

**LAPORAN AKHIR**  
**PENELITIAN STRATEGI NASIONAL-KONSORSIUM \***

Nomor Kontrak :044/KM/PNT/2018 DAN 107/SP2H/LT/DRPM/IV/2018



**Pembuatan Thermoplastik Elastomer dari Latex melalui Metode  
Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) untuk aplikasi  
Bearing Jembatan**

Tahun ke- 1 dari rencana 2 tahun

**KETUA PENELITI**

**Dr. Ir. Aniek Sri Handayani MT (0328066203)**

**ANGGOTA PENELITI**

**Dr. Ir. Riana Herlina MT (0306056002)**

**Dr.Moch. Chalid, S.Si.M.Eng.Sc (0017047103)**

**Prof.Dr.Ir. Dedi Priadi,DEA (0017105904)**

**DR. Shirley Savetlana ST (0002027402)**

**INSTITUT TEKNOLOGI INDONESIA**

**Tahun 2018**

## HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Pembuatan Thermoplastik Elastomer dari Latex melalui Metode Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) untuk aplikasi Bearing Jembatan.

Peneliti/Pelaksana Nama Lengkap : Dr ANIEK S HANDAYANI, S.T, M.T  
Perguruan Tinggi : Institut Teknologi Indonesia  
NIDN : 0328066203  
Jabatan Fungsional : Lektor Kepala  
Program Studi : Teknik Kimia  
Nomor HP : 081283457920  
Alamat surel (e-mail) : [aniek.handayani@iti.ac.id](mailto:aniek.handayani@iti.ac.id)

Anggota (1)  
Nama Lengkap : Dr. Ir RIANA HERLINA M.T  
NIDN : 0306056002  
Perguruan Tinggi : Institut Teknologi Indonesia

Anggota (2)  
Nama Lengkap : MOCHAMMAD CHALID S.Si, S.Si, MEngSc(Res  
NIDN : 0017047103  
Perguruan Tinggi : Universitas Indonesia

Anggota (3)  
Nama Lengkap : Dr SHIRLEY SAVETLANA S.T  
NIDN : 0002027402  
Perguruan Tinggi : Universitas Lampung

Anggota (4)  
Nama Lengkap : Dr. Ir DEDI PRIADI M.T  
NIDN : 0017105904  
Perguruan Tinggi : Universitas Indonesia  
Institusi Mitra (jika ada)  
Nama Institusi Mitra : Balai Penelitian Karet  
Alamat : Jl. Salak No.1, Babakan, Bogor Tengah, Kota Bogor, Jawa Barat 16151

Penanggung Jawab : Ir. Adi Civriadi, MT  
Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun  
Biaya Tahun Berjalan : Rp 225,000,000  
Biaya Keseluruhan : Rp 539,329,000 . .

Mengetahui,  
Ketua Program Studi Teknik Kimia

Kota Tangerang Selatan, 12 - 11 - 2018  
Ketua,

(Dr.Ir. Sidik Marsudi,MT)  
NIP/NIK 196612311992031017

(Dr ANIEK S HANDAYANI, S.T, M.T)  
NIP/NIK 89.280662.1.186

Menyetujui,  
Direktur LP3M-ITI .

(Dr.Ir. Joelianingsih,MT)  
NIP/NIK 0310076406

## RINGKASAN

Karet alam merupakan Biomacromolecule yang dikenal dengan 1,4-poliisoprene memiliki sifat yang special termasuk memiliki ketahanan yang tinggi, kekuatan dan ketangguhan yang baik. Karet alam memiliki berbagai aplikasi produk karet seperti ban mobil, sarung tangan karet, dan bearing karet. Indonesia merupakan Negara penghasil karet terbesar kedua dunia setelah Thailand. Berdasarkan analisa Bisnis.com, produksi karet mentah Indonesia melimpah tetapi bahan baku industri hilir, seperti *crumb rubber* masih impor sekitar 70-80%, hal ini membuka peluang untuk melakukan diversifikasi produk latex menjadi produk thermoplastic elastomer (TPE) dengan harga 2 – 9 usd/kg meningkat sebesar 100 – 900% dari harga latex. Termoplasik elastomer (TPE) merupakan material yang bersifat termoplastik dan elastis yang merupakan gabungan antara material yang bersifat termoplastik seperti metil metakrilat (MMA) dan yang bersifat elastis seperti latex. Starch-g-PMMA merupakan produk kopolimer hasil sintesis melalui metode ATRP dibiayai dari hibah insinas tahun 2013 dan hibah bersaing tahun 2014-2016 yang dapat digunakan sebagai kompatibilizer pada pencampuran polimer alam dan polimer sintetik seperti pada PP dan serat alam. Metode Atom Transfer radical Polymeriation (ATRP) dapat diaplikasikan pada sintesa kopolimer latex-g-PMMA yang akan diaplikasikan sebagai kompatibel agen pada pencampuran antara latex/PMMA. Penelitian diawali dengan membentuk pusat aktif pada latex oleh substitusi gugus aktif alkil bromide melalui modifikasi dua langkah yaitu epoksidasi parsial pada ikatan C=C, diikuti dengan penambahan nukleofilik dari asam karboksilat dengan gugus fungsi alkil bromide pada cincin oxirane dari karet terepoxidasi (ENR) menghasilkan latex-alkil bromida. Selanjutnya latex alkil bromide digunakan sebagai makroinisiator untuk memulai ATRP dengan monomer MMA. Pada bagian pertama kelayakan reaksi pencangkakan diverifikasi dengan mempelajari ATRP dari makroinisiator latex-alkil bromide melalui epoksidasi dengan asam-chloroperbenzoic (CPBA) diikuti dengan penambahan asam karboksilat alkil bromida pada cincin oxirane. Penambahan asam terjadi sesuai mekanisme SN2 dengan fiksasi kelompok asam pada karbon yang disubstitusi dari cincin oxirane yang akan bersaing dengan reaksi sekunder kearah pembentukan kembali cincin oxirane, mengarah pada pembentukan dua alkohol alil, dengan keasaman sesuai dengan kadar asam karboksilat yang digunakan. Selanjutnya digunakan campuran ligan sebagai *stock solution* untuk memulai ATRP latex-g-PMMA pada 90 ° C dalam campuran pelarut DMF/air menggunakan Cu (I) Br kompleks dengan ligan poliamina. Beberapa ligan diuji: N- (n-oktil) -2-pyridylmethanimine (NOPMI), N- (n-oktadesil) -2-pyridylmethanimine (NODPMI), dan 1,1,4,7,7-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA). Produk dikontrol terhadap berat molekul (SECn, Mn) dan indeks polidispersitas (PDI) diperoleh dengan O- (2-hidroksi-2-metil-1- (n-propil) pentil) -2-bromoisobutyrate sebagai pemrakarsa di hadapan CuBr / NOPMI sebagai sistem katalitik. Pada bagian kedua, dilakukan optimalisasi formulasi komposisi yang diperoleh dari proses tahun pertama, dilakukan scale up di laboratorium untuk pembuatan macroinitiator latex-alkil bromide dilanjutkan dengan pencangkakan dengan MMA. Produk dikarakterisasi terhadap berat molekul (SECn), index PDI. Selanjutnya dilakukan uji kinerja latex-g-PMMA pada pemrosesan latex dengan PMMA pada skala laboratorium. Pada bagian terakhir, rancang bangun proses pembuatan thermoplastic elastomer latex//PMMA/latex-g-PMMA pada scale-up dari skala laboratorium. Karakterisasi produk dilakukan terhadap Struktur kimia menggunakan FT-IR, 1H dan 13C NMR. Sifat termal dari kopolimer cangkok dipelajari menggunakan Scanning Thermal Analyzer (STA). Morphologi dipelajari menggunakan scanning electron microscopy (SEM). Sifat mekanik (kuat tarik, ketahanan sobek, keuletan dan ketangguhan) dipelajari menggunakan Dinamic Mechanical Analyzer (DMA). Untuk meningkatkan performance TPE latex/PMMA/latex-g-PMMA pada aplikasi bearing jembatan dalam meredam suara akibat beban dan gesekan, maka ditambahkan filler selulose dengan

memanfaatkan produk starch-g-PMMA yang telah dihasilkan pada penelitian sebelumnya sebagai kompatibel agen pada pencampuran TPE (latex/PMMA) dengan selulosa. Produk TPE/selulose blend dianalisa sesuai standar ASTM D 412.

Luaran penelitian wajib tahun pertama berupa 1 makalah Accepted pada *journal of Polymers and Environmental* dengan impak factor 1,969. Sedangkan luaran tambahan berupa 1 makalah accepted pada Majalah Polimer Indonesia (MPI) terakreditasi LIPI, 1 makalah yang akan diseminasi pada Internasional Polymers Science and Technology (IPST 2018) dan 1 makalah yang akan diseminarkan pada seminar nasional Teknik Kimia Unpar 2018. Sedangkan dari hasil penelitian diperoleh HKI berupa produk dan draft paten dengan kesiapan teknologi level 4, tahun kedua berupa luaran wajib 1 makalah *accepted* pada jurnal *Polymers Chemistry* dengan impak factor 2,020, dan luaran tambahan berupa 1 makalah published pada proceeding internasional RSCE 2019 dan 1 makalah terbit pada proceeding nasional SNP XII 2019. Hasil penelitian berupa produk dan draft paten dengan tingkat kesiapan teknologi pada level 5.

Kata Kunci: Latex-EBiB, Metil Metakrilat (MMA), Latex-g-PMMA, TPE/Selulose, ATRP

## DAFTAR ISI

RINGKASAN .....	3
DAFTAR ISI.....	5
DAFTAR TABEL .....	7
DAFTAR GAMBAR .....	8
BAB I. PENDAHULUAN.....	10
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA .....	18
BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN .....	21
1.1. Tujuan Penelitian .....	21
1.2. Manfaat Penelitian .....	21
BAB 4. METODE PENELITIAN .....	23
4.1. Sintesa selulose teraktifasi dan latex teraktifasi.....	23
4.2. Kopolimerisasi Cangkok Selulose-g-NR.....	24
4.3. Diagram Alir Penelitian .....	24
BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI .....	26
5.1. Hasil Penelitian .....	26
5.1.1. Persiapan Bahan Baku Serat Selulose dan Latex.....	26
5.1.2. Pembuatan Makroinisiator .....	31
5.1.3. Kopolimerisasi Cangkok Selulose-g-PMMA dan Selulose-g-Latex .....	46
5.1.4. Blending Latex Dengan Selulose.....	59
5.2. Luaran yang Telah Dicapai.....	61
BAB 6. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA.....	64
BAB 7. KESIMPULAN DAN SARAN .....	65
DAFTAR PUSTAKA .....	66
LAMPIRAN.....	68

## Daftar Isi

<b>BAB 1. PENDAHULUAN</b> .....	<b>3</b>
<b>BAB 2. KOPOLIMERISASI</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1 Kopolimerisasi Radikal</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2 Kopolimerisasi Ionik</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2.1 Kopolimerisasi Kationik</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2.2 Kopolimerisasi Anionik</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2.3 Kopolimerisasi Koordinasi</b> .....	<b>20</b>
<b>2.3 Kopolimerisasi Cangkok Melalui Metode <i>Atom Transfer Radical Popymerization</i> (ATRP)</b> .....	<b>20</b>
<b>2.3.1 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3.2 Rantai utama Kopolimer (Backbone)</b> .....	<b>22</b>
<b>2.4 Katalis Makroinisiator</b> .....	<b>23</b>
<b>2.5 Komonomer</b> .....	<b>25</b>
<b>2.6 Pelarut</b> .....	<b>26</b>
<b>2.7 Inisiator</b> .....	<b>29</b>
<b>2.8 Katalis Logam Transisi</b> .....	<b>31</b>
<b>2.9 Kokatalis</b> .....	<b>31</b>
<b>2.10 Temperatur</b> .....	<b>33</b>
<b>2.11 Mekanisme Reaksi ATRP</b> .....	<b>38</b>
<b>2.12 Kinetika Reaksi Metode ATRP</b> .....	<b>40</b>
<b>BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1 Sintesa makroinisiator amilopektin</b> .....	<b>43</b>
<b>3.2 Kopolimerisasi Cangkok Ap-g-PAMA</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3 Pencampuran Ap-g-PHMA/PP/SK</b> .....	<b>48</b>
<b>3.4 Karakterisasi Produk Ap-g-PHMA/PP/SK</b> .....	<b>48</b>
<b>3.4.1 Karakterisasi Produk</b> .....	<b>49</b>
<b>3.4.2 Karakterisasi Produk Biokomposit</b> .....	<b>49</b>
<b>3.4.3 Karakterisasi Biocoupling Agent</b> .....	<b>49</b>
<b>3.4.4 Uji Swelling</b> .....	<b>50</b>
<b>3.4.5 Karakterisasi Spektroskopi</b> .....	<b>50</b>
<b>3.4.6 Scanning Electron Microcopy (SEM)</b> .....	<b>50</b>
<b>3.4.7 Thermogravimetry analysis (TGA)</b> .....	<b>50</b>
<b>3.4.8 Differential Scanning Calorimetry (DSC)</b> .....	<b>50</b>
<b>3.5 Desain dan Teknik Pengolahan Data</b> .....	<b>51</b>
<b>3.6 Penentuan Derajat Substitusi</b> .....	<b>52</b>
<b>3.7 Penentuan Persentase Grafting (%G), Derajat Polimerisasi Rata-rata (DP<sub>n</sub>) dan Berat Molekul PAMA</b> .....	<b>53</b>
<b>BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN</b> .....	<b>54</b>
<b>4.1 Sintesa Makroinisiator Amilopektin</b> .....	<b>54</b>
<b>4.1.1 Karakteristik Makroinisiator Berbasis Amilopektin</b> .....	<b>54</b>
<b>4.1.2 Struktur Kimia (Hasil Uji FTIR dan NMR)</b> .....	<b>54</b>

..... Error! Bookmark not defined.

## DAFTAR TABEL

Tabel 1. Profil Hasil Penelitian dari Balai Penelitian Karet .....	16
Tabel 2. Rencana Target Capaian Tahunan .....	17
Tabel 3. Desain Eksperimen Aktivasi Selulose .....	24
Tabel 4. Desain Eksperimen Kopolimerisasi Cangkok selulose-g-NR .....	24
Tabel 5. Hasil FTIR CMC, MFC,dan Onggok Sebelum Preparasi .....	32
Tabel 6. Hasil Analisa FTIR CMC sebelum aktivasi dan dan setelah aktivasi .....	34
Tabel 7. Hasil FTIR MFC Sebelum Preparasi, MFC-Br 1:3, dan MFC-Br 1:6 .....	35
Tabel 8. Hasil FTIR Onggok Sebelum Preparasi, Onggok-Br 1:3, dan Onggok-Br 1:6 .....	37
Tabel 9. Hasil FTIR CMC-Br 1:6, MFC-Br 1:6, dan Onggok-Br 1:3 .....	39
Tabel 10. Perubahan Gugus Fungsi Makroinisiator CMC-EBiB, CMC-g-NR .....	50
Tabel 11. Hasil FTIR MFC Sebelum Preparasi, Setelah Aktivasi, dan Kopolimer Cangkok .	52
Tabel 12. Hasil FTIR Onggok Sebelum Preparasi, Setelah Aktivasi, dan Kopolimer Cangkok .....	55
Tabel 13. Hasil FTIR CMC-g-NR dan MFC-g-NR.....	57
Tabel 14. Tabel karakteristik pematangan komposit dengan variasi selulosa dan bahan penyambung.....	59
Tabel 15. Sifat fisika <i>komposit karet alam/selulosa</i> dengan variasi jenis selulosa dan bahan penyambung.....	60

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Peta Jalan Penelitian Bio-Based Material DTMM-UI .....	14
Gambar 2. Peta Jalan Penelitian Teknologi dan Rekayasa Material ITI .....	14
Gambar 3. Peta Jalan Penelitian Anggota Pengusul ITI .....	15
Gambar 4. Peta jalan Penelitian Kelompok Komposit dan Karet Teknik Mesin UNILA .....	15
Gambar 5. Modifikasi latex sebagai makroinisiator dalam system ATRP .....	19
Gambar 6. Kopolimerisasi cangkok dari MMA melalui metode ATRP. ....	20
Gambar 7. Reaksi kombinasi antara NR-g-PMMA dan Starch-g-PMMA .....	20
Gambar 8. Peta Jalan Penelitian Kopolimerisasi Cangkok Latex-g-PMMA.....	21
Gambar 9. Diagram Alir Penelitian selama 2 tahun.....	25
Gambar 10. A. Serat TKKS setelah delignifikasi, B. setelah bleaching dan C. Produk MFC	27
Gambar 11. Produk MFC Hasil Scale-up .....	27
Gambar 12. Hasil SEM MFC pada pembesaran 500X, 1000X, 2000X .....	28
Gambar 13. Hasil FTIR MFC dari TKKS .....	29
Gambar 14. Serat TKKS hasil ekstraksi dengan NaOH 1:20 pada pembesaran (a).250x, (b). 1000x dan (c). 5000x, (d). 10000x.....	29
Gambar 15. Serat TKKS hasil ekstraksi NaOH (1:35) dengan pembesaran (a) 250x, (b) 1000 x, (c) 5000 x, (d) 10000x .....	30
Gambar 16. Serat TKKS hasil ekstraksi NaOH (1:50) dengan pembesaran (a) 250x (b) 1000x (c) 5000x (c) 10000x.....	30
Gambar 17. Selulose dari Onggok Hasil Ekstraksi Onggok/air 1:20 (A), 1:35 (B) dan 1:50 (C).....	31
Gambar 18. Skema Reaksi Substitusi Selulose-EBiB .....	32
Gambar 19. Hasil FTIR CMC, MFC, dan Onggok sebelum preparasi.....	34
Gambar 20. Produk Makroinisiator (a). CMC-EBiB, (b). MFC-EBiB, (c). Onggok-EBiB ....	34
Gambar 21. Hasil FTIR CMC sebelum preparasi, CMC-Br 1:3, dan CMC-Br 1:6 .....	35
Gambar 22. Hasil FTIR MFC sebelum preparasi, MFC-Br 1:3, dan MFC-Br 1:6.....	37
Gambar 23. Hasil FTIR Onggok sebelum preparasi, Onggok-Br 1:3, dan Onggok-Br 1:6 ....	38
<b>Gambar 15. Hasil FTIR CMC-Br 1:6, MFC-Br 1:6, dan Onggok-Br 1:3.....</b>	<b>40</b>
Gambar 25. Berbagai macam modifikasi kimia dari Natural Rubber .....	41

Gambar 26. Mekanisme Eksposidasi Natural Rubber .....	42
Gambar 27. Mekanisme sintesa makroinisiator .....	42
Gambar 28. Mekanisme Eksposidasi Natural Rubber .....	43
Gambar 29 Perbandingan spektrum $^1\text{H}$ NMR Eksposidasi Natural Rubber, Vayachuta,(2009) (A) dengan $^1\text{H}$ NMR Eksposidasi Natural Rubber (B) .....	44
Gambar 30. Epoksidasi <i>Natural Rubber</i> .....	45
Gambar 31. Reaksi Epoksidasi Natural Rubber dengan EBiB, .....	45
Gambar 32. Perubahan Produk ENR, sintesa aktivasi ENR dan produk ENR-EBiB.....	45
Gambar 33. Spektrum $^1\text{H}$ NMR NR-EBiB .....	46
Gambar 34. Reaksi kopolimerisasi NR-EBiB dengan Metil Metakrilat.....	47
Gambar 35. Perubahan bentuk produk dari MI ENR-EBiB, sintesa dan produk ENR-g-PMMA .....	47
Gambar 36. Perbandingan spektrum $^1\text{H}$ NMR model 2 (A) dan $^1\text{H}$ NMR model 1 (B). .....	47
Gambar 37. Perbandingan spektrum $^1\text{H}$ NMR PI-g-PMMA [8] (A) dan $^1\text{H}$ NMR NR-g- PMMA model 1 (B). .....	48
Gambar 38. Produk ENR-g-PMMA .....	49
Gambar 39. Hasil FTIR CMC sebelum aktivasi, setelah aktivasi CMC-Br, dan kopolimer cangkok CMC-g-Latex .....	51
Gambar 40. Produk CMC-g-latex.....	52
Gambar 41. FTIR MFC sebelum preparasi, setelah aktivasi, dan kopolimer cangkok .....	54
Gambar 42. Produk MFC-g-latex .....	54
Gambar 43. Hasil FTIR onggok sebelum aktivasi, setelah aktivasi, dan kopolimer cangkok	56
Gambar 44. Hasil FTIR CMC-g-NR, MFC-g-NR, dan Onggok-g-NR.....	58
Gambar 45. Produk Onggok-g-latex.....	58
Gambar 46. Hasil Giling Komposit Selulose/Karet Alam.....	60
Gambar 47. Produk MFC dari TKKS .....	62
Gambar 48. Prototipe Makroinisiator a. CMC-EBiB, b. MFC-EBiB, c.ENR-EBiB.....	62
Gambar 49. Produk ENR-g-PMMA .....	62
Gambar 50. Prototipe TPE Selulose/Latex/Aditif .....	63

## BAB I. PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Karet alam dikenal dengan 1,4-poliisoprene merupakan macromolecule alami yang memiliki sifat special yaitu ketahanan yang tinggi, kekuatan dan ketangguhan yang baik. Karet alam dapat diaplikasikan pada berbagai produk karet antara lain sebagai ban mobil, sarung tangan karet, dan seal karet (Vayachuta, 2009). Indonesia merupakan Negara penghasil karet terbesar kedua dunia setelah Thailand. Berdasarkan analisa Bisnis.com, produksi karet mentah Indonesia melimpah tetapi bahan baku industri hilir, seperti *crumb rubber* masih impor sekitar 70-80%, hal ini membuka peluang untuk melakukan diversifikasi produk latex menjadi produk thermoplastic elastomer (TPE) yang dapat memberikan nilai tambah sebesar 100 – 900% dari harga latex murninya.

TPE memiliki keunggulan sebagai plastik serbaguna yang bersifat plastis dan elastis, karena hanya dibuat dari pencampuran fisik termoplastik dan elastomer yang dihubungkan oleh penambahan bahan kimia atau ikatan kovalen antar keduanya. TPE biasanya dibuat dari karet sintetik dengan polyolefin maupun polimer vinil. Akibat tingginya harga minyak bumi sebagai bahan baku polimer sintesis, untuk itu banyak peneliti tertarik untuk mengembangkan karet alam sebagai sumber bahan baku terbarukan. Modifikasi karet alam dilakukan untuk memperbaiki kelemahan sifat karet alam yaitu rendahnya hambatan terhadap panas, ozon dan minyak yang disebabkan oleh sifat hidrofobisitas dari karet alam (Amin & Amin, 2011; Vayachuta, 2009). Karet alam (NR) dimodifikasi secara kimia melalui reaksi epoksidasi, hidrogenasi dan maleinisasi termasuk degradasi dan transformasi karet alam menjadi material yang sensitive terhadap panas. Disisi lain modifikasi melalui kopolimerisasi cangkok dengan metil metakrilat (MMA) telah lama dikembangkan menjadi NR-g-PMMA untuk aplikasi adhesive pada sepatu. Dilaporkan juga bahwa NR-g-PMMA telah berhasil digunakan sebagai kompatibilizer pencampuran antara NR dengan PMMA, campuran NR/PMMA setelah diberikan NR-g-PMMA menunjukkan peningkatan kuat tarik, kuat sobek dan Izod Impak (Vayachuta, 2009).

Starch merupakan polimer alam yang jumlahnya melimpah, biodegradable dan ramah lingkungan. *Starch* sangat menarik untuk dikembangkan, karena sifat intrinsik materialnya seperti struktur molekul penyusunnya mudah dimodifikasi secara kimia maupun secara fisika, mudah diperoleh dan dibudidayakan di Indonesia. Starch lebih banyak digunakan sebagai bahan pangan dan obat, untuk mengantisipasi penggunaan bahan pangan dengan bahan

engineering, maka penggunaan selulose berpeluang untuk digunakan. Selulose memiliki struktur kimia seperti pada starch, sehingga modifikasi selulose dapat dilakukan untuk menggantikan peran starch sebagai bahan pengisi (A.S.Handayani\*, 2016; Mochamad Chalid, Handayani, & Budianto, 2014a; Muchamad Chalid, Yuanita, & Pratama, 2015).

Pencangkakan petropolimer pada polisakarida banyak dilakukan sebagai salah satu cara terbaik untuk menggabungkan keunggulan polimer alami dan sintetis. Starch juga telah digunakan sebagai bahan pengisi (filler) pada karet ban untuk menurunkan resistensi putaran dan mengurangi penggunaan karbon black turunan dari gas alam atau minyak bumi (Y.-P. Wu, Qi, Liang, & Zhang, 2006). Goodyear Tire co menggunakan starch untuk jenis ban GT3 (Bio-tire) menggantikan filler silica dan carbon black untuk mengurangi berat ban dan hambatan putaran, serta menurunkan konsumsi energi. Penggunaan pati pada karet ban ini membuka peluang aplikasi baru pada komposit karet dengan bahan pengisi pati, karena biaya murah, ringan dan memiliki kinerja yang baik. Sehingga selain untuk bahan ban juga tidak menutup kemungkinan digunakan pada produk karet lain seperti pada bantalan jembatan (Y.-P. Wu et al., 2006).

Permasalahan yang timbul pada penggunaan starch pada karet alam adalah dispersi partikel yang rendah, beberapa peneliti memperkecil ukuran partikel menggunakan agen koagulasi dalam media air untuk memperbaiki dispersi pati pada karet alam (de Graaf, Karman, & Janssen, 2003; Y.-P. Wu et al., 2006; Y. P. Wu, Ji, Qi, Wang, & Zhang, 2004). Selain itu penggunaan kompatibilizer diperlukan untuk memperbaiki tegangan antar muka dari campuran antara PMMA, NR dan selulose (Y. P. Wu et al., 2004; Xin, Yuan, Xiao, & He, 2011). Sehingga diperlukan senyawa yang melibatkan ketiga komponen tersebut, karena PMMA memiliki sifat hidrofobik sedangkan kedua bahan starch dan NR memiliki sifat hidrofilik, yang menyebabkan tidak memiliki kompatibilitas yang baik. Modifikasi selulose dan NR dengan PMMA diperlukan untuk meningkatkan kompatibilitas ketiga komponen tersebut.

Teknik modifikasi TPE berbasis PMMA/NR dengan filler selulose dapat dilakukan baik secara fisika maupun secara kimia menggunakan teknik pencangkakan. Pada kasus pencangkakan PMMA dengan NR dapat dilakukan dengan baik melalui metode “*grafting form*”, dimana keduanya dilarutkan dalam pelarut organik dan air. Prinsip dari metode tersebut menggunakan reaksi polimerisasi radikal konvensional, tetapi kelemahannya adalah reaksi ini tidak dapat mengontrol terbentuknya homopolimer dan reaksi *cross linking*. Metode lain yang lebih baik dalam mengontrol terbentuknya homopolimer adalah metode *Atom*

*Transfer Radical Polymerization (ATRP)*, dimana metode ini dilaporkan memiliki berbagai tipe system inisiasi termasuk dengan berbagai ligan(Nakason, Kaesaman, & Eardrod, 2005).

Beberapa penelitian yang telah dilakukan selama program Doktor melalui metode ATRP antara lain melakukan fungsionalisasi starch dengan senyawa alkil bromide sebagai makroinisiator ATRP(Mochamad Chalid, Handayani, & Budianto, 2014b), dilanjutkan dengan kopolimerisasi cangkok amilopektin-g-PMMA (A.S.Handayani\*, 2016), kopolimerisasi cangkok dengan metode ATRP juga dipelajari pada berbagai monomer alkil metakrilat(Handayani, Chalid, Budianto, & Priadi, 2017). Dari serangkaian penelitian diperoleh metode sintesis dan produk makroinisiator starch-EBiB dan produk kopolimer starch-g-PMMA, disamping itu juga telah dilakukan sintesa terhadap onggok limbah pabrik pati sebagai kopolimer cangkok Onggok-g-PMMA yang masih belum dipublikasi.

Penelitian dimulai dengan sintesa epoxidasi parsial pada latex dan dilanjutkan dengan substitusi gugus epoxy dengan alkil bromide untuk menghasilkan makroinisiator latex-EBiB. selanjutnya latex-EBiB sebagai makroinisiator dicangkokkan dengan MMA menghasilkan latex-g-PMMA. Kopolimer latex-g-PMMA yang dihasilkan digunakan sebagai kompatibilizer pada pencampuran latex dengan PMMA untuk memproduksi thermoplastic elastomer latex/PMMA untuk aplikasi bearing jembatan. Pada setiap tahapan proses dilakukan analisis gugus fungsi (FTIR), Struktur kimia (NMR), Berat molekul (SECn) dan index PDI. Selanjutnya dilakukan uji Kinerja latex-g-PMMA pada pemrosesan latex dengan PMMA pada skala laboratorium. Pada bagian terakhir, rancang bangun proses pembuatan thermoplastik elastomer latex/PMMA/latex-g-PMMA pada scale-up skala laboratorium. Karakterisasi produk dilakukan terhadap Struktur kimia menggunakan FT-IR, <sup>1</sup>H dan <sup>13</sup>C NMR. Sifat termal dari kopolimer cangkok dipelajari menggunakan Scanning Thermal Analyzer (STA). Morphologi dipelajari menggunakan scanning electron microscopy (SEM). Sifat mekanik (kuat tarik, ketahanan sobek, keuletan dan ketangguhan) dipelajari menggunakan. Dynamic Mechanical Analyzer (DMA). Untuk meningkatkan performance TPE latex/PMMA/latex-g-PMMA pada aplikasi bearing ditambahkan filler selulosa dengan memanfaatkan produk selulose-g-PMMA yang telah dihasilkan pada penelitian sebelumnya sebagai kompatibel agen pada pencampuran TPE (latex/PMMA) dengan selulosa. Produk TPE/selulose blend dianalisa sesuai standar ASTM D 412.

Luaran penelitian wajib tahun pertama berupa 1 makalah Accepted pada *journal of Polymers and Environmental* dengan impak factor 1,969. Sedangkan luaran tambahan berupa 1 makalah accepted pada Majalah Polimer Indonesia (MPI) terakreditasi LIPI, 1 makalah yang akan diseminasi pada Internasional Polymers Science and Technology (IPST 2018) dan 1

makalah yang akan diseminarkan pada seminar nasional Teknik Kimia Unpar 2018. Sedangkan dari hasil penelitian diperoleh HKI berupa produk dan draft paten dengan kesiapan teknologi level 4, tahun kedua berupa luaran wajib 1 makalah *accepted* pada jurnal *Polymers Chemistry* dengan impak factor 2,020, dan luaran tambahan berupa 1 makalah published pada proceeding internasional RSCE 2019 dan 1 makalah terbit pada proceeding nasional SNP XII 2019. Hasil penelitian berupa produk dan draft paten dengan tingkat kesiapan teknologi pada level 5.

Pada penelitian konsorsium pengembangan karet alam ini terdiri dari tim peneliti DTMM-UI, Tim Teknik kimia dan Teknik Sipil ITI, dan Tim Teknik Mesin Unila serta mitra Balai penelitian karet Bogor telah melakukan penelitian pengembangan karet alam yang dapat dilihat dari peta jalan penelitian masing-masing PT dan lembaga mitra.

DTMM-UI telah mengembangkan Material berbasis Biomass dan telah menghasilkan beberapa produk polimer berbasis tepung, serat alam, modifikasi limbah plastic dengan asphalt, fungsionalisasi lignin sebagai kopleng agent pada pencampuran asphalt-beton, sedangkan penelitian tentang karet alam yang telah dilakukan adalah modifikasi karet alam dengan selulosa termodifikasi menghasilkan termoplastik poli uretan. Beberapa publikasi tentang pengembangan material berbasis bio dari DTMM yang tergabung dalam polymer Technology group disajikan pada gambar 1. Pengalaman penelitian dari kelompok ini sangat penting dalam penelitian konsorsium Stranas ini, pengembangan serat selulose yang dikembangkan merupakan bagian penting dari riset ini.

Pengusul yang tergabung dalam kelompok Teknologi dan Rekayasa Material ITI terdiri dari kelompok bidang sintesa dari Teknik Kimia bekerjasama dengan peneliti bidang aplikasi material untuk konstruksi beton dari Teknik sipil mengembangkan bearing jembatan dari termoplastik elastomer berbasis karet alam. Penelitian yang telah dilakukan oleh kelompok Teknologi dan Rekayasa Material ITI mengembangkan metode ATRP dalam pencangkakan bahan alam dan bahan sintetik. Rekam jejak penelitian yang dikembangkan digambarkan pada gambar 2. Sedangkan peneliti dari teknik sipil akan mengembangkan aplikasi TPE/selulose pada bearing jembatan. Pengalaman peneliti dalam menggunakan serat kelapa dalam konstruksi beton sangat penting dalam pengembangan penelitian ini.

Peneliti dari Teknik mesin UNILA telah menggunakan koagulan dalam dalam penggumpalan karet untuk aplikasi komponen mesin. Hal ini sangat penting dalam mengambil bagian dalam pengembangan TPE Karet alam/PMMA/selulose. Secara keseluruhan konsorsium penelitian ini akan mempercepat keberhasilan penelitian.

# PETA JALAN PENELITIAN *BIO-BASED MATERIALS*

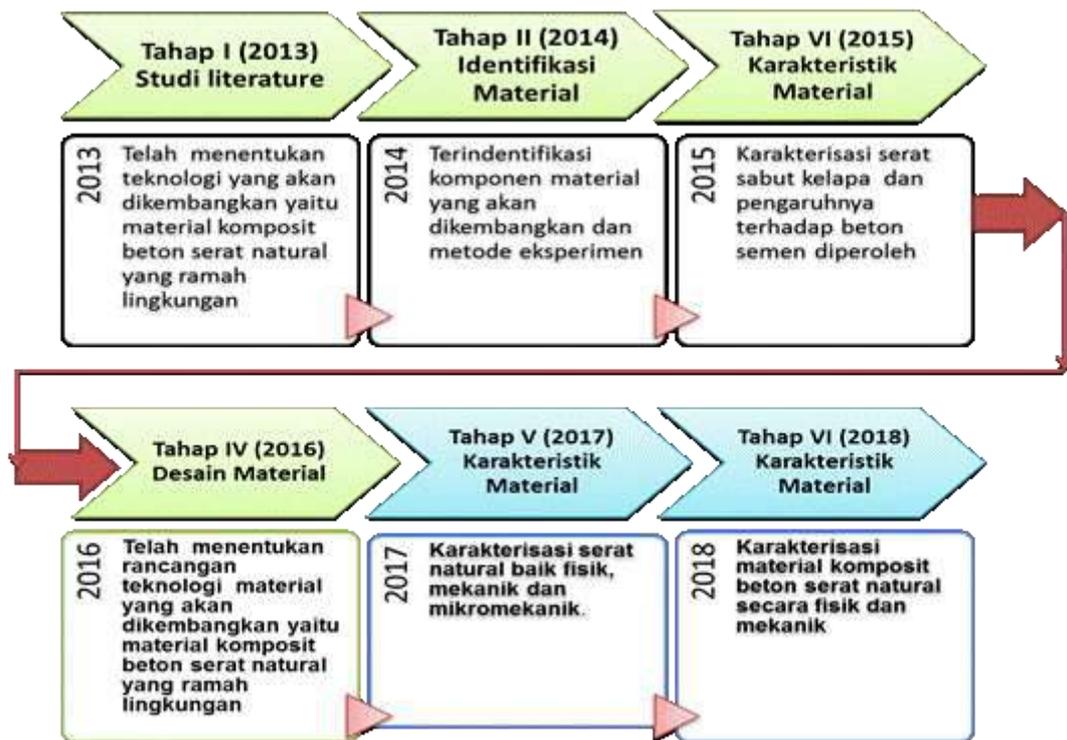
## POLYMER (PRODUCT) TECHNOLOGY GROUP – DTMM FTUI



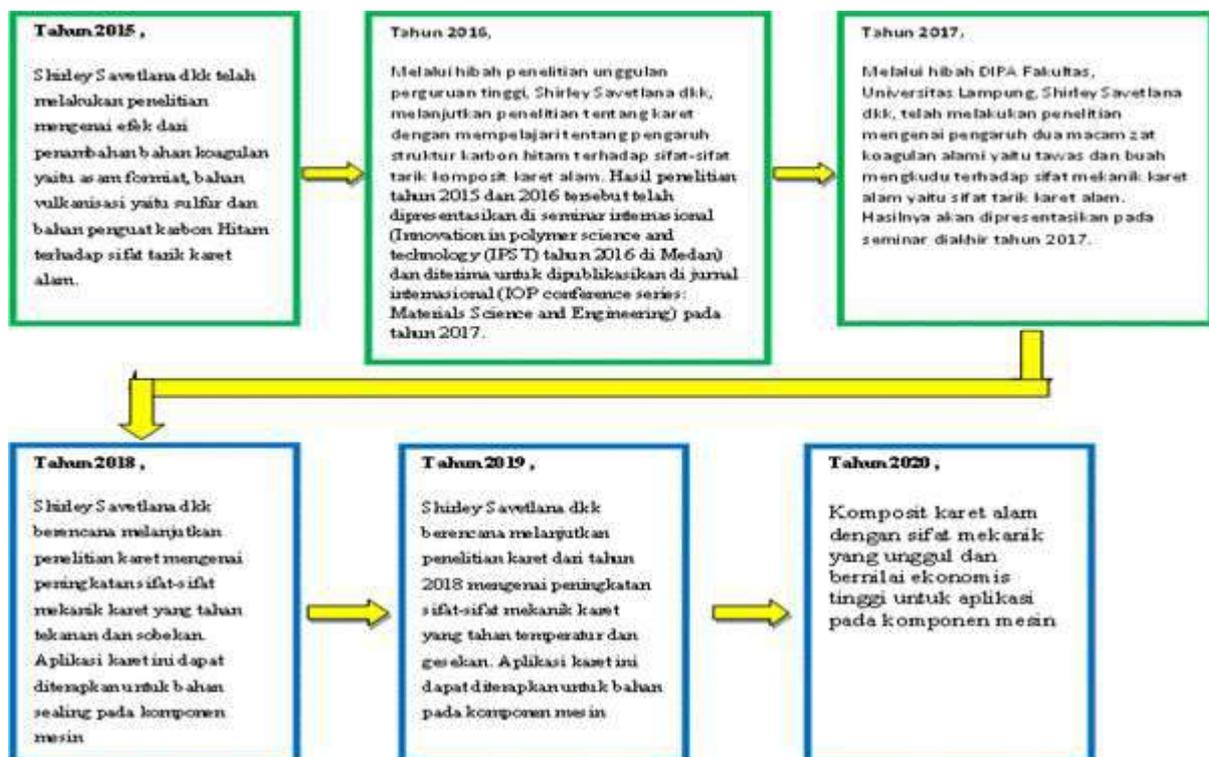
**Gambar 1. Peta Jalan Penelitian Bio-Based Material DTMM-UI**



**Gambar 2. Peta Jalan Penelitian Teknologi dan Rekayasa Material ITI**



Gambar 3. Peta Jalan Penelitian Anggota Pengusul ITI



Gambar 4. Peta jalan Penelitian Kelompok Komposit dan Karet Teknik Mesin UNILA

Lembaga penelitian Karet sebagai mitra telah banyak mengembangkan produk berbasis karet. Hasil penelitian konsorsium akan dicoba untuk diimplementasikan di balai penelitian karet, sehingga akan dapat mempercepat pemakaian teknologi yang dihasilkan konsorsium

oleh industri Karet untuk bearing jembatan. Beberapa hasil yang telah diimplementasikan dirangkum pada table 1 berikut:

**Tabel 1. Profil Hasil Penelitian dari Balai Penelitian Karet**

Tahun	Kegiatan Penelitian
2009	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desain dan Manufaktur Tandon Air dan Karet Skala Praktek (&gt; 5000 L) dengan Harga Lebih Murah 20 % dari Produk Impor untuk Keperluan di Bidang Pertanian</li> <li>• Rekayasa Reaktor Konversi Minyak Nabati jenis <i>Drying Oil</i> menjadi <i>Processing Aids</i> Pengolahan Karet untuk Substitusi Impor 50 %</li> <li>• Pengembangan Teknologi Tepat Guna Pembuatan Barang Karet Berbasis Lateks Pravulkanisasi untuk Meningkatkan Nilai Tambah Produk Lateks 25 %</li> <li>• Pemanfaatan Karet Alam sebagai Bahan Aditif Aspal dan Beton untuk Meningkatkan Kualitas jalan dan Konsumsi Domestik Karet Alam Sekitar 10 %</li> <li>• Konversi dan Utilisasi Limbah Vulkanisat Karet Alam Menjadi Bahan Pembuatan Barang Jadi Karet dengan Harga Produk Lebih Rendah 20 – 30 %</li> <li>• Pengembangan Proses Pembuatan Karet Viskositas Marlap SIR 20 Fasa Padat</li> <li>• Kajian-kajian kelayakan pembangunan pabrik hulu dan hilir karet BUMN dan Swasta</li> </ul>
2010	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Penelitian Diversifikasi Produk Tanaman Perkebunan – Mitra dengan Puslitbangbun</li> <li>• Program Riset Insentif – Mitra dengan Puslitbangbun dan Kemenristek</li> <li>• Kajian Ketahanan dan Pengembangan Produk Karet pada Asesoris Kompor Terhadap DME 100 % dan Campuran DME/LPG – Mitra dengan PT. Pertamina</li> <li>• Pengkajian dan Penerapan Teknologi Karet Alam Modifikasi untuk Komponen Bus (<i>Engine Mounting</i>) – Mitra dengan BPPT</li> <li>• Disain dan Rancangbangun Menara Deamoniasi dan Peningkatan Mutu Lateks Skim pada Industri Lateks Pekat – Mitra dengan PTPN VIII</li> <li>• Kajian-kajian kelayakan pembangunan pabrik hulu dan hilir karet BUMN dan Swasta</li> </ul>
2011	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pengembangan Modifikasi Karet Alam Tahan Minyak/Pelumas – Mitra BPPT</li> <li>• Pengembangan Koagulan Padat – <i>In House Research</i></li> <li>• Kajian-kajian kelayakan pembangunan pabrik hulu dan hilir karet BUMN dan Swasta</li> </ul>
2012	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formulasi Koagulan Padat dan Pengendalian Mutu Bokar – <i>In House Research</i></li> <li>• Pemanfaatan Limbah Biomasa Sebagai Bahan Sintesa Produk <i>Plasticizer</i> Pada Pembuatan Barang Jadi Karet – <i>In House Research</i></li> <li>• Sintesa NanoFiller yang Ramah Lingkungan Dalam Menunjang Produk <i>Green Tyre</i> – <i>In House Research</i></li> <li>• Kajian-kajian kelayakan pembangunan pabrik hulu dan hilir karet BUMN dan Swasta</li> </ul>
2013	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formulasi Koagulan Padat dan Pengendalian Mutu Bokar – <i>In House Research</i> (Lanjutan 2012)</li> <li>• Pemanfaatan Limbah Biomasa Sebagai Bahan Sintesa Produk <i>Plasticizer</i> Pada Pembuatan Barang Jadi Karet – <i>In House Research</i> (Lanjutan 2012)</li> <li>• Sintesa NanoFiller yang Ramah Lingkungan Dalam Menunjang Produk <i>Green Tyre</i> – <i>In House Research</i> (Lanjutan 2012)</li> <li>• Pengembangan Teknologi Pembuatan Komponen Lateks Pravulkanisasi Untuk Pembuatan Barang Jadi Karet Skala UKM di Propinsi Sumatera Selatan</li> </ul>

Dari penelitian ini direncanakan akan menghasilkan luaran yang dirangkum pada tabel 2 berikut:

1. Publikasi Ilmiah Jurnal Internasional : submitted
2. Publikasi Ilmiah Jurnal Nasional Terakreditasi : submitted
3. Prosiding dalam pertemuan ilmiah Nasional : sudah terbit/sudah dilaksanakan
4. Prosiding dalam pertemuan ilmiah Internasional : sudah terbit/sudah dilaksanakan
5. Keynote Speaker dalam pertemuan ilmiah Nasional : terdaftar
6. Keynote Speaker dalam pertemuan ilmiah Lokal : terdaftar
7. Paten : terdaftar
8. Teknologi Tepat Guna : produk
9. Bahan Ajar : draft
10. Purwarupa/Prototipe : produk
11. Metode : draft
12. Produk : produk

13. Keikutsertaan dalam Seminar Internasional : sudah dilaksanakan

14. Keikutsertaan dalam Seminar Nasional : sudah dilaksanakan

Tabel 2. Rencana Target Capaian Tahunan

No.	Jenis Luaran				Indikator Capaian	
	Kategori	Sub Kategori	Wajib	Tambahan	TS	TS+1
1	Artikel ilmiah dimuat di jurnal <sup>2)</sup>	Internasional bereputasi	-	V	Accepted/ Published	Accepted/ Published
		Nasional Terakreditasi	-	V	Accepted/ Published	Accepted/ Published
2	Artikel ilmiah dimuat di prosiding <sup>3)</sup>	Internasional Terindeks	-	V	Accepted	Accepted/ Published
		Nasional	-	V	Accepted	Accepted
3	<i>Invited speaker</i> dalam temu ilmiah <sup>4)</sup>	International	-			
		Nasional	-	V	Tidak ada	Telah dilaksanakan
4	<i>Visiting Lecturer</i> <sup>5)</sup>	Internasional	-	-	Tidak ada	Tidak ada
5	Hak Kekayaan Intelektual (HKI) <sup>6)</sup>	Paten	-	V	draft	Terdaftar
		Paten Sederhana	-	-	Tidak ada	Tidak ada
		Hak Cipta	-	-	Tidak ada	Tidak ada
		Merk Dagang	-	-	Tidak ada	Tidak ada
		Rahasia Dagang	-	-	Tidak ada	Tidak ada
		Desain Produk Industri	-	-	Tidak ada	Tidak ada
		Indikasi Geografis	-	-	Tidak ada	Tidak ada
		Perlindungan Varietas Tanaman	-	-	Tidak ada	Tidak ada
		Perlindungan Topografi Sirkuit Terpadu	-	-	Tidak ada	Tidak ada
6	Teknologi Tepat Guna <sup>7)</sup>	-	V	Draft	produk	
7	Model/Purwarupa/Desain/Karya seni/ Rekayasa Sosial <sup>8)</sup>	-	-	Tidak ada	Tidak ada	
8	Buku Ajar (ISBN) <sup>9)</sup>	-	V	draft	Published	
9	Tingkat Kesiapan Teknologi (TKT) <sup>10)</sup>	-	V	4	5	

## BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

### *State of The Art*

Penggunaan starch sebagai filler pada karet alam telah dikembangkan sejak tahun 1970, hasil penelitian memberikan gambaran bahwa starch dapat digunakan sebagai crosslinking agen pada karet alam, dengan menambahkan 3-5% starch yang dicampur langsung pada karet alam. Jika penggunaan jumlah starch meningkat, maka pencampuran akan lebih mudah tetapi proses pencampuran juga akan berubah. Tahun 2002, Goodyear tire & Rubber Co, USA mengumumkan penemuannya tentang penggunaan starch dari jagung dapat meningkatkan sifat peredam dari ban. Modifikasi starch ini digunakan untuk menggantikan carbon black, silica dan filler jenis lainnya. Secara umum starch dari jagung diproses terlebih dahulu untuk memperkecil ukuran partikel, dengan menambahkan acrylonitril butadiene rubber untuk memudahkan pencampuran dengan karet alam. Dari berbagai sumber dijelaskan bahwa penggunaan starch ini mengakibatkan rendahnya hambatan putar pada ban, dan berkurangnya suara saat jalan, rendahnya CO<sub>2</sub> release dan energy proses pada ban (Zhi-fen, Lin, Ke-xi, & Xin, 2008). Starch merupakan senyawa yang establish, hasil penelitian menunjukkan bahwa karet tanpa modifikasi dengan filler starch memiliki kompatibilitas dan sifat mekanik yang rendah. Sedangkan karet yang telah dimodifikasi dan diberi starch sebagai filler menunjukkan tegangan antar muka yang kuat, modulus elastisitas menurun dengan kuat tarik meningkat. Suhu transisi glass -8 -32°C, dengan kompatibilitas yang baik (Zhi-fen et al., 2008).

Dari penelitian di Thailand, tentang sintesa pencangkakan antara NR dengan MMA, yang dilanjutkan dengan blending antara kopolimer dengan NR dan cassava starch, menghasilkan periode curing induksi menurun dengan meningkatnya jumlah cassava starch yang digunakan (Nakason et al., 2005).

Kopolimerisasi cangkok merupakan metode yang sangat efektif dalam menggabungkan NR dengan monomer vinil untuk memperbaiki sifat yang dikehendaki seperti ketahanan toughness, hardness, impak dengan proses yang mudah. Alasan lain melakukan modifikasi karet alam dengan monomer vinil adalah bahwa karet termodifikasi dapat melakukan reinforcement sendiri, sedangkan alasan lain adalah untuk memperoleh thermoplastic elastomer dengan cara yang mudah (Chumeka, 2013).

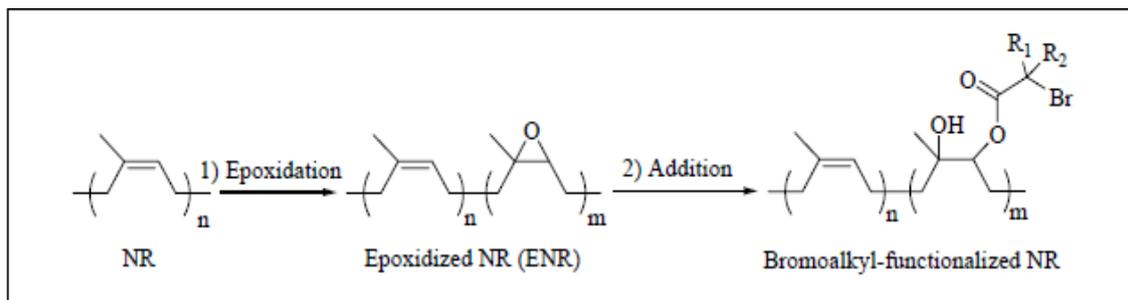
Beberapa thermoplastic telah dilakukan pencangkakan dengan NR termasuk polivinil asetat (PIP-g-PVAc)(Jin, Chin, Kim, Kim, & Yoon, 2000), polistiren (NR-g-PS) (Asaletha, Groeninckx, Kumaran, & Thomas, 1998; Chuayjuljit, Moolsin, & Potiyaraj, 2005), polimetil methacrylate (NR-g-PMMA) (Chumeka, 2013; R Jaratrotkamjorn, 2011; Ruedee Jaratrotkamjorn, Khaokong, & Tanrattanakul, 2012). Asaletha et al. dapat meningkatkan kompatibilitas NR dan PS (NR/PS) blend dengan menambahkan kopolimer cangkok NR-g-PS sebagai kompatibilizer, demikian juga penggunaan NR-g-PMMA dapat meningkatkan kompatibilitas pencampuran NR/PMMA (Vayachuta, 2009).

Dengan melihat keberhasilan penggunaan kopolimer cangkok tersebut, maka untuk membuat thermoplastik elastomer yang menggabungkan PMMA dengan NR dan diperkuat oleh selulose, harus digunakan kopolimer cangkok yang terdiri dari ketiga senyawa tersebut, yaitu selulose-g-PMMA-g-NR, sehingga pencampuran antara NR/PMMA/selulose akan dapat bercampur dengan kompatibilitas yang baik.

Kebaruan yang dihasilkan dari kopolimerisasi cangkok berbasis karet alam/latex, dilakukan melalui dua tahap reaksi untuk menghasilkan makroinisiator latex, yaitu

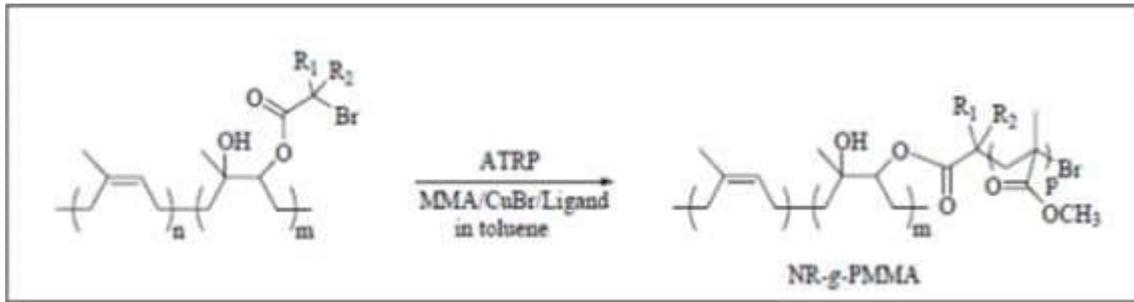
1. Reaksi epoksidasi in situ menggunakan asam formiat
2. Reaksi adisi dari 2-alkil bromo asam karboksilat (2-bromopropionic acid dan 2-bromo,2-methylpropionic acid) pada latex melalui reaksi pembukaan cincin.

Skema alur reaksi digambarkan pada gambar 5 berikut:



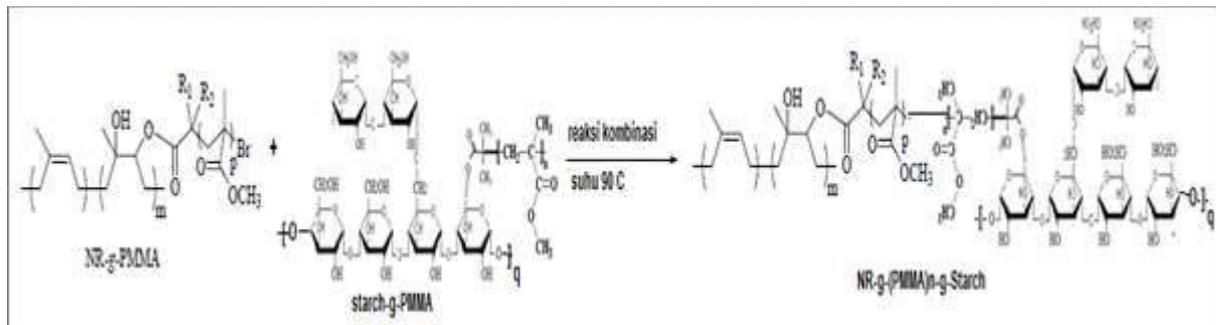
Gambar 5. Modifikasi latex sebagai makroinisiator dalam system ATRP

Reaksi dilanjutkan dengan menggunakan makroinisiator NR hasil dari tahap 1 digunakan sebagai komonomer pada pencangkakan dengan MMA dalam system katalis CUBr dan berbagai ligan dapat digambarkan dalam reaksi pada gambar 6 berikut;



Gambar 6. Kopolimerisasi cangkok dari MMA melalui metode ATRP.

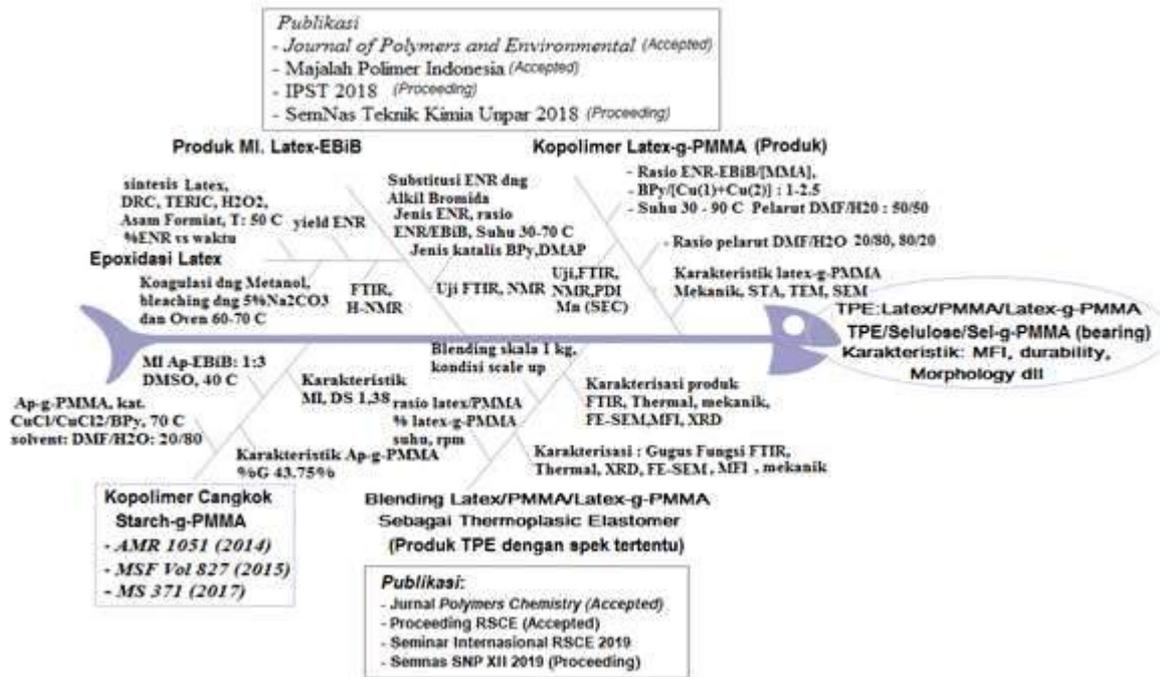
Selanjutnya reaksi dihentikan melalui reaksi kombinasi antara selulose-g-PMMA dengan NR-g-PMMA menghasilkan selulose-g-PMMA-PMMA-g-NR sebagai kompatibel agen pada pencampuran antara selulose, PMMA dan NR. Skema reaksi diramalkan pada gambar 7 berikut merupakan terobosan teknologi baru dari penelitian ini:



Gambar 7. Reaksi kombinasi antara NR-g-PMMA dan Starch-g-PMMA

## 2.2. Peta Jalan Penelitian

Peta jalan penelitian yang akan dilakukan selama 2 tahun digambarkan pada gambar 7, di awal penelitian dilakukan screening material yang akan digunakan, dilanjutkan dengan sintesa kopolimer cangkok latex-g-PMMA dari makroinisiator NR-Br, yang dilanjutkan dengan uji kinerja kopolimer cangkok pada pencampuran latex/PMMA/selulose. Pekerjaan di tahun 2018 diakhiri dengan karakterisasi produk TPE dengan FTIR, NMR, STA, XRD dan sifat mekanik. Penelitian tahun ke-2 (2019) akan dilakukan mengikuti peta jalan yang telah digambarkan pada gambar 8 berikut;



Gambar 8. Peta Jalan Penelitian Kopolimerisasi Cangkok Latex-g-PMMA

### BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

#### 1.1. Tujuan Penelitian

Tujuan utama dari penelitian ini adalah membuat produk Thermoplastic Elastomer (TPE) berbasis latex dari karet alam dengan MFC dan PMMA menggunakan kompatibel Agen latex-g-PMMA dan Selulose-g-latex melalui metode ATRP. Selanjutnya tujuan khusus adalah produk TPE yang dihasilkan dapat diaplikasikan sebagai kompatibel agen pada komponen bearing jembatan sesuai standar ASTM D 412.

#### 1.2. Manfaat Penelitian

Penerapan teknologi ATRP pada kopolimerisasi latex pada selulose dan MMA sangat penting dilakukan karena teknik ini dapat mengendalikan terminasi dan perpindahan rantai monomer sejenis sehingga berat molekul dan polidispersitas polimer dapat dikendalikan (Matyjaszewski & Xia, 2001). Keberhasilan teknologi ATRP pada pencangkakan latex seperti pencangkakan MMA pada selulosa sebagai kompatibel agen pada pencampuran latex pad dengan selulosa dapat mengurangi pemakaian feedstock karet sintetik turunan minyak dan gas bumi, dengan meningkatnya penggunaan bahan baku terbarukan selulosa dan latex yang banyak ditemukan di Indonesia. Disisi lain, pengembangan teknologi ATRP pada kopolimer selulosa-g-latex dan latex-g-PMMA memungkinkan dapat digunakan oleh industri hulu dalam

pengembangan inisiator ATRP. Sebagai produk antara dapat dikembangkan kopolimer cangkok selulose-g-PMMA, latex-g-PMMA dan selulosa-g-latex sebagai agen pengkompatibel antara latex, PMMA dan selulosa. Sedangkan industri hilir, selain starch dapat dimanfaatkan serat alam sebagai penguat biokomposit bermatrik kopolimer tersebut, sehingga memberikan peluang baru bagi industri hilir dalam pengembangan material baru sebagai bahan baku produk.

Selulosa dan latex sebagai rantai Utama menjadi sumber carbon polimer biodegradabel dapat dikopolimerisasi terlebih dahulu dengan MMA menjadi selulosa-g-PMMA dan latex-g-PMMA. selanjutnya diblending dengan latex, PMMA dan filler selulosa. Susunan tersebut akan menjadi kopolimer selulosa-g-latex, produk ini merupakan produk baru yang dapat diaplikasikan menjadi kompatibel agen pada pencampuran latex/selulosa untuk diaplikasikan pada bearing jembatan. Keunggulan produk kopolimer selulosa-g -latex adalah dapat langsung dipakai sebagai additive dalam pencampuran padat-padat dari karet padat dan selulose untuk meningkatkan homogenitas campuran yang mengakibatkan sifat mekanik meningkat dan meredam getaran dan bunyi dari bearing jembatan akibat adanya beban.

Teknologi proses dan produk yang dihasilkan akan menjadi alternatif difersifikasi produk turunan karet alam dan selulose yang bernilai tinggi yang dapat mengatasi masalah strategis nasional yang sebelumnya diperoleh dari impor. Dengan teknologi tepat guna dapat menjadi solusi persediaan bahan additive yang dapat dipenuhi oleh ndustri kecil menengah Indonesia.

## BAB 4. METODE PENELITIAN

Penelitian untuk membuat kopolimer berbasis karet alam, selulose dan PMMA sebagai aditive pada pencampuran antara latex, PMMA dan selulose menggunakan metode ATRP dilakukan melalui beberapa tahapan sintesa yaitu : 1) Sintesa makroinisiator selulose dan makroinisiator latex, 2) kopolimerisasi cangkok selulose-g-PMMA, dan Selulose-g-latex, 3) Blending NR/PMMA/Selulose dengan kompatibel agen kopolimer cangkok selulose-g-NR, dan 4) karakterisasi biodegradabel kopolimer NR/selulose/selulose-g-NR.

Penelitian dirancang menggunakan metode eksperimental *Fractional Faktorial Design*. aktivasi starch tidak divariasikan, karena telah dilakukan optimasi pada penelitian sebelumnya (Mochamad Chalid et al., 2014b). Aktifasi latex dengan alkil bromide dilakukan dengan jumlah variable 4 faktor dan 2 level dengan jumlah percobaan ada 16. Sedangkan Kopolimerisasi cangkok selulose-g-NR, dengan jumlah variable 6 faktor dan 2 level, jumlah blok 1 dengan satu kali replikasi, jumlah fraksi  $\frac{1}{4}$  dan tidak menggunakan titik tengah, maka jumlah percobaan ada 16, selanjutnya uji kinerja kompatibel agen selulose-g-NR dikaji dengan 4 faktor dengan 2 level sehingga jumlah percobaan ada 16 menggunakan full fraksional faktorial design  $2^4$ . Selanjutnya karakterisasi dilakukan untuk mengetahui karakteristik matrik selulose-g-NR/latex/Selulose. Percobaan total dapat dihitung berdasarkan persamaan berikut:

$$N = 2^{k-4} + 2^{k-4} + 2^{k'} + n_0 \quad \dots\dots\dots(4.1)$$

Dimana k dan k' adalah independen variable dan  $n_0$  adalah jumlah titik replikasi (Lee, Chaibakhsh, Rahman, Basri, & Tejo, 2010). Teknik pengumpulan data dihimpun berdasarkan data hasil analisa setiap tahapan dan dibahas berdasarkan pengaruh parameter terhadap proses eksperimental yang dilakukan.

Jenis kegiatan riset meliputi studi literature, sintesa selulose teraktifasi dan latex teraktifasi, kopolimerisasi cangkok selulose teraktifasi dan latex teraktifasi dengan monomer MMA, analisa produk, prototype, uji kinerja produk dalam pencampuran latex, selulose dan PMMA, diseminasi penelitian, pembuatan paper yang akan disubmit dan laporan kemajuan serta laporan akhir hibah PSN.

Adapun rancangan percobaan dibuat sesuai tahapan penelitian sebagai berikut

### 4.1. Sintesa selulose teraktifasi dan latex teraktifasi

Desain eksperimen aktivasi selulose tidak divariasikan, karena telah dilakukan optimasi pada penelitian sebelumnya, sedangkan design eksperimen sintesa latex teraktifasi disajikan pada tabel 3 berikut:

**Tabel 3. Desain Eksperimen Aktivasi Selulose**

Variabel	Satuan	Baseline	Range
A. [katalis]	%(wt/wt.Ap)	0,448	0,01667-0,448
B. [Sellulose]:[Br]	% wt /wt	6	3-9
C. Suhu	°C	70	70
D. Jenis Senyawa Bromida	-	$\alpha$ BiB(1)	A1(1),A2(2)
E. Jenis Katalis	-	NOPMI(1),	NOPMI(1), NODPMI (2),
F. Jenis Solvent	-	DMSO (1)	DMSO

#### 4.2. Kopolimerisasi Cangkok Selulose-g-NR

Tahap kedua dari eksperimen adalah serangkaian penelitian untuk melihat pengaruh kondisi proses pada reaksi kopolimerisasi cangkok selulose-g-NR. Desain eksperimen sintesa kopolimerisasi cangkok makroinisiator selulose dan NR disajikan pada tabel 4.

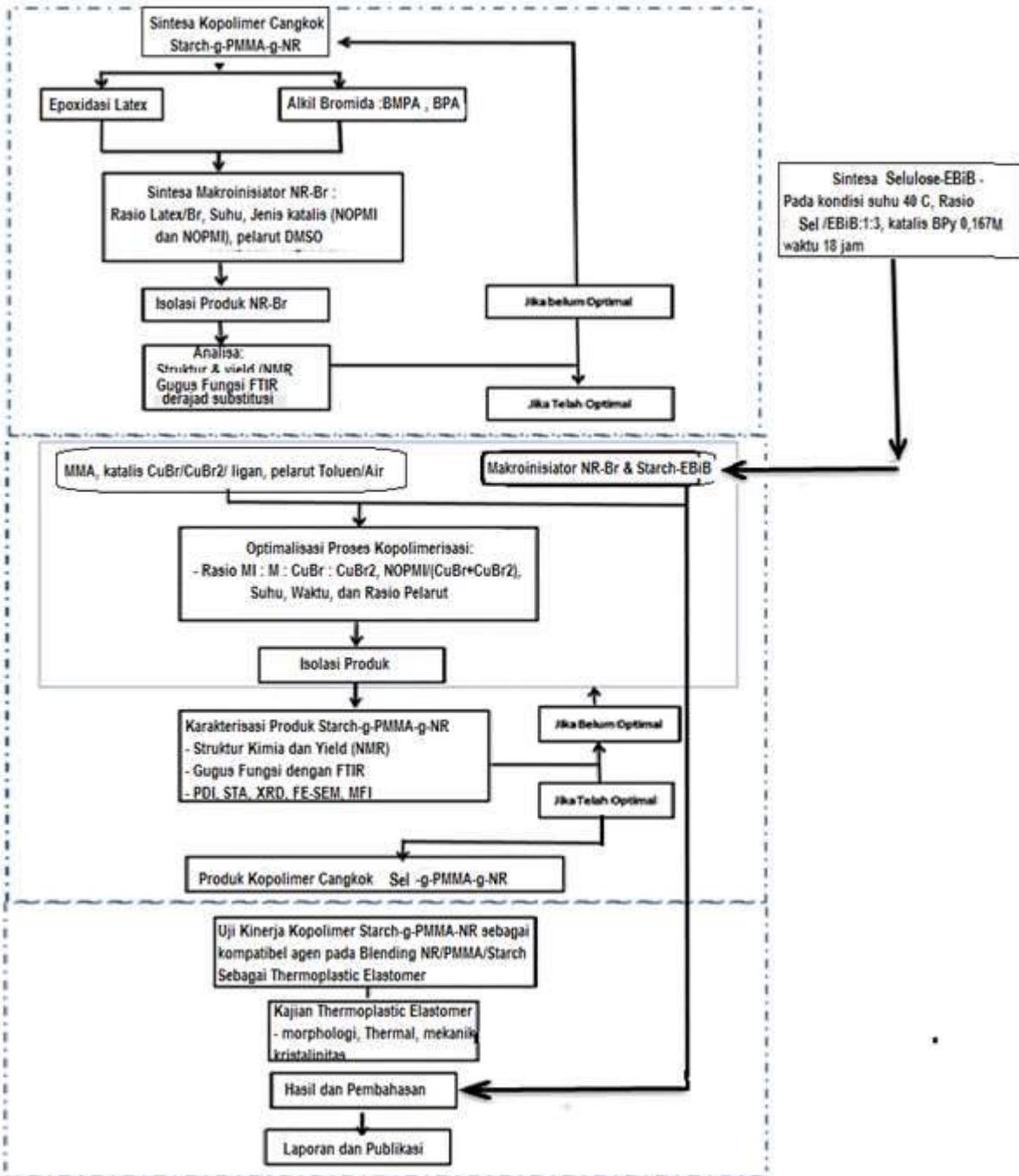
**Tabel 4. Desain Eksperimen Kopolimerisasi Cangkok selulose-g-NR**

Variabel	Satuan	Baseline	Rentang
[Monomer]	mol	1	1-1,5
Jenis Monomer	-	NR	NR
[Monomer]:[MI] <sub>1</sub> : [MI] <sub>2</sub> : [CuCl]: [CuCl <sub>2</sub> ]	% mol/mol	100:1:1:0,8	100:1:1:0,8
[ligan]/([CuCl]+[CuCl <sub>2</sub> ])	mol/mol	2,5	1 – 2,5
Suhu	°C	30	30 – 70
Waktu Reaksi	jam	6	6,9,12,15,18
Rasio Pelarut, Toluene/H <sub>2</sub> O	% v/v	50:50	20:80, 80:20

Dari serangkaian eksperimen diatas pertama kali dilakukan adalah mempelajari pengaruh waktu reaksi terhadap methyl methakrilat yang akan dicangkokkan. Rasio bahan ditetapkan sesuai baseline yaitu rasio [M]<sub>0</sub>: [MI]<sub>0</sub>: [CuBr]: [CuBr<sub>2</sub>] = 100:1:1:0,8, rasio stock solution [ligan]/([CuBr] + [CuBr<sub>2</sub>]) = 2,5, suhu reaksi 30°C dan rasio pelarut DMF/H<sub>2</sub>O 50/50, dengan jumlah eksperimen ada 10. Setelah waktu optimum diperoleh maka eksperimen dilanjutkan dengan mempelajari pengaruh suhu, konsentrasi monomer dan rasio stock solution serta rasio pelarut dengan 3<sup>2</sup> dan 2<sup>3</sup> dan total eksperimen sebanyak 17 eksperimen. Sehingga total eksperimen sebanyak 27 eksperimen.

#### 4.3. Diagram Alir Penelitian

Diagram alir penelitian dibuat untuk diusulkan selama 2 tahun, akan dikerjakan mengikuti alur skema penelitian pada gambar 98 berikut;



Gambar 9. Diagram Alir Penelitian selama 2 tahun

## BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI

### 5.1. Hasil Penelitian

#### 5.1.1. Persiapan Bahan Baku Serat Selulose dan Latex

##### 1. Preparasi Serat Selulose

Bahan baku selulose dibuat dari limbah tandan kosong kelapa sawit dan limbah ongkok atau limbah padat pabrik tapioca. Kedua limbah tersebut diperoleh dari petani dan pabrik tapioca yang berada di Lampung tengah.

Selulose dihasilkan dari preparasi secara fisika dan kimia terhadap tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dan Ongkok. Standar ukuran serat ditetapkan berukuran micro untuk mempermudah proses selanjutnya.

- Preparasi serat mikro fiber selulosa (MFC) dari TKKS

TKKS diambil dari perkebunan rakyat di daerah Ciseeng, dicuci bersih kemudian dicacah dengan crusher 2 kali sampai panjang serat berkisar antara 1-3 cm. TKKS kemudian dihilangkan ligninnya dalam reactor delignifikasi menggunakan larutan NaOH 4% (b/v) selama 3 jam dengan rasio serat/larutan NaOH 1:50 pada suhu 70°C. setelah itu larutan didinginkan dan disaring untuk memperoleh selulosa yang terpisah dari NaOH dan komponen lain pada TKKS. Selanjutnya dilakukan proses bleaching menggunakan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 6% (b/v) dan NaOH 2% (b/v) selama 1,5 jam pada suhu 80°C, setelah selesai dicuci dengan air sampai pH larutan netral dan diperoleh selulose dengan kadar tinggi. Dari ekstraksi ini dapat dihitung yield selulose, potensi selulose dari TKKS yang dapat dimanfaatkan sebagai MFC dapat dihitung sebagai berikut:

Potensi selulosa (ton) = jumlah produksi kelapa sawit (ton) x % TKKS x % selulosa x *yield* selulosa .....(1).

Potensi bioplastik yang dapat dibuat = potensi selulosa (ton) x *yield* selulosa asetat .....(2).

TKKS beratnya mencapai 23% dari berat tandan segar kelapa sawit. Sampai saat ini baru 10% TKKS yang dimanfaatkan. Diantaranya digunakan sebagai bahan bakar ketel uap dan kompos. Sebagian besar TKKS yang belum dimanfaatkan menjadi masalah sampah. Dalam TKKS terdapat beberapa komponen penyusun yang dapat diekstraksi dan dimanfaatkan menjadi produk lain yang lebih berharga. Salah satu komponen TKKS tersebut adalah selulosa. Selulosa merupakan bahan penyusun TKKS dengan persentase paling besar yaitu sekitar 30 - 40%. Selulosa dari TKKS dapat dimurnikan melalui dua tahap proses yaitu delignifikasi yang

dilanjutkan dengan *bleaching*. Delignifikasi merupakan proses yang bertujuan melarutkan lignin, holoselulose dan hemiselulose dari TKKS selain selulosa. Melalui proses delignifikasi diharapkan komponen tersebut dan komponen lain dapat larut dalam NaOH. Lignin larut dalam suasana alkali tetapi selulosa tidak. Konsentrasi NaOH yang digunakan pada proses delignifikasi tidak boleh melebihi 17% karena selulosa akan mengalami perubahan struktur yang sangat berbeda dari aslinya pada konsentrasi NaOH 15 - 20 % [1]. Selanjutnya selulosa yang diperoleh dari proses delignifikasi disaring untuk memisahkan dengan pelarutnya. Selulosa yang didapat masih berwarna coklat gelap karena masih ada pigmen dan sisa lignin yang masih terikat dalam selulosa. Gambar 1 menunjukkan warna TKKS setelah dilakukan proses delignifikasi dengan larutan NaOH 4 % (A), setelah proses bleaching (B), dan produk MFC (C), sedangkan gambar 11. Adalah hasil scale-up produk MFC yang telah dikemas dalam kemasan 1 kg.



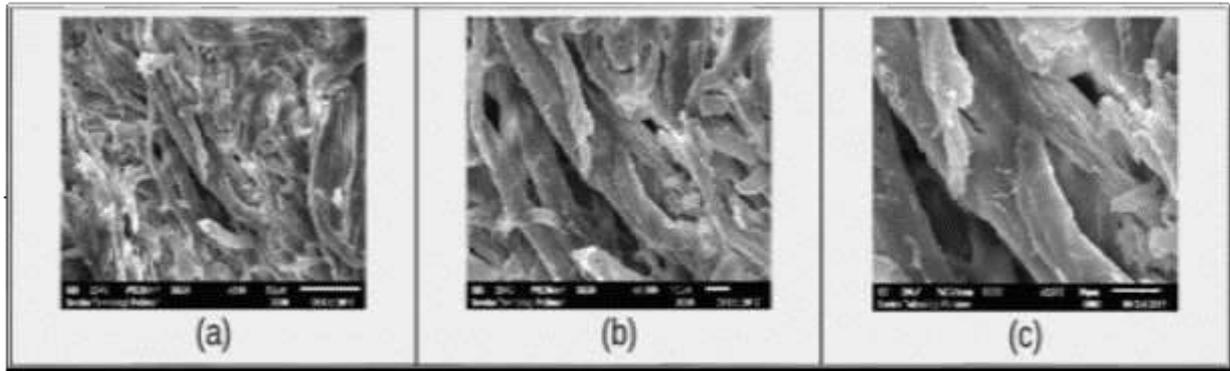
Gambar 10. A. Serat TKKS setelah delignifikasi, B. setelah bleaching dan C. Produk MFC



Gambar 11. Produk MFC Hasil Scale-up

Mikro fiber selulosa (MFC) yang dihasilkan dari proses ini dilakukan uji PSA dan SEM untuk mengetahui ukuran partikelnya. Hasil pengujian Partikel size analyzer (PSA) menggunakan Beckman Coulter-Delsa<sup>TM</sup>Nano C diperoleh polydispersitas partikel 2,174 dengan ukuran partikel  $4623,5 \pm 14.862,9$  nm setara dengan  $4 \pm 14,8 \mu\text{m}$ . Dari hasil ukuran

partikel ini memiliki rentang sangat lebar, oleh karena itu dipastikan ukuran partikel tersebut dengan menggunakan SEM. Hasil pengukuran dengan SEM terlihat pada gambar 12 berikut:



Gambar 12. Hasil SEM MFC pada pembesaran 500X, 1000X, 2000X

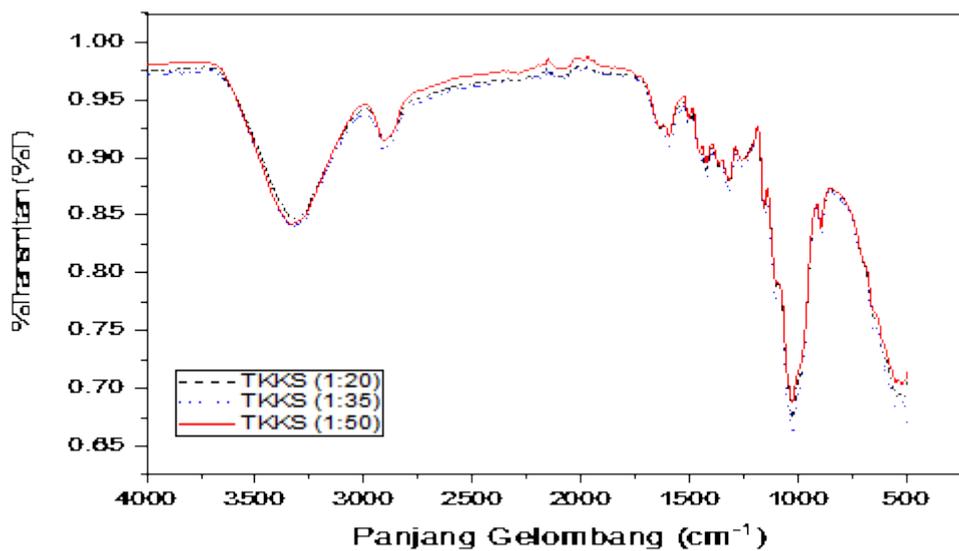
Dari gambar diatas menunjukkan bahwa ukuran partikel dari pembesaran 1000X dan 2000X menunjukkan nilai  $10 \mu m$ . Hal ini menunjukkan bahwa MFC yang dihasilkan memiliki ukuran partikel rata-rata sebesar  $10 \mu m$ .

Hasil ekstraksi selulosa dengan NaOH 4% diperoleh *yield* selulosa sebesar 32%. Selulosa yang diperoleh diekstraksi melalui proses delignifikasi NaOH dan *bleaching*  $H_2O_2$  dengan NaOH 2% mencapai 80% dari total selulosa yang terkandung dalam TKKS.

Pada penelitian sebelumnya dengan NaOH 10% pada suhu  $60^\circ C$  selama 90 menit, didapatkan *yield* sebesar 43,22% [2]. sedangkan penelitian lain melakukan ekstraksi selulosa dengan *deliginifikasi* NaOH 4% wt dan *bleaching* dengan  $H_2O_2$  7,2% wt *yield* selulosa yang didapat sebesar 8,35% [3]. Selulosa yang didapatkan dengan 500 ml larutan NaOH 2% pada suhu  $80^\circ C$  selama 30 menit memiliki kadar kemurnian sebesar 94,26%. Selulosa juga dapat diekstraksi dengan delignifikasi dengan 500 ml NaOH 17,5% pada suhu  $80^\circ C$  selama 30 menit. Factor-faktor yang mempengaruhi hasil ekstraksi selulose dari TKKS diantaranya adalah konsentrasi NaOH, suhu, dan karakteristik dari TKKS. NaOH pada proses delignifikasi berfungsi untuk melarutkan komponen lain selain selulosa yang ada pada TKKS, sehingga diharapkan akan diperoleh selulosa dengan kemurnian yang tinggi. Pada penelitian ini, NaOH sebesar 4% dilanjutkan *bleaching* dengan campuran NaOH dan  $H_2O_2$  menghasilkan *yield* yang cukup tinggi yaitu mencapai 80% dari total selulosa yang terkandung dalam TKKS. Hal ini karena konsentrasi NaOH total 6% telah cukup untuk mengekstraksi selulosa TKKS. Pada konsentrasi yang lebih rendah akan didapatkan *yield* selulosa yang rendah sedangkan pada konsentrasi yang terlalu tinggi akan menyebabkan *yield* selulosa yang didapat menurun [4]. Selain pengaruh konsenrasi NaOH, faktor lain yang mempengaruhi adalah suhu operasi. Pada

penelitian ini suhu dijaga pada 70-80 °C dengan tujuan agar tidak banyak air yang menguap atau hilang selama proses, karena dengan berkurangnya jumlah air dalam larutan akan menyebabkan peningkatan konsentrasi NaOH sehingga akan menurunkan *yield* selulosa yang diharapkan. Selain kedua faktor diatas, karakteristik TKKS yang menjadi bahan baku juga berpengaruh. Karena kandungan selulosa dari tiap TKKS juga berbeda yang dipengaruhi oleh distribusi nutrisinya. Sehingga, hasil selulosa yang didapatkan akan berbeda meskipun sumber TKKS adalah dari pohon kelapa sawit yang sama [3].

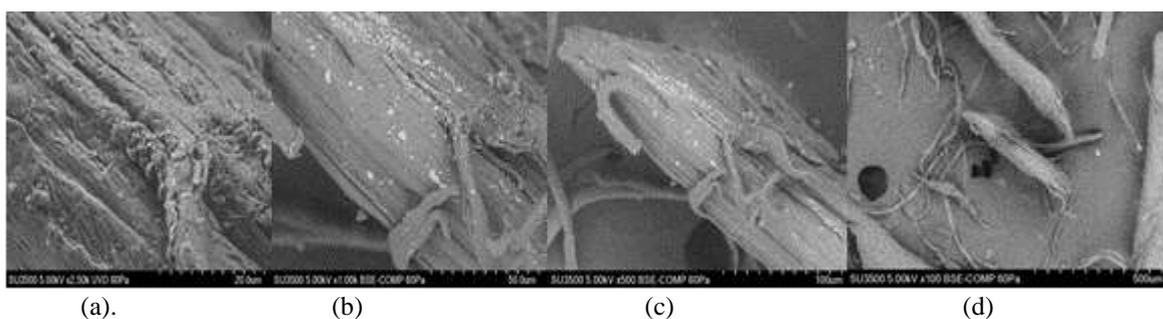
Untuk meyakinkan kemurnian selulose yang dihasilkan dilakukan pengujian gugus fungsi menggunakan FTIR. Hasil mengujian gugus fungsi digambarkan pada gambar 13.



Gambar 13. Hasil FTIR MFC dari TKKS

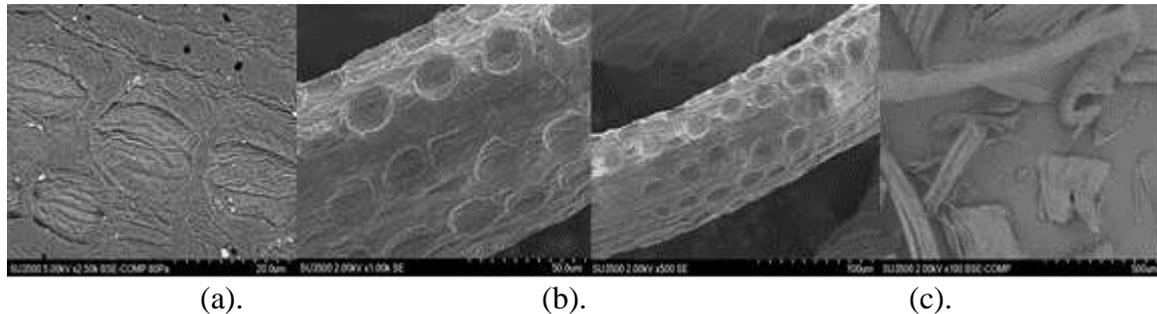
Preparasi serat melalui alkalinasi dengan rasio 1:20 memiliki gugus fungsi hidroksil di bilangan gelombang 3300  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan serapan yang lebih rendah dibandingkan dengan rasio 1:35 dan 1:50.

Hasil pengamatan morfologi serat selulose dari TKKS setelah dilakukan proses bleaching digambarkan pada gambar 14.

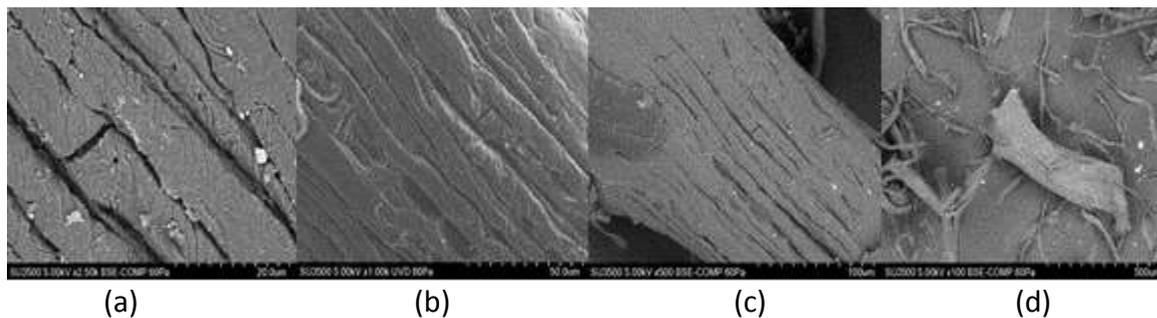


Gambar 14. Serat TKKS hasil ekstraksi dengan NaOH 1:20 pada pembesaran (a).250x, (b). 1000x dan (c). 5000x, (d). 10000x

Dari hasil morfologi pada rasio serat/pelarut 1:20 (gambar 14) terlihat pada pembesaran 250x sampai dengan 10.000x menunjukkan bahwa serat masih menggumpal dan belum terburai, hal ini disebabkan adanya lignin yang belum terlepas dari serat TKKS.



Gambar 15. Serat TKKS hasil ekstraksi NaOH (1:35) dengan pembesaran (a) 250x, (b) 1000 x, (c) 5000 x, (d) 10000x



Gambar 16. Serat TKKS hasil ekstraksi NaOH (1:50) dengan pembesaran (a) 250x (b) 1000x (c) 5000x (d) 10000x

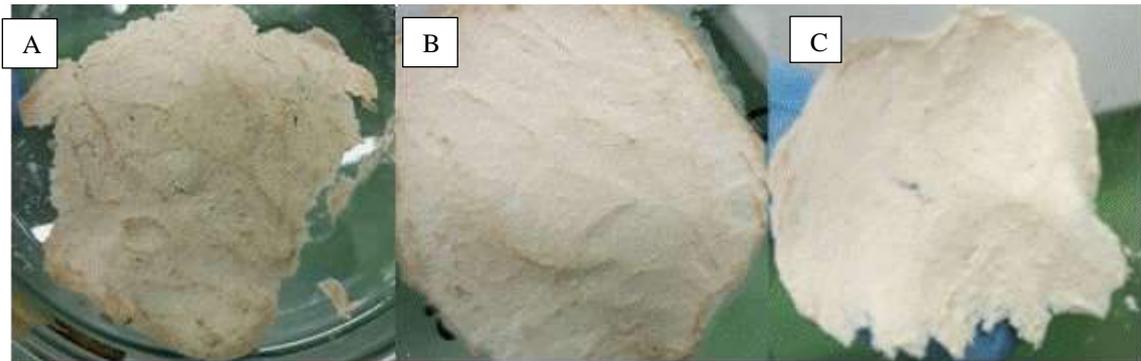
Gambar 15. Hasil ekstraksi selulose dengan NaOH pada rasio 1:35 serat yang diperoleh menunjukkan adanya spot-spot yang beraturan pada serat, sedangkan gambar 16. Terlihat adanya patahan dari serat pada pembesaran 250 x dengan ukuran 20  $\mu\text{m}$ , dan pada ukuran yang lebih besar menunjukkan bahwa lignin masih belum sepenuhnya lepas dari selulose.

- Preparasi Serat Selulose dari Onggok

Onggok diperoleh dari limbah padat industri Tapioka yang berada di Lampung Tengah. Limbah onggok sebelum digunakan dipreparasi terlebih dahulu melalui metode alkalinasi untuk memurnikan kandungan serat pada onggok.

Metode preparasi serat dari onggok dilakukan melalui metode ekstraksi padat cair menggunakan distilasi pelarut air pada suhu 60°C selama 1 jam dengan hot plate stirrer. Rasio onggok terhadap pelarut dipelajari pada rasio (berat/vol): 1:35, 1:50, dan 1:100. Selanjutnya onggok yang terekstraksi di lakukan prewashing dengan larutan NaOH (2% dan 4%) pada suhu 80°C selama 2 jam pada hotplate stirrer. Pencucian dilanjutkan dengan menggunakan buffer asetat (27gr NaAst + 75 ml air distilat dan larutan 1,7% NaOCl<sub>2</sub> dalam air) diulang sampai 3 kali pada suhu 80°C selama 2 jam sambil terus diaduk menggunakan magnetic stirrer. Selulose yang diperoleh dicuci beberapa kali dengan air distilat menghasilkan selulose berwarna putih

seperti pada gambar 14. Dilihat dari derajat keputihannya rasio 1:50 memiliki warna yang lebih putih daripada 1: 20 dan 1: 35



Gambar 17. Selulose dari Onggok Hasil Ekstraksi Onggok/air 1:20 (A), 1:35 (B) dan 1:50 (C)

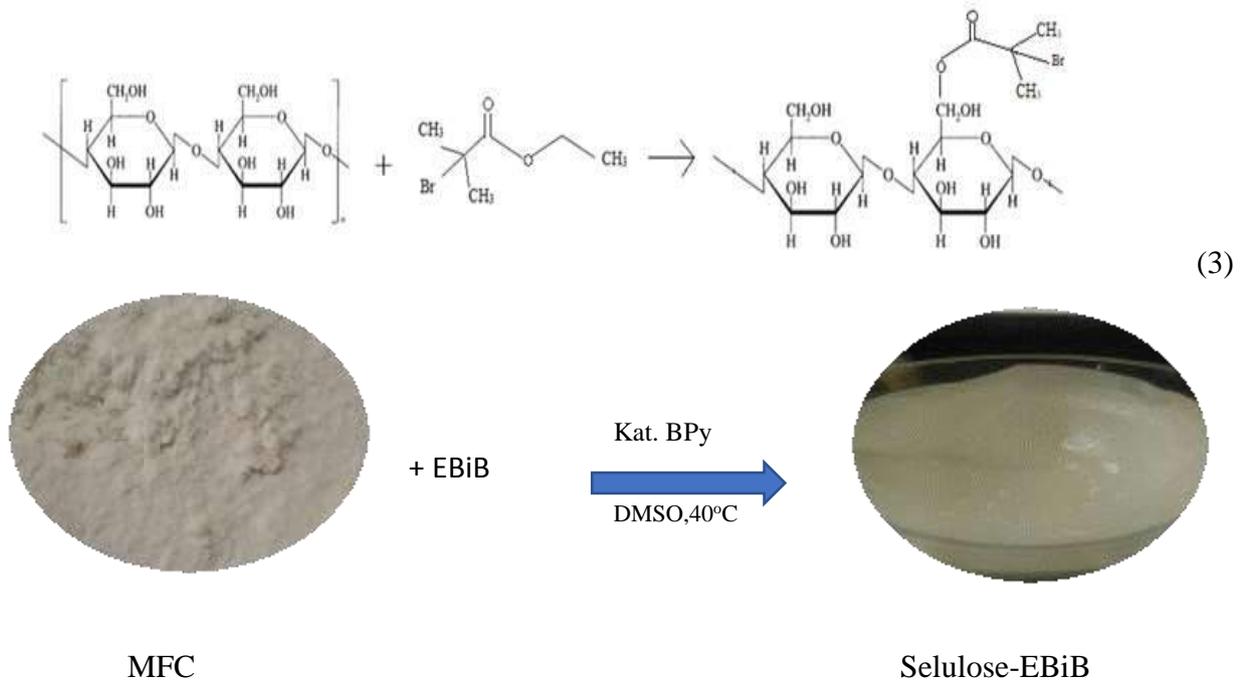
Selulose yang berhasil diekstrak dari onggok dilakukan pengujian perubahan gugus fungsi menggunakan FTIR. Kedua bahan baku selulose dibandingkan dengan CMC yang diperoleh dari Sigma Aldrich, hasil uji digambarkan pada gambar 18. Sedangkan perbandingan gugus fungsi ketiga bahan ditabelkan pada table 5.

#### 5.1.2. Pembuatan Makroinisiator

Selulosa memiliki tiga gugus fungsi hidroksil yang dapat dimodifikasi menjadi berbagai bahan aditif. Modifikasi selulosa dan turunannya telah banyak dipelajari melalui metode pencangkokan (Wang, 2011). Beberapa teknik kopolimerisasi cangkok yang telah dikembangkan dari selulosa sebagai rantai utama dan monomer melalui polimerisasi radikal bebas (Rizzardo, 2000). Kopolimerisasi cangkok melalui metode *grafting to* memerlukan sumber karbon yang telah memiliki gugus fungsi hidroksil, seperti pada selulosa. Sebagai makroinisiator, selulosa harus memiliki reaktifitas yang lebih besar dibandingkan dengan monomer yang akan dicangkokkan. Selulosa memiliki gugus hidroksil yang cenderung moderat reaktifitasnya, maka pada selulosa perlu ditingkatkan reaktifitasnya dengan melakukan substitusi dengan gugus fungsi yang lebih reaktif, seperti alkil bromida.

##### 5.1.2.1. Sintesa Makroinisiator Selulose

Selulose yang digunakan terdiri dari CMC dari Sigma Aldrich, MFC dari limbah TKKS dan Onggok dari limbah Tapioka. Sintesa makroinisiator selulosa terjadi melalui reaksi esterifikasi sebagian dari gugus fungsi hidroksil pada selulosa dengan senyawa alkil bromida yaitu *Ethyl Bromoisobutyrate* (EBiB). Gugus hidroksil Selulosa pada karbon primer disubstitusi oleh senyawa ester, akan menjadi Cell-EBiB. Mekanisme reaksi antara selulosa dengan EBiB diperkirakan mengikuti mekanisme reaksi pada persamaan 3 dan gambar 18. berikut:



**Gambar 18. Skema Reaksi Substitusi Selulose-EBiB**

Reaksi tersebut dilakukan dengan penambahan katalis bipyridine (Bpy) dalam pelarut dimetil sulfoksida (DMSO) pada suhu 40°C, sehingga menghasilkan gugus fungsi karbonil (C=O) yang menghubungkan molekul selulosa dengan senyawa EBiB. Evaluasi keberhasilan sintesa makroinisiator diidentifikasi menggunakan analisa gugus fungsi dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) dan analisa struktur kimia dengan *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). Selulosa sebelum dimodifikasi, setelah diaktifasi, dan setelah di kopolimerisasi dikarakterisasi dengan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Informasi mengenai bilangan gelombang gugus fungsi ditunjukkan pada tabel dibawah ini.

**Tabel 5. Hasil FTIR CMC, MFC,dan Onggok Sebelum Preparasi**

Bilangan Gelombang, cm <sup>-1</sup>			Gugus fungsi
CMC	MFC	Onggok	
3337,75	3336,63	3336,01	O-H
2895,38	2895,41	2920,53	C-H
-	-	-	C=O
1203,24	1593,12	1605,52	Aromatic ring
1161,38	1160,79	1241,17	C-C ; C-O
1109,27	1105,31	1030,32	
1056,87	1030,31	-	
1032,76	1052,70	-	
887,69	896,58	-	

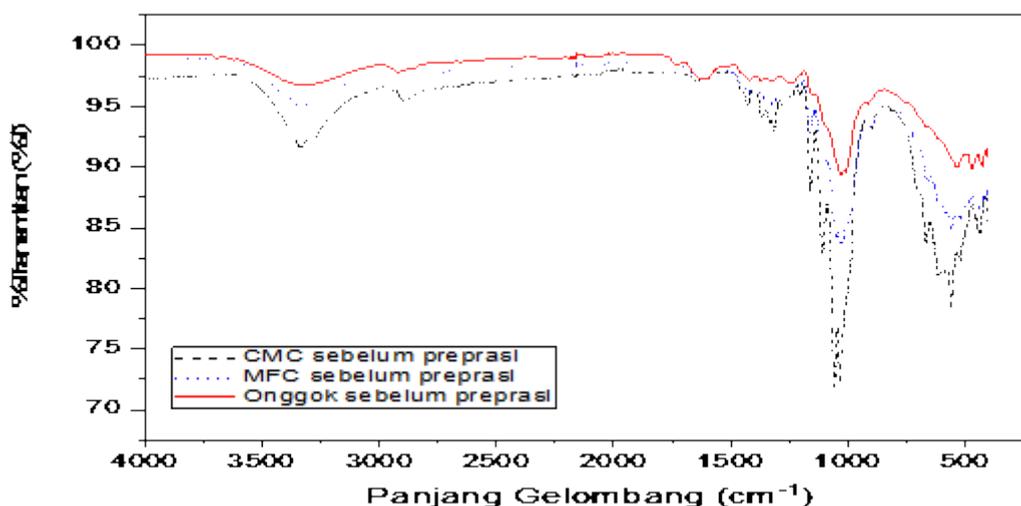
Tabel 5. merupakan hasil pengamatan FTIR pada bilangan gelombang sampel CMC, MFC dan onggok sebelum preparasi. Pada tabel tersebut terlihat beberapa puncak keberadaan

gugus fungsi pada CMC sebelum preparasi. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3337,75  $\text{cm}^{-1}$ .

Pada bilangan gelombang 1161,38  $\text{cm}^{-1}$ ; 1109,27  $\text{cm}^{-1}$ ; 1056,87  $\text{cm}^{-1}$ ; 1032,76  $\text{cm}^{-1}$ ; 887,69  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya regangan ikatan kimia C-O-C dari  $\beta$ - 1,4-glycosidic yang di ketahui sebagai daerah amorf pada selulosa (Ghiska, 2017).

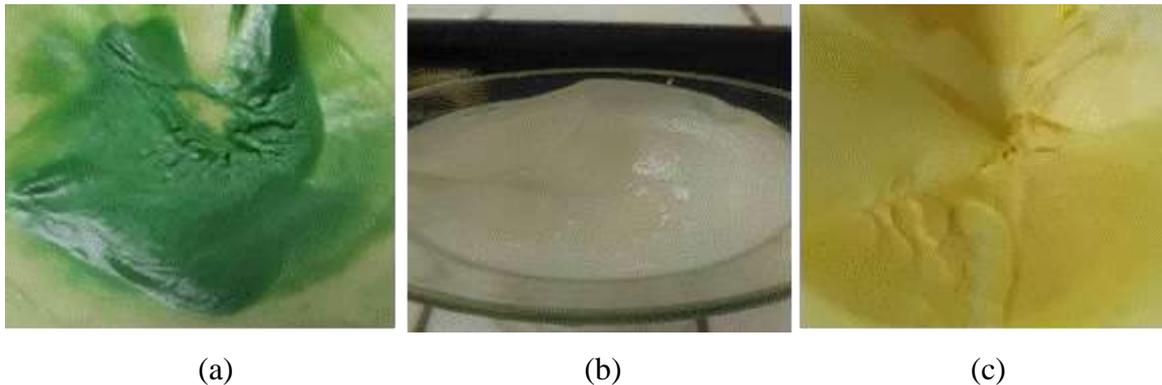
Pada tabel 5. juga terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada MFC sebelum preparasi. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3336,63  $\text{cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat regangan ikatan kimia C-O-C pada panjang gelombang 1160,79  $\text{cm}^{-1}$  ; 1105,31  $\text{cm}^{-1}$  ; 1030,31  $\text{cm}^{-1}$  ; 1052,70  $\text{cm}^{-1}$  ; dan 896,58  $\text{cm}^{-1}$ . Berdasarkan dari tabel tersebut, dapat diketahui bahwa pada sampel CMC sebelum preparasi dan MFC sebelum preparasi memiliki gugus fungsi yang sama

Pada tabel 5. juga menunjukkan beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada Onggok sebelum preparasi. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3336,01  $\text{cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat regangan ikatan kimia C-O-C pada panjang gelombang 1241,17  $\text{cm}^{-1}$  dan 1030,32  $\text{cm}^{-1}$ . Berdasarkan dari tabel tersebut, dapat diketahui bahwa pada sampel CMC, MFC dan Onggok sebelum preparasi memiliki gugus fungsi yang sama. Gambar 19. Adalah hasil FTIR CMC, MFC dan Onggok sebelum preparasi. Terlihat bahwa gugus hidroksil dari CMC menunjukkan serapan paling besar dibandingkan dengan ongkok dan MFC dari TKKS, hal ini juga terlihat di daerah amorf CMC menunjukkan serapan terbesar yang menunjukkan bahwa daerah amorf yang ditunjukkan oleh CMC lebih besar. Secara umum sampel CMC, MFC dan Onggok sebelum preparasi memiliki gugus fungsi yang sama, sehingga dapat digunakan sebagai kerangka monomer pada makroinisiator selulose.



**Gambar 19. Hasil FTIR CMC, MFC, dan Onggok sebelum preparasi**

Makroinisiator selulose dari sumber karbon MFC, CMC dan Onggok terlihat pada gambar 20 berikut:



**Gambar 20. Produk Makroinisiator (a). CMC-EBiB, (b). MFC-EBiB, (c). Onggok-EBiB**

Perubahan gugus fungsi sebelum dan setelah aktivasi pada CMC ditunjukkan oleh perubahan hasil Reaksi substitusi yang terjadi antara gugus hidroksil pada selulosa dengan senyawa bromida yang dibuktikan melalui uji FTIR. Tabel 6. Merupakan hasil pengujian FTIR CMC sebelum aktivasi dan setelah aktivasi pada rasio CMC-Bromida 1:3 dan 1:6.

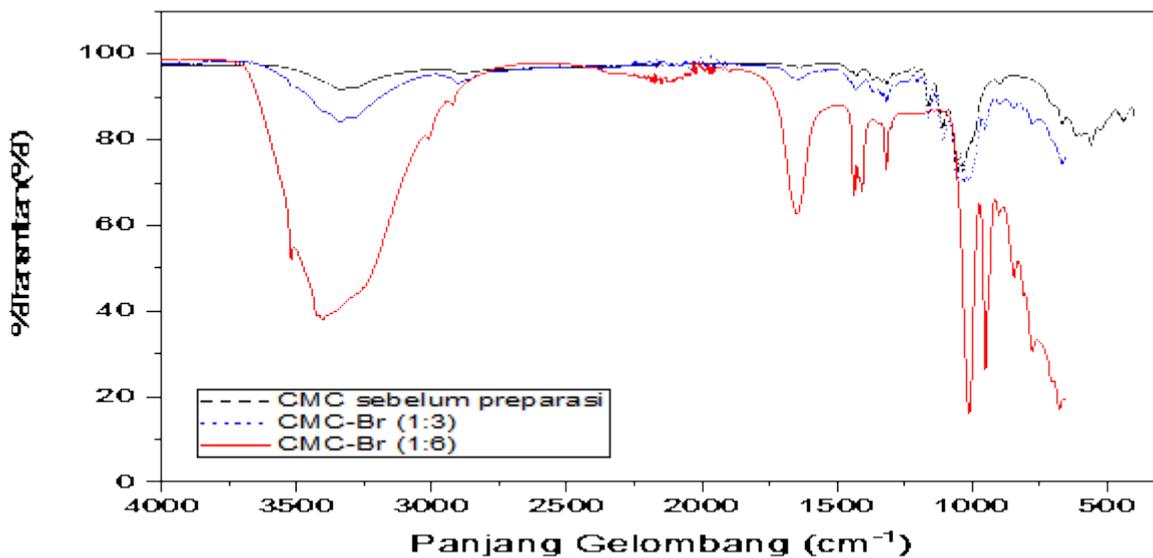
**Tabel 6. Hasil Analisa FTIR CMC sebelum aktivasi dan dan setelah aktivasi**

CMC sebelum preparasi	Panjang Gelombang		Gugus fungsi
	CMC-Bromida		
	1:3	1:6	
3337,75	3336,74	3521,42	O-H
2895,38	2898,24	-	C-H
-	1645,49	1646,25	C=O
1203,24	-	-	Aromatic ring
1161,38	1160,86	1318,01	C-C ; C-O
1109,27	1108,63	1011,31	
1056,87	1055,82	950,82	
1032,76	1031,41	901,34	
887,69	951,56	844,14	

Dari tabel 6 terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada CMC sebelum aktivasi. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang  $3337,75 \text{ cm}^{-1}$ . Pada panjang gelombang  $1161,38 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1109,27 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1056,87 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1032,76 \text{ cm}^{-1}$ ;  $887,69 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan regangan ikatan kimia C-O-C dari  $\beta$ - 1,4-glycosidic yang mana kita ketahui sebagai daerah amorf pada selulosa (Ghiska, 2017).

Beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada CMC-Bromida teridentifikasi adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang  $3336,74 \text{ cm}^{-1}$  pada CMC-Br 1:3 ; dan gugus hidroksil pada panjang gelombang  $3521,42 \text{ cm}^{-1}$  pada CMC-Br 1:6. Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang  $1645,49 \text{ cm}^{-1}$  pada CMC-Br 1:3 dan gugus karbonil pada panjang gelombang  $1646,25 \text{ cm}^{-1}$  pada CMC-Br 1:6. Adanya gugus hidroksil (OH) dan karbonil (C=O)

menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan struktur antara selulosa sebelum aktivasi dan selulosa-bromida. Hasil analisa FTIR pada CMC sebelum aktivasi dan CMC-Bromida pada rasio 1:3 dan 1:6 digambarkan pada gambar 20. Dari puncak serapan yang dihasilkan terlihat adanya perubahan hasil gugus fungsi O-H yang di dapatkan pada CMC sebelum aktivasi dan CMC-Bromida antara rasio 1:3 dan 1:6. CMC sebelum aktivasi memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0109; pada CMC-Br 1:3 dengan absorbansi sebesar 0,0119 ; dan pada CMC-Br 1:6 memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0264. Dari puncak serapan tersebut terdapat perubahan pada gugus karbonil (C=O) dimana pada CMC-Br 1:3 dengan absorbansi sebesar 0,0106 sedangkan pada CMC-Br 1:6 memiliki gugus karbonil (C=O) dengan absorbansi sebesar 0,0159. Seiring dengan meningkatnya rasio maka telah terjadinya peningkatan gugus hidroksil (OH) dan karbonil (C=O). Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan struktur antara selulosa sebelum aktivasi dan telah terjadi reaksi antara selulosa dengan senyawa bromida. Berdasarkan dari hasil uji FTIR, sintesa makroinisiator CMC-Bromida berhasil karena munculnya gugus fungsi karbonil (C=O) dan rasio Selulosa/Bromida yang terbaik adalah 1:6 dengan nilai absorbansi gugus karbonil tertinggi yaitu 0,0159.



Gambar 21. Hasil FTIR CMC sebelum preparasi, CMC-Br 1:3, dan CMC-Br 1:6

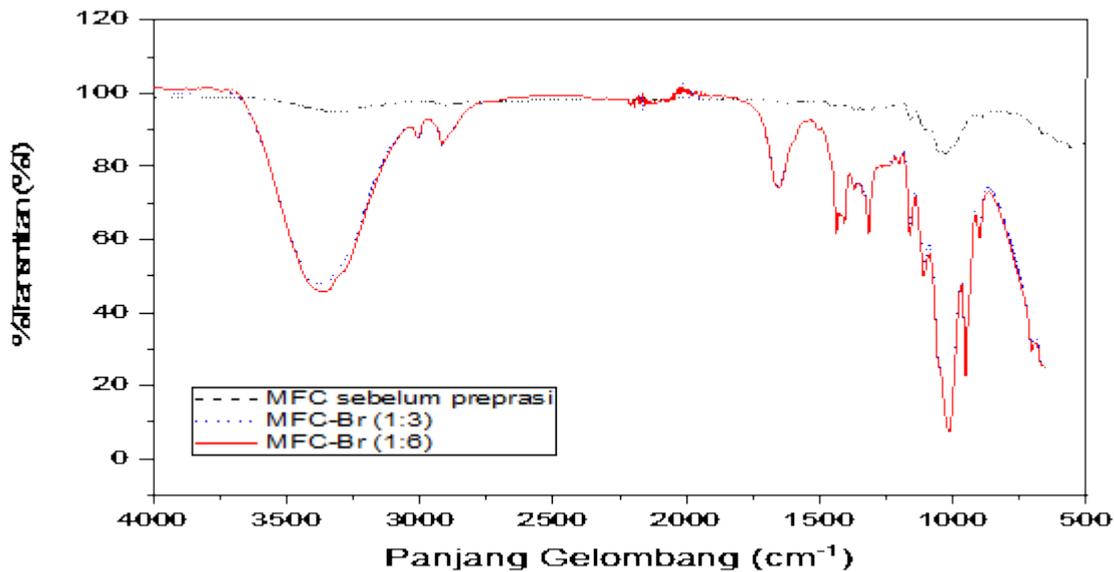
Perubahan Gugus Fungsi Pada *Micro Fiber Cellulose* (MFC) dihasilkan dari reaksi substitusi yang terjadi antara gugus hidroksil pada selulosa dengan senyawa bromida dapat dibuktikan melalui uji FTIR. Berikut adalah tabel hasil pengujian FTIR MFC sebelum aktivasi dan setelah aktivasi menjadi MFC-Bromida.

Tabel 7. Hasil FTIR MFC Sebelum Preparasi, MFC-Br 1:3, dan MFC-Br 1:6

Panjang Gelombang	Gugus fungsi
MFC-Bromida	

MFC sebelum preparasi	1:3	1:6	
3336,63	3383,88	3367,09	O-H
	3006,18	3007,05	
2895,41	2917,26	2916,86	C-H
-	1652,69	1652,75	C=O
1593,12	-	-	Aromatic ring
1160,79	1202,32	1202,30	C-C ; C-O
1105,31	1160,60	1160,51	
1030,31	1108,18	1108,54	
1052,70	1014,50	1014,13	
896,58	951,85	951,77	
-	899,50	899,53	

Tabel 7. merupakan pengamatan FTIR pada sampel MFC sebelum aktivasi dan setelah aktivasi menjadi MFC-Bromida. Pada tabel 7. terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada MFC sebelum aktivasi. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada bilangan gelombang 3336,63  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan pada bilangan gelombang 1160,79  $\text{cm}^{-1}$ ; 1105,31  $\text{cm}^{-1}$ ; 1030,31  $\text{cm}^{-1}$ ; 1052,70  $\text{cm}^{-1}$ ; 896,58  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan regangan ikatan kimia C-O-C dari  $\beta$ - 1,4-glycosidic yang mana kita ketahui sebagai daerah amorf pada selulosa (Ghiska, 2017). Table 7. juga memperlihatkan beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada MFC-Bromida. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3383,88  $\text{cm}^{-1}$  dan 3006,18  $\text{cm}^{-1}$  pada MFC-Br 1:3 ; dan gugus hidroksil pada panjang gelombang 3367,09  $\text{cm}^{-1}$  dan 3007,05  $\text{cm}^{-1}$  pada MFC-Br 1:6. Selain itu ditemui juga gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1652,69  $\text{cm}^{-1}$  pada MFC-Br 1:3 dan gugus karbonil pada panjang gelombang 1652,75  $\text{cm}^{-1}$  pada MFC-Br 1:6. Adanya gugus hidroksil (OH) dan karbonil (C=O) menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan gugus fungsi antara selulosa sebelum aktivasi dan selulosa setelah aktivasi dengan bromida. Dibawah ini terdapat grafik hasil FTIR pada MFC sebelum preparasi dan MFC-Bromida dengan rasio 1:3 dan 1:6.



Gambar 22. Hasil FTIR MFC sebelum preparasi, MFC-Br 1:3, dan MFC-Br 1:6

Gambar 21. Menunjukkan puncak serapan terlihat adanya perubahan gugus fungsi O-H pada MFC sebelum aktivasi dan setelah aktivasi (MFC-Bromida) pada variasi rasio antara 1:3 dan 1:6. MFC sebelum aktivasi memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0104; sedangkan MFC-Br 1:3 dengan absorbansi sebesar 0,0210; dan pada MFC-Br 1:6 memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0218. Dari gambar 21. ditemukan puncak serapan baru gugus karbonil (C=O) dimana pada MFC-Br 1:3 memiliki absorbansi sebesar 0,0134 sedangkan pada MFC-Br 1:6 memiliki gugus karbonil (C=O) dengan absorbansi sebesar 0,0135. Seiring dengan meningkatnya rasio MFC/Br maka telah terjadinya peningkatan gugus hidroksil (OH) dan karbonil (C=O). Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan gugus fungsi antara selulosa sebelum aktivasi dan telah terjadi reaksi antara selulosa dengan senyawa bromida. Berdasarkan dari hasil uji FTIR, dapat menunjukkan bahwa sintesa makroinisiator MFC-Bromida berhasil, karena munculnya gugus fungsi karbonil (C=O). Dari rasio Selulosa/Bromida 1:6 memiliki nilai absorbansi gugus karbonil tertinggi yaitu 0,0135.

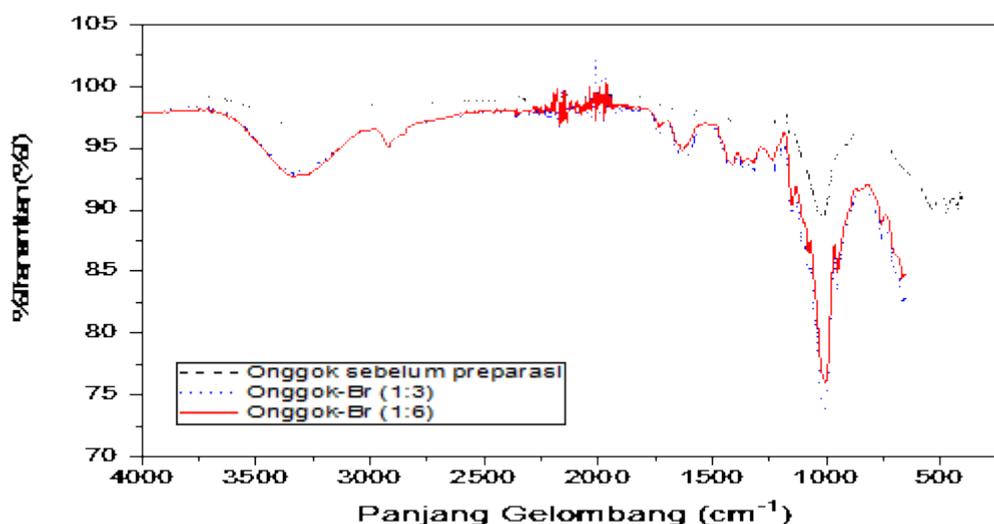
Perubahan Gugus Fungsi Pada Onggok dihasilkan dari reaksi substitusi yang terjadi antara gugus hidroksil pada selulosa dengan senyawa bromida dapat dibuktikan melalui uji FTIR. Tabel 8. merupakan hasil pengujian FTIR Onggok sebelum aktivasi dan setelah aktivasi menjadi Onggok-Bromida.

Tabel 8. Hasil FTIR Onggok Sebelum Preparasi, Onggok-Br 1:3, dan Onggok-Br 1:6

Panjang Gelombang			Gugus fungsi
Onggok sebelum preparasi	Onggok-Bromida		
	1:3	1:6	
3336,63	3336,17	3336,99	O-H

Panjang Gelombang			Gugus fungsi
Onggok sebelum preparasi	Onggok-Bromida		
	1:3	1:6	
2895,41	-	-	C-H
-	1633,61	1634,33	C=O
-	-	-	Aromatic ring
1160,79	1235,52	1003,89	C-C ; C-O
1105,31	1006,48	950,48	
1052,70	951,05	-	
1030,31	-	-	
896,58	-	-	

Pada tabel 8. merupakan pengamatan pada *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) Onggok sebelum aktivasi dan Onggok-Bromida. Beberapa puncak keberadaan gugus fungsi Onggok sebelum aktivasi terlihat adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang  $3336,63 \text{ cm}^{-1}$ . Pada bilangan gelombang  $1160,79 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1105,31 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1052,70 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1030,31 \text{ cm}^{-1}$ ;  $896,58 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan regangan ikatan kimia C-O-C dari  $\beta$ -1,4-glycosidic yang mana kita ketahui sebagai daerah amorf pada selulosa (Ghiska, 2017). Terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada Onggok-Bromida dengan adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang  $3336,17 \text{ cm}^{-1}$  untuk Onggok-Br 1:3 dan bilangan gelombang  $3336,99 \text{ cm}^{-1}$  untuk Onggok-Br 1:6. Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang  $1633,61 \text{ cm}^{-1}$  untuk MFC-Br 1:3 dan gugus karbonil pada bilangan gelombang  $1634,33 \text{ cm}^{-1}$  untuk MFC-Br 1:6. Keberadaan gugus hidroksil (OH) dan karbonil (C=O) menunjukkan telah terjadi perubahan gugus fungsi antara selulosa sebelum aktivasi dan selulosa setelah aktivasi dengan bromida. Gambar 22. hasil FTIR pada MFC sebelum aktivasi dan makroinisiator MFC-Bromida pada rasio 1:3 dan 1:6.



Gambar 23. Hasil FTIR Onggok sebelum preparasi, Onggok-Br 1:3, dan Onggok-Br 1:6

Dari puncak serapan yang dihasilkan terlihat bahwa terdapat perbedaan dari hasil gugus fungsi O-H yang di dapatkan pada Onggok sebelum preparasi dan Onggok-Bromida dengan perbandingan rasio antara 1:3 dan 1:6. Onggok sebelum aktivasi memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0102; pada Onggok-Br 1:3 dengan absorbansi sebesar 0,0107; dan pada MFC-Br 1:6 memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0108. Dari hasil puncak serapan gugus karbonil (C=O) pada MFC-Br 1:3 dengan absorbansi sebesar 0,0106 sedangkan pada MFC-Br 1:6 memiliki gugus karbonil (C=O) dengan absorbansi sebesar 0,0105. Seiring dengan meningkatnya rasio MFC/Br, maka telah terjadinya peningkatan serapan gugus hidroksil (OH) dan karbonil (C=O). Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan gugus fungsi antara selulosa sebelum aktivasi dan telah terjadi reaksi antara selulosa dengan senyawa bromida. Berdasarkan dari hasil uji FTIR, sintesa makroinisiator MFC-Bromida berhasil karena terdapatnya gugus fungsi karbonil (C=O) dan rasio Selulosa/Bromida yang terbaik adalah 1:3 dengan nilai absorbansi gugus karbonil tertinggi yaitu 0,0106

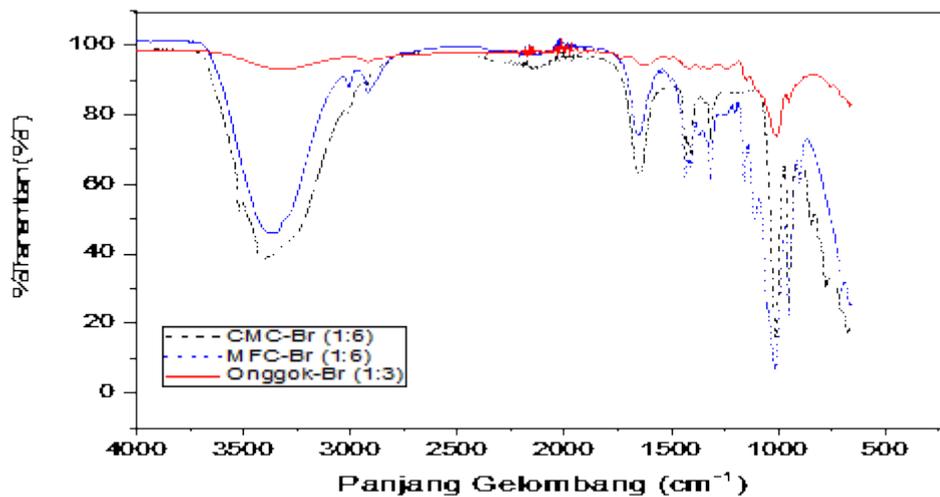
Perubahan Gugus Fungsi Pada CMC-Bromida, MFC-Bromida, dan Onggok-Bromida dari hasil pengujian FTIR CMC, MFC dan Onggok setelah aktivasi dirangkum dalam table 9.

**Tabel 9. Hasil FTIR CMC-Br 1:6, MFC-Br 1:6, dan Onggok-Br 1:3**

Panjang Gelombang			Gugus fungsi
CMC-Br (1:6)	MFC-Br (1:6)	Onggok-Br (1:3)	
3521,42	3367,09	3336,17	O-H
-	2916,86	-	C-H
1646,25	1652,75	1633,61	C=O
-	-	-	Aromatic ring
1318,01	1160,51	1235,52	C-C ; C-O
1011,31	1108,54	1006,48	
950,82	1014,13	951,05	
901,34	951,77	-	
844,14	899,53	-	

Tabel 9. merupakan pengamatan hasil *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) pada sampel CMC-Bromida, MFC-Bromida dengan rasio 1:6 dan Onggok-Bromida dengan rasio 1:3. Pada tabel tersebut terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi produk CMC-Bromida, dengan adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3521,42  $\text{cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1646,25  $\text{cm}^{-1}$ . Dari tabel 9. juga terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada MFC-Bromida, dengan gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3367,09  $\text{cm}^{-1}$  dan 3007,05  $\text{cm}^{-1}$ . serta keberadaan gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang

1652,75  $\text{cm}^{-1}$ . Gambar 23. hasil FTIR pada CMC-Bromida dan MFC-Bromida pada rasio sebesar 1:6. Pada tabel 9. juga terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada Onggok-Bromida dengan adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3336,17  $\text{cm}^{-1}$  dan gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1633,61  $\text{cm}^{-1}$ . Gambar 23. memperlihatkan hasil FTIR pada CMC-Bromida, MFC-Bromida dengan rasio 1:6 dan Onggok-Bromida dengan rasio sebesar 1:3.



Gambar 24. Hasil FTIR CMC-Br 1:6, MFC-Br 1:6, dan Onggok-Br 1:3

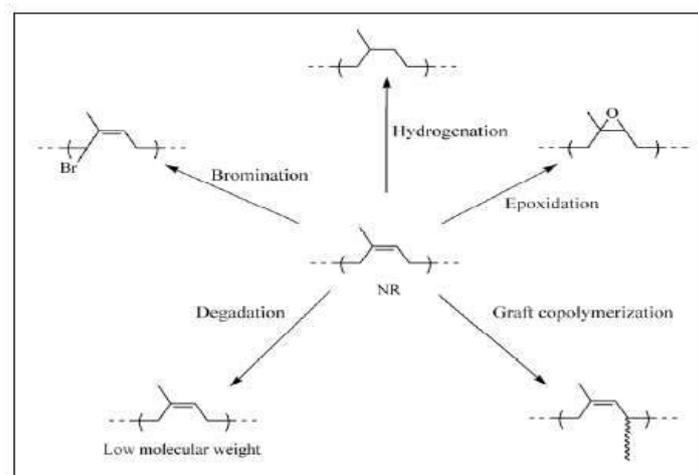
Puncak serapan yang dihasilkan terlihat bahwa terdapat perbedaan gugus fungsi O-H yang di dapatkan pada CMC-Bromida, MFC-Bromida dengan perbandingan rasio sebesar 1:6 dan Onggok-Bromida dengan rasio perbandingan 1:3. Pada CMC-Br 1:6 memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0264 pada MFC-Br 1:6 memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0218 sedangkan pada Onggok-Br 1:3 memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0107. Dari puncak serapan tersebut terdapat perbedaan serapan gugus karbonil (C=O) dimana pada CMC-Br 1:6 memiliki absorbansi sebesar 0,0159, pada MFC-Br 1:6 memiliki gugus karbonil (C=O) dengan absorbansi sebesar 0,0135 Sedangkan pada Onggok-Br 1:3 memiliki gugus karbonil (C=O) dengan absorbansi sebesar 0,0106. Berdasarkan dari hasil uji FTIR, diketahui bahwa sintesa makroinisiator yang terbaik adalah CMC-Bromida karena nilai absorbansi gugus karbonil tertinggi yaitu 0,0159.

Penetapan identifikasi keberhasilan sintesa makroinisiator juga akan diuji menggunakan C-NMR dan H-NMR untuk memastikan telah terjadi perubahan struktur kimia. Uji NMR sedang dalam penyelesaian yang membutuhkan waktu lebih lama karena Alat yang ada di Indonesia rata-rata kesulitan dalam memperoleh pelarut standarnya. Direncanakan akan selesai bulan Oktober

#### 5.1.2.2. Sintesa Makroinisiator Latex

Teknologi modifikasi struktur molekul *Natural Rubber* secara kimia maupun fisika telah lama dikembangkan oleh para ilmuwan dan ahli teknologi polimer. Modifikasi struktur secara fisika dapat dilakukan dengan cara interaksi molekul secara fisika *Natural Rubber* dengan Sintesis Rubber, sedangkan modifikasi secara kimia pada *Natural Rubber* dilakukan dengan mereaksikan bahan kimia tertentu sehingga dapat merubah struktur molekul *Natural Rubber*, seperti epoksidasi, hidrogenasi, degradasi kimia, klorinasi, pencangkokan (*grafting*), dan siklisasi *Natural Rubber*. (Vayachuta, 2011).

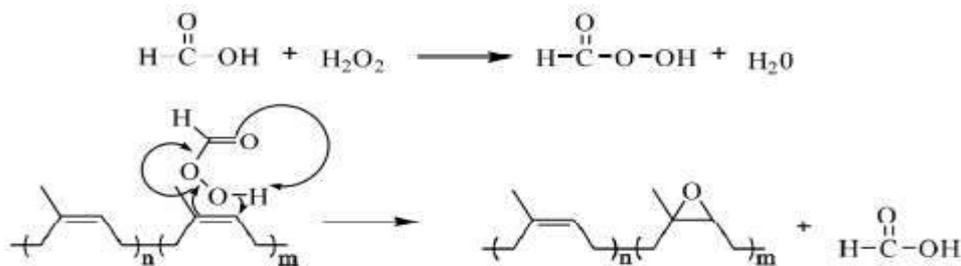
Berbagai reaksi kimia telah digunakan untuk memodifikasi struktur kimia *Natural Rubber* dengan tujuan tidak hanya mengatasi kekurangan – kekurangan pada sifatnya seperti ketahanan panas, oksidasi, dan abrasi yang rendah, tetapi juga untuk mengubahnya menjadi *Natural Rubber* dengan nilai tambah tinggi seperti elastomer berbasis termoplastik elastomer. Reaksi kimia pada *Natural Rubber* sebenarnya dapat terjadi pada C = C dan pada posisi allylic. Reaksi kimia yang dipilih tergantung pada sifat akhir yang dibutuhkan. Sebagai contoh, hidrogenasi dilakukan untuk mengurangi jumlah ketidakjenuhan pada struktur molekul *Natural Rubber*, sehingga meningkatkan ketahanan termalnya. Penyambungan plastik pada *Natural Rubber* melalui kopolimerisasi graft, memberikan sifat-sifat yang menggabungkan antara kemampuan plastis dan elastisitas karet yang dikenal sebagai elastomer termoplastik. (Vayachuta, 2009).



**Gambar 25. Berbagai macam modifikasi kimia dari *Natural Rubber***

Epoksidasi *Natural Rubber* (ENR) adalah reaksi yang cukup terkenal. Ini adalah metode yang efektif untuk meningkatkan ketahanan terhadap minyak dan impermeabilitas gas pada *Natural Rubber*. Untuk sudut pandang ekonomis, epoksidasi *Natural Rubber* dilakukan pada fase lateks melalui peracid situ yang dibuat dari asam format (FA) dan hidrogen peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Reaksi Epoksidasi *Natural Rubber* menggunakan asam performat yang dihasilkan dari hidrogen peroksida dan asam format secara insitu lebih mudah untuk digunakan, karena reaksi

epoksidasi dengan asam performat tidak memerlukan asam sulfat sebagai katalis (Handayani, 2011). Mekanisme epoksidasi dari peracid yang dihasilkan dari FA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ditunjukkan pada gambar 2.3. Struktur kimia Natural Rubber parsial epoksiat (ENR) dicirikan oleh <sup>1</sup>H NMR dan hasilnya dapat digunakan untuk menentukan tingkat epoksidasi dengan menggunakan area integrasi dari sinyal proton yang bersebelahan dengan C=C dan proton yang bersebelahan dengan cincin oxirane sebagaimana yang dilaporkan dalam karya sebelumnya.(Vayachuta, 2009).



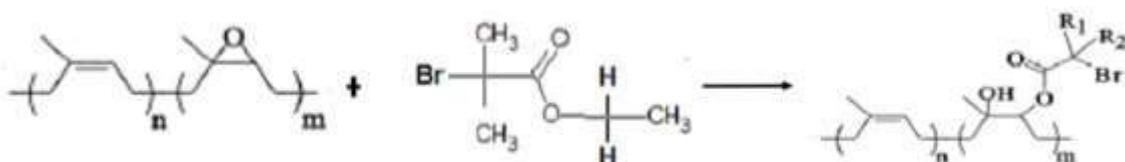
Gambar 26. Mekanisme Eksposidasi Natural Rubber

Persamaan untuk menghitung persen Natural Rubber terepoksidasi menurut Phynocheep dan Boonjairak (2006) adalah sebagai berikut :

$$\%E = \frac{A_{2.70}}{A_{2.70} + A_{5.15} + A_{0.84}/3} \dots\dots\dots (4)$$

Dimana :  $A_{2.70}$  = Luas integrasi pada daerah pergeseran kimia 2.70 ppm,  $A_{5.15}$  = Luas integrasi pada daerah pergeseran kimia 5.15 ppm dan  $A_{0.84}$  = Luas integrasi pada daerah pergeseran kimia 0.84 ppm.

Natural Rubber yang telah dimodifikasi menjadi Epoksidasi Natural Rubber menggunakan asam performat yang dihasilkan dari hidrogen peroksida dan asam format secara insitu disintesis dengan atom bromin (Br). Reaksi Brominasi adalah salah satu teknik yang memperkenalkan atom halogen atom bromin (Br) - ke dalam struktur kimia material (Vayachuta 2009).



Gambar 27. Mekanisme sintesa makroinisiator

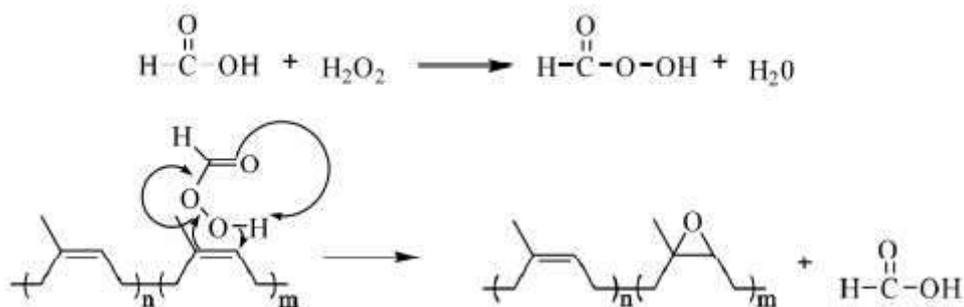
Persamaan untuk menghitung persen NR-EBiB menurut Vayachuta (2009) adalah sebagai berikut.

$$\%NR - EBiB = \frac{A_{4.40}}{A_{4.40} + A_{4.05} + A_{2.72}} \times \%E \dots\dots\dots(5)$$

Dimana :  $A_{4.40}$  = Luas integrasi pada daerah pergeseran kimia 4.40 ppm,  $A_{4.05}$  = Luas integrasi pada daerah pergeseran kimia 4.05 ppm dan  $A_{2.72}$  = Luas integrasi pada daerah pergeseran kimia 2.72 ppm.

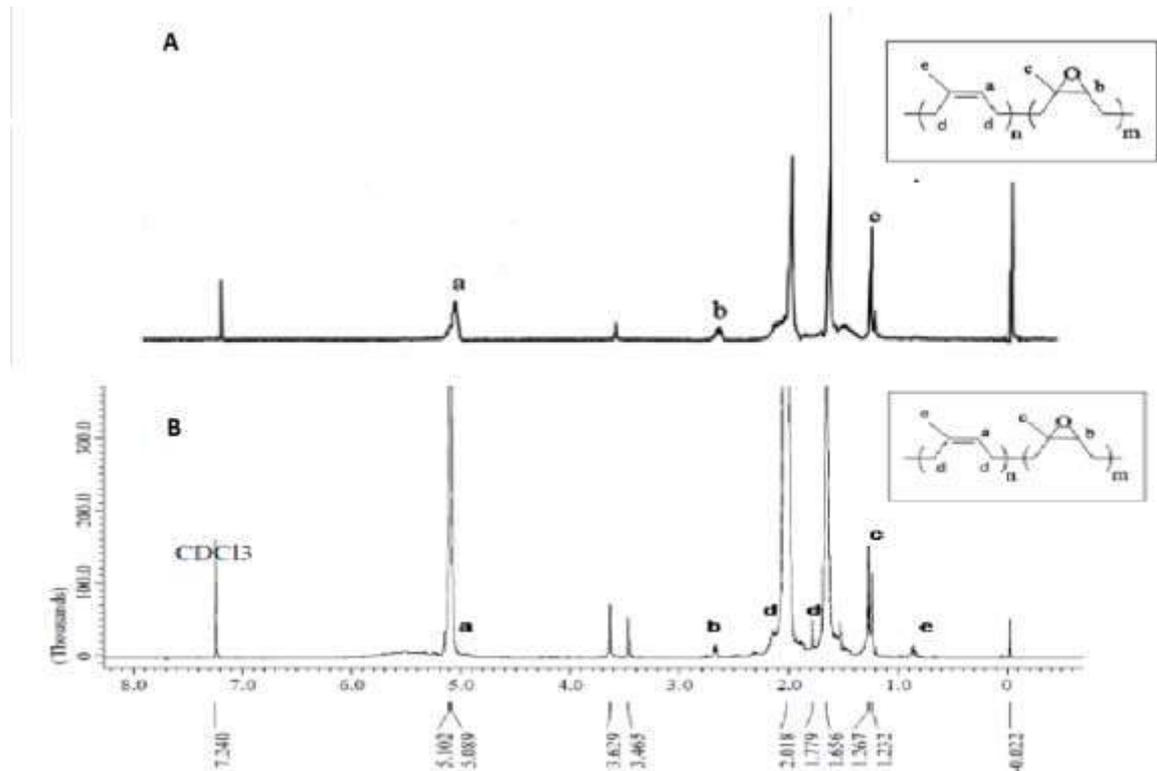
1. Eksposidasi Natural Rubber (ENR)

*Natural Rubber* telah diubah menjadi Eksposidasi *Natural Rubber* dengan menggunakan air , *Poly(ethylene oxide fatty alcohol) hexadecylether (Teric)*, asam format (FA) dan hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) yang ditambahkan kedalam lateks pada suhu pemanasan  $50^\circ C$  selama 36 jam. Pemanasan sistem pada temperatur sebesar  $50^\circ C$  dapat menyebabkan senyawa hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) mengalami dekomposisi menjadi sumber radikal bebas yaitu radikal hidroksi (OH). Molekul radikal bebas akan menyerang ikatan rangkap C=C pada molekul NR dan selanjutnya melalui proses oksidasi ( $O_2$ ) terjadi pemutusan rantai molekul NR. Reaksi Epoksidasi *Natural Rubber* menggunakan asam performat yang dihasilkan dari hidrogen peroksida dan asam format secara insitu lebih mudah untuk digunakan, karena reaksi epoksidasi dengan asam performat tidak memerlukan asam sulfat sebagai katalis (Handayani, 2011). Mekanisme reaksi yang terjadi pada proses ENR ditunjukkan pada Gambar 27:



Gambar 28. Mekanisme Eksposidasi Natural Rubber

Keberhasilan reaksi epoksidasi diamati dengan melalui analisa NMR. Hasil NMR dapat menentukan jumlah proton atau karbon spesifik yang terdapat pada ENR. NMR merupakan salah satu metode analisis yang digunakan untuk menentukan struktur kimia dari komponen alami dan sintetis yang baru dan kemurnian dari komponen. Hasil spektrofotometri  $^1H$  NMR dari ENR ditunjukkan pada gambar 28.



**Gambar 29** Perbandingan spektrum <sup>1</sup>H NMR Eksposidasi Natural Rubber, Vayachuta,(2009) (A) dengan <sup>1</sup>H NMR Eksposidasi Natural Rubber (B)

Pada gambar 28 (A), merupakan hasil <sup>1</sup>H NMR ENR dari Vayachuta,(2009) dan gambar 28 (B) merupakan hasil <sup>1</sup>H NMR dari penelitian ENR. Pada gambar 28 (A) dan (B), pada pergeseran kimia  $\delta = 0,8-1,2$  ppm terdapat proton alkil primer (R-CH<sub>3</sub>) atau ditunjukkan pada sinyal c dan e, pada pergeseran kimia  $\delta = 1.4-1.8$  terdapat proton alkil sekunder (R<sub>2</sub>CH) ditunjukkan pada sinyal d , pada pergeseran kimia  $\delta = 2.0-2.4$  ppm terdapat proton karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa Asam Format dan Hidrogen Peroksida yang ditunjukkan pada sinyal d, pada pergeseran kimia  $\delta = 2.70-2.80$  ppm terdapat proton methil (=CH-) ditunjukkan pada sinyal b, pada pada pergeseran kimia  $\delta = 3.4-3.9$  ppm terdapat proton hidroksil ditunjukkan pada sinyal f merupakan reaksi samping dari Epoksidasi *Natural Rubber* dan pada pergeseran kimia  $\delta = 5.0-5.5$  ppm terdapat proton Alkena ( R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>) ditunjukkan pada sinyal a yang berasal dari isoprene.

Merujuk dari (Vayachuta, 2009), Hasil ENR ditunjukkan oleh proton metin (=CH-) pada pergeseran kimia  $\delta = 2.72$  ppm terdapat pada sinyal b sehingga hasil ENR sesuai dengan referensi penelitian sebelumnya. Rumus untuk menghitung persen *Natural Rubber* terepoksidasi menurut Phynocheep dan Boonjairak (2006) adalah sebagai berikut:

Berdasarkan persamaan 5, didapat %ENR dalam penelitian ini sebesar 5.44%. Reaksi epoksidasi menyebabkan berkurangnya ikatan rangkap C=C pada gugus isoprene karet alam dengan bertambahnya gugus oksiran.. Adanya gugus oksiran yang bersifat polar maka

akan membuat ENR bersifat lebih polar. Menurut Handayani (2016) besarnya %ENR dipengaruhi oleh suhu dan lama waktu reaksi. Semakin tinggi suhu dan semakin lama waktu reaksi %ENR yang dihasilkan semakin besar.

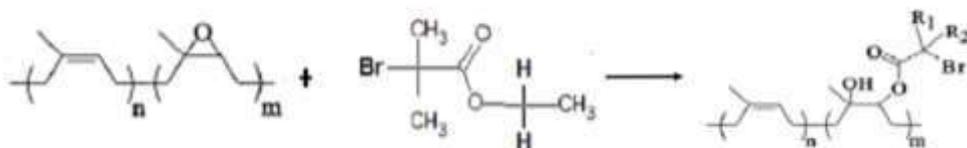
Proses perubahan yang terjadi pada epoksidase NR



Gambar 30. Epoksidasi *Natural Rubber*

#### 1. Sintesa Makroinisiator *Natural Rubber*-EBiB

Sintesa makroinisiator NR -EBiB dapat terjadi melalui reaksi trans-esterifikasi antara alkohol pada *Natural Rubber* dengan ester dari senyawa *ethyl bromoisobutyrate* (EBiB). Penambahan senyawa EBiB bertujuan untuk menstabilkan gugus NR yang terepoksidasi karena terdapat gugus karbonil pada ENR yang tidak stabil, sehingga perlu adanya penambahan senyawa EBiB. Mekanisme reaksi *Natural Rubber* dengan EBiB ditunjukkan pada Gambar 30 dan 31 terjadi perubahan produk dari ENR menjadi NR-EBiB.

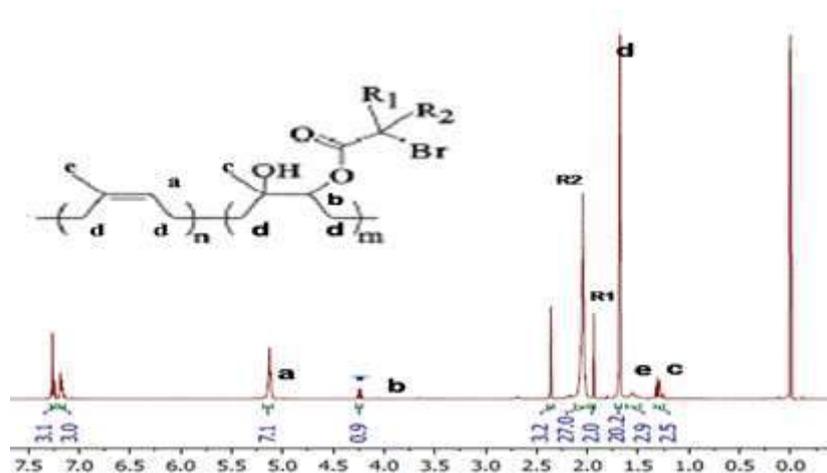


Gambar 31. Reaksi Epoksidasi *Natural Rubber* dengan EBiB,



Gambar 32. Perubahan Produk ENR, sintesa aktivasi ENR dan produk ENR-EBiB

Keberhasilan reaksi NR-EBiB diamati dengan melalui analisa NMR. NMR merupakan salah satu metode analisis yang digunakan untuk menentukan struktur kimia dari komponen alami dan sintetik yang baru dan kemurnian dari komponen. Hasil spektrofotometri  $^1\text{H}$  NMR dari NR-EBiB ditunjukkan pada gambar 32.



Gambar 33. Spektrum  $^1\text{H}$  NMR NR-EBiB

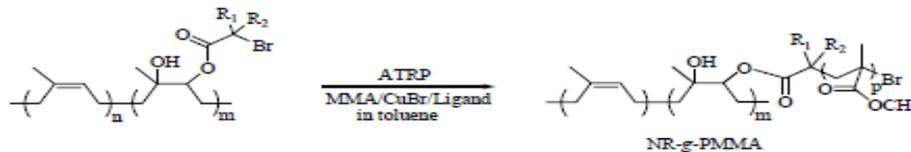
Pada gambar 32. menunjukkan spektrum proton hidrogen NMR ( $^1\text{H}$  NMR) untuk NR-EBiB. Pada pergeseran kimia  $\delta = 0,8-1.2$  ppm terdapat proton alkil primer ( $\text{R-CH}_3$ ) ditunjukkan pada sinyal e dan c, pada pergeseran kimia  $\delta = 1.4-1.8$  ppm terdapat proton alkil sekunder ( $\text{R}_2\text{-CH}_2$ ) ditunjukkan pada sinyal d. Pada pergeseran kimia  $\delta = 2.0-2.4$  ppm terdapat proton metil ditunjukkan pada sinyal R1 dan R2 yang berasal dari senyawa EBiB bahwa proton metil adalah atom hidrogen yang terikat dengan karbon primer sangat berdekatan dengan senyawa bromide dari EBiB. Pada pergeseran kimia  $\delta = 4.0-4.4$  ppm terdapat proron metin ( $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ ) ditunjukkan pada sinyal b dan pada pergeseran kimia  $\delta = 5.0-5.5$  ppm terdapat proton Alkena ( $\text{R}_2\text{C=CH}_2$ ) ditunjukkan pada sinyal a yang berasal dari isoprene. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yaitu Sintesa Makroinisiator NR-EBiB terdapat proron metin ( $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ ) pada pergeseran kimia  $\delta = 4.0-4.4$  ppm (Vayachuta,2009). Berdasarkan persamaan 5, didapat persen Makroinisiator NR-EBiB dalam penelitian ini sebesar 1.19%. Dari hasil tersebut, penggunaan inisiator EBiB berhasil digunakan untuk menghasilkan makroinisiator NR-EBiB

### 5.1.3. Kopolimerisasi Cangkok Selulose-g-PMMA dan Selulose-g-Latex

#### 5.1.3.1. Kopolimerisasi Cangkok Selulose-g-PMMA

Sintesa kopolimerisasi makroinisiator NR-EBiB dengan metil metakrilat dilakukan dengan menggunakan metode ATRP. Pada kasus pencangkakan PMMA dengan NR dapat dilakukan dengan baik melalui metode “*grafting form*” maupun dengan metode “*grafting to*” dimana

keduanya dilarutkan dalam pelarut organik dan air. NR teraktivasi dicangkok dengan metil metakrilat pada temperatur  $70^{\circ}\text{C}$  selama 15 jam dengan variasi rasio pelarut Toluene dan  $\text{H}_2\text{O}$  yaitu 80:20 dan 20:80. Penggunaan pelarut campur yang tidak saling larut dimaksudkan agar polimerisasi berlangsung secara terpisah tetapi dapat terdispersi secara bersama dalam bentuk *droplet* organik. Mekanisme reaksi yang terjadi pada proses kopolimerisasi ditunjukkan pada Gambar 33, sedangkan perubahan dari produk ENR-EBiB menjadi ENR-g-PMMA dapat dilihat dari gambar 34.

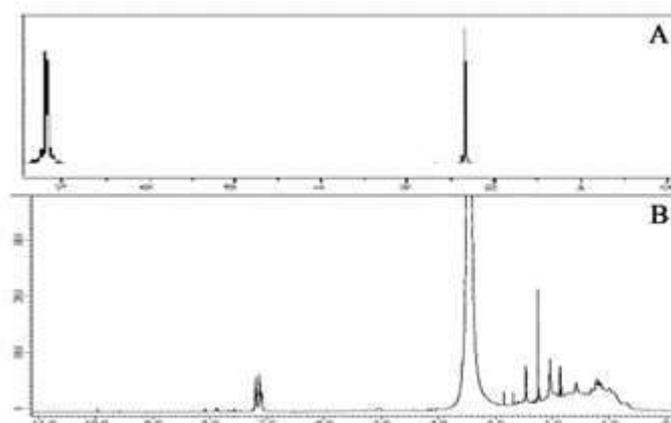


Gambar 34. Reaksi kopolimerisasi NR-EBiB dengan Metil Metakrilat



Gambar 35. Perubahan bentuk produk dari MI ENR-EBiB, sintesa dan produk ENR-g-PMMA

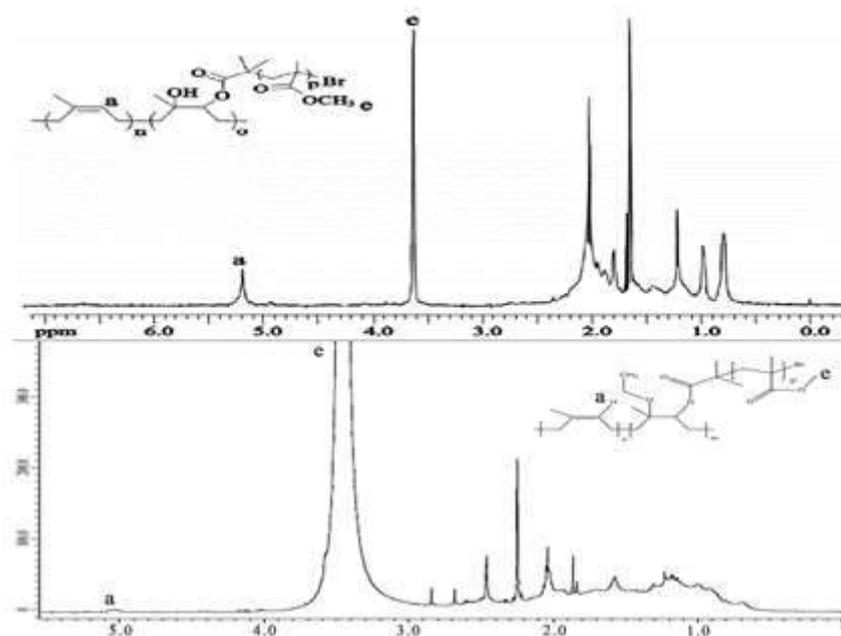
Pada pencangkokan PMMA dengan NR dilakukan dengan memvariasikan komposisi media pelarut toluene dan air. Kopolimerisasi cangkok yang dilakukan pada rasio pelarut toluene:air sebesar 80:20 (model 2) tidak ditemukan endapan produk setelah proses isolasi dengan metanol. Sementara itu, untuk variasi toluene:air sebesar 20:80 (model 1) ditemukan endapan setelah proses isolasi. Perkembangan kopolimerisasi dipelajari dengan analisis spektrum  $^1\text{H}$  NMR. Spektrum  $^1\text{H}$  NMR dari model 1 dan model 2 dapat dilihat pada Gambar 36.



Gambar 36. Perbandingan spektrum  $^1\text{H}$  NMR model 2 (A) dan  $^1\text{H}$  NMR model 1 (B).

Gambar 36 (A) menunjukkan spektrum proton hidrogen NMR ( $^1\text{H}$  NMR) untuk NR-*g*-PMMA model 2. Gambar tersebut tidak mengindikasikan proton dari gugus senyawa NR-*g*-PMMA. Gambar 36 (A) hanya mengidentifikasi proton pada gugus toluene. Hal tersebut terjadi dikarenakan tidak berlangsungnya proses kopolimerisasi cangkok NR-*g*-PMMA didalam sistem. Gambar 36 (B) menunjukkan spektrum proton  $^1\text{H}$ -NMR NR-*g*-PMMA model 1. Keberhasilan kopolimerisasi cangkok NR-*g*-PMMA diamati melalui analisa tersebut dan dibandingkan dengan literatur. Berikut merupakan hasil spektrum proton  $^1\text{H}$ -NMR dari model 1 dan hasil spektrum proton  $^1\text{H}$ -NMR dari poliisopren *graft* polimetilmetakrilat (PI-*g*-PMMA) yaitu ditunjukkan pada gambar 37 [8]. Gambar 35 (A) merupakan hasil  $^1\text{H}$  NMR PI-*g*-PMMA [8] dan gambar 37 (B) merupakan hasil  $^1\text{H}$ -NMR NR-*g*-PMMA pada studi kami. PMMA yang berhasil tercangkokkan ke dalam NR dapat diidentifikasi melalui signal pergeseran kimia pada 3.57 ppm (a). Signal 3.57 ppm mempresentasikan proton pada gugus metoksi (-OCH<sub>3</sub>) yang berasal dari MMA yang berhasil tercangkokkan ke dalam NR.

Pembentukan homopolimer MMA dalam kopolimerisasi ATRP NR-*g*-PMMA tidak terjadi karena pergeseran signal kimia 3.70 ppm tidak menunjukkan adanya signal tersebut. Hasil spektrum  $^1\text{H}$ -NMR NR-*g*-PMMA model 1. Sementara itu, signal (a) merupakan proton yang berdampingan dengan gugus ikat rangkap karbon (C=C) dari unit NR ataupun PI.



Gambar 37. Perbandingan spektrum  $^1\text{H}$  NMR PI-*g*-PMMA [8] (A) dan  $^1\text{H}$  NMR NR-*g*-PMMA model 1 (B).

Kopolimerisasi cangkok baik model 1 dan model 2 dilakukan pada media pelarut campuran toluene dan air. Pada model 1, kopolimerisasi cangkok dilakukan dengan rasio pelarut air terhadap pelarut organik sebesar 80 (%v). Percampuran pelarut yang saling bertolak akan sifat polarnya menghasilkan *droplet* organik yang berfungsi sebagai mikro reaktor. NR-EBiB

merupakan makroinisiator yang larut terhadap pelarut non polar dan bpyridin sebagai ligan hidrofobik. Sementara MMA dapat larut secara parsial baik dalam pelarut toluen maupun air. Dalam kasus ini, reaksi kopolimerisasi akan terjadi di dalam mikro reaktor. MMA yang terlarut secara parsial dalam mikro reaktor akan terlebih dahulu bereaksi membentuk kopolimerisasi cangkok NR-g-PMMA. Selanjutnya, MMA yang terlarut dalam pelarut air akan terdifusi secara bertahap ke dalam pelarut toluene yang kemudian bereaksi membentuk kopolimerisasi cangkok NR-g-PMMA.

Pada gambar 37.B menunjukkan spektrum proton hidrogen NMR ( $^1\text{H NMR}$ ) untuk NR-g-PMMA dengan rasio pelarut toluene:air yaitu 20:80. Pada pergeseran kimia  $\delta = 0,8-1.2$  ppm terdapat proton alkil primer ( $\text{R-CH}_3$ ) ditunjukkan pada sinyal e dan c, pada pergeseran kimia  $\delta = 1.4-1.8$  ppm terdapat proton alkil sekunder ( $\text{R}_2\text{-CH}_2$ ) ditunjukkan pada sinyal d. Pada pergeseran kimia  $\delta = 2.0-2.4$  ppm terdapat proton metil ditunjukkan pada sinyal R1 dan R2 yang berasal dari senyawa EBiB, bahwa proton metil adalah atom hidrogen yang terikat dengan karbon primer sangat berdekatan dengan senyawa bromide dari EBiB. Pada pergeseran kimia  $\delta = 4.0-4.4$  ppm terdapat proton metin ( $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ ) ditunjukkan pada sinyal b dan pada pergeseran kimia  $\delta = 3.70$  ppm mewakili proton ( $-\text{OCH}_3$ ) yaitu PMMA yang ditunjukkan pada sinyal a. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya bahwa proses pencangkokan terdapat pada pergeseran kimia  $\delta = 3.70$  (Vayachuta, 2009).

Produk ENR-g-PMMA dapat dilihat pada gambar 38 berikut:



Gambar 38. Produk ENR-g-PMMA

#### 5.1.3.2. Kopolimerisasi Selulose-g-Latex

Pencangkokan (*grafting*) adalah metode dimana monomer berikatan secara kovalen dengan polimer menghasilkan kopolimer dengan sifat tertentu (Matyjaszewski, 2012). Salah satu metode pencangkokan terbaru yang banyak dikembangkan adalah metode *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP), kelebihan metode ATRP adalah dapat meminimalkan

terbentuknya homopolimer, dapat mengontrol berat molekul, dan proses sangat fleksibel baik dalam fasa homogen maupun fasa heterogen (Braunecker, 2007).

Selulosa sebagai rantai utama berpeluang untuk dimodifikasi dengan monomer alam lainnya melalui metode ATRP, seperti pada karet alam sebagai agen pengkompetibel dan biodegradabel. Modifikasi selulosa dengan karet alam dilakukan dengan memodifikasi gugus fungsi hidroksil yang dimiliki oleh selulosa dengan senyawa halogen agar reaktifitas selulosa meningkat. Sehingga dapat berfungsi sebagai makroinisiator. Dari penelitian sebelumnya diperoleh makroinisiator terbaik berdasarkan nilai absorbansi gugus karbonil tertinggi yaitu 0,0159 pada makroinisiator CMC-Bromida dan 0,0135 pada makroinisiator MFC-Bromida yang disintesa pada kondisi suhu 40°C dalam pelarut DMSO dan rasio selulosa/bromida 1:6. Hasil terbaik dari sintesa selulosa teraktifasi digunakan sebagai makroinisiator pada kopolimerisasi cangkok karet alam. Katalis Cu(I) dan Cu(II) terbukti merupakan katalis yang baik untuk ATRP, karena mudah teroksidasi untuk memisahkan satu elektron, memiliki afinitas elektron, dan dapat membentuk kompleks dengan ligan (Leonardis, 2010). Ligan yang unggul adalah bipyridine yang terbukti dapat mengganggu ligan nitrogen multidentat dengan struktur yang lebih kompleks, sehingga memudahkan dalam mengendalikan pembentukan radikal (Matyjaszewski, 2001).

#### 1. Kopolimerisasi CMC-g-Latex

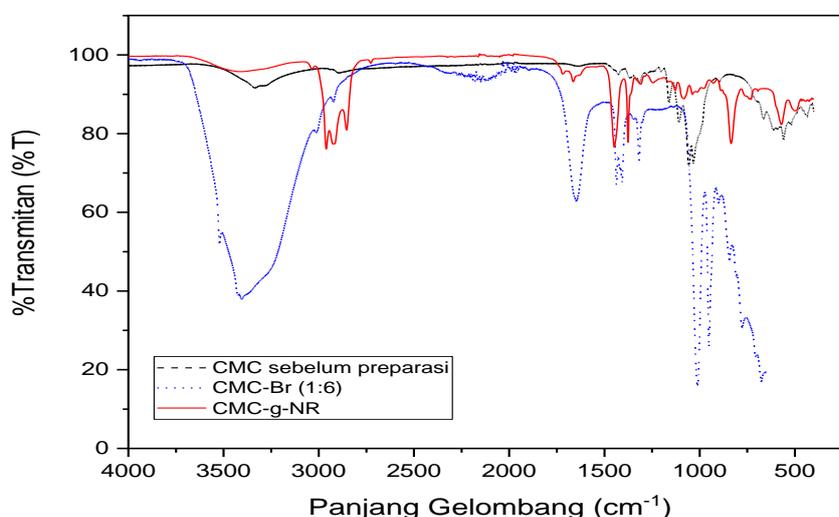
Reaksi substitusi yang terjadi antara gugus hidroksil pada selulosa dengan senyawa bromida menghasilkan makroinisiator, diuji kinerjanya melalui sintesa kopolimerisasi cangkok dengan karet alam yang dapat dibuktikan melalui uji FTIR. Berikut merupakan tabel hasil pengujian FTIR CMC sebelum preparasi, makroinisiator CMC-Bromida, dan sintesa kopolimer cangkok CMC dengan karet alam.

**Tabel 10. Perubahan Gugus Fungsi Makroinisiator CMC-EBiB, CMC-g-NR**

CMC sebelum preparasi	Panjang Gelombang		Gugus fungsi
	CMC-Bromida 1:6	CMC-g-NR	
3337,75	3521,42	3406,15	O-H
	3404,85	3036,13	
2895,38	-	2726,80	C-H
		2853,75	
		2960,84	
		2925,67	
-	1646,25	1663,84	C=O
		1718,93	
1203,24	-	-	Aromatic ring
1161,38	1318,01	834,80	C-C ; C-O
1109,27	1011,31	926,84	
1056,87	950,82	1127,90	

1032,76	901,34	1037,73	
887,69	844,14	1082,47	

Tabel 10. merupakan tabel pengamatan hasil pengujian FTIR pada sampel CMC sebelum preparasi, CMC-Bromida, dan CMC-g-NR. Pada tabel tersebut terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada CMC sebelum preparasi. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang  $3337,75\text{ cm}^{-1}$ . Pada panjang gelombang  $1161,38\text{ cm}^{-1}$ ;  $1109,27\text{ cm}^{-1}$ ;  $1056,87\text{ cm}^{-1}$ ;  $1032,76\text{ cm}^{-1}$ ;  $887,69\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan regangan ikatan kimia C-O-C dari  $\beta$ - 1,4-glycosidic yang mana kita ketahui sebagai daerah amorf pada selulosa (Ghiska, 2017). Pada tabel 10. juga terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada CMC-Bromida 1:6. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang  $3521,42\text{ cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang  $1646,25\text{ cm}^{-1}$ . Pada tabel 10. juga terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada CMC-g-NR. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang  $3406,15\text{ cm}^{-1}$  dan  $3036,13\text{ cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang  $1663,84\text{ cm}^{-1}$  dan  $1718,93\text{ cm}^{-1}$ . Terdapat juga gugus (CH) yang berasal dari monomer karet alam pada panjang gelombang  $2726,80\text{ cm}^{-1}$ ;  $2853,75\text{ cm}^{-1}$ ;  $2960,84\text{ cm}^{-1}$ ;  $2925,67\text{ cm}^{-1}$ . Adanya gugus hidroksil (OH), karbonil (C=O) dan (CH) menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan struktur antara selulosa sebelum preparasi, selulosa-bromida, dan sintesa kopolimer cangkok selulosa dengan karet alam. Gambar 39. Hasil FTIR CMC sebelum aktivasi, makroinisiator CMC-Bromida dengan rasio 1:6 dan sintesa kopolimer cangkok CMC dengan karet alam.



Gambar 39. Hasil FTIR CMC sebelum aktivasi, setelah aktivasi CMC-Br, dan kopolimer cangkok CMC-g-Latex

Dari puncak serapan yang dihasilkan terlihat bahwa terdapat perbedaan dari gugus fungsi pada CMC sebelum preparasi, CMC-Bromida 1:6, dan sintesa kopolimer cangkok CMC-g-NR. Terdapat gugus hidroksil (OH) pada CMC sebelum preparasi dengan absorbansi sebesar 0,0109 ; pada CMC-Br 1:6 dengan absorbansi sebesar 0,0264 ; dan pada CMC-g-NR dengan absorbansi sebesar 0,0104. Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) pada CMC-Br 1:6 dengan absorbansi sebesar 0,0159 dan pada CMC-g-NR dengan absorbansi sebesar 0,0107. Terdapat juga gugus (CH) pada CMC sebelum preparasi dengan absorbansi sebesar 0,0105 dan pada CMC-g-NR dengan absorbansi tertinggi sebesar 0,0129. Dengan terjadinya perubahan nilai absorbansi tiap gugus fungsi pada masing-masing sampel, maka hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan struktur antara selulosa sebelum preparasi, makroinisiator selulosa bromida, dan kopolimer cangkok selulosa-g-karet alam. Berdasarkan dari hasil uji FTIR, sintesa kopolimer cangkok CMC-g-NR berhasil karena terdapatnya gugus fungsi hidroksil (OH), karbonil (C=O), dan (CH).

Photo produk kopolimer CMC-g-latex ditampilkan pada gambar 40. berikut:



Gambar 40. Produk CMC-g-latex

## 2. Kopolimerisasi MFC-g-Latex

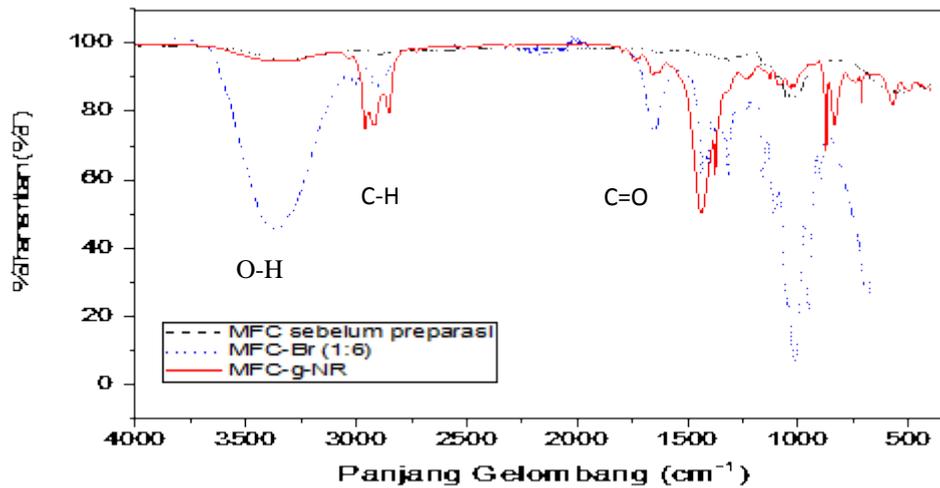
Reaksi substitusi yang terjadi antara gugus hidroksil pada selulosa dengan senyawa bromida yang menghasilkan suatu makroinisiator, diuji kinerjanya melalui sintesa kopolimer cangkok dengan karet alam yang dapat dibuktikan melalui uji FTIR. Berikut ini merupakan tabel hasil pengujian FTIR MFC sebelum preparasi, makronisiator MFC-Bromida, dan sintesa kopolimer cangkok MFC dengan karet alam.

Tabel 11. Hasil FTIR MFC Sebelum Preparasi, Setelah Aktivasi, dan Kopolimer Cangkok

MFC sebelum preparasi	Panjang Gelombang		Gugus fungsi
	MFC-Bromida 1:6	MFC-g-NR	
3336,63	3367,09	3286,28	O-H
	3007,05	3035,66	
2895,41	2916,86	2726,88	C-H

Panjang Gelombang			Gugus fungsi
MFC sebelum preparasi	MFC-Bromida 1:6	MFC-g-NR	
		2853,19	
		2917,52	
		2960,85	
-	1652,75	1661,77	C=O
		1737,47	
1593,12	-	-	Aromatic ring
1160,79	1202,30	1230,60	C-C ; C-O
1105,31	1160,51	1081,72	
1030,31	1108,54	1017,30	
1052,70	1014,13	929,68	
896,58	951,77	873,57	
-	899,53	834,88	

Tabel 11. hasil pengamatan FTIR pada sampel MFC sebelum preparasi, MFC-Bromida, dan MFC-g-NR, terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada MFC sebelum preparasi. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada bilangan gelombang 3336,63  $\text{cm}^{-1}$ . Pada bilangan gelombang 1160,79  $\text{cm}^{-1}$ ; 1105,31  $\text{cm}^{-1}$ ; 1030,31  $\text{cm}^{-1}$ ; 1052,70  $\text{cm}^{-1}$ ; dan 896,58  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan regangan ikatan kimia C-O-C dari  $\beta$ - 1,4-glycosidic diketahui sebagai daerah amorf pada selulosa (Ghiska, 2017). Dari tabel 11. terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi hidroksil (OH) pada MFC-Bromida 1:6. Adanya gugus yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3367,09  $\text{cm}^{-1}$  dan 3007,05  $\text{cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1652,75  $\text{cm}^{-1}$ . Beberapa puncak menunjukkan keberadaan gugus fungsi pada MFC-g-NR, terlihat dengan adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3286,28  $\text{cm}^{-1}$  dan 3035,66  $\text{cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1661,77  $\text{cm}^{-1}$  dan 1737,47  $\text{cm}^{-1}$ . Terlihat juga adanya gugus (CH) yang berasal dari monomer karet alam pada panjang gelombang 2726,88  $\text{cm}^{-1}$  ; 2853,19  $\text{cm}^{-1}$  ; 2917,52  $\text{cm}^{-1}$  ; 2960,85  $\text{cm}^{-1}$ . Adanya gugus hidroksil (OH), karbonil (C=O), dan (CH) menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan struktur antara selulosa sebelum preparasi, selulosa-bromida, dan kopolimerisasi cangkok selulosa dengan karet alam. Gambar 41. adalah hasil FTIR pada MFC sebelum preparasi, makroinisiator MFC-Bromida dengan rasio 1:6 dan kopolimer cangkok selulosa-g-latex.



Gambar 41. FTIR MFC sebelum preparasi, setelah aktivasi, dan kopolimer cangkok

Dari puncak serapan yang dihasilkan terjadi perubahan perbedaan dari gugus fungsi pada MFC sebelum preparasi, MFC-Bromida 1:6 dan sintesa kopolimer cangkok MFC-g-NR. Terdapat gugus hidroksil (OH) pada MFC sebelum preparasi dengan absorbansi sebesar 0,0104 ; pada MFC-Br 1:6 dengan absorbansi sebesar 0,0218 ; dan pada MFC-g-NR dengan absorbansi sebesar 0,0106. Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) pada MFC-Br 1:6 dengan absorbansi sebesar 0,0135 dan pada MFC-g-NR dengan absorbansi sebesar 0,0110. Terdapat juga gugus (CH) pada MFC sebelum preparasi dengan absorbansi sebesar 0,0103 ; pada MFC-Br 1:6 dengan absorbansi sebesar 0,0116 ; dan pada MFC-g-NR dengan absorbansi tertinggi sebesar 0,0133. Dengan terjadinya perubahan nilai absorbansi tiap gugus fungsi pada masing-masing sampel, maka hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan struktur antara selulosa sebelum preparasi, makroinisiator selulosa bromida, dan kopolimer cangkok selulosa-g-karet alam. Berdasarkan dari hasil uji FTIR, sintesa kopolimer cangkok MFC-g-NR berhasil karena terdapatnya gugus fungsi hidroksil (OH), karbonil (C=O), dan (CH).

Produk kopolimer MFC-g-latex dapat dilihat pada gambar 42.



Gambar 42. Produk MFC-g-latex

### 3. Kopolimerisasi Onggok-g-Latex

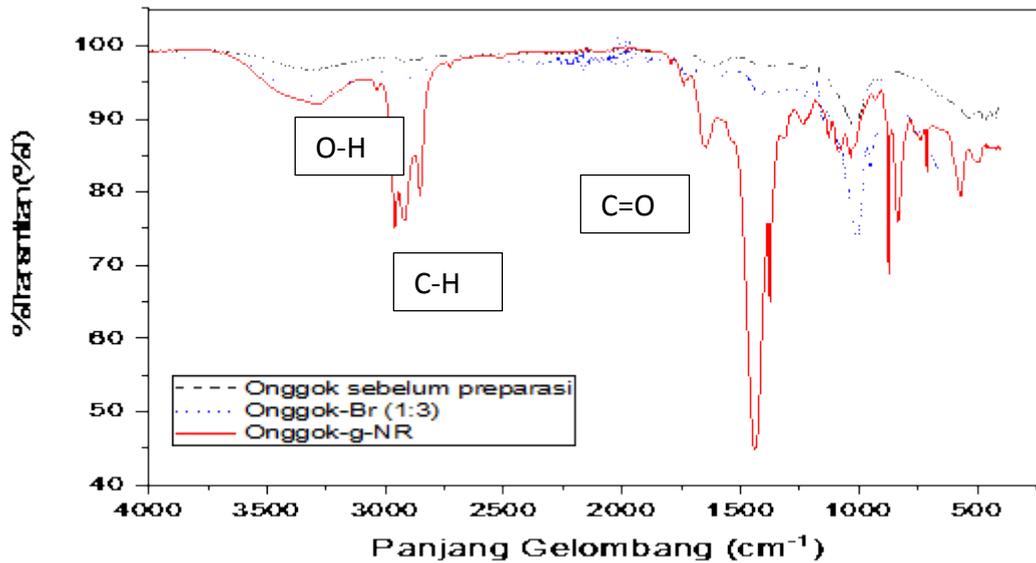
Reaksi substitusi yang terjadi antara gugus hidroksil pada selulosa dengan senyawa bromida yang menghasilkan suatu makroinisiator, diuji kinerjanya melalui sintesa kopolimer cangkok dengan karet alam yang dapat dibuktikan melalui uji FTIR. Berikut ini merupakan tabel hasil pengujian FTIR onggok sebelum preparasi, makronisiator Onggok-Bromida, dan sintesa kopolimer cangkok onggok dengan karet alam.

**Tabel 12. Hasil FTIR Onggok Sebelum Preparasi, Setelah Aktivasi, dan Kopolimer Cangkok**

Panjang Gelombang			Gugus fungsi
Onggok sebelum preparasi	Onggok-Bromida 1:3	Onggok-g-NR	
3336,01	3336,17	3285,22	O-H
		3036,25	
2920,53	-	2960,85	C-H
		2917,33	
		2852,74	
		2726,93	
-	1633,61	1738,86	C=O
		1648,58	
1605,52	-	-	Aromatic ring
1241,17			
1030,32	1235,52	1231,63	C-C ; C-O
		1126,79	
	1006,48	1081,92	
		1033,86	
	951,05	929,77	
		874,16	
		834,92	

Tabel 12. merupakan hasil pengamatan pengujian *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) pada sampel onggok sebelum aktivasi, Onggok-Bromida, dan Onggok-g-NR. Pada tabel tersebut terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada onggok sebelum aktivasi dengan adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada bilangan gelombang 3336,01  $\text{cm}^{-1}$  dan 2920,53  $\text{cm}^{-1}$ . Pada bilangan gelombang 1030,32  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan regangan ikatan kimia C-O-C dari  $\beta$ - 1,4-glycosidic yang mana kita ketahui sebagai daerah amorf pada selulosa (Ghiska, 2017). Dari table 12 menunjukkan beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada Onggok-Bromida 1:3, dengan adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3336,17  $\text{cm}^{-1}$ . Serta gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1633,61  $\text{cm}^{-1}$ . Menunjukkan adanya perubahan gugus fungsi dari Onggok-Bromida menjadi Onggok-g-NR. Dengan adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3285,22  $\text{cm}^{-1}$  dan 3036,25  $\text{cm}^{-1}$  dan gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1738,86  $\text{cm}^{-1}$  dan 1648,58  $\text{cm}^{-1}$ , serta adanya gugus (CH) baru yang berasal dari monomer karet alam pada panjang gelombang 2960,85  $\text{cm}^{-1}$  ;

2917,33  $\text{cm}^{-1}$  ; 2852,74  $\text{cm}^{-1}$  ; 2726,93  $\text{cm}^{-1}$ . Adanya gugus hidroksil (OH), karbonil (C=O), dan (CH) menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan struktur antara selulosa sebelum aktivasi, selulosa-bromida, dan kopolimer cangkok selulosa-g-latex. Gambar 43. hasil FTIR pada onggok sebelum aktivasi, makroinisiator Onggok-Bromida dengan rasio 1:3, dan kopolimer cangkok selulosa-g-latex.



Gambar 43. Hasil FTIR onggok sebelum aktivasi, setelah aktivasi, dan kopolimer cangkok

Dari puncak serapan yang dihasilkan terlihat adanya perbedaan gugus fungsi pada onggok sebelum aktivasi, Onggok-Bromida 1:3, dan kopolimer cangkok Onggok-g-latex. Gugus hidroksil (OH) pada onggok sebelum aktivasi memiliki absorbansi sebesar 0,0109 ; pada Onggok-Br 1:3 memiliki absorbansi sebesar 0,0264 ; dan pada Onggok-g-NR dengan absorbansi sebesar 0,0104. Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) pada Onggok-Br 1:3 dengan absorbansi sebesar 0,0159 dan pada Onggok-g-NR dengan absorbansi sebesar 0,0107. Terdapat juga gugus (CH) pada onggok sebelum preparasi dengan absorbansi sebesar 0,0105 dan pada Onggok-g-NR dengan absorbansi tertinggi sebesar 0,0129. Dengan terjadinya perubahan nilai absorbansi tiap gugus fungsi pada masing-masing sampel, maka hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan struktur antara selulosa sebelum aktivasi, makroinisiator selulosa bromida, dan kopolimer cangkok selulosa-graft-karet alam. Berdasarkan dari hasil uji FTIR, sintesa kopolimer cangkok Onggok-g-NR berhasil karena terdapatnya gugus fungsi hidroksil (OH), karbonil (C=O), dan (CH).

Berikut ini merupakan tabel hasil pengujian FTIR. sintesa kopolimer cangkok CMC dengan karet alam dan sintesa kopolimer cangkok MFC dengan karet alam.

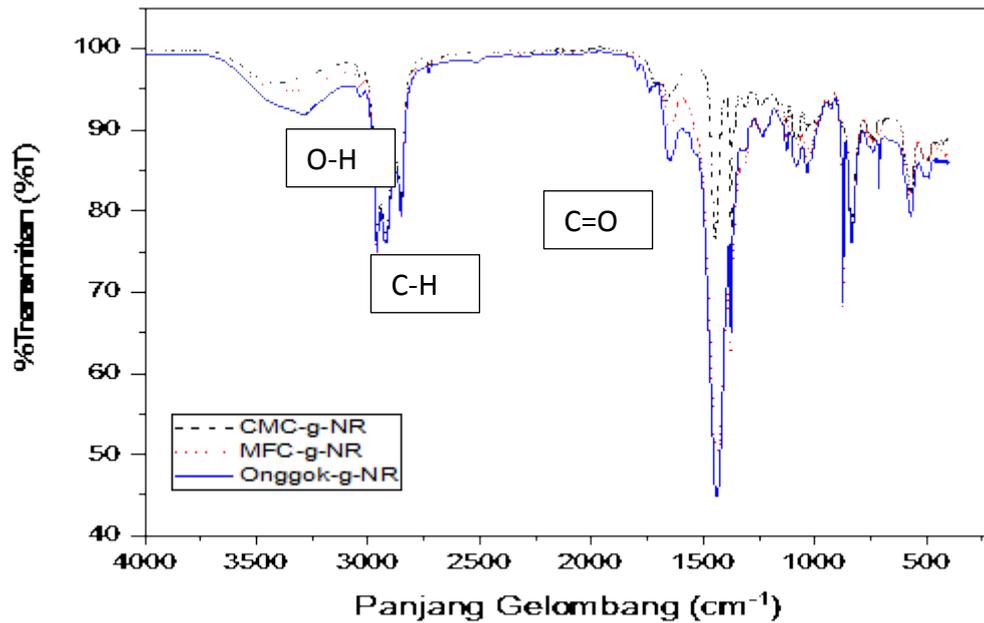
**Tabel 13. Hasil FTIR CMC-g-NR dan MFC-g-NR**

Bilangan Gelombang			Gugus fungsi
CMC-g-NR	MFC-g-NR	Onggok-g-NR	
3406,15	3286,28	3285,22	O-H
3036,13	3035,66	3036,25	
2726,80	2726,88	2917,33	C-H
2853,75	2853,19	2960,85	
2960,84	2917,52	2852,74	
2925,67	2960,85	2726,93	
1663,84	1661,77	1648,58	C=O
1718,93	1737,47	1738,86	
834,80	1230,60	1231,63	C-C ; C-O
926,84	1081,72	1126,79	
1127,90	1017,30	1081,92	
1037,73	929,68	1033,86	
1082,47	873,57	929,77	
-	834,88	874,16	
-	-	834,92	

Tabel 13. merupakan tabel pengamatan hasil pengujian FTIR pada sampel CMC-g-NR, MFC-g-NR, dan Onggok-g-NR. Pada tabel 1.12 juga terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada CMC-g-NR. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3406,15  $\text{cm}^{-1}$  dan 3036,13  $\text{cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1663,84  $\text{cm}^{-1}$  dan 1718,93  $\text{cm}^{-1}$ . Terdapat juga gugus (CH) yang berasal dari monomer karet alam pada panjang gelombang 2726,80  $\text{cm}^{-1}$  ; 2853,75  $\text{cm}^{-1}$  ; 2960,84  $\text{cm}^{-1}$  ; 2925,67  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabel 13 menunjukkan beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada MFC-g-NR. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3286,28  $\text{cm}^{-1}$  dan 3035,66  $\text{cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1661,77  $\text{cm}^{-1}$  dan 1737,47  $\text{cm}^{-1}$ . Terdapat juga gugus (CH) yang berasal dari monomer karet alam pada panjang gelombang 2726,88  $\text{cm}^{-1}$  ; 2853,19  $\text{cm}^{-1}$  ; 2917,52  $\text{cm}^{-1}$  ; 2960,85  $\text{cm}^{-1}$ . Dibawah ini terdapat grafik hasil FTIR pada CMC-g-NR dan MFC-g-NR.

Pada tabel 13. juga terlihat beberapa puncak keberadaan gugus fungsi pada Onggok-g-NR. Adanya gugus hidroksil (OH) yang berasal dari senyawa selulosa pada panjang gelombang 3285,22  $\text{cm}^{-1}$  dan 3036,25  $\text{cm}^{-1}$ . Selain itu juga terdapat gugus karbonil (C=O) yang berasal dari senyawa bromida pada panjang gelombang 1648,58  $\text{cm}^{-1}$  dan 1738,86  $\text{cm}^{-1}$ . Terdapat juga gugus (CH) yang berasal dari monomer karet alam pada panjang gelombang 2960,85  $\text{cm}^{-1}$  ; 2917,33  $\text{cm}^{-1}$  ; 2852,74  $\text{cm}^{-1}$  ; 2726,93  $\text{cm}^{-1}$ . Gambar 44. hasil FTIR pada CMC-g-NR, MFC-g-NR, dan Onggok-g-NR.



Gambar 44. Hasil FTIR CMC-g-NR, MFC-g-NR, dan Onggok-g-NR

Dari puncak serapan yang dihasilkan terlihat bahwa terdapat perbedaan dari hasil gugus fungsi O-H yang di dapatkan pada CMC-g-NR, MFC-g-NR, dan Onggok-g-NR. Pada CMC-g-NR memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0104 ; pada MFC-g-NR memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0106 ; dan pada Onggok-g-NR memiliki gugus hidroksil (OH) dengan absorbansi sebesar 0,0109. Dari hasil puncak serapan terdapat perbedaan hasil gugus karbonil (C=O) dimana pada CMC-g-NR dengan absorbansi sebesar 0,0107; pada MFC-g-NR memiliki gugus karbonil (C=O) dengan absorbansi sebesar 0,0110; dan pada Onggok-g-NR memiliki gugus karbonil (C=O) dengan absorbansi sebesar 0,0106. Terdapat juga gugus (CH) pada CMC-g-NR dengan absorbansi tertinggi sebesar 0,0129 ; pada MFC-g-NR dengan absorbansi tertinggi sebesar 0,0133 ; dan pada pada Onggok-g-NR dengan absorbansi tertinggi sebesar 0,0108. Berdasarkan dari hasil uji FTIR, diketahui bahwa sintesa kopolimerisasi yang terbaik adalah MFC-Bromida karena nilai absorbansi gugus (CH) tertinggi yaitu 0,0133.

Produk kopolimer onggok-g-latex dapat dilihat pada gambar 45 berikut:



Gambar 45. Produk Onggok-g-latex

#### 5.1.4. Blending Latex Dengan Selulose

##### **Karakteristik Pematangan Komposit Karet Alam/Selulosa dengan Variasi Jenis Selulosa dan Bahan Penyambung**

Tabel 2 menyajikan data karakteristik pematangan komposit karet alam/selulosa dengan variasi jenis selulosa dan bahan penyambung menggunakan alat Rheometer MDR 2000. Dari tabel terlihat komposit C dan F tidak dapat ditentukan karakteristik pematangannya sehingga komposit tersebut tidak dapat dibentuk menjadi vulkanisat dan diuji sifat fisiknya. Sedangkan komposit H dan I tidak dapat ditentukan waktu *scorch*nya ( $TS_2$ ) karena terlalu pendek. Komposit C dan F menggunakan selulosa yang berbeda tetapi bahan penyambungannya sama yaitu anhidrida maleat. Data tersebut menunjukkan bahwa anhidrida maleat kurang kompatibel untuk digunakan sebagai bahan penyambung pada komposit karet alam/selulosa terutama untuk jenis selulosa dari alam seperti serbuk selulosa dan selulosa ongkok. Sedangkan untuk selulosa sintetik seperti CMC, anhidrida maleat dapat kompatibel digunakan sebagai bahan penyambung namun data Rheometer ini harus didukung dengan data sifat fisika dari vulkanisat yang dihasilkannya. Data sifat fisika vulkanisat disajikan pada Tabel 3.

**Tabel 14. Tabel karakteristik pematangan komposit dengan variasi selulosa dan bahan penyambung**

Rheometer Kompon <i>Compound Rheometer</i>	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Smax-Smin	2,08	2,12	NA	2,02	2,19	NA	2,17	1,98	1,12
Smax	2,27	2,37	NA	2,13	2,34	NA	2,26	2,14	1,31
Smin	0,19	0,25	NA	0,11	0,15	NA	0,09	0,16	0,19
T <sub>90</sub>	5,22	7,08	NA	10,53	7,36	NA	11,58	8,1	19,58
TS <sub>2</sub>	6,09	8,27	NA	15,27	7,59	NA	12,31	NA	NA

Secara visual, homogenitas komposit dapat dilihat dari permukaan kompon setelah digiling di dalam mesin giling terbuka (*two-roll open mill*) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Gambar 46. menyajikan hasil giling untuk komposit dari selulosa serbuk menggunakan bahan penyambung hexamine/resorcinol (a) dan anhidrida maleat (b). Dari gambar dapat dilihat bahwa hasil gilingan (a) secara visual relatif lebih homogen dan permukaannya lebih halus dibandingkan dengan (b). Hasil yang sama juga diberikan untuk komposit karet alam/selulosa yang menggunakan selulosa ongkok dan CMC. Hasil gilingan komposit yang menggunakan anhidrida maleat sebagai bahan penyambung relatif kasar dan kurang homogen dibandingkan dengan yang menggunakan hexamine/resorcinol sebagai bahan penyambung.



Gambar 46. Hasil Giling Komposit Selulose/Karet Alam

### Karakteristik Sifat Fisik Komposit Karet Alam/Selulosa Dengan Variasi Jenis Selulosa

Penambahan selulosa sebagai bahan pengisi untuk komposit karet alam/selulosa berpengaruh terhadap sifat fisik dan mekanik dari kompositnya. Hasil pengujian sifat fisik untuk kesembilan vulkanisat dapat dilihat pada Tabel 15.

**Tabel 15. Sifat fisika komposit karet alam/selulosa dengan variasi jenis selulosa dan bahan penyambung**

Sifat Fisika <i>Physical Properties</i>	Vulkanisat <i>Vulcanized</i>								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Kekerasan (Shore A)	47	55		45	53		40	45	31
Kuat tarik (MPa)	6,5	7,5		6,9	8		10,1	11,2	3,3
Perpanjangan putus (%)	720	570		670	520		700	600	780
Kuat sobek (MPa)	20,7	24		21,2	30,1		20,4	25,4	13,5
Pampatan tetap, % suhu 27±2 °C	16,95	14,38		17,3	18,07		14,13	13,6	35,2
Pampatan tetap, % suhu -5±2 °C	6,36	7,33		6	5,45		7	9	4
Ketahanan pantul (%)	65	69,5		67	71,5		64,5	68,5	61

#### Pengaruh terhadap kekerasan (*hardness*)

Pengaruh selulosa terhadap tingkat kekerasan pada komposit karet alam/selulosa dapat dilihat pada Tabel 15. Penambahan selulosa sebagai bahan pengisi cenderung meningkatkan kekerasan sebesar 5-7 satuan Shore A (kekerasan awal karet alam 40 Shore A). Kenaikan tingkat kekerasan dapat disebabkan karena penambahan selulosa menyebabkan komposit lebih berisi karena selulosa mengisi bagian-bagian kosong dari struktur komposit akibatnya komposit menjadi lebih keras. Semakin banyak selulosa yang ditambahkan, kompon semakin rapat dan padat sehingga kompon semakin keras (Handayani dkk., 2018). Penambahan bahan penyambung hexamine/resorcinol kembali meningkatkan kekerasan komposit karet

alam/selulosa sebanyak 5-8 satuan Shore A. Hal ini dapat disebabkan karena bahan penyambung meningkatkan interaksi karet alam-*filler* sehingga struktur komposit menjadi lebih rapat dan padat akibatnya kekerasan komposit meningkat.

Hasil terbalik ditunjukkan oleh komposit I yang menggunakan CMC dan bahan penyambung anhidrida maleat, kekerasannya justru menurun cukup tajam sekitar 9 satuan Shore A. Diduga penambahan anhidrida maleat ke dalam komposit karet alam/CMC tidak berperan sebagai bahan penyambung tetapi anhidrida maleat berperan seperti bahan pelunak untuk melunakkan karet alam akibatnya kekerasan komposit karet alam/CMC menurun.

### **Pengaruh terhadap kuat tarik (*tensile strength*)**

Pengaruh selulosa terhadap kuat tarik pada komposit karet alam/selulosa dapat dilihat pada Tabel 15. Komposit dengan menggunakan CMC memberikan hasil kuat tarik yang lebih baik (mencapai lebih dari 10 MPa) dibandingkan selulosa lainnya. Penggunaan bahan penyambung hexamine/resorcinol cenderung meningkatkan kuat tarik 1-2 MPa pada semua jenis selulosa. Kenaikan kuat tarik dapat disebabkan penambahan selulosa memperkuat interaksi karet-*filler*, sehingga meningkatkan elastisitas komposit karet alam/selulosa (Handayani dkk., 2018).

Hasil terbalik ditunjukkan oleh komposit I yang menggunakan CMC dan bahan penyambung anhidrida maleat, kuat tariknya justru menurun cukup tajam sekitar 7 MPa. Hal ini dapat disebabkan karena anhidrida maleat merupakan bahan penyambung yang kurang baik untuk komposit karet alam/selulosa sehingga penambahan bahan tersebut justru melemahkan interaksi karet alam-*filler* sehingga elastisitas komposit karet alam/selulosa menurun.

## **5.2. Luaran yang Telah Dicapai**

### **5.2.1. HKI (Prototipe, Produk)**

Produk yang dihasilkan dari penelitian Stranas Konsorsium ITI-UI-UNILA-Balai Karet, antara lain adalah:

#### **1. Produk MFC dari TKKS dan Onggok**

Yang telah diperoleh adalah produk MFC dari TKKS, sedangkan untuk Onggok masih dalam pengujian. Untuk MFC telah diproduksi skala pilot dan memperoleh pendanaan PPBT 2018.



Gambar 47. Produk MFC dari TKKS

2. Produk Makroinisiator Selulose-EBiB

Prototipe produk macroinisiator yang diperoleh diantara lain adalah:

- a. CMC-EBiB
- b. MFC-EBiB
- c. ENR-EBiB

Untuk Onggok masih belum menunjukkan hasil yang stabil dan masih perlu pengembangan. Untuk ketiga prototipe makroinisiator perlu dilakukan scale-up.

Gambar 48. Menunjukkan prototipe makroinisiator yang diperoleh



Gambar 48. Prototipe Makroinisiator a. CMC-EBiB, b. MFC-EBiB, c.ENR-EBiB

3. Produk Kopolimer Selulose-g-Latex dan ENR-g-PMMA



Gambar 49. Produk ENR-g-PMMA

4. Produk TPE Crumb rubber/Selulose/Selulose-g-Latex



Gambar 50. Prototipe TPE Selulose/Latex/Aditif

#### 5.2.2. Publikasi (Jurnal, Conference, Seminar dan Proceeding)

Publikasi yang telah dihasilkan dari kegiatan Hibah Stranas Konsorsium 2018-ITI adalah:

1. 1 paper telah terbit di jurnal nasional “Jurnal Penelitian Karet” dengan link berikut: <http://ejournal.puslitkaret.co.id/index.php/jpk/article/view/582>, dengan DOI: <https://doi.org/10.22302/ppk.jpk.v36i2.582>, terakreditasi Dikti nomor: 703/AU3/P2MI-LIPI/10/2015 dan RistekDikti nomor 30/E/KPT/2018, *accepted*: 1-September 2018, eISSN: 2503-0469 | pISSN: 0852-808X, index Sinta: Hindex: 4, Hs index: 3. (lampiran 1)
2. 1 paper submitted di Journal of Renewable Material, ISSI 2164-6341. Journal Quarter Q2, IF 1,263, terindeks scopus dan Thomson Reuters Web of Science (WOS)
3. International Conference: 13<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry- Semarang, 2018 telah terlaksana pada tanggal 7-8 September 2018. 1 paper presentasi oral dan 1 paper presentasi poster. (lampiran 1)
4. Proceeding International, submit ke IOP conference proceeding: Materials and Engineering terindex Scopus, SJR dan Compendex, Doi:10.1088/issn.1757-899X, Online ISSN: 1757-899X, Print ISSN: 1757-8981, (lampiran 1)
5. Seminar Nasional SNP XII “IMMT-FTUI” presentasi poster” Preparasi Serat Selulose Dari Tandan Kosong Kelapa Sawit” pada tanggal 4 November 2018.

#### 5.2.3. Buku Ajar (draft)

Buku Ajar baru berupa draft yang belum lengkap dengan judul “**Amylopectin-g-Poly (hexyl metacrylate): Sintesa, Karakteristik dan Aplikasi**” (lampiran 3)

#### 5.2.4. Draft Patent

Draft Patent: **Komposit Karet Alam Dengan Microfibrilated Cellulose (Mfc) Dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS).**

## BAB 6. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA

Rencana tahap berikutnya adalah:

1. Memperbaiki kualitas modifikasi serat Onggok dan MFC untuk meningkatkan performance dari kopolimer cangkok terhadap latex.
2. Melakukan scale-up macroinisiator untuk meningkatkan performance pada TPE yang dihasilkan.
3. Melakukan blending latex/selulose dengan selulose-g-latex sebagai bantalan jembatan
4. Pengujian komposit latex untuk aplikasi tertentu
5. Pengujian NMR dan karakteristik lain untuk mempertegas paten yang dihasilkan.
6. Menyelesaikan draft paten dan buku ajar
  - a. Submit draft paten
  - b. Membuat draft patent untuk komposit bantalan jembatan

## BAB 7. KESIMPULAN DAN SARAN

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa sampai saat ini telah dihasilkan produk yang diharapkan dari penelitian Stranas Konsorsium berupa MFC, makroinisiator selulose-EBiB serta produk kopolimer selulose-g-Latex. Untuk kedepannya masih perlu dilakukan perbaikan kualitas produk dan pengujian karakteristik kopolimer selulose-g-Latex. Untuk drafting paten komposit selulose/latex/ selulose-g-latex masih diperlukan tambahan pengujian untuk memastikan bahwa paten yang dibuat adalah temuan baru.

## DAFTAR PUSTAKA

- A.S.Handayani\*, A.R.Putra, M. Chalid, E. Budianto, D. Priadi. (2016). Compatibilization of Amylopectin-grafted-Poly (Hexyl Methacrylate) in Polyblend. *International Journal of Scientific & Engineering Research (IJSER)*, 7 (12), 189-194. doi: doi:10.4028/[www.scientific.net/MSF.827.306](http://www.scientific.net/MSF.827.306)
- Amin, Salman, & Amin, Muhammad. (2011). Thermoplastic Elastomeric (Tpe) Materials And Their Use In Outdoor Electrical Insulation. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 29, 15-30.
- Asaletha, R, Groeninckx, Gabriël, Kumaran, MG, & Thomas, Sabu. (1998). Melt rheology and morphology of physically compatibilized natural rubber–polystyrene blends by the addition of natural rubber-g-polystyrene. *Journal of applied polymer science*, 69(13), 2673-2690.
- Chalid, Mochamad, Handayani, Aniek Sri, & Budianto, Emil. (2014a). Functionalization of Starch for Macro-initiator of Atomic Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Advanced Materials Research*(1051).
- Chalid, Mochamad, Handayani, Aniek Sri, & Budianto, Emil. (2014b). *Functionalization of Starch for Macro-Initiator of Atomic Transfer Radical Polymerization (ATRP)*. Paper presented at the Advanced Materials Research.
- Chalid, Muchamad, Yuanita, Evana, & Pratama, Juniko. (2015). *Study of Alkalization to the Crystallinity and the Thermal Behavior of Arenga Pinnata “Ijuk” Fibers-Based Polylactic Acid (PLA) Biocomposite*. Paper presented at the Materials Science Forum.
- Chuayjuljit, S, Moolsin, S, & Potiyaraj, P. (2005). Use of natural rubber-g-polystyrene as a compatibilizer in casting natural rubber/polystyrene blend films. *Journal of applied polymer science*, 95(4), 826-831.
- Chumeka, Wannapa. (2013). *Improvement of compatibility of poly (lactic acid) blended with natural rubber by modified natural rubber*. Université du Maine; Prince of Songkla University.
- de Graaf, Robbert A, Karman, Andre P, & Janssen, Léon PBM. (2003). Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Starch-Stärke*, 55(2), 80-86.

- Handayani, Aniek S, Chalid, Mochamad, Budianto, Emil, & Priadi, Dedi. (2017). *Grafting of Amylopectin With Various Alkyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization for Engineering Application*. Paper presented at the Macromolecular Symposia.
- Jaratrotkamjorn, R. (2011). Enhance of impact resistance of poly (lactic acid) by natural rubber. *Master of Polymer Science and Technology Thesis, Prince of Songkla University*.
- Jaratrotkamjorn, Ruedee, Khaokong, Chuanpit, & Tanrattanakul, Varaporn. (2012). Toughness enhancement of poly (lactic acid) by melt blending with natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science, 124*(6), 5027-5036.
- Jin, Hyoung-Joon, Chin, In-Joo, Kim, Mal-Nam, Kim, Soo-Hyun, & Yoon, Jin-San. (2000). Blending of poly (L-lactic acid) with poly (cis-1, 4-isoprene). *European Polymer Journal, 36*(1), 165-169.
- Lee, Alice, Chaibakhsh, Naz, Rahman, Mohd Basyaruddin Abdul, Basri, Mahiran, & Tejo, Bimo A. (2010). Optimized enzymatic synthesis of levulinate ester in solvent-free system. *Industrial Crops and Products, 32*(3), 246-251. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.04.022>
- Matyjaszewski, Krzysztof, & Xia, Jianhui. (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews, 101*(9), 2921-2990.
- Nakason, C, Kaesaman, A, & Eardrod, K. (2005). Cure and mechanical properties of natural rubber-g-poly (methyl methacrylate)-cassava starch compounds. *Materials Letters, 59*(29), 4020-4025.
- Vayachuta, Lapporn. (2009). *Utilization Of Atom Transfer Radical Polymerization For Synthesis Of Graft Copolymer Of Natural Rubber And Poly (Methyl Methacrylate)*. Mahidol University.
- Wu, You-Ping, Qi, Qing, Liang, Gui-Hua, & Zhang, Li-Qun. (2006). A strategy to prepare high performance starch/rubber composites: In situ modification during latex compounding process. *Carbohydrate polymers, 65*(1), 109-113.
- Wu, You-Ping, Ji, Mei-Qin, Qi, Qing, Wang, Yi-Qing, & Zhang, Li-Qun. (2004). Preparation, Structure, and Properties of Starch/Rubber Composites Prepared by Co-Coagulating Rubber Latex and Starch Paste. *Macromolecular rapid communications, 25*(4), 565-570.
- Xin, Ting-Ting, Yuan, Tongqi, Xiao, Shu, & He, Jing. (2011). Synthesis of cellulose-graft-poly (methyl methacrylate) via homogeneous ATRP. *BioResources, 6*(3), 2941-2953.
- Zhi-fen, Wang, Lin, Fang, Ke-xi, Zhang, & Xin, Fu. (2008). Application and research progress

of starch in polymer materials. *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*, 12(19), 3789-3792.

## LAMPIRAN

Bukti luaran yang diperoleh

1. Artikel ilmiah (draft, status submission atau reprint)
2. HKI, publikasi dan produk penelitian lainnya
3. Buku Ajar

## 1. Artikel Ilmiah

### a. Jurnal Nasional

1 paper telah terbit di jurnal nasional “Jurnal Penelitian Karet” dengan link berikut: <http://ejournal.puslitkaret.co.id/index.php/jpk/article/view/582>, dengan DOI: <https://doi.org/10.22302/ppk.jpk.v36i2.582>, terakreditasi Dikti nomor: 703/AU3/P2MI-LIPI/10/2015 dan RistekDikti nomor 30/E/KPT/2018, *accepted*: 1-September 2018, eISSN: 2503-0469 | pISSN: 0852-808X, index Sinta: Hindex: 4, Hs index: 3.

ABOUT THE  
AUTHORS

*Hani Handayani*  
Pusat Penelitian Karet,  
Jalan Salak Nomor 1  
Bogor 16151 Jawa Barat  
Indonesia

*Adi Cifriadi*  
Pusat Penelitian Karet,  
Jalan Salak Nomor 1  
Bogor 16151 Jawa Barat

*Aniek Sri Handayani*  
Institut Teknologi  
Nasional Jalan Raya  
Puspitpek Setu -  
Tangerang Selatan 15320  
Baten

*Mochammad Chalid*  
Universitas Indonesia  
Kampus UI Depok 16424  
Jawa Barat

*Riana Herlina*  
Institut Teknologi  
Nasional Jalan Raya  
Puspitpek Setu -  
Tangerang Selatan 15320  
Baten

*Shirley Savetlana*  
Universitas Lampung  
Jalan Prof. Dr. Sumantri  
Brojonegoro No. 1  
Bandar Lampung 35145  
Lampung

ARTICLE TOOLS

-  Print this article
-  Indexing metadata
-  How to cite item
-  Finding References
-  Email this article  
(Login required)
-  Email the author  
(Login required)

Template Jurnal

- HOME
- ABOUT
- LOGIN
- REGISTER
- SEARCH
- CURRENT
- ARCHIVES
- ANNOUNCEMENTS
- FOCUS AND SCOPE
- EDITORIAL TEAM
- REVIEWERS
- PUBLICATION
- ETHICS AND MALPRACTICE STATEMENT
- AUTHOR GUIDELINES
- JOURNAL CONTACT
- FEE

Home > JPK : Volume 36, Nomor 2, Tahun 2018 > Handayani

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI KOMPOSIT KARET ALAM/SELULOSA DENGAN VARIASI JENIS SELULOSA

*Hani Handayani, Adi Cifriadi, Aniek Sri Handayani, Mochammad Chalid, Riana Herlina, Shirley Savetlana*

### ABSTRACT

Karet alam dan selulosa merupakan dua material yang memiliki kompatibilitas yang sangat berbeda. Karet alam bersifat nonpolar sedangkan selulosa bersifat polar. Kombinasi antara karet alam dengan selulosa diharapkan akan menjadi komposit dengan kekuatan yang lebih tinggi. Konsep penguatan bahan polimer, seperti karet alam dengan bahan pengisi selulosa, terjadi akibat peningkatan interaksi karet-bahan pengisi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh beberapa jenis selulosa terhadap sifat fisik komposit yang dihasilkannya. Sebanyak tiga jenis selulosa digunakan dalam penelitian ini yaitu serbuk selulosa dari tandan kosong kelapa sawit, selulosa ongkok dari limbah pati singkong, dan CMC (*Carboxy Methyl Cellulose*). Bahan selulosa digiling dalam mesin giling terbuka bersama dengan karet alam dan bahan-bahan lainnya menggunakan dua jenis bahan penyambung (*coupling agent*) yaitu hexamine/resorcinol dan anhidrida maleat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa CMC memberikan hasil sifat fisik yang relatif lebih baik dibandingkan dengan dua jenis selulosa lainnya terutama dalam hal kuat tarik, pampatan tetap, dan ketahanan pantul komposit yang dihasilkannya. Sementara itu hexamine/ resorcinol lebih kompatibel digunakan sebagai bahan penyambung dibandingkan anhidrida maleat.

Kata kunci: bahan penyambung; karet alam; kompatibilitas; komposit; selulosa

### KEYWORDS

Komposit; Karet Alam; Selulosa

DOI: <https://doi.org/10.22302/ppk.jpk.v36i2.582>

p-ISSN : 0852-808X

e-ISSN : 2503-0469

Journal Help

USER

Username   
Password

Remember me

Login

NOTIFICATIONS

View  
Subscribe

JOURNAL  
CONTENT

Search

Search Scope

All

Search

Browse

By Issue  
By Author  
By Title  
Other Journals



b. Jurnal Internasional

1 paper submitted di [Journal of Renewable Materials](#) (ISSN: 2164-6341). This journal quarter is Q2 and has impact factor of 1.263. This journal is indexed by Scopus and Thomson Reuters' Web of Science (WoS)

11/14/2018

Handayani, B Behaviour of Compatibility of Ap-g-PHMA to Impact Polypropylene/Kenaf Fibers composites

Journal of Renewable Materials

Tasks 0

English

View Site

anekhandayani

JRM

Submission Library

View Metadata

Submissions

## B Behaviour of Compatibility of Ap-g-PHMA to Impact Polypropylene/Kenaf Fibers composites

Aniek S Handayani

Submission

Review

Copyediting

Production

### Submission Files

Search

- 18142-2 aniekhandayani, Author, Behaviour of Compatibility of Ap.docx (2) Manuscript

Download All Files

### Pre-Review Discussions

Add discussion

Name	From	Last Reply	Replies	Closed
------	------	------------	---------	--------

No Items

11/14/2018

Roundcube Webmail :: [jrm] Article Review Request

Subject **[jrm] Article Review Request**  
From JRM Editorial <jrm@techscience.com>  
Sender <noreply@tspsubmission.com>  
To A S Handayani <aniek.handayani@iti.ac.id>  
Date 2018-09-20 13:57  
Priority Normal



A S Handayani:

Just a gentle reminder of our request for your review of the submission, "B Behaviour of Compatibility of Ap-g-PHMA to Impact Polypropylene/Kenaf Fibers composites," for Journal of Renewable Materials. We were hoping to have your response by 2018-09-19, and this email has been automatically generated and sent with the passing of that date.

I believe that you would serve as an excellent reviewer of the manuscript. The submission's abstract is inserted below, and I hope that you will consider undertaking this important task for us.

Please log into the journal web site to indicate whether you will undertake the review or not, as well as to access the submission and to record your review and recommendation. The web site is <http://www.tspsubmission.com/index.php/jrm>

The review itself is due 2018-09-26.

If you do not have your username and password for the journal's web site, you can use this link to reset your password (which will then be emailed to you along with your username).  
<http://www.tspsubmission.com/index.php/jrm/login/resetPassword/ahandayani?confirm=3e724b41e2b84c5c5ba7f568a06fb4dd9051fed264766ebfa643ff46d815ed8de33A1537433844>

Submission URL:  
<http://www.tspsubmission.com/index.php/jrm/reviewer/submission?submissionId=4173>

Thank you for considering this request.

JRM Editorial  
Journal of Renewable Materials

"B Behaviour of Compatibility of Ap-g-PHMA to Impact Polypropylene/Kenaf Fibers composites"

In this research, behavior of Ap-g-PHMA as a compatibilizer on isotactic polypropylene (iPP)/ kenaf fibers composites were studied. In order to improve interfacial interaction between hydrophilic kenaf fiber and hydrophobic matrix PP, Hexyl Methacrylate (HMA) grafted to Amylopectin (Ap-g-PHMA) is used as a compatibilizer. FE-SEM microscopy, FTIR, DSC, TGA and mechanical testing were used for the composites characterization. The properties of binary and ternary systems have been analyzed as a function of both fiber and compatibilizer content. All compatibilized systems showed enhanced fiber dispersion and interfacial adhesion. It was found that using Ap-g-PHMA has significant effect on composite properties. Fiber loading at 40% ratio showed very good effect regarding to mechanical properties with 1% compatible agent. It is concluded, that incorporation of coupling agent had shown better result than that of without it at a certain level of fiber loading.

---

Journal of Renewable Materials  
2590 Windmill Ln #308, Henderson, NV 89074, USA  
Tel: +1 702 673 0457  
Fax: +1 844 635 2598  
Office Hours: 9:00-17:00 (UTC -8:00)  
Email: [jrm@techscience.com](mailto:jrm@techscience.com)

[https://webmail.iti.ac.id/?\\_task=mail&\\_safe=0&\\_uid=365&\\_mbox=INBOX&\\_action=print&\\_extwin=1](https://webmail.iti.ac.id/?_task=mail&_safe=0&_uid=365&_mbox=INBOX&_action=print&_extwin=1)

# Behaviour of Compatibility of Ap-g-PHMA to Impact Polypropylene/Kenaf Fibers composites

A.S. Handayani<sup>1</sup>, I.S. Purwaningsih<sup>2</sup> and M.Chalid<sup>3\*</sup>

<sup>1,2</sup> Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Indonesia, Jl. Raya Puspiptek-Serpong Tangerang Selatan 15320 Banten-Indonesia, Phone. +62-21-756 2157

<sup>3</sup> Department of Metallurgy and Material, Faculty of Engineering- Universitas Indonesia - Kampus UI Depok 16424 Jawa Barat – Indonesia, Phone : + 62 – 21 – 786 3510

Correspondence : [chalid@metal.ui.ac.id](mailto:chalid@metal.ui.ac.id); [aniek.handayani@iti.ac.id](mailto:aniek.handayani@iti.ac.id)

**Abstract.** In this research, behavior of Ap-g-PHMA as a compatibilizer on isotactic polypropylene (iPP)/ kenaf fibers composites were studied. In order to improve interfacial interaction between hydrophilic kenaf fiber and hydrophobic matrix PP, Hexyl Methacrylate (HMA) grafted to Amylopectin (Ap-g-PHMA) is used as a compatibilizer. FE-SEM microscopy, FTIR, DSC, TGA and mechanical testing were used for the composites characterization. The properties of binary and ternary systems have been analyzed as a function of both fiber and compatibilizer content. All compatibilized systems showed enhanced fiber dispersion and interfacial adhesion. It was found that using Ap-g-PHMA has significant effect on composite properties. Fiber loading at 40% ratio showed very good effect regarding to mechanical properties with 1% compatible agent. It is concluded, that incorporation of coupling agent had shown better result than that of without it at a certain level of fiber loading.

**Keywords:** Compatibilizer, Ap-g-PHMA, Polypropylene/Kenaf fiber, morphology, mechanical and thermal properties.

## 1. Introduction

Polymer composites-based on natural fibers are currently of concern in the innovation of materials for various applications, such as automotive, building, appliance, packaging materials as well as biomaterials. The main advantages of natural fibers are biodegradable, renewable, low cost, low density and high toughness. Unfortunately their compatibility between fiber and the polymer matrix is very weak, has low fiber dispersion, such as too low moisture barriers, there by decreasing material performance. In addition, polymer composites -based on natural fibers will give great impact on the composite nature, which is related to particle size, dispersion and geometry of the filler in the matrix. In order to enhance the interaction between fibers and polymers, surface modification of fibers and polymer functional is needed, as well as the necessary addition of compatibilizer [1]. To improve interfacial adhesion in composites with natural fibers can be treated by physical / chemical fiber interface or using specific compatibilizer. Chemical modification using compatible agent reactive group, such as using the hydroxyl functional groups of the fiber surface, while the other side is left to copolymerize with the matrix, is a very interesting way to allow the formation of covalent bonds between fibers and matrix, so as to improve mechanical properties[2]. More than forty substances as compatible agents have been used in production and research areas. Among these materials, one of the most popular is the MAPP. With MAPP, it is found that the interfacial bonding

c. Proceeding Nasional

1 paper terbit pada proceeding Technopex 2018 dengan link berikut <http://technopex.ac.id/>, ISSN: 2654-489X, hal 167-173.

TECHNOPEX-2018 Institut Teknologi Indonesia

ISSN: 2654-489X

## KOPOLIMERISASI CANGKOK *NATURAL RUBBER-Graft-POLY (METIL METAKRILAT)* SEBAGAI MATERIAL TERMOPLASTIK ELASTOMER

A.S. Handayani <sup>1)</sup>, Josua Soaloon, <sup>1)</sup> Haikel Zakka, <sup>1)</sup> Adi Cifriadi <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Program Studi Teknik Kimia Institut Teknologi Indonesia -Tangerang Selatan 15320

<sup>2)</sup> Pusat Penelitian Karet, Jln Salak No.1 Bogor 16151

E-mail: [Aniek.handayani@iti.ac.id](mailto:Aniek.handayani@iti.ac.id)

### Abstrak

Kopolimerisasi cangkok NR-g-PMMA telah disintesis dengan mereaksikan ENR-EBiB dan MMA dalam pelarut campuran toluen-air melalui metode ATRP. Kopolimer cangkok NR-g-PMMA diperoleh melalui tiga tahap reaksi, yaitu reaksi epoxidasi NR dengan asam format dan hidrogen peroksida dalam surfaktan Poly(ethylene oxide fatty alcohol) hexadecylether (Teric) dan air menghasilkan Epoxidasi Natural Rubber (ENR), dilanjutkan tahap reaksi substitusi ENR dengan Ethyl Bromo iso Butirat (EBiB) menghasilkan makroinisiator ENR-EBiB, sebagai komonomer pada reaksi pencangkakan dengan MMA dengan bantuan ligan kompleks 2-2' Bipyridine/CuCl/CuCl<sub>2</sub> sebagai inisiator dalam campuran pelarut toluen-air. Derajat kopolimerisasi cangkok NR-g-PMMA ditentukan dengan membandingkan signal <sup>1</sup>H-NMR pada 3.57 ppm yang merupakan proton pada gugus -OCH<sub>3</sub> pada PMMA yang tercangkok dalam NR-g-PMMA dengan seluruh sinyal proton pada NR-g-PMMA.

**Kata kunci:** NR, PMMA, NR-EBiB, TPE NR-g-PMMA, ATRP

### ABSTRACT

Graft copolymerization of NR-g-PMMA has been synthesized by reaction between NR and MMA in a toluene-water mix-solvent media. Graft copolymer of NR-g-PMMA was carried out through third step reaction, i.e. the first step of epoxidation between NR and formic acid in hydrogen peroxide Poly(ethylene oxide fatty alcohol) hexadecyl ether (Teric) and water surfactant. The second step, the reaction between ENR and Ethyl Bromo iso-butyrate (EBiB) was resulting macro-initiator to be used as co-monomer in graft copolymerization with MMA using initiator 2-2' Bipyridine / CuCl / CuCl<sub>2</sub> as ligand in a mixture of toluene-water solvent. The degree of NR-g-PMMA graft copolymerization is determined by <sup>1</sup>H-NMR by comparing the signal at 3.57 ppm which is a proton in the -OCH<sub>3</sub> group of PMMA grafted in NR-g-PMMA.

**Keywords:** NR, PMMA, NR-EBiB, TPE NR-g-PMMA, ATRP

### Pendahuluan

Karet Alam atau yang dikenal dengan cis-1,4-polyisoprene diperoleh dari tanaman *Hevea brasiliensis* memiliki beberapa sifat khusus, yaitu ketahanan yang tinggi, kekuatan mekanik dan *fatigue resistance* [1]. Aplikasi karet alam telah diterapkan di berbagai produk seperti ban otomotif, sarung tangan medis dan segel karet. Kesadaran pada isu lingkungan, mengakibatkan penggunaan polimer turunan minyak bumi mulai ditinggalkan dan menggantinya dengan sumber daya terbarukan seperti karet alam dan serat alam. Modifikasi karet alam menjadi material baru yang memiliki nilai tambah lebih tinggi dengan karakteristik baik sangat dihargai. Beberapa kelemahan karet alam seperti rendahnya panas dan ketahanan pada ozon serta ketahanan terhadap minyak yang buruk disebabkan penggunaan bahan alam tidak jenuh dan bersifat hidrofobik. Berbagai modifikasi kimia karet alam telah dilaporkan diantaranya epoksidasi, hidrogenasi dan maleinisasi termasuk degradasi dan transformasi karet alam menjadi bahan fotosensitif. Selain itu, kopolimerisasi cangkok metil metakrilat (MMA) pada karet alam telah lama diselidiki untuk memasukkan karakter plastik ke dalam bahan elastomer. Material ini dikenal dengan thermoplastic elastomer (TPE), TPE adalah material yang bersifat termoplastik dan elastis. Sifat tersebut

d. Proceeding Internasional

1 paper review ke 2 Proceeding International, submit IOP conference proceeding: Materials and Engineering terindex Scopus, SJR dan Compendex, Doi:10.1088/issn.1757-899X, Online ISSN: 1757-899X, Print ISSN: 1757-8981.

## Application of Waste Sorghum Stem (Sorghum bicolor) as a Raw Material for Microfiber Cellulose

S Handayani<sup>a\*</sup>, Y A Husnil<sup>a</sup>, A S Handayani<sup>a</sup>, Ismojo<sup>b</sup>, M Chalid<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Indonesia, Jl. Raya Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan 15320 Banten – Indonesia, phone +62-21-756 1092

<sup>b</sup> Department of Otomotive, Institut Teknologi Indonesia, Jl. Raya Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan 15320 Banten – Indonesia, phone +62-21-756 1094

<sup>c</sup> Department of Metallurgy and Material, Faculty of Engineering, Universitas Indonesia, Kampus Depok 16424, Jawa Barat - Indonesia, phone +62-21-786 3510.

E-mail: [sri.handayani@iti.ac.id](mailto:sri.handayani@iti.ac.id), [Ismojo72@gmail.com](mailto:Ismojo72@gmail.com), [chalid@metal.ui.ac.id](mailto:chalid@metal.ui.ac.id).

Received xxxxxx

Accepted for publication xxxxxx

Published xxxxxx

### Abstract

Sorghum is mainly used as raw material for producing sugar and syrup. The waste sorghum stem which contains around 40-44% w/w of cellulose has not been utilized for producing higher value products. This work is aimed to study the characteristics of microfiber cellulose (MFC) produced from waste sorghum stem. To produce MFC, the amorphous part presence in the fiber such as hemicellulose and lignin has to be removed through chemical process. This study compared two methods for preparing the waste sorghum stem i.e. 1) Alkalization 1-Hydrolysis-Alkalization 2-Acetylation and 2) Alkalization-Bleaching-Acetylation. Thermal stability, crystallinity, morphology, and functional group analysis are the parameters measured in this research. The method that produce MFC with better quality was the first method. The MFC has a significant reduction of amorphous fraction with crystallinity index of 81.07%. From STA analysis it was found that the MFC product was able to endure the thermal treatment at 315°C without any significant weight loss.

Keywords: waste sorghum stem; fiber; microfiber cellulose; alkalization; bleaching

### 1. Introduction

Sorghum is mainly used as raw material for producing sugar [1]. The waste sorghum stem contains cellulose, hemicellulose, and lignin with composition around 40-44% w/w, 27-35% w/w, and 18-20% w/w respectively [2]. The natural fiber that presence in the waste sorghum stem has not been optimally utilized for producing higher value product.

Cellulose fiber receives a great deal of interest considering the ability of this material on increasing the biodegradability of a polymer. Biopolymer is the current trend especially in research regarding advanced material so that the usage of petroleum based polymer can be reduced. The cellulose fiber for biopolymer application is usually in a form of micro fiber with size <100 μm [3]. This fiber, which is known as

microfiber cellulose (MFC), has the ability to reinforce the biopolymer [4]. It is crucial that the fiber must be sufficiently small in size in order to improve the mechanical strength of the biopolymer [5].

In MFC production from cellulose, the impurities such as wax and oil as well as amorphous fraction such as hemicellulose and lignin have to be removed first. There are three common methods to synthesize cellulose fiber, mechanical, chemical or enzymatic. Mechanical methods involve crushing and grinding while chemical method employs alkalization, hydrolysis, bleaching, acetylation, and another chemical treatment. Endoglucanase is commonly used in synthesizing cellulose fiber through enzymatic method [6].

Former studies synthesized cellulose from sorghum plant by combining mechanical and chemical methods [7]. This

**Peer Review Form**  
**13<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry**

Title	Application of Waste Sorghum Stem (Sorghum bicolor) as a Raw Material for Microfiber Cellulose
Author	S Handayani <sup>a</sup>
	Please use the following scale to rate the manuscript (place a number in the space provided): 1. Poor 2. Fair 3. Good 4. Very Good 5. Excellent
Overall quality and completeness	4
Originality and significance	4
Clarity and conciseness	4
Reviewer Confidential Comments to Editor	
Reviewer Comments to Author:	Please check in the text
Reviewer Recommendation	1. Accept <b>2. Minor Revision</b> 3. Major Revision 4. Reject

**Peer Review Form**  
**13<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry**

Title	Application of Waste Sorghum Stem (Sorghum bicolor) as a Raw Material for Microfiber Cellulose
Author	S Handayania*, Y A Husnila, A S Handayania, Ismojob, M Chalidc
	Please use the following scale to rate the manuscript (place a number in the space provided): 1. Poor 2. Fair 3. Good 4. Very Good 5. Excellent
Overall quality and completeness	3. Good
Originality and significance	3. Good
Clarity and conciseness	3. Good
Reviewer Confidential Comments to Editor	
Reviewer Comments to Author:	1. Turnitin similarity index 3% 2. Abstract should be concise. Do not include background research. 3. Careful with tenses and terms 4. consult notes on the manuscript
Reviewer Recommendation	<del>1. Accept</del> 2. Minor Revision <del>3. Major Revision</del> 4. Reject

## 2. HKI (Publikasi, dan Produk Penelitian Lainnya)

### a. Draft Patent

#### Deskripsi

##### **KOMPOSIT KARET ALAM DENGAN *MICROFIBRILLATED CELLULOSE* (MFC) DARI SERAT TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT (TKKS)**

5

#### **Bidang Teknik Invensi**

Invensi ini berhubungan dengan suatu komposit antara karet alam dengan *microfibrillated cellulose* (MFC) dari serat Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) untuk meningkatkan kekuatan sobek dari karet alam yang dapat diaplikasikan pada ban dalam kendaraan bermotor yang membutuhkan kekuatan sobek cukup tinggi.

#### 15 **Latar Belakang Invensi**

Karet alam yang dikenal dengan 1,4-poliisoprena merupakan makromolekul alami yang memiliki sifat spesial yaitu elastis dan fleksibel, namun kuat tarik dan ketahanan sobek yang rendah merupakan kelemahan utama dari produk karet alam. Sementara itu selulosa adalah komponen utama dari dinding sel tumbuhan dan bahan bangunan dasar bagi banyak tekstil dan kertas. Selulosa tidak dapat dicerna oleh manusia, hanya dapat dicerna oleh hewan yang memiliki enzim selulase. Selulosa memiliki struktur kimia seperti pada pati, sehingga modifikasi selulosa dapat dilakukan untuk menggantikan peran pati sebagai bahan pengisi (Handayani *et al.*, 2017; Chalid *et al.*, 2014; Chalid *et al.*, 2015). Karet alam dan selulosa merupakan dua material yang memiliki kompatibilitas yang sangat berbeda. Perpaduan karet alam dengan bahan pengisi selulosa diharapkan dapat menjadi komposit dengan kekuatan yang lebih baik.

Selama ini, bahan pengisi untuk kompon karet alam yang biasa digunakan adalah *carbon black* dan silika. Namun, bahan

### Uraian Lengkap Invensi

Formula komposit karet alam/MFC dari serat TKKS telah  
5 dibuat menggunakan 2 bahan penyambung (*coupling agent*) yang  
umum digunakan untuk pembuatan barang jadi karet yaitu  
heksamin/resorcinol dan anhidrida maleat. Komposisi komposit  
yang dibuat mengandung: 1)karet alam sebanyak 100 bsk sebagai  
bahan baku; 2) MFC sebanyak 25 bsk sebagai bahan baku; 3) seng  
10 oksida sebanyak 5 bsk sebagai aktivator; 4) asam stearat  
sebanyak 2 bsk sebagai aktivator; 5) CBS (*N-cyclohexyl-  
Benzothiazole Sulfonamide*) sebanyak 1,4 bsk sebagai bahan  
pencepat; 6) TMQ (*2,2,4-Trimethyl-1,2-Dihydroquinoline*)  
sebanyak 1,5 bsk sebagai antioksidan; 7) gliserol sebanyak 3  
15 bsk sebagai bahan pemlastis, 8) sulfur sebanyak 1,7 bsk sebagai  
bahan pemvulkanisasi, dan 9) heksamin/resorcinol masing-masing  
sebanyak 3 bsk sebagai bahan penyambung atau 9) anhidrida  
maleat sebanyak 3 bsk sebagai bahan penyambung. Adapun sebagai  
kontrol dibuat formula komposit yang tidak menggunakan bahan  
20 penyambung.

Semua bahan-bahan tersebut kemudian digiling di dalam  
mesin giling terbuka dua roll (*two roll open mill*) hingga  
diperoleh komposit yang homogen. Selanjutnya komposit tersebut  
diuji kekuatan sobeknya, hasilnya komposit yang menggunakan  
25 heksamin/resorcinol sebagai bahan penyambung memberikan nilai  
kekuatan sobek lebih besar (41,7 MPa) dibandingkan komposit  
yang menggunakan bahan penyambung anhidrida maleat (30,1) dan  
komposit yang tidak menggunakan bahan penyambung (35 MPa).  
Dengan demikian penggunaan MFC sebagai bahan pengisi pada  
30 komposit karet alam/MFC terbukti dapat meningkatkan kekuatan  
sobek komposit yang dihasilkannya.

### Klaim

1. Suatu komposisi komposit karet alam dengan MFC yang  
5 mengandung: 100 bsk karet alam, 25 bsk MFC, 3 bsk  
heksamin/resorcinol, 5 bsk seng oksida, 2 bsk asam  
stearat, 1,4 bsk CBS, 1,5 bsk TMQ, 3 bsk gliserol, dan  
1,7 bsk sulfur menghasilkan kuat sobek 41,7 MPa, lebih  
10 tinggi dibandingkan kuat sobek komposit yang menggunakan  
bahan penyambung anhidrida maleat (30,1) dan komposit  
yang tidak menggunakan bahan penyambung (35 MPa).
  
2. Komposisi komposit antara karet alam dengan selulosa  
15 sebagaimana pada klaim 1 di atas dapat mengandung senyawa  
lain sebagai aditif sesuai dengan spesifikasi produk yang  
diinginkan.

ini memiliki kelemahan, yaitu dari segi harga dan ketersediaan. Bahan-bahan ini berasal dari sumber yang tidak dapat diperbaharui dengan harga relatif mahal. Selain itu, silika juga memiliki kelemahan yaitu menghasilkan abu dalam jumlah  
5 banyak saat ban bekas dibuang dengan cara dibakar. Penggunaan selulosa sebagai bahan pengisi dapat mengatasi masalah-masalah tersebut sebab selulosa merupakan polimer alam yang cukup melimpah, mudah diperoleh, dapat diperbaharui, dan mudah dibuang.

10           Setiawati dkk. (2015) telah mencoba membuat komposit karet alam/selulosa dari TKKS dengan variasi massa selulosa (0, 5, 10, dan 15 bsk) dimana selulosa yang dihasilkan dalam ukuran nano (nanoselulosa). Hasilnya menunjukkan bahwa karet alam/selulosa dengan jumlah selulosa 15 bsk memiliki nilai  
15 tegangan dan modulus Young tertinggi masing-masing sebesar  $15,2 \times 10^7 \text{ N/m}^2$  dan  $1,504 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ .

### **Ringkasan Invensi**

20           Bertitik-tolak dari hal-hal tersebut di atas, dan untuk memberikan hasil yang lebih baik dan lebih sempurna, maka tujuan dari invensi ini adalah untuk menghasilkan komposit karet alam/selulosa dengan kekuatan sobek yang cukup baik sehingga dapat dikembangkan untuk bahan baku pembuatan produk  
25 yang membutuhkan kekuatan sobek cukup tinggi seperti ban dalam sepeda dan sarung tangan. Selulosa yang digunakan berasal dari serat TKKS melalui proses kimia menghasilkan selulosa dalam ukuran mikro (MFC) yang secara proses lebih mudah dan harganya lebih murah daripada nanoselulosa.

30           Masih menjadi tujuan lain dari invensi ini adalah meningkatkan persentase Tingkat Kandungan Dalam Negeri (TKDN) pada produk-produk yang selama ini bahan bakunya masih impor, salah satunya adalah ban dalam kendaraan bermotor.

b. Produk Penelitian

1. Makroinisiator

a. CMC-EBiB



b. MFC-EBiB



c. ENR-EBiB



2. Kopolimer NR-g-PMMA



3. Komposit Selulose/Latex/Aditif



3. Publikasi: Internasional Conference dan Seminar Nasional
  - a. Internasional Conference JCC-Undip 2018 – Semarang



28<sup>th</sup> June 2018

Dear **Aniek Sri Handayani**  
Institut Teknologi Indonesia, Indonesia

#### **ACCEPTANCE LETTER**

Thank you for submitting your abstract for presentation at "13<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry" to be held 7<sup>th</sup> -8<sup>th</sup> September 2018 in Semarang, Indonesia. We have reviewed your paper abstract and found that they meet preliminary acceptance requirements set forth by the committee

Your abstracts entitled:

1. **Behaviour of Compatibility of Ap-g-PHMA on to Impact Polypropylene/Kenaf Fibers composites is accepted for Oral Presentation**
2. **Application of Waste Sorghum Stem (Sorghum bicolor) as a Raw Material for Microfiber Cellulose is accepted for Poster presentation**
3. **The effect of variations in acetylation reaction time and temperature on the acetyl composition of cellulose acetate from empty bunch of palm fruit is accepted for Poster Presentation**

**Congratulations and you may begin making your conference plans!**

Please save this message for reference.

- ✓ Confirmation of your presentation on the final schedule is contingent upon full payment of fees by 7<sup>th</sup> July 2018 for early bird and 7<sup>th</sup> August for late payment.
- ✓ After that time, your presentation will be dropped from the program if you are not yet registered with fees paid in full. If you have extenuating circumstances which would require later payment, please contact us [jcc@live.undip.ac.id](mailto:jcc@live.undip.ac.id) to make arrangements prior to 7<sup>th</sup> August 2018.
- ✓ The registrar will provide confirmation when your registration and fees have been received and processed.
- ✓ Please note that 13<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry committee does not have funds available to pay registration and/or travel expenses for program participants.
- ✓ You must attend and present the paper at the conference in order to be included in the program and proceedings.
- ✓ The preliminary program, including registration materials, will be posted online at conference website (<https://jcc.undip.ac.id/>)
- ✓ Substitutions for presenting authors may be made until 7<sup>th</sup> August 2018. The substitute must be registered for the conference by contacting conference committee. The substitute will be listed as the presenting author in conference materials.
- ✓ No changes to the title or text of your submission will be accepted after 7<sup>th</sup> August 2018.
- ✓ You will receive final confirmation of your place on the program as well as specific details and information about your session between 8<sup>th</sup> -11<sup>th</sup> August 2018 (contingent upon your registration and payment of fees by 7<sup>th</sup> August 2018).



- ✓ Please note that individual requests for specific presentation dates and/or times cannot be addressed due to the very large number of presentations and other factors that the program committee must consider when scheduling the overall program.
- ✓ You are encouraged to prepare a full paper to be published, however the submission of a paper is optional.
- ✓ A review coordinator will arrange for two independent and anonymous reviews. Papers deemed acceptable by this process will be included in the conference proceedings or conference partner journal.
- ✓ Papers must be no longer than 8,000 words and must be written in English prepared in Word and submitted by 14<sup>th</sup> August 2018.
- ✓ Reviews will be completed and comments sent back to you by 7<sup>th</sup> October 2018. Revisions, if applicable, will be due 21<sup>st</sup> October 2018.
- ✓ Please note that you must be registered, with fees paid, and you must make your presentation at the conference in order to have your paper published in the conference proceedings or conference partner journal.

Feel free to contact us ([jcc@live.undip.ac.id](mailto:jcc@live.undip.ac.id)) if you have any questions about your abstract and full paper submission. We try to respond to you quickly

Thank you for your interest, and we look forward to working with you on a successful conference

Yours sincerely,

**Adi Darmawan, Ph.D**  
The Chair of 13<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry

## **Behaviour of Compatibility of Ap-g-PHMA to Impact Polypropylene/Kenaf Fibers composites**

A.S. Handayani<sup>1</sup>, I.S. Purwaningsih<sup>2</sup> and M.Chalid<sup>3\*</sup>

<sup>1,2</sup> Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Indonesia, Jl. Raya Puspiptek-Serpong  
Tangerang Selatan 15320 Banten-Indonesia, Phone. +62-21-756 2157

<sup>3</sup> Department of Metallurgy and Material, Faculty of Engineering- Universitas Indonesia - Kampus UI  
Depok 16424 Jawa Barat – Indonesia, Phone : + 62 – 21 – 786 3510

Correspondence : [chalid@metalni.ac.id](mailto:chalid@metalni.ac.id); [aniek.bandayani@ti.ac.id](mailto:aniek.bandayani@ti.ac.id)

**Abstract.** In this research, behavior of Ap-g-PHMA as a compatibilizer on isotactic polypropylene (iPP) kenaf fibers composites were studied. In order to improve interfacial interaction between hydrophilic kenaf fiber and hydrophobic matrix PP, Hexyl Methacrylate (HMA) grafted to Amylopectin (Ap-g-PHMA) is used as a compatibilizer. FE-SEM microscopy, FTIR, DSC, TGA and mechanical testing were used for the composites characterization. The properties of binary and ternary systems have been analyzed as a function of both fiber and compatibilizer content. All compatibilized systems showed enhanced fiber dispersion and interfacial adhesion. It was found that using Ap-g-PHMA has significant effect on composite properties. Fiber loading at 40% ratio showed very good effect regarding to mechanical properties with 1% compatible agent. It is concluded, that incorporation of coupling agent had shown better result than that of without it at a certain level of fiber loading.

**Keywords:** Compatibilizer, Ap-g-PHMA, Polypropylene/Kenaf fiber, morphology, mechanical and thermal properties.

### **1. Introduction**

Polymer composites-based on natural fibers are currently of concern in the innovation of materials for various applications, such as automotive, building, appliance, packaging materials as well as biomaterials. The main advantages of natural fibers are biodegradable, renewable, low cost, low density and high toughness. Unfortunately their compatibility between fiber and the polymer matrix is very weak, has low fiber dispersion, such as too low moisture barriers, there by decreasing material performance. In addition, polymer composites-based on natural fibers will give great impact on the composite nature, which is related to particle size, dispersion and geometry of the filler in the matrix. In order to enhance the interaction between fibers and polymers, surface modification of fibers and polymer functional is needed, as well as the necessary addition of compatibilizer [1]. To improve interfacial adhesion in composites with natural fibers can be treated by physical / chemical fiber interface or using specific compatibilizer. Chemical modification using compatible agent reactive group, such as using the hydroxyl functional groups of the fiber surface, while the other side is left to copolymerize with the matrix, is a very interesting way to allow the formation of covalent bonds between fibers and matrix, so as to improve mechanical properties [2]. More than forty substances as compatible agents have been used in production and research areas. Among these materials, one of the most popular is the MAPP. With MAPP, it is found that the interfacial bonding

b. Seminar Nasional SNP 2018

Modifikasi Gugus Hidroksil Pada Onggok Sebagai Komonomer  
Pencangkakan Onggok-g-Latex

**A.S. Handayani<sup>1,\*</sup>, Winna Apriani<sup>2</sup>, Fella<sup>3</sup>, <sup>4</sup>Amanda, <sup>5</sup>M.Chalid**

<sup>1,2,3</sup> Program Studi Teknik Kimia – Institut Teknologi Indonesia, Tangerang Selatan

<sup>4</sup> Pusat Penelitian Kimia – LIPI, Tangerang Selatan

<sup>5</sup> Teknik Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia, Depok

**ABSTRAK**

Onggok adalah limbah padat industri tapioca yang jumlahnya berlimpah di Indonesia. Di dalam onggok masih memiliki kandungan serat selulose dan pati yang masih tinggi, yang tersusun oleh pengulangan unit glukose. Struktur kimia glucose memiliki 3 gugus fungsi hidroksil yang berpotensi sebagai gugus radikal yang diperlukan dalam kopolimerisasi cangkok. Penelitian ini mensintesa Onggok yang disubstitusi dengan gugus EBiB (Ethyl Bromoisobutyrate) menjadi Onggok-EBiB. Hasil modifikasi onggok dipastikan keberhasilan reaksinya dengan melihat perubahan gugus fungsi hidroksil dan keberadaan gugus fungsi karbonil menggunakan uji FTIR.

**Kata kunci:** polimer, SNP 2018, Depok, Hotel Margo

\***E-mail:** themnmsday2018@gmail.com

4. Buku Ajar

**Amylopectin-g-Poly(hexyl metacrylate)  
Sintesa, Karakteristik dan Aplikasi**

**Aniek S Handayani, Yuli Amalia Husnil, Mochamad Chalid, Dedi Priadi**

*Departemen Teknik Kimia  
Institut Teknologi Indonesia  
Dan  
Departemen Teknik Metalurgi dan Material  
Fakultas Teknik – Universitas Indonesia*

**2018**

## Kata Pengantar

Puji syukur kepada Tuhan yang Maha Esa atas berkat dan rahmatNya kepada penulis, sehingga dapat menyelesaikan buku ini.

Buku ini disusun dalam rangka untuk memberikan Gambaran tentang metode Atom Transfer Radical Polymerization kepada ilmu pengetahuan dan teknologi.

Pada kesempatan ini, penulis ingin menyampaikan rasa terimakasih yang mendalam atas segala bimbingan, bantuan, dukungan dan dorongan semangat yang telah diberikan hingga terwujudnya Buku ini.

Jakarta, Juli 2016  
Aniek S Handayani

## Ringkasan

Agen bio-kopling adalah material berbasis bahan alam terbarukan yang digunakan sebagai aditif pengkompetibel pada modifikasi polimer sintetik dan serat alam. Modifikasi polipropilen dengan serat alam diperlukan agen kopling untuk meningkatkan kompatibilitas kedua bahan tersebut. Karena PP bersifat hidrofobik dan serat alam hidrofilik, maka diperlukan agen kopling yang bersifat amphifilik (hybrid). Salah satu bahan yang dapat dimodifikasi sebagai bahan amphifilik adalah biopolymer. Biopolimer berbasis *starch* sebagai matrik yang mudah didegradasi secara biologis dan dimodifikasi dengan polimer sintesis telah banyak dikembangkan untuk berbagai aplikasi teknik. Starch yang sebagian besar merupakan komponen amilopektin merupakan padatan semi kristalin yang sangat mudah dimodifikasi menjadi berbagai produk teknik. Teknik modifikasi antara starch dengan polimer sintetik (polyolefin) banyak dikembangkan untuk memperbaiki sifat biodegradabilitas polimer sintetik. Teknik pencangkakan banyak dipilih untuk memodifikasi starch dengan monomer/polimer sintetik. Metode ATRP telah digunakan pada kopolimerisasi starch dengan polimer sintetik karena kemudahan dalam mengontrol polidispersitas (PDI) dan berat molekul. Disisi lain kedua bahan tersebut memiliki permasalahan yaitu keduanya tidak memiliki reaktifitas yang sama, sehingga untuk dapat dilakukan kopolimerisasi antar keduanya, maka baik propilen maupun starch dilakukan modifikasi terlebih dahulu. Substitusi *amilopektin* teraktifasi oleh inisiator ATRP, membuat *amilopektin* memiliki gugus radikal yang dapat melakukan transfer atom pada alkil metakrilat, sehingga alkilmetakrilat selain tercangkok langsung pada *amilopektin* juga terpolimerisasi menghasilkan kopolimer Ap-g-PAMA. Kopolimer Ap-g-PHMA selanjutnya dipilih sebagai agen kopling pada pencampuran PP/serat alam untuk meningkatkan kompatibilitas PP sebagai matrik biokomposit. Sedangkan serat alam (kenaf) digunakan untuk meningkatkan sifat mekanik dan biodegradabilitas biokomposit berbasis PP. Kegiatan riset diawali dengan optimasi kondisi proses (suhu dan rasio katalis/*Amilopektin*) untuk aktivasi *Amilopektin*, dilanjutkan optimasi proses (ratio AMA/*Amilopektin*, rasio pelarut dan katalis, serta suhu) pada kopolimerisasi *Amilopektin* teraktifasi pada AMA (Metil, Butil dan hexil-metakrilat) sebagai pembanding. Produk terbaik yang dapat diuji kinerjanya adalah Ap-g-PHMA. Karakteristik agen biokopling Ap-g-PHMA dikaji terhadap sifat thermal, mekanik, morfologi, mikrostruktur, berat molekul, dan biodegradabilitasnya. Studi kasus aplikasi agen bio-kopling Ap-g-PHMA pada PP yang diperkuat serat alam (Kenaf) (variasi rasio serat/PP, %berat Ap-g-PHMA dan suhu). divariasikan pada rentang maksimum PP 70% -50%. Penelitian ini ditujukan untuk mendapatkan material biopolymer berbasis *Amilopektin* sebagai agen bio-kopling. Produk penelitian dapat berkontribusi bagi solusi langsung maupun tidak langsung sebagai material substitusi polipropilen biodegradabel. Hasil Penelitian berupa produk makroinisiator dan kopolimer Ap-g-PHMA yang dapat diaplikasikan sebagai agen pengkompetibel untuk produk biokomposit berbasis polipropilen yang diperkuat oleh serat alam. Karakteristik produk makroinisiator amilopektin Ap-EBiB memiliki DS  $1.380 \pm 0,2735$  merupakan produk MI yang dapat dikopolimerisasi melalui metode ATRP menghasilkan kopolimer Ap-g-PHMA. Produk kopolimer Ap-g-PHMA yang dihasilkan memiliki persen grafting sebesar 49,07%. derajat kopolimerisasi 2,2 dan berat molekul total  $33.112 \pm 5212$  gr/grmol, yang bersifat amorf dengan kestabilan thermal berkisar antara 265 – 340°C. Tg. 50.58°C dan Tm 246.56°C. Kinerja agen biokopling pada pencampuran PP/SK menghasilkan produk PP/SK/Ap-g-PHMA 60/40 (1%) memiliki karakteristik Tg= 100,57°C, Tm = 166,57°C, dengan kekuatan  $16,53 \pm 0.88$  MPa, % kuat mulur sebesar  $6.85 \pm 0.29$  %.

## Daftar Isi

<b>UCAPAN TERIMAKASIH</b> .....	II
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	III
<b>RINGKASAN</b> .....	IV
<b>DAFTAR ISI</b> .....	V
<b>CHAPTER. 1.</b> .....	6
<b><i>KOPOLIMERISASI CANGKOK STARCH TERAKTIFASI PADA MONOMER SYNTHETIK MELALUI METODE ATRP (ATOMIC TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION),</i></b> .....	6
<b>CHAPTER. 2.</b> .....	17
<b>CUTTING TECHNIQUE CHAIN STRUCTURE OF AMYLOPECTIN AS MACRO-INITIATOR FOR BIODEGRADABLE COPOLYMERS BY ATRP</b> .....	17
<b>CHAPTER. 3.</b> .....	25
<b>FUNCTIONALIZATION OF STARCH FOR MACRO-INITIATOR OF ATOMIC TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION (ATRP)</b> .....	25
<b>CHAPTER. 4.</b> .....	33
<b>SYNTHESIS OF AMYLOPECTIN MACRO-INITIATOR FOR GRAFT COPOLYMERIZATION OF AMYLOPECTIN-G-POLY (METHYL METHACRYLATE) BY ATRP (ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION)</b> .....	33
<b>CHAPTER. 5.</b> .....	40
<b><i>SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW COPOLYMER HEXYL METHACRYLATE GRAFTED TO AMYLOPECTIN AS A BIODEGRADABLE AGENT OF POLYMER HYBRID</i></b> .....	40
<b>CHAPTER. 6.</b> .....	46
<b>GRAFTING OF AMYLOPECTIN WITH VARIOUS ALKYL METHACRYLATE BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION FOR ENGINEERING APPLICATION</b> .....	46
<b>CHAPTER. 7.</b> .....	49
<b>UTILIZATION OF AMYLOPECTIN-GRAFTED-POLY(HEXYL METHACRYLATE) AS</b> .....	49
<b>BIO-COMPATIBLE AGENT FOR POLYPROPYLENE/STARCH POLYMERS BLEND</b> .....	49
<b>CHAPTER. 8.</b> .....	56
<b>COMPATIBILIZATION OF AMYLOPECTIN-GRAFTED- POLY (HEXYL METHACRYLATE) IN POLYBLEND</b> .....	56
<b>CHAPTER. 9.</b> .....	62
<b>BEHAVIOUR OF COMPATIBILITY OF AP-G-PHMA ON IMPACT POLYPROPYLENE/KENAF FIBERS COMPOSITES</b> .....	62
<b>CHAPTER. 10.</b> .....	70
<b>INFLUENCE OF COMPATIBILIZATION ON CRYSTALLINITY-MECHANICAL PROPERTY RELATIONSHIP OF POLYPROPYLENE/STARCH BLENDS</b> .....	65

**Chapter. 1.**  
**Kopolimerisasi Cangkok Starch teraktifasi pada Monomer Sintetik  
melalui metode ATRP (Atomic Transfer Radical Polymerization),**

**(GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACTIVATED STARCH ON TO MONOMER BY  
ATRP METHOD (Atomic Transfer Radical Polymerization)**

**A.S. Handayani<sup>\*)\*\*)</sup>, M. Chalid<sup>\*\*\*)</sup>, Emil Budianta<sup>\*\*\*)</sup>, Dedi Priadi<sup>\*\*)</sup>**

\*) Program Studi Teknik Kimia Institut Teknologi Indonesia

Jl. Raya Serpong, Tangerang Selatan, 15320, Telp/Fax: (021)7561092

\*\*) Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik Universitas Indonesia

\*\*\*) Departemen Kimia, Fakultas Mipa - Universitas Indonesia

**Abstrak**

*Perkembangan material biokomposit berbasis bahan terbarukan semakin pesat, terutama biokomposit berbasis biopolimer yang diperkuat serat alam semakin menjadi tuntutan pasar global. Biokomposit berbasis starch sebagai matrik yang mudah didegradasi secara biologis yang diperkuat serat alam sangat populer dikembangkan untuk berbagai aplikasi teknik (otomotif, biomedik). Thermoplastic starch (TPS) sebagai matrik biokomposit telah dikembangkan melalui metode blending dengan polimer sintetik (PP dan PE) yang telah diberi 'compatible agent' berupa zat penurun tegangan antar muka. Review jurnal ini akan membahas tentang Substitusi gugus hidroksil pada starch sebagai inisiator makro untuk dicangkokkan dengan PP-g-MA atau PE-g-MA sebagai zat penurun tegangan antar muka. Substitusi starch tersebut dengan metode ATRP dapat langsung dicangkokkan pada polietilen (PE) telah diteliti. Metoda tersebut membuat starch memiliki gugus radikal yang dapat melakukan transfer atom pada monomer sintetik berbasis poliolefin seperti propilen dan etilen sehingga selain dapat tercangkok langsung pada starch juga terpolimerisasi menghasilkan kopolimer PP-g-starch atau PE-g-starch. Beberapa faktor yang mengontrol kopolimerisasi melalui metode ATRP akan didiskusikan pada paper ini, yaitu: pengaruh konsentrasi monomer, jenis inisiator, pelarut, additif dan temperatur.*

**Kata kunci:** kopolimer cangkok, starch, atom transfer radical polymerization, gugus hidroksil.

**Abstract**

*Development of biocomposites based on renewable materials is rapidly increased, especially biocomposites based on biopolymer reinforced natural fiber increasingly a global market demands. Biocomposites based on Starch as a biodegradable matrix that natural fiber reinforced is popular developed for a variety of engineering applications (automotive, biomedical). Thermoplastic starch (TPS) as a biocomposites matrix has been developed through a method of blending with synthetic polymers (PP and PE), has been given a compatible agent. TPS has been produced in Taiwan since 2010 for electronic applications, the patent published in 2012 (U.S. 2012/0059097 A1). The review Journals will discuss about the substitution of hydroxyl groups on the starch as a macro initiator to graft with PP-g-MA or PE-g-MA as a compatible agent. Substitution of hydroxyl functional groups of starch in homogeneous condition through ATRP method can be directly grafted onto a monomers (MMA and MA) has been carried out by Bontempo et al. Substitution of hydroxyl functional groups on the starch by ATRP initiator, making the starch has a radical atoms that can transfer to the monomer synthetic such as propylene, ethylene so that in addition, starch macro initiator can direct grafted also polymerized to producing copolymer PP-g-starch. Some of the factors were controlling the copolymerization via ATRP method will be discussed in this paper include the influence of monomer concentration, macro initiator, solvents, additives and temperature.*

**Keywords:** graft copolymerization, starch, Atom Transfer radical copolymerization, hydroxyl functional groups.

## **Behaviour of Compatibility of Ap-g-PHMA to Impact Polypropylene/Kenaf Fibers composites**

A.S. Handayani<sup>1</sup>, I.S. Purwaningsih<sup>2</sup> and M.Chalid<sup>3\*</sup>

<sup>1,2</sup> Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Indonesia, Jl. Raya Puspiptek-Serpong Tangerang Selatan 15320 Banten-Indonesia, Phone. +62-21-756 2157

<sup>3</sup> Department of Metallurgy and Material, Faculty of Engineering- Universitas Indonesia - Kampus UI Depok 16424 Jawa Barat – Indonesia, Phone : + 62 – 21 – 786 3510

Correspondence : [chalid@metal.ui.ac.id](mailto:chalid@metal.ui.ac.id); [aniek.handayani@iti.ac.id](mailto:aniek.handayani@iti.ac.id)

**Abstract.** In this research, behavior of Ap-g-PHMA as a compatibilizer on isotactic polypropylene (iPP)/ kenaf fibers composites were studied. In order to improve interfacial interaction between hydrophilic kenaf fiber and hydrophobic matrix PP, Hexyl Methacrylate (HMA) grafted to Amylopectin (Ap-g-PHMA) is used as a compatibilizer. FE-SEM microscopy, FTIR, DSC, TGA and mechanical testing were used for the composites characterization. The properties of binary and ternary systems have been analyzed as a function of both fiber and compatibilizer content. All compatibilized systems showed enhanced fiber dispersion and interfacial adhesion. It was found that using Ap-g-PHMA has significant effect on composite properties. Fiber loading at 40% ratio showed very good effect regarding to mechanical properties with 1% compatible agent. It is concluded, that incorporation of coupling agent had shown better result than that of without it at a certain level of fiber loading.

**Keywords:** Compatibilizer, Ap-g-PHMA, Polypropylene/Kenaf fiber, morphology, mechanical and thermal properties.

### **1. Introduction**

Polymer composites-based on natural fibers are currently of concern in the innovation of materials for various applications, such as automotive, building, appliance, packaging materials as well as biomaterials. The main advantages of natural fibers are biodegradable, renewable, low cost, low density and high toughness. Unfortunately their compatibility between fiber and the polymer matrix is very weak, has low fiber dispersion, such as too low moisture barriers, there by decreasing material performance. In addition, polymer composites -based on natural fibers will give great impact on the composite nature, which is related to particle size, dispersion and geometry of the filler in the matrix. In order to enhance the interaction between fibers and polymers, surface modification of fibers and polymer functional is needed, as well as the necessary addition of compatibilizer [1]. To improve interfacial adhesion in composites with natural fibers can be treated by physical / chemical fiber interface or using specific compatibilizer. Chemical modification using compatible agent reactive group, such as using the hydroxyl functional groups of the fiber surface, while the other side is left to copolymerize with the matrix, is a very interesting way to allow the formation of covalent bonds between fibers and matrix, so as to improve mechanical properties[2]. More than forty substances as compatible agents have been used in production and research areas. Among these materials, one of the most popular is the MAPP. With MAPP, it is found that the interfacial bonding



**28<sup>st</sup> June 2018**

Dear **Aniek Sri Handayani**

Institut Teknologi Indonesia, Indonesia

#### **ACCEPTANCE LETTER**

Thank you for submitting your abstract for presentation at "13th Joint Conference on Chemistry" to be held 7<sup>th</sup> -8<sup>th</sup> September 2018 in Semarang, Indonesia. We have reviewed your paper abstract and found that they meet preliminary acceptance requirements set forth by the committee

Your abstracts entitled:

1. **Behaviour of Compatibility of Ap-g-PHMA on to Impact Polypropylene/Kenaf Fibers composites** is accepted for **Oral Presentation**
2. **Application of Waste Sorghum Stem (Sorghum bicolor) as a Raw Material for Microfiber Cellulose** is accepted for **Poster presentation**
3. **The effect of variations in acetylation reaction time and temperature on the acetyl composition of cellulose acetate from empty bunch of palm fruit** is accepted for **Poster Presentation**

**Congratulations** and you may begin making your conference plans!

Please save this message for reference.

- ✓ Confirmation of your presentation on the final schedule is contingent upon full payment of fees by 7<sup>th</sup> July 2018 for early bird and 7<sup>th</sup> August for late payment.
- ✓ After that time, your presentation will be dropped from the program if you are not yet registered with fees paid in full. If you have extenuating circumstances which would require later payment, please contact us [jcc@live.undip.ac.id](mailto:jcc@live.undip.ac.id) to make arrangements prior to 7<sup>th</sup> August 2018.
- ✓ The registrar will provide confirmation when your registration and fees have been received and processed.
- ✓ Please note that 13<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry committee does not have funds available to pay registration and/or travel expenses for program participants.
- ✓ You must attend and present the paper at the conference in order to be included in the program and proceedings.
- ✓ The preliminary program, including registration materials, will be posted online at conference website (<https://jcc.undip.ac.id/> )
- ✓ Substitutions for presenting authors may be made until 7<sup>th</sup> August 2018. The substitute must be registered for the conference by contacting conference committee. The substitute will be listed as the presenting author in conference materials.
- ✓ No changes to the title or text of your submission will be accepted after 7<sup>th</sup> August 2018.
- ✓ You will receive final confirmation of your place on the program as well as specific details and information about your session between 8<sup>th</sup> -11<sup>th</sup> August 2018 (contingent upon your registration and payment of fees by 7<sup>th</sup> August 2018).



- ✓ Please note that individual requests for specific presentation dates and/or times cannot be addressed due to the very large number of presentations and other factors that the program committee must consider when scheduling the overall program.
- ✓ You are encouraged to prepare a full paper to be published, however the submission of a paper is optional.
- ✓ A review coordinator will arrange for two independent and anonymous reviews. Papers deemed acceptable by this process will be included in the conference proceedings or conference partner journal.
- ✓ Papers must be no longer than 8,000 words and must be written in English prepared in Word and submitted by 14<sup>th</sup> August 2018.
- ✓ Reviews will be completed and comments sent back to you by 7<sup>th</sup> October 2018. Revisions, if applicable, will be due 21<sup>st</sup> October 2018.
- ✓ Please note that you must be registered, with fees paid, and you must make your presentation at the conference in order to have your paper published in the conference proceedings or conference partner journal.

Feel free to contact us ([jcc@live.undip.ac.id](mailto:jcc@live.undip.ac.id)) if you have any questions about your abstract and full paper submission. We try to respond to you quickly

Thank you for your interest, and we look forward to working with you on a successful conference

Yours sincerely,

**Adi Darmawan, Ph.D**  
The Chair of 13<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry

