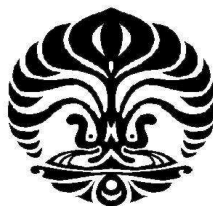


**POLIMERISASI *CORE-SHELL* METIL METAKRILAT-ETIL AKRILAT :
PENGARUH VARIASI PENGIKAT SILANG (GLISIDIL METAKRILAT) DAN
TEKNIK POLIMERISASI TERHADAP UKURAN PARTIKEL DAN INDEKS
POLIDIPERSITAS**

YUNITA INDRIANTI

0304030618



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2008

**POLIMERISASI *CORE-SHELL* METIL METAKRILAT-ETIL AKRILAT :
PENGARUH VARIASI PENGIKAT SILANG (GLISIDIL METAKRILAT) DAN
TEKNIK POLIMERISASI TERHADAP UKURAN PARTIKEL DAN INDEKS
POLIDIPERSITAS**

**Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

Oleh:

YUNITA INDRIANTI

0304030618



DEPOK

2008

SKRIPSI : POLIMERISASI *CORE-SHELL* METIL METAKRILAT-ETIL
AKRILAT : PENGARUH VARIASI PENGIKAT SILANG (GLISIDIL
METAKRILAT) DAN TEKNIK POLIMERISASI TERHADAP
UKURAN PARTIKEL DAN INDEKS POLIDIPERSITAS

NAMA : YUNITA INDRIANTI

NPM : 0304030618

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, DESEMBER 2008

Dr. EMIL BUDIANTO

Dra. HELMIYATI M.Si

PEMBIMBING I

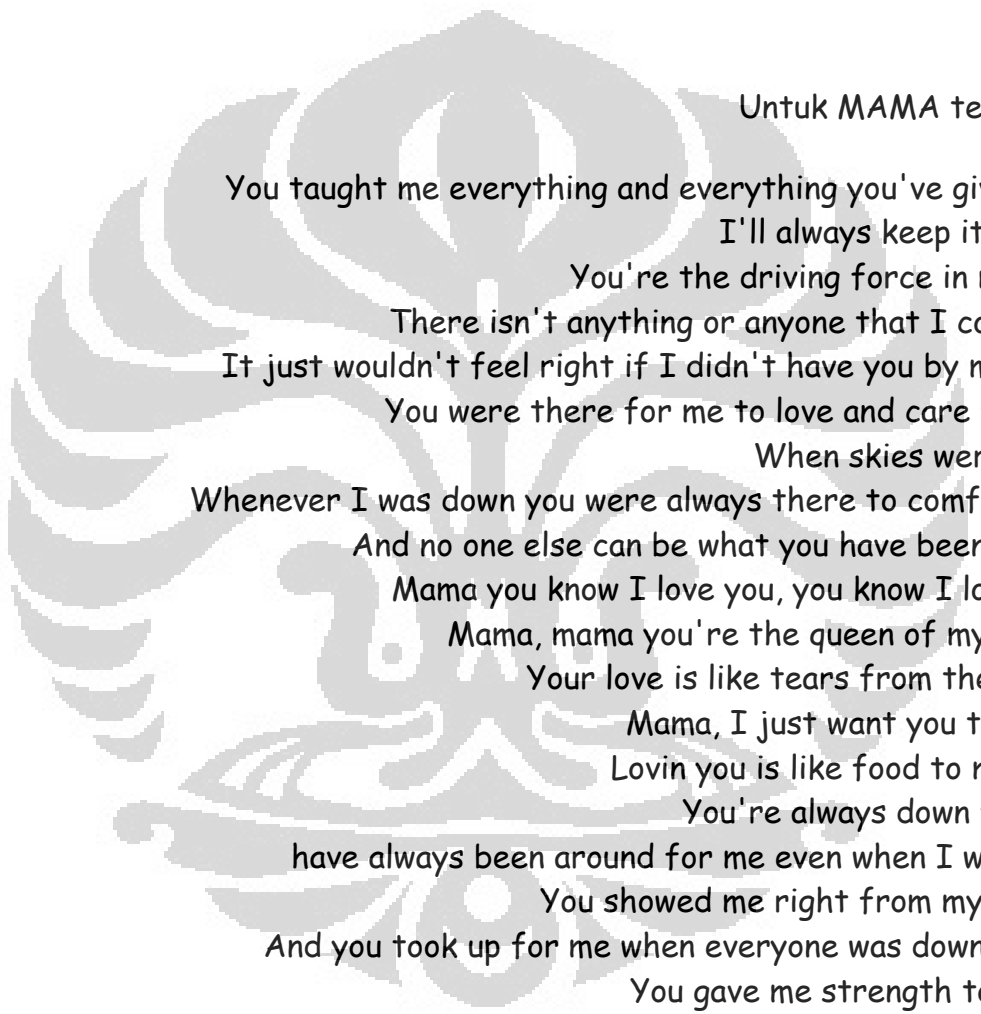
PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana :

Penguji I :

Penguji II :

Penguji III :



Untuk MAMA tercinta,
You taught me everything and everything you've given me
I'll always keep it inside
You're the driving force in my life
There isn't anything or anyone that I could be
It just wouldn't feel right if I didn't have you by my side
You were there for me to love and care for me
When skies were gray
Whenever I was down you were always there to comfort me
And no one else can be what you have been to me
Mama you know I love you, you know I love you
Mama, mama you're the queen of my heart
Your love is like tears from the stars
Mama, I just want you to know
Lovin you is like food to my soul
You're always down for me
have always been around for me even when I was bad
You showed me right from my wrong
And you took up for me when everyone was downing me
You gave me strength to go on
There were so many times looking back when I was so afraid
Then you'd come to me and say
I could face anything
And no one else can do for me what you've done for me
Never gonna go a day without you
Fills me up just thinkin' about you
I'll never go a day without my mama

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillahirobbil'alamin penulis persembahkan pada Allah SWT, Tuhan semesta alam yang dengan seluruh kekuasaan, kehendak, kasih sayang, dan petunjuk-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini tepat pada waktunya dan kepada Rasulullah SAW yang telah menjadi suri tauladan yang benar-benar sempurna selama ini.

Terima kasih yang teramat besar penulis ucapkan kepada orang-orang istimewa bagi penulis, Mama dan Papa tercinta yang telah berkorban begitu besar bagi penulis dalam hal apapun, yang mengajarkan kesabaran, arti hidup, dan semangat yang sangat berarti bagi penulis. Kepada kakakku tersayang mbak Wulan dan adikku Tyas yang sering dan selalu memberikan semangat baru bagi penulis, juga Mbah Kung, Bule' Bun, Mas Dimas dan Indri yang juga selalu memberi semangat dan doanya.

Skripsi ini dapat terwujud berkat bimbingan dan bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu penulis menyampaikan rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

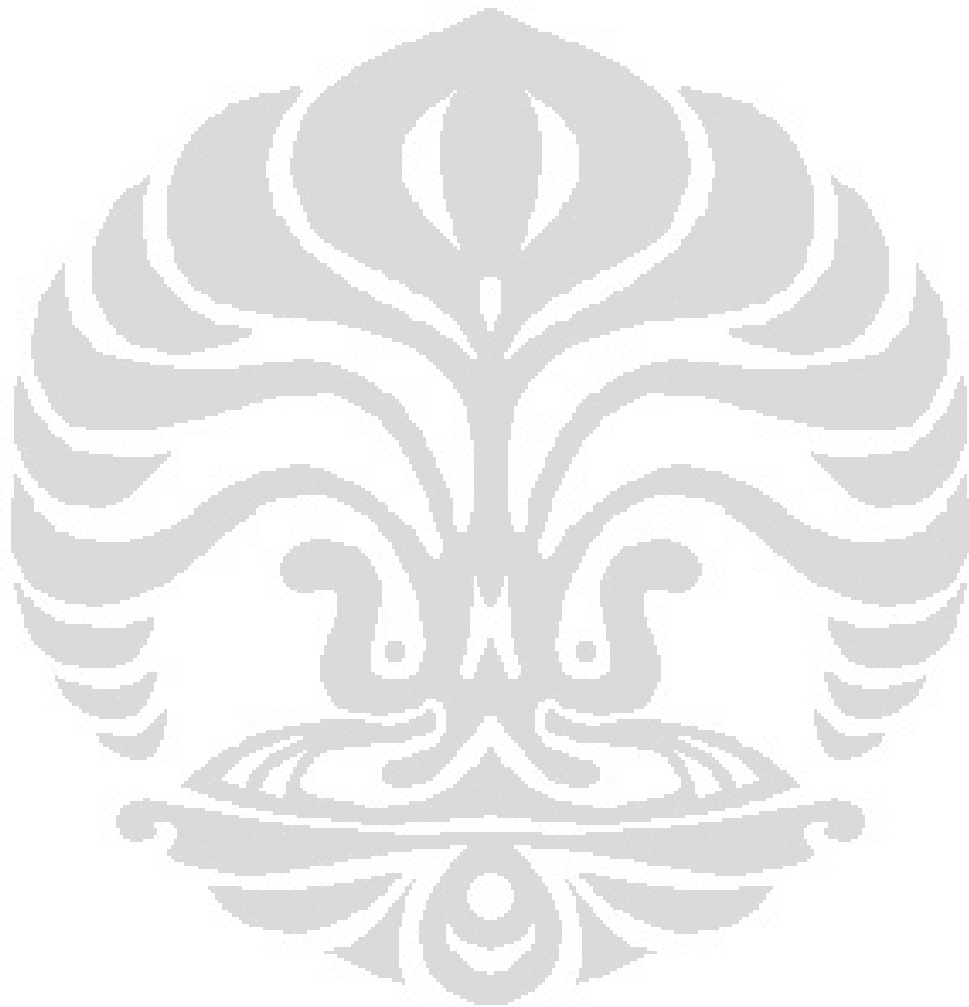
1. Bpk. Dr. Emil Budianto selaku Pembimbing I dan Ibu Dra. Helmiyati selaku Pembimbing II atas motivasi, kesabaran, pengertian, dan segala bantuan yang telah diberikan selama proses penelitian hingga terwujudnya skripsi ini.

2. Bpk. Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Ibu Dra. Tresye Utari MSi. selaku koordinator penelitian atas segala bantuan yang dapat memperlancar proses penelitian.
3. Ibu Prof. Dr Endang Asijati. W. MSc selaku Pembimbing Akademik, dan seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah mengajarkan begitu banyak hal.
4. Bpk. Dr. Nurudin Budiman dan ibu Yani (PT. Clariant Indonesia), Bpk. Heru dan ibu Yeppi (STP) yang telah membantu dalam proses karakterisasi hasil penelitian ini.
5. Pak Hedi, Mbak Ina, Mbak Cucu, Mbak Emma, Pak Trisno, Pak Amin, Pak Kiri, Pak Mardji, Pak Parno (Fisika UI) yang telah banyak membantu dalam kelancaran penelitian ini.
6. Teman-teman seperjuangan: Indah, sahabatku, yang sabar dan banyak membantu selama penelitian polimer ini. Chacha, Riska, Ika, Habibah, Fajriah, Uthe, Cing, Alex, Visti, Imel dan Ratih, terimakasih banyak atas pertolongan dan semangat yang diberikan. Dan kepada Iman dan Ariani, terimakasih sudah menyediakan waktu dan membagikan ilmunya.
7. Teman-teman '04 lain yang telah lulus lebih dulu: Nur, Ami, Kur, Atri, Ratna, Basit, Opik dan lainnya, juga Safril, serta teman-teman yang masih semangat kuliah : Agus, Wuri, Ratih, Gege, Wahyu, Tika, terimakasih atas kebersamaan, doa, dukungan, bantuan, dan kenangan indah yang diberikan

8. Sahabat-sahabatku selama 4,5 tahun ini Ana, Eka, Niezha, Irwan dan Ridlo, terimakasih telah mengisi hari-hariku dengan indah, mendukungku, dan selalu mengingatkanku bahwa aku tidak sendirian.
9. Kakak-kakak '02: kak Santi, dan kak Barus'ku tersayang, kakak-kakak '03: kak Hydrine, Farid, kak Vena, kak Dina, juga adik-adik di '05 (Retno, Destya), '06 (Teppi, Sonia), '07 (Hani, Zetry, Rohman, Riri, Tegar, Diby).
9. Teman-teman SMA 39Jaktim , teman-teman SMP102 Jaktim, temen-temen SDI Soedirman I Jaktim yang masih *keep contact*. Kepada anak-anak HMD Kimia 06, BEM UI 06/07 yang telah mengajarkan sesuatu yang sangat berarti dalam hidup.
10. *Saigo no, Muris, thanx a lot for all, iitai koto ienai*
Jugyou ja narawanai kamoku, kono mama waratteitai
Ashita anata no kimochi ga hanrete mo, Douka kono te ga hodokenu
you
Akhir kata, semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.
Dan mohon maaf jika masih banyak kekurangan.

Yunita Indrianti

2008



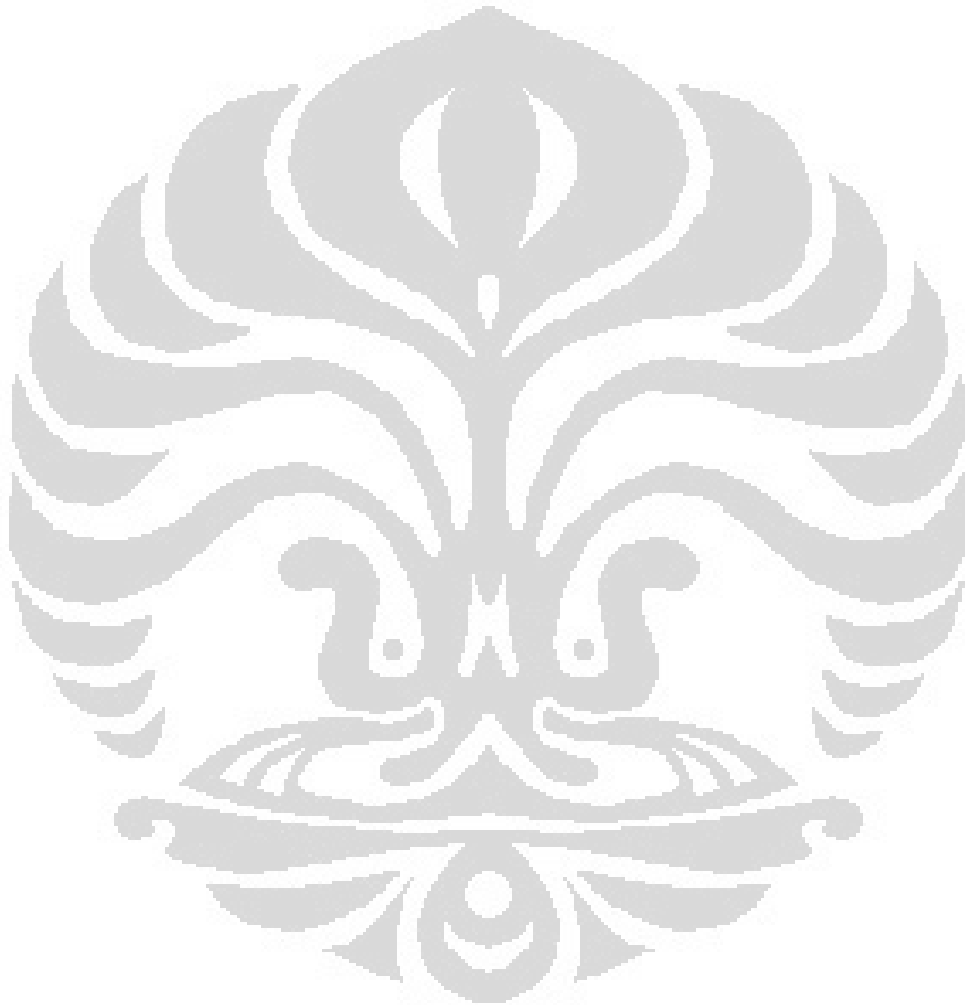
ABSTRAK

Polimer dengan ukuran partikel 200-300 nm dan *monodisperse* merupakan material yang menjanjikan untuk kreasi efek warna opal dengan tujuan aplikasi *coating*. Metode yang digunakan untuk menghasilkan partikel polimer *monodisperse* adalah metode polimerisasi emulsi. Pada penelitian ini telah dilakukan polimerisasi emulsi *core-shell* secara bertahap terhadap dua monomer dengan perbedaan indeks refraksi yang cukup tinggi antara monomer keras metil metakrilat (MMA) dan monomer lunak etil akrilat (EA), melalui variasi pengikat silang glisidil metakrilat (GMA), variasi penambahan inisiator kedua dan suhu *aging core-shell* dengan tujuan mempelajari pengaruhnya terhadap persen konversi, ukuran dan distribusi ukuran partikel, serta viskositas pada polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat belum mencapai ukuran 200-300nm, kondisi optimum yang diperoleh dalam penelitian ini adalah ukuran partikel sebesar 112,7 nm dengan distribusi ukuran partikel yang monodispers (PDI 0,088) dan persen konversi yang tinggi (93,52%) pada pembuatan polimer *core-shell* menggunakan teknik semikontinu dengan penambahan GMA sebelum pre-emulsi *shell* EA, penambahan inisiator kedua secara kontinu dan suhu *aging core-shell* 80°C. Data spektrum IR dan suhu transisi gelas memperkuat bukti telah terjadi polimerisasi.

Kata Kunci : polimerisasi emulsi, *core-shell*, ukuran partikel, persen konversi,
indeks polidispersitas.

xviii + 106 hlm.; gbr.; lamp.; tab.;

Bibliografi: 30 (1974 - 2008)



DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	i
ABSTRAK.....	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xvi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 <i>State of the Art</i>	3
1.3 Perumusan Masalah.....	5
1.4 Tujuan Penelitian.....	6
1.5 Hipotesis.....	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	9
2.1 Polimer Emulsi.....	9
2.2 Komponen dalam Polimer Emulsi	9
2.2.1 Monomer.....	9
2.2.2 Air.....	13
2.2.3 Surfaktan.....	13
2.2.4 Inisiator.....	16

2.2.5	Bahan Tambahan Lainnya.....	19
2.3	Teknik Polimerisasi Emulsi.....	20
2.3.1	Teknik <i>Batch</i>	20
2.3.2	Teknik Seeding.....	21
2.3.3	Teknik Kontinu.....	21
2.3.4	Teknik Semikontinu	21
2.4	Polimer Emulsi <i>Core-Shell</i>	23
2.4.1	Definisi Polimer Emulsi <i>Core-Shell</i>	23
2.4.2	Tahapan Polimer Emulsi <i>Core-Shell</i>	23
2.4.3	Ikat Silang pada Polimer <i>Core-Shell</i>	24
2.4.4	Polimer Emulsi <i>Core-Shell</i> sebagai Material Penghasil Efek Warna Opal.....	26
2.5	Mekanisme Polimer Emulsi.....	27
2.6	Karakterisasi Polimer Emulsi.....	29
2.6.1	Ukuran dan Bentuk Partikel.....	29
2.6.2	Berat Molekul dan Distribusi Berat Molekul.....	30
2.6.3	Kandungan padatan (<i>solid content</i>).....	32
2.6.4	Suhu Transisi Gelas (<i>T_g</i>).....	32
2.6.5	Kekentalan (<i>viskositas</i>).....	33
2.6.6	Tegangan Permukaan dan pH.....	34
BAB III	METODOLOGI PENELITIAN.....	35
3.1	Alat dan Bahan.....	37

3.1.1	Alat.....	37
3.1.2	Bahan.....	37
3.2	Metode Kerja.....	38
3.2.1	Polimerisasi Metil Metakrilat dan Etil Akrilat	38
3.2.1.1	Polimerisasi <i>Core</i> Metil Metakrilat.....	38
3.2.1.2	Polimerisasi <i>Shell</i> Etil Akrilat.....	39
3.2.2	Pembuatan <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat.....	39
3.2.2.1	Prosedur Kerja Pembuatan <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat	39
3.2.2.2	Pembuatan <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat Variasi Pengikat Silang GMA	40
3.2.2.2.1	<i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat Tanpa GMA.....	40
3.2.2.2.2	<i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat dengan GMA Sebelum Pre-emulsi <i>Shell</i> ...	40
3.2.2.2.3	<i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat dengan GMA Bersama Pre-emulsi <i>Shell</i> ...	41
3.2.2.3	Pembuatan <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat Variasi Teknik pada Penambahan Inisiator Tahap Kedua.....	41
3.2.2.3.1	Teknik <i>Shot</i>	41
3.2.2.3.2	Teknik Kontinu.....	42

3.2.2.4	Pembuatan <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat	
	Variasi Suhu <i>Aging Core-Shell</i> MMA-EA	43
	3.2.2.4.1 Suhu <i>Aging Core-Shell</i> 80 ⁰ C.....	43
	3.2.2.4.2 Suhu <i>Aging Core-Shell</i> 100 ⁰ C.....	44
3.3	Karakterisasi Hasil Polimerisasi.....	45
3.3.1	Kandungan Padatan (ASTM D 4456).....	45
3.3.2	Pengukuran pH.....	46
3.3.3	Kekentalan (Metode Brookfield RVT).....	46
3.3.4	Pengukuran Distribusi Ukuran Partikel.....	47
3.3.5	Pengukuran Spektum FTIR.....	48
3.3.6	Pengukuran Menggunakan DSC.....	48
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	51
4.1	Polimerisasi <i>Core</i> Metil metakrilat dan <i>Shell</i> Etil Akrilat.....	53
4.2	Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat.....	53
4.2.1	Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat dengan Variasi Pengikat Silang Glisidil Metakrilat.....	55
4.2.1.1.	Pengaruh Variasi Penggunaan Pengikat Silang Glisidil Metakrilat.....	55
4.2.2	Pengaruh Variasi Penambahan Inisiator Tahap Kedua.....	64
4.2.2.1	Pengaruh Variasi Penambahan Inisiator Tahap Kedua pada Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat- Etil Akrilat Tanpa GMA.....	65

4.2.2.2 Pengaruh Variasi Penambahan Inisiator Tahap Kedua pada Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat- Etil Akrilat dengan Penambahan GMA.....	70
4.2.3 Pengaruh Variasi Suhu <i>Aging Core-Shell</i>	75
4.3 Karakterisasi Polimer <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat Menggunakan FTIR	79
4.4 Karakterisasi Termal Menggunakan DSC.....	81
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	85
5.1 Kesimpulan.....	85
5.2 Saran.....	87
DAFTAR PUSTAKA	89
LAMPIRAN	95

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	Skema polimerisasi opal yang dilakukan oleh Ruhl, dkk...	5
Gambar 2.1	Struktur sodium lauril sulfat.....	15
Gambar 2.2	Struktur amonium persulfat.....	19
Gambar 2.3	Struktur partikel polimer <i>core-shell</i>	23
Gambar 2.4	Struktur glisidil metakrilat.....	25
Gambar 2.5	Tahap polimerisasi emulsi.....	28
Gambar 2.6	Dispersi partikel polimer dalam polimer emulsi.....	30
Gambar 2.7	Distribusi ukuran partikel pada polimer emulsi (a) partikel polidispers (b) partikel monodispers.....	31
Gambar 3.1	Bagan alir polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat -etil akrilat.....	36
Gambar 3.2	Reaktor polimerisasi skala laboratorium.....	38
Gambar 3.3	Bagan alir percobaan teknik <i>shot</i> pada penambahan inisiator tahap kedua.....	42
Gambar 3.4	Bagan alir percobaan teknik kontinu pada penambahan inisiator tahap kedua.....	43
Gambar 3.5	Bagan alir percobaan suhu <i>aging core-shell</i> 80°C.....	44
Gambar 3.6	Bagan alir percobaan suhu <i>aging core-shell</i> 100°C.....	45
Gambar 4.1	Hasil polimerisasi emulsi <i>core-shell</i>	51

Gambar 4.2	Pengaruh variasi pengikat silang glisidil metakrilat pada polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat.....	56
Gambar 4.3	Tahapan mekanisme polimerisasi metil metakrilat-etil akrilat menggunakan pengikat silang GMA.....	60-63
Gambar 4.4	Pengaruh variasi inisiator tahap kedua pada polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat tanpa penambahan glisidil metakrilat.....	65
Gambar 4.5	Tahapan mekanisme polimerisasi metil metakrilat-etil akrilat tanpa pengikat silang glisidil metakrilat	66-69
Gambar 4.6	Pengaruh variasi inisiator tahap kedua pada polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat dengan penambahan glisidil metakrilat.....	70
Gambar 4.7	Pengaruh variasi penambahan inisiator kedua terhadap viskositas pada polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat (a) tanpa GMA, dan (b) dengan GMA.....	74
Gambar 4.8	Pengaruh variasi suhu <i>aging core-shell</i> terhadap persen konversi pada (a) polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat tanpa GMA (b) polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat dengan GMA.....	76
Gambar 4.9	Pengaruh variasi suhu <i>aging core-shell</i> terhadap viskositas pada (a) polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat tanpa GMA (b) polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat dengan GMA.....	78

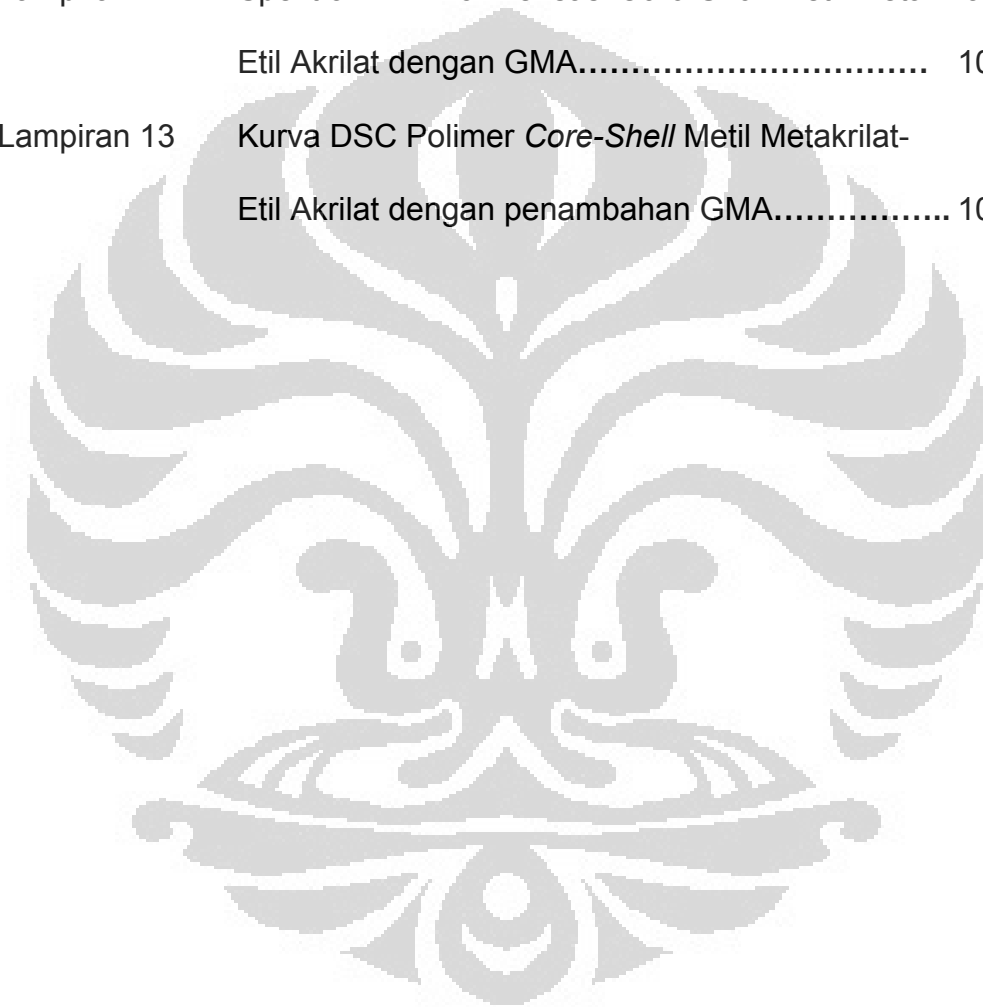
DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Sifat fisik dan kimia monomer metil metakrilat, etil akrilat, asam akrilat dan glisidil metakrilat.....	12
Tabel 2.2	Spesifikasi sodium lauril sulfat.....	15
Tabel 2.3	Spesifikasi inisiator ammonium persulfat.....	19
Tabel 4.1	Data hasil polimer <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat.....	54
Tabel 4.2	Data waktu paruh ammonium persulfat pada beberapa suhu.....	58

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Formula polimerisasi <i>core-shell</i> metil metakrilat-etil akrilat dengan variasi pengikat silang GMA (dalam gram).....	96
Lampiran 2	Perhitungan Kandungan Padatan Teoritis.....	97
Lampiran 3	Data Ukuran Partikel Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat tanpa GMA kontinu 80 ⁰ C.....	98
Lampiran 4	Data Ukuran Partikel Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat tanpa GMA <i>shot</i> 80 ⁰ C.....	99
Lampiran 5	Data Ukuran Partikel Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat dengan GMA Bersama Pre-emulsi <i>Shell</i> EA kontinu80 ⁰ C.....	100
Lampiran 6	Data Ukuran Partikel Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat dengan GMA Bersama Pre-emulsi <i>Shell</i> EA <i>shot</i> 80 ⁰ C.....	101
Lampiran 7	Data Ukuran Partikel Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat dengan GMA Bersama Pre-emulsi <i>Shell</i> EA kontinu100 ⁰ C.....	102
Lampiran 8	Data Ukuran Partikel Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat dengan GMA Sebelum Pre-emulsi <i>Shell</i> EA kontinu80 ⁰ C.....	103
Lampiran 9	Spektra FTIR Standar Monomer Metil Metakrilat dan Etil Akrilat.....	104

Lampiran 10	Spektra FTIR Standar Poli(Metil Metakrilat) dan Poli(Etil Akrilat)	105
Lampiran 11	Spektra FTIR Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat tanpa GMA.....	106
Lampiran 12	Spektra FTIR Polimerisasi <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat dengan GMA.....	107
Lampiran 13	Kurva DSC Polimer <i>Core-Shell</i> Metil Metakrilat-Etil Akrilat dengan penambahan GMA.....	108



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Polimer menjadi material yang tidak terpisahkan dalam kehidupan manusia dari tahun ke tahun. Aplikasi polimer antara lain dalam industri *aerospace* sebagai penghasil serat karbon yang lebih kuat dari baja, polimer tak dapat nyala, material yang bersifat konduktor, hingga material untuk aplikasi medis seperti jahitan bedah sampai ke organ-organ buatan ^[1].

Satu peran baru dari polimer yang saat ini giat diteliti adalah zat pewarna (*colouring agent*). Zat warna yang digunakan umumnya adalah bahan kimia yang mengandung gugus kromofor, yaitu ikatan rangkap terkonjugasi yang mengabsorpsi radiasi pada daerah sinar tampak. Senyawa dengan gugus kromofor ini mampu menyerap energi dari sinar tampak (400 – 700 nm), namun akhir-akhir ini mulai dikembangkan suatu pewarna yang bukan berasal dari senyawa-senyawa kimia bergugus kromofor atau berikatan rangkap konjugasi. Hal ini didasarkan pada fakta bahwa efek warna ternyata dapat pula dihasilkan akibat terjadinya refleksi selektif terhadap suatu sinar tampak yang mengenai permukaan suatu benda dengan ukuran partikel tertentu yang tersusun secara teratur. Fenomena ini dapat diamati pada batuan opal alami yang tersusun atas *sphere* silika berskala submikroskopis dengan ukuran sama dan memiliki pola kisi kubus pusat muka (*face centered cubic*, fcc). Kisi kristal batuan opal ini ternyata mampu

merefleksikan warna dari sinar putih yang diradiasikan, jenis warna yang dihasilkan bergantung pada sudut datang sinar yang diradiasikan tersebut. Jadi, warna yang dihasilkan bukan karena adanya pigmen tertentu yang mengandung gugus kromofor atau ikatan rangkap konjugasi di dalamnya ^[2,3].

Yablonovitch dan John memprediksi bahwa suatu kristal tiga dimensi dengan jarak kisi-kisinya yang berada pada skala panjang gelombang cahaya melalui modulasi refraktifitas periodik yang kuat dapat menghasilkan celah pita fotonik (*photonic band gap*). Oleh karena itu, kristal jenis ini disebut sebagai kristal fotonik. Cahaya yang berada di dalam celah kristal fotonik tidak dapat berpropagasi sehingga ketika ada sinar eksternal yang masuk maka sinar tersebut akan direfleksikan, sedangkan sinar internal yang diemisikan akibat peristiwa fluoresensi atau adanya kerusakan pada kisi akan dilokalisasi. Sifat ini menjadikan kristal fotonik sebagai suatu material dengan sifat optik yang ekuivalen dengan suatu semikonduktor yang dapat menyebabkan terjadinya revolusi di bidang optik dan optoelektronik. Sifat optiknya sendiri bergantung pada perbedaan indeks refraksi, Δn antara *sphere* partikel dengan matriks. Suatu kristal fotonik dengan harga Δn yang besar akan sangat berpotensi untuk digunakan sebagai material penghasil efek warna^[4, 5, 6, 7].

Kristal fotonik tiga dimensi dapat dihasilkan dari kristalisasi suatu koloid dengan diameter partikel berkisar antara 200 – 300 nm dan distribusi ukuran bersifat monodispers. Koloid seperti ini dapat diperoleh dari suatu polimer yang disintesis dengan teknik emulsi, yaitu dengan proses

pengeringan dan sedimentasi emulsi, maka akan dihasilkan suatu lapisan kristal fotonik yang dapat menimbulkan efek warna opal^[8].

Teknik polimerisasi secara emulsi banyak dipilih karena distribusi ukuran partikel yang dihasilkan umumnya bersifat monodispers atau seragam. Selain itu, pada teknik ini sangat dimungkinkan untuk mengontrol bentuk dari partikel polimer yang ingin dihasilkan dengan memvariasikan jenis monomer, surfaktan, inisiator serta berbagai teknik polimerisasi emulsi^[9].

1.2 ***State of The Art***

Snuparek dan Kleckova menemukan bahwa etil akrilat (EA) membentuk partikel yang lebih kecil dalam proses polimerisasi dengan teknik semikontinu. Fenomena ini mungkin dapat dijelaskan dengan adanya gugus karboksilat yang terikat secara kimiawi pada permukaan partikel poliakrilat. Gugus karboksilat ini dihasilkan dari autokatalisis hidrolisis asam dari gugus ester yang dihasilkan dari polimerisasi EA dalam jumlah yang besar. Pertumbuhan diameter partikel dalam polimerisasi berbeda-beda disebabkan oleh adanya polidispersitas dari sistem tersebut. Snuparek juga mengatakan bahwa hidrolisis asam pada gugus etil ester yang lebih mudah pada EA adalah faktor yang penting yang menyebabkan stabilitas koloid poli(etil akrilat) lebih baik apabila dibandingkan dengan stabilitas poli(butil akrilat), sehingga pada poli(etil akrilat) akan dihasilkan koagulum yang lebih sedikit. Juga disebutkan bahwa polimer yang polar lebih baik distabilkan oleh

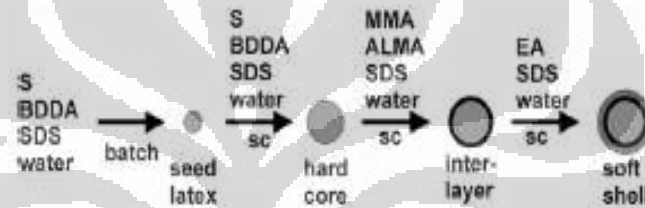
emulsifier yang lebih polar, yaitu emulsifier dengan nilai *Hydrophilic Liophilic Balance* (HLB) yang lebih tinggi. Telah dipelajari juga mengenai efek nilai HLB akan mempengaruhi laju reaksi, stabilitas lateks, viskositas, dan ukuran partikel^[11, 12].

Beberapa penelitian mengenai efek warna dari polimer yang merefleksikan pada daerah sinar tampak telah dikembangkan, diantaranya adalah polimerisasi tanpa menggunakan surfaktan terhadap stirena dan turunan metakrilat. Walaupun polimer yang terbentuk menghasilkan warna pelangi yang sangat kuat akan tetapi banyak kesulitan yang dihadapi dalam skala laboratorium, diantaranya proses pengeringan film yang memerlukan penanganan khusus untuk menghasilkan kisi kristal yang teratur^[13,14,15].

O'Callaghan, *et al.*, melakukan penelitian polimerisasi emulsi supermikron dengan struktur *core shell* menggunakan kopolimer metil metakrilat-butiril akrilat (MMA/BA). Dari hasil penelitian, diperoleh partikel kopolimer MMA/BA yang monodispers berukuran 300 nm dengan *solid content* 30% menggunakan teknik polimerisasi emulsi semikontinu^[9].

Ruhl, *et al.*, melakukan riset yang berbeda dengan tujuan efek warna pada produk plastik injeksi *molding*. Penelitian tersebut dilakukan terhadap polimerisasi *core-shell* sistem semikontinu yang diawali dengan *seeding* dan menggunakan surfaktan *sodium dodecylsulfate* (SDS) dengan inisiator redoks (*ammonium peroxodisulfate* – *sodium dithionite*). Polimerisasi dilakukan dengan menggunakan monomer keras stirena (S) sebagai *core* dan dilapisi dengan *shell* monomer lunak seperti etil akrilat (EA) dan butiril

akrilat (BA). Perbedaan indeks refraksi antara *core* dan *shell* cukup tinggi (n stirena 1,547, n BA 1,418, n EA 1,404), sehingga film yang dihasilkan dapat merefleksikan sinar pada daerah sinar tampak. Polimerisasi juga dilakukan dengan menambahkan *interlayer* metil metakrilat (MMA) diantara *core* dengan *shell* dengan pengikat-silang seperti alil metakrilat (ALMA) atau butandiol diakrilat (BDDA)^[3,7,17,18].



Gambar 1.1 Skema polimerisasi opal yang dilakukan oleh Ruhl, *et al.*^[17]

1.3 Perumusan Masalah

Penelitian ini merupakan penelitian lanjutan polimerisasi *core shell* yang telah dilakukan sebelumnya. Dalam penelitian kali ini akan digunakan metil metakrilat (monomer keras) digunakan sebagai *core* dan etil akrilat (monomer lunak) sebagai *shell*. Dasar pemilihan metil metakrilat sebagai *core* karena adanya perbedaan indeks refraksi diantara keduanya (n MMA 1,412 dan n EA 1,404) serta perbedaan T_g yang tinggi. Metil metakrilat mempunyai *temperature glass* yang cukup tinggi yaitu 105°C sehingga dikategorikan sebagai monomer keras dan etil akrilat sebagai monomer lunak

karena nilai T_g yang rendah (-22°C) sehingga dapat digunakan sebagai *shell* dalam polimer *core-shell*.

Polimerisasi *core-shell* MMA-BA yang dilakukan oleh Abdullah, I. menyimpulkan bahwa inisiator termal amonium persulfat (APS) menghasilkan ukuran partikel polimer jauh lebih besar dibanding inisiator redoks H_2O_2 -asam askorbat tetapi dengan persen konversi yang lebih kecil^[26].

Irawadi telah menghasilkan struktur polimer *core-shell* yang memiliki ukuran partikel antara 250 nm- 500 nm namun persen konversi masih rendah dan mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Irawadi tersebut, pada penelitian ini akan dilakukan polimerisasi *core shell* metil metakrilat-etil akrilat (MMA-EA) dengan variasi penambahan pengikat silang glisidil metakrilat (GMA) dan variasi teknik polimerisasi^[20].

Pada penelitian ini akan digunakan kondisi optimum polimerisasi *core* MMA yang dilakukan oleh Putri, K. S. dan kondisi optimum *shell* EA yang dilakukan oleh Hidayah, A. dengan menggunakan surfaktan *sodium lauryl sulfate* (SLS) dan inisiator termal APS^[10,21].

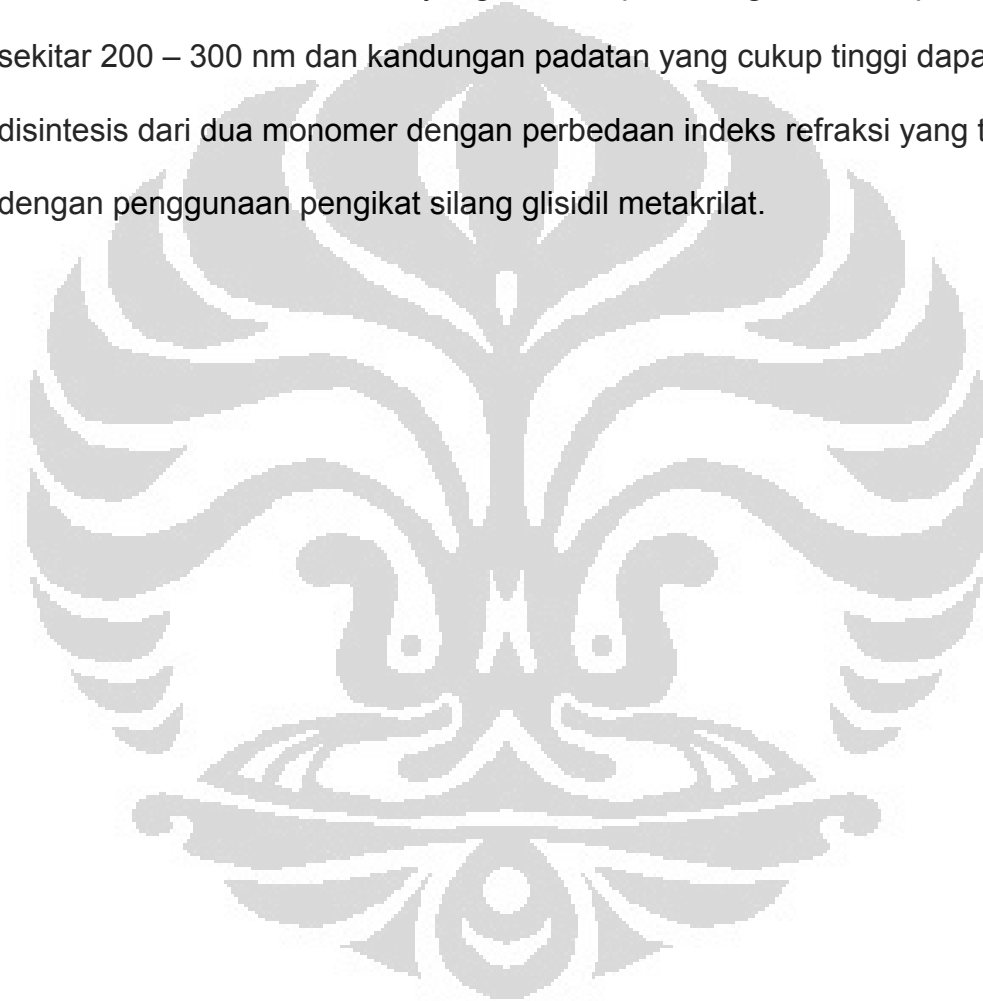
1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh penggunaan pengikat silang glisidil metakrilat, suhu *aging* saat pembentukan *core-shell*, dan teknik yang digunakan saat penambahan inisiator tahap kedua untuk menghasilkan ukuran partikel polimer *core shell* metil metakrilat-etil akrilat

sekitar 200 – 300 nm yang monodispers dan sesuai dengan panjang gelombang refleksi sinar tampak.

1.5 Hipotesis

Polimerisasi *core-shell* yang monodispers dengan ukuran partikel sekitar 200 – 300 nm dan kandungan padatan yang cukup tinggi dapat disintesis dari dua monomer dengan perbedaan indeks refraksi yang tinggi dengan penggunaan pengikat silang glisidil metakrilat.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Polimer Emulsi

Polimer emulsi merupakan polimer yang proses sintesisnya terjadi di dalam misel-misel surfaktan dalam pelarut air. Proses polimerisasi polimer emulsi adalah polimerisasi heterogen, karena terdapat perbedaan kepolaran antara monomer (nonpolar) dengan air (polar) sehingga diperlukan surfaktan sebagai penstabil. Polimerisasi emulsi menjadi salah satu teknik yang dapat digunakan untuk membuat partikel dalam skala nano sampai mikrometer. Berbagai kondisi percobaan, dapat dilakukan untuk membuat partikel sesuai dengan sifat-sifat yang diinginkan.

Polimer jenis ini banyak digunakan dalam industri-industri berskala besar seperti pada industri cat dan bahan perekat dimana produk yang teremulsikan digunakan langsung tanpa dipisahkan dari pelarut airnya ^[1].

2.2 Komponen dalam Polimerisasi Emulsi

Empat komponen utama yang diperlukan dalam proses polimerisasi emulsi adalah monomer, air, surfaktan dan inisiator.

2.2.1 Monomer

Banyak jenis monomer yang dapat digunakan dalam polimerisasi emulsi dan penggunaannya dapat berupa homopolimer ataupun kopolimer.

Pemilihan monomer tentunya didasarkan pada produk akhir polimer yang diinginkan. Salah satu kriteria yang dapat dipertimbangkan dalam pemilihan monomer adalah suhu transisi gelas (T_g). Suhu transisi gelas merupakan suhu dimana suatu polimer melepaskan sifat-sifat gelasnyanya dan berubah menjadi lebih condong elastis seperti karet^[1].

Berdasarkan suhu transisi gelasnyanya, monomer dibedakan menjadi:

- a. **Monomer keras**, yaitu monomer yang jika dipolimerisasi akan menghasilkan homopolimer dengan suhu transisi gelas tinggi sehingga polimernya bersifat keras dan memiliki sifat mekanik yang bagus. Contoh monomer keras adalah stirena (T_g polistirena adalah 100°C) dan metil metakrilat (T_g poli(metil metakrilat) adalah 105°C)^[22].
- b. **Monomer lunak**, yaitu monomer yang jika dipolimerisasi akan menghasilkan homopolimer dengan suhu transisi gelas rendah sehingga polimernya bersifat lunak atau *rubbery*. Contoh monomer lunak adalah etilena (T_g polietilena adalah -20°C) dan etil akrilat (T_g poli(etil akrilat) adalah -22°C)^[22].

Polimer dengan suhu transisi gelas rendah (di bawah 0°C) tidak berguna pada aplikasi *coating* karena lapisan film yang terbentuk bersifat lembek dan lemah pada suhu normal. Sementara polimer dengan suhu transisi gelas di atas 50°C cenderung bersifat kaku sehingga rapuh dan tidak fleksibel pada kondisi normal. Dengan demikian polimer ini juga tidak cocok untuk aplikasi *coating*. Oleh karena itu biasanya digunakan perpaduan antara monomer keras

dengan lunak sehingga dihasilkan polimer dengan suhu transisi gelas yang cocok ^[22].

Besarnya nilai suhu transisi gelas dari kopolimer yang terbentuk bergantung pada komposisi berat masing-masing monomer yang digunakan. Hal ini digambarkan melalui persamaan Fox^[22] berikut :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots$$

Dimana T_g = Suhu transisi gelas kopolimer
 T_{g1} = Suhu transisi gelas homopolimer 1
 W_1 = Fraksi berat monomer

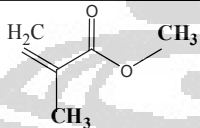
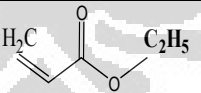
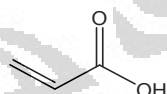
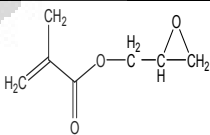
Berdasarkan fungsi monomer dalam polimerisasi emulsi, monomer diklasifikasikan sebagai^[19] :

- a. **Monomer penstabil**, merupakan monomer yang larut dalam air atau umumnya monomer yang mempunyai gugus fungsi karboksil. Monomer ini dapat menstabilkan partikel dispersi dengan cara menggabungkan pusat hidrofilik ke polimer hidrofobik. Monomer-monomer ini memperbaiki sifat mekanik, meningkatkan stabilitas dispersi lateks, meningkatkan toleransi terhadap elektrolit, meningkatkan kekerasan film, dan meningkatkan adhesi film lateks terhadap substrat. Contoh : asam akrilat, asam metakrilat, asam maleat, dan asam fumarat.
- b. **Monomer pengikat silang**, merupakan monomer yang dapat mengalami polimerisasi juga. Umumnya monomer ini adalah

senyawa yang memiliki dua ikatan rangkap atau dua gugus fungsi. Saat polimerisasi berlangsung, monomer ini ikut dalam polimerisasi, dan ikatan rangkap yang kedua atau gugus fungsi yang kedua akan berikatan silang dengan polimer. Contoh : senyawa polivinil dan polialil atau diena, divinil benzena, senyawa N-metilol dan derivat ester diakrilat atau triakrilat.

Dalam penelitian ini digunakan metil metakrilat sebagai *core*, etil akrilat sebagai *shell*, asam akrilat sebagai monomer penstabil, dan glisidil metakrilat sebagai monomer pengikat silang. Sifat fisik dan kimia dari monomer-monomer yang digunakan pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Sifat fisik dan kimia monomer metil metakrilat, etil akrilat, asam akrilat dan glisidil metakrilat [20, 22,24]

	Metil metakrilat	Etil akrilat	Asam Akrilat	Glisidil Metakrilat
Struktur				
Rumus Molekul	C ₅ H ₈ O ₂	C ₅ H ₈ O ₂	C ₃ H ₄ O ₂	C ₇ H ₁₀ O ₃
Penampilan	Cairan bening tidak berwarna	Cairan bening tidak berwarna	Cairan bening tidak berwarna	Cairan bening tidak berwarna
Massa Molekul Relatif	100,12 g mol ⁻¹	100,12 g mol ⁻¹	72,06 g mol ⁻¹	142,15 g mol ⁻¹
Fase	Cairan	Cairan	Cairan	Cairan
Densitas (pada 25 ^o C)	0,944 g cm ⁻³	0,922 g cm ⁻³	1,051 g cm ⁻³	-

	Metil metakrilat	Etil akrilat	Asam Akrilat	Glisidil Metakrilat
Titik Didih	100,5 °C	98-100 °C	139 °C	196.8-197.9 °C
Titik Leleh	-48 °C	-72 °C	12 °C	< -10 °C
Titik Nyala	10 °C	8 °C	46 °C	76-84 °C
Tg Homopolimer	105 °C	-22 °C	106 °C	75 °C
Indeks Refraksi	1,412	1,404	1,420-1,421	1,4473
Kelarutan dalam air	1,5 g/100mL	1,5g/100g air	Tidak terbatas	0,023 g L ⁻¹
Viskositas	0,58-0,63 cPs (dalam 20 °C)	-	1,3 cPs (dalam 20 °C)	-

2.2.2 Air

Fungsi air pada polimerisasi emulsi adalah sebagai medium pendispersi yang dapat menyerap dan menyebarkan panas yang timbul dari reaksi eksotermis yang terjadi. Air juga menjadi tempat terjadinya dekomposisi inisiator, dan menjaga agar viskositas selama reaksi tetap rendah. Penggunaan air dalam polimerisasi emulsi ini biasanya berkisar antara 35-65%. Air yang digunakan harus memiliki kualitas yang baik agar tidak mengganggu proses polimerisasi. Oleh karena itu, perlu digunakan air demineral.

2.2.3 Surfaktan

Surface active agent atau surfaktan adalah suatu zat yang ketika dilarutkan dalam pelarut maka molekul-molekulnya akan tertarik ke

permukaan dan kehadirannya dapat menurunkan tegangan permukaan. Surfaktan merupakan salah satu zat yang sangat penting dalam polimer emulsi. Surfaktan dapat memiliki beberapa fungsi yaitu sebagai tempat terjadinya reaksi polimerisasi, yaitu tempat untuk nukleasi partikel, dan menstabilkan partikel polimer yang tumbuh dan pada beberapa kasus dapat meningkatkan kualitas emulsi/lateks yang dihasilkan^[22].

Surfaktan terdiri dari dua bagian yaitu bagian liofilik (suka pelarut) dan liofobik (tidak suka pelarut). Dalam hal pelarut air, bagian liofilik yang bersifat polar disebut gugus hidrofilik sedangkan bagian liofobik yang nonpolar disebut hidrofobik. Berdasarkan gugus hidrofiliknya, surfaktan dibagi menjadi empat yaitu:

- Surfaktan anionik, memiliki bagian aktif permukaan berupa gugus hidrofilik yang bermuatan negatif. Contohnya : gugus-gugus karboksilat, sulfat, sulfonat dan fosfat.
- Surfaktan kationik, gugus hidrofiliknya bermuatan positif. Contohnya : garam-garam ammonium kuarterner rantai panjang.
- *Surfaktan zwitter ion*, memiliki gugus hidrofilik yang bermuatan positif maupun negatif. Contohnya : asam amino rantai panjang.
- Surfaktan nonionik, gugus hidrofiliknya tidak mempunyai muatan. Contohnya: asam lemak rantai panjang, dodesil alkohol etoksilat.

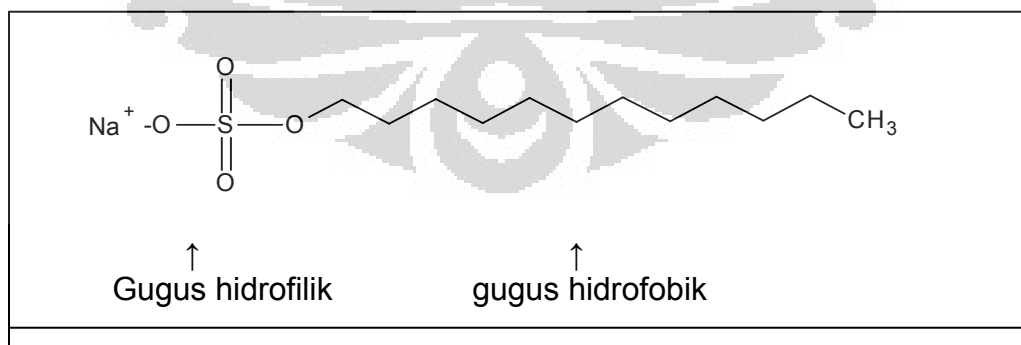
Surfaktan yang umum digunakan dalam polimerisasi emulsi adalah surfaktan anionik dan nonionik. Dalam penelitian ini digunakan surfaktan

sodium lauril sulfat (SLS) yang termasuk surfaktan anionik^[22]. Spesifikasi dari SLS dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Spesifikasi sodium lauril sulfat^[22,25]

Parameter SLS	Nilai
Wujud	Bubuk kristal putih
Berat molekul	288,38 g/mol
Berat jenis	1,01 g/cm ³
CMC (25°C)	2,2 g/L
HLB	40
Titik leleh	206°C
Kelarutan dalam air	250 g/L (20°C)

Struktur dari sodium lauril sulfat adalah sebagai berikut :



Gambar 2.1 Struktur sodium lauril sulfat

Saat surfaktan dilarutkan dalam pelarut, maka molekul-molekulnya akan teradsorpsi pada permukaan. Sifat surfaktan adalah dapat membentuk misel yaitu sifat zat terlarut yang aktif permukaan dan dapat membentuk klaster ukuran koloid dalam larutan. Konsentrasi surfaktan saat mulai membentuk misel disebut *critical micelles concentration* (CMC), dan jumlah molekul surfaktan yang membentuk misel disebut bilangan agregasi. Misel umumnya berukuran antara 2-10 nm, dan setiap misel mengandung 50-150 molekul surfaktan. Dalam pelarut air, molekul surfaktan tersusun dengan bagian hidrofobiknya menghadap ke dalam misel (di dalam inti misel) dan bagian hidrofiliknya menghadap ke fasa air. Jumlah misel dan ukurannya bergantung pada konsentrasi dan struktur kimia surfaktan.

Dalam polimerisasi emulsi, konsentrasi surfaktan yang ditambahkan harus berada di atas nilai CMC-nya agar terbentuk misel-misel di dalam air yang berfungsi sebagai rumah reaksi. Dengan demikian dihasilkan partikel berukuran nanometer. Hal inilah yang membedakannya dari polimerisasi suspensi dimana digunakan surfaktan di bawah CMC sehingga partikel polimer yang dihasilkan berukuran mikrometer ($>1,5 \mu\text{m}$).

2.2.4 Inisiator

Inisiator adalah komponen yang menginisiasi terjadinya reaksi polimerisasi adisi monomer-monomer membentuk polimer. Inisiator merupakan sumber radikal bebas tapi bukan katalis yang sebenarnya karena inisiator dikonsumsi dalam jumlah tertentu pada suatu reaksi. Semua inisiator

yang digunakan bergantung kereaktifannya menghasilkan radikal bebas.

Radikal yang diperoleh melalui :

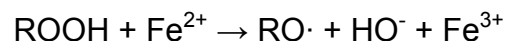
1. Proses termal

Senyawa yang banyak digunakan adalah senyawa yang mengandung ikatan peroksida -O-O-. Pada polimerisasi emulsi, inisiator yang banyak dipakai adalah dari golongan persulfat dalam bentuk garam natrium, kalsium dan amonium. Persulfat biasa digunakan pada temperatur 50 -100°C dan radikal bebas dihasilkan di dalam media air. Pada suhu yang lebih tinggi akan menghasilkan rekombinasi radikal karena dekomposisi yang terlalu cepat. Pada suhu yang rendah, persulfat digunakan dengan zat pereduksi seperti sodium metabisulfit. Persulfat lebih sering digunakan dibanding organik peroksida karena persulfat mempunyai kestabilan koloid yang dihasilkan dari gugus fungsi sulfat pada ujung rantai polimer, selain itu harganya pun relatif lebih murah. Kelemahannya yaitu sensitif terhadap air pada film yang kering.

2. Reaksi Redoks

Inisiator ini bekerja tanpa harus menunggu waktu paruhnya.

Contoh reaksi:



Reduktor yang digunakan biasanya Fe, S₂O₅, S₂O₃, glukosa, Cu, dan lain-lain. Pada umumnya setiap monomer memiliki kecocokan dengan inisiator yang digunakan dalam sistem. Misalnya sistem Fe-H₂O₂

baik untuk monomer metakrilat, sedangkan persulfat untuk monomer stirena.

3. Radiasi

Sumber radiasi yang biasa digunakan adalah sinar γ . Pada saat radiasi, suatu molekul akan menyerap energi dan akan menghasilkan elektron-elektron bebas yang dapat ditangkap oleh molekul netral lain dan akan membentuk radikal bebas.

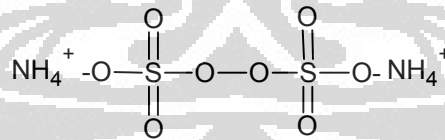
Pada penelitian ini akan digunakan inisiator termal *ammonium persulfat* (APS). APS memiliki laju dekomposisi yang cepat. Laju dekomposisi inisiator menjadi radikal bebas dispesifikasikan sebagai waktu paruh. Waktu paruh adalah waktu yang dibutuhkan larutan inisiator pada suhu tertentu untuk mencapai setengah dari konsentrasi awal. Penurunan konsentrasi ini diperoleh melalui cara dekomposisi termal. Laju polimerisasi meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi inisiator. Peningkatan laju polimerisasi tersebut dapat meningkatkan kandungan padatan polimer yang dihasilkan. Hal ini menandakan tingginya persen konversi polimerisasi. Spesifikasi dari APS dapat dilihat pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Spesifikasi inisiator APS^[22,25]

Parameter	Amonium Persulfat
Rumus molekul	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Berat molekul (g/mol)	228,18
Wujud fisik	Serbuk putih higroskopis
Titik leleh ($^{\circ}\text{C}$)	120
Berat jenis (g/cm^3)	1,982
Kelarutan (g/liter H_2O)	620 (20°C)
Waktu paruh (jam)	± 192 (50°C) $\pm 8,4$ (70°C) $\pm 0,55$ (90°C)

Keterangan * : Nilai pendekatan dan tergantung pada pH

Struktur dari amonium persulfat adalah sebagai berikut :



Gambar 2.2 Struktur amonium persulfat

2.2.5 *Bahan Tambahan Lain*

Bahan tambahan lain yang biasa digunakan dalam polimerisasi emulsi adalah sebagai berikut.

- Agen pentransfer rantai (*chain transfer agent*), berfungsi sebagai pengatur berat molekul polimer dengan mengurangi pengembangan panjang rantai polimer. Contohnya adalah merkaptan (RSH)^[1].
- Larutan buffer, berguna untuk menjaga nilai pH agar stabil selama proses polimerisasi.
- Basa (NaOH atau KOH), berguna untuk meningkatkan pH polimer emulsi agar dapat digunakan untuk aplikasi *coating*, karena pada pH asam akan mudah terdegradasi.

2.3 Teknik Polimerisasi Emulsi

Karena di dalam polimerisasi emulsi digunakan campuran air, surfaktan, monomer dan inisiator maka bagaimana tahapan pencampuran komponen-komponen tersebut akan sangat berpengaruh terhadap produk polimer yang dihasilkan. Oleh karena itu di dalam polimerisasi emulsi dikenal empat macam teknik yaitu *batch*, *seeding*, kontinu dan semikontinu.

2.3.1 Teknik *Batch*

Pada teknik ini semua komponen yang diperlukan dalam reaksi polimerisasi dicampurkan pada awal reaksi. Kelebihan dari polimerisasi cara ini adalah sederhana dan menghasilkan polimer dengan berat molekul tinggi. Sedangkan kekurangannya, polimer yang dihasilkan memiliki ukuran yang tidak seragam (polidispers).

2.3.2 Teknik Seeding

Pada polimerisasi emulsi dengan teknik *seeding*, sebagian air, monomer dan surfaktan dimasukkan ke dalam reaktor kemudian dilakukan penambahan inisiator secara langsung (*shot*). Setelah semua inisiator selesai ditambahkan, dilakukan *feeding* sisa air, monomer dan surfaktan. Keunggulan dari polimerisasi cara ini adalah dapat menghasilkan ukuran partikel yang relatif besar.

2.3.3 Teknik Kontinu

Teknik polimerisasi secara kontinu adalah teknik dimana semua komponen yang terlibat dalam proses polimerisasi ditambahkan bersamaan secara terus-menerus. Teknik ini memiliki keunggulan dalam pengontrolan suhu karena monomer yang ditambahkan sedikit demi sedikit.

2.3.4 Teknik Semikontinu

Pada teknik semikontinu, sebagian air dan surfaktan dicampurkan dan kemudian dimasukkan ke dalam reaktor. Selanjutnya ke dalam campuran yang disebut *initial charge* ini dimasukkan pre-emulsi monomer dan larutan inisiator secara terus-menerus sampai habis. Jika dalam polimerisasinya digunakan inisiator yang terdiri dari dua senyawa (misalnya H_2O_2 – asam askorbat) maka salah satunya dimasukkan ke dalam reaktor bersama *initial*

charge sedangkan yang satu lagi dimasukkan sesudahnya bersama pre-emulsi monomer.

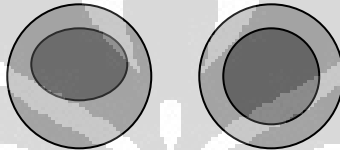
Teknik semikontinu merupakan teknik polimerisasi yang paling banyak digunakan di industri polimer khususnya yang menghasilkan partikel polimer bergugus fungsi. Hal ini disebabkan oleh beberapa kelebihan yang dimilikinya. Pertama, teknik ini dapat secara efektif mengurangi monomer atau komonomer yang terbuang atau tercecer pada reaktor. Teknik ini memfasilitasi transfer panas yang baik dan memiliki tingkat keselamatan kerja yang tinggi. Kedua, melalui teknik ini, komposisi kopolimer yang dihasilkan dapat dikontrol dengan mengubah *feed* komonomer atau kecepatan *feed* komonomer tersebut. Kelebihan lainnya dari teknik ini adalah dihasilkan ukuran partikel yang seragam (monodispers) ^[13].

Selain itu, dari penelitian yang dilakukan oleh Hidayah, A. diperoleh kesimpulan bahwa teknik semikontinu menghasilkan produk polimer *shell* etil akrilat yang lebih optimal dibanding teknik lainnya. Sementara itu dari penelitian Tianhua Ding, *et. al.* pada kopolimerisasi butil metakrilat-butil akrilat dengan teknik semikontinu berhasil diperoleh ukuran perikel polimer sekitar 150 nm dengan distribusi ukuran partikel bersifat monodispers. Oleh karena itu dalam penelitian ini akan dilakukan polimerisasi emulsi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat dengan teknik semikontinu ^[10, 23].

2.4 Polimer Emulsi *Core-Shell* ^[26]

2.4.1 Definisi Polimer Emulsi *Core-Shell*

Polimer emulsi *core-shell* merupakan suatu polimer emulsi dengan struktur partikel heterogen yang tersusun dari dua jenis monomer dimana satu monomer dipolimerisasi pada bagian *core*, satunya lagi pada bagian *shell*. Berikut ini gambar partikel polimer *core-shell*.



Gambar 2.3 Struktur partikel polimer *core-shell*

2.4.2 Tahapan Polimerisasi *Core-Shell*

Dalam pembentukan polimer *core-shell* diperlukan dua tahap utama. Tahap pertama adalah pembentukan *core* dari suatu monomer keras, sedangkan tahap kedua berupa pelapisan *shell* oleh monomer lunak. Dalam tahap pelapisan *shell* tersebut diperlukan suatu agen pengikat silang yang dapat bertindak sebagai interlayer antara polimer *core* dan *shell*. Berikut ini adalah gambar tahapan polimerisasi *core-shell* yang dilakukan oleh Ruhl dan Hellmann menggunakan stirena sebagai bahan *core* dan etil akrilat sebagai *shell* dengan interlayer metil metakrilat.

2.4.3 Ikatan Silang pada Polimer *Core-Shell*

Material lateks dengan polimer *core* yang dikelilingi oleh *shell* sebagai polimer kedua memiliki peranan penting di beberapa aplikasi industri. Partikel dengan struktur *core-shell* memiliki sifat fisik yang unik. Misalnya, untuk polimer *core* dan *shell* yang masing-masing memiliki suhu transisi gelas (T_g) berbeda dapat digunakan untuk memodifikasi sifat lateks. *Core* yang memiliki T_g tinggi dapat meningkatkan stabilitas mekanik, sedangkan *shell* dengan T_g rendah dapat memberikan kemampuan untuk pembentukan film yang baik. Namun, polimer dengan struktur *core-shell* tidak mudah didapatkan, sebab kontrol morfologi dari sintesisnya belum cukup dimengerti secara menyeluruh. Meskipun sekarang ini partikelnya dapat disintesis dengan dua tahapan penambahan monomer berturut-turut, struktur *core-shell* tetap sulit diperoleh. Dalam sintesis *core-shell* para peneliti biasanya fokus pada campuran sistem yang terdiri dari dua homopolimer yang berbeda, tapi untuk aplikasi industri, campuran partikel lateks seringkali terdiri dari sistem homopolimer dan kopolimer. Partikel lateks dari sistem homopolimer/kopolimer seringkali dihasilkan dari polimerisasi emulsi semikontinu. ^[27, 29]

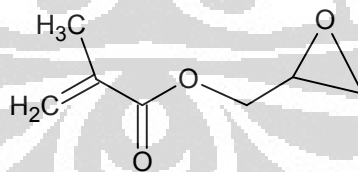
Material *core* dan *shell* dapat dihubungkan oleh adanya suatu *interlayer* yang disebut agen pengikat silang^[27]. *Interlayer* adalah lapisan pengikat silang atau sebagian polimer pengikat silang. Pengikat silang dari *interlayer* disini dapat terlibat dalam polimerisasi melalui radikal bebas, misalnya dengan irradiasi UV atau pemanasan. *Interlayer* yang digunakan

biasanya terdiri dari 0.01% sampai 100% berat, terutama sekali lebih disukai dari 0.25% sampai 10% berat dari total monomer pada *core* dan *shell*.

Pengikat silang sebagai *interlayer* lebih disukai memiliki ketebalan 10 sampai 20 nm. Jika ketebalan *interlayer* lebih tebal lagi, indeks refaksi dari *interlayer* dapat mengganggu hasil polimer yang diperoleh ^[27].

Struktur polimer *core-shell* dengan adanya pengikat silang juga dapat dihasilkan dari polimer yang bercabang. Cabang dari satu molekul polimer akan bereaksi dengan cabang molekul polimer yang lain. Penggabungan dari dua rantai cabang ini dinamakan juga pengikat silang. Pengikat silang ini dapat dibentuk jika kedua rantai cabang tersebut memiliki gugus fungsional yang berbeda pada akhir rantai ^[27].

Pengikat silang yang digunakan adalah suatu senyawa yang memiliki minimal dua ikatan rangkap atau dua gugus fungsi, contohnya adalah glisidil metakrilat berikut ini.



Gambar 2.4 Struktur glisidil metakrilat

Irawadi telah menggunakan glisidil metakrilat sebagai pengikat silang pada polimerisasi *core-shell* butil akrilat-stirena dengan konsentrasi sebesar 0,6% terhadap berat total formula. Namun polimer *core-shell* yang diperoleh

tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan dalam hal persen konversi, ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel terhadap polimer tanpa pengikat silang. Pada penelitian ini akan dicari pengaruh pengikat silang yang sama (glisidil metakrilat) pada polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat.

2.4.4 Polimer Emulsi *Core-Shell* sebagai Material Penghasil Efek Warna Opal

Untuk bisa digunakan sebagai material penghasil efek warna opal, maka polimer emulsi *core-shell* yang dibuat harus dikristalisasikan dengan cara pengeringan atau kompresi sehingga terbentuk lapisan film tipis. Apabila ada sinar yang mengenai film tersebut dengan sudut tertentu, maka sinar tersebut akan didifraksikan pada (atau direfleksikan dari) bidang film dimana panjang gelombangnya mengikuti hukum Braggs. Panjang gelombang yang tidak didifraksikan akan melintasi film dengan mentransmisikan warna komplementernya. Semua sinar, baik yang didifraksikan maupun tidak, akan direfleksikan kembali pada salah satu dari dua permukaan film. Dengan demikian warna yang terlihat mata akan berbeda-beda tergantung pada sudut sinar datang dan indeks refraksi, n , dari polimer *core-shell* ^[3,7,17]..

Indeks refraksi partikel sangat berpengaruh terhadap sifat *core-shell* itu sendiri sebagai material penghasil efek warna opal. Hal ini sesuai hukum Snell yang merumuskan bahwa besarnya sinar yang direfleksikan (δ) akan bergantung pada indeks refraksi dan sudut datang (θ) sesuai persamaan berikut,

$$n = \frac{\cos \theta}{\cos \delta}$$

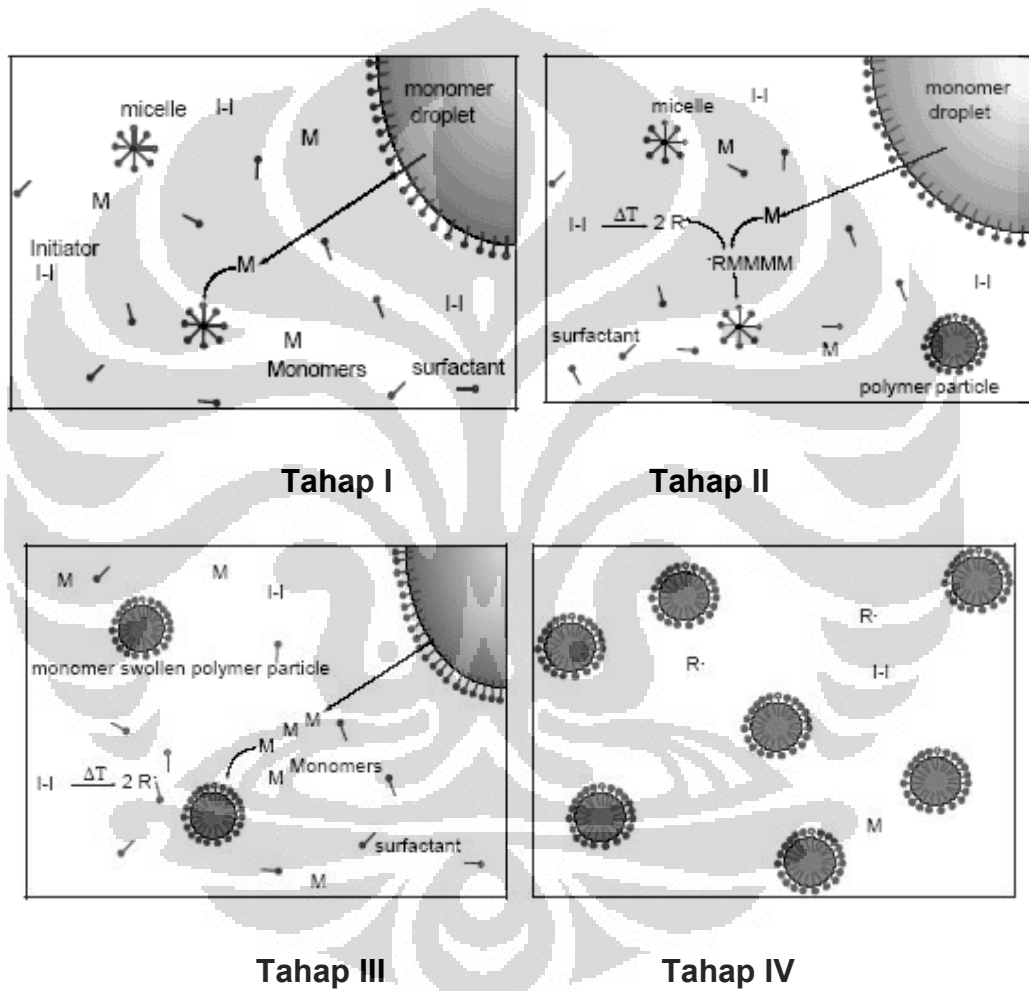
Selain itu, agar efek warna opal yang ditimbulkan mencakup semua panjang gelombang sinar tampak (400 – 700 nm), maka diameter *core-shell* yang disintesis harus berada pada range 200 – 300 nm. Jika diameternya hanya 180 nm, maka hanya warna violet yang akan teramati (pada sudut datang 90°, posisi tegak lurus lapisan film tipis *core-shell*) sedangkan jika diameternya sebesar 400 nm, maka warna yang teramati hanya merah (pada sudut datang 0°)^[3].

Selain diameter partikel, faktor lain yang sangat menentukan adalah distribusi ukuran partikel. Agar diperoleh efek warna opal yang bagus, polimer yang diperoleh harus bersifat monodispers, artinya memiliki distribusi ukuran partikel yang seragam.

2.5 Mekanisme Polimerisasi Emulsi

Mekanisme polimer emulsi dengan surfaktan merupakan mekanisme yang rumit. Mekanisme yang masih diterima sampai sekarang adalah mekanisme yang diusulkan oleh Harkins-Russian, *et al.* Pada proses ini monomer terlarut dalam misel surfaktan membentuk inti dari partikel polimer sebagai seed polimerisasi. Untuk pembentukan misel, surfaktan yang digunakan melebihi angka CMC agar dihasilkan misel yang *spherical* berukuran sekitar 4 nm. Diameter rata-rata misel 50 nm dalam 1 mL larutan terdapat 10¹⁰ misel. Monomer dimasukkan ke dalam air dapat melarut atau

terstabilkan oleh surfaktan atau juga berdifusi kedalam misel membentuk *swollen micelle*. Penambahan monomer dibarengi dengan adanya difusi monomer dari monomer *droplet* melalui fasa air. Jadi dalam hal ini dapat dikatakan monomer *droplet* berfungsi sebagai reservoir.



Gambar. 2.5 Tahap polimerisasi emulsi^[18]

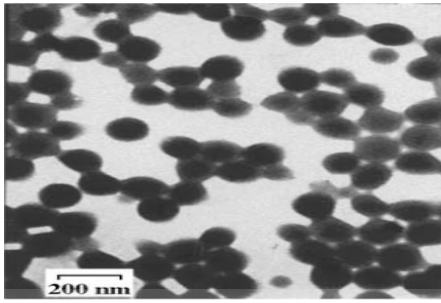
Tahap I menunjukkan molekul monomer 'terlarut' di dalam misel. Pada tahap II, terjadi pertumbuhan rantai polimer membentuk oligomer di dalam

misel. Oligomer ini diinisiasi oleh radikal bebas yang diperoleh dari dekomposisi inisiator termal. Molekul monomer berdifusi keluar dari monomer droplet untuk memasuki misel. Surfaktan kemudian terdistribusi kembali untuk menghasilkan lebih banyak *swollen* partikel polimer, dan mengurangi jumlah monomer droplet. Pada tahap III, monomer yang dikonsumsi oleh pertumbuhan rantai polimer digantikan oleh monomer baru yang terus bermigrasi keluar dari monomer droplet. Pada tahap IV, setelah semua monomer habis dikonsumsi, terjadi pasca polimerisasi tanpa penambahan kembali monomer. Kemudian dihasilkan rantai polimer hingga tidak lagi terdapat monomer bebas.

2.6 Karakteristik Polimer Emulsi

2.6.1 Ukuran dan Bentuk Partikel

Ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel memiliki peranan yang sangat besar dalam menentukan sifat dari polimer emulsi, seperti viskositas atau kestabilan. Dalam industri, umumnya diproduksi polimer emulsi yang mengandung 40-60% polimer dalam media air. Jika hanya memperhatikan ukuran partikel dan berat molekul, maka untuk tiap mL dispersi mengandung sekitar 10^{15} partikel dengan diameter 50-500 nm. Satu partikel mengandung 1-10.000 makromolekul, dan tiap makromolekul mengandung sekitar $100-10^6$ unit monomer. Dispersi partikel polimer dalam polimer emulsi dapat dilihat pada Gambar 2.9.



Gambar 2.6 Dispersi partikel polimer dalam polimer emulsi ^[20]

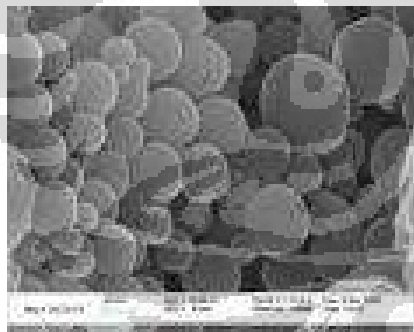
Polimer dispersi umumnya berbentuk partikel bulat (*spherical*). Partikel dispersi ini dapat menghamburkan cahaya sehingga menimbulkan penampakan yang keruh (*milky*). Partikel polimer yang terlalu kecil sulit untuk menghamburkan sinar/cahaya tampak, tipe polimer dispersi seperti ini memiliki penampakan yang lebih transparan (tembus cahaya). Jika semua partikel memiliki ukuran yang sama dinamakan “dispersi *monodisperse*”, jika tidak dinamakan *polydisperse*.

2.6.2 Berat Molekul dan Distribusi Berat Molekul

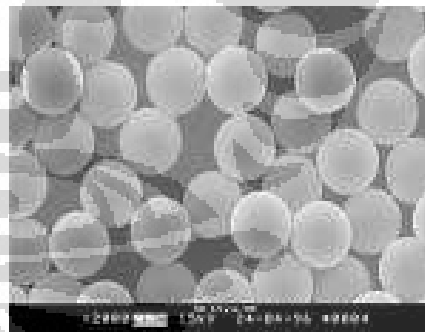
Berat molekul dan distribusi berat molekul merupakan faktor yang berperan penting pada polimer emulsi, sebab berhubungan dengan sifat-sifat fisika polimer. Pada umumnya, polimer dengan berat molekul yang lebih tinggi bersifat lebih kuat, namun sulit dalam pembuatannya. Derajat polimerisasi dan berat molekul adalah karakter paling penting pada senyawa makromolekul. Kedua hal ini mengindikasikan berapa banyaknya unit monomer yang membentuk suatu rantai polimer.

Polimer emulsi yang dihasilkan dari proses polimerisasi emulsi yang melibatkan dua fasa cair dan menghasilkan fasa solid yang terdispersi dalam media cair dapat memiliki ukuran partikel yang seragam. Distribusi ukuran partikel polimer dapat dibagi menjadi polimodal (*polidisperse*) dan monomodal (*monodisperse*).

Polimer dengan distribusi polimodal mempunyai ukuran partikel bervariasi dengan perbedaan yang cukup besar, sehingga menghasilkan distribusi ukuran partikel yang melebar atau mempunyai banyak puncak kurva distribusi. Emulsi yang mengandung koloid pelindung biasanya menghasilkan distribusi polimodal. Polimer dengan distribusi monomodal, idealnya seluruh partikel memiliki ukuran yang sama. Hal ini menghasilkan distribusi ukuran partikel yang sempit.



a) Partikel *polidisperse*



b) Partikel *monodisperse*

Gambar 2.7 Distribusi ukuran partikel pada polimer emulsi ^[22]

2.6.3 Kandungan Padatan (*Solid content*)

Solid content biasanya diukur pertama kali untuk mengkarakterisasi suatu polimer dengan mengukur produk akhir suatu proses polimerisasi.

Solid content merupakan persen rasio dari komponen kering dari total massa dari sampel. Polimer dikeringkan sebagai massa konstan pada temperatur antara 100^oC-140^oC.

Nilai *solid content* yang mendekati nilai teoritisnya dapat menjadi salah satu parameter sempurnanya reaksi karena hal ini menjelaskan bahwa monomer telah terpolimerisasi seluruhnya dengan sempurna.

Nilai *Solid content* yang dihasilkan dipengaruhi oleh jumlah dan jenis inisiator, serta surfaktan yang digunakan. Semakin besar konsentrasi inisiator yang digunakan maka jumlah partikel yang dihasilkan semakin banyak, akibatnya persen konversi semakin besar, dan mempengaruhi laju polimerisasi menjadi semakin cepat.

2.6.4 Suhu Transisi Gelas (*Tg*)

Salah satu karakteristik terpenting dari keadaan amorfus adalah sifat polimer selama transisinya dari padat ke cair. Ketika suatu gelas amorfus dipanaskan, energi kinetik molekul-molekulnya bertambah. Namun gerakannya masih dibatasi sampai vibrasi dan rotasi daerah pendek sepanjang polimer tersebut mampu mempertahankan struktur gelasnya. Ketika suhu lebih dinaikkan lagi, maka muncul satu batas dimana terjadi suatu perubahan

yang jelas, dimana polimer melepaskan sifat-sifat gelasnya dan mengambil sifat-sifat yang umumnya lebih condong kepada karet. Suhu pada saat berlangsungnya fenomena ini disebut suhu transisi gelas (T_g). Jika pemanasan dilanjutkan, polimer akan melepaskan sifat-sifat elastomernya dan melebur menjadi cairan yang dapat mengalir.

Sifat-sifat polimer yang berpengaruh pada temperatur transisi gelas adalah^[16] :

- a. Adanya gugus lain pada rantai polimer, gugus tersebut dapat meningkatkan energi yang dibutuhkan untuk merotasi molekul disekitar ikatan primer pada rantai utama polimer. Khususnya pada sisi rantai polimer atau cabang.
- b. Adanya kehadiran struktur yang memiliki sifat kaku pada rantai polimer, seperti gugus phenylene.
- c. Kehadiran pengikat silang.
- d. Adanya ikatan hidrogen diantara rantai polimer.
- e. Massa molar relatif, yang mempengaruhi T_g sebab massa molar polimer yang lebih besar mempunyai sedikit pergerakan dan lebih dibatasi pada keseluruhan kebebasan molekularnya dibandingkan massa molar yang lebih kecil.

2.6.5 Kekentalan (viskositas)

Viskositas merupakan gaya tahanan suatu cairan terhadap gaya pengadukan atau gaya gesek. Semakin kental suatu cairan maka semakin besar pula gaya tahanannya terhadap pengadukan.

Viskositas suatu polimer emulsi akan menunjukkan tingkat derajat polimerisasi dan berat molekul yang terbentuk. Karena semakin banyaknya rantai polimer yang terbentuk maka derajat polimerisasi dan viskositas akan semakin tinggi.

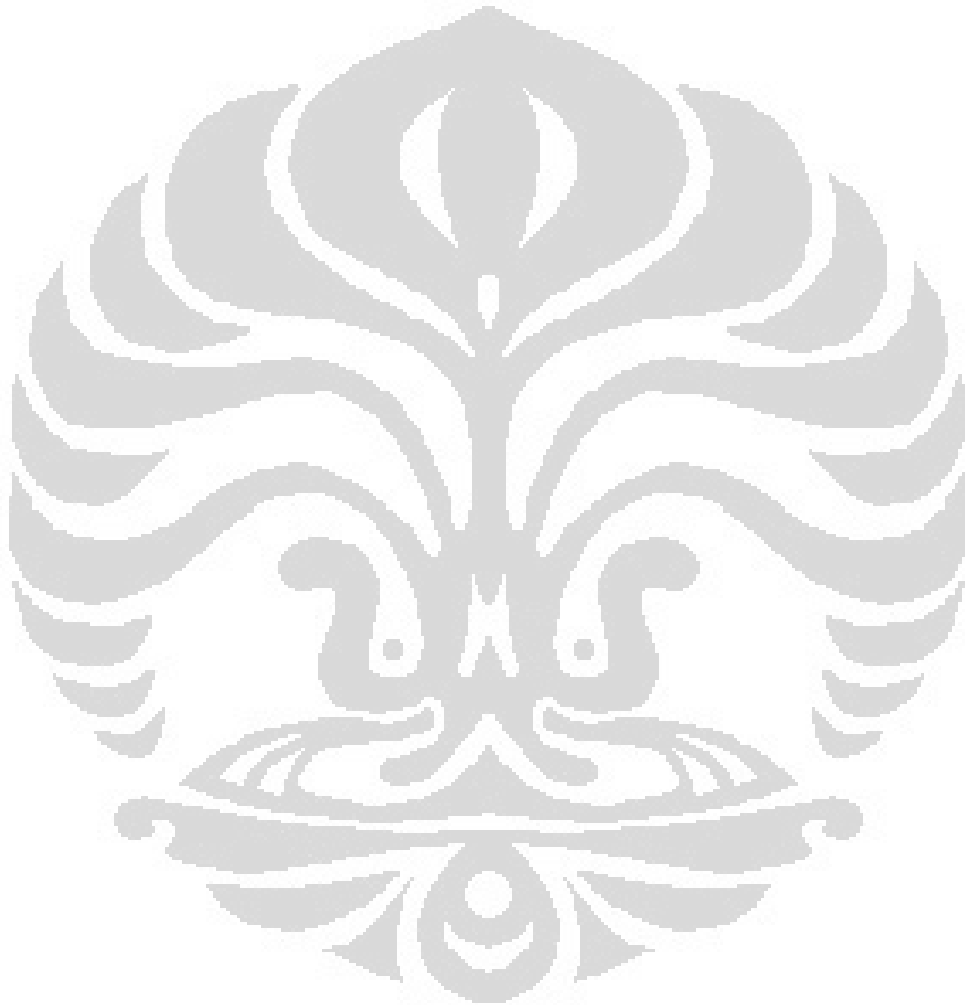
Viskositas juga menyatakan tipe polimer yang terbentuk. Jika nilai viskositas yang dihasilkan besar, polimer yang terbentuk merupakan polimer bercabang karena adanya belitan antar partikel akan memperbesar gaya geseknya. Dan sebaliknya, jika nilai viskositas yang dihasilkan rendah, maka polimer yang terbentuk merupakan polimer lurus.

Viskositas juga dapat menyatakan kehomogenitasan dari partikel polimer. Polimer yang *polidisperse* biasanya mempunyai viskositas yang lebih rendah daripada polimer yang *monodisperse*. Karena polimer yang *polidisperse* mempunyai ruang antar partikel yang lebih kecil sehingga memperkecil gaya gesek antar partikel polimernya.

2.6.6 Tegangan Permukaan dan pH

Tegangan permukaan pada polimer emulsi merupakan faktor utama untuk aplikasi *coating*. Pembasahan yang baik dari substrat dicapai dengan emulsi dengan tegangan permukaan yang rendah.

pH merupakan faktor yang sangat penting dalam kestabilan polimer emulsi. Misalnya, polimer yang mengandung asam karboksilat biasanya diatur pada pH antara 7-9 untuk menjaga kestabilan dan meningkatkan viskositas.



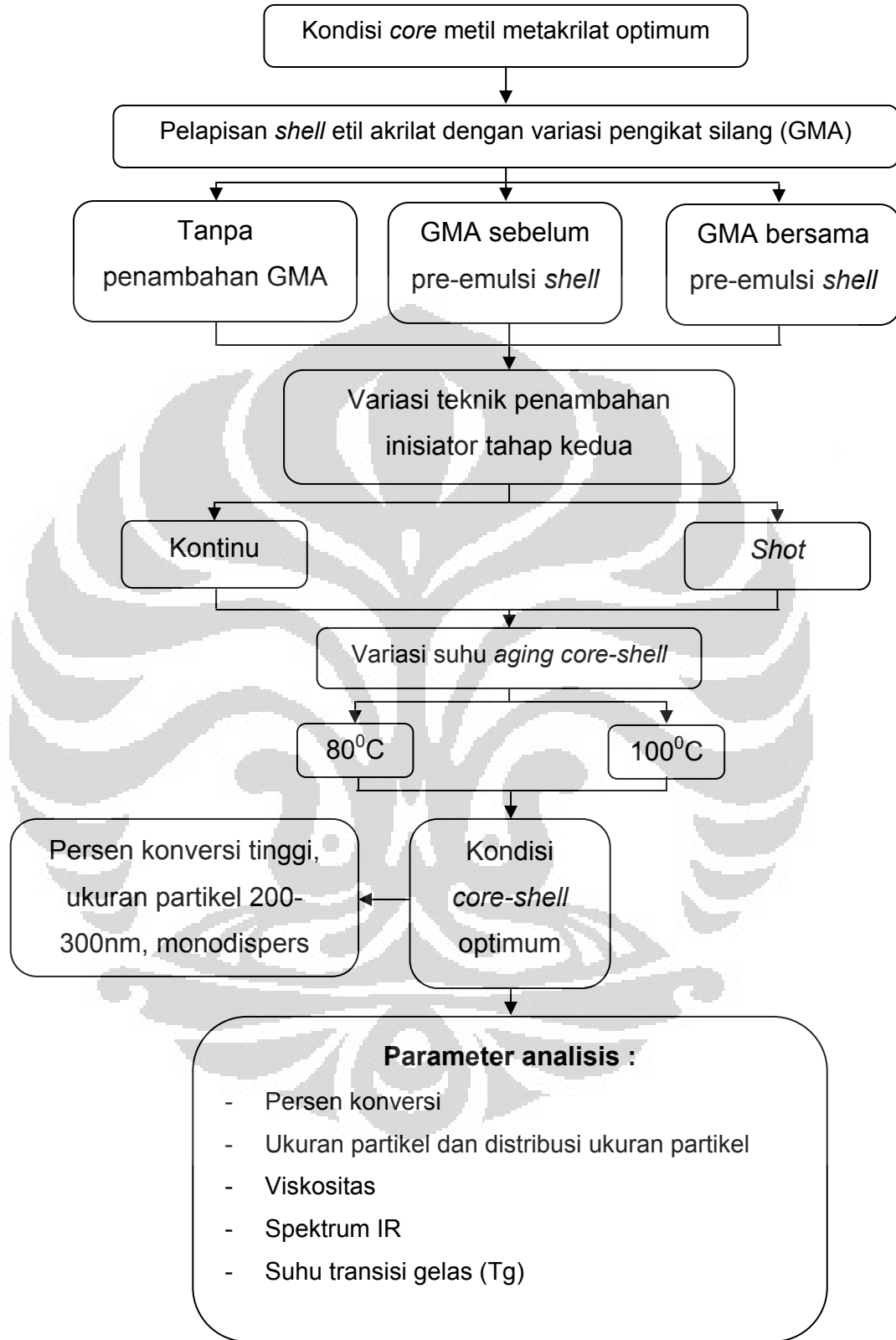
BAB III

METODE PENELITIAN

Proses polimerisasi emulsi *core-shell* dilakukan dengan dua tahap. Tahap pertama, pembentukan *core* metil metakrilat (MMA) dengan metode polimerisasi emulsi menggunakan teknik semikontinu. Tahap kedua, pelapisan *shell* etil akrilat (EA) pada *core* metil metakrilat dengan melakukan variasi teknik polimerisasi pada penambahan inisiator tahap kedua secara *shot* dan kontinu, serta variasi pada temperatur *aging core-shell*. Selain itu, dilakukan pula variasi pengikat silang glisidil metakrilat (GMA), yaitu tanpa penambahan GMA, penambahan GMA sebelum pre-emulsi *shell* etil akrilat, dan penambahan GMA bersama *shell* etil akrilat.

Selanjutnya, dilakukan karakterisasi terhadap *core-shell* MMA-EA yang terbentuk. Adapun karakterisasi tersebut meliputi persen konversi, ukuran partikel, distribusi ukuran partikel (indeks polidispersitas), viskositas, spektrum IR dan suhu transisi gelas untuk mengetahui terjadinya polimerisasi *core-shell*.

Bagan diagram alir pembentukan *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat dapat dilihat pada Gambar 3.1



Gambar 3.1 Bagan alir polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat

3.1 Alat dan Bahan

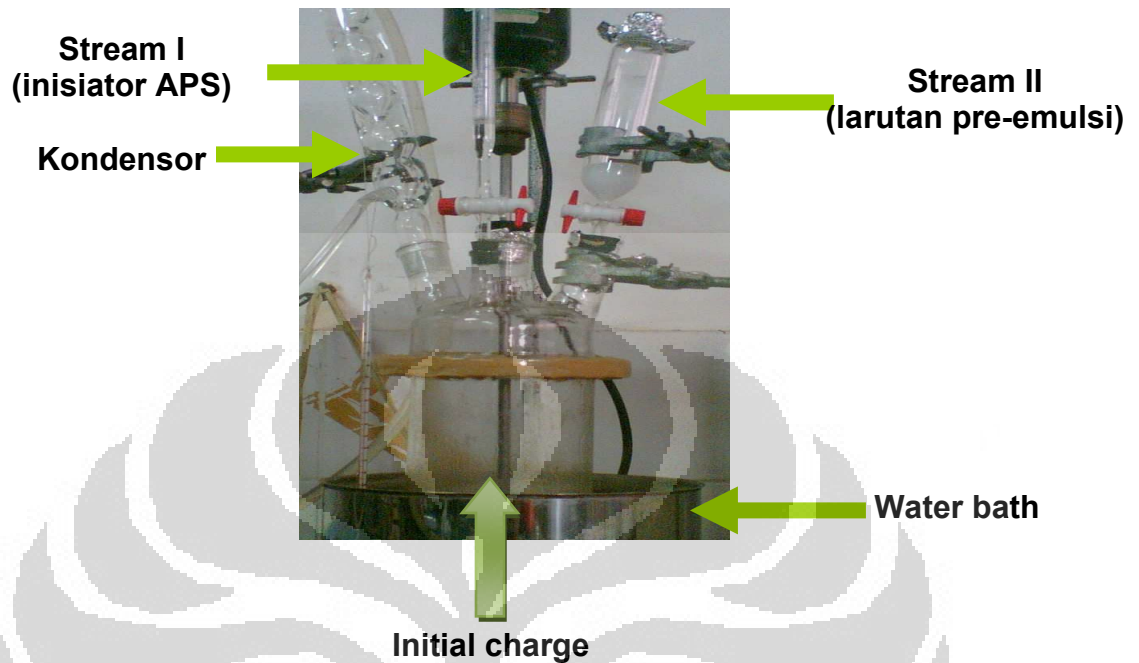
3.1.1 Alat

Peralatan laboratorium yang digunakan adalah, alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium, satu perangkat mini reaktor polimerisasi dapat dilihat pada Gambar 3.2 (yang terdiri dari labu reaktor berkapasitas 1 kg, kondensor, funel berukuran 50 mL dan 100 mL, buret berukuran 10 mL), penangas air, stopwatch, termometer, *magnetic stirrer*, dan *mechanical stirrer*.

Peralatan analisis yang digunakan adalah, viskometer tipe *Brookfield*, oven, timbangan analitik, malvern Zeta Nano *Particle Analyzer Nano Series* (Nano S), *differential scanning calorimeter* (DSC), spektrofotometer infra merah dan pH meter.

3.1.2 Bahan

Monomer yang digunakan adalah monomer metil metakrilat (MMA), etil akrilat (EA), monomer pengikat silang glisidil metakrilat (GMA), monomer penstabil asam akrilat (AA), surfaktan *sodium lauryl sulfate* (SLS) sebagai emulsifier, inisiator ammonium persulfat (APS), air demineral sebagai media pendispersi dan kalium hidroksida (KOH).



Gambar 3.2 Reaktor polimerisasi skala laboratorium

3.2 Metode Kerja

3.2.1 Polimerisasi Metil Metakrilat dan Etil Akrilat

3.2.1.1 Polimerisasi *Core* Metil Metakrilat

Polimerisasi ini dilakukan pada konsentrasi MMA 30%, surfaktan *sodium lauryl sulphate* (SLS) 5 CMC, teknik semikontinu, inisiator termal APS 2% dan waktu *feeding* 3,5 jam. Kondisi ini dilakukan berdasarkan hasil yang diperoleh pada penelitian Kurnia Syah Putri yang menghasilkan ukuran partikel sebesar 116,8 nm, indeks polidispersitas 0,153 (monodispers) dan persen konversi 95,08%.

3.2.1.2 Polimerisasi *Shell* Etil Akrilat

Polimerisasi ini dilakukan pada konsentrasi EA 18,38%, SLS 5 CMC, teknik semikontinu, inisiator termal APS 3% dan waktu *feeding* 5 jam. Kondisi ini dilakukan berdasarkan hasil yang diperoleh pada penelitian Ariani Hidayah yang menghasilkan ukuran partikel sebesar 120,5 nm, monodispers, dan persen konversi 93,30%.

3.2.2 Pembuatan *Core-Shell* MMA-EA

3.2.2.1 Prosedur Kerja Pembuatan *Core-Shell* MMA-EA

Prosedur kerja polimerisasi *core-shell* MMA-EA yang dilakukan secara semikontinu pada berbagai formula (lampiran 1) dilakukan dalam dua tahap.

Tahap pertama adalah polimerisasi *core* MMA, yaitu memasukkan *initial charge* (air dan SLS) ke dalam reaktor, *initial charge* ini dilarutkan dengan pengadukan pada kecepatan 200-300 rpm dan dipanaskan pada suhu 80⁰C selama lima belas menit. Setelah itu, *Stream I* yang berisi larutan inisiator dimasukkan perlahan selama 10 menit, dan setelah 10 menit *stream I* dan *stream II* (pre-emulsi *core*) dimasukkan perlahan ke dalam reaktor dengan waktu *feeding* selama 3.5 jam. Kemudian dilakukan *aging* (paska polimerisasi) pada suhu tetap (80⁰C) selama 30 menit

Tahap kedua adalah pelapisan *shell* EA pada *core* MMA. *Stream I'* yang berupa larutan inisiator dimasukkan dengan dua variasi, yaitu *shot* atau kontinu, Jika *stream I'* dimasukkan secara *shot*, maka *stream II'* (pre-emulsi

shell) dimasukkan saat stream I' telah habis secara kontinu, sedangkan jika stream I' dimasukkan secara kontinu, maka stream II' dimasukkan bersamaan dengan stream I' secara kontinu. Kemudian dilakukan *aging* pada variasi suhu : 80°C dan 100°C selama 1 jam

3.2.2.2 Pembuatan *Core-Shell* MMA-EA Variasi Pengikat Silang GMA

3.2.2.2.1 *Core-Shell* MMA-EA tanpa GMA

Pada pembuatan *core-shell* MMA-EA tanpa pengikat silang GMA, pertama, dilakukan tahap pembentukan *core* MMA, kemudian dilakukan *aging core* pada suhu 80°C selama 30 menit dilanjutkan dengan *feeding* pre-emulsi EA (air, EA, asam akrilat, surfaktan SLS dan KOH) selama 5 jam, inisiator ditambahkan sebelumnya secara *shot* atau secara kontinu bersama dengan *feeding* pre-emulsi. Setelah itu dilakukan *aging* selama 1 jam, kemudian didiamkan pada suhu kamar.

3.2.2.2.2 *Core-Shell* MMA-EA dengan GMA sebelum Pre-emulsi EA

Pada pembuatan *core-shell* MMA-EA dengan pengikat silang GMA sebelum pre-emulsi EA, tahap pertama dibuat larutan pre-emulsi *core* (air, MMA, surfaktan SLS dan KOH) yang ditambahkan pengikat silang GMA kedalamnya, dilakukan *feeding* selama 3,5 jam, kemudian dilakukan *aging core* pada suhu 80°C selama 30 menit, dilanjutkan dengan *feeding* pre-emulsi EA (air, EA, asam akrilat, surfaktan SLS dan KOH) selama 5 jam, inisiator ditambahkan sebelumnya secara *shot* atau secara kontinu bersama

dengan *feeding* pre-emulsi. Setelah itu dilakukan *aging* selama 1 jam, kemudian didiamkan pada suhu kamar.

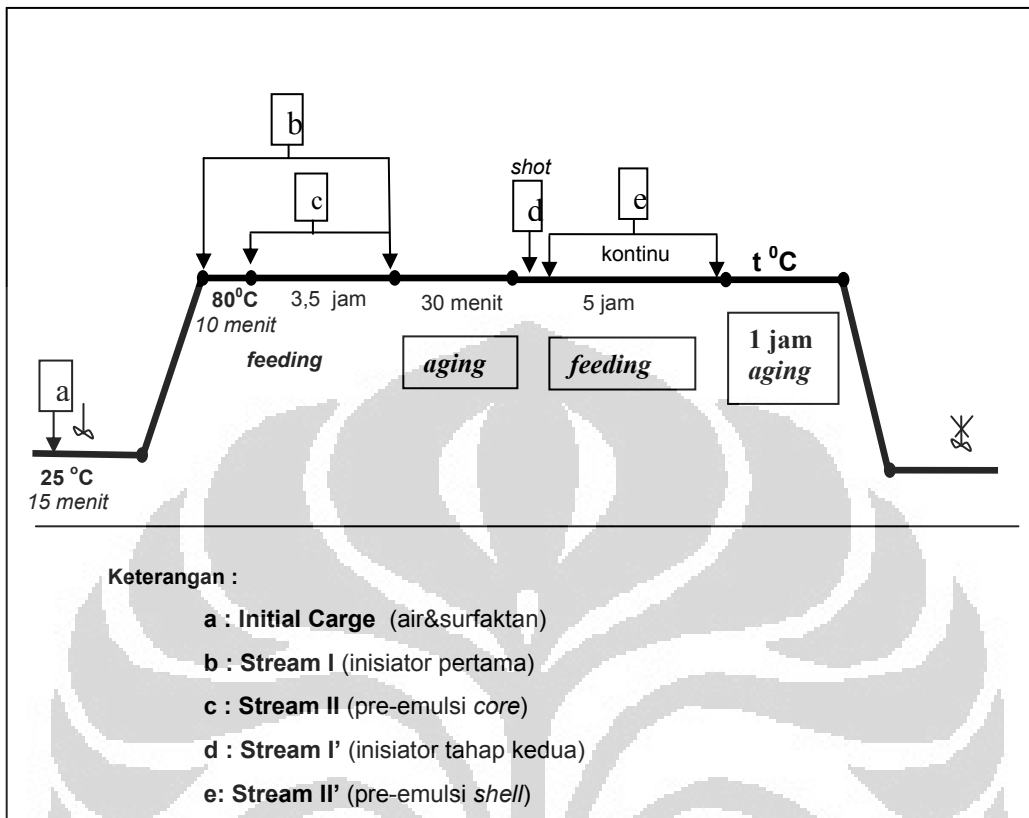
3.2.2.2.3 *Core-Shell* MMA-EA dengan GMA Bersama Pre-emulsi EA

Pada pembuatan *core-shell* MMA-EA dengan pengikat silang GMA bersama pre-emulsi EA, pertama, dilakukan tahap pembentukan *core* MMA, kemudian dilakukan *aging core* pada suhu 80°C selama 30 menit dilanjutkan dengan *feeding* pre-emulsi EA bersama GMA (air, EA, asam akrilat, surfaktan SLS, GMA dan KOH) selama 5 jam, inisiator ditambahkan sebelumnya secara *shot* atau secara kontinu bersama dengan *feeding* pre-emulsi. Setelah itu dilakukan *aging* selama 1 jam, kemudian didiamkan pada suhu kamar.

3.2.2.3 Pembuatan *Core-Shell* MMA-EA Variasi Teknik pada Penambahan Inisiator Tahap Kedua

3.2.2.3.1 Teknik *Shot*

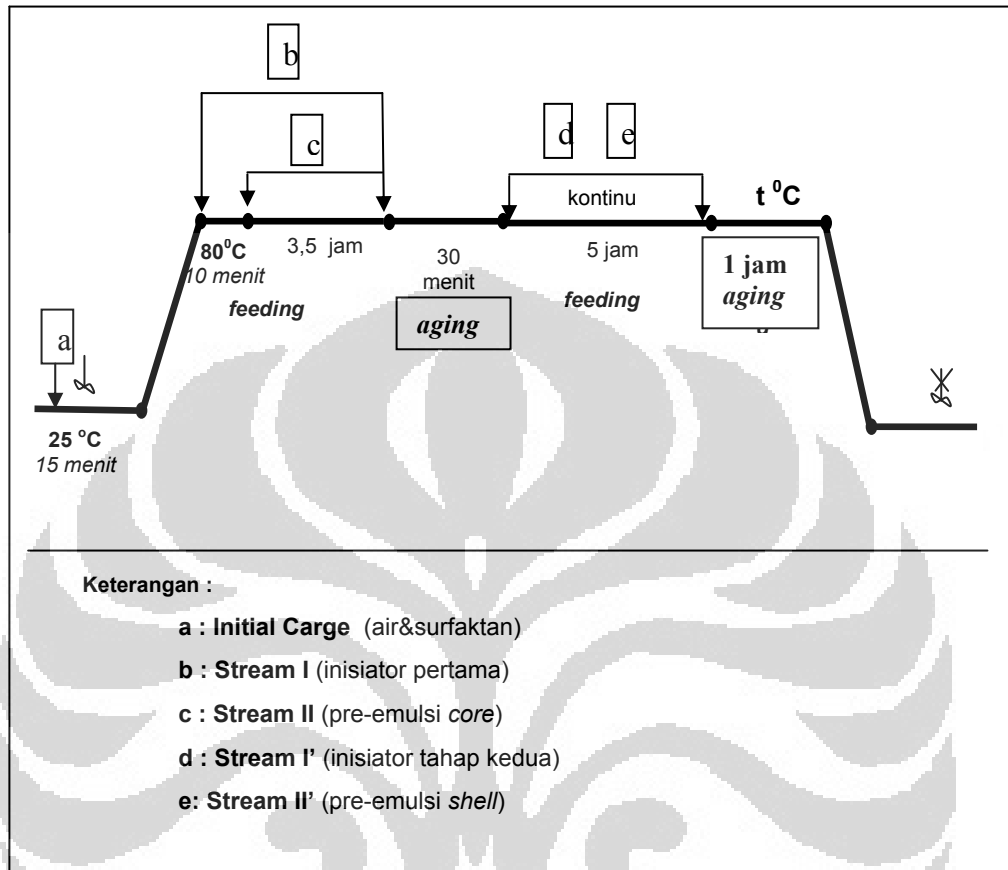
Pada ketiga pembuatan *core-shell* dengan variasi GMA, pertama dilakukan tahap pembentukan *core* MMA, kemudian dilakukan *aging* selama 30 menit, dan dilanjutkan pada tahap kedua, yaitu tahap pelapisan *shell* yang diawali dengan penambahan inisiator tahap kedua secara *shot*. Setelah semua larutan habis, kemudian ditambahkan pre-emulsi *shell* EA secara kontinu. Setelah *feeding* selesai, selanjutnya dilakukan *aging* selama 1 jam.



Gambar 3.3 . Bagan alir percobaan teknik *shot* pada penambahan inisiator tahap kedua

3.2.2.3.2 Teknik Kontinu

Pada ketiga pembuatan *core-shell* dengan variasi GMA, pertama dilakukan tahap pembentukan *core* MMA, kemudian dilakukan *aging* selama 30menit, dan dilanjutkan pada tahap kedua, yaitu tahap pelapisan *shell* yang diawali dengan penambahan inisiator tahap kedua dan pre-emulsi *shell* EA yang secara bersamaan dilakukan *feeding* selama 5 jam. Setelah *feeding* selesai, selanjutnya dilakukan *aging* selama 1jam



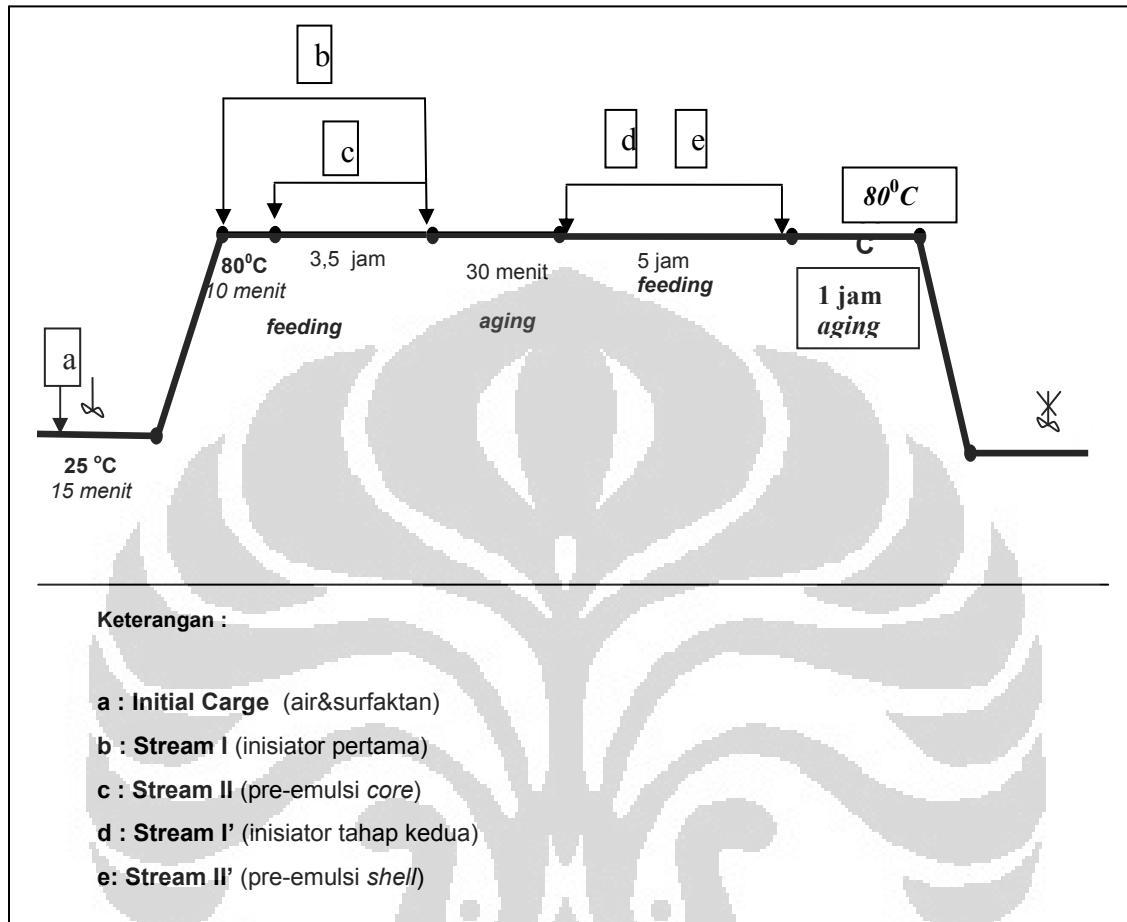
Gambar 3.4 . Bagan alir percobaan teknik kontinu pada penambahan inisiator tahap kedua

3.2.2.4 Pembuatan *Core-Shell* MMA-EA Variasi Suhu Aging *Core-Shell*

MMA-EA

3.2.2.4.1 Suhu Aging *Core-Shell* 80°C

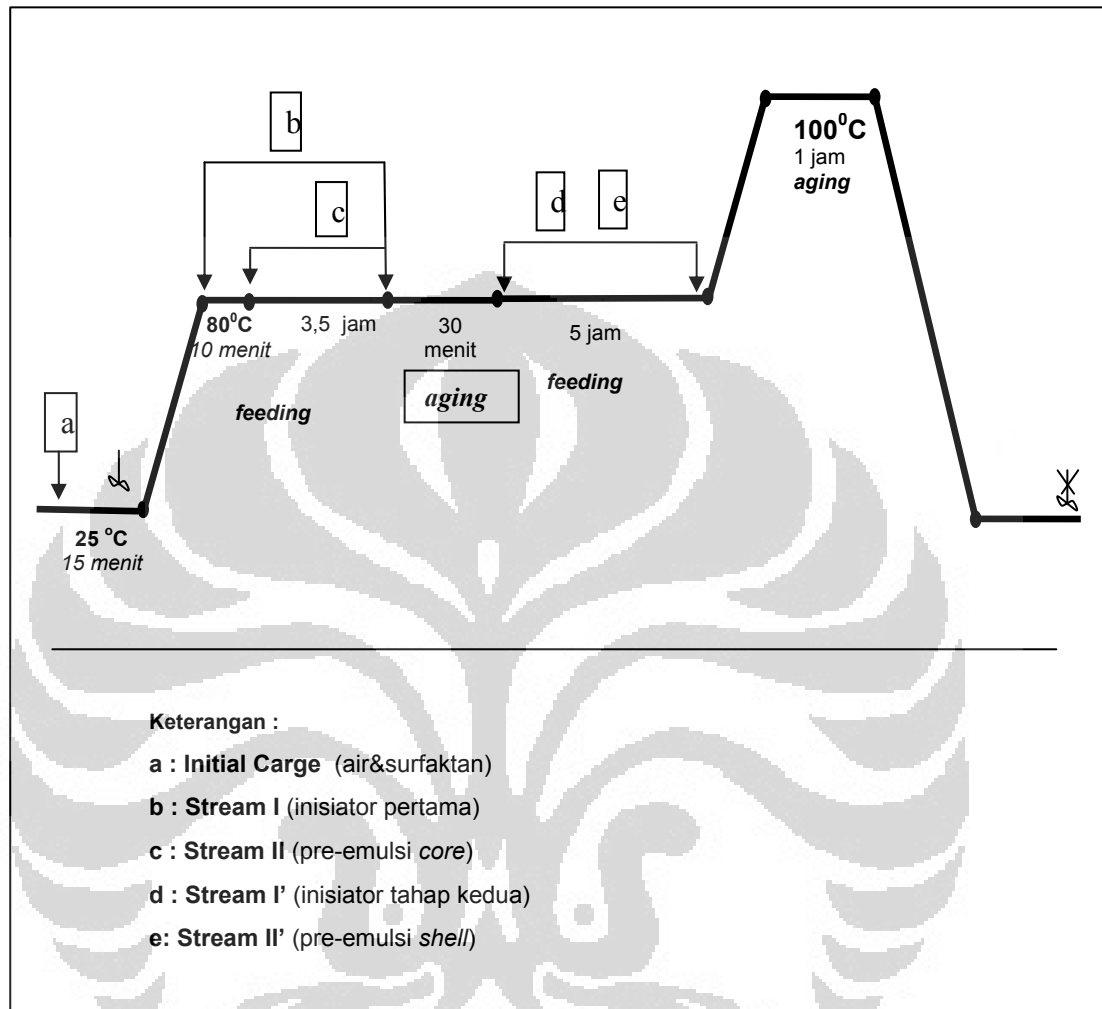
Tahap akhir pembuatan *core-shell* MMA-EA setelah *feeding* pre-emulsi *shell* selesai adalah dilakukan *aging core-shell* pada suhu 80°C. Selanjutnya *core-shell* yang terbentuk kemudian dikarakterisasi persen konversi, viskositas, ukuran dan distribusi ukuran partikel serta morfologinya.



Gambar 3.5 . Bagan alir percobaan suhu *aging core-shell* 80⁰C

3.2.2.4.2 Suhu *Aging Core-Shell* 100⁰C

Tahap akhir pembuatan *core-shell* MMA-EA setelah *feeding* pre-emulsi *shell* telah habis adalah dilakukan *aging* pada suhu 100⁰C. Selanjutnya *core-shell* yang terbentuk kemudian dikarakterisasi persen konversi, viskositas, ukuran dan distribusi ukuran partikel serta morfologinya.



Gambar 3.6 . Bagan alir percobaan suhu *aging core-shell* 100°C

3.3 Karakterisasi Hasil Polimerisasi

3.3.1 Kandungan Padatan (ASTM D 4456)

1. Ditimbang ± 1 g emulsi ke dalam botol timbang yang telah diketahui bobot kosongnya.
2. Kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 105°C selama 2 jam.

3. Selanjutnya didinginkan dalam desikator dan ditimbang.
4. Total padatan dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$\% \text{ Kandungan padatan} = \frac{W_2 - W_1}{W_3} \times 100\%$$

dimana W_1 : Berat wadah kosong

W_2 : Berat wadah kosong + berat sampel emulsi
kering

W_3 : Berat sampel

3.3.2 Pengukuran pH

1. pH meter dikalibrasi sebelum digunakan dengan larutan buffer pH 4 dan pH 7.
2. Elektroda dicelupkan kedalam larutan sampel yang akan diuji, biarkan beberapa saat sampai pH meter menunjukkan angka yang stabil (tulisan "drift" hilang). Angka pH yang ditunjukkan dicatat.
3. pH meter dimatikan dan elektroda dicuci dengan bersih.

3.3.3 Kekentalan (Metode Brookfield RVT)

1. Sampel ditempatkan dalam suatu wadah yang memiliki luas permukaan yang sama.
2. Kekentalannya diukur pada suhu ruang dengan mengatur spindle dan kecepatan sudut (rpm) yang tepat pada alat viskometer.

3. Saat skala menunjukkan nilai yang stabil selama beberapa detik, maka nilai tersebut kemudian dicatat.

Misal pengukuran dilakukan dengan menggunakan :

Spindle : 5

Rpm : 20

Skala baca : 30

Maka kekentalannya adalah = $30 \times 500 = 15000$ cPs (angka 500 diperoleh dari tabel pada alat).

3.3.4 Pengukuran Distribusi Ukuran Partikel

1. Sampel diambil dengan menggunakan ujung pengaduk dilarutkan dengan 300 ml air demineral dan diaduk sampai homogen.
2. Larutan sampel harus sedikit transparan, dimasukkan ke dalam *disposeable plastic cuvet* dengan tinggi larutan maksimum 15 mm.
3. Sampel diukur menggunakan Zeta Nano Particle Analyzer dengan setting run 5 kali pengukuran per sampel pada attenuator lebar *slit* yang optimum yaitu sekitar 6 – 8.
4. Untuk sampel yang terlalu keruh maka attenuator akan berada di bawah 6, maka sampel perlu diencerkan, untuk sampel yang terlalu transparan maka attenuator akan berada di atas 8 maka sampel perlu ditambah.

3.3.5 Pengukuran Spektum FTIR

- A. Pengukuran sampel film menggunakan ATR Zirconia
1. Dibuat ukuran yang sama dari lapisan film yang akan diuji, $p \times l : 2 \times 0,5 \text{ cm}$.
 2. Lapisan film diletakkan di atas alat ATR Zirconia, ditempatkan pada ruang pengukuran.
 3. Dilakukan pengukuran secara otomatis, *setting range* panjang gelombang mulai 1000 cm^{-1} sampai 4000 cm^{-1} .
- B. Pengukuran sampel padatan menggunakan serbuk KBr (Part DRS)
1. 0,5 – 1 gram sampel digerus sampai halus.
 2. Sebanyak 5% sampel diaduk dengan serbuk KBr, kemudian diletakkan dalam tempat sampel.
 3. Serbuk KBr sebagai blanko diletakkan dalam tempat sampel, ditempatkan pada ruang pengukuran
 4. Dilakukan pengukuran blanko KBr secara otomatis, *setting range* panjang gelombang mulai 650 cm^{-1} sampai 4000 cm^{-1} .
 5. Untuk pengukuran sampel dilakukan prosedur seperti no. 4 di atas.

3.3.6 Pengukuran Menggunakan DSC

1. Sampel ditimbang sebanyak 5 – 20 mg.
2. Untuk sampel serbuk, sampel langsung digerus halus, dan ditelakkan di dalam pan. Untuk sampel *rubbery*, sampel dicasting pada plat kaca

dan dikeringkan, kemudian film yang dihasilkan dipotong seukuran pan (diameter film sekitar 3-4 mm).

3. Sampel dalam pan dicrimping dengan tutup *stainless steel* menggunakan alat crimp.
4. Alat DSC dihidupkan, dengan mengalirkan gas nitrogen dan *setting* kenaikan suhu 2°C per menit.
5. Untuk kalibrasi suhu dan panas DSC, pada alat diletakkan blanko berupa pan kosong dan sampel berisi zat pengkalibrasi yaitu Indium dan Seng.
6. Setelah kalibrasi selesai, sampel Indium dan/atau Seng diganti dengan sampel polimer yang akan diukur, dan pan blanko tetap pada posisi semula selama pengukuran.
7. Untuk sampel serbuk yang rapuh (T_g tinggi), alat disetting 50°C di bawah T_g . Untuk sampel rubbery (T_g rendah) digunakan nitrogen cair untuk setting suhu sangat rendah.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dihasilkan polimer emulsi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat seperti terlihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Hasil polimerisasi emulsi *core-shell*

Keberhasilan terbentuknya polimerisasi *core-shell* ini dapat dibuktikan dari hasil pengukuran kandungan padatan, suhu transisi gelas dan spektrum IR polimer emulsi *core-shell* yang diperoleh. Pengamatan fisik merupakan parameter awal untuk menunjukkan terjadinya kesempurnaan reaksi, misalnya dari bentuk fisik polimer. Pada penelitian ini diperoleh larutan polimer emulsi berwarna putih susu (Gambar 4.1). Bentuk fisik ini berbeda dengan bentuk fisik dari monomer metil metakrilat dan etil akrilat yang bening dan berbau menyengat. Selain bentuk fisik, kandungan padatan juga menunjukkan terjadinya kesempurnaan reaksi. Kandungan padatan teoritis dihitung berdasarkan total formula polimerisasi tanpa air dibandingkan dengan total formula keseluruhan. Penentuan kandungan padatan percobaan diketahui dari hasil polimer emulsi yang dikeringkan menjadi bentuk padatan.

Kandungan padatan teoritis pada penelitian ini berkisar antara 23% hingga 26 % dari total formula yang digunakan (perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 2). Dimana kandungan padatan berhubungan erat dengan monomer sisa karena monomer sisa menunjukkan jumlah monomer yang tidak terpolimerisasi selama proses polimerisasi berlangsung. Dari perhitungan kandungan padatan teoritis dan percobaan dapat diketahui persen konversi dari bahan-bahan awal yang terlibat dalam suatu proses polimerisasi menjadi suatu partikel polimer. Jika konversinya mendekati 100% berarti nilai kandungan padatan percobaan mendekati nilai teoritis dan reaksi polimerisasi berjalan sempurna.

Data temperatur transisi gelas (T_g) dapat digunakan untuk mengetahui apakah polimer yang terbentuk merupakan suatu homopolimer atau kopolimer. Pengambilan data untuk analisa T_g polimer menggunakan alat *Differential Scanning Calorimeter* (DSC). Untuk perbandingan hasil T_g , diperlukan data T_g polimer secara teoritis. T_g teoritis untuk polimer *core* metal metakrilat yang merupakan homopolimer pada penelitian ini adalah 105°C dan untuk *shell* etil akrilat adalah -22°C .

Identifikasi spektrum IR dapat menjadi data tambahan untuk menunjukkan telah terjadi proses polimerisasi. Identifikasi ini dapat diamati dari pergeseran bilangan gelombang ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ pada gugus vinil suatu monomer menjadi ikatan tunggal $\text{C}-\text{C}$.

4.1 Polimerisasi *Core* Metil Metakrilat dan *Shell* Etil akrilat

Pada penelitian pembuatan *core-shell* sebelumnya^[20,26], dilakukan terlebih dahulu optimasi *core*, namun pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA yang dilakukan pada penelitian ini digunakan optimasi *core* MMA yang telah diperoleh pada penelitian sebelumnya^[21], yaitu pada konsentrasi MMA 30%, surfaktan *sodium lauryl sulphate* (SLS) 5 CMC, inisiator termal APS 2% dengan menggunakan teknik semikontinu dan waktu *feeding* 3,5 jam, dimana telah dihasilkan ukuran partikel sebesar 116,8 nm, indeks polidispersitas 0,153 (monodispers) dan persen konversi 95,08%. Begitu pula dengan tahap pelapisan shell EA, digunakan optimasi *shell EA* yang telah diperoleh pada penelitian sebelumnya^[10], yaitu pada konsentrasi EA 18,38%, SLS 5 CMC, inisiator APS 3% dengan teknik semikontinu dan waktu *feeding* 5 jam, yang diperoleh ukuran partikel 120,5 nm, persen konversi 93,30% dan monodispers, sehingga diharapkan pada penelitian ini dapat diperoleh ukuran partikel 200-300nm, persen konversi tinggi dan monodispers (PDI=0,053) agar dapat digunakan dalam aplikasi *coating*.

4.2 Polimerisasi *Core-Shell* Metil Metakrilat-Etil Akrilat (MMA-EA)

Pada subbab ini akan dibahas pengaruh dari pengikat silang glisidil metakrilat, variasi penambahan inisiator tahap kedua dan variasi suhu *aging* pada polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat. Faktor-faktor yang akan diamati dan dianalisa adalah persen konversi, ukuran partikel, distribusi ukuran partikel, serta viskositas polimer emulsi. Persen konversi dan

karakterisasi viskositas, ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel polimer *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat dapat dilihat pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Data hasil polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat

Variasi GMA	No	penambahan inisiator kedua dan suhu aging	Karakterisasi					
			PK	V	UP	pH	BM	PDI
Tanpa GMA	1	Shot 80⁰C	87,06	12,5	116,2	0,98	45174,1	0,10
	2	Shot 100 ⁰ C	85,57	50	-	0,92	-	-
	3	Kontinu 80 ⁰ C	82,29	37,5	57,25	0,84	8623,2	0,069
	4	Kontinu100 ⁰ C	79,71	75	-	0,73	-	-
GMA bersama pre-emulsi shell EA	5	Shot 80⁰C	91,79	62,5	158,2	1,20	92966,2	0,156
	6	Shot 100 ⁰ C	92,51	62,5	-	1,08	-	-
	7	Kontinu 80 ⁰ C	88,91	75	166,8	1,04	105251	0,134
	8	Kontinu100 ⁰ C	95,23	37,5	135,8	1,14	65025,2	0,163
GMA sebelum pre-emulsi shell EA	9	Shot 80 ⁰ C	60,08	25	-	0,80	-	-
	10	Shot 100 ⁰ C	59,58	25	-	0,72	-	-
	11	Kontinu 80⁰C	93,52	75	112,7	0,85	42070,9	0,088
	12	Kontinu100 ⁰ C	80,55	62,5	-	0,75	-	-

Keterangan:

PK = Persen konversi (%)

UP = Ukuran partikel (nm)

V = Viskositas (mPa.s)

PDI = Indeks Poldispersitas

BM = Berat Molekul

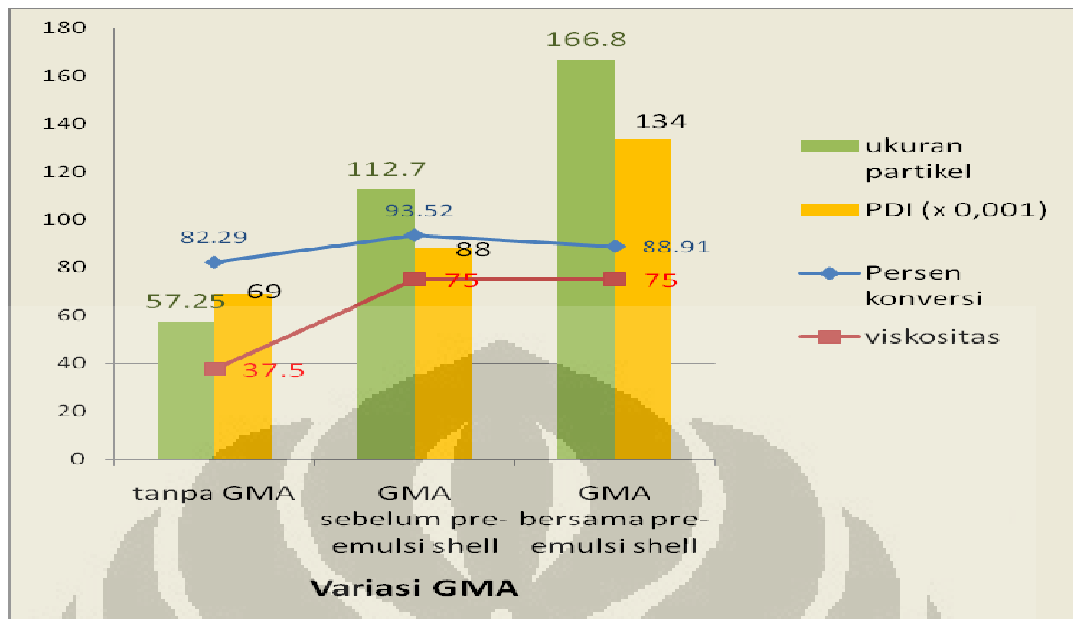
- = tidak dilakukan karakterisasi

4.2.1 Polimerisasi *Core-Shell* MMA-EA dengan Variasi Pengikat Silang Glisidil Metakrilat

Untuk mengamati pengaruh dari penggunaan pengikat silang pada penelitian ini dilakukan tiga variasi metode penambahan pengikat silang, yaitu polimerisasi *core-shell* tanpa menggunakan pengikat silang, polimerisasi *core-shell* dengan penambahan pengikat silang bersamaan pre-emulsi *shell*, dan polimerisasi *core-shell* dengan penambahan pengikat silang sebelum pre-emulsi *shell*. Hubungan antara variasi GMA dengan persen konversi, ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel serta viskositas akan dibahas pada subbab berikut.

4.2.1.1. Pengaruh Variasi Penggunaan Pengikat Silang Glisidil Metakrilat

Untuk melihat pengaruh penggunaan GMA terhadap persen konversi diperlukan kondisi yang sama, dimana penambahan inisiator dan suhu *aging core-shell* dibuat sebagai variabel tetap. Berdasarkan data yang dikarakterisasi dan kondisi optimum dimana *core-shell* MMA-EA bersifat paling monodispers pada masing-masing variasi GMA, maka digunakan metode penambahan inisiator kedua secara kontinu pada suhu *aging core-shell* 80°C. Grafik variasi penambahan GMA pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA dapat dilihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Pengaruh variasi pengikat silang glisidil metakrilat pada polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat.

Persen konversi *core-shell* MMA-EA dari ketiga variasi ini menunjukkan perbedaan yang tidak terlalu berbeda jauh satu sama lain, namun secara keseluruhan terlihat hasil konversi polimerisasi *core-shell* dengan pengikat silang lebih tinggi dibandingkan *core-shell* tanpa pengikat silang, hal ini disebabkan oleh adanya gugus fungsi akrilat dan epoksi pada struktur GMA yang menyediakan beberapa pasangan elektron bebas, sehingga memudahkan proses berantai, atau dapat juga bertindak sebagai monomer penstabil seperti asam akrilat [19].

Dari Gambar 4.2 juga dapat diketahui bahwa persen konversi untuk polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan pengikat silang sebelum pre-emulsi *shell* lebih tinggi dibandingkan dengan pengikat silang bersama pre-emulsi

shell, hal ini dapat disebabkan oleh pembentukan oligomer MMA yang nonpolar menjadi lebih mudah bereaksi dengan GMA, berikat silang lebih dahulu, membentuk core yang stabil, dimana radikal core MMA menyerang ikatan rangkap GMA yang kemudian radikal (MMA-GMA) ini menyerang gugus vinil monomer EA yang baru ditambahkan kemudian, sehingga ikat silang MMA-EA menjadi lebih kuat, lebih stabil, dan semua monomer terkonversi menjadi polimer *core-shell* lebih banyak dibandingkan pada polimerisasi *core-shell* dengan pengikat silang bersama pre-emulsi *shell*.

Ukuran partikel polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan pengikat silang lebih tinggi dibandingkan *core-shell* tanpa pengikat silang. Hal ini berbanding lurus dengan persen konversi yang diperoleh. Dengan adanya GMA, *core-shell* yang terbentuk lebih stabil, monomer yang terkonversi menjadi polimer lebih banyak, semakin panjang rantai yang terbentuk, berat molekul semakin besar sehingga ukuran partikelpun juga semakin besar.

Polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan pengikat silang, memberikan hasil ukuran partikel yang lebih besar saat GMA ditambahkan sebelum pre-emulsi *shell*, atau dengan kata lain ditambahkan bersama pre-emulsi *core*. Hal ini sehubungan dengan kelarutan GMA dalam air yang jauh lebih kecil dengan kelarutan etil akrilat dan metil metakrilat dalam air (GMA $0,023 \text{ gL}^{-1}$, metil metakrilat $1,5 \text{ g/100mL}$, etil akrilat $1,5 \text{ g/100g air}$). Walaupun memiliki nilai kelarutan dalam air yang hamper sama, MMA memiliki struktur akrilat yang lebih sterik dan rantai esternya lebih pendek dibanding EA sehingga MMA bersifat lebih polar daripada EA. Dalam larutan pre-emulsi *core* MMA

yang telah ditambahkan GMA, terlebih dahulu terjadi pembentukan oligomer MMA sehingga bersifat nonpolar dan mudah bereaksi dengan GMA, hal inilah yang menyebabkan interaksi yang terjadi antara GMA dan metil metakrilat dalam membentuk rantai lebih cepat dibandingkan GMA dan etil akrilat yang baru *difeeding* setelahnya. Sedangkan apabila GMA ditambahkan ke dalam pre-emulsi *shell* EA, dapat terjadi mekanisme yang serupa, dan bahkan mungkin lebih cepat bereaksi mengingat EA lebih nonpolar sehingga interaksinya dengan GMA lebih mudah. Namun, tetap saja untuk bergabung dengan *core* MMA yang terbentuk lebih dahulu dibutuhkan inisiator, sehingga dapat terjadi persaingan interaksi antara GMA-MMA dan GMA-EA.

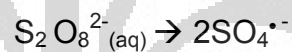
Pada penelitian ini digunakan inisiator ammonium persulfat (APS) yang merupakan inisiator termal, sehingga laju dekomposisinya dipengaruhi oleh suhu. Semakin tinggi suhu yang digunakan, maka waktu paruh inisiator semakin pendek, sehingga laju dekomposisinya meningkat. Data waktu paruh APS pada beberapa suhu dapat dilihat pada Tabel 4.2^[26].

Tabel 4.2 Data waktu paruh ammonium persulfat pada beberapa suhu^[26]

Suhu (°C)	Waktu paruh (jam)
50	192
70	8,4
90	0,55

Suhu polimerisasi yang digunakan pada penelitian ini adalah 80°C, karena diperkirakan pada suhu tersebut waktu paruh inisiator APS tidak terlalu singkat dan juga tidak terlalu lama, dan tetap masih dapat bekerja dengan baik selama proses polimerisasi berlangsung (waktu polimerisasi adalah 3,5 jam untuk *core* dan 5 jam untuk *shell*). Hal ini nantinya sangat mempengaruhi ukuran partikel dan persen konversi polimer yang dihasilkan. Dengan perbandingan antara radikal dan monomer yang seimbang akan dihasilkan partikel-partikel polimer yang berukuran seragam (monodispers).

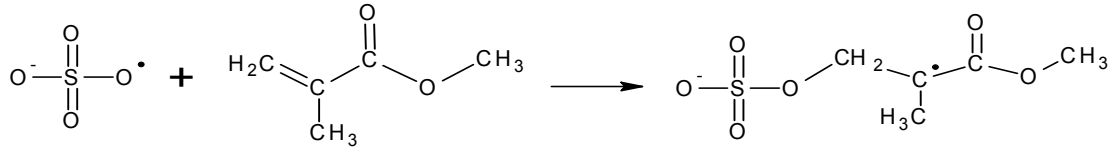
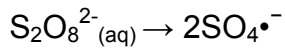
Amonium persulfat adalah garam yang larut dalam air, maka dekomposisinya terjadi dalam fasa air. Hasil dekomposisi termalnya sebagian besar berupa radikal anion sulfat^[26].



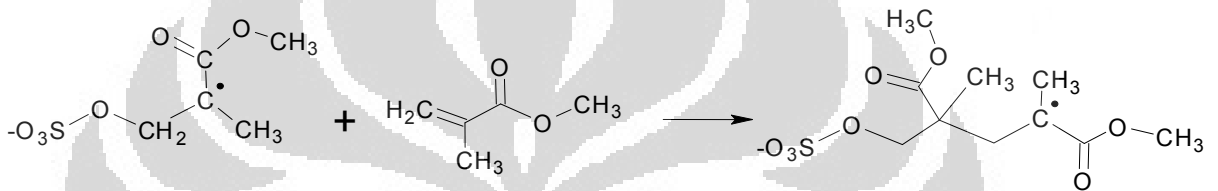
Pada tahap pertama pembentukan *core* metil metakrilat (MMA), radikal anion sulfat yang terbentuk akan bereaksi dengan monomer MMA dengan menyerang ikatan rangkap C=C dan membentuk radikal monomer dalam fasa air, proses dekomposisi inisiator dan inisiasinya ke monomer ini disebut dengan tahap inisiasi. MMA yang struktur akrilatnya sterik, memiliki gugus ester pendek yang cukup polar dan rantai karbon yang tidak terlalu panjang sehingga cenderung larut dalam air (polar), maka memungkinkan terjadinya inisiasi dalam fasa air.

Perkiraan mekanisme yang terjadi pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan penambahan GMA dapat dilihat pada Gambar 4.3.

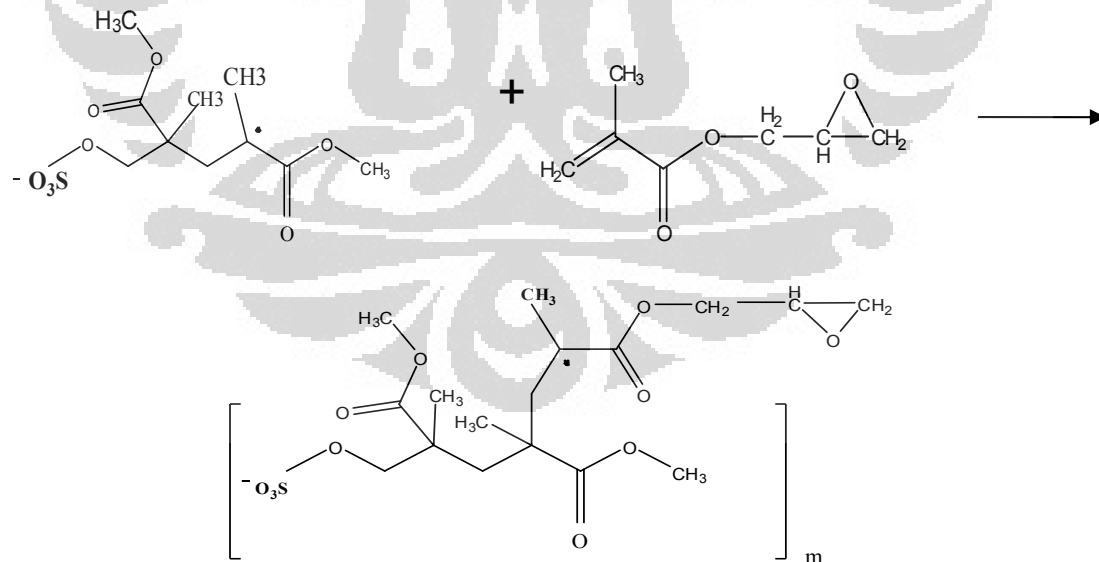
Inisiasi :



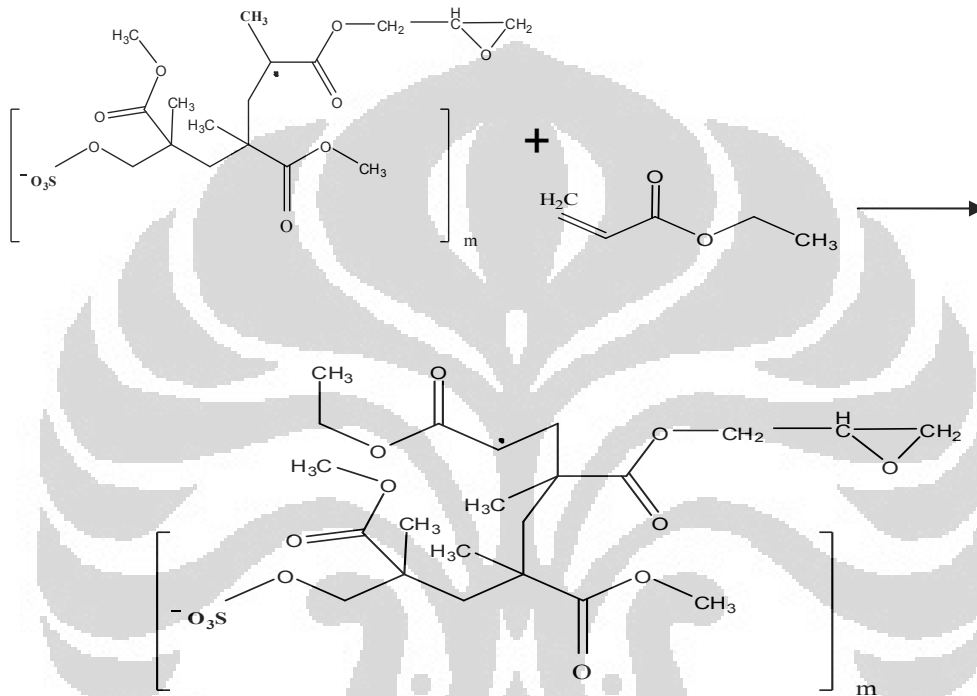
Propagasi :



Selanjutnya, dengan adanya pengikat silang glisidil metakrilat (GMA), terjadi reaksi sebagai berikut :



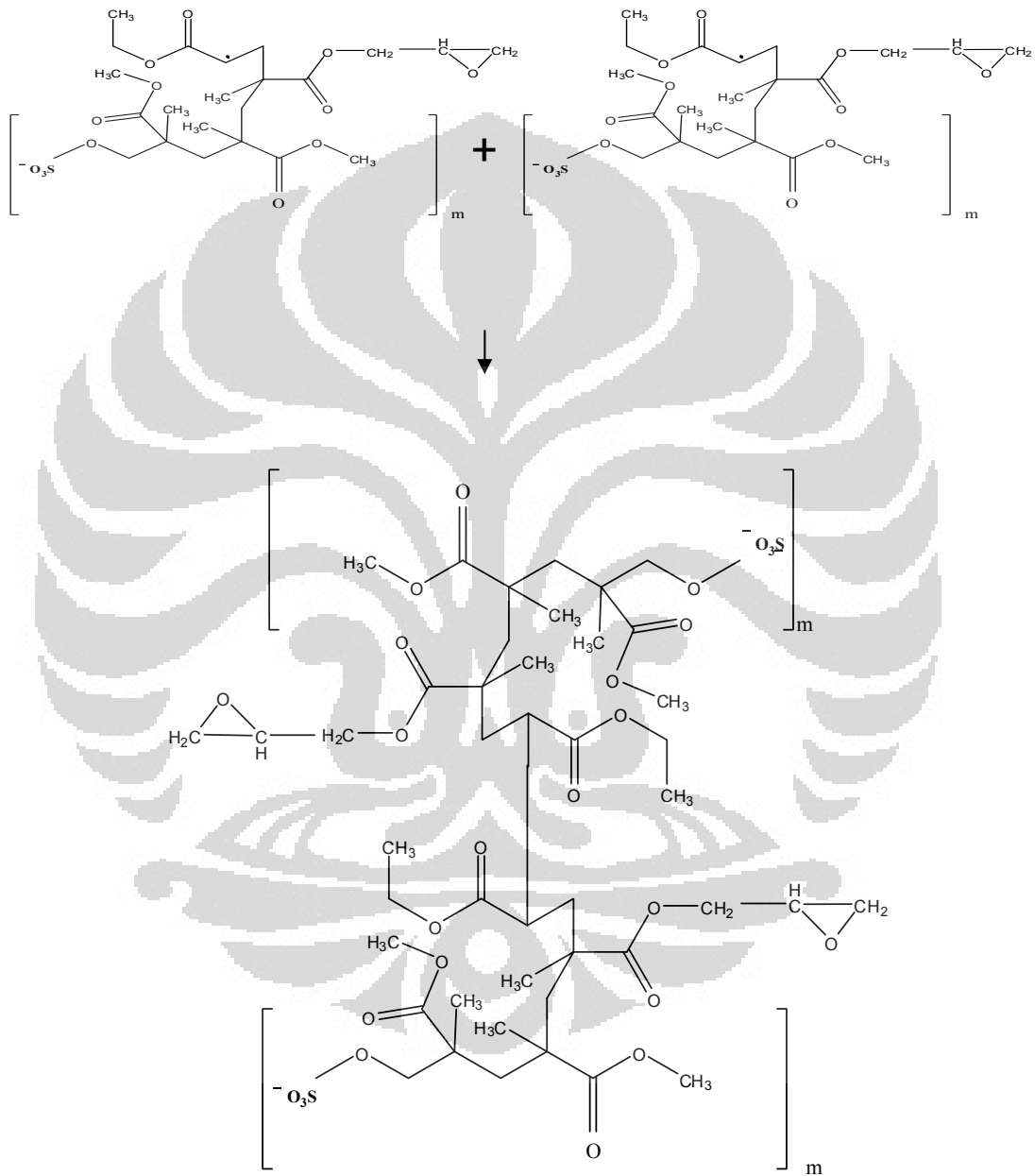
Produk Radikal Poli(MMA) yang telah bereaksi dengan GMA ini selanjutnya akan menyerang ikatan rangkap etil akrilat dan terjadi perpanjangan rantai, reaksi adalah sebagai berikut :



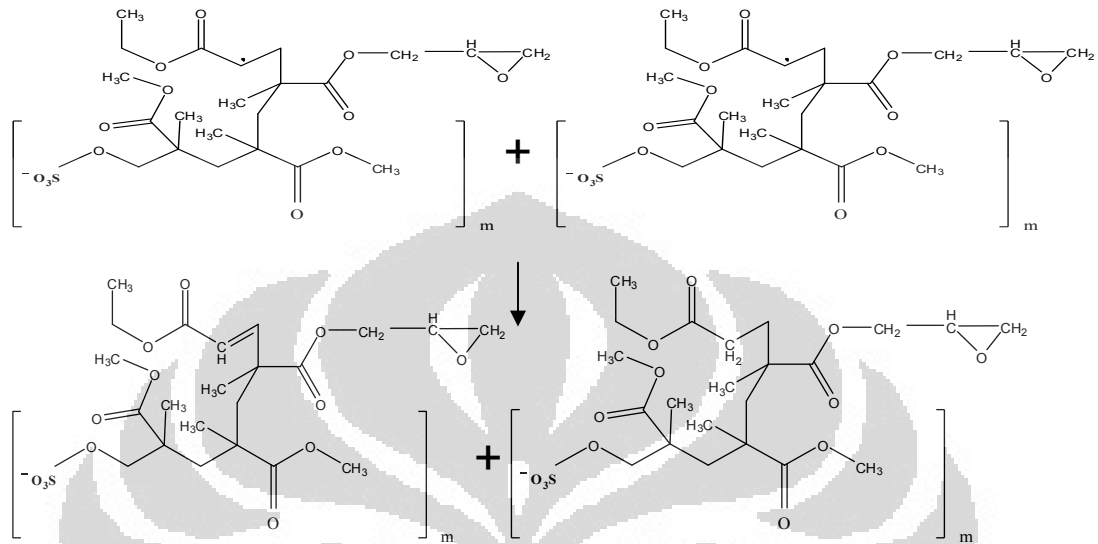
Setelah monomer droplet habis, maka propagasi akan terhenti dan selanjutnya akan terjadi tahap terminasi. Tahap terminasi dapat terjadi secara kombinasi dan disproporsionasi.

Terminasi :

(a) Kombinasi



(b) disproporsionasi



Gambar 4.3 Tahapan mekanisme polimerisasi metil metakrilat-etil akrilat menggunakan pengikat silang glisidil metakrilat

Dari Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa viskositas polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat dengan pengikat silang lebih tinggi dibandingkan *core-shell* tanpa pengikat silang.

Viskositas diukur menggunakan alat viskometer Brookfield. Alat ini bekerja berdasarkan gesekan (*friction*) yang ditimbulkan oleh larutan emulsi terhadap luas area *spindle* yang digunakan. Viskositas polimer emulsi bergantung pada persen konversi, ukuran partikel, distribusi ukuran partikel, dan struktur rantai polimer yang terbentuk, yang akan dijelaskan sebagai berikut ^[10, 20].

Persen konversi yang tinggi menandakan tingginya kandungan padatan di dalam larutan yang mengakibatkan tumbukan dan gesekan antar partikel padatan di dalam larutan semakin besar sehingga viskositas pun akan meningkat. Ukuran partikel polimer menggambarkan besarnya polimer yang terbentuk. Semakin kecil ukuran polimer, maka ruang antar partikel menjadi semakin sempit, sehingga gesekan antar partikel semakin besar dan akan menghasilkan viskositas yang besar. Disamping ukuran partikel, perlu juga diperhatikan faktor belitan dari rantai polimer yang terbentuk, jika rantai berbentuk cabang, maka susunan ruang lebih rapat jika dibandingkan dengan rantai lurus dan belitan antar rantai semakin kuat yang menyebabkan viskositas larutan meningkat. Hal ini juga dipengaruhi dengan adanya pengikat silang glisidil metakrilat.

Demikian halnya dengan distribusi ukuran partikel, semakin monodispers maka jarak antar partikelnya semakin rapat dan interaksi antar partikel meningkat, sehingga akan dihasilkan viskositas larutan yang tinggi^[10].

4.2.2 Pengaruh Variasi Penambahan Inisiator Tahap Kedua

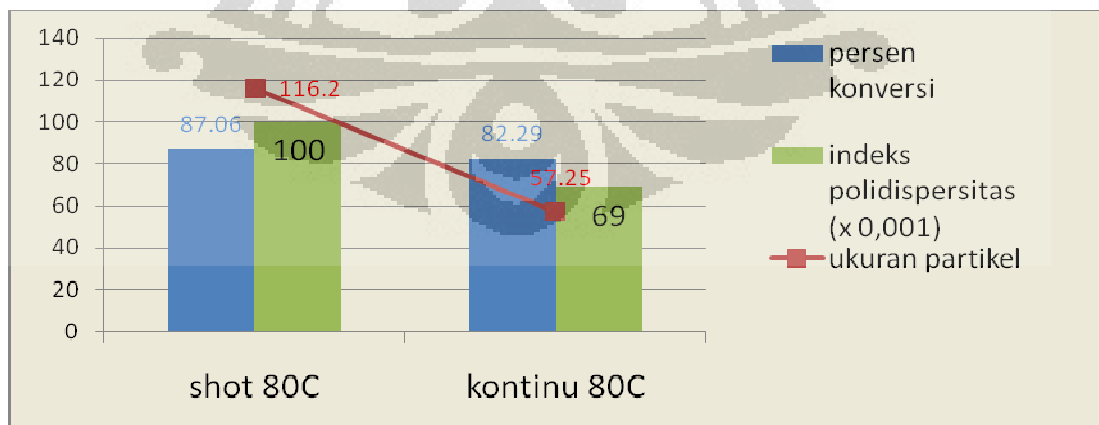
Variasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh penambahan inisiator tahap kedua pada polimerisasi yang berlangsung secara *shot* dan kontinu.

Pada umumnya produk akhir dari polimerisasi metil metakrilat-etil akrilat bersifat asam. Hal ini dikarenakan adanya penambahan ion hidrogen yang terbentuk saat pelarutan inisiator APS pada pembuatan *core* maupun *shell*. Dengan penggunaan konsentrasi APS yang relatif besar yaitu sebesar

2-3% dari total berat monomer yang digunakan, maka terjadinya ion hidrogen yang terdapat di larutan semakin banyak. Pengaruh sifat asam pada produk homopolimerisasi akan berpengaruh terhadap hasil produk yang cenderung melakukan reaksi hidrolisis pada pH larutan 1-2. Sehingga penambahan KOH diberikan pada awal reaksi untuk mencegah reaksi hidrolisis yang dapat terjadi.

4.2.2.1 Pengaruh Variasi Penambahan Inisiator Tahap Kedua pada Polimerisasi *Core-Shell* MMA-EA Tanpa GMA

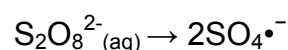
Berdasarkan data yang diperoleh, akan dibandingkan pengaruh penambahan inisiator kedua pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa GMA pada suhu *aging core-shell* 80°C dan dengan GMA pada suhu *aging core-shell* 80°C. Pengaruh variasi inisiator tahap kedua terhadap persen konversi ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel dapat dilihat pada Gambar 4.4

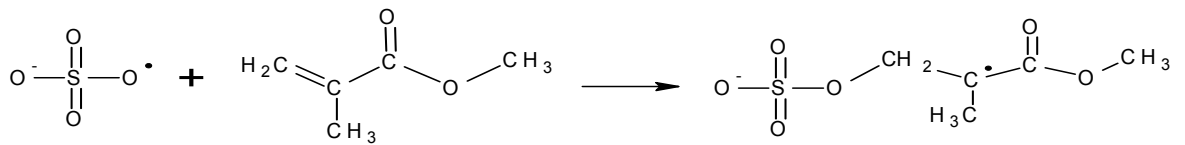


Gambar 4.4 Pengaruh variasi inisiator tahap kedua pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa penambahan GMA.

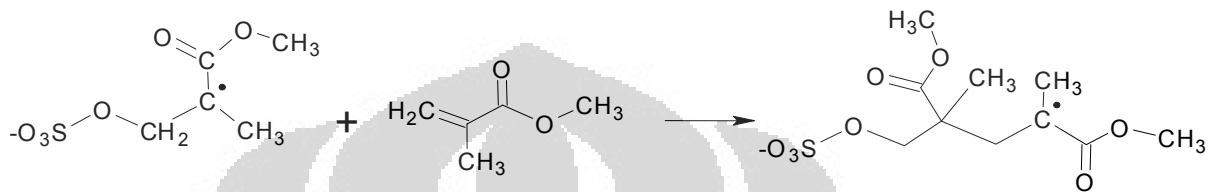
Dari Gambar 4.4 dapat dibandingkan bahwa pada penambahan inisiator tahap kedua secara *shot* menghasilkan persen konversi yang lebih besar dibanding secara kontinu. Di awal reaksi inisiator dialirkan *shot*, waktu *feeding* pre-emulsi *shell* selama 5 jam sesuai pada suhu 80°C mungkin tidak terlalu efektif dengan waktu paruh inisiator ammonium persulfat (berada di antara suhu 70°C = 8,4 jam dan 90°C = 0,55 jam). Laju dekomposisi inisiator yang terjadi cukup besar pada tahap awal, dan laju pembentukan radikal bebas ini akan menurun seiring dengan berkurangnya jumlah inisiator pada sistem, sehingga pada tahap akhir proses polimerisasi radikal bebas yang tersedia tidak cukup untuk menginisiasi molekul monomer droplet yang masih ada, sehingga berdasarkan hal ini seharusnya tidak semua monomer terkonversi menjadi polimer sehingga kandungan padatan dan nilai persen konversi akan kecil. Namun pada penelitian kali ini ternyata diperoleh nilai konversi besar, hal ini mungkin terjadi akibat tingginya konsentrasi inisiator pada stream I' (3% dari berat EA). Capek^[30] menyatakan bahwa laju polimerisasi meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi inisiator. Peningkatan laju polimerisasi tersebut dapat meningkatkan kandungan padatan polimer yang dihasilkan, hal ini menandakan tingginya persen konversi polimerisasi. Berikut ini perkiraan mekanisme yang terjadi pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa penambahan GMA dapat dilihat pada Gambar 4.5.

Inisiasi :

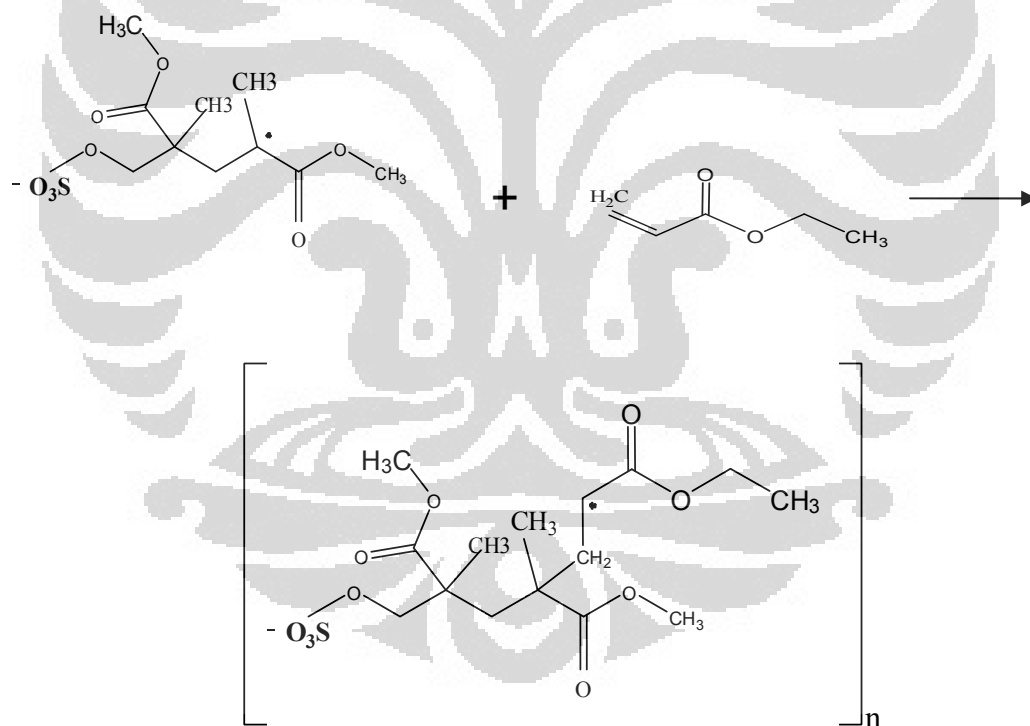




Propagasi :



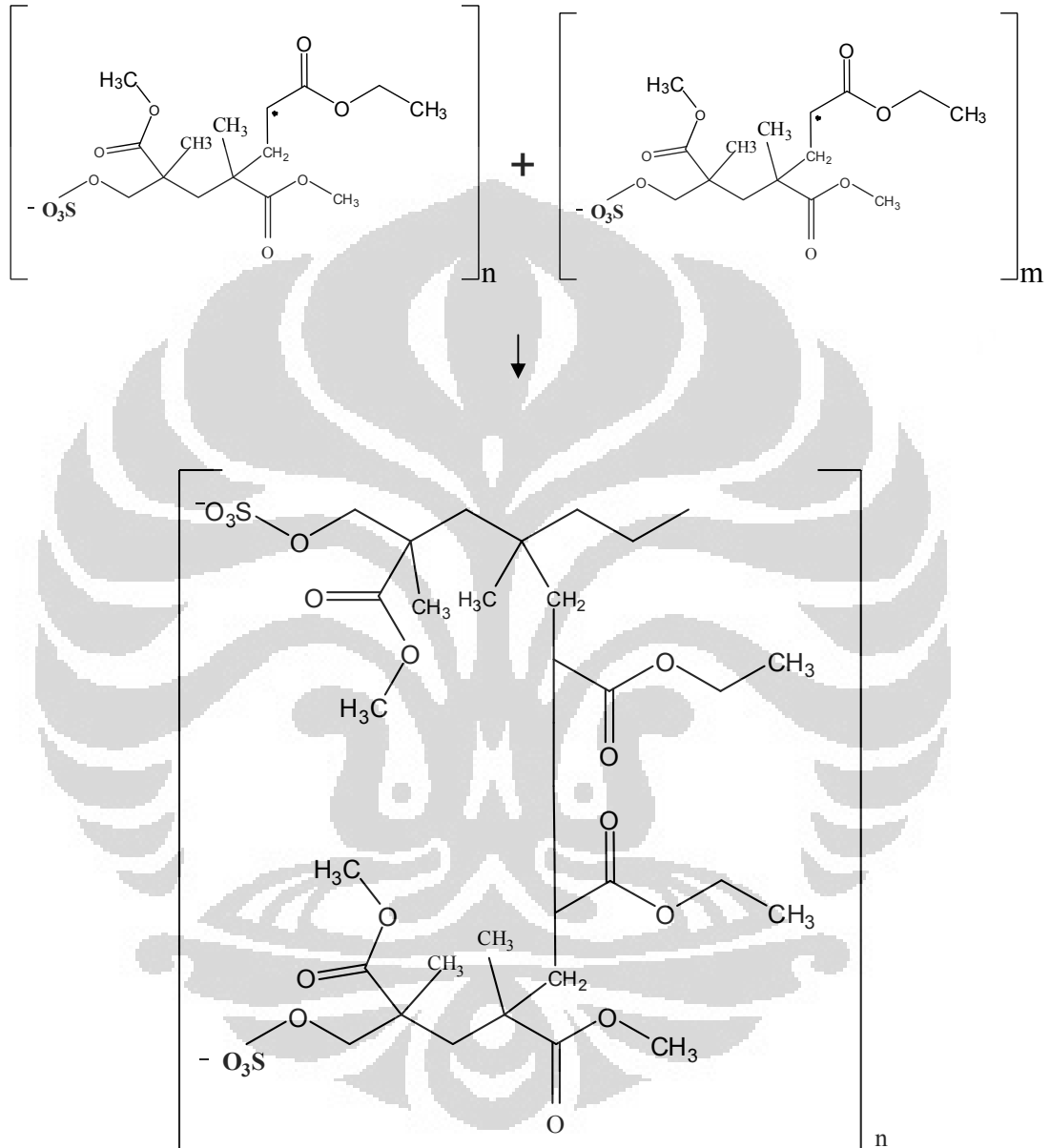
Setelah propagasi *core* metil metakrilat selesai, kemudian ditambahkan *shell* etil akrilat.



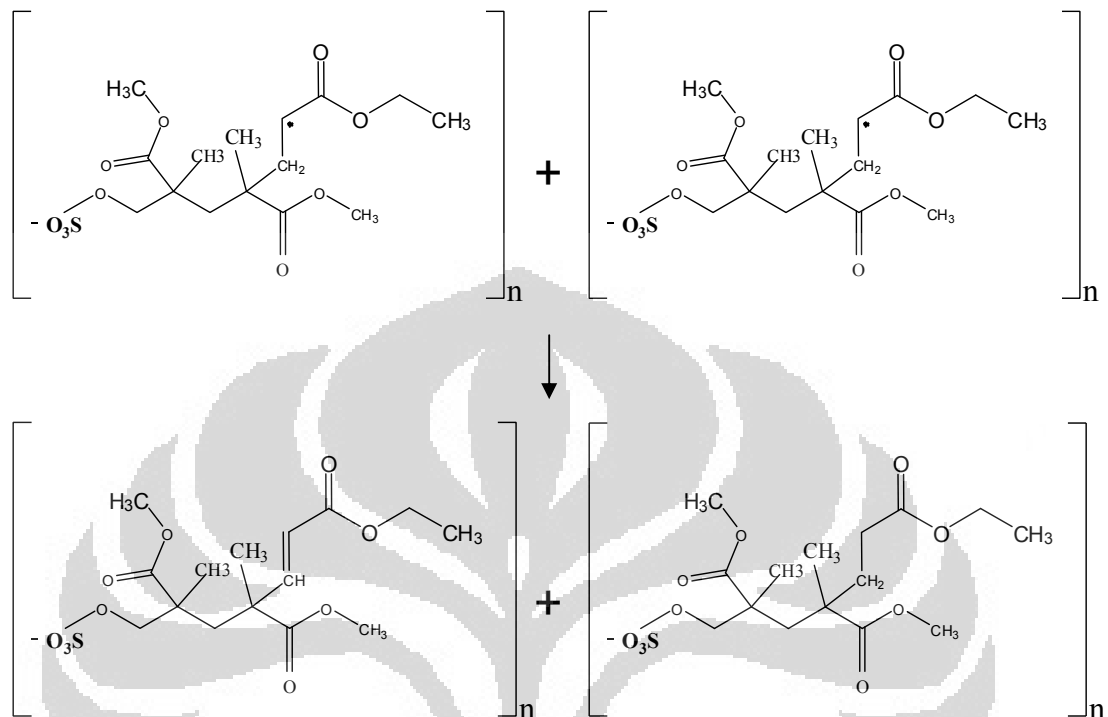
Selanjutnya, propagasi terjadi terus-menerus hingga pre-emulsi *shell* habis, kemudian saat dilakukan *aging* terjadi tahap terminasi.

Terminasi :

(a) Kombinasi



(b) disproporsionasi



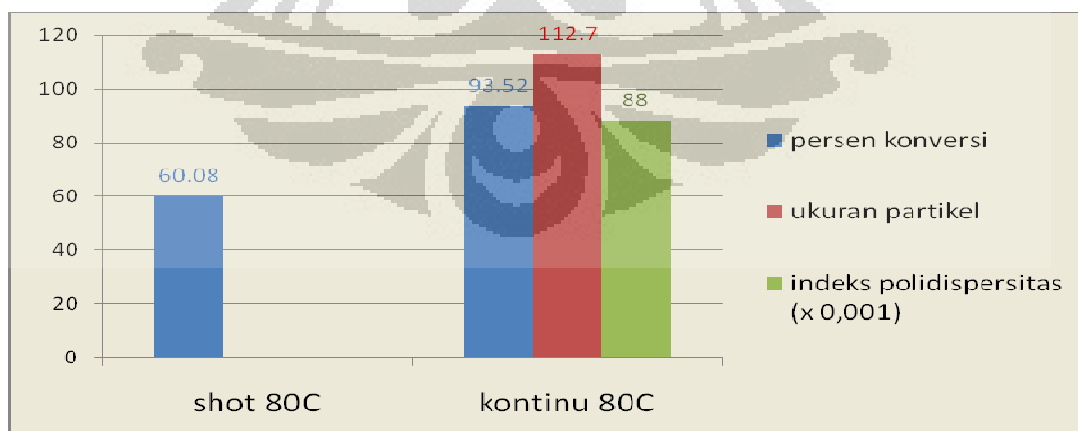
Gambar 4.5 Tahapan mekanisme polimerisasi metil metakrilat-etil akrilat tanpa pengikat silang glisidil metakrilat

Pengamatan ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel dapat dilihat juga pada gambar 4.4, sebanding dengan persen konversinya, *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat tanpa GMA dengan penambahan inisiator tahap kedua secara *shot* menghasilkan ukuran partikel dan indeks polidispersitas yang lebih besar dibanding secara kontinu. Besarnya persen konversi berarti semakin banyak perpanjangan rantai yang terbentuk karena semua monomer terkonversi menjadi polimer, semakin panjang rantai maka ukuran partikel semakin besar pula. Namun pada penambahan inisiator

secara *shot*, laju polimerisasi yang terjadi terlalu tinggi akibat besarnya konsentrasi inisiator yang digunakan, meningkatnya jumlah radikal bebas dalam fasa air akan memicu terbentuknya inti sekunder melalui proses homonukleasi sehingga distribusi ukuran partikel yang diperoleh bersifat kurang monodispers ($PDI=0.100$) dibandingkan penambahan inisiator kedua secara kontinu yang lebih ($PDI=0,069$). Hal ini mungkin saja akibat peningkatan radikal bebas yang lebih terkendali sehingga perpanjangan rantai pada setiap misel juga terkendali dan menghasilkan ukuran partikel yang sama.

4.2.2.2 Pengaruh Variasi Penambahan Inisiator Tahap Kedua pada Polimerisasi *Core-Shell* MMA-EA dengan Penambahan GMA

Dengan metode yang sama dengan polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa GMA. Pengaruh variasi inisiator tahap kedua terhadap persen konversi ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel dapat dilihat pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Pengaruh variasi inisiator tahap kedua pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan penambahan GMA.

Dari Gambar 4.6, pada *core-shell* MMA-EA dengan penambahan GMA, penambahan inisiator tahap kedua secara kontinu menghasilkan persen konversi yang lebih besar dibanding secara *shot*. Telah dijelaskan pada subbab 4.2.2.1., bahwa laju polimerisasi meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi inisiator, dimana dalam penelitian kali ini digunakan konsentrasi inisiator yang cukup besar sehingga peningkatan laju polimerisasi tersebut dapat meningkatkan kandungan padatan polimer yang dihasilkan, hal ini menandakan tingginya persen konversi polimerisasi. Semakin tinggi konsentrasi inisiator, semakin banyak radikal bebas yang dihasilkan dan laju polimerisasi pun akan meningkat. Meningkatnya jumlah radikal bebas dalam fasa air akan memicu terbentuknya inti sekunder melalui proses homonukleasi. Inisiator APS merupakan inisiator yang cukup polar yang memiliki kelarutan yang cukup tinggi dalam air (620g/L), agar radikal dapat masuk ke dalam misel dibutuhkan pengadukan yang sesuai. Umumnya radikal yang masuk berupa oligomer radikal yang terbentuk lebih dahulu di dalam fasa air. Oligomer radikal ini lebih bersifat hidrofobik sehingga mudah masuk ke dalam misel. Oligomer radikal memiliki panjang rantai kritis, setelah melewati panjang rantai kritisnya, oligomer ini menjadi tidak stabil dan akan menstabilkan diri dengan cara berdifusi ke dalam misel. Semakin banyak radikal pada fasa air, maka akan semakin banyak inti sekunder yang terbentuk. Oligomer radikal akan semakin banyak, dan kesempatan setiap oligomer radikal untuk mencapai panjang rantai kritisnya semakin sedikit, sebab adanya kompetisi penangkapan monomer droplet dari tiap oligomer

radikal. Namun, pada akhirnya seluruh monomer akan tetap berpolimerisasi, tidak hanya terjadi di dalam misel, tetapi juga di dalam inti sekunder. Inti sekunder yang terbentuk ini tidak stabil disebabkan sifatnya yang lebih cenderung semakin hidrofobik seiring dengan peningkatan jumlah monomer di dalamnya. Ketidakstabilan partikel ini tidak akan bertahan lama dalam sistem emulsi, melainkan akan tersuspensi, hal ini terbukti dengan terbentuknya *grit* dan banyak gel seperti karet pada dinding reaktor polimerisasi pada saat penggunaan konsentrasi inisiator yang tinggi. Persen konversi yang kecil ini dapat dikarenakan banyaknya *grit* yang terbentuk sehingga dalam perhitungan *solid content* percobaan sudah ada sebagian besar reaktan tidak terhitung karena berada dalam bentuk *grit* tadi.

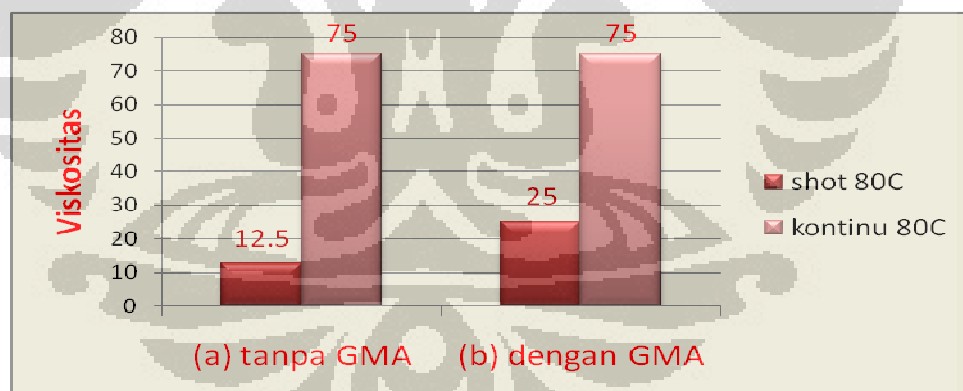
Banyaknya *grit* juga dapat disebabkan kuatnya pengaruh *chemical crosslinking*^[1] akibat adanya GMA, dimana dengan adanya ikat silang kimia ini akan menurunkan kebebasan molekul yang mengikat rantai-rantai polimer melalui ikatan kovalen untuk membentuk suatu jaringan. Sejumlah perubahan yang ekstrim akan menyertai ikatan silang ini, jika sebelumnya dapat larut (berupa emulsi), maka polimer ini tidak dapat larut lagi. Suatu polimer ikat silang akan mengembang pada suatu kondisi (misal : pendinginan) ketika molekul-molekul pelarut menembus ke dalam jaringan tadi. Tingkat pengembangan ini bergantung pada tingkat pegikatsilangan dan afinitas antara pelarut dan polimer. Suatu polimer ikat silang yang terganggu oleh pelarut merupakan suatu gel, dimana polimer ikat silang kovalen ini kehilangan sifat-sifat alirnya.

Penambahan inisiator kedua secara kontinu memungkinkan tidak ada radikal dalam rantai *core* MMA yang telah habis selama proses *aging core* sehingga saat pre-emulsi EA ditambahkan, EA akan sulit terikat pada *core* MMA walaupun telah ada GMA sebelumnya. Berdasarkan penelitian yang dilakukan sebelumnya^[26], polimerisasi dengan inisiator yang dimasukkan secara kontinu, persen konversinya lebih kecil dibandingkan secara *shot* dan campuran keduanya (*shot*-kontinu). Hal ini terjadi karena jika jumlah inisiator yang ditambahkan secara kontinu lebih banyak, maka akan terjadi inisiasi monomer EA sehingga sebagian besar darinya terhomopolimerisasi sendiri di luar misel yang melingkupi *core*. Hal ini nantinya berpengaruh pada pengukuran ukuran partikel.

Berdasarkan data yang diperoleh, dari grafik pada gambar 4.10, diperoleh ukuran partikel sebesar 112,7 (PDI=0,088) pada penambahan inisiator kedua secara kontinu pada suhu *aging core-shell* 80°C. Walaupun ukuran partikel ini masih dikatakan sangat kecil, namun pada kondisi inilah *core-shell* MMA-EA optimum karena persen konversinya tinggi dan monodispers, sedangkan pada penambahan inisiator kedua secara *shot* tidak diukur ukuran partikel dan indeks polidispersitasnya.

Pada *core-shell* MMA-EA dengan adanya GMA dalam pre-emulsi *shell* (Tabel 4.1, lampiran 5 = kontinu80°C dan lampiran 7 = kontinu100°C), terlihat bahwa penambahan inisiator kedua secara kontinu menyebabkan timbulnya dua serapan.

Pada Lampiran 5, diperoleh ukuran partikel 166,8 nm dengan intensitas serapan 97% ini menunjukkan terjadinya *core-shell* dan pada serapan kedua sebesar 50,07 nm dengan intensitas serapan 2% ini mungkin disebabkan terbentuknya pembentukan inti kedua saat pelapisan *shell*, sehingga bukan terbentuk *core-shell* namun terjadi homopolimerisasi *shell* baru di luar misel yang diinginkan. Sedangkan pada Lampiran 7, diperoleh ukuran partikel 135,8 nm dengan intensitas serapan 69% dan pada peak kedua sebesar 304,4 nm dengan intensitas serapan 30%, dilihat dari besar ukuran partikel, keduanya dapat menunjukkan terjadinya *core-shell* namun tidak seragam, hal ini mungkin disebabkan terjadinya homopolimerisasi baru di luar misel.



Gambar 4.7 Pengaruh variasi penambahan inisiator kedua terhadap viskositas pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA (a) tanpa GMA, dan (b) dengan GMA

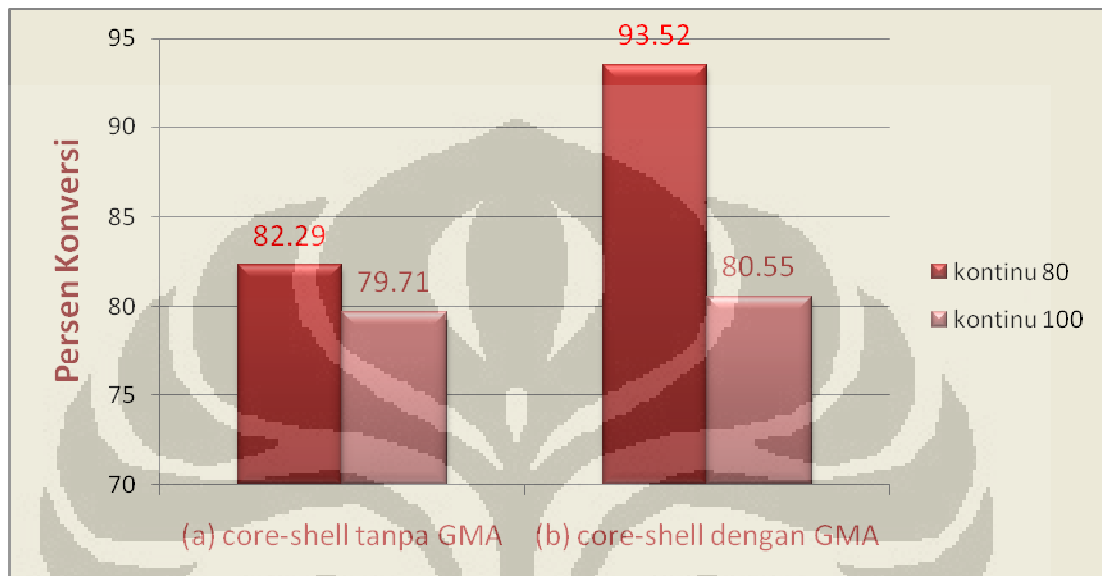
Penambahan inisiator kedua akan memberikan nilai viskositas yang lebih besar akibat reaksi perpanjangan rantai yang terjadi, semakin besar

solid content, berat molekul juga akan bertambah besar dan secara fisik akan terlihat polimer emulsi yang lebih putih dan kental, tingginya kandungan padatan di dalam larutan yang mengakibatkan tumbukan dan gesekan antar partikel padatan di dalam larutan semakin besar sehingga viskositas pun akan meningkat. Namun, dalam penelitian kali ini, baik pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa GMA maupun polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan penambahan GMA, memberikan nilai viskositas lebih besar pada penambahan GMA secara kontinu. Secara umum, nilai viskositas tidak berdasarkan dari ukuran partikel saja, tidak diperoleh keteraturan dengan adanya berbagai variasi yang dilakukan, namun ada faktor-faktor lain yang mempengaruhinya, seperti jumlah dan ukuran partikel dalam emulsi, persen konversi, indeks polidispersitas, suasana pH, muatan partikel dan lainnya. Namun, secara umum untuk semua *core-shell* MMA-EA yang dihasilkan, diperoleh polimer emulsi dengan viskositas rendah (<100mPa.s). Hal ini penting karena untuk aplikasi coating, diperlukan suatu polimer emulsi dengan viskositas rendah agar dalam proses pengeringan lapisan filmnya tidak membutuhkan waktu yang lama.^[26]

4.2.3 Pengaruh Variasi Suhu *Aging Core-Shell*

Variasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh suhu *aging core-shell* pada polimerisasi MMA-EA, yaitu pada suhu 80⁰C.dan 100⁰C. untuk melihat pengaruh variasi ini, maka variasi GMA dan penambahan inisiator kedua dibuat sebagai variabel tetap. Pengaruh variasi suhu *aging core-shell*

terhadap persen konversi pada polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa GMA dan dengan penambahan GMA dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Pengaruh variasi suhu *aging core-shell* terhadap persen konversi pada (a) polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa GMA (b) polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan GMA

Nilai persen konversi pada *core-shell* MMA-EA secara umum tidak berbeda secara signifikan, yaitu sekitar 80-90%. Nilai persen konversi lebih dipengaruhi oleh laju polimerisasi dengan pemakaian inisiator serta kestabilan emulsi akibat agen pengikat silang, penstabil dan juga konsentrasi surfaktan.

Pada suhu *aging core-shell* 80°C, setelah *feeding* monomer selesai, suhu reaksi dibuat tetap dengan suhu *feeding*. Proses yang dinamakan *aging*

ini berlangsung selama satu jam dan bertujuan untuk memberi kesempatan kepada monomer yang terakhir ditetaskan untuk berpolimerisasi. Dengan kata lain, *aging* bertujuan untuk menyempurnakan reaksi polimerisasi. Pada suhu 80°C, kemungkinan APS masih dapat bereaksi dengan monomer sehingga akan memperpanjang rantai polimer yang telah terbentuk sebelumnya dan diharapkan waktu *aging core-shell* selama 1 jam ini sesuai dengan waktu paruh APS dan seluruh APS telah habis bereaksi dengan monomer yang ada.

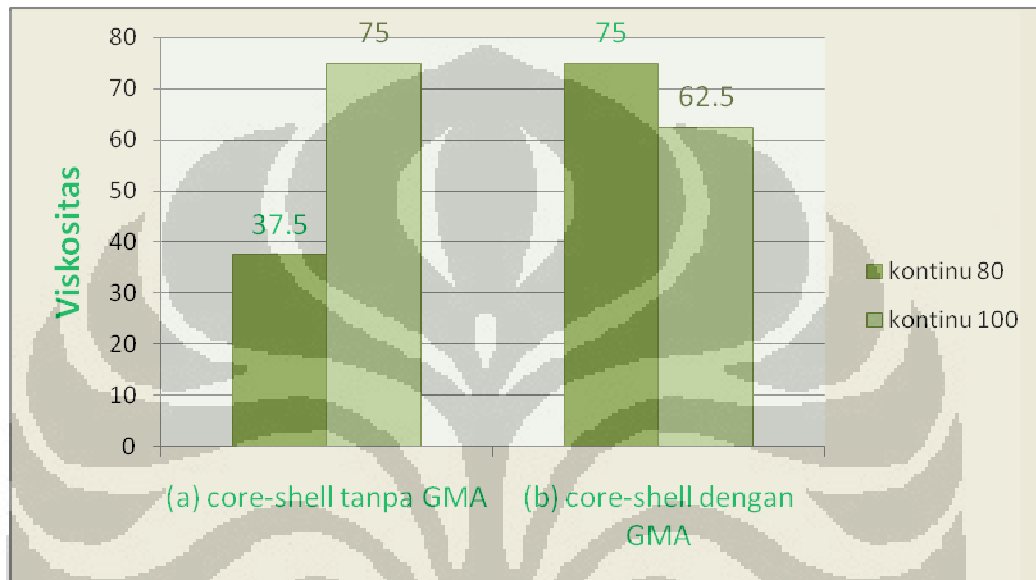
Secara teori, *aging* yang dilakukan pada suhu 100°C akan meningkatkan laju dekomposisi inisiator yang mana pada suhu ini waktu paruh inisiator APS cukup pendek, yaitu kurang dari 0,55 jam. Dengan begitu diharapkan semua inisiator yang digunakan dapat terdekomposisi menjadi radikal dan monomer dapat benar-benar terkonversi menjadi polimer.

Propagasi berhenti ketika monomer telah habis, atau akibat terjadinya reaksi yang mengakibatkan tidak aktifnya radikal di ujung rantai, yang biasa disebut terminasi. Tahap terminasi dapat terjadi melalui dua proses yaitu kombinasi dan atau disproporsionasi. Proses kombinasi terjadi akibat adanya penggabungan dua radikal polimer atau oligomer menghasilkan suatu rantai polimer yang lebih panjang dengan fragmen-fragmen inisiator berada pada kedua ujung rantai polimer.

Karena itu, pada suhu *aging* 80°C diperkirakan masih ada aktivitas propagasi sehingga akan menaikkan nilai *solid content* yang otomatis akan

menaikkan nilai persen konversi. Kandungan padatan yang tinggi akan memberikan nilai ukuran partikel yang besar pula.

Grafik di bawah ini adalah pengaruh variasi suhu aging terhadap viskositas.



Gambar 4.9 Pengaruh variasi suhu *aging core-shell* terhadap viskositas pada (a) polimerisasi *Core-Shell* MMA-EA tanpa GMA (b) polimerisasi *Core-Shell* MMA-EA dengan GMA

Pengaruh variasi suhu *aging* terhadap viskositas polimer emulsi *core-shell* MMA-EA menunjukkan nilai yang tidak jauh berbeda pada suhu 80°C dan 100°C, dimana telah dijelaskan pada subbab 4.2.2.2 bahwa nilai viskositas tidak berdasarkan dari ukuran partikel saja, tidak diperoleh keteraturan dengan adanya berbagai variasi yang dilakukan, namun ada faktor-faktor lain yang mempengaruhinya, seperti jumlah dan ukuran partikel

daalm emulsi, persen konversi, indeks polidispersitas, suasana pH, muatan partikel dan lainnya.

4.3 Karakterisasi Polimer *Core-Shell* Metil Metakrilat - Etil Akrilat

Menggunakan FTIR ^[10,20,21]

Karakterisasi gugus fungsi polimer dilakukan pada formula *core-shell* MMA-EA tanpa pengikat silang GMA dan pada *core-shell* MMA-EA dengan pengikat silang GMA sebelum pre-emulsi *core*. Hasil yang diperoleh tampak tidak terlalu jauh berbeda. Spektrum polimer *core-shell* pada penelitian ini dianalisa dengan membandingkan spektrum serapan yang dihasilkan dengan spektrum monomer metil metakrilat dan etil akrilat standar (dapat dilihat pada Lampiran 9). Syarat suatu monomer dapat terpolimerisasi adisi adalah mempunyai ikatan rangkap pada struktur senyawanya. Setelah mengalami polimerisasi maka ikatan rangkap tersebut hilang. Hal itu dapat dibuktikan dengan adanya data IR dimana peak C=C pada monomer (Lampiran 9) tidak ditemukan lagi pada *core-shell* MMA-EA (Lampiran 11-12).

Terjadinya polimerisasi metil metakrilat berdasarkan perubahan bilangan gelombang antara monomer MMA dan polimer MMA. Hal ini dapat terjadi karena adanya reaksi adisi yang telah dijelaskan pada tahap polimerisasi sehingga ikatan rangkap konjugasi C=C dengan C=O hilang menjadi C-C dengan C=O. Hal ini akan mempengaruhi energi yang diperlukan untuk C=O melakukan *stretching* dimana butuh energi yang lebih

besar sehingga akan timbul pita serapan pada bilangan gelombang yang lebih besar untuk polimer MMA-EA yang berada pada 1730 cm^{-1} dibandingkan energi *stretching* C=O pada monomer MMA yang berada bilangan gelombang 1717 cm^{-1} . Adapun hubungan bilangan gelombang dengan energi adalah berbanding lurus. Selain energi untuk *stretching*, reaksi adisi dapat dikatakan telah berlangsung dengan membandingkan data spektrum FTIR pada monomer pada bilangan gelombang $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ terdapat pita serapan yang menyatakan terdapatnya ikatan rangkap C=C sedangkan data FTIR untuk polimer pada bilangan gelombang yang sama tidak diperoleh pita serapan C=C. Keberadaan ikatan rangkap C=C dapat ditelusuri secara spesifik dari spektrum polimer MMA-EA (lampiran 11 dan 12) yang menyatakan bahwa tidak terdapat peak uluran C-H sp^2 (=CH-) yang berada pada bilangan gelombang $3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ sedangkan untuk standar terdapat pita serapan pada bilangan gelombang tersebut. Bilangan gelombang 2950 cm^{-1} pada FTIR polimer MMA-EA menyatakan terdapatnya uluran CH_3 yang dipengaruhi oleh uluran CH_2 . Adanya uluran C-O-C dapat menyatakan terdapatnya gugus ester baik pada monomer dan polimer metil metakrilat. Pita serapan terdapat pada bilangan gelombang 1150 cm^{-1} , dimana pita serapan yang hadir pada bilangan gelombang tersebut sudah masuk ke dalam daerah sidik jari dengan range $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$

Perbedaan puncak yang khas berada pada bilangan gelombang $1870\text{ - }1540\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan gugus karbonil (C=O) dari ester karboksilat, atau pengikat silang glisidil metakrilat yang digunakan

(lampiran11). Puncak yang menunjukkan serapan gugus karbonil dari ester karboksilat seharusnya memiliki intensitas yang kuat, seperti dapat dilihat pada metil metakrilat standar, sedangkan pada spektra *core-shell* intensitas yang diperoleh lemah pada bilangan gelombang 1680 cm^{-1} . Hal ini karena karena jumlah glisidil metakrilat yang ditambahkan hanya sedikit (2% dari berat monomer metil metakrilat).

Serapan juga terjadi pada daerah $1250 - 1125\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan eter tersier jenuh. Eter tersier jenuh ini adalah gugus epoksi glisidil metakrilat yang menurut literatur mempunyai serapan yang kuat, sedangkan pada spektra *core-shell* yang dihasilkan gugus epoksi mempunyai intensitas serapan yang lemah karena jumlahnya yang sedikit dibandingkan dengan monomer lainnya.

4.4 Karakterisasi Termal Menggunakan DSC

Pada *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), sampel dan referensi diletakkan pada lingkungan yang serupa (biasanya wadah platinum dilengkapi dengan pemanas dan pengukur panas). Suhu pada kedua wadah diprogram oleh komputer dengan kecepatan pemanasan yang sama. Suhu sampel dan referensi dibandingkan dan pemanas akan menjaga agar perbedaannya nol, dengan kata lain suhu sampel dan referensi dijaga tetap selama terjadi proses termal pada sampel. Jumlah energi yang harus diberikan ke sampel (endoterm) atau yang diambil dari sampel (eksoterm)

untuk menjaga tidak ada perbedaan suhu merupakan parameter percobaan yang diamati.

Karakterisasi termal menggunakan DSC dilakukan hanya pada *core-shell* metil metakrilat–etil akrilat. Hal ini dilakukan untuk mempelajari karakteristik suhu transisi gelas (T_g) polimer yang dihasilkan. Pada kopolimer biasa, dilakukan polimerisasi dua jenis monomer dengan nilai T_g yang berbeda, sehingga dihasilkan polimer baru yang mempunyai karakteristik termal yang baru juga. Dengan kata lain, terjadi kombinasi T_g dari kedua monomer tersebut. Akan tetapi pada kopolimer, tidak hanya karakteristik termal yang berubah, tetapi sifat fisik lainnya juga berubah. Sedangkan pada polimer dengan struktur *core-shell* yang menggabungkan dua buah monomer dengan nilai T_g yang berbeda, tetap akan mempunyai karakteristik dari masing-masing monomernya. Maka dari itu, pada polimer *core-shell*, T_g yang direkam juga seharusnya tetap mempunyai dua buah nilai, yaitu dari masing-masing monomer pembentuknya.

Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi T_g pada formula *core-shell* GMA sebelum pre-emulsi *shell*, yang dihasilkan dengan teknik penambahan inisiator tahap kedua secara kontinu pada suhu *aging core-shell* 80°C , hasil yang ditunjukkan adalah diperolehnya dua nilai T_g yaitu sebesar $-8,84^{\circ}\text{C}$ dan $120,06^{\circ}\text{C}$ (lampiran 13). Nilai T_g yang diperoleh sedikit lebih tinggi dari pada nilai teoritis yang ada. Hal ini mungkin disebabkan karena beberapa faktor yang mempengaruhi nilai T_g , antara lain struktur kimia, ukuran partikel dan berat molekul^[1].

Pada dasarnya Tg adalah fungsi dari kebebasan rotasi, apa saja yang membatasi rotasi akan menaikkan nilai Tg. Tingginya nilai Tg yang didapatkan pada penelitian ini mungkin dikarenakan struktur kimia dari rantai polimer yang didapatkan memiliki banyak percabangan, sehingga akan menurunkan/membatasi kebebasan rotasi, dan pada akhirnya akan dihasilkan kenaikan nilai Tg. Dengan semakin banyaknya percabangan, maka ukuran partikel dan berat molekul yang dihasilkanpun akan meningkat (sampel yang dikarakterisasi memiliki ukuran partikel 112,7 nm dan berat molekul 42070,9). Dimana berat molekul yang tinggi berarti polimer yang terbentuk memiliki ujung-ujung rantai yang semakin sedikit, dan menyebabkan volume bebasnya (ruang antar atom) menjadi lebih kecil, sehingga gerak rantai-rantai semakin terbatas, hal inilah yang mengakibatkan nilai Tg menjadi lebih tinggi. Faktor-faktor lain yang mempengaruhi nilai Tg yang diperoleh adalah kondisi pada saat pengukuran/preparasi sampel, kapasitas kalor, dan ketegangan/kekencangan (*stiffness*)^[10].

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

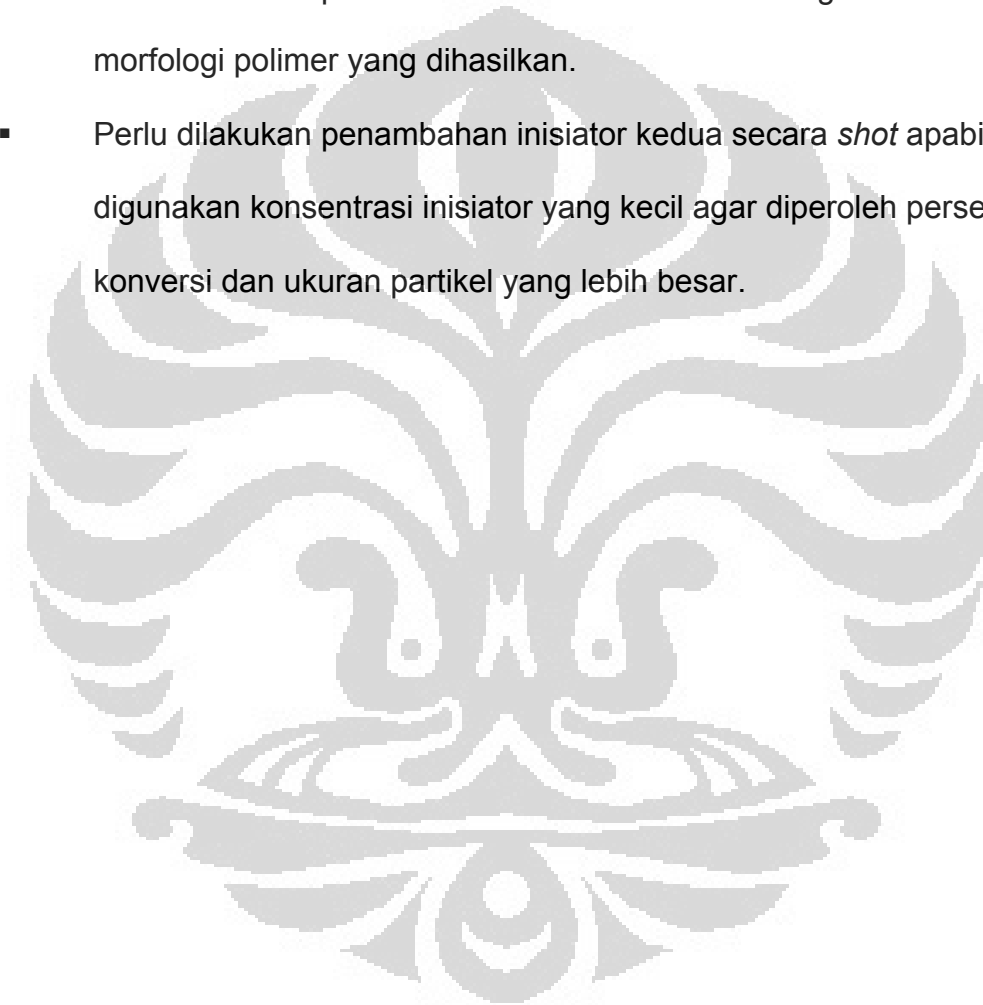
1. Pengaruh penambahan pengikat silang glisidil metakrilat (GMA) bersama pre-emulsi *shell* memberikan persen konversi yang besar pada setiap variasi teknik penambahan inisiator kedua dan suhu *aging core-shell*, yaitu 92-95%.
2. Pengaruh variasi inisiator kedua secara kontinu memberikan persen konversi (80-95%) lebih besar saat penambahan GMA, sedangkan secara *shot* (85-87%) pada saat tanpa penambahan GMA.
3. Variasi suhu *aging core-shell* pada 80°C memberikan nilai persen konversi lebih tinggi daripada saat 100°C pada semua variasi pengikat silang.
4. Kondisi optimum pada polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat tanpa GMA diperoleh pada saat dilakukan variasi penambahan inisiator kedua secara *shot* pada suhu *aging core-shell* 80°C dengan persen konversi 87,06%, ukuran partikel 116,20 nm, cukup monodispers(DPI=0,100).
5. Kondisi optimum polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat dengan GMA bersama pre-emulsi *shell* EA diperoleh pada saat dilakukan variasi penambahan inisiator kedua secara *shot* pada suhu *aging core-shell* 80°C dengan nilai persen konversi 91,79%, ukuran

partikel 158,2 nm, sedikit monodispers (DPI=0,156) dengan nilai viskositas 62,5 mPa.s.

6. Kondisi optimum polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat dengan GMA sebelum pre-emulsi *shell* EA diperoleh pada saat dilakukan variasi penambahan inisiator kedua secara kontinu pada suhu *aging core-shell* 80⁰C dengan nilai persen konversi 93,52%, ukuran partikel 112,7 nm, monodispers(DPI=0,088) dan nilai viskositas 75 mPa.s, dimana nilai tersebut adalah terbesar dibanding ketiga metode lainnya. Dan pada kondisi inilah optimasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat tercapai namun tidak lebih besar dari ukuran *core* dan *shell* optimum (116-120nm) yang dilakukan berdasarkan penelitian sebelumnya.
7. Nilai viskositas pada polimer *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat tanpa GMA rata-rata (± 40 mPa.s) lebih kecil daripada polimer *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat dengan penambahan GMA ($\pm 50-60$ mPa.s)

5.2 Saran

- Perlu dilakukan variasi konsentrasi inisiator tahap kedua dan surfaktan pada formula *shell* etil akrilat untuk mendapatkan ukuran partikel *core-shell* yang lebih besar sampai tingkat optimum tertentu.
- Perlu dilakukan parameter analisis TEM untuk mengetahui bentuk morfologi polimer yang dihasilkan.
- Perlu dilakukan penambahan inisiator kedua secara *shot* apabila digunakan konsentrasi inisiator yang kecil agar diperoleh persen konversi dan ukuran partikel yang lebih besar.



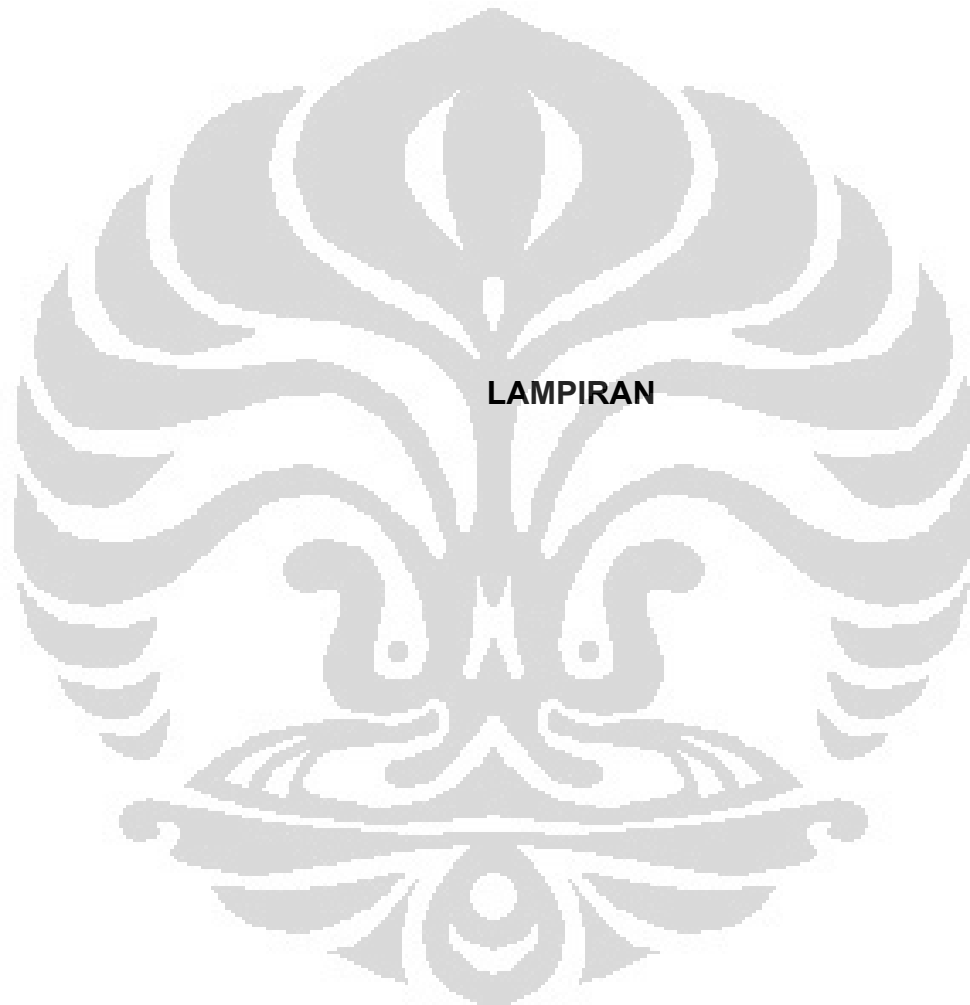
DAFTAR PUSTAKA

1. Stevens, M. P. *Kimia Polimer*. (Terjemahan) Pradnya Paramita.
Jakarta: 2001
2. Egen, M.; Braun, L.; Zentel, R.; Tannert, K.; Frese, P.; Reis, O.; Wulf, M.;
"Artificial Opals as Effect Pigments in Clear-Coatings",
Macromol. Mater. Eng., 289, 158-163, 2004.
3. Ruhl, T., et al. "Large Area Monodomain Order in Colloidal Crystals",
Macromol. Chem. Phys., 205, 1385-1393, 2004.
4. Yablonovitch, E., Phys. Rev. Lett., 58, 2059, 1987
5. John, S., Phys. Rev. Lett., 58, 2486, 1987
6. Joannopoulos, J. D.; Meade, R. D.; Winn, J. N. "Photonic Crystals –
Molding the Flow of Light". Princeton: Princeton University
Press. 1995
7. Ruhl, T; Hellmann, G.P. "Colloidal Crystals in Latex Films: Rubbery
Opals", Macromol. Chem. Phys., 202, 3502-3505. 2001
8. Nicholson, J.W. *The Chemistry of Polymers*. Royal Society of
Chemistry . Cambridge. 1991.
9. O'Callaghan, K. A.; Paine, A. J.; Rudin. "Emulsion Polymerization of
Supramicron, Monodisperse Acrylic Copolymer Particles with
Core-Shell Structures". J. Polym. Sci., 33, 1849-1857. 1995

10. Hidayah, A. *“Pengaruh Variasi Teknik Polimerisasi dan Variasi Konsentrasi Surfaktan Sodium Lauryl Sulfate terhadap Ukuran dan Distribusi Ukuran Partikel pada Homopolimer Etil Akrilat”*. Karya Utama Sarjana Kimia FMIPA UI. Depok: 2008
11. Snuparek, J.;Kleckova, Z.;”*Some Factors Affecting the Particle Growth in Semicontinuous Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers*”, Czechoslovakia:1982.
12. Snuparek, J.;”*Some features of semicontinuous emulsion polymerization of acrylic monomers*”, Czechoslovakia:1980.
13. Goodwin, J.W.; Hearn, J.; Ottewill, R.H., *Colloid Polym. Sci.*, 252, 464, 1974.
14. Egen, M.; Zentel, R. *“Tuning the Properties of Photonic Films from Polymer Beads by Chemistry”*, *Chem. Mater.*, 14, 2176-2183, 2002.
15. Egen, M.; Zentel, R. *“Surfactant-Free Emulsion Polymerization of various Methacrylates; towards Monodisperse Colloids for Polymer Opals”*, *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 1479-1488, 2004.
16. Morgan, L. W.; Johnson, S. C.; Son, Inc.;”*Multifeed Emulsion Polymers: The Effects of Monomer Feed Sequence and the Use of Seed Emulsion Polymers*”, Wisconsin:1981.
17. Ruhl, T; Hellmann, G.P. *“Artificial Opals Prepared by Melt Compression”*. *Polymer*, 44, 7625 – 7633. 2003

18. USPTO 20040253443, penemu : Anselmann,R.; Winkler,H.;
Hermann,G.P.; Ruhl,T.; Vulpus,G.; Dorr,H. "*Moulded Bodies
Consisting of Core-Shell Particles*". 2004
19. Oktavia, E. "*Studi Pendahuluan Polimerisasi Emulsi Opal (Colorant
Emulsion) Polistirena-Ko-Polibutil Akrilat*". Tesis Magister Sains.
Depok: 2006
20. Irawadi, H. "*Pengaruh Inisiator Redoks H₂O₂–Asam Askorbat dan
Pengikat Silang Glisidil Metakrilat terhadap Ukuran dan
Distribusi Ukuran Partikel pada Polimerisasi Emulsi Core-shell
Butil Akrilat–Stirena*". Karya Utama Sarjana Kimia FMIPA UI.
Depok: 2007
21. Putri, K. S. "*Studi Optimasi Polimerisasi Metil Metakrilat : Pengaruh
Variasi Konsentrasi Inisiator Ammonium Persulfat, Monomer
Metil Metakrilat dan Surfaktan Sodium Lauryl Sulfate terhadap
Ukuran dan Distribusi Ukuran Partikel*". Karya Utama Sarjana
Kimia FMIPA UI. Depok: 2008
22. Urban, D.; Takamura, K. *Polymer Dispersions and Their Industrial
Applications*. Germany: Wiley-VCH. 2002
23. Ding, T; Daniels, E. S.; El-Aasser; Klein, A. "*Synthesis and
Characterization of Functionalized Polymer Latex Particles
Through a Designed Semicontinuous Emulsion Polymerization
Process*". Wiley Interscience. 2004

24. Etil Akrilat <http://www.basf.com/acrylicmonomers/pdfs/butacry>,
(17 November 2008, pk. 10.15)
25. Boutti, S; Zafra, R.D; Graillat, C.; McKenna, T. F. "*Interaction of Surfactant and Initiator Types in Emulsion Polymerisations: A Comparison of Ammonium Persulfate and Hydrogen Peroxide*". *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 1355-1372. 2005.
26. Abdullah, I. "*Studi Polimerisasi Core-Shell Metil Metakrilat-Butil Akrilat : Pengaruh Konsentrasi Monomer, Jenis dan Komposisi Inisiator terhadap Ukuran Partikel dan Indeks Polidispersitas*". Depok: Departemen Kimia FMIPA UI. 2007
27. Odian, G. *Principles of Polymerization*. A Wiley- Interscience publication, John-Wiley & Sons, New York: 1991.
28. Kirsch, S., Doerk, A., Bartsch, E., Sillescu, H. *Synthesis and Characterization of Highly Cross-Linked, Monodisperse Core-Shell and Inverted Core-Shell Colloidal Particles. Polystyrene/Poly(tert-butyl Acrylate) Core-Shell and Inverse Core-Shell Particles*. *Macromol.* 32. 4508-4518. 1999.
29. Huo, D., Liu, D. *Morphologies of Polybutylacrylate / Poly(Styrene-co-Methyl Methacrylate) Latex Prepared by Starved Emulsion Polymerization Part.I. hermodynamics Equilibrium Morphology*. *Polymer International.* 51: 585-593. 2002.
30. Capek. *Seeded Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate*. *Acta Polymerica.* 42(6). 1991.



Lampiran 1 : Formula polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat

dengan variasi pengikat silang GMA (dalam gram)

	Tanpa GMA	Dengan GMA sebelum pre-emulsi shell	Dengan GMA bersama pre-emulsi shell
Teknik	Semikontinu		
Initial Charge			
Air demineral	141,85	141,85	141,85
SLS	3,30	3,30	3,30
Stream I : Inisiator 1			
APS	3,00	3,00	3,00
Air demineral	4,50	4,50	4,50
Stream II: Pre-Emulsi MMA			
Air demineral	195	192	195
SLS	2,20	2,20	2,20
MMA	150	150	150
GMA	-	3,00	-
KOH	0,150	0,150	0,150
Stream I' : Inisiator 2			
Air demineral	4,75	4,75	4,75
APS	2,75	2,75	2,75
Stream II' : Pre-Emulsi Stirena			
Air demineral	392,73	392,73	389,73
EA	91,90	91,90	91,90
SLS	5,50	5,50	5,50
Asam akrilat	2,220	2,220	2,220
GMA	-	-	3,00
KOH	0,150	0,150	0,150
TOTAL	1000	1000	1000

Lampiran 2 : Perhitungan kandungan padatan teoritis

Kandungan padatan teoritis = berat (monomer + surfaktan + inisiator + basa)

- $\text{Solid Content teoritis} = \frac{\text{kandungan padatan teoritis}}{\text{total berat formula}} \times 100\%$

Contoh perhitungan persen kandungan padatan teoritis untuk polimerisasi *core shell* metil metakrilat dengan pengikat silang GMA (dalam gram) :

MMA	= 150	EA	= 91,9
GMA	= 3	AA	= 2,22
SLS	= 11	APS	= 5,75
KOH	= 0,3		
Total Formula	= 1000		

Maka persen kandungan padatan teoritis

$$= \frac{264,17}{1000} \times 100\%$$

$$= \mathbf{26,42\%}$$

- Persen konversi (kedekatan persen kandungan padatan)

$$= \frac{\text{Persen kandungan padatan percobaan}}{\text{Persen kandungan padatan teoritis}} \times 100\%$$

Lampiran 3 : Data ukuran partikel polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa

GMA kontinu 80°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

Sample: N1
SOP: Disposable Cuvet External.sop
Filename: UI 2008.dts
Record: 16
Date and Time: 13 Nopember 2008 15:08:05
Run duration (s): 100
Notes:

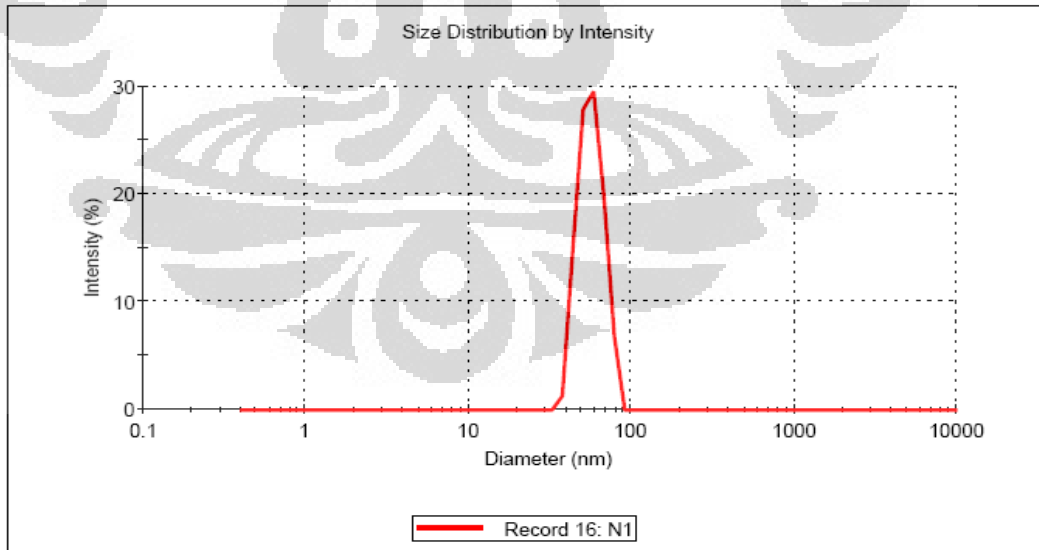
Solvent: Water
Refractive Index: 1,33
Viscosity (cP): 0,8872
Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 227
Z-Average size (nm): 56,49
Polydispersity index: 0,069
% Polydispersity: 26,2
Estimated MW (kDa): 8359,3

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	57,25	100	8623,2	17,4
Peak 2:	0	0	,0	0
Peak 3:	0	0	,0	0



Lampiran 4 : Data ukuran partikel polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa

GMA shot 80°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

Sample: N2
SOP: Disposable Cuvet External.sop
Filename: UI 2008.dts
Record: 17
Date and Time: 13 Nopember 2008 15:15:19
Run duration (s): 100
Notes:

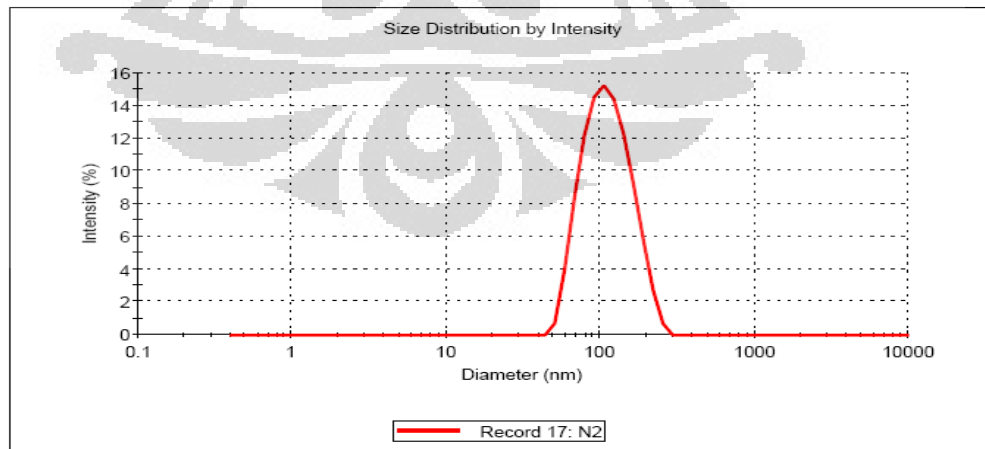
Solvent: Water
Refractive Index: 1,33
Viscosity (cP): 0,8872
Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 265
Z-Average size (nm): 103,6
Polydispersity index: 0,100
% Polydispersity: 31,6
Estimated MW (kDa): 34560,1

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	116,2	100	45174,1	35,3
Peak 2:	0	0	,0	0
Peak 3:	0	0	,0	0



Lampiran 5 : Data ukuran partikel polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan GMA bersama pre-emulsi *shell* EA kontinu 80°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

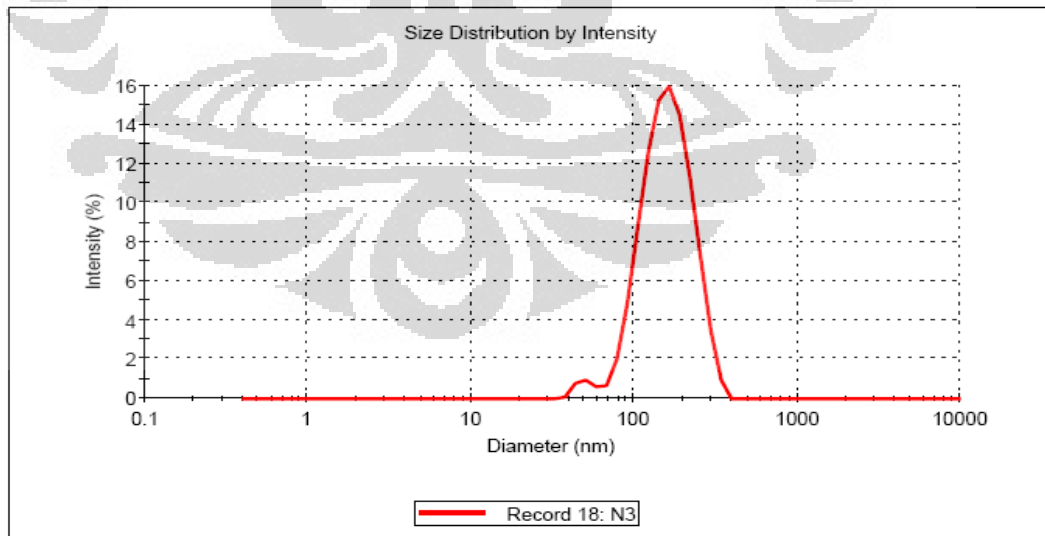
Sample: N3	Solvent: Water
SOP: Disposable Cuvet External.sop	Refractive Index: 1,33
Filename: UI.2008.dts	Viscosity (cP): 0,8872
Record: 18	Temperature (°C): 25,0
Date and Time: 13 Nopember 2008 15:24:20	
Run duration (s): 100	
Notes:	

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 393
Z-Average size (nm): 145,2
Polydispersity index: 0,134
% Polydispersity: 36,6
Estimated MW (kDa): 76044,9

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	166,8	97	105251,3	33,6
Peak 2:	50,07	2	6301,3	12,1
Peak 3:	0	0	,0	0



Lampiran 6 : Data ukuran partikel polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan GMA bersama pre-emulsi *shell* EA shot 80°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

Sample: N4
SOP: Disposable Cuvet External.sop
Filename: UI 2008.dts
Record: 19
Date and Time: 13 November 2008 15:39:48
Run duration (s): 100
Notes:

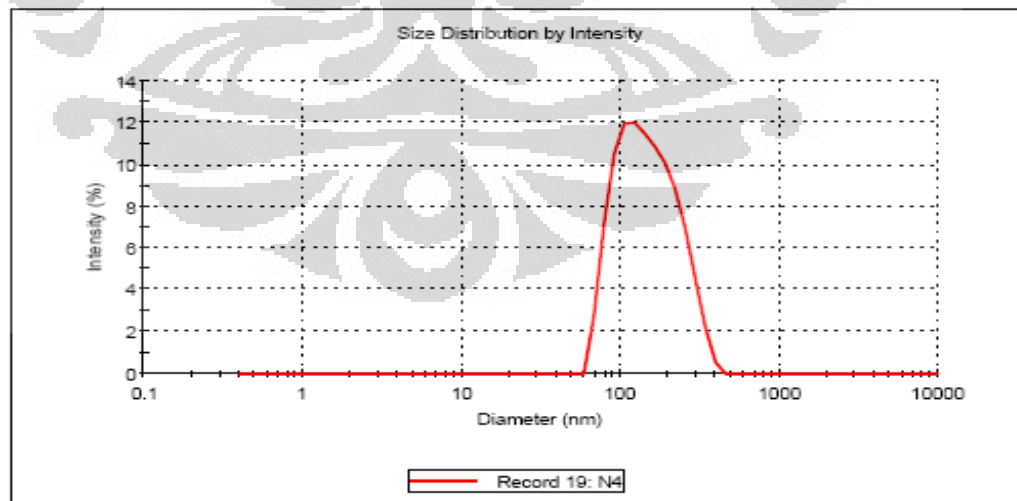
Solvent: Water
Refractive Index: 1,33
Viscosity (cP): 0,8872
Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 309
Z-Average size (nm): 135,8
Polydispersity index: 0,156
% Polydispersity: 39,5
Estimated MW (kDa): 65044,9

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	158,2	100	92966,2	43,2
Peak 2:	0	0	,0	0
Peak 3:	0	0	,0	0



Lampiran 7 : Data ukuran partikel polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan GMA bersama pre-emulsi *shell* EA kontinu 100°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

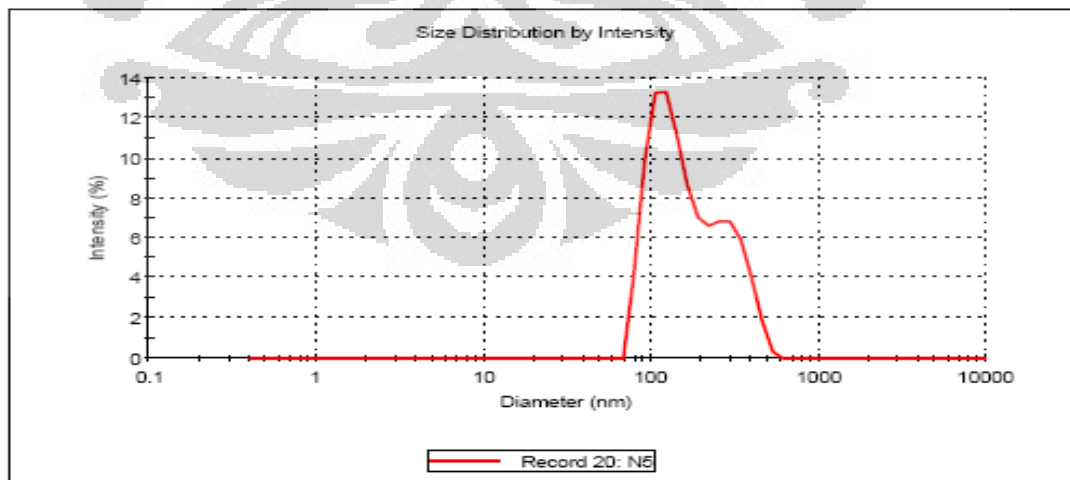
Sample: N5	Solvent: Water
SOP: Disposable Cuvet External.sop	Refractive Index: 1,33
Filename: UI 2008.dts	Viscosity (cP): 0,8872
Record: 20	Temperature (°C): 25,0
Date and Time: 13 November 2008 16:52:23	
Run duration (s): 100	
Notes:	

Cumulant Results

Count rate (Kops): 340
 Z-Average size (nm): 148,5
 Polydispersity index: 0,163
 % Polydispersity: 40,4
 Estimated MW (kDa): 80148,6

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	135,8	69	65025,2	30,0
Peak 2:	304,4	30	430085,6	23,6
Peak 3:	0	0	,0	0



Lampiran 8 : Data ukuran partikel polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan GMA sebelum pre-emulsi *shell* EA kontinu 80°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

Sample: N6
SOP: Disposable Cuvet External.sop
Filename: UI 2008.dts
Record: 21
Date and Time: 13 November 2008 15:58:38
Run duration (s): 100
Notes:

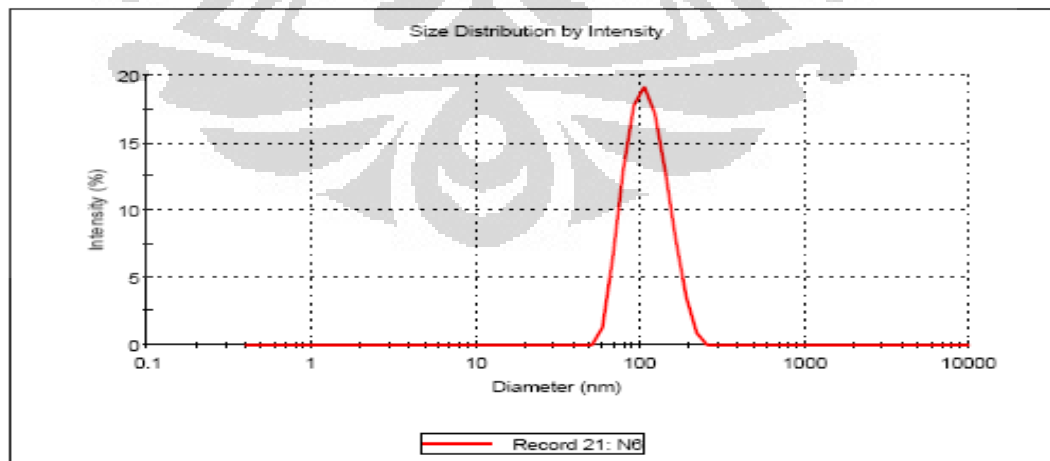
Solvent: Water
Refractive Index: 1,33
Viscosity (cP): 0,8872
Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 256
Z-Average size (nm): 105,3
Polydispersity index: 0,088
% Polydispersity: 29,7
Estimated MW (kDa): 35912,3

Distribution Results

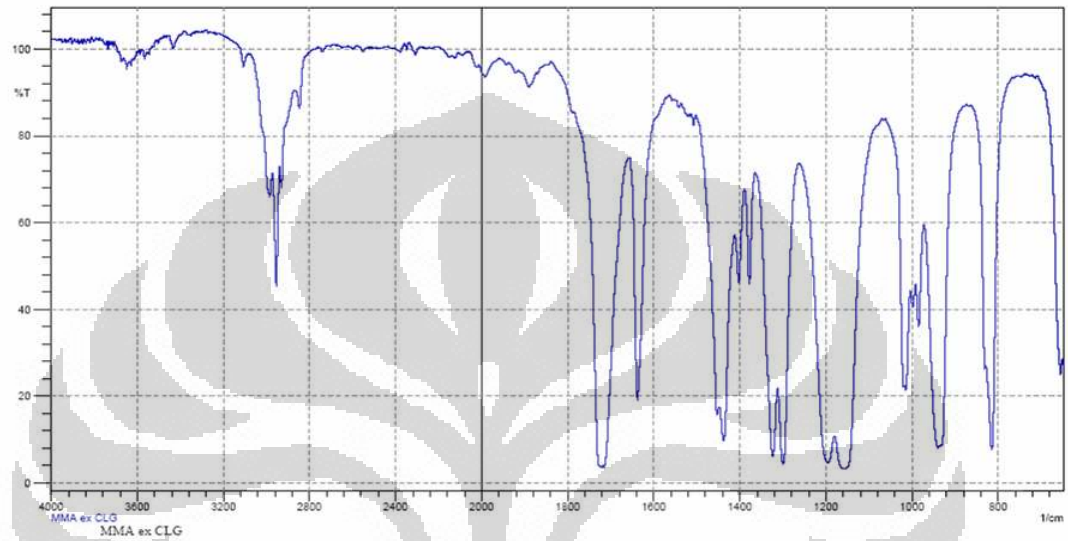
	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	112,7	100	42070,9	28,8
Peak 2:	0	0	,0	0
Peak 3:	0	0	,0	0



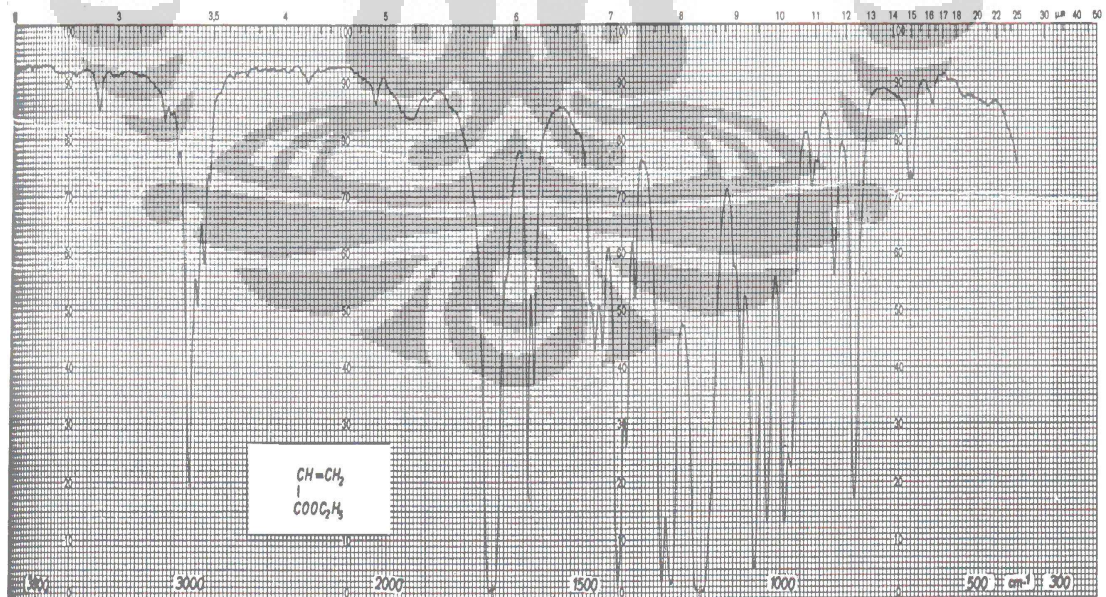
Lampiran 9 : Spektra FTIR standar monomer metil metakrilat dan etil akrilat

1. Metil Metakrilat

PT Clariant Indonesia
TLP Division
Process & Product Development

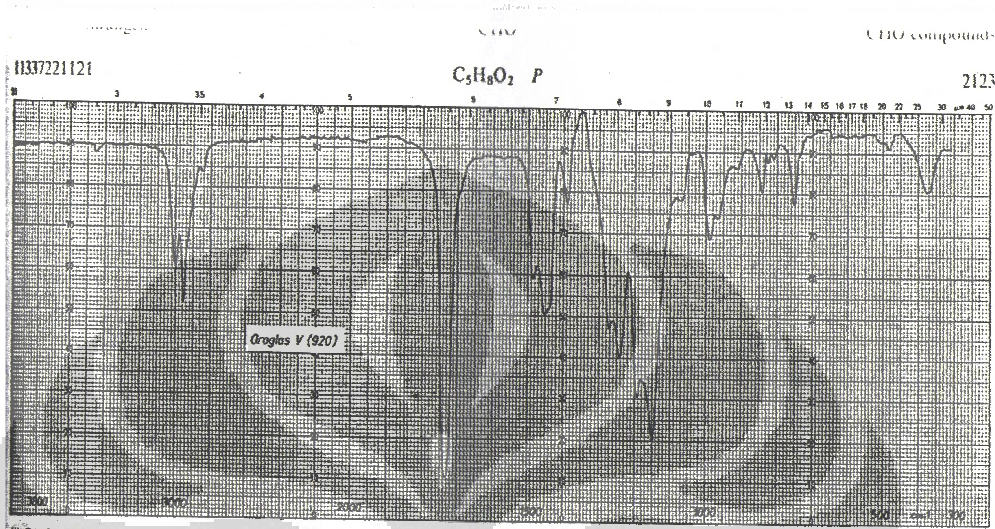


2. Etil Akrilat



Lampiran 10 : Spektre FTIR standar poli(metil metakrilat) dan poli(etil akrilat)

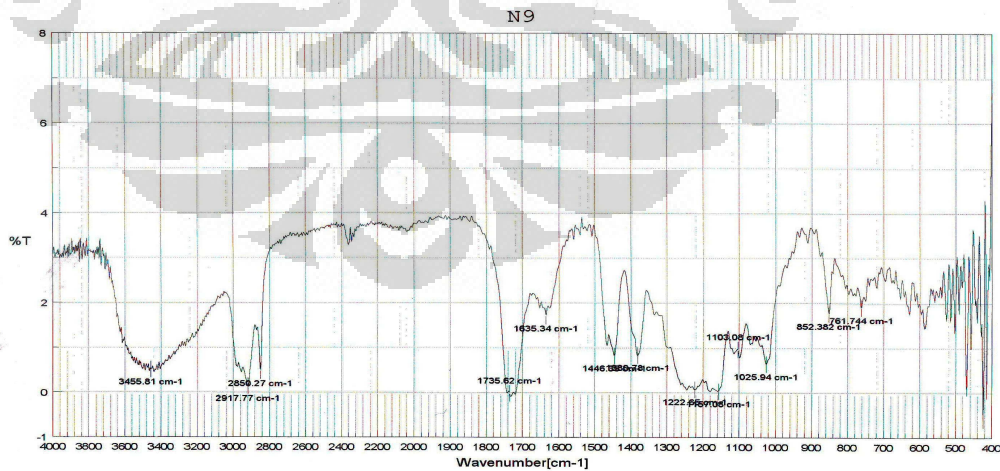
1. Poli(metil metakrilat)



(1) Oreglas V 920
 (2) Polymethylmethacrylat
 (3) farbloses, klares Granulat
 (4) Spritzgußtyp von mittlerer Molmasse („Acrylglass“)
 (5) Schicht aus MTC auf CsI

(2) Rohm & Haas Comp., Philadelphia, Pa.
 (3) poly(methyl methacrylate)
 (4) clear, colorless granules
 (5) injection-moulding grade, medium molar mass ("acrylic glass")
 (6) film from MTC on CsI

2. Poli(etil akrilat)

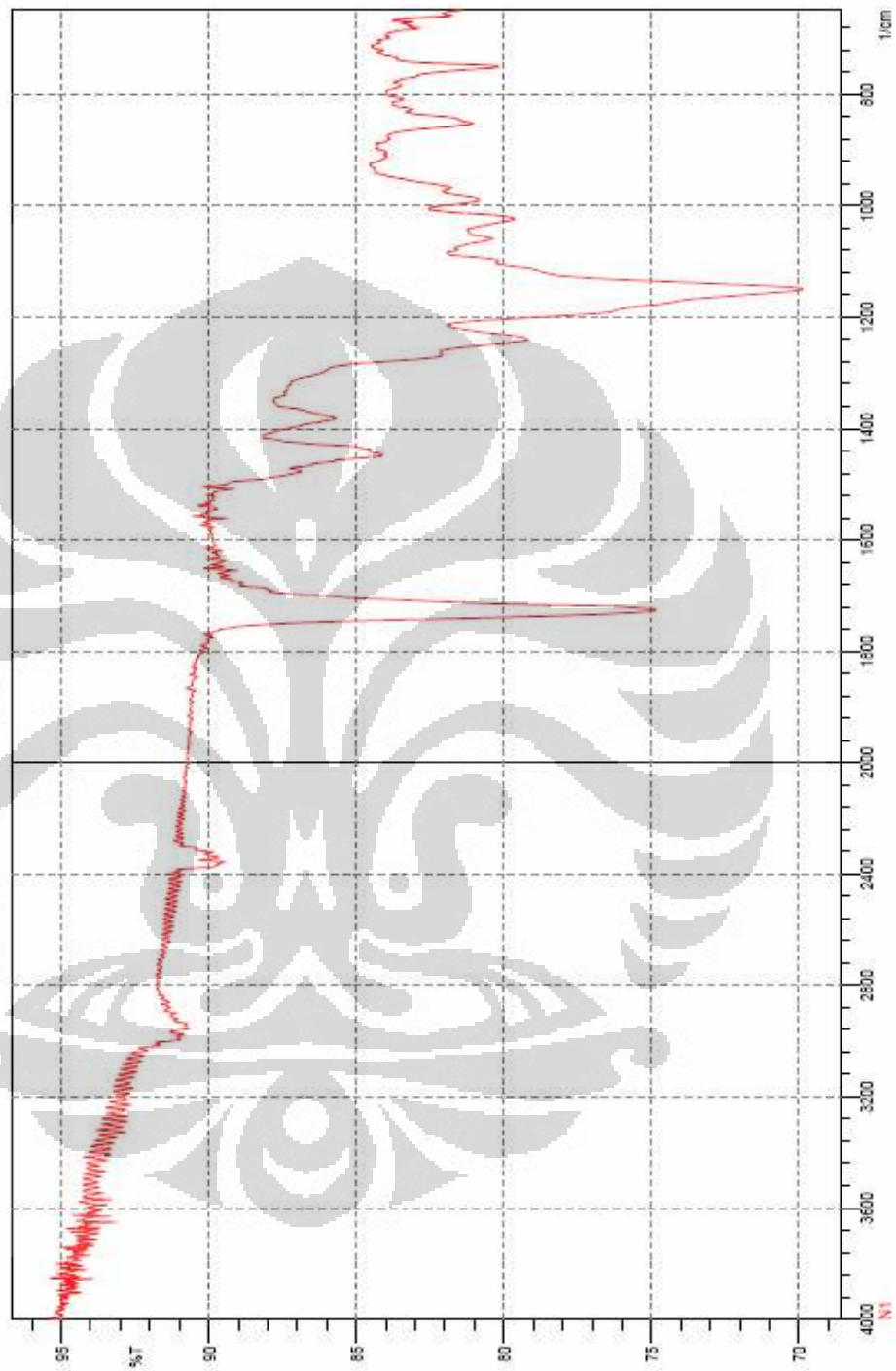


Sample Name N9
 Resolution 4 cm-1
 Accumulation 8
 Apodization Cosine
 Date/Time 6/11/107 10:36AM

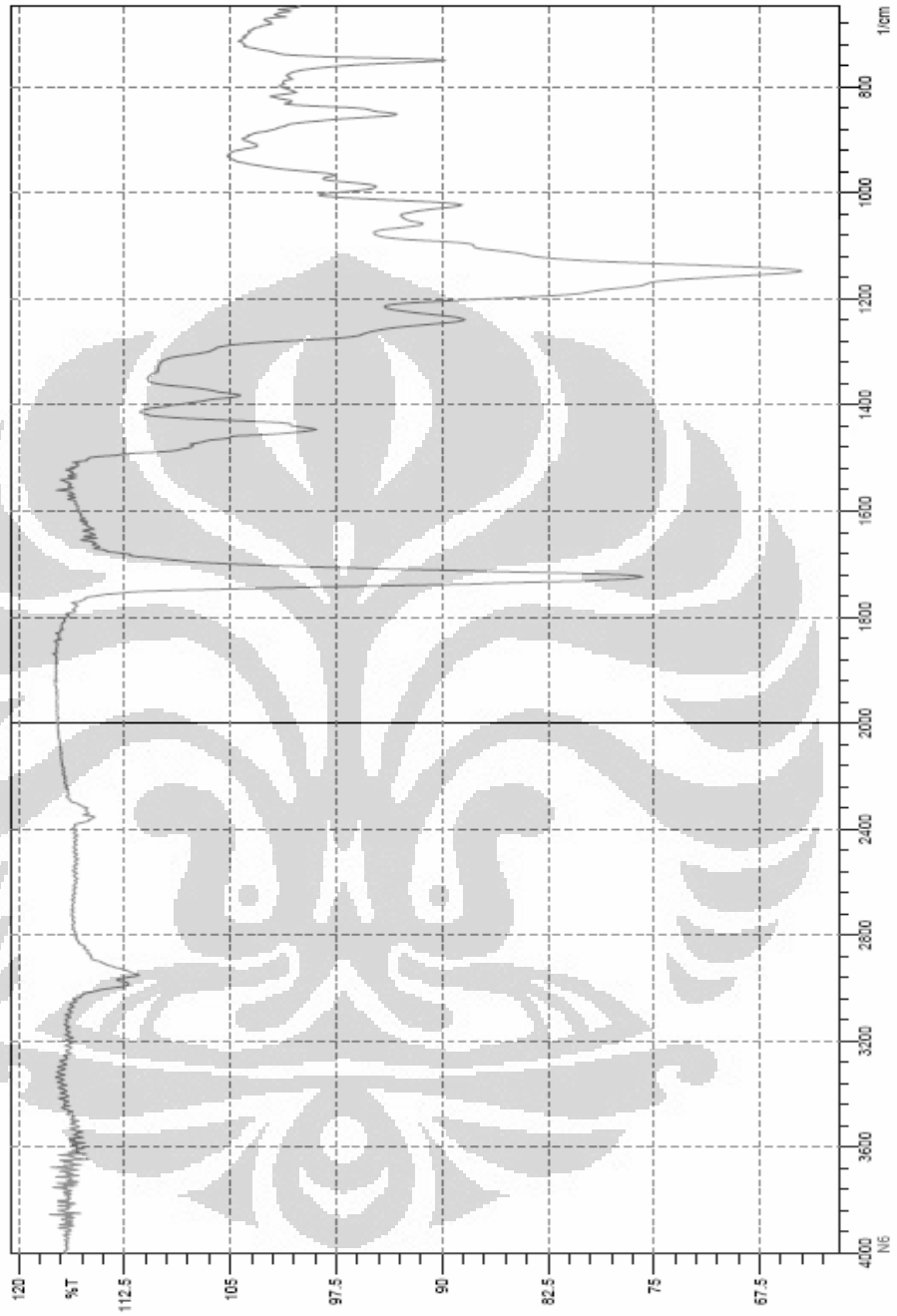
N9-002

Lampiran 11 : Spektre

m FTIR polimerisasi *core-shell* MMA-EA dengan GMA



Lampiran 12 : Spektrum FTIR polimerisasi *core-shell* MMA-EA tanpa GMA



Lampiran 13 : Kurva DSC polimer *core-shell* metil metakrilat-etil akrilat dengan penambahan GMA

