

 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA
Universitas Gadjah Mada (UGM)

KINETIKA KIMIA

Kinetika Reaksi Polimerisasi

Drs. Iqmal Tahir, M.Si.

Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 55281


Tel : 087 838 565 047; Fax : 0274-545188
Email :
iqmal@ugm.ac.id atau iqmal.tahir@yahoo.com

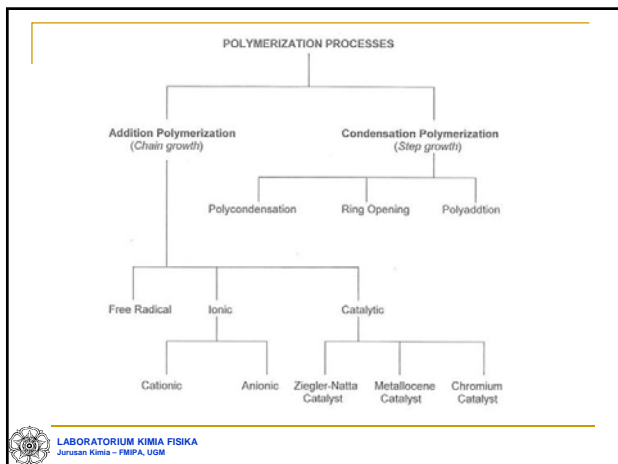
Website :
http://iqmal.staff.ugm.ac.id
http://iqmaltahir.wordpress.com

Reaksi polimerisasi

Reaksi polimerisasi digolongkan menjadi dua :

1. Reaksi polimerisasi berantai
Pada polimerisasi berantai suatu monomer teraktivasi M menyerang monomer yang lain dan bergabung, kemudian akan menyerang monomer yang lain dan seterusnya. Monomer yang digunakan bereaksi dengan lambat membentuk rantai polimer.
2. Reaksi polimerisasi bertahap.
Pada polimerisasi polimer tingkat tinggi terbentuk dengan cepat. Pada polimerisasi bertahap untuk setiap dua monomer pada reaksi bercampur yang bergabung pada suatu waktu dan kemudian tumbuh membentuk rantai yang segera terbentuk.

 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM



Perbedaan polimerisasi berantai dan polimerisasi bertahap

Polimerisasi bertahap (Step-growth polymerization)	Polimerisasi berantai (Chain-growth polymerization)
Bertumbuh besar mengikuti matriks	Bertumbuh besar dengan penambahan monomer hanya pada ujung rantai.
Banyak kehilangan monomer secara cepat pada awal reaksi.	Ada monomer yang tersisa walaupun sudah mengalami reaksi cukup lama.
Memiliki mekanisme polimerisasi yang sama	Memiliki mekanisme yang berbeda-beda, tergantung dari tahapan reaksi (meliputi inisiasi, propagasi, dan terminasi)
Massa molekul rerata meningkat perlahan akibat konversi rendah dan beban reaksi yang dibutuhkan untuk menghasilkan rantai polimer yang panjang.	Massa molar kerangka rantai polimer cepat tumbuh pada awal reaksi dan menyisakan jumlah sama setelah polimerisasi.
Reaksi berakhir secara aktif (tidak ada langkah terminasi)	Rantai polimer tidak aktif setelah terminasi
Initiator tidak begitu diperlukan	Membutuhkan initiator

 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Kinetika reaksi polimerisasi

Reaksi polimerisasi berantai

Proses yang terjadi adalah :


1. Inisiasi

$$I \rightarrow 2 R\bullet \quad r = k_i [I]$$

$$M + R\bullet \rightarrow \bullet M_1 \quad \text{cepat}$$

I = inisiator
 $\bullet M_1$ = radikal monomerik
 $R\bullet$ = radikal inisiator yang terurai secara homolitik

r = laju reaksi inisiasi
 = laju reaksi pembentukan radikal R \bullet

 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Kinetika reaksi polimerisasi

Reaksi polimerisasi berantai

2. Propagasi

$$M + \bullet M_1 \rightarrow \bullet M_2$$

$$M + \bullet M_2 \rightarrow \bullet M_3$$


$$\dots$$

$$M + \bullet M_{n-1} \rightarrow \bullet M_n \quad r = k_p [M][\bullet M]$$

Mengingat tahapan reaksi propagasi ini berlangsung sangat cepat, laju dimana dari pertumbuhan konsentrasi radikal total adalah sama dengan laju penentu pada langkah inisiasi, sehingga

$$\frac{d[\bullet M]}{dt} = 2\phi k_i [I]$$

Dengan ϕ adalah hasil dari langkah inisiasi reaksi radikal R \bullet yang sukses mengawali rantai reaksi

 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Kinetika reaksi polimerisasi

Reaksi polimerisasi berantai

2. Terminasi



Jika dianggap laju terminasi tidak tergantung pada panjang rantai polimer maka hukum laju reaksi :

$$r = k_t [\bullet M]^2$$

Laju perubahan konsentrasi radikal pada proses ini :

$$\frac{d[\bullet M]}{dt} = -2k_t [\bullet M]^2$$



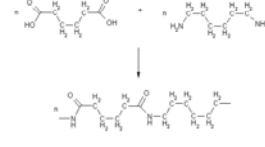
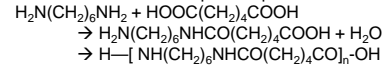
LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Kinetika reaksi polimerisasi

Reaksi polimerisasi bertahap (*stepwise polymerization*)

Sering juga disebut reaksi kondensasi dengan melalui pelepasan molekul kecil seperti H₂O pada setiap langkah reaksinya.

Contoh reaksi sintesis nilon dari polimer poliamida :



Contoh lain : sintesis poliester dan poliuretan.



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Kinetika reaksi polimerisasi

Kinetika mengikuti hukum laju reaksi order dua terhadap konsentrasi -OH dan -COOH (atau -A) yaitu

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[-OH][A]$$

mengingat untuk setiap satu gugus -OH terdapat pada setiap -COOH, maka jumlahnya sama sehingga

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

Jika diasumsikan bahwa konstanta laju reaksi kondensasi tidak tergantung pada panjang rantai, sehingga k menghasilkan konstan selama reaksi. Penyelesaian persamaan menjadi :

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

Fraksi p dari gugus -COOH disederhanakan sebagai fungsi t

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \quad \text{sehingga} \quad p = \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Statistik polimerisasi

Didefinisikan P_n = probabilitas total bahwa suatu polimer tersusun atas n buah monomer

$$P_n = (p)^{n-1} (1 - p)$$

Didefinisikan $\langle n \rangle$ = jumlah monomer rerata pada rantai polimer

$$\langle n \rangle = \left(\frac{1}{1 - p} \right) = \frac{[A]_0}{[A]_f}$$



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Statistik polimerisasi

Panjang rantai polimer rerata pada reaksi polimerisasi bertahap meningkat selama pertambahan waktu.

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \left(\frac{1}{1 - p} \right) = 1 - \frac{k_{poly} t [A]_0}{1 + k_{poly} t [A]_0} \\ &= 1 + k_{poly} t [A]_0 \end{aligned}$$

- Nilai massa molar rerata polimer meningkat dengan waktu. Ada dua tipe distribusi massa molar :
 - $\langle M \rangle_n$ = jumlah massa molar rerata dari polimer
 - $\langle M \rangle_w$ = massa dari massa molar rerata polimer



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

$$\langle M \rangle_n$$

$$\begin{aligned} \langle M \rangle_n &= (1/(1 - p))M_0 \\ &= \frac{1}{n} \sum_j n_j M_j \end{aligned}$$

M_0 = massa molar monomer

n = jumlah polimer dengan massa M_n

M_j = massa molar polimer dengan panjang n_j

$$\langle M \rangle_w$$

$$\begin{aligned} \langle M \rangle_w &= (1 - p)^2 M_0 \sum_j (x_n)^2 p^{x_n - 1} \\ &= \frac{n_j M_j}{\sum_j n_j M_j} \end{aligned}$$

x_n = jumlah unit monomer yang ada pada satu molekul polimer



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Dispersitas campuran polimer

- Polimer dapat terdiri dari banyak molekul yang bervariasi ukurannya.
- Didefinisikan indeks dispersitas (η) dari distribusi massa

$$\eta = \frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_n}$$

Sampel monodispersi secara ideal haruslah memiliki $\langle M \rangle_w = \langle M \rangle_n$

- Indeks dispersitas bervariasi pada polimerisasi kondensasi

$$1 + \eta = \frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_n}$$

Sebagai keberlanjutan polimerisasi, rasio $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ akan mendekati 2.

Distribusi massa pada sampel polimer.

- Untuk suatu sampel polimer acak

