dilihat pada mikrograf 4c dan menunjukkan adanya reaksi hidrosilamina dengan -nitril menjadi amidoksim. PP-amidoksim yang telah mengikat ion Cu (II) dapat dilihat pada mikrograf 4d. Mikrograf menunjukkan bahwa penyerapan ion Cu(II) menyebabkan butiran serbuk menjadi sedikit lebih rata bila dibandingkan dengan PP-amidoksim.

Ketahanan terhadap pelarut. Ketahanan terhadap pelarut dicoba dengan etanol, THF dan DMF. Setelah direndam selama 24 jam, ada penurunan berat sekitar 2% tetapi penampilan butiran PP-amidoksim masih baik.

Tabel 1. Ketahanan terhadap pelarut organik.

Pelarut	Etanol	THF	DMF
$\frac{\Delta W}{W}$ %	2,11	2.33	1.64
Perubahan penampakan	N	N	N

KESIMPULAN.

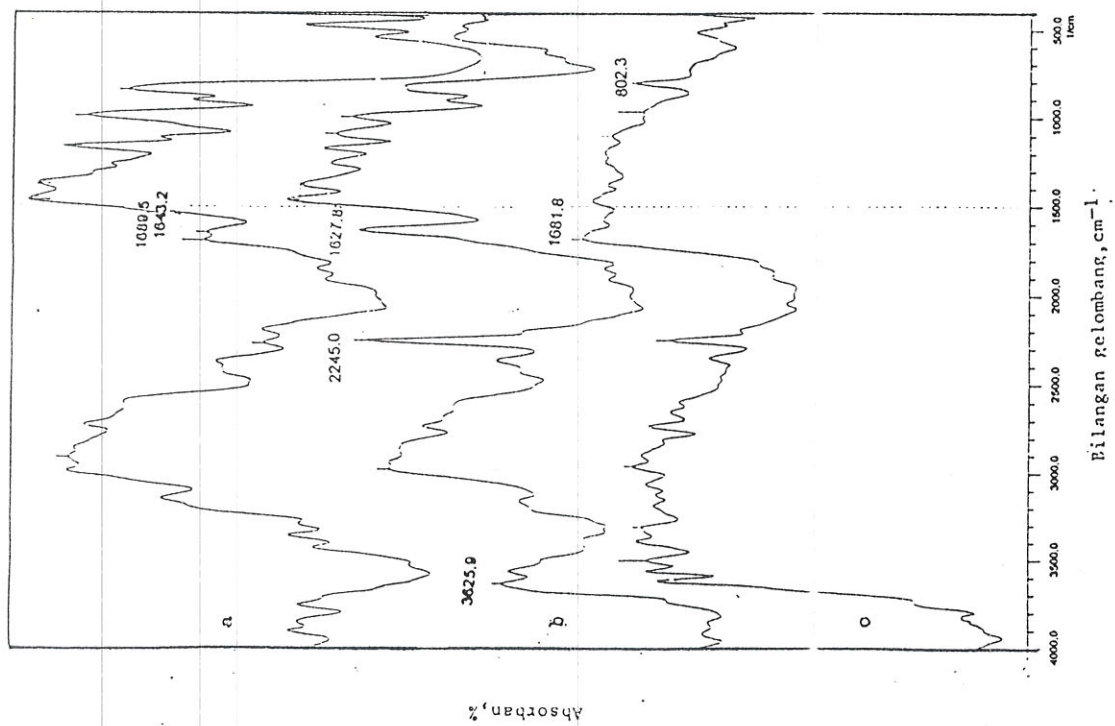
Dari percobaan yang dilakukan, diperoleh :

- Propilena serbuk telah berhasil dibuat PP-amidoksim.
- PP-amidoksim dapat digunakan sebagai penyerap atau penukar ion Cu(II).
- Percobaan ini masih perlu dilanjutkan untuk mengetahui sejauh mana dan berapa banyak PP-amidoksim dapat menyerap ion logam yang lain terutama ion uranium.

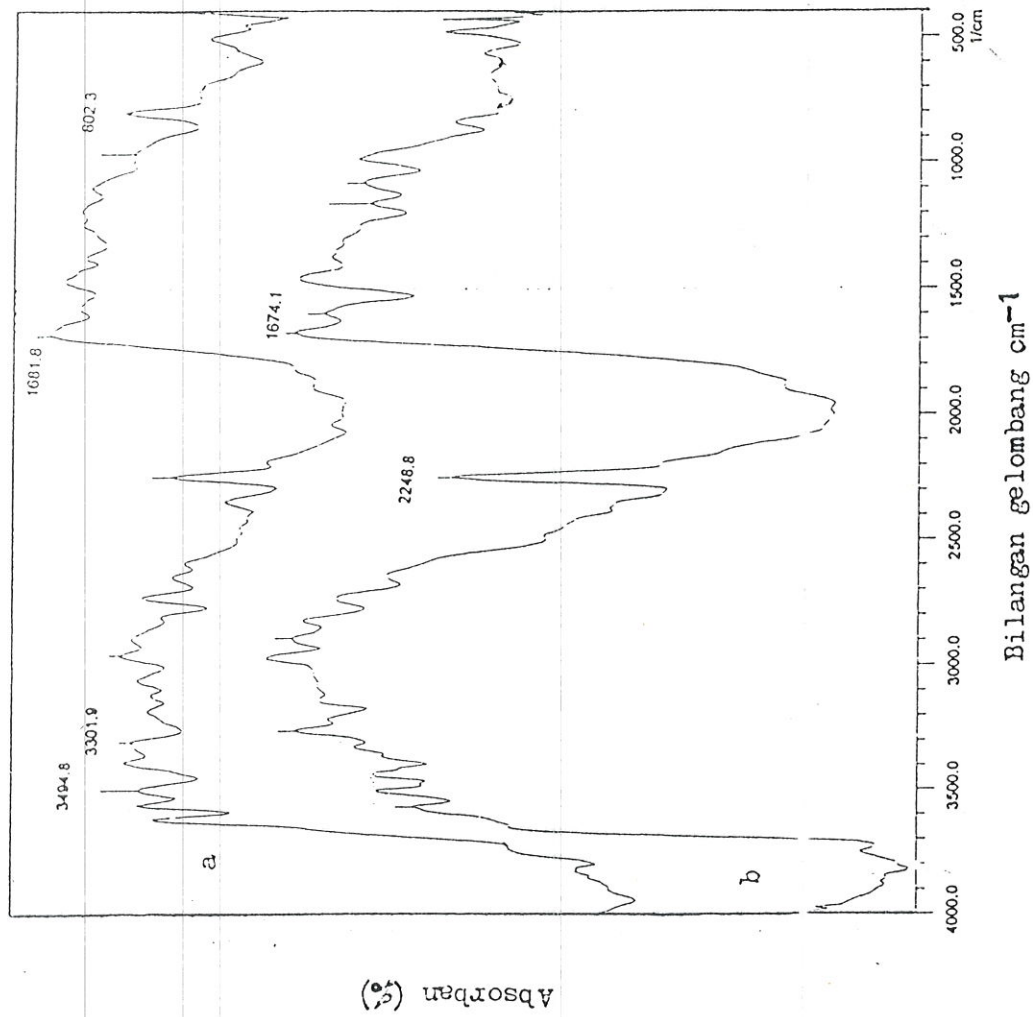
DAFTAR PUSTAKA

1. WEIPING LIN , YUN LIE and HANMIN ZENG, Studies of the preparation , structure, and properties of an acrylic chelating fiber containing amidoxime group, J.Appl. Pol.Sci.,47 , 40 (1993).
2. YUMIARTI, YUME MELLAWATI, SURIPTO dan MARYOTO , Penyerapan ion logam berat dalam larutan oleh sabut kelapa sawi , Risalah Pertemuan Ilmiah Aplikasi Isotop dan Radiasi , Jakarta (1994).
3. YUNLIE , CUIXIA WU , WEIPING LIN , LIYUAN TANG and HANMIN ZENG. Preparation and adsorption properties of the chelating fibers containing amino group,J.Appl.Pol.Sci., 53 , 1461 (1994).

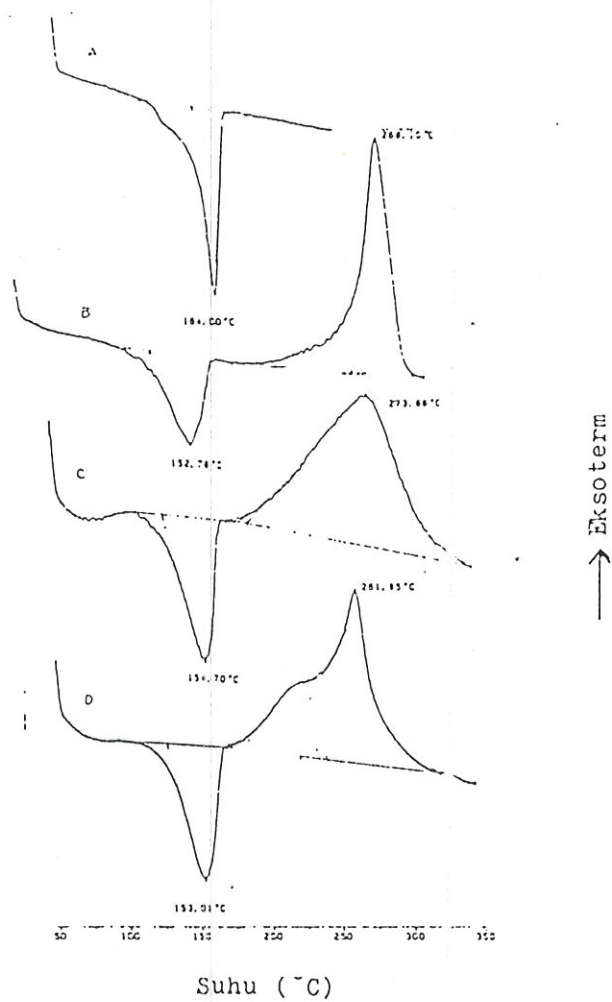
4. RAO LEI , XU JIE , XU JUN and ZHAN RUIYUN , Structure and properties of polyvinyl alcohol amidoxime chelate fiber , J.Appl. Pol. Sci. , 51 , 313 (1994).
5. LU YUN , ZHANG ZHU , and ZENG HANMIN , Studies on preparation of weakly acidiction exchange fiber by preirradiation - induced graft copolymerization with electron beam , J.Appl.Pol.Sci., 53 , 405 (1994).
6. NICK MARTAKIS , MICHAEL NIAOUNAKIS , and DIMITRIS PASSIMISSIS, Gamma sterilization effect and influence of the molecular weight distribution on the Postirradiation resistance of polypropylene for medicaldevices , J.Appl.Pol.Sci. , 51, 313 (1994).
7. SUNDARDI , KADARIJAH , and ISNI MARLIANTI , Thermal stability of grafted fibers , J.Appl.Pol.Sci. , 28 , 3123 (1983).



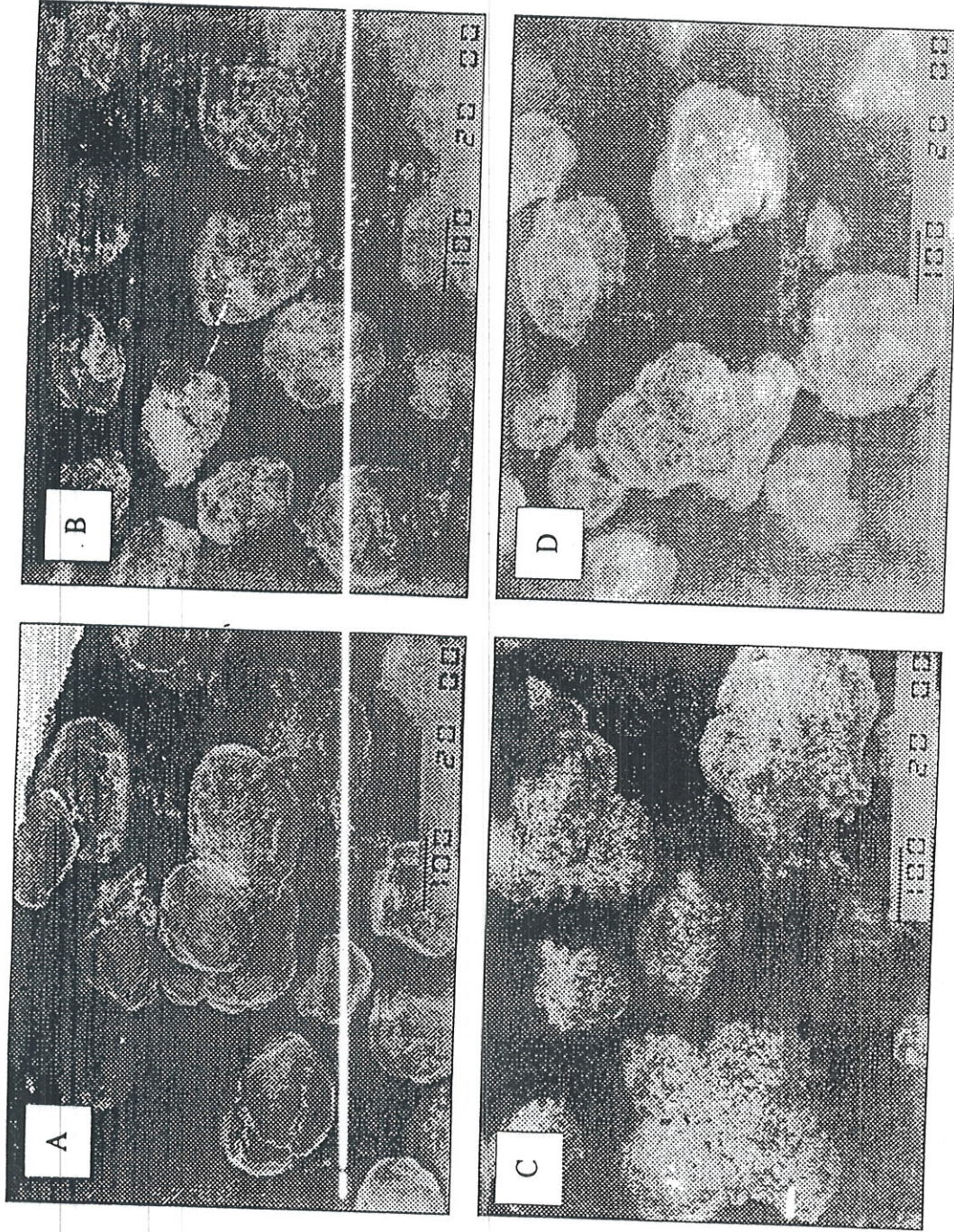
Gambar 1. Spektrum FT-IR polipropilen (a), polipropilen-g-AN (b), polipropilen-amidoksim (c).



Gambar 2. Spektrum FT-IR polipropilen-amidoksim (a), dan polipropilen -amidoksim-Cu.



Gambar 3. Termogram DSC dari H-polipropilen (a), Polipropilen-g-akrilonitril (b), Polipropilen-amidoksim (c) dan Polipropilen-amidoksim-Cu (d).



Gambar 4. Mikrograf SEM polipropilen(A), polipropilen-g-AN(B), polipropilen-amidoksin(C), polipropilen-amidoksim(D)