

**POLIMERISASI *CORE-SHELL* METIL METAKRILAT-BUTIL AKRILAT:
PENGARUH VARIASI PENGIKAT SILANG GLISIDIL METAKRILAT
DAN TEKNIK POLIMERISASI TERHADAP UKURAN PARTIKEL
DAN INDEKS POLIDISPERSITAS**

INDAH SUSWANTI

0304030243



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2008

**POLIMERISASI *CORE-SHELL* METIL METAKRILAT-BUTIL AKRILAT:
PENGARUH VARIASI PENGIKAT SILANG GLISIDIL METAKRILAT
DAN TEKNIK POLIMERISASI TERHADAP UKURAN PARTIKEL
DAN INDEKS POLIDISPERSITAS**

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

Oleh:

INDAH SUSWANTI

0304030243



DEPOK

2008

SKRIPSI : POLIMERISASI *CORE-SHELL* METIL METAKRILAT-BUTIL
AKRILAT: PENGARUH VARIASI PENGIKAT SILANG
GLISIDIL METAKRILAT DAN TEKNIK POLIMERISASI
TERHADAP UKURAN PARTIKEL DAN INDEKS
POLIDISPERSITAS

NAMA : INDAH SUSWANTI

NPM : 0304030243

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, DESEMBER 2008

Dr. EMIL BUDIANTO

Dra HELMIYATI MSi.

PEMBIMBING I

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana : 23 Desember 2008

Penguji I :

Penguji II :

Penguji III :

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur penulis persembahkan kepada Allah SWT karena atas rahmat, kasih sayang dan petunjuk-Nya penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi ini tepat pada waktunya. Salawat serta salam semoga senantiasa terlimpahkan kepada Rasulullah Muhammad SAW yang merupakan suri tauladan bagi semesta alam.

Terima kasih penulis ucapkan kepada Papa dan Mama tersayang yang telah berkorban begitu besar bagi penulis dalam hal apapun dan telah menuntun penulis agar selalu bersyukur dan mengabdikan kepada-Nya. Kepada kedua kakakku; Andri Yanto dan Riki Asmanto serta adik Alvian Ardi, terima kasih atas dukungan dan doanya selama ini bagi penulis. Kepada kakak-kakak iparku, Mba Lela dan Mba Ade atas doanya. Tak lupa untuk ketiga keponakanku Zahra, Kiran, dan Alvino atas keceriaannya yang telah diberikan.

Rasa terimakasih yang begitu dalam juga penulis ucapkan kepada orang-orang yang telah membantu penulis:

1. kepada Dr. Emil Budianto selaku pembimbing I sekaligus sebagai pembimbing akademis atas bantuannya selama penelitian dan penyusunan skripsi yang sangat berarti bagi penulis.
2. kepada Dra. Helmiyati M. Si selaku pembimbing II yang telah banyak membantu penulis selama penelitian.
3. kepada Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI

4. kepada Dra. Tresye Utari, M.Si. selaku koordinator penelitian yang telah memberikan kesempatan dan bantuan dalam penelitian
5. kepada seluruh dosen-dosen yang selama ini telah mengajarkan ilmu-ilmu yang sangat bermanfaat bagi penulis.
6. kepada Pak Hedi S., Mbak Ina, Mbak Cucu, Pak Amin, Pak Kiri serta seluruh staf departemen Kimia yang telah banyak membantu terlaksananya penelitian.
7. kepada pihak-pihak yang telah membantu penulis dalam karakterisasi hasil penelitian; Dr. Nurudin Budiman dan Ibu Yani (PT.Clariant) serta Mba Yepi (STP).
8. kepada Adams Numair Nusantara, atas waktu, cinta, dan kasih sayangnya dalam menemani penulis menyelesaikan penelitian ini.
9. kepada sahabat-sahabatku: Ana, Yunita, Niezha, Eka, Danar, Ridlo, Isal, Citra, dan Amel. Terima kasih atas masa-masa indah yang telah diberikan.
10. kepada Iman, Ari, Ami, Kurnia, dan Atri atas bantuan dan diskusinya selama penelitian.
11. kepada rekan seperjuangan penelitian : yunita, chacha, riska, ika, aji, bibib, visti, alex, redi, andi, novena, dan uthe.
12. kepada teman seangkatan kimia 2004, terima kasih telah mengukir pelangi dalam hidup penulis.
13. kepada adik-adik kimia 2005, 2006, 2007, dan 2008.

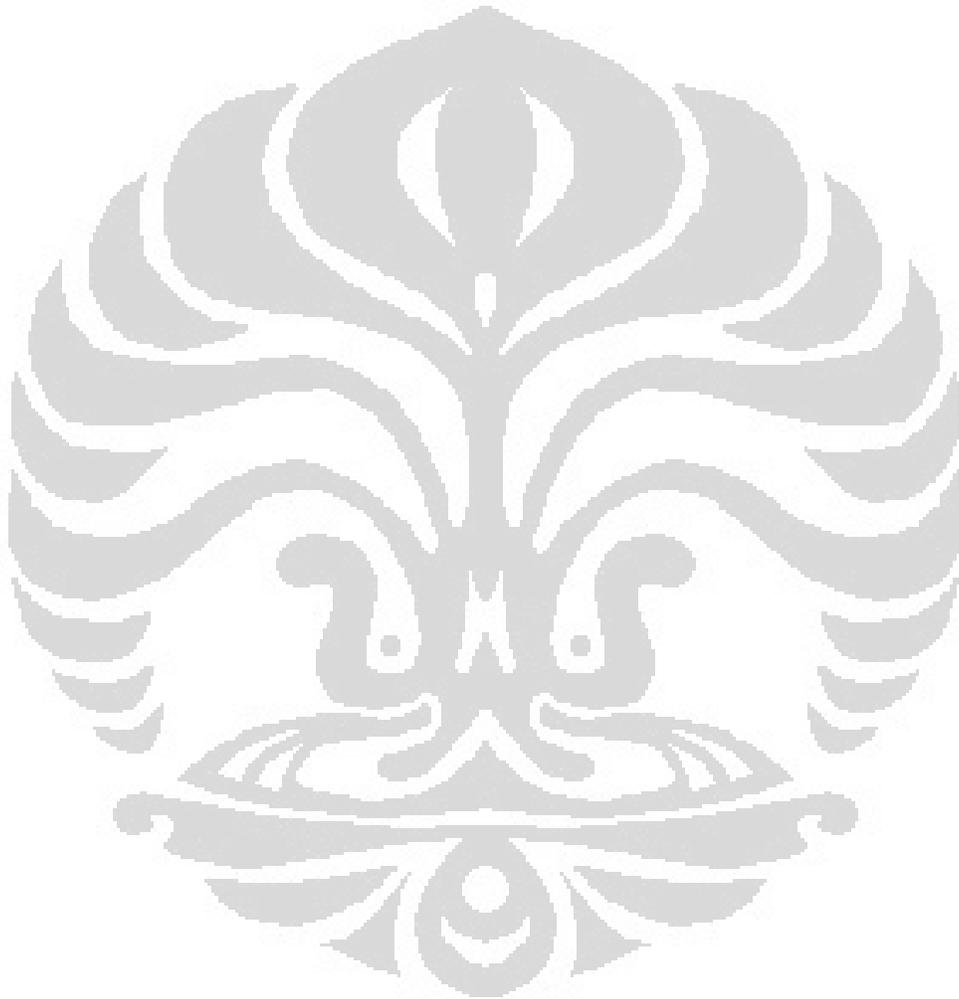
Permohonan maaf yang sebesar-besarnya kepada seluruh pihak akademika Kimia UI karena telah menyebabkan polusi udara akibat bau dari monomer yang digunakan selama penelitian.

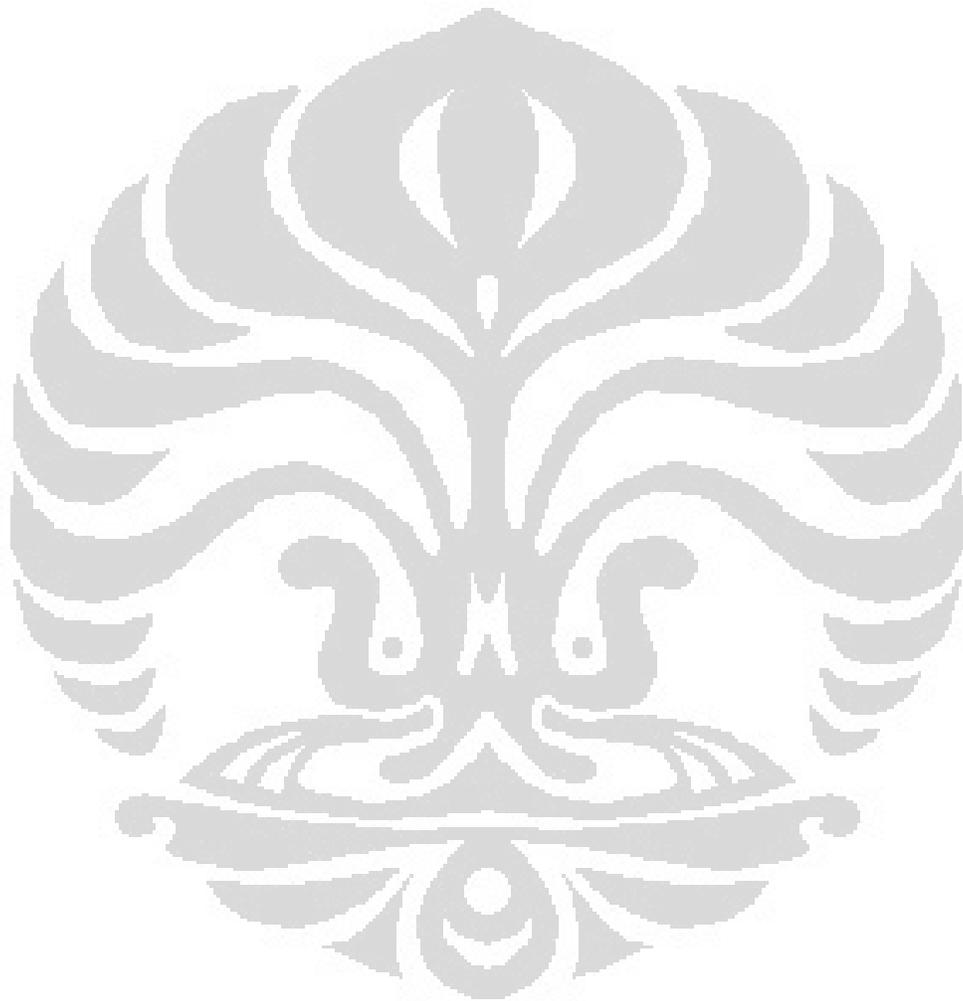
Akhir kata semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.

Amin.

Penulis

2008





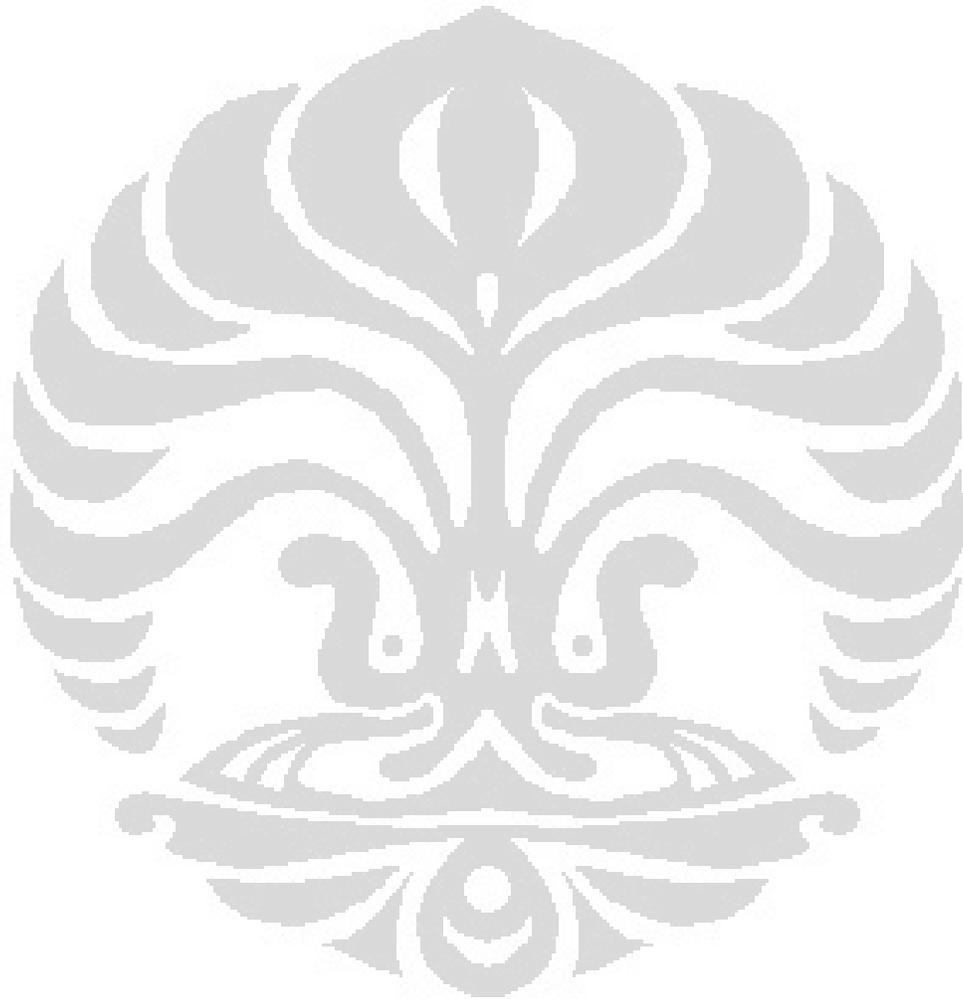
ABSTRAK

Ukuran partikel merupakan salah satu faktor yang menentukan sifat polimer emulsi. Untuk aplikasi *coating*, polimer dengan ukuran partikel 200-300 nm dan *monodisperse* merupakan material yang menjanjikan untuk kreasi efek warna opal. Pada penelitian ini dilakukan polimerisasi emulsi *core shell* metil metakrilat-butiril akrilat yang bertujuan untuk mempelajari pengaruh variasi pengikat silang glisidil metakrilat (GMA) dan variasi teknik polimerisasi terhadap ukuran partikel dan indeks polidispersitas. Variasi teknik polimerisasi yang dilakukan adalah variasi teknik penambahan inisiator kedua yaitu secara *shot* dan kontinu dan suhu aging akhir yaitu 80⁰C dan 100⁰C. Variasi GMA yang dilakukan yaitu tanpa GMA, GMA 6% bersama preemulsi shell, dan GMA 3% sebelum pre-emulsi shell. Polimer yang dihasilkan kemudian ditentukan *solid content*, indeks viskositas, ukuran dan distribusi ukuran partikel, suhu transisi gelas (T_g), dan spektrum infra merah. Kondisi optimum yang diperoleh adalah polimerisasi MMA-BA tanpa penambahan GMA, dengan teknik penambahan inisiator kedua secara kontinu, dan suhu *aging* akhir 80⁰C. Teknik ini menghasilkan ukuran partikel 149 nm, persen konversi 97,06% dan bersifat monodispers.

Kata kunci: *core-shell*, *monodisperse*, *solid content*, ukuran partikel, *aging*.

Xviii + 98 hlm.; gbr.; lamp.; tab.

Bibliografi: (1974 - 2007)



DAFTAR ISI

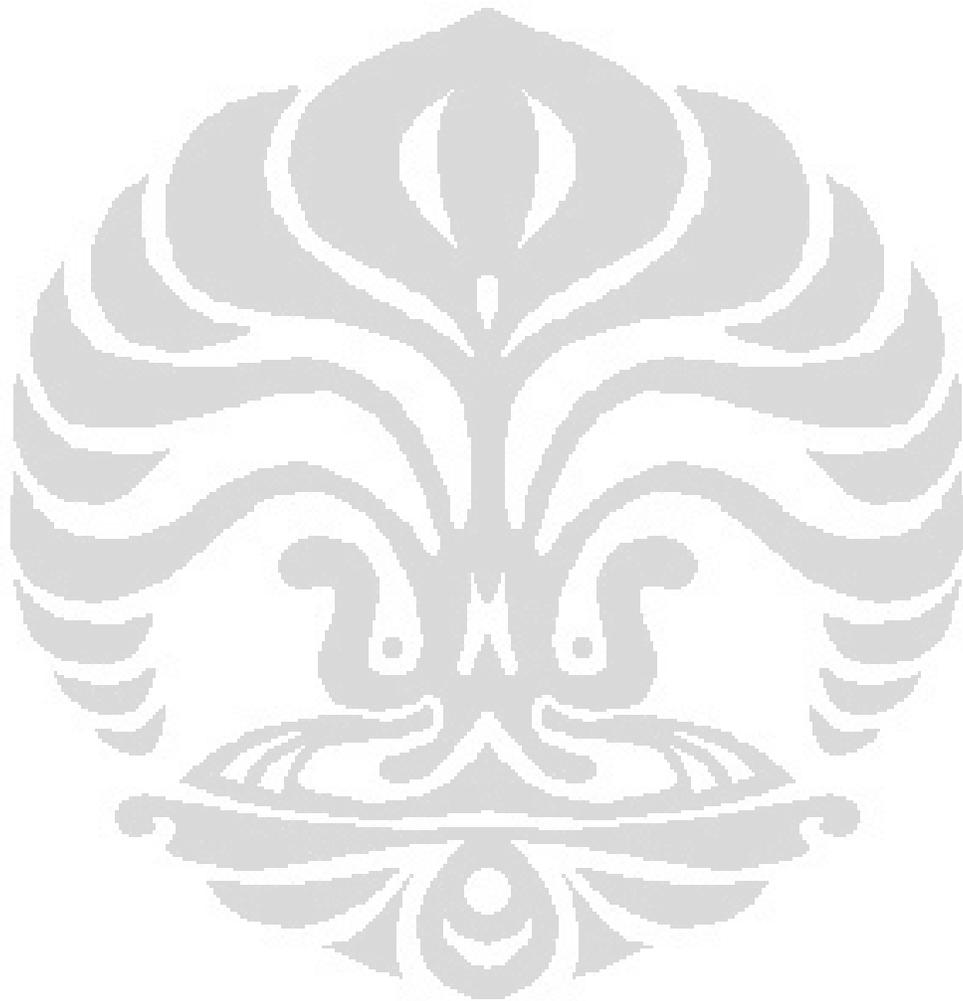
	Halaman
KATA PENGANTAR.....	i
ABSTRAK.....	iv
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 <i>State of The Art</i>	3
1.3 Perumusan Masalah.....	5
1.4 Tujuan Penelitian.....	6
1.5 Hipotesis.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Polimer Emulsi.....	7
2.2 Komponen Polimerisasi emulsi.....	7
2.2.1 Air.....	8

2.2.2	Surfaktan.....	8
2.2.3	Monomer.....	12
2.2.4	Inisiator.....	17
2.2.5	Bahan Tambahan Lain.....	19
2.3	Karakteristik Polimerisasi Emulsi.....	20
2.3.1	Ukuran dan Bentuk Molekul.....	20
2.3.2	Berat Molekul dan Distribusi Berat Molekul.....	21
2.3.3	Kandungan Padatan (<i>Solid Content</i>).....	22
2.3.4	Viskositas (Kekentalan).....	23
2.3.5	Suhu Transisi Gelas (<i>T_g</i>).....	24
2.4	Teknik Polimerisasi Emulsi.....	24
2.4.1	Teknik <i>Batch</i>	24
2.4.2	Teknik <i>Seeding</i>	25
2.4.3	Teknik Kontinu.....	25
2.4.4	Teknik Semikontinu.....	25
2.5	Mekanisme Polimerisasi Emulsi.....	26
2.6	Ikatan Silang Dalam Polimerisasi Emulsi.....	28
2.7	Polimer Emulsi <i>Core-Shell</i>	30
2.7.1	Definisi Polimer Emulsi <i>Core-Shell</i>	30
2.7.2	Tahapan Polimerisasi <i>Core-Shell</i>	31
2.7.3	Polimer Emulsi <i>Core-Shell</i> sebagai Material Penghasil Efek Warna Opal.....	31

BAB III METODE PENELITIAN.....	33
3.1 Alat dan Bahan.....	33
3.1.1 Alat.....	33
3.1.2 Bahan.....	34
3.2 Metode Kerja.....	35
3.2.1 Pembuatan <i>Core-shell</i> MMA-BA.....	35
3.2.2 Prosedur Kerja Pembuatan <i>Core-Shell</i> MMA-BA.....	35
3.2.3 Pembuatan <i>Core-Shell</i> MMA-BA Variasi Pengikat Silang GMA.....	36
3.2.3.1 Pembuatan <i>Core-Shell</i> MMA-BA Tanpa GMA.....	36
3.2.3.2 Pembuatan <i>Core-Shell</i> MMA-BA dengan GMA Sebelum Pre-emulsi BA.....	37
3.2.3.3 Pembuatan <i>Core-Shell</i> MMA-BA dengan GMA Bersama Pre-emulsi .BA.....	37
3.2.4 Pembuatan <i>Core-Shell</i> MMA-BA Variasi Teknik pada Penambahan Inisiator Tahap Kedua.....	37
3.2.4.1 Teknik <i>Shot</i>	37
3.2.4.2 Teknik Kontinu.....	37
3.2.5 Pembuatan <i>Core-Shell</i> MMA-BA Variasi Suhu Aging.....	40
3.2.5.1 Suhu 80 ⁰ C.....	42
3.2.5.2 Suhu 100 ⁰ C.....	43

3.3 Diagram Rancangan Umum Polimerisasi.....	42
3.4 Metode Pengujian Hasil Polimerisasi.....	43
3.3.1 Kandungan Padatan.....	43
3.3.2 Pengukuran pH.....	43
3.3.3 Viskositas (Metode Brookfield RVT).....	43
3.3.4 Pengukuran Distribusi Ukuran Partikel.....	44
3.3.5 Pengukuran Spektrum FTIR.....	45
3.3.6 Pengukuran Menggunakan DSC.....	45
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	47
4.1 Pembuatan Polimer Emulsi Core-Shell MMA-BA.....	49
4.1.1 Polimerisasi Core-shell MMA-BA dengan Variasi Pengikat Silang.....	58
4.1.1.1 Pengaruh Pengikat Silang Terhadap Persen Konversi.....	59
4.1.1.2 Pengaruh Pengikat Silang Terhadap Ukuran Partikel dan Indeks Polidispersitas.....	61
4.1.1.3 Pengaruh Pengikat Silang Terhadap Viskositas.....	63
4.1.2 Polimerisasi Core-Shel MMA-BA dengan Variasi Teknik Penambahan Inisiator Kedua.....	66

4.1.2.1	Pengaruh Teknik Penambahan Inisiator Kedua Terhadap Ukuran Partikel dan Indeks Polidispersitas.....	66
4.1.2.2	Pengaruh Teknik Penambahan Inisiator Kedua Terhadap Persen Konversi.....	68
4.1.2.3	Pengaruh Teknik Penambahan Inisiator Kedua Terhadap Viskositas.....	69
4.1.3	Polimerisasi Core-Shell MMA-BA dengan Variasi Suhu Aging Akhir.....	70
4.1.3.1	Pengaruh Temperatur Aging Terakhir Terhadap Persen Konversi.....	70
4.1.3.2	Pengaruh Temperatur Aging Terakhir Terhadap Viskositas.....	71
4.2	Karakterisasi Polimer <i>Core-shell</i> MMA-BA.....	72
4.2.1	Spektra IR.....	72
4.2.2	Suhu Transisi Gelas.....	74
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....		77
5.1	Kesimpulan.....	77
5.2	Saran.....	78
DAFTAR PUSTAKA.....		79



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur molekul surfaktan SLS.....	10
Gambar 2.2	Pembentukan misel saat konsentrasi SLS di atas CMC.....	11
Gambar 2.3	Struktur molekul metil metakrilat dan butil akrilat.....	14
Gambar 2.4	Struktur molekul asam akrilat dan glisidil metakrilat.....	16
Gambar 2.5	Struktur amonium persulfat.....	19
Gambar 2.6	Morfologi partikel emulsi.....	21
Gambar 2.7	Distribusi partikel polimodal dan monomodal.....	22
Gambar 2.8	Tahap polimerisasi emulsi.....	27
Gambar 2.9	Skema berikatan silang radikal bebas.....	29
Gambar 2.10	Struktur Partikel polimer <i>core-shell</i>	30
Gambar 3.1	Reaktor polimerisasi.....	34
Gambar 3.2	Tahapan polimerisasi <i>core-shell</i> MMA-BA teknik penambahan inisiator kedua (<i>shot</i>).....	38
Gambar 3.3	Tahapan polimerisasi <i>core-shell</i> MMA-BA teknik penambahan inisiator kedua (kontinu).....	39
Gambar 3.4	Tahapan polimerisasi <i>core-shell</i> MMA-BA suhu <i>aging</i> 80 ⁰ C.....	40
Gambar 3.5	Tahapan polimerisasi <i>core-shell</i> MMA-BA suhu Aging 100 ⁰ C.....	41
Gambar 3.6	Diagram rancangan umum polimerisasi.....	42

Gambar 4.1 Hasil Polimerisasi Core Shell MMA-BA.....	47
Gambar 4.2 Tahap mekanisme polimerisasi metil-metakrilat butil akrilat tanpa pengikat silang glisidil metakrilat.....	54
Gambar 4.3 Tahap mekanisme polimerisasi metil-metakrilat butil akrilat menggunakan pengikat silang glisidil metakrilat.....	58
Gambar 4.4 Hasil karakterisasi <i>core-shell</i> MMA-BA dengan variasi GMA dengan teknik inisiator kedua <i>shot</i>	59
Gambar 4.5 Hasil karakterisasi <i>core-shell</i> MMA-BA dengan variasi GMA dengan teknik inisiator kedua kontinu.....	60
Gambar 4.6 Hubungan variasi GMA dan viskositas polimer <i>core-shell</i> MMA-BA dengan teknik inisiator kedua <i>shot</i>	64
Gambar 4.7 Hubungan variasi GMA dan viskositas polimer <i>core-shell</i> MMA-BA dengan teknik inisiator kedua kontinu	64
Gambar 4.8 Hasil karakterisasi <i>core-shell</i> MMA-BA dengan suhu aging akhir 80 ⁰ C.....	67
Gambar 4.9 Hasil karakterisasi <i>core-shell</i> MMA-BA dengan suhu aging akhir 100 ⁰ C.....	67
Gambar 4.10 Hubungan teknik penambahan inisiator dan viskositas.....	69

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Spesifikasi sodium lauril sulfat	9
Tabel 2.2	Sifat kimia dan fisika monomer yang digunakan.....	17
Tabel 2.3	Spesifikasi amonium persulfat.....	19
Tabel 4.1	Karakterisasi secara umum polimer emulsi core-shell MMA-BA.....	49
Tabel 4.2	Data waktu paruh amonium persulfat pada beberapa suhu.....	50

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Formula polimerisasi <i>core-shell</i> MMA-BA menggunakan teknik semikontinu.....	84
Lampiran 2	Perhitungan persen kandungan padatan teoritis.....	85
Lampiran 3	Spektra FTIR standar monomer MMA dan BA	86
Lampiran 4	Spektrum FTIR polimer <i>core-shell</i> MMA-BA tanpa GMA.....	87
Lampiran 5	Spektrum FTIR polimer <i>core-shell</i> MMA-BA dengan GMA 6%.....	88
Lampiran 6	Ukuran dan distribusi partikel <i>core-shell</i> MMA-BA tanpa GMA dengan penambahan inisiator kedua <i>shot</i> dan suhu <i>aging</i> akhir 80 ⁰ C.....	89
Lampiran 7	Ukuran dan distribusi partikel <i>coreshell</i> MMA-BA tanpa GMA dengan penambahan inisiator kedua <i>shot</i> dan suhu <i>aging</i> akhir 100 ⁰ C.....	90
Lampiran 8	Ukuran dan distribusi partikel <i>core-shell</i> MMA-BA tanpa GMA dengan penambahan inisiator kedua kontinu dan suhu <i>aging</i> akhir 80 ⁰ C.....	91
Lampiran 9	Ukuran dan distribusi partikel <i>core-shell</i> MMA-BA tanpa GMA dengan penambahan inisiator kedua kontinu dan suhu <i>aging</i> akhir 100 ⁰ C.....	92
Lampiran 10	Ukuran dan distribusi partikel <i>core-shell</i> MMA-BA	

	dengan GMA 6 % bersama pre-emulsi <i>shell</i> dengan penambahan inisiator kedua <i>shot</i> dan suhu aging akhir 80 ⁰ C.....	93
Lampiran 11	Ukuran dan distribusi parikel <i>core-shell</i> MMA-BA dengan GMA 6 % bersama pre-emulsi shell dengan penambahan inisiator kedua shot dan suhu aging akhir 100 ⁰ C.....	94
Lampiran 12	Ukuran dan distribusi parikel <i>core-shell</i> MMA-BA dengan GMA 6 % bersama pre-emulsi shell dengan penambahan inisiator kedua kontinu dan suhu aging akhir 100 ⁰ C.....	95
Lampiran 13	Ukuran dan distribusi parikel <i>core-shell</i> MMA-BA dengan GMA 3 % sebelum pre-emulsi <i>shell</i> dengan penambahan inisiator kedua <i>shot</i> dan suhu aging akhir 80 ⁰ C.....	96
Lampiran 14	Ukuran dan distribusi parikel <i>core-shell</i> MMA-BA dengan GMA 6 % bersama pre-emulsi <i>shell</i> dengan penambahan inisiator kedua kontinu dan suhu aging akhir 100 ⁰ C.....	97
Lampiran 15	Kurva DSC <i>core-shell</i> MMA-BA.....	98

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Zat pewarna telah menjadi bagian penting di dalam industri kimia sejak 100 tahun yang lalu. Pewarna banyak digunakan dalam industri tekstil, kosmetik, makanan, cat, pelapis (*coating*), kertas, kulit, otomotif, dan plastik. Biasanya zat warna dan pigmen merupakan bahan kimia yang mengandung ikatan rangkap terkonjugasi, yang mengabsorpsi radiasi pada daerah sinar tampak.

Efek warna juga dapat dihasilkan oleh refleksi selektif terhadap 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 mikroskopis dengan ukuran sama dan memiliki pola kisi kubus pusat muka. Kisi kristal batuan opal ini ternyata merefleksikan warna sinar putih yang mengenainya. Adapun jenis warna yang dihasilkan bergantung pada sudut datang sinar tersebut. Jadi warna yang dihasilkan bukan karena adanya pigmen tertentu yang mengandung ikatan rangkap konjugasi di dalamnya. Peristiwa refleksi selektif lainnya juga dapat diamati pada lapisan minyak tipis pada permukaan air dan sayap kupu-kupu^[1,2].

Polimer merupakan material yang menjanjikan untuk kreasi efek warna opal dengan tujuan aplikasi pelapis. Syarat pertama untuk polimer yang

dapat digunakan untuk aplikasi ini yaitu ukuran partikel harus berkisar antara 200-300 nm karena pada ukuran ini partikel dapat merefleksikan cahaya pada daerah sinar tampak. Syarat yang kedua yaitu partikel harus sangat monodispers sebab saat panjang gelombang dari sinar UV, sinar tampak dan IR dekat (sekitar 200-2000 nm) melewati sferikal polimer yang monodispers yang tersusun secara periodik dengan jarak interplanar puluhan sampai ribuan nanometer, maka sistem ini akan mendifraksikan cahaya seperti halnya kristal NaCl mendifraksikan sinar X. Sistem mampu mendifraksikan cahaya dikarenakan jarak interplanar dalam material *photonic band gap* sesuai dengan panjang gelombang cahaya yang diberikan. Kondisi lain yang juga harus diperhatikan adalah perbedaan indeks refraksi (Δn) antara *sphere* partikel dengan matriks harus cukup besar. Pada *core-shell* yang berwarna opal, dari sudut pandang kisi kristal, maka polimer *core* dapat dianalogikan sebagai titik kisi berupa solid sferikal dengan latar belakang fasa kontinu atau matriks dari polimer *shell* ^[4].

Pada saat ini metode yang sering digunakan untuk menghasilkan partikel polimer yang monodispers adalah menggunakan metode polimerisasi emulsi, pada metode ini dimungkinkan untuk mengontrol bentuk dari partikel polimer yang akan dihasilkan. Kondisi pada teknik polimerisasi emulsi dapat divariasikan karena tersedia bermacam monomer^[5].

Sejak beberapa dekade yang lalu, banyak usaha yang dilakukan untuk mengimitasi refleksi cahaya batuan opal, diantaranya beberapa paten sedimentasi sphere SiO₂ dan kristalisasi polimer untuk aplikasi pewarna.

Usaha ini dilakukan terhadap material yang mempunyai *photonic band gap*. Berawal dari penelitian yang dilakukan oleh fisikawan Yablonovitch dan John. Mereka memprediksikan kristal tiga dimensi dengan lebar kisi sebesar panjang gelombang cahaya dan modulasi refraktifitas yang periodik menunjukkan *photonic band gap*. Cahaya dengan *gap* ini tidak dapat mengalami penyebaran di dalam kristal fotonik, sehingga cahaya dari luar direfleksikan dan cahaya internal diemisikan dengan cara fluoresensi pada cacat kisi kristal. Sifat optik ini bergantung pada perbedaan indeks refraksi (Δn) yang besar antara sphere partikel dengan matriks^[5,6,7,8].

1.2 ***State of The Art***

Beberapa penelitian mengenai efek warna dari polimer telah dikembangkan. Diantaranya Egen *et. al.*, telah melakukan polimerisasi sistem *batch* tanpa menggunakan surfaktan terhadap metil metakrilat terfluorinasi yang terikat silang untuk mencegah *swelling* partikel di dalam media air dan meningkatkan selisih indeks refraksi dengan media. Penelitian ini menghasilkan polimer opal dengan efek pigmen untuk *coating* material transparan^[10].

O'Callaghan *et. al.*, melakukan penelitian polimerisasi emulsi supermikron dengan struktur *core-shell* menggunakan kopolimer metil metakrilat (MMA)-butil akrilat (BA). Dari hasil penelitian, diperoleh partikel *core-shell* MMA/BA yang *monodispers* berukuran 3 μm dengan *solid content* 30% menggunakan teknik polimerisasi emulsi semikontinu^[11].

Peneliti lain, T. 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 butil akrilat (BA). Perbedaan indeks refraksi antara *core* dan *shell* cukup tinggi, 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)^[12].

Penelitian serupa juga telah dilakukan oleh Irawadi di Departemen Kimia FMIPA UI. Irawadi melakukan penelitian mengenai pembuatan *core-shell* butil akrilat-stirena dengan variasi pengikat silang glisidil metakrilat menggunakan inisiator redoks (H_2O_2 – asam askorbat) dan teknik *seeding* semikontinu. Dari penelitian tersebut berhasil diperoleh *core-shell* dengan ukuran mencapai 250-500 nm namun masih bersifat polidispers^[14].

Telah dilakukan juga penelitian oleh Abdullah^[15] tentang polimerisasi *core-shell* metil metakrilat-butil akrilat dengan melihat pengaruh konsentrasi monomer, jenis dan komposisi inisiator terhadap ukuran partikel dan indeks polidispersitas. Penelitian tersebut menyimpulkan bahwa inisiator termal APS menghasilkan ukuran partikel polimer jauh lebih besar dibanding inisiator

redoks H₂O₂-asam askorbat tetapi dengan persen konversi yang sedikit lebih rendah.

1.3 Perumusan Masalah

Penelitian ini merupakan kelanjutan dari penelitian Syahputri dan Utami mengenai pembuatan homopolimerisasi metil metakrilat dan homopolimerisasi butil akrilat yang telah dilakukan sebelumnya. Dasar pemilihan metil metakrilat (MMA) dan butil akrilat (BA) adalah adanya perbedaan indeks refraksi di antara keduanya (n MMA 1,412 dan n BA 1,418) serta perbedaan suhu transisi gelas (Tg) yang tinggi. Metil metakrilat dikategorikan monomer keras (Tg MMA 105°C) bertindak sebagai *core* dan butil akrilat dikategorikan monomer lunak (Tg BA -54°C) bertindak sebagai *shell* [16,17].

Pada penelitian ini akan dilakukan polimerisasi *core-shell* MMA-BA dengan variasi penambahan pengikat silang GMA dan teknik polimerisasi. Dimana variasi teknik polimerisasi yang dimaksud adalah pada penambahan inisiator kedua dan suhu *aging* akhir polimerisasi *core-shell*. Pada penelitian akan dilihat pengaruh penggunaan pengikat silang glisidil metakrilat pada sebelum pre-emulsi BA dan saat pre-emulsi BA dibandingkan dengan polimerisasi tanpa menggunakan pengikat silang. Langkah selanjutnya adalah melihat pengaruh teknik penambahan inisiator kedua secara *shot* dan kontinu. Serta dilakukan variasi suhu *aging* terakhir yaitu suhu tetap 80°C dan suhu 100°C.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh pengikat silang glisidil metakrilat dan pengaruh teknik polimerisasi (variasi penambahan inisiator tahap kedua dan variasi suhu aging akhir) pada polimerisasi *core-shell* MMA-BA agar diperoleh polimer *core-shell* MMA-BA dengan ukuran 200-300 nm yang bersifat monodispers dengan persen konversi tinggi.

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. Adanya pengikat silang glisidil metakrilat menghasilkan persen konversi yang lebih tinggi. Teknik penambahan inisiator kedua secara *shot* akan membuat ukuran partikel polimer lebih besar. Serta suhu *aging* yang dinaikkan akan menghasilkan polimer *core-shell* dengan persen konversi yang lebih tinggi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Polimer Emulsi

Polimer emulsi adalah polimer organik sintetik berbentuk koloid dengan air sebagai medium pendispersi. Proses polimerisasinya disebut juga sebagai polimerisasi heterogen karena terdapat perbedaan kepolaran antara monomer (non-polar) dengan air (polar), sehingga dibutuhkan surfaktan sebagai penstabil^[18].

Polimerisasi emulsi menjadi salah satu teknik yang dapat digunakan untuk membuat partikel dalam skala nano sampai mikrometer. Berbagai variasi 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. Polimerisasi emulsi juga cocok untuk pembuatan polimer-polimer lengket, karena partikel-partikelnya yang sangat kecil cukup stabil dan tahan terhadap penggumpalan^[19].

2.2 Komponen dalam Polimerisasi Emulsi

Di dalam proses polimerisasi emulsi terdapat empat komponen utama yang diperlukan, yaitu air, surfaktan, monomer dan inisiator.

2.2.1 Air

Fungsi air yang digunakan adalah sebagai medium pendispersi yang dapat menyerap dan menyebarkan panas yang timbul dari reaksi eksotermis. 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^[20].

2.2.2 Surfaktan

Surfaktan atau *surface active agent* adalah suatu zat yang ketika dilarutkan dalam pelarut maka molekul-molekulnya akan tertarik ke permukaan dan kehadirannya dapat menurunkan tegangan permukaan. Surfaktan dalam polimer emulsi berfungsi sebagai pengemulsi yang berperan dalam penyediaan tempat untuk nukleasi partikel serta berfungsi sebagai penstabil koloid dari partikel yang sedang tumbuh sebagai hasil dari adsorpsi surfaktan pada antarmuka partikel air^[21].

Surfaktan sendiri merupakan suatu zat dengan struktur yang 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 dikelompokkan sebagai berikut :

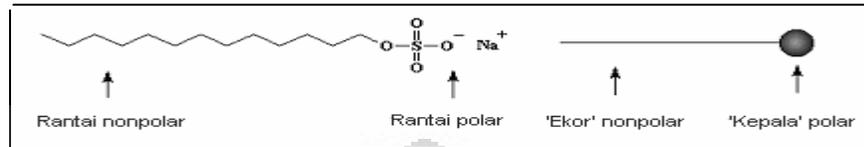
- Surfaktan anionik, bagian aktif permukaan mengandung muatan negatif.
Contoh : *sodium lauryl sulfate* dan *sodium dodecyl sulfate*.
- Surfaktan kationik, bagian aktif permukaan mengandung muatan positif.
Contoh : garam dari amina rantai panjang.
- Surfaktan non-ionik, bagian aktif permukaan tidak bermuatan. Contoh : asam lemak rantai panjang.
- Surfaktan *zwitter ion*, bagian aktif permukaan mengandung muatan positif dan muatan negatif. Contoh : asam amino rantai panjang.

Umumnya pada proses polimerisasi emulsi menggunakan surfaktan anionik. Dalam penelitian ini, surfaktan yang digunakan adalah *sodium lauryl sulfate* (SLS) yang termasuk surfaktan anionik. Spesifikasi dari SLS dapat dilihat pada Tabel 2.1 ^[22].

Tabel 2.1 Spesifikasi sodium lauril sulfat

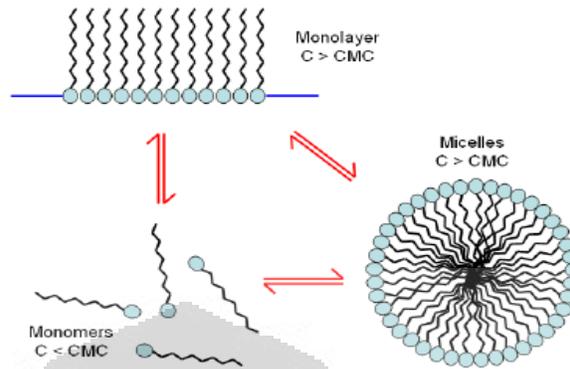
Parameter SLS	Nilai
Wujud	Bubuk kristal putih
Berat molekul	288,38 g/mol
Berat jenis	1,01 g/cm ³
CMC (25°C)	2,2 g/L
HLB	40
Titik leleh	206°C
Kelarutan dalam air	250 g/L (20°C)

Gambar 2.1 merupakan gambar struktur dari surfaktan SLS yang terdiri dari rantai nonpolar sebagai ekor dan rantai polar sebagai kepala.



Gambar 2.1 Struktur molekul surfaktan SLS

Saat surfaktan dilarutkan dalam pelarut, maka molekul-molekulnya akan teradsorpsi pada permukaan. Pada konsentrasi molekul surfaktan berkumpul dan membentuk suatu kelompok yang disebut misel. Konsentrasi surfaktan saat mulai terbentuk misel disebut *critical micelles concentration (CMC)*. Proses pembentukan misel pada konsentrasi surfaktan di atas CMC dapat dilihat pada Gambar 2.2. Misel umumnya berukuran antara 2-10 nm, dan setiap misel mengandung 50-150 molekul surfaktan. Dalam pelarut air, molekul surfaktan tersusun pada misel dengan bagian hidrofobnya menghadap ke dalam misel (di dalam inti misel) dan bagian hidrofiliknya menghadap fasa air. Jumlah misel dan ukurannya bergantung pada konsentrasi dan struktur kimia surfaktan.



Gambar 2.2 Pembentukan misel saat konsentrasi SLS di atas CMC

Secara teoritis diketahui bahwa semakin besar konsentrasi surfaktan yang digunakan, maka ukuran partikel polimer yang dihasilkan semakin kecil. Hal ini terjadi karena jumlah misel yang terbentuk lebih banyak, sehingga monomer yang terdistribusi dan berpolimerisasi pada tiap misel lebih sedikit. Sementara itu untuk persen konversi terjadi hal sebaliknya. Dalam hal ini, terjadi kecenderungan kenaikan persen konversi untuk konsentrasi surfaktan yang semakin besar. Ini terjadi karena dengan semakin banyaknya misel yang terbentuk maka semakin banyak pula radikal bebas dari inisiator yang terabsorpsi sehingga laju polimerisasi semakin bertambah. Akibatnya, persen konversi meningkat. Oleh karena itu, perlu dicari titik temu antara keduanya agar dihasilkan partikel polimer berukuran cukup besar dengan persen konversi tinggi^[23].

2.2.3 Monomer

Monomer merupakan salah satu komponen utama dalam proses polimerisasi emulsi. Banyak monomer yang dapat digunakan dalam proses polimerisasi emulsi dan penggunaannya pun berupa homopolimer ataupun kopolimer. Pemilihan monomer berdasarkan hasil akhir polimer yang diinginkan. Salah satu faktor yang dipertimbangkan dalam pemilihan monomer adalah suhu transisi gelas. (T_g). Suhu transisi gelas merupakan suhu dimana suatu polimer melepaskan sifat-sifat gelasnya dan berubah menjadi lebih condong elastis seperti karet ^[18] .

Berdasarkan sifat fisik suhu transisi gelas (T_g) monomer, maka monomer dapat diklasifikasikan sebagai :

Monomer keras, yaitu monomer yang memiliki T_g tinggi atau di atas suhu kamar. Homopolimer yang terbentuk bersifat keras dan mempunyai ketahanan mekanik yang tinggi. Contoh : stirena (100°C), metil metakrilat (105°C), vinil klorida (81°C), dan vinil asetat (32°C) ^[23] .

Monomer lunak, yaitu monomer yang memiliki T_g rendah atau di bawah suhu kamar. Homopolimer yang terbentuk biasanya bersifat lunak atau *rubbery* dan *tacky*. Contoh : ester akrilat, butadiena (-138°C), butil akrilat (-54°C), dan etilena (-125°C) ^[23] .

Berdasarkan fungsi monomer dalam polimerisasi emulsi, monomer diklasifikasikan sebagai :

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.

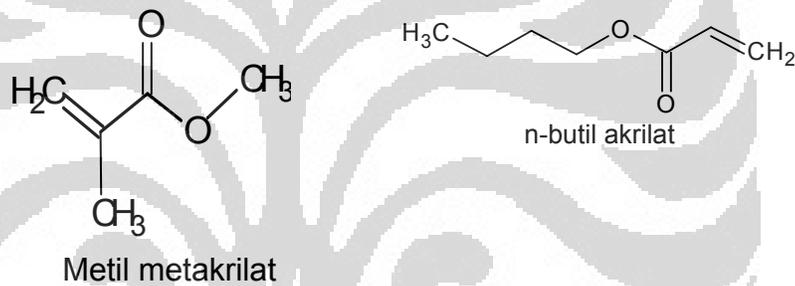
Monomer pengikat silang, merupakan monomer yang dapat mengalami polimerisasi juga. Umumnya monomer ini adalah senyawa yang memiliki dua ikatan rangkap atau dua gugus fungsi. Saat polimerisasi berlangsung, monomer ini ikut dalam polimerisasi, dan ikatan rangkap yang kedua atau gugus fungsi yang kedua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

Monomer utama yang digunakan dalam polimerisasi emulsi adalah monomer yang mempunyai kelarutan rendah di dalam media air. Kelarutan monomer berkisar $< 0,004$ mol monomer per liter air. Jika kelarutan monomer terlalu tinggi, maka terbentuk polimerisasi larutan, dan bukan polimerisasi emulsi. Monomer utama pada penelitian ini yaitu metil metakrilat dan butil akrilat.

Metil metakrilat, merupakan kelompok monomer dengan struktur kimia secara utama ditentukan oleh R-sebagai gugus samping. Monomer metakrilat berbeda dengan akrilat, karena mempunyai gugus metil pada posisi α dari gugus vinil. Gugus metil ini memberikan stabilitas, kekuatan, dan kekerasan

pada bentuk monomer metakrilat ester. Kemampuan metakrilat ester untuk membentuk kopolimer maupun homopolimer memiliki hasil yang sifatnya sangat luas, dari *tacky adhesive* sampai bentuk lembaran yang kaku. [24]

Butil akrilat, atau dikenal sebagai butakrilat merupakan turunan monomer akrilat. Butil akrilat berwujud cair dengan aroma buah-buahan, larut dalam pelarut organik, dan bersifat iritasi. Butil akrilat dapat digunakan sebagai homopolimer, kopolimer, dan terlibat di dalam reaksi adisi pada sintesa organik dan anorganik. [25]



Gambar 2.3 Struktur molekul metil metakrilat dan butil akrilat

Butil Akrilat mempunyai T_g yang rendah (-54°C). Nilai T_g dipengaruhi oleh panjang rantai alkil pada monomer tersebut. Makin panjang rantai alkil, maka rantai polimer akan semakin sulit mengalami agregasi dan mikrokristalisasi.

Dasar pemilihan dua monomer ini, yaitu bahwa metil metakrilat mempunyai T_g tinggi (105°C) dan butil akrilat mempunyai T_g yang rendah (-54°C). Gabungan kedua homopolimer ini di dalam polimerisasi *core shell* akan menghasilkan sifat-sifat mekanik yang lebih baik. Ini terjadi karena polimer *core shell* mempunyai dua T_g khas yang berasal dari masing-masing

monomernya. Selain itu, *core shell* juga tetap mempunyai sifat kimia masing-masing yang karakteristik atau tidak seperti kopolimer biasa. Monomer-monomer yang mempunyai Tg rendah dan Tg tinggi banyak tersedia, maka dari itu pertimbangan lain dipilihnya metil metakrilat – butil akrilat yaitu perbedaan indeks refraksi yang tinggi diantara kedua monomer ini.

Monomer lain yang ditambahkan dalam polimerisasi emulsi ini yaitu asam akrilat sebagai monomer penstabil emulsi, dan glisidil metakrilat sebagai monomer pengikat silang.

Asam akrilat, merupakan asam karboksilat tidak jenuh, cairan yang tidak berwarna, berbau asam yang tajam, korosif, beracun, dan menyebabkan iritasi yang kuat. Asam akrilat digunakan sebagai senyawa vinil pada reaksi adisi, sebagai monomer kopolimer dengan ester akrilat, stirena, vinil asetat, butadiena, dan etilena. Homopolimer dan kopolimer asam akrilat atau bentuk garamnya yang larut dalam air dapat digunakan sebagai pendispersi, zat pengental, kompatibel dengan pigmen, dan koloid pelindung^[26]

Glisidil metakrilat, atau 2,3-epoksipropil metakrilat, asam metakrilat glisidil ester mempunyai struktur yang mengandung gugus akrilat dan epoksi. Gugus-gugus fungsi ini menentukan aplikasinya dalam industri resin dan pelapis (*coating*). Keuntungan dari adanya gugus fungsi akrilat / vinil yaitu dapat terjadi kopolimerisasi dengan beberapa monomer vinil lainnya, baik yang larut dalam air ataupun dalam zat organik. Keuntungan lain yaitu tersedia secara luas jenis komonomer yang akan memudahkan kontrol sifat

fisik dan kimia seperti Tg dan viskositas. Keuntungan dari gugus fungsi epoksi yaitu dapat terjadinya ikatan silang dengan amina, asam karboksilat, dan polimer yang mengandung gugus hidroksil.

Kombinasi gugus vinil dan epoksi yang menarik ini dapat meningkatkan kebebasan dalam desain polimerisasi, dan menghasilkan sifat yang diinginkan. Sifat tersebut diantaranya yaitu ketahanan terhadap cuaca (hanya reaksi metakrilat), ketahanan terhadap asam (hanya reaksi epoksida), ketahanan impak, kekuatan adhesif, dan ketahanan terhadap air dan panas. Sifat-sifat ini muncul karena gugus metil pada glisidil metakrilat lebih tahan terhadap reaktan daripada ester vinil akrilat.^[27]



Gambar 2.4 Struktur molekul asam akrilat dan glisidil metakrilat

Sifat kimia dan fisika monomer-monomer yang digunakan dapat dilihat pada Tabel 2.2 berikut:

Tabel 2.2 Sifat Kimia dan Fisika Monomer yang Digunakan ^[24,25,26,27]

Besaran	Monomer			
	Metil Metakrilat (MMA)	Butil Akrilat (BA)	Asam Akrilat (AA)	Glisidil Metakrilat (GMA)
Berat Molekul (g/mol)	100,12	128,2	72	142,2
Rumus molekul	$C_4H_6O_2$	$C_7H_{12}O_2$	$C_3H_4O_2$	$C_7H_{10}O_3$
Kerapatan (g/cm ³)	0,948	0,898	1,046	1,068
Kelarutan dalam air (g/mL)	15	0,16 – 0,2	Tidak terbatas (20°C)	0,023
Titik leleh (°C)	-48	-65	13	-70
Titik didih (°C)	100	147,8	141	195
Temperatur glass (°C)	105	-54	106	75
Indeks refraksi	1,412	1,418	1,420 – 1,421	1,4473

2.2.4 Inisiator

Inisiator merupakan sumber radikal bebas dalam polimerisasi emulsi.

Dalam hal ini radikal bebas merupakan atom atau gugus apa saja yang memiliki satu atau lebih elektron tidak berpasangan. Dengan adanya inisiator,

maka inisiasi yang merupakan tahap awal polimerisasi akan berlangsung. Inisiator bukan katalis yang sebenarnya. Ini dikarenakan inisiator dikonsumsi dalam jumlah tertentu pada reaksi kimia. Inisiator yang umum digunakan dalam polimerisasi emulsi diantaranya adalah inisiator termal dan redoks. Inisiator termal yaitu inisiator yang tidak stabil terhadap panas dan akan terdekomposisi menjadi radikal pada suhu tertentu sesuai dengan strukturnya. Contoh inisiator termal adalah : persulfat, organik peroksida dan hidroperoksida. Sedangkan inisiator redoks yaitu inisiator yang menghasilkan radikal bebas melalui reaksi oksidasi reduksi pada temperatur yang relatif rendah. Keuntungan utama dari inisiator redoks adalah produksi radikal dapat terjadi pada daerah temperatur yang lebih luas dan menghasilkan berat molekul polimer yang lebih tinggi. Selain itu, inisiator redoks hanya membutuhkan energi aktivasi yang lebih rendah untuk dekomposisi, yaitu sekitar 10 kkal/mol dibandingkan 30-35 kkal/mol yang dibutuhkan untuk dekomposisi secara termal. Contoh inisiator redoks kalium persulfat-sodium bisulfat, hidrogen peroksida-ferro sulfat dan hidrogen peroksida-asam askorbat^[23].

Inisiator yang digunakan dalam penelitian ini adalah inisiator termal yaitu amonium persulfat (APS). APS memiliki laju dekomposisi lebih 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.

- 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.

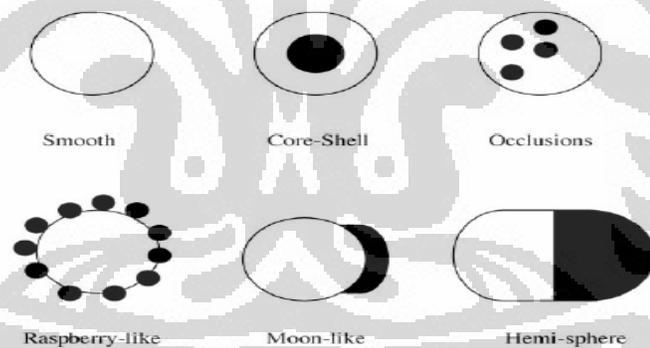
2.3 Karakteristik Polimerisasi Emulsi

2.3.1 Ukuran dan Bentuk Molekul

Ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel adalah sangat penting dalam sistem partikulat seperti aerosol, emulsi, suspensi, dispersi, dan bubuk. Dalam polimerisasi emulsi, analisis ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel adalah sangat penting berkaitan dengan teori kinetik yang menyangkut pembentukan partikel, pertumbuhan partikel, dan interaksi partikel jika dihubungkan dengan kondisi reaksi polimerisasi. Dalam industri, ukuran partikel dan distribusinya adalah sangat penting dan berhubungan dengan hal-hal seperti sifat cat dan stabilisasi polimer emulsi. Secara umum stabilisasi sistem emulsi atau dispersi akan berkurang dengan kenaikan ukuran partikel dan distribusinya. Distribusi ukuran partikel dipengaruhi oleh jumlah inisiator dan surfaktan yang digunakan dalam teknik polimerisasi. Pada teknik *seeding* dapat menghasilkan ukuran partikel yang lebih besar, sedangkan untuk teknik semi kontinu atau teknik semi *batch* menghasilkan

ukuran partikel yang lebih kecil tetapi indeks distribusi partikel (PDI) lebih kecil^[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 monodispers, jika tidak dinamakan polidispers. Partikel polimer dispersi memiliki berbagai macam morfologi yang berbeda. Gambar 2.6 berikut adalah gambaran morfologinya.^[28]



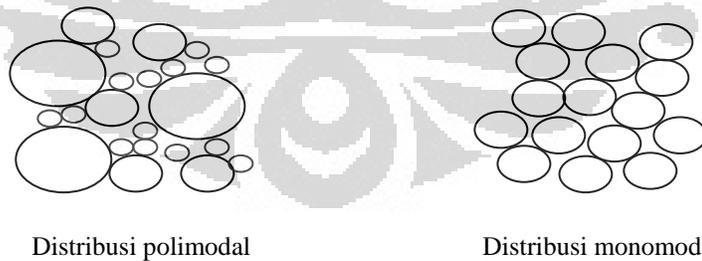
Gambar 2.6 Morfologi partikel polimer emulsi

2.3.2 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 (polidispers) dan monomodal (monodispers).

Polimer dengan distribusi polimodal mempunyai ukuran partikel yang bervariasi dengan perbedaan cukup besar. Distribusi ukuran partikel yang dihasilkan akan melebar, atau mempunyai banyak puncak kurva distribusi. Emulsi yang mengandung koloid pelindung biasanya menghasilkan distribusi polimodal. Secara ideal, seluruh partikel polimer monomodal mempunyai ukuran yang sama. Maka distribusi ukuran partikel yang dihasilkan akan sempit (*narrow*)^[18].



Gambar. 2.7 Distribusi partikel polimodal dan monomodal

2.3.3 Kandungan Padatan (*Solid Content*)

Kandungan padatan menggambarkan hasil polimer yang dihasilkan berdasarkan total formula polimerisasi kecuali air. Penentuan kandungan padatan pada aplikasi polimer emulsi umumnya adalah bagian awal karakterisasi yang harus dilakukan pada hasil polimerisasi emulsi. Biasanya, polimer emulsi dikeringkan dahulu pada massa yang konstan dan temperatur diantara 100-140⁰ C, dan kandungan padatannya adalah perbandingan antara berat polimer setelah dikeringkan dengan total berat sampel awal.

Polimer kering yang ditimbang terdiri dari polimer, surfaktan dan garam anorganik (dibentuk dari hasil dekomposisi inisiator dan dari netralisasi). Bagian yang menguap saat dikeringkan adalah air dan monomer yang tidak berubah menjadi polimer saat polimerisasi. Perbandingan antara kandungan padatan teoritis (yang diperkirakan bahwa semua monomer terpolimerisasi) dengan percobaan dapat digunakan untuk melihat apakah suatu proses polimerisasi berjalan sempurna. Nilai solid content yang mendekati nilai teoritisnya dapat menjadi salah satu parameter sempurna reaksi karena hal ini menjelaskan bahwa monomer telah terpolimerisasi seluruhnya dengan sempurna.

2.3.4 Viskositas (Kekentalan)

Viskositas pada polimer emulsi menunjukkan kekentalan dan kemampuan emulsi dalam mengalir. Sifat alir ini merupakan salah satu

parameter penting pada polimer emulsi, sebab polimer emulsi memiliki kandungan polimer yang lebih tinggi dibandingkan polimer larutan viskositas dapat menyatakan kehomogenitasan dari partikel polimer. Polimer yang polidispers biasanya mempunyai nilai viskositas yang lebih rendah daripada polimer yang monodispers. Karena polimer yang polidispers mempunyai ruang antar partikel yang lebih kecil sehingga memperkecil gaya gesek antar partikel polimernya^[29].

2.3.5 Suhu Transisi Gelas (Tg)

Suhu transisi gelas adalah salah satu kriteria yang dapat dipertimbangkan dalam pemilihan monomer. Suhu transisi gelas (Tg) merupakan suhu dimana suatu polimer melepaskan sifat-sifat gelasnya dan berubah menjadi lebih condong elastis seperti karet. Jika pemanasan dilanjutkan, polimer akan melepaskan sifat-sifat elastomernya dan melebur menjadi cairan yang dapat mengalir^[18].

2.4 Teknik Polimerisasi Emulsi

Dalam polimerisasi emulsi dikenal empat macam teknik yaitu teknik batch, *seeding*, kontinu, dan semikontinu.

2.4.1 Teknik *Batch*

Pada teknik *batch*, semua komponen yaitu air, monomer, emulsifier, surfaktan, dan koloid pelindung dimasukkan pada awal reaksi. Keuntungan

dari proses ini yaitu berat molekul yang dihasilkan tinggi, dan eksperimennya yang sederhana. Kekurangan dari proses ini yaitu kesulitan mengontrol suhu, dan polimer yang dihasilkan memiliki ukuran yang tidak seragam (polidispers).

2.4.2 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.

2.4.3 Teknik Kontinu

Pada polimerisasi kontinu, reaktor diaduk secara kontinu, dengan *feeding* komponen secara kontinu, produk yang terbentuk langsung dapat diisolasi. Kelebihan dari proses ini yaitu teknis yang sederhana, diperoleh jumlah produk yang tinggi per satuan ruang dan waktu, komposisi kopolimer yang seragam. Kekurangan proses ini yaitu hanya cocok untuk dispersi yang stabil terhadap tegangan, viskositas dispersi rendah, dan berat molekul yang rendah.

2.4.4 Teknik Semikontinu

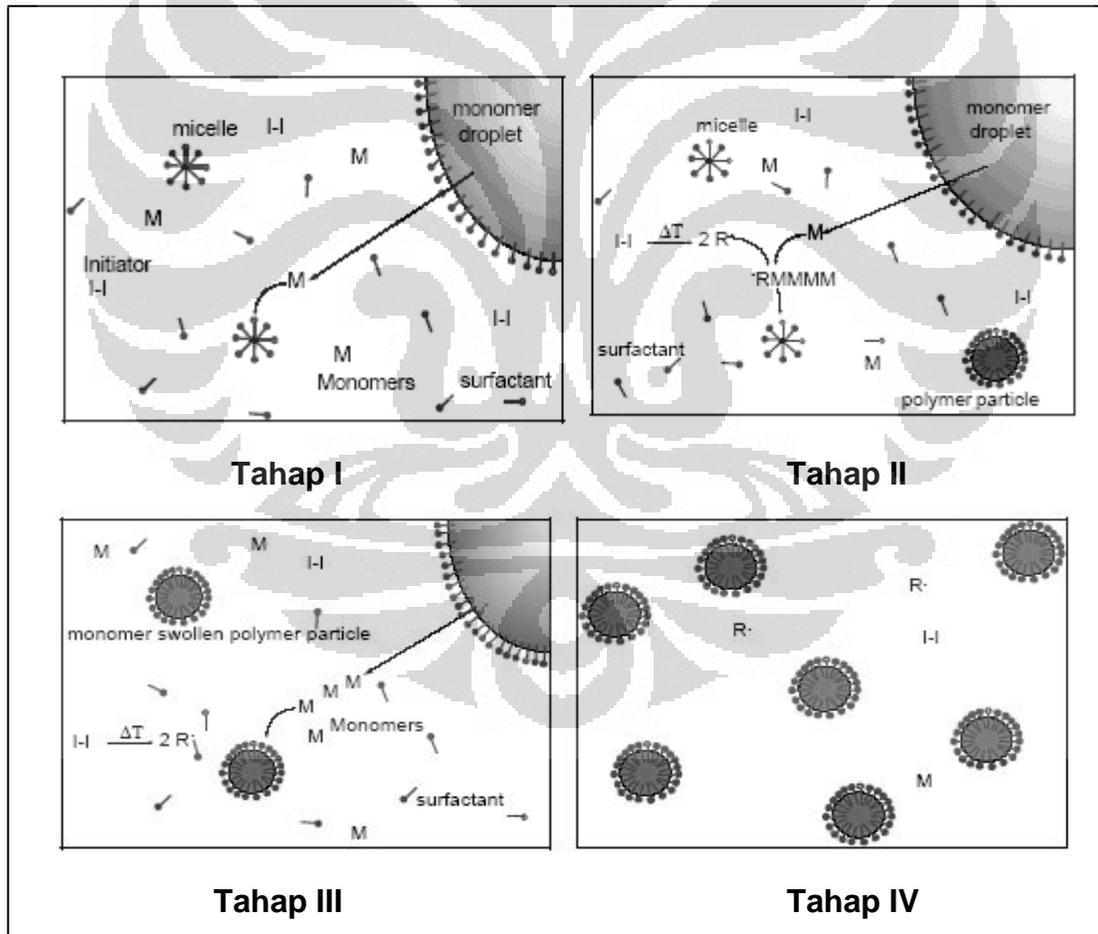
Pada teknik semikontinu, sebagian air dan surfaktan dicampurkan dan kemudian dimasukkan ke dalam reaktor. Selanjutnya ke dalam campuran yang disebut *initial charge* ini dimasukkan pre-emulsi monomer dan larutan inisiator secara terus-menerus sampai habis. Jika dalam polimerisasinya digunakan inisiator 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).

2.5 Mekanisme Polimerisasi Emulsi

Polimerisasi emulsi adalah salah satu metode yang paling banyak digunakan dalam industri karena banyak manfaat antara lain faktor ekonomi dan adanya penggunaan media air yang aman sebagai media polimerisasi.

Hingga saat ini telah cukup banyak studi yang dilakukan untuk lebih memahami mekanisme polimerisasi emulsi. Secara umum, mekanisme yang dipakai adalah teori klasik yang dikemukakan oleh Harkin dan Smith-Eward. Teori tersebut mengemukakan bahwa monomer terlarut dalam misel. Misel ini merupakan pembentuk inti dari partikel polimer yang ukurannya amat kecil. Saat terbentuk misel, bagian hidrofobik surfaktan akan berorientasi sejauh mungkin dari media air. Ukuran dari misel ini sekitar 4 nm.



Gambar 2.8 Tahap polimerisasi emulsi ^[9]

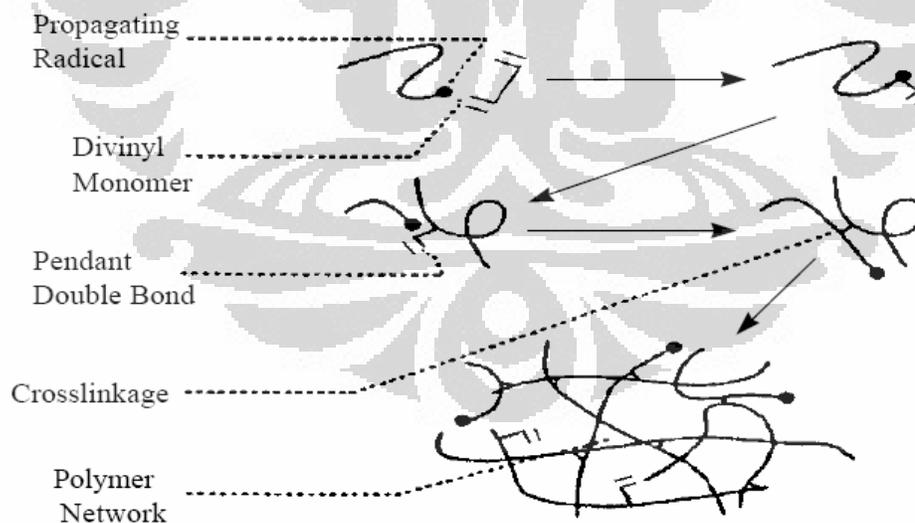
Berdasarkan **Gambar 2.8**, tahap I menunjukkan molekul monomer 'terlarut' di dalam misel. Untuk polimerisasi *seeding*, tahap I berhubungan dengan pembentukan *seed* lateks. Pada tahap II terjadi pertumbuhan rantai polimer membentuk oligomer di dalam misel. Oligomer ini diinisiasi oleh radikal bebas 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. Radikal bebas yang dihasilkan pada fasa air yaitu sekitar 10^{13} radikal/cm³ detik. Kemudian pada tahap III, monomer yang dikonsumsi oleh pertumbuhan rantai polimer digantikan oleh monomer baru yang terus bermigrasi keluar dari monomer droplet. Penambahan monomer droplet dilakukan secara kontinu (*feeding*) untuk mencegah kekurangan monomer. Dan pada tahap IV yaitu setelah semua monomer habis dikonsumsi, terjadi pasca polimerisasi tanpa penambahan kembali monomer. Kemudian dihasilkan rantai polimer hingga tidak lagi terdapat monomer bebas ^[9].

2.6 Ikatan silang dalam Polimerisasi Emulsi

Reaksi ikatan silang dapat terjadi dalam polimerisasi baik secara internal maupun eksternal. Ikatan silang internal terjadi bila monomer berikatan silang dengan monomer itu sendiri. Hal ini dikarenakan pengaruh termal ataupun radikal yang terperangkap di dalam rantai polimer.

Sedangkan ikatan silang eksternal terjadi bila ditambahkan komonomer pengikat silang yang mempunyai ikatan rangkap atau gugus fungsi satu atau dua (bifungsional). Penambahan pengikat silang dimaksudkan untuk memperbesar ketahanan terhadap impact atau zat kimia.

Secara molekuler, reaksi ikatan silang dapat terjadi dalam dua cara yaitu : reaksi kimia antara rantai polimer karena interdifusi, dan ikatan silang pada antarfasa partikel polimer. Pada cara pertama, terbentuk film yang *fix* dan berat molekul pada film polimer ini akan meningkat. Pada cara kedua, pembentukan ikat silang antara partikel juga menghasilkan efek yang sama terhadap sifat polimer. Akan tetapi, cara yang kedua ini dapat terjadi dalam waktu lebih singkat^[30].



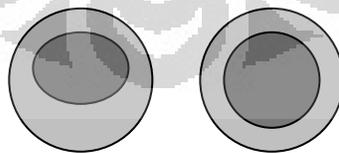
Gambar 2.9 Skema berikatan silang radikal bebas

Mekanisme ikatan silang radikal bebas molekul vinil sangat rumit. Sampai saat ini belum terdapat teori yang pasti mengenai mekanisme ini, walaupun banyak penelitian telah dipublikasikan. Gambar 2.9 menunjukkan skema berikatan silang radikal bebas pada multivinil monomer. Overlap dan pelipatan rantai polimer mengakibatkan polimerisasi radikal bebas sering dinyatakan sebagai difusi terkontrol, bahkan untuk rantai linier. Akan tetapi, belum terdapat teori difusi yang secara umum dapat diaplikasikan untuk sistem ini.

2.7 Polimer Emulsi *Core-Shell*

2.7.1 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*. Gambar 2.10 menunjukkan struktur yang mungkin dari suatu partikel polimer *core-shell*.



Gambar 2.10 Struktur partikel polimer *core-shell*

2.7.2 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 umumnya digunakan suatu agen pengikat silang yang dapat bertindak sebagai interlayer antara polimer *core* dan *shell*.

Dalam penelitian ini digunakan metil metakrilat sebagai penyusun *core* dan butil akrilat sebagai *shell*. Alasannya karena selain faktor suhu transisi gelas, akrilat resisten terhadap oksidasi udara dan degradasi oleh cahaya¹ sehingga butil akrilat cocok digunakan sebagai *shell* partikel polimer.

2.7.3 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^[1,7,9]. Apabila ada sinar yang mengenai film tersebut dengan sudut tertentu, maka sinar tersebut akan didifraksikan 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 direfraksikan 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*.

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 direfraksikan (δ) akan bergantung pada indeks refraksi dan sudut datang (θ) sesuai persamaan berikut:

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

Dari penelitian yang dilakukan Ruhl et. al., diperoleh bahwa selisih indeks refraksi (Δn) sebesar 0,11 antara *core* keras dengan interlayer plus *shell* lunak akan memberikan efek warna yang cukup baik.

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°) [1].

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.

BAB III

METODE PENELITIAN

Proses polimerisasi emulsi *core-shell* dilakukan dengan dua tahap. Tahap pertama adalah pembentukan *core* metil metakrilat (MMA) dengan metode polimerisasi emulsi menggunakan teknik semi kontinu. Tahap kedua, pelapisan *shell* butil akrilat (BA) pada *core* metil metakrilat.

Pada tahap pelapisan *shell* butil akrilat, dilakukan variasi pada penambahan inisiator tahap kedua, yaitu secara *shot* dan kontinu. Selain itu, dilakukan pula variasi cara penambahan pengikat silang glisidil metakrilat (GMA) ke dalam *core* metil metakrilat, yaitu tanpa penambahan GMA, penambahan GMA sebelum pre-emulsi *shell* butil akrilat, dan penambahan GMA setelah *shell* butil akrilat. Serta dilakukan variasi suhu aging yaitu 80°C dan 100°C.

Selanjutnya, dilakukan karakterisasi terhadap *core-shell* MMA-BA yang terbentuk. Karakterisasi yang dilakukan meliputi ukuran partikel, distribusi ukuran partikel, indeks viskositas, indeks polidispersitas, spektrum IR, dan suhu transisi gelas .

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

(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.



Gambar 3.1 Reaktor polimerisasi

3.1.2 Bahan

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

3.2 Metode Kerja

3.2.1 Pembuatan *Core-Shell* MMA-BA

Pembuatan polimer *core-shell* MMA-BA yang akan dilakukan menggunakan kondisi optimum yang telah diperoleh penelitian sebelumnya. Kondisi optimum yang diperoleh Syahputri, K untuk polimerisasi core MMA yaitu konsentrasi MMA 30%, surfaktan *sodium lauryl sulphate* (SLS) 5 CMC, teknik semikontinu, inisiator termal APS 2% dan waktu *feeding* 3,5 jam dengan ukuran partikel yang dihasilkan sebesar 116,8 nm, indeks polidispersitas 0,153 (monodispers) dan persen konversi 95,08%. Sedangkan untuk polimerisasi *shell*, kondisi optimum yang telah diperoleh Utami, R yaitu konsentrasi BA 17,33%, surfaktan *sodium lauryl sulphate* (SLS) 0,5 CMC, teknik semikontinu, inisiator termal APS 1% dan waktu *feeding* 5 jam dengan ukuran partikel yang dihasilkan sebesar 104,4 nm, indeks polidispersitas 0,006 (monodispers) dan persen konversi 97,21%.

3.2.2 Prosedur Kerja Pembuatan *Core-Shell* MMA-BA

Prosedur kerja pembuatan *core-shell* MMA-BA terdapat dua tahap yaitu polimerisasi *core* MMA dan pelapisan *core* dengan *shell* BA. Teknik yang digunakan adalah semikontinu.

Tahap pertama yaitu polimerisasi *core* MMA. *Initial charge* dimasukkan ke dalam reaktor dilarutkan dengan pengadukan pada kecepatan 200-300 rpm dan dipanaskan pada suhu 25⁰C selama lima belas menit lalu suhu dinaikkan sebesar 80⁰C. *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 (80°C) selama 30 menit

Pada tahap kedua yaitu pelapisan *shell* BA pada *core* MMA. Stream I' yang berupa larutan inisiator dimasukkan dengan dua variasi : *shot* dan 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

3.2.3 Pembuatan *Core-Shell* MMA-BA Variasi Pengikat Silang GMA

3.2.3.1 Pembuatan *Core-Shell* MMA-BA tanpa GMA

Pada pembuatan *core-shell* MMA-BA tanpa pengikat silang GMA, *core* MMA yang telah dilakukan *aging* pada suhu 80°C selama 30 menit kemudian dilakukan *feeding* inisiator tahap kedua dan pre-emulsi BA (air, BA, asam akrilat, surfaktan SLS dan KOH) selama 5 jam. Setelah itu dilakukan *aging* selama 1 jam, kemudian didiamkan pada suhu kamar.

3.2.3.2 Pembuatan *Core-Shell* MMA-BA dengan GMA Sebelum Pre-emulsi BA

Pembuatan *core-shell* MMA-BA dengan pengikat silang GMA sebelum pre-emulsi BA dilakukan dengan menambahkan GMA sebesar 3% dari total monomer *core* MMA yang digunakan pada tahapan *feeding core*. Setelah itu dilakukan *aging* pada suhu 80°C selama 30 menit, selanjutnya dilakukan *feeding* pre-emulsi BA dan larutan inisiator selama 5 jam. Setelah selesai, dilakukan *aging* selama 1 jam dan didiamkan pada suhu kamar.

3.2.3.3 Pembuatan *Core-Shell* MMA-BA dengan GMA Bersama Pre-emulsi BA

Pada pembuatan *core-shell* MMA-BA dengan GMA bersama pre-emulsi BA, setelah *core* MMA dilakukan *aging* selama 30 menit, kemudian dilakukan *feeding* pre-emulsi BA yang mengandung GMA sebesar 6 % dari total monomer yang digunakan dan *feeding* larutan inisiator selama 5 jam. Setelah *feeding* tersebut selesai, dilakukan *aging* selama 1 jam dan kemudian didiamkan pada suhu kamar.

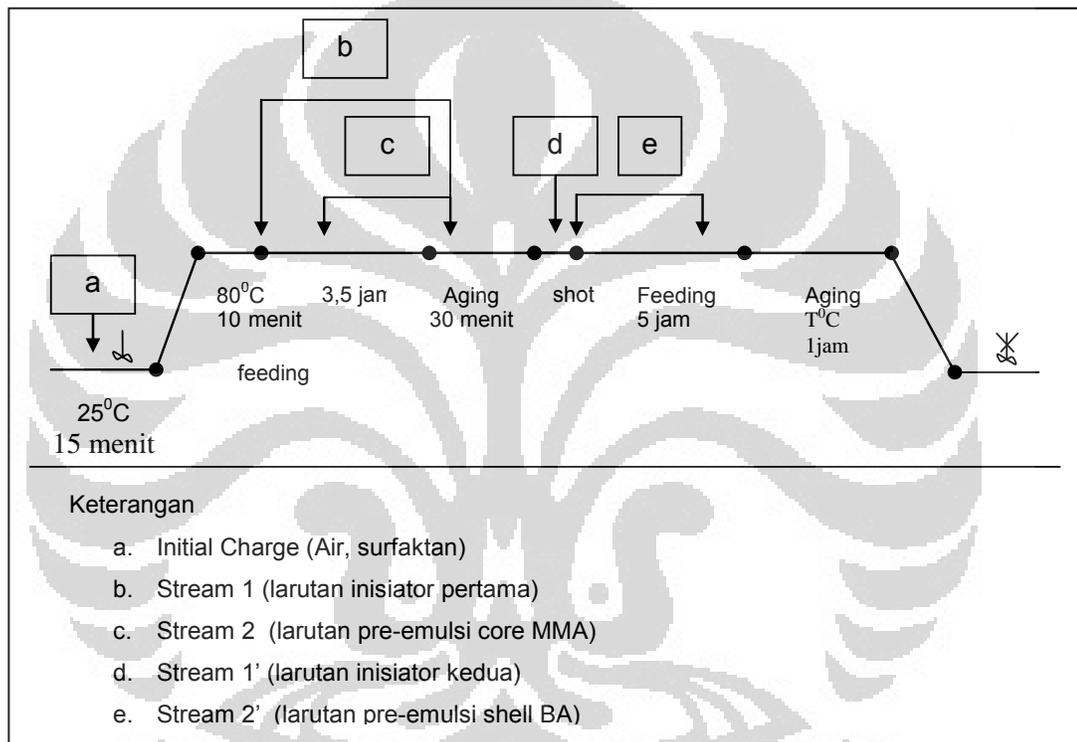
3.2.4 Pembuatan *Core-Shell* MMA-BA Variasi Teknik pada Penambahan Inisiator Tahap Kedua

3.2.4.1 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 dengan cara *shot*.

Setelah semua larutan habis, kemudian ditambahkan pre-emulsi *shell* BA secara kontinu. Setelah *feeding* selesai, selanjutnya dilakukan *aging* selama satu jam.

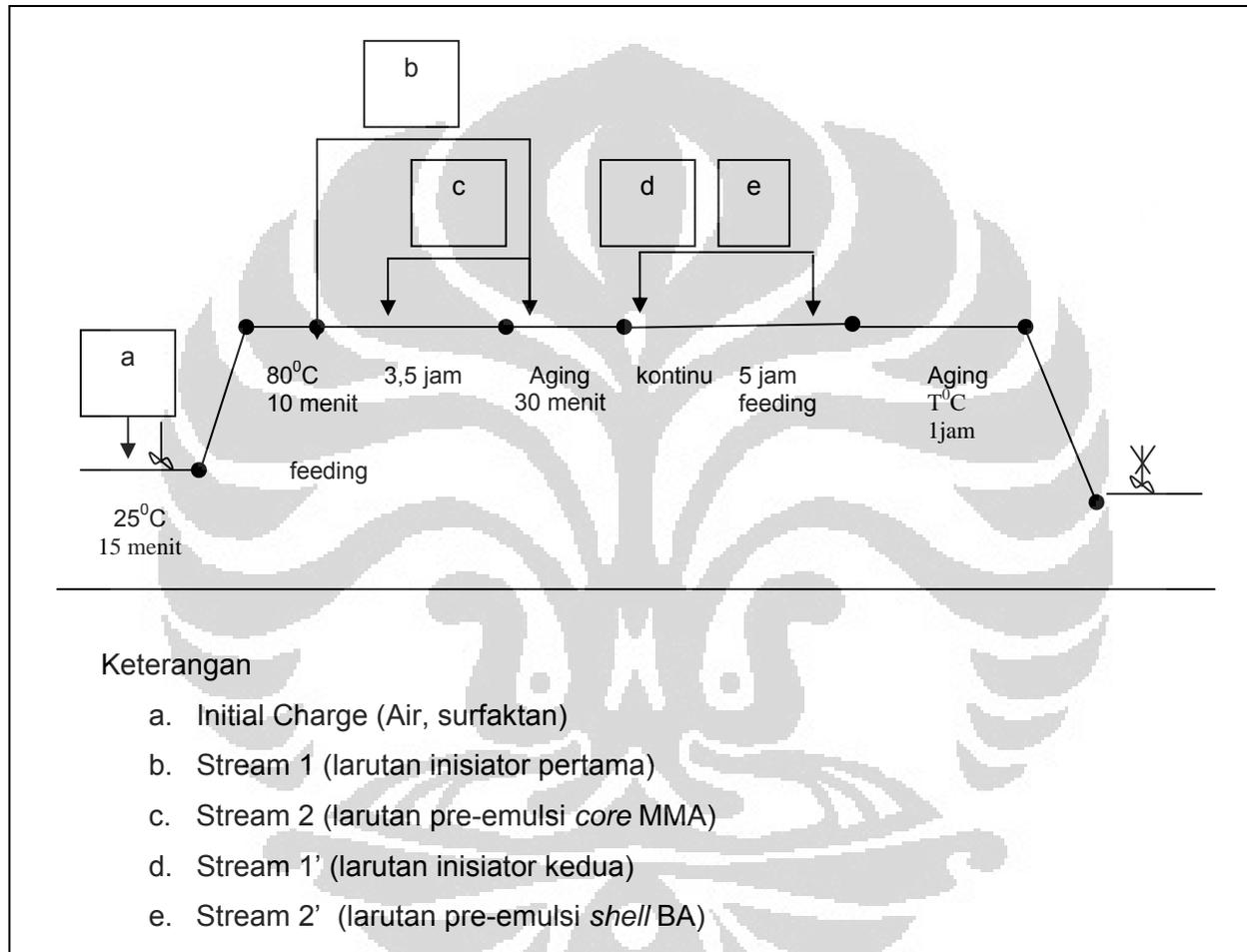


Gambar 3.2 Tahapan alir polimerisasi *core-shell* MMA-BA teknik penambahan inisiator (*shot*)

3.2.4.2 Teknik Kontinu

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 dan pre-emulsi *shell* BA secara bersamaan dan kontinu. Setelah *feeding* selesai, selanjutnya dilakukan *aging* selama satu jam.

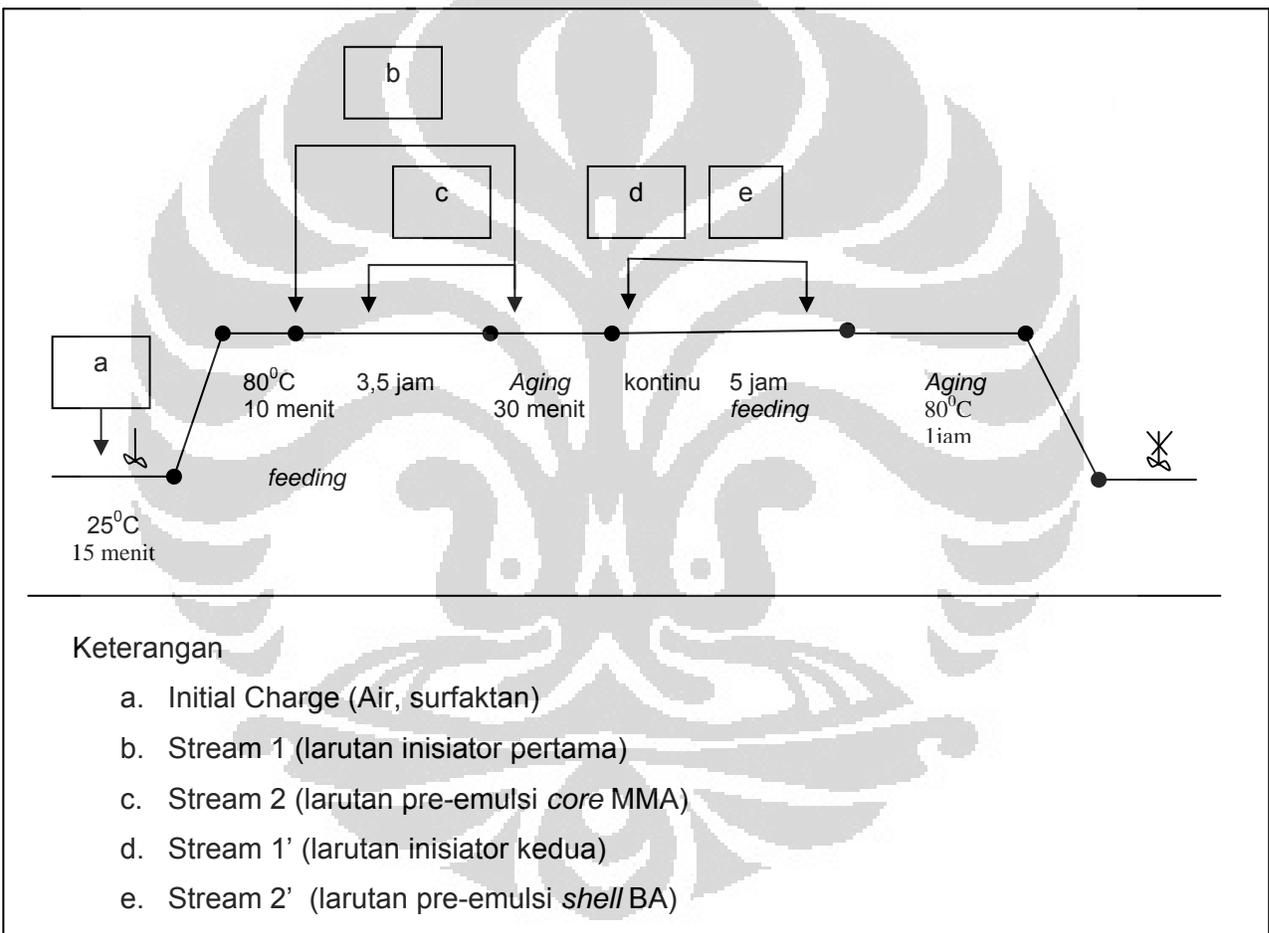


Gambar 3.3 Tahapan alir polimerisasi *core-shell* MMA-BA teknik penambahan inisiator kedua (kontinu)

3.2.5 Pembuatan Core-Shell MMA-BA Variasi Suhu Aging

3.2.5.1 Suhu aging 80°C

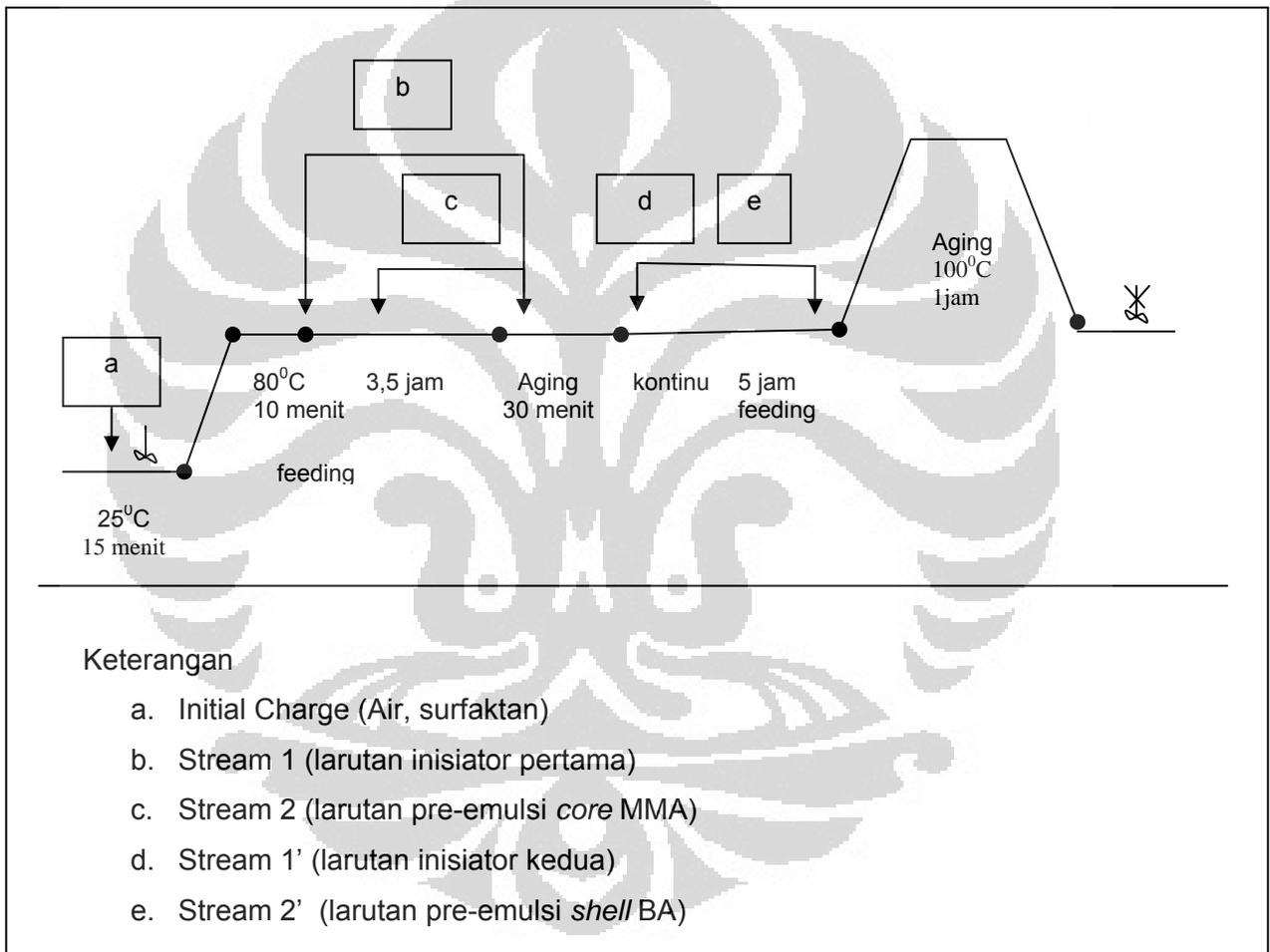
Variasi suhu *aging* yang dimaksud adalah suhu setelah pelapisan *shell* selesai (pre-emulsi *shell* habis). Suhu yang digunakan untuk aging ini adalah 80°C yaitu tetap dari awal polimerisasi.



Gambar 3.4 Tahapan alir polimerisasi *core-shell* MMA-BA dengan suhu *aging* 80°C

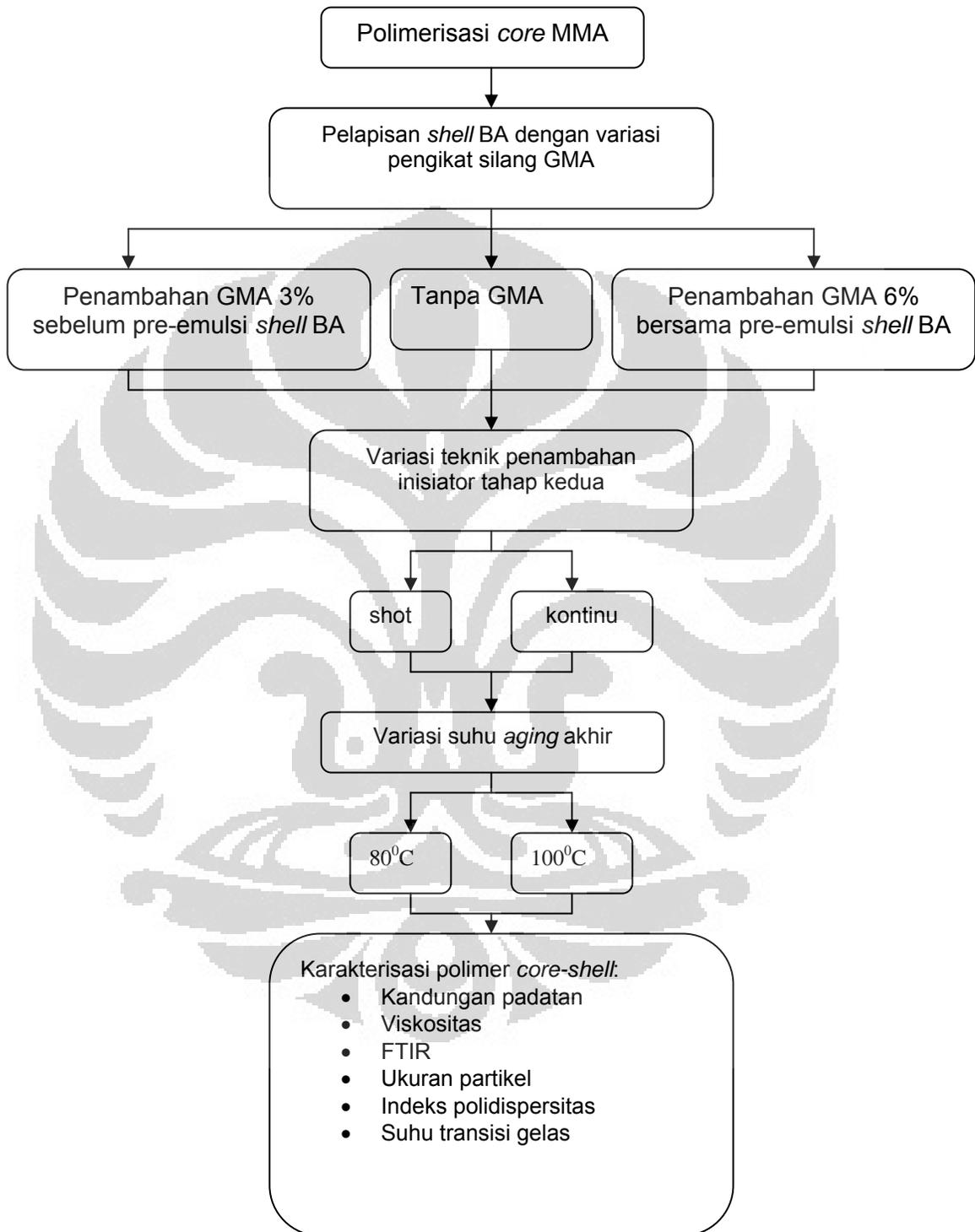
3.2.5.2 Suhu *aging* 100°C

Pada tahap akhir pembuatan *core-shell* MMA-BA setelah *feeding* pre-emulsi *shell* telah habis, suhu dinaikkan menjadi 100°C dan dilakukan *aging* selama satu jam.



Gambar 3.5 Tahapan alir polimerisasi *core-shell* MMA-BA suhu *aging* 100°C.

3.3 Diagram Rancangan Umum Polimerisasi



Gambar 3.6 Diagram Rancangan Umum Polimerisasi

3.4 Karakterisasi Hasil Polimerisasi

3.4.1 Kandungan Padatan (ASTM D 4456)

Menimbang ± 2 g emulsi ke dalam wadah *aluminium foil* yang telah diketahui bobot kosongnya. Sampel dipanaskan dalam oven pada temperatur 105°C selama 2 jam. Sampel didinginkan dalam desikator dan ditimbang.

Lalu dihitung total padatan 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

3.4.2 Pengukuran pH

Pengkalibrasian pH meter dilakukan dengan menggunakan larutan buffer pH 4 dan pH 7. Elektroda dicelupkan ke dalam larutan sampel yang akan diuji. Elektroda dibiarkan beberapa saat sampai pH meter menunjukkan angka yang stabil (tulisan “drift” hilang). Angka pH yang ditunjukkan oleh alat dicatat. Alat pH meter dimatikan, dan elektroda dicuci dengan bersih.

3.4.3 Viskositas (Metode Brookfield RVT)

Sampel ditempatkan dalam suatu wadah yang memiliki luas permukaan yang sama. Sampel diukur kekentalannya dengan mengatur *spindle* dan rpm

yang tepat pada alat viskometer yang digunakan pada temperatur ruang. Lalu skala yang stabil selama beberapa detik pada alat viskometer dicatat.

Misal pengukuran dilakukan dengan menggunakan :

Spindle : 2

Rpm : 25

Skala baca : 3

Maka kekentalannya adalah $= 3 \times 25 = 75$ mPa.s (angka 25 diperoleh dari tabel pada alat).

3.4.4 Pengukuran Distribusi Ukuran Partikel

Sampel diambil dengan menggunakan ujung pengaduk dilarutkan dengan 300 ml air demineral dan diaduk sampai homogen. Larutan sampel harus sedikit transparan, dimasukkan kedalam *disposeable plastic cuvet* dengan tinggi larutan maksimum 15 mm. Sampel diukur menggunakan ZetaNano Particle Analyzer dengan 5 kali pengukuran per sampel pada *attenuator* lebar slit yang optimum yaitu sekitar 6 – 8. 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.

3.4.5 Pengukuran Spektum FTIR

- a. Pengukuran sampel film menggunakan ATR Zirconia

Sampel dari lapisan film yang akan diuji, dipotong menjadi ukuran yang sama, $p \times l : 2 \times 0.5$ cm. Sampel diletakkan di atas alat ATR Zirconia, dan ditempatkan pada ruang pengukuran. Pengukuran dilakukan secara otomatis, kisaran panjang gelombang diatur mulai 1000 nm sampai 4000 nm.

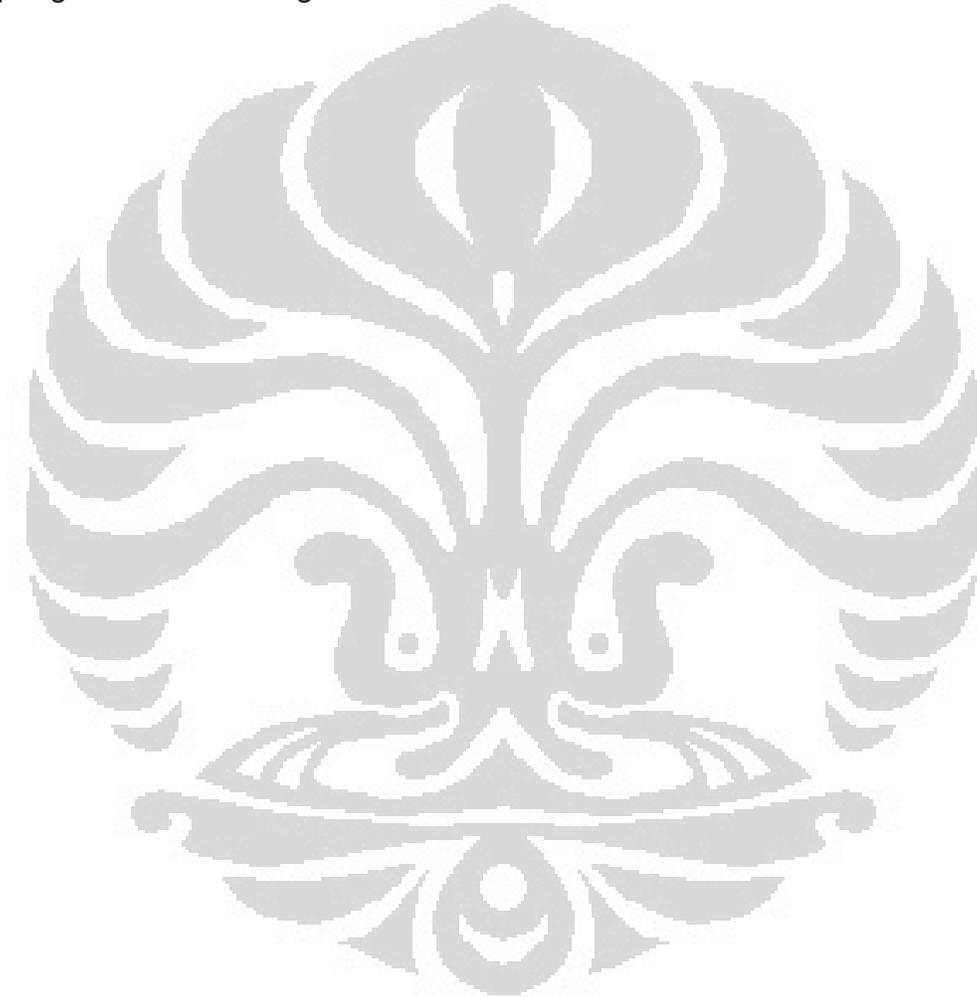
- b. Pengukuran sampel padatan menggunakan serbuk KBr (Part DRS).

Sekitar 0,5 – 1 gram sampel digerus sampai halus. Sebanyak 5% sampel diaduk dengan serbuk KBr, kemudian diletakkan dalam *pan*. Serbuk KBr sebagai blanko diletakkan dalam *pan*, ditempatkan pada ruang pengukuran. Pengukuran blanko KBr dilakukan secara otomatis, kisaran panjang gelombang diatur mulai 650 nm sampai 4000 nm. Untuk pengukuran sampel, dilakukan prosedur seperti penggunaan ATR Zirconia.

3.4.6 Pengukuran Menggunakan DSC

Sampel ditimbang sebanyak 5 – 20 mg. Untuk sampel serbuk, sampel langsung digerus halus, dan diletakkan 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). Sampel dalam *pan* ditutup menggunakan alat *crimp*. Alat DSC dihidupkan, dengan mengalirkan gas nitrogen dan setting kenaikan suhu 2°C per menit. Untuk kalibrasi temperatur dan panas DSC, pada alat diletakkan blanko berupa *pan* kosong dan sampel berisi zat pengkalibrasi, yaitu Indium dan Seng. Setelah

kalibrasi selesai, sampel Indium dan/atau Seng diganti dengan sampel polimer yang akan diukur, dan pan blanko tetap pada posisi semula selama pengukuran. Untuk sampel serbuk yang rapuh (T_g tinggi), alat diatur 50° C di bawah T_g . Untuk sampel lunak (T_g rendah) digunakan Nitrogen cair untuk pengaturan suhu sangat rendah.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dihasilkan polimer emulsi *core-shell* (metil metakrilat-butil akrilat) yang berwarna putih susu, seperti terlihat pada Gambar 4.1. Hal ini dapat dibuktikan dari hasil pengukuran kandungan padatan, suhu transisi gelas dan spektrum IR polimer emulsi *core-shell* yang diperoleh.



Gambar 4.1 Hasil polimerisasi *core-shell* MMA-BA

Analisis awal untuk mengetahui keberhasilan dari polimerisasi yang dilakukan adalah dengan penentuan kadar kandungan padatan. 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. Kandungan padatan teoritis dihitung berdasarkan total formula polimerisasi tanpa air dibandingkan dengan total formula keseluruhan. Lalu, penentuan kandungan padatan

percobaan diketahui dari hasil polimer emulsi yang dikeringkan menjadi bentuk padatan. Kandungan padatan teoritis pada penelitian ini berkisar antara 24%-26% dari total formula yang digunakan (perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 2).

Data suhu transisi gelas (T_g) pada penelitian ini digunakan untuk mengetahui apakah terjadi polimer *core-shell* atau tidak. Polimer *core-shell* memiliki dua T_g yang terdiri dari T_g masing-masing monomer yang digunakan. 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 homopolimer metil metakrilat adalah -105°C . T_g teoritis untuk homopolimer butil akrilat adalah -54°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 $\text{C}-\text{C}$.

Hasil karakterisasi berdasarkan persen konversi, ukuran partikel, berat molekul, indeks polidispersitas, viskositas serta pH terdapat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Karakterisasi secara umum emulsi *core-shell* MMA-BA

No	Kode	Variasi			Karakteristik					
		GMA	Inisiator kedua	Temp. Aging Akhir	Persentase Konversi (%)	Viskositas (mPa.s)	Ukuran Partikel (nm)	BM Rata-rata	PDI	pH
1	C 01	Tanpa	Shot	80 ⁰ C	91,34	50	131,8	60687,1	0,115	0,91
2	C 02	Tanpa	Shot	100 ⁰ C	95,55	62,5	120,4	49110,6	0,186	0,90
3	C 03	Tanpa	Kontinu	80 ⁰ C	97,06	50	149	80839,1	0,181	0,87
4	C 04	Tanpa	Kontinu	100 ⁰ C	98,31	50	117,6	46425,9	0,228	0,87
5	C 05	6%	Shot	80 ⁰ C	97,45	75	178,4	123175,2	0,117	1,17
6	C 06	6%	Shot	100 ⁰ C	92,86	50	108,5	38502,4	0,134	1,1
7	C 07	6%	Kontinu	80 ⁰ C	95,88	62,5	-	-	-	1,15
8	C 08	6%	Kontinu	100 ⁰ C	97,97	50	194,1	150097,1	0,149	1,06
9	C 09	3%	Shot	80 ⁰ C	98,12	75	124,7	53337,9	0,188	1,05
10	C 10	3%	Shot	100 ⁰ C	97,83	50	-	-	-	1,02
11	C 11	3%	Kontinu	80 ⁰ C	98,1	50	-	-	-	1,05
12	C 12	3%	Kontinu	100 ⁰ C	99,81	75	146,2	77387,3	0,159	1,03

- Tidak dilakukan karakterisasi

4.1 Pembuatan Polimer Emulsi *Core-Shell* Metil Metakrilat – Butil Akrilat

Pada pembuatan polimer emulsi metil metakrilat-butil akrilat ini digunakan inisiator amonium persulfat (APS) yang merupakan inisiator termal, sehingga laju dekomposisinya dipengaruhi oleh suhu. Semakin tinggi suhu yang digunakan, maka waktu paruh inisiator semakin pendek, sehingga

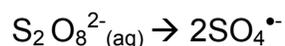
laju dekomposisinya meningkat. Berikut data waktu paruh APS pada beberapa suhu^[29].

Tabel 4.2 Data waktu paruh ammonium persulfat pada beberapa suhu^[23]

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).

Ammonium persulfat adalah garam yang larut dalam air, maka dekomposisinya terjadi dalam fasa air. Hasil dekomposisi termalnya sebagian besar berupa radikal anion sulfat^[28].



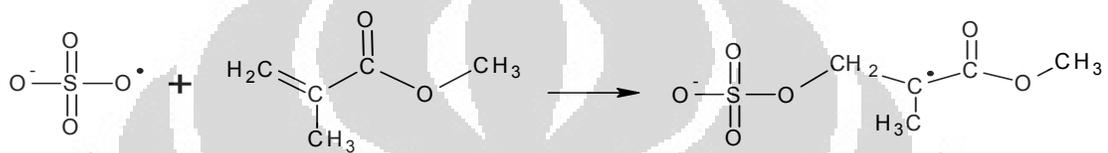
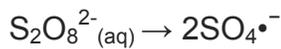
Pada tahap pertama pembentukan *core* metil metakrilat (MMA), radikal anion sulfat yang terbentuk akan bereaksi dengan monomer MMA dengan

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. Selanjutnya, penggabungan beberapa monomer akan menghasilkan rantai yang lebih panjang sehingga terbentuk radikal oligomer yang sudah cukup nonpolar dan dapat masuk ke dalam misel yang kemudian dilanjutkan dengan proses pertumbuhan di dalam misel, dimana penambahan monomer selanjutnya dapat masuk ke dalam misel dengan bantuan pengadukan. Tahap perpanjangan ini disebut dengan propagasi.

Pembentukan partikel polimer berstruktur *core-shell* didahului oleh pembentukan *core* MMA. Sebelum dilakukan penambahan preemulsi BA, emulsi *core* MMA yang ada di dalam reaktor perlu diinisiasi terlebih dahulu dengan radikal. Hal ini untuk mengantisipasi telah habisnya radikal, baik radikal bebas maupun polimer radikal selama proses *aging core* dilakukan. Dengan demikian, propagasi yang terjadi selanjutnya dapat terjadi baik melalui reaksi antara monomer BA dengan radikal yang ada pada rantai PMMA maupun antara radikal monomer dengan rantai PMMA.

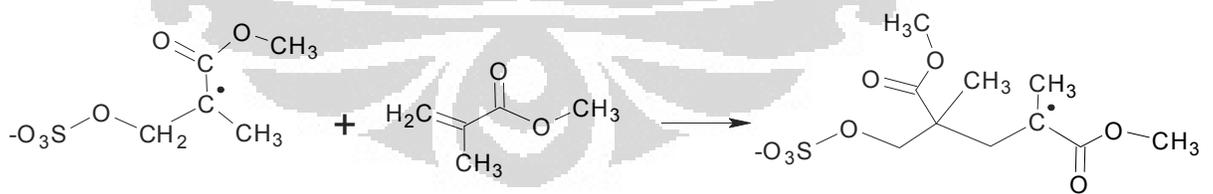
Berikut ini adalah mekanisme pembuatan *core-shell* MMA-BA tanpa penambahan pengikat silang GMA: Tahap pertama adalah reaksi inisiasi yaitu dekomposisi inisiator menjadi dua radikal bebas serta adisi molekul monomer oleh salah satu radikal bebas yang terbentuk.

Inisiasi :

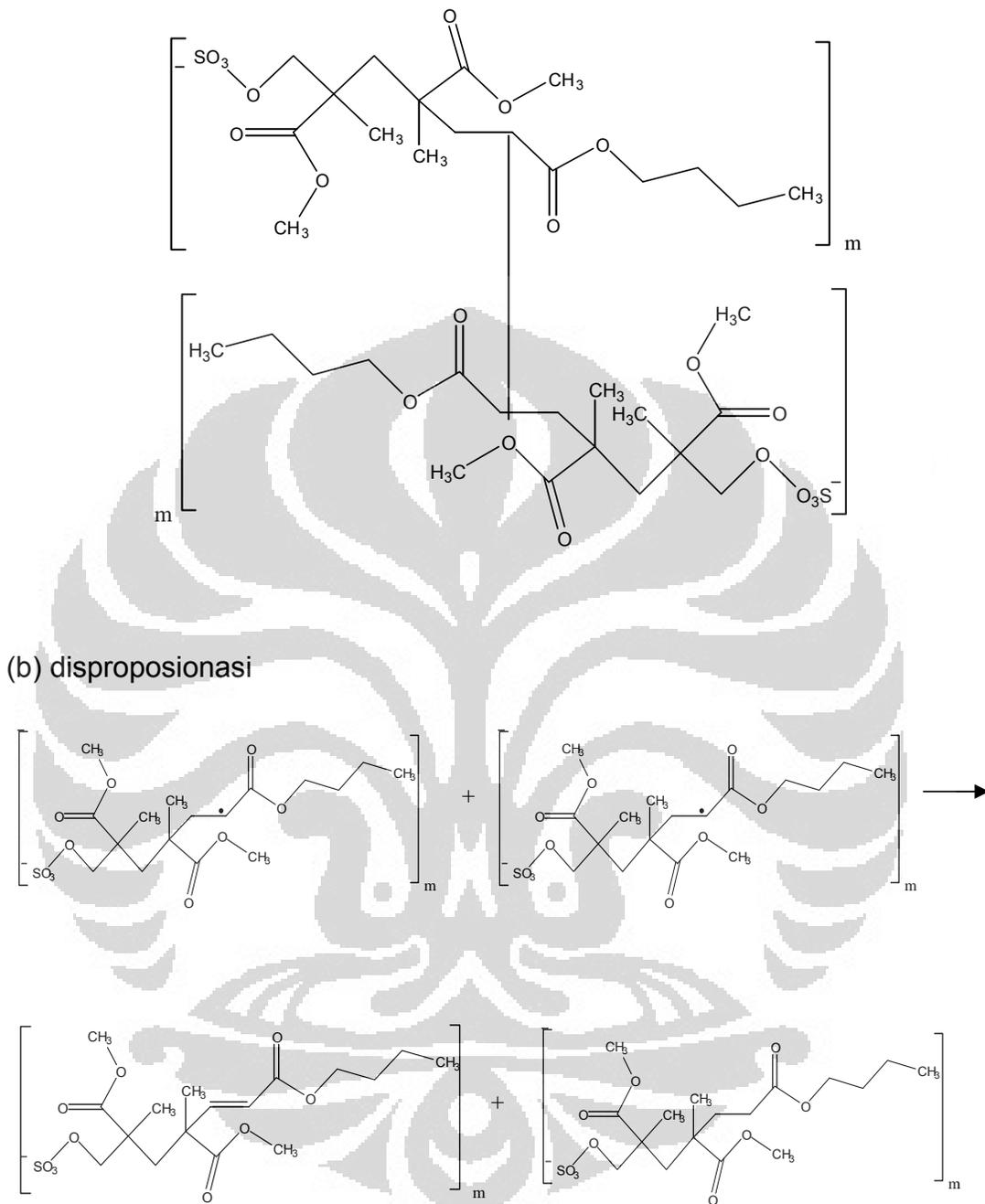


Setelah proses inisiasi selesai, terjadi reaksi propagasi. Propagasi merupakan perpanjangan rantai polimer. Pada tahap ini, radikal monomer akan menyerang monomer lain, dan membentuk ikatan kovalen, kemudian membentuk radikal monomer baru dan seterusnya.

Propagasi :



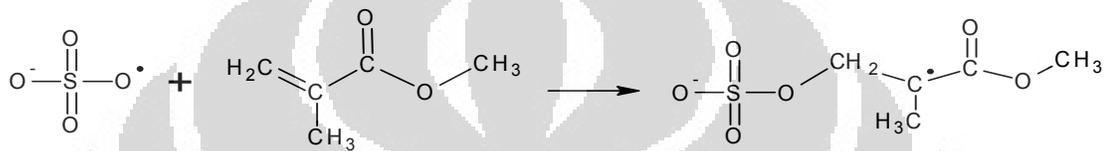
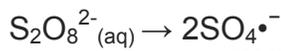
Produk radikal polimetilmetakrilat selanjutnya akan menyerang ikatan rangkap butil akrilat dan terjadi perpanjangan rantai, reaksi adalah sebagai berikut :



Gambar 4.2 Tahapan mekanisme polimerisasi metil metakrilat-butil akrilat tanpa pengikat silang glisidil metakrilat

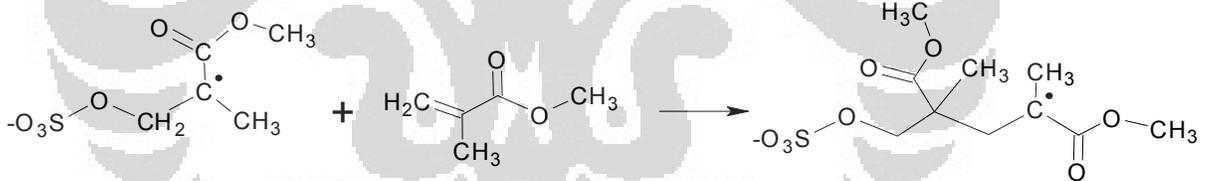
Jika pembuatan polimer *core-shell* metil metakrilat-butil akrilat di tambahkan pengikat silang GMA, dibawah ini adalah tahapan reaksi yang terjadi. Tahap pertama adalah proses inisiasi yaitu dekomposisi inisiator menjadi radikal bebas dan adisi radikal ke monomer metil metakrilat.

Inisiasi :

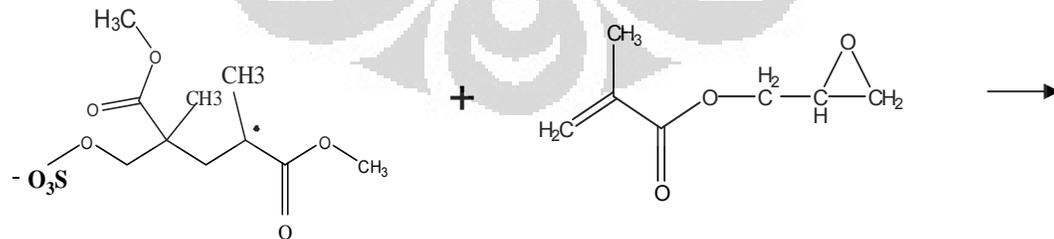


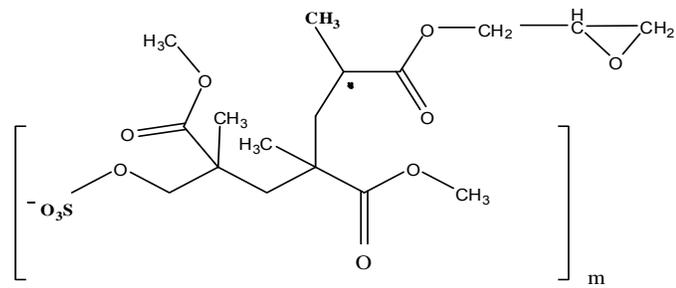
Setelah proses inisiasi selesai terjadi proses propagasi yaitu perpanjangan rantai polimer.

Propagasi :

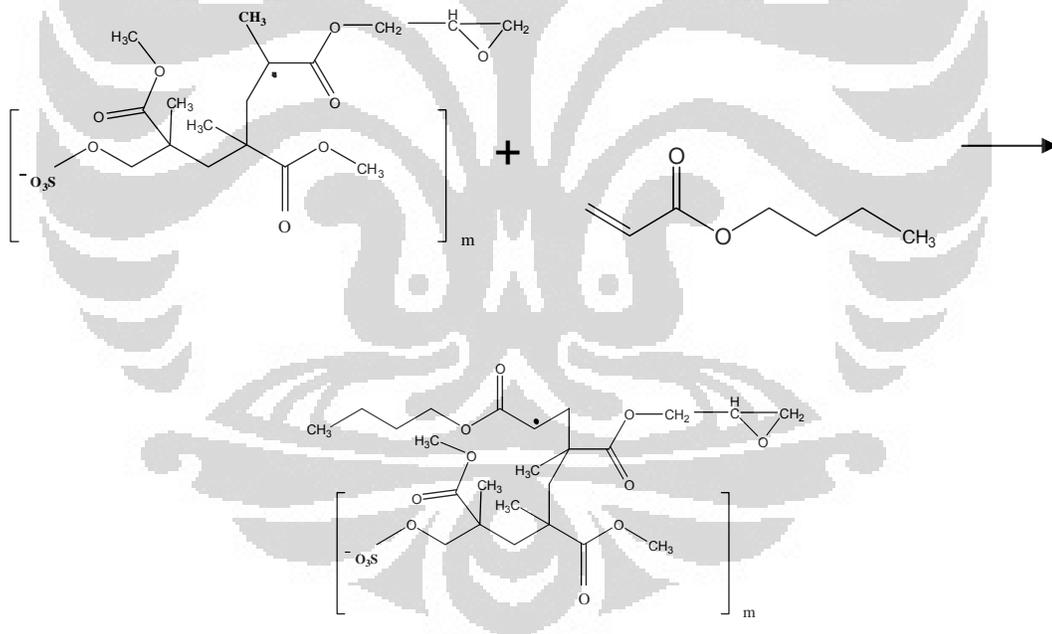


Selanjutnya, dengan adanya pengikat silang glisidil metakrilat (GMA), terjadi reaksi sebagai berikut :





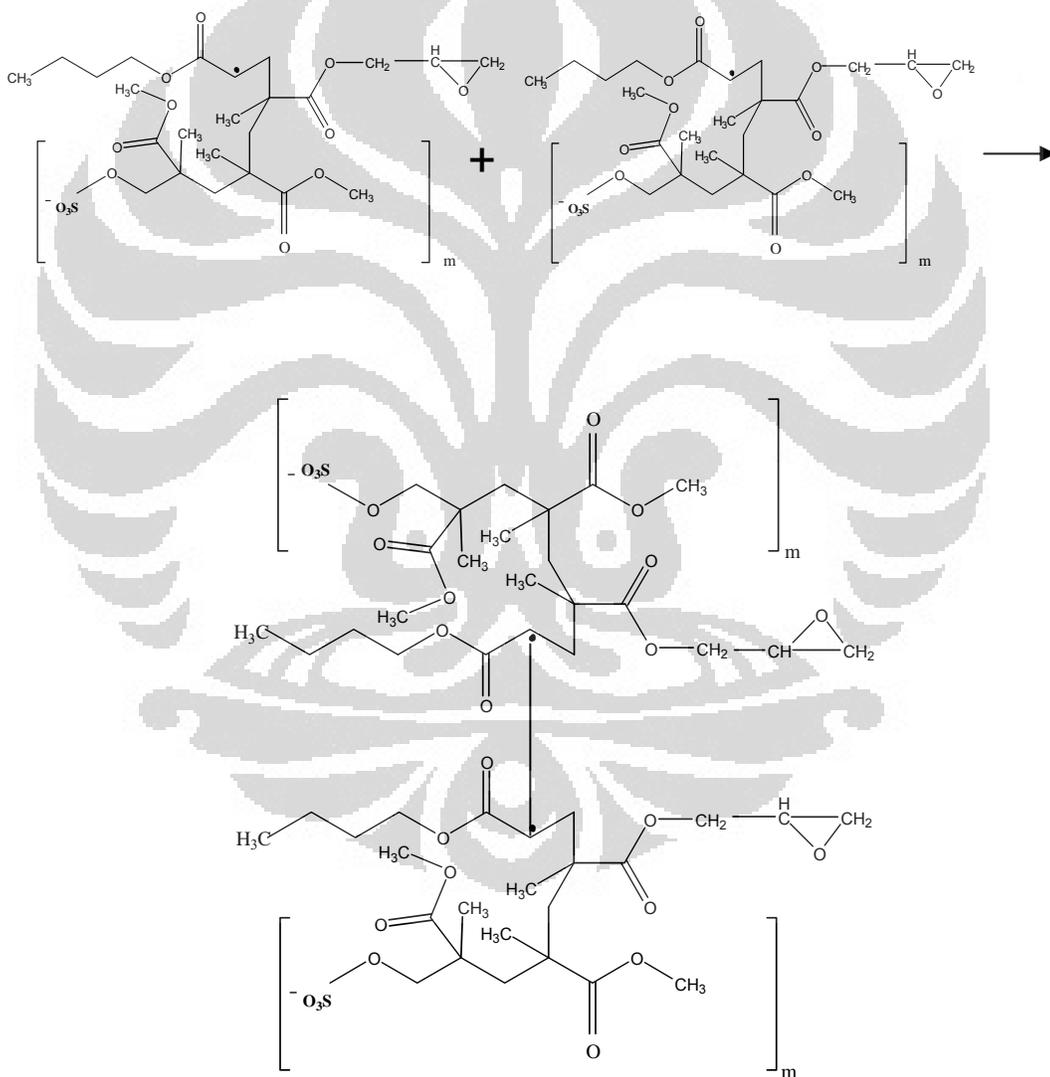
Produk radikal polimetil metakrilat yang telah bereaksi dengan GMA ini selanjutnya akan menyerang ikatan rangkap butil akrilat dan terjadi perpanjangan rantai, reaksi adalah sebagai berikut :



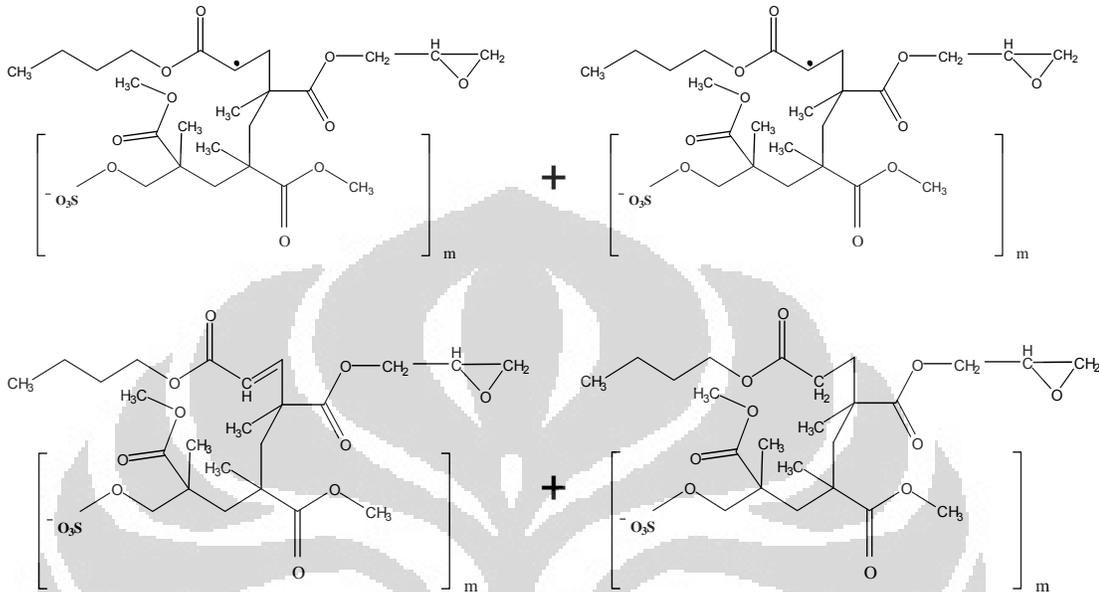
Proses yang terjadi selanjutnya adalah proses terminasi. Proses ini disebut juga proses pengakhiran reaksi. Terminasi dapat terjadi secara disproporsionasi dan kombinasi.

Terminasi :

(a) Kombinasi



(b) disproporsionasi



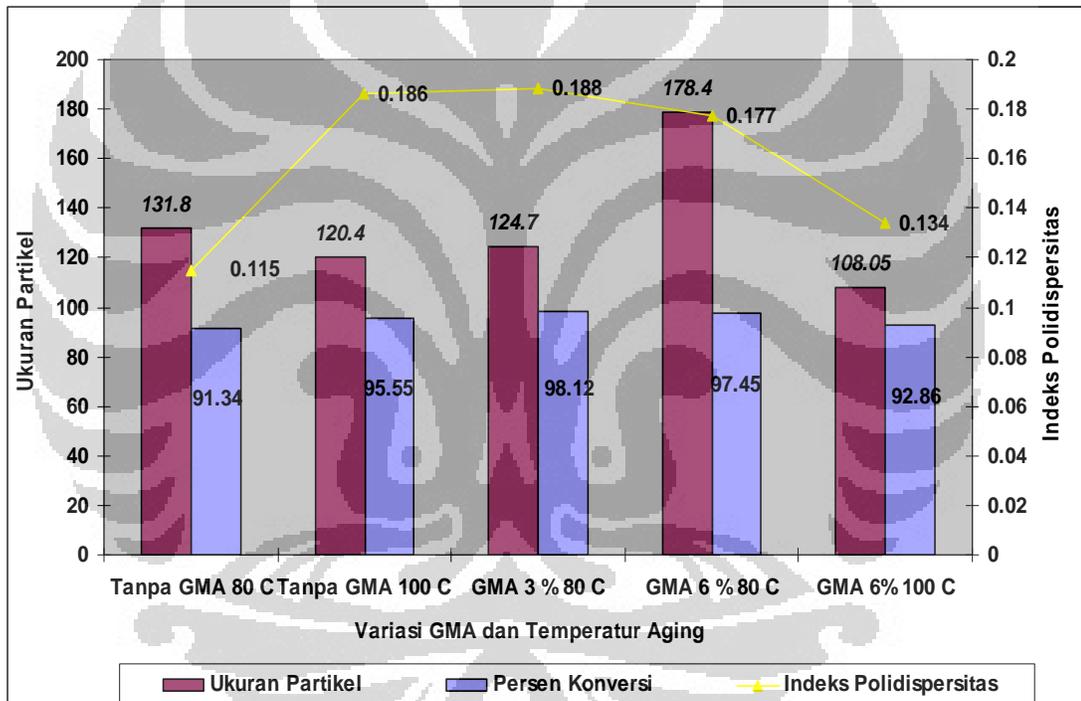
Gambar 4.3 Tahapan mekanisme polimerisasi metil metakrilat-butil akrilat menggunakan pengikat silang glisidil metakrilat

4.1.1 Polimerisasi *Core-Shell* MMA-BA dengan Variasi Pengikat Silang

Untuk mengamati pengaruh dari penggunaan pengikat silang glisidil metakrilat, 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 bersama pre-emulsi *shell*, dan polimerisasi *core-shell* dengan penambahan pengikat silang sebelum pre-emulsi *shell*. Besar GMA yang digunakan untuk metode sebelum pre-emulsi *shell* sebesar 3% dan untuk metode bersama pre-emulsi *shell* sebesar 6 %.

4.1.1.1 Pengaruh Pengikat Silang Terhadap Persen Konversi

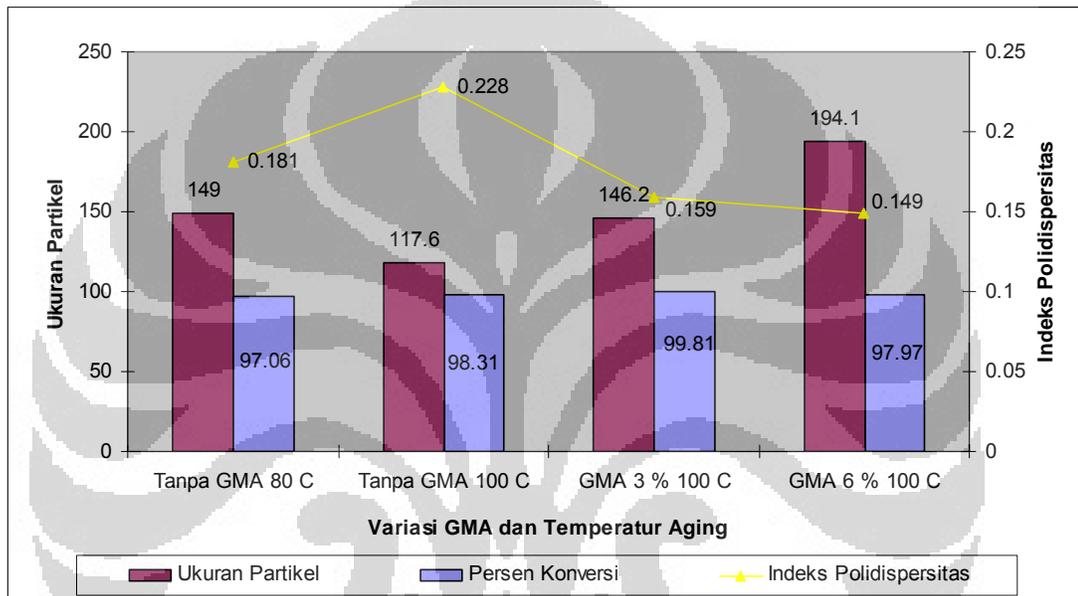
Untuk melihat pengaruh variasi pengikat silang pada polimerisasi *core-shell* MMA-BA, variabel yang dibuat tetap adalah teknik penambahan inisiator. Dari data Tabel 4.1, dibuat dua grafik dengan variabel tetap teknik penambahan inisiator secara *shot* (untuk Gambar 4.4) dan secara kontinu (untuk Gambar 4.5).



Gambar 4.4 Hasil karakterisasi *core-shell* MMA-BA dengan variasi GMA dengan teknik inisiator kedua *shot*

Pada teknik penambahan inisiator *shot* dan suhu aging 80°C, dapat dilihat bahwa adanya pengikat silang memperbesar persen konversi. 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.



Gambar 4.5 Hasil karakterisasi *core-shell* MMA-BA dengan variasi GMA dengan teknik inisiator kedua kontinu

Pada teknik penambahan inisiator secara kontinu, persen konversi *core-shell* MMA-BA dari ketiga variasi ini menunjukkan bahwa tidak terlalu berbeda jauh satu sama lain. Hal ini dikarenakan penambahan inisiator kedua secara kontinu sangat membantu mengkonversi monomer menjadi polimer. Namun secara keseluruhan hasil persen konversi polimerisasi *core-*

shell dengan pengikat silang lebih tinggi dibandingkan *core-shell* tanpa pengikat silang.

Dari Gambar 4.4 dan 4.5 juga dapat diketahui bahwa persen konversi untuk polimerisasi *core-shell* 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 sedangkan gugus epoksi GMA berikat dengan monomer BA yang baru ditambahkan kemudian, sehingga ikat silang MMA-BA 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*.

Kondisi optimum yang didapat berdasarkan persen konversi pada variasi GMA adalah polimer *core-shell* MMA-BA dengan GMA 3% dengan suhu 100⁰C dan teknik inisiator kedua kontinu yaitu sebesar 99.81%.

4.1.1.2 Pengaruh Pengikat Silang Terhadap Ukuran Partikel dan Indeks Polidispersitas

Dengan mengambil kondisi yang sama yaitu dengan variabel tetap inisiator kedua *shot* (Gambar 4.4) dan variabel tetap inisiator kedua kontinu (Gambar 4.5), dapat dilihat pengaruh penggunaan pengikat silang GMA

terhadap ukuran partikel dan indeks polidispersitas polimer *core shell* MMA-BA.

Dari Gambar 4.4, ukuran partikel yang terbesar didapatkan oleh core-shell MMA-BA dengan GMA 6% bersama pre-emulsi. Namun hasil ini masih bersifat polidispers dikarenakan indeks polidispers yang tinggi yaitu 0,177 serta terdapat dua puncak pada hasil analisis *particel analyzer* (Lampiran 10). Hal ini dikarenakan kemungkinan terjadi peristiwa nukleasi sekunder yang mengakibatkan bersifat bimodal. Nukleasi sekunder adalah pembentukan inti polimer kedua yang menyebabkan ukuran partikel tidak seragam.

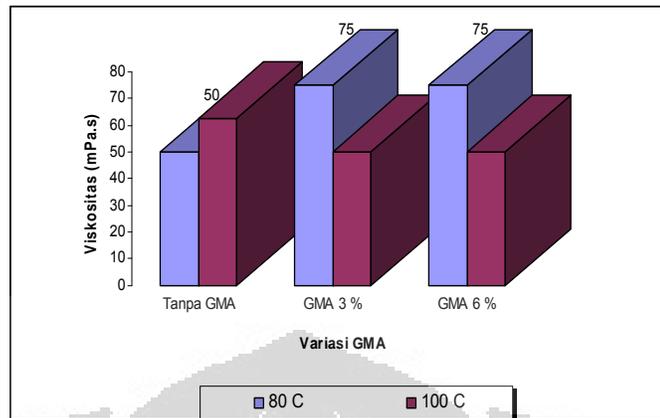
Secara teoritis, polimerisasi *core-shell* MMA-BA dengan pengikat silang memberikan hasil ukuran partikel yang lebih besar saat GMA ditambahkan sebelum pre-emulsi *shell*, atau dengan kata lain ditambahkan bersama pre-emulsi *core*. Hal ini sehubungan dengan kelarutan GMA dalam air yang jauh lebih kecil dengan kelarutan metil metakrilat dan butil akrilat dalam air (GMA 0,023 g/ml, metil metakrilat = 15 g/ml, butil akrilat = 0,16 g/ml air). MMA memiliki struktur akrilat yang lebih sterik dan rantai esternya lebih pendek dibanding BA sehingga MMA bersifat lebih polar daripada BA. 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 butil akrilat yang baru di *feeding* setelahnya.

Sedangkan apabila GMA ditambahkan ke dalam pre-emulsi *shell* BA, dapat terjadi mekanisme yang serupa, dan bahkan mungkin lebih cepat bereaksi mengingat BA 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-BA.

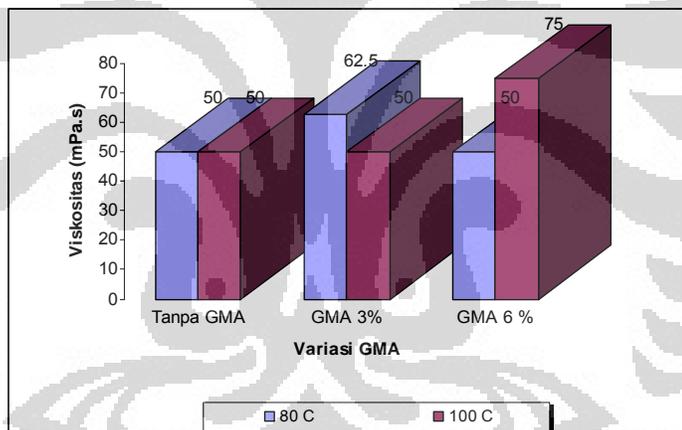
Namun pada penelitian ini, kondisi optimum yang didapatkan adalah polimer *core-shell* MMA-BA tanpa penambahan GMA yang dilakukan dengan teknik kontinu dan suhu 80°C. Grafik pengukuran *particle analyzer* dapat dilihat pada Lampiran 8. Luas area yang sempit menandakan polimer ini bersifat monodispers. Ukuran partikel yang dihasilkan adalah 149 nm dengan indeks polidispersitas 0,181.

4.1.1.3 Pengaruh Pengikat Silang Terhadap Viskositas

Dari data pada Tabel 4.1 dibuat dua grafik pengaruh variasi GMA terhadap viskositas. Grafik yang pertama (Gambar 4.6) pada teknik inisiator kedua *shot* dan grafik kedua (Gambar 4.7) pada teknik secara kontinu.



Gambar 4.6 Hubungan variasi GMA dan viskositas polimer *core-shell* MMA-BA dengan teknik inisiator kedua *shot*



Gambar 4.7 Hubungan variasi GMA dan viskositas polimer *core-shell* MMA-BA dengan teknik inisiator kedua kontinu

Dari Gambar 4.6 dan 4.7 dapat dilihat bahwa viskositas polimer *core-shell* MMA-BA dengan pengikat silang lebih tinggi dibandingkan *core-shell* tanpa pengikat silang.

Pada penelitian ini, 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 GMA.

Secara keseluruhan untuk semua formula dan teknik yang digunakan, diperoleh polimer emulsi dengan viskositas rendah (< 100 mPa.s). Hal ini penting karena untuk aplikasi coating, diperlukan suatu polimer emulsi dengan viskositas rendah karena dalam proses pengeringan lapisan filmnya

tidak membutuhkan waktu yang lama seperti pada emulsi dengan viskositas yang tinggi.

4.1.2 Polimerisasi *Core-Shell* MMA-BA dengan Variasi Teknik

Penambahan Inisiator Tahap Kedua

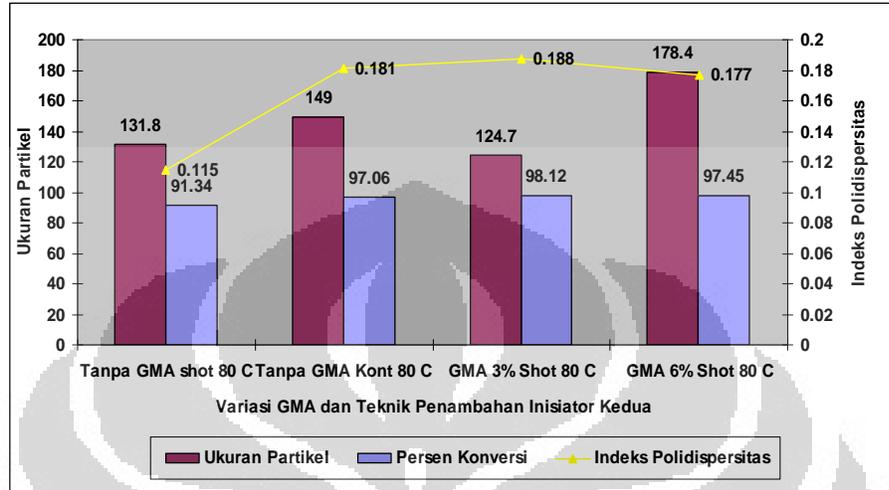
Variasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh penambahan inisiator tahap kedua pada polimerisasi yang berlangsung secara *shot* dan kontinu.

Pada umumnya produk akhir dari polimerisasi metil metakrilat-butil 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.

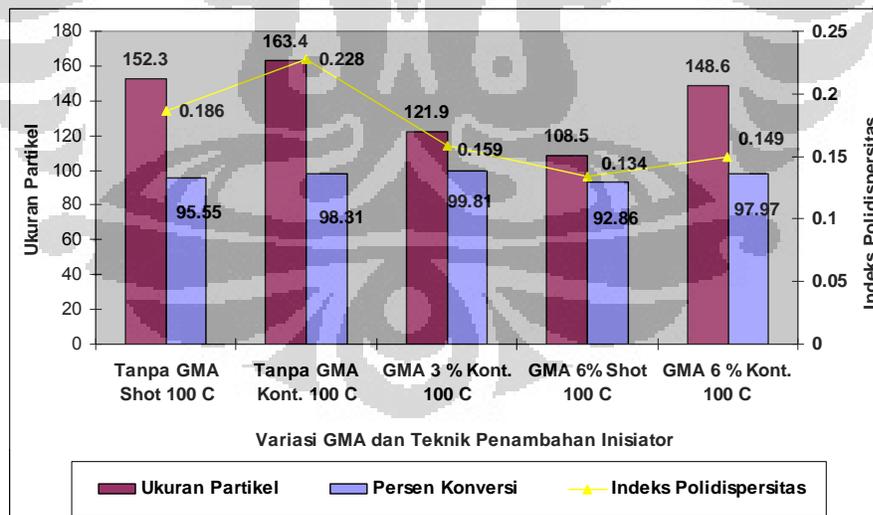
4.1.2.1 Pengaruh Teknik Penambahan Inisiator Kedua Terhadap Ukuran Partikel dan Indeks Polidispersitas

Berdasarkan data yang ada pada Tabel 4.1, untuk melihat pengaruh teknik penambahan inisiator kedua dibuat dua grafik. Grafik yang pertama (Gambar 4.8) menggunakan variabel tetap suhu aging 80⁰C, sedangkan

untuk grafik kedua (Gambar 4.9) menggunakan variabel tetap suhu aging 100°C.



Gambar 4.8 Hasil karakterisasi *core-shell* MMA-BA dengan suhu aging akhir 80°C



Gambar 4.9 Hasil karakterisasi *core-shell* MMA-BA dengan suhu aging akhir 100°C

Pada suhu *aging* 80⁰C, ukuran partikel partikel tertinggi didapatkan pada polimer *core-shell* MMA-BA dengan GMA 6% dengan teknik *shot*. Namun hasil ini masih polidispers yaitu pada Lampiran 10 terlihat luas area yang lebar. Pada suhu *aging* 100⁰C, ukuran partikel paling besar didapatkan dengan teknik kontinu. Hal ini dikarenakan, pada metode penambahan inisiator kedua secara *shot*, laju dekomposisi inisiator terjadi cukup besar pada tahap awal, dan laju pembentukan radikal bebas ini akan menurun seiring dengan berkurangnya jumlah inisiator dalam sistem, sehingga pada tahap akhir proses polimerisasi radikal bebas yang tersedia tidak cukup untuk menginisiasi molekul monomer yang ada.

Kondisi optimum yang didapat adalah dengan metode penambahan inisiator kedua secara kontinu, dengan formula MMA-BA tanpa penambahan GMA dengan ukuran partikel 149 nm.

4.1.2.2 Pengaruh Teknik Penambahan Inisiator Kedua Terhadap Persen Konversi

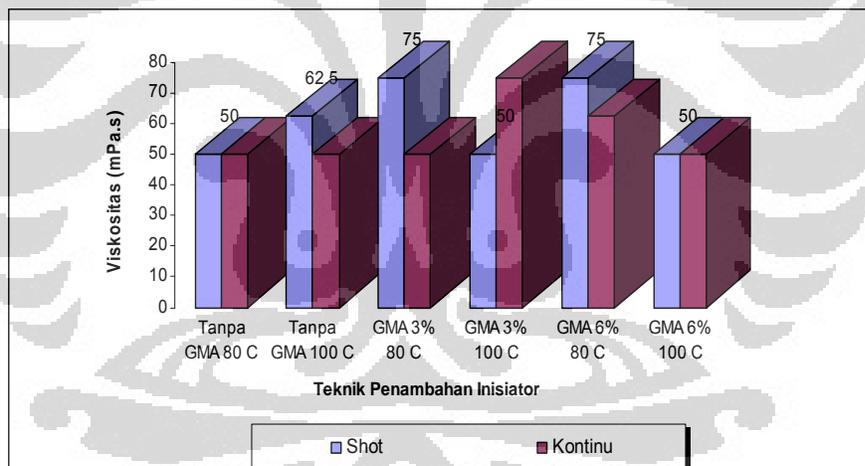
Berdasarkan grafik yang terdapat pada Gambar 4.8 dan 4.9 menunjukkan bahwa persen konversi pada teknik penambahan inisiator kedua kontinu umumnya lebih tinggi dari teknik *shot*. Persen konversi tertinggi yang didapatkan pada variasi tanpa GMA, GMA 3 %, dan GMA 6% adalah dengan metode kontinu. Hal ini dikarenakan proses penyebaran

radikal yang merata selama polimerisasi sehingga hampir keseluruhan monomer terkonversi menjadi polimer *core-shell*.

Kondisi optimum berdasarkan persen konversi pada variasi inisiator kedua adalah MMA-BA dengan GMA 3% dengan teknik inisiator kedua kontinu dan suhu 100°C dengan persen konversi 99,81%.

4.1.2.3 Pengaruh Teknik Penambahan Inisiator Kedua Terhadap Viskositas

Untuk melihat pengaruh penambahan inisiator kedua terhadap viskositas dapat dilihat pada Gambar 4.10 dibawah ini:



Gambar 4.10 Hubungan teknik penambahan inisiator dan viskositas

Pada setiap formula dan setiap temperatur aging yang digunakan menunjukkan nilai viskositas yang berbeda. Terlihat dari tidak adanya perbedaan nilai viskositas pada formula tanpa GMA suhu 80°C dan pada formula dengan GMA 3% dimana pada temperatur 80°C nilai viskositas pada

penambahan inisiator kedua *shot* lebih tinggi dari kontinu, sedangkan pada *aging* suhu 100⁰ C nilai viskositasnya lebih tinggi pada metode kontinu. Dapat disimpulkan bahwa penambahan inisiator kedua secara *shot* maupun kontinu tidak terlalu besar memberikan pengaruh pada nilai viskositas. Hal ini dikarenakan, nilai viskositas juga dipengaruhi oleh adanya pengikat silang dan persen konversi.

4.1.3 Polimerisasi *Core-Shell* MMA-BA dengan Variasi Suhu Aging Terakhir

Variasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh temperatur *aging core-shell* pada polimerisasi MMA-BA, yaitu pada suhu 80⁰C.dan 100⁰C. Untuk melihat pengaruhnya, dapat dilihat pada Gambar 4.4 dan 4.5.

4.1.3.1 Pengaruh Suhu *Aging* Terakhir Terhadap Persen Konversi

Nilai persen konversi pada *core-shell* MMA-BA secara umum tidak berbeda secara signifikan, yaitu sekitar 90-99%. 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* 80⁰C, 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 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.

3.3.4.2 Pengaruh Suhu Aging Terakhir Terhadap Viskositas

Pengaruh variasi suhu *aging* terhadap viskositas polimer emulsi *core-shell* MMA-BA menunjukkan nilai yang tidak jauh berbeda pada suhu

80⁰C.dan 100⁰C, dimana telah dijelaskan pada subbab 4.1.1.3 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.

4.2 Karakterisasi Polimer Core-shell MMA-BA

4.2.1 Spektra FTIR

Karakterisasi FTIR dilakukan pada polimer core-shell MMA-BA tanpa GMA dan polimer core-shell MMA-BA dengan GMA 6%. Hasil yang diperoleh tampak tidak terlalu jauh berbeda. Spektra polimer *core-shell* pada penelitian ini dianalisa dengan membandingkan spektra serapan yang dihasilkan dengan spektra monomer metil metakrilat dan butil akrilat standar (dapat dilihat pada Lampiran 3). Syarat suatu monomer dapat terpolimerisasi adisi adalah mempunyai ikatan rangkap pada struktur senyawanya. Setelah mengalami polimerisasi maka ikatan rangkap tersebut hilang.

Pada spektra polimer *core-shell* MMA-BA tanpa GMA (Lampiran 4) terlihat adanya beberapa pita serapan khas yang muncul. Pita serapan dengan bilangan gelombang 1750 cm⁻¹ menunjukkan gugus C=O dari suatu ester. Di sini pun terjadi pergeseran bilangan gelombang ke arah yang lebih besar dibandingkan C=O monomer. Ini menunjukkan telah terjadinya

polimerisasi yang mengakibatkan hilangnya ikatan rangkap konjugasi. Pita serapan pada daerah $1190-1140\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan kemungkinan vibrasi C-C(=O)-O ester jenuh atau vinil karboksilat dari butil akrilat.

Namun dalam spektrum IR tersebut juga terdapat pita serapan khas hidroksil pada bilangan gelombang 2950 cm^{-1} . Pita serapan ini dapat muncul karena dalam pembuatan polimer *core-shell* dilakukan penambahan asam akrilat sebagai monomer penstabil partikel. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa pita serapan tersebut berasal dari -OH yang merupakan bagian dari gugus -COOH dalam asam akrilat. Namun demikian, pita serapan OH dari COOH ini tidak lebar sebagaimana lazimnya. Hal ini menunjukkan tidak adanya ikatan hidrogen yang biasanya terjadi karena pembentukan dimer karboksilat. Kondisi ini berkaitan dengan jumlah asam akrilat yang sangat sedikit dan juga fungsinya yang merupakan monomer penstabil yang terikat di permukaan partikel dengan jarak antarmolekul berjauhan sehingga tidak memungkinkan untuk berdimerisasi.

Pada spektrum yang dihasilkan (Lampiran 4) memperlihatkan adanya pergeseran bilangan gelombang dari gugus karbonil (C=O) ke arah bilangan gelombang yang lebih besar. Bilangan gelombang C=O dari monomer butil akrilat adalah 1725 cm^{-1} (Lampiran 3), sedangkan pada polibutil akrilat yang terbentuk adalah 1750 cm^{-1} .

Adanya pergeseran bilangan gelombang ini diakibatkan oleh terjadinya reaksi polimerisasi secara adisi pada ikatan C=C yang terdapat pada butil akrilat sehingga ikatan rangkap terkonjugasi menjadi hilang dan

menyebabkan terjadinya kenaikan energi untuk melakukan *stretching* C=O. Kenaikan energi ini akan mengakibatkan terjadinya kenaikan bilangan gelombang (ν) sesuai persamaan :

$$E = hc\nu$$

Pada spektrum FTIR pada polimer *core-shell* MMA-BA dengan GMA (Lampiran 5) tidak memiliki perbedaan yang jauh dengan polimer *core-shell* MMA-BA tanpa GMA. 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 spektrum *core-shell* yang dihasilkan gugus epoksi mempunyai intensitas serapan yang lemah karena jumlahnya yang sedikit dibandingkan dengan monomer lainnya.

4.2.2 Suhu Transisi Gelas

Karakterisasi termal menggunakan DSC dilakukan hanya pada *core shell* metil metakrilat tanpa GMA. Hal ini dilakukan untuk mempelajari karakteristik suhu transisi gelas (T_g) dari polimer yang dihasilkan.

Dalam pembuatan polimer *core-shell* ini dirancang agar MMA dan BA tidak berkopolimerisasi, tetapi MMA yang sudah berpolimerisasi membentuk PMMA dengan struktur partikel bulat kemudian dilapisi oleh BA yang proses polimerisasinya terjadi di permukaan *core* PMMA sehingga terbentuk *core-shell* PMMA-PBA. Maka dari itu, pada polimer *core shell*, T_g yang direkam

juga tetap mempunyai dua buah nilai, yaitu dari masing-masing monomer pembentuknya. Sedangkan pada kopolimer biasa, dilakukan polimerisasi dua jenis monomer dengan nilai Tg yang berbeda, sehingga dihasilkan polimer baru yang mempunyai karakteristik termal yang baru juga. Dengan kata lain, terjadi kombinasi Tg dari kedua monomer tersebut. Akan tetapi pada kopolimer, tidak hanya karakteristik termal yang berubah, tetapi sifat fisik lainnya juga berubah.

Dari kurva DSC pada Lampiran 15 terlihat adanya dua suhu transisi gelas, yaitu pada $-26,6^{\circ}\text{C}$ dan $123,62^{\circ}\text{C}$. Tg pertama merupakan Tg dari *shell* PBA karena mendekati Tg homopolimer BA, yaitu -54°C . Tg yang kedua merupakan Tg dari PMMA karena mendekati Tg homopolimerisasi MMA, yaitu 105°C . Terjadi pergeseran nilai Tg dikarenakan Tg dari suatu polimer sangat bergantung pada taktisitas rantai polimer. Selain itu, adanya pengaruh dari jumlah berat molekul, tekanan dari partikel polimer sendiri atau saat preparasi sampel juga dapat mempengaruhi nilai Tg.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

- Secara umum, penambahan pengikat silang pada polimer *core-shell* MMA-BA memberikan hasil persen konversi, nilai viskositas, dan ukuran partikel yang lebih besar dari polimer *core-shell* MMA-BA tanpa GMA
- Penambahan pengikat silang pada polimer *core-shell* MMA-BA dengan GMA 3% sebelum pre-emulsi *shell* BA memberikan hasil persen konversi terbesar yaitu 99,81%.
- Penambahan pengikat silang pada polimer *core-shell* MMA-BA dengan 6% bersama pre-emulsi *shell* BA memberikan ukuran partikel terbesar yaitu 194,1 nm namun masih polidispers.
- Pada polimerisasi MMA-BA tanpa penambahan GMA memberikan hasil yang optimum pada metode inisiator kedua kontinu dan suhu aging 80°C dengan ukuran partikel dan bersifat monodispers.
- Pada polimerisasi *core-shell* MMA-BA dilakukan variasi penambahan inisiator kedua, memberikan hasil yang lebih optimum pada penambahan secara kontinu dilihat dari ukuran partikel dan indeks polidispersitas yang diperoleh.

- Pada polimerisasi *core-shell* MMA-BA dengan suhu aging *core-shell* pada suhu 80°C menghasilkan polimer *core-shell* yang lebih monodispers dibandingkan pada suhu 100°C.

5.2 Saran

- Perlu dilakukan variasi konsentrasi monomer pada formula optimum MMA-BA untuk mendapatkan ukuran partikel yang lebih besar sampai tingkat optimum tertentu.
- Pengurangan jumlah inisiator dapat dilakukan untuk meminimalisasi kemungkinan terjadinya pertumbuhan inti sekunder.
- Perlu dilakukan parameter analisis TEM untuk mengetahui bentuk morfologi polimer yang dihasilkan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Egen, M.; Braun, L.; Zentel, R.; Tännert, K.; Frese, P.; Reis, O.; Wulf, M.; “*Artificial Opals as Effect Pigments in Clear-Coatings*”, *Macromol. Mater. Eng.*, 289, 158-163, 2004
2. Tayeb, G. Gralak, B.; Enoch, S.; “*Structural Colors in Nature and Butterfly-Wing Modelling*”. *Optics and Photonic News*, 40-49, February 2003
3. Goodwin, J.W.; Hearn, J.; Ottewill, R.H., *Colloid Polym. Sci.*, 252, 464, 1974.
4. Ger. 19820302, BASF AG. Penemu : Rupaner, R.; Leyrel, R.J.; Scumacher, P., 2002.
5. Egen, M.; Zentel, R., “*Tuning the Properties of Photonic Films from Polymer Beads by Chemistry*”, *Chem. Mater.*, 14, 2176-2183, 2002
6. WO 0188044, Merck Patent GmbH, penemu : Albrecht, T.; Anselmann, R.; Rodriguez-Mozaz, S., 2001.
7. USPTO 20040253443, penemu : Anselmann, R.; Winkler, H.; Hellmann, G.P.; Ruhl, T.; Vulpius, G.; Dorr, H., “*Moulded Bodies Consisting of Core-Shell Particles*”, 2004.
8. Yablonovitch, E., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2059, 1987.
9. John, S., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2486, 1987.

10. Egen, M.; Zentel, R., "Surfactant-Free Emulsion Polymerization of various Methacrylates; towards Monodisperse Colloids for Polymer Opals", *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 1479-1488, 2001
11. O'Callaghan, K.J; Paine, A.J; Rudin., "Emulsion Polymerization of Supramicron, Monodisperse Acrylic Copolymer Particles with Core-Shell Structures", *Journal of Polymer Science*. 1999
12. Ruhl, T; Hellmann, G.P.; "Colloidal Crystals in Latex Films: Rubbery Opals", *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 3502-3505, 2001.
13. Oktavia, E "Studi Pendahuluan Polimerisasi Emulsi Opal (Colorant Emulsion) Polistirena-ko-Polibutil Akrilat ". Karya Utama Magister Departemen Kimia: FMIPA UI. 2006
14. Irawadi, H. "Pengaruh Inisiator Redoks H_2O_2 -Asam Askorbat dan Pengikat Silang Glisidil Metakrilat terhadap Ukuran dan Distribusi Ukuran Partikel pada Polimerisasi emulsi Core-Shell Butil Akrilat-Stirena". Karya Utama Sarjana Departemen Kimia: FMIPA UI. 2007.
15. Abdullah, I. "Studi Polimerisasi Core-Shell Metil Metakrilat-Butil Akrilat: Pengaruh Konsentrasi Monomer, Jenis dan Komposisi Inisiator terhadap Ukuran Partikel dan Indeks Polidispersitas." Karya Utama Sarjana Departemen Kimia: FMIPA UI. 2007

16. 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 Departemen Kimia : FMIPA UI. 2008
17. Utami, R." *Pengaruh Konsentrasi Surfaktan Sodium Lauryl Sulfate (SLS), Inisiator Ammonium Peroxodisulfate (APS) dan Teknik Polimerisasi terhadap Ukuran Partikel dan Distribusi Partikel Pada Homopolimerisasi Butil Akrilat*". Karya Utama Sarjana Departemen Kimia: FMIPA UI. 2008.
18. Stevens, M.P. *Kimia Polimer (terjemahan)*. Jakarta: Pradnya Paramita.2001
19. Fried,J.R. "*Polymer Science and Technology*". Prentice Hall PTR, New Jersey. 1986
20. Supri.; Siregar, A.H.; "*Sintesis dan Karakterisasi Homopolimer Emulsi Poli (MetilMetakrilat) dengan Variasi Konsentrasi Surfaktan dan Zat Pengalih Rantai*". *e-USU Repository*. Universitas Sumatera Utara. 2004.
21. Yulizar, Yoki dkk. "*Diktat Kuliah Kimia Permukaan*". Depok: Departemen Kimia FMIPA UI.2005
22. Pramauro, E. ; Pelezetti, E. "*Surfactan in Analytical Chemistry: Applications of Organized Amphiphilic Media*". Amsterdam: Elsevier Science. 1996

23. Urban, D.;Takamura, K. "*Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*". Germany. Wiley-VCH. 2002
24. "Metil Metakrilat". <http://www.en.wikipedia.org/wiki/metilmetakrilat> (24 agustus 2008, pukul 14.00)
25. "Butyl Acrylic". <http://basf.com/acrylicmonomers/pdfs/butacry.pdf> (24 agustus 2008, pukul 15.00)
26. "Acrylic Acid". <http://www.basf.com/acrylicmonomers/pdfs/acrylic.pdf> (24 agustus 2008, pukul 15.10)
27. Dow Plastic. "Glycidyl Methacrylate (GMA)". <http://www.dow.com/acrylic/products/gma.html> (25 agustus 2008, pukul 15.15)
28. Braun,D.,H, Cherdron.,M.Rehahn.,H, Ritter., B, Voit. 2005. *Polymer Synthesis: Theory ad Practice, Fundamentals, Methods, Experiment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; xii + 385 hlm.
29. <http://www.scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-42198-113329/unrestricted/ch1.pdf> (30 oktober 2008, pukul 14.10)
30. <http://www.scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-42198-113329/unrestricted/ch1.pdf> (30 oktober 2008, pukul 15.00).
31. Asua, J.M. "*Emulsion Polymerization: from Fundamental Mechanisms to Process Developments*". J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. vol 42. 2004



LAMPIRAN 1: Tabel formulasi polimerisasi *core-shell* MMA-BA

	Tanpa GMA	Dengan GMA 6% bersama pre-emulsi <i>shell</i>	Dengan GMA 3% sebelum pre-emulsi <i>shell</i>
Teknik	Semikontinu	Semikontinu	Semikontinu
Initial Charge			
Air demineral	141,85	141,85	141,85
SLS	3,3	3,3	3,3
Stream 1 Inisiator 1			
Air demineral	4,5	4,5	4,5
APS	3	3	3
Stream 2 Pre-Emulsi MMA			
Air demineral	195	195	190,5
SLS	2,2	2,2	2,2
Metil Metakrilat	150	150	150
GMA	-	-	4,5
KOH	0,15	0,15	0,15
Stream 1' Inisiator 2			
Air demineral	6,63	6,63	6,63
APS	0,87	0,87	0,87
Stream 2' Pre-Emulsi BA			
Air demineral	402,93	393,93	402,93
SLS	0,55	0,55	0,55
Butil Akrilat	86,65	86,65	86,65
Asam akrilat	2,22	2.220	2.220
GMA	-	9	-
KOH	0,15	0,15	0,15
TOTAL	1000	1000	1000

LAMPIRAN 2: Perhitungan kandungan padatan teoritis

Kandungan padatan teoritis

$$= \text{berat monomer} + \text{berat surfaktan} + \text{berat inisiator}$$

% Kandungan padatan teoritis

$$= \frac{\text{kandungan padatan teoritis}}{\text{total formula polimerisasi}} \times 100\%$$

Keterangan :

Total formula polimerisasi	=	1000 g
Berat monomer metil metakrilat	=	150 g
Berat monomer butil akrilat	=	86,65 g
Berat monomer glisidil metakrilat	=	9 g
Berat monomer asam akrilat	=	2.22 g
Berat surfaktan(SLS)	=	6,05 g
Berat inisiator (APS)	=	3,87 g
Berat KOH	=	0,3 g
Berat air demineral	=	<u>741,91 g</u> +
		258,09

$$\% \text{ kandungan padatan teoritis} = (258,09 / 1000) \times 100\%$$

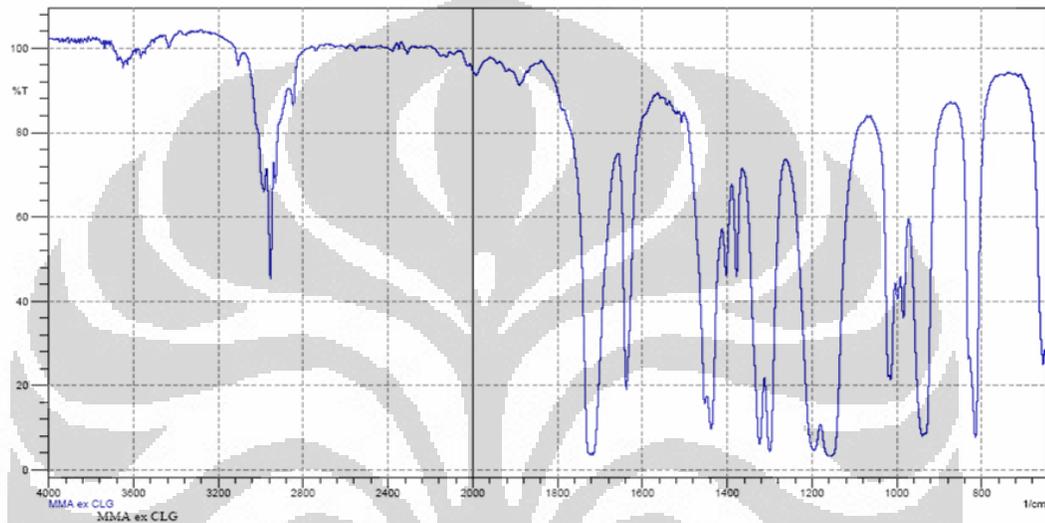
$$= 25,809 \%$$

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

LAMPIRAN 3: Spektra FTIR standar monomer metil metakrilat dan butil akrilat

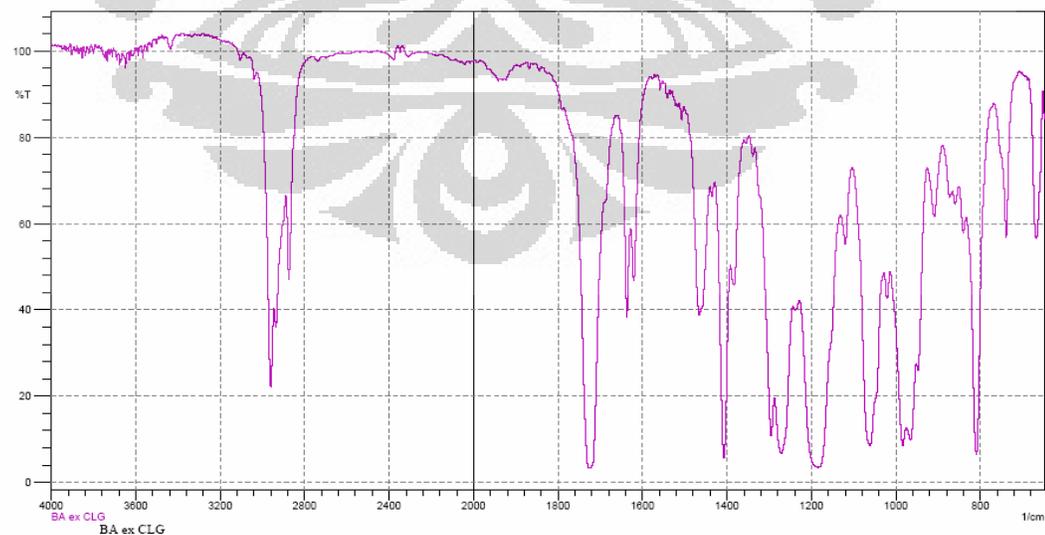
1. Metil Metakrilat

PT Clariant Indonesia
ILP Division
Process & Product Development

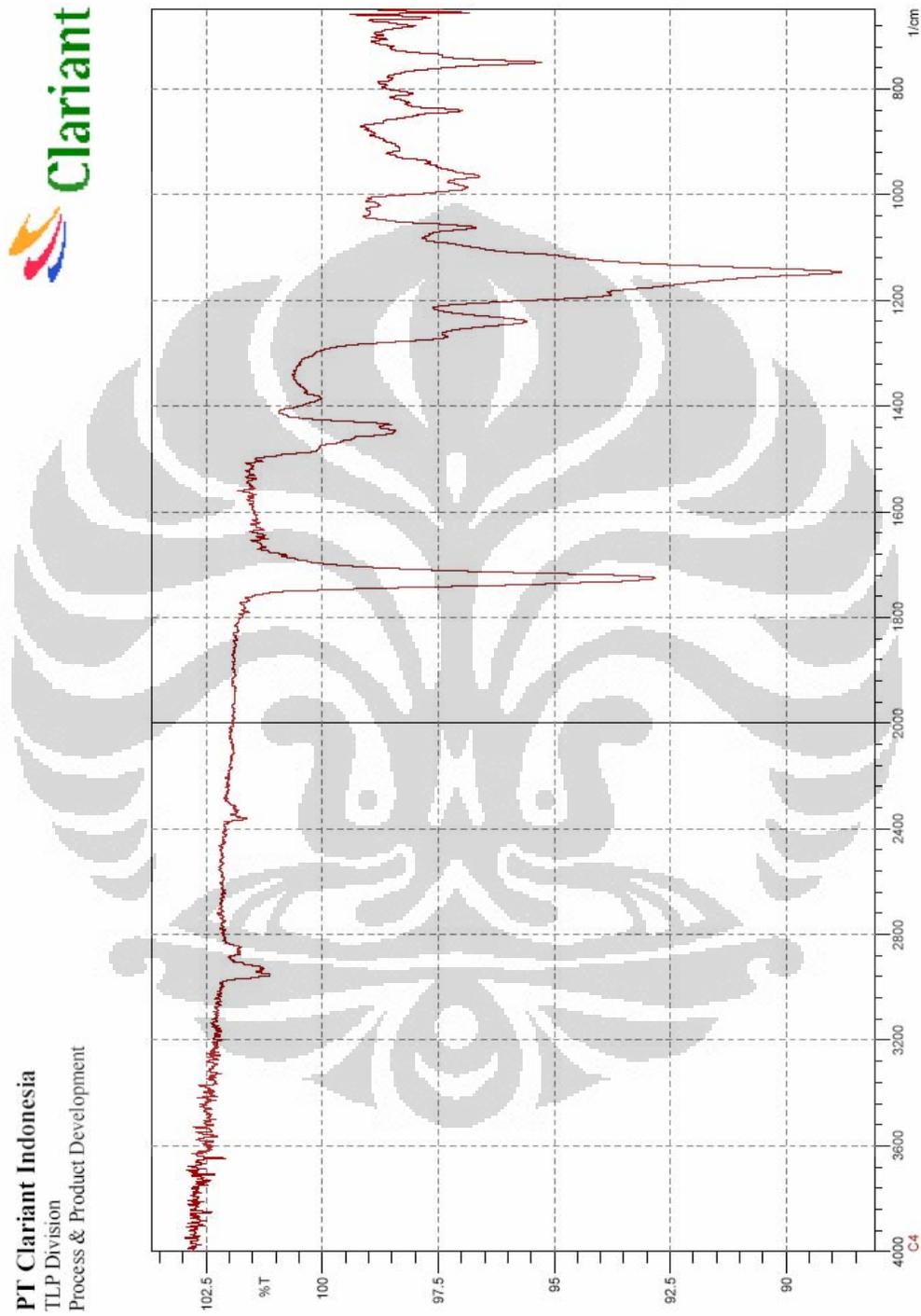


2. Butil Akrilat

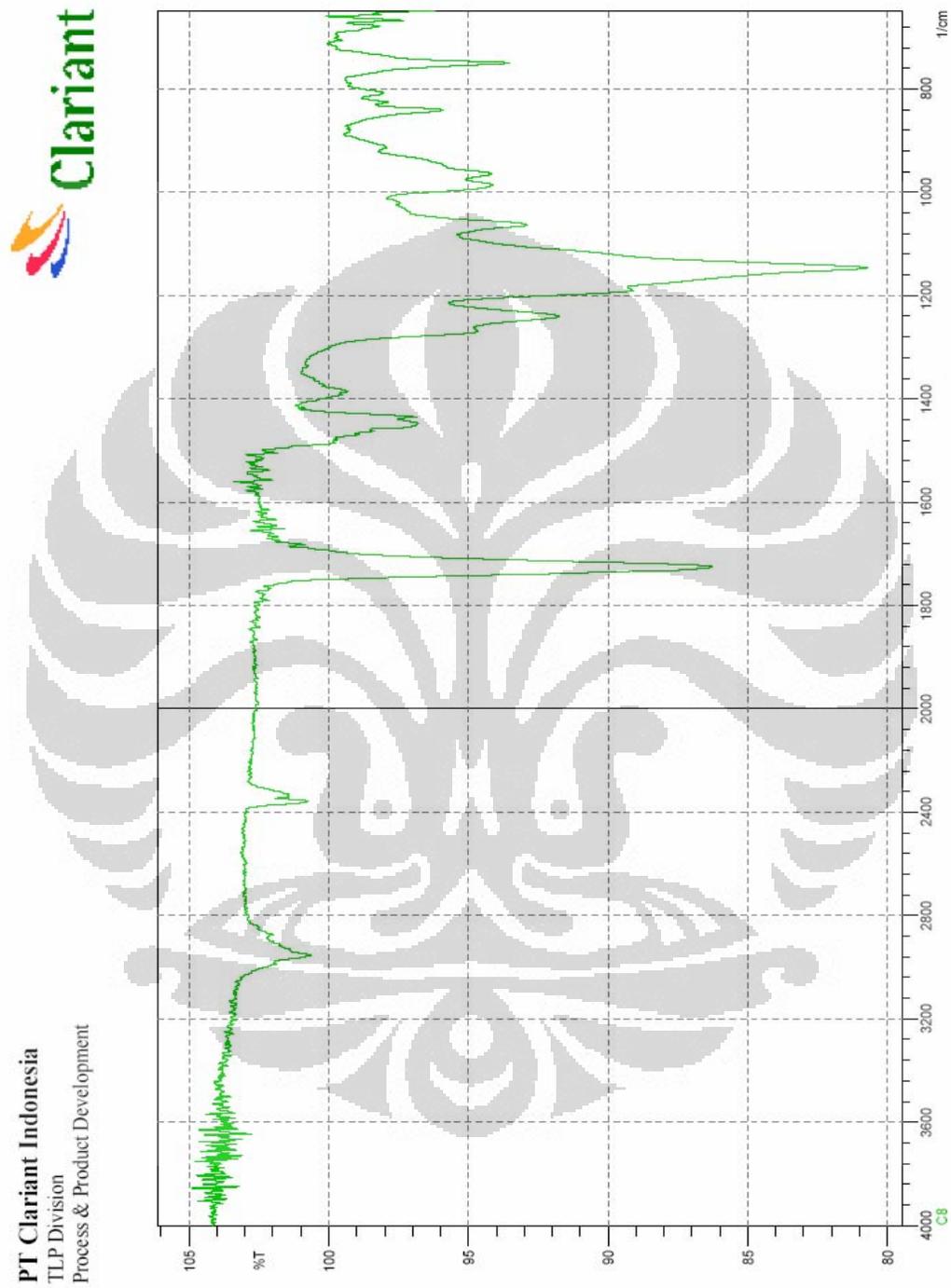
PT Clariant Indonesia
ILP Division
Process & Product Development



LAMPIRAN 4: Spektrum FTIR *core-shell* MMA-BA tanpa GMA



LAMPIRAN 5: Spektrum FTIR core-shell MMA-BA dengan GMA 6%



LAMPIRAN 6 : Ukuran partikel, indeks polidispersitas, dan berat molekul pada polimer *core-shell* MMA-BA tanpa GMA, penambahan inisiator kedua *shot*, suhu *aging* akhir 80°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

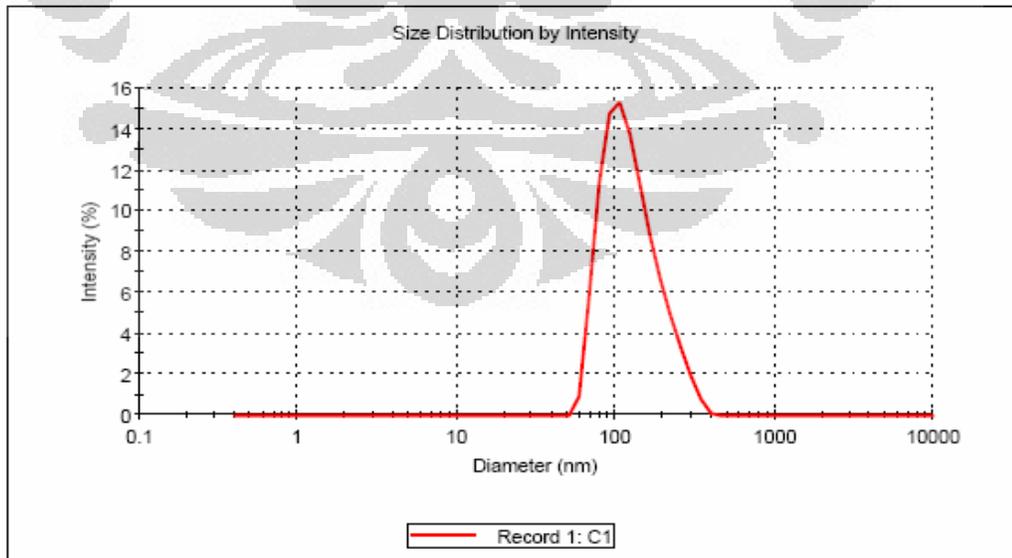
Sample: C1	SOP: Disposable Cuvet External.sop	Solvent: Water
Filename: UI 2008.dts	Record: 1	Refractive Index: 1,33
Date and Time: 13 Nopember 2008 13:35:51	Run duration (s): 100	Viscosity (cP): 0,8872
Notes:		Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 332
 Z-Average size (nm): 114
 Polydispersity index: 0,115
 % Polydispersity: 33,9
 Estimated MW (kDa): 43234,7

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	131,8	100	60687,1	42,8
Peak 2:	0	0	,0	0
Peak 3:	0	0	,0	0



LAMPIRAN 7 : Ukuran Partikel, indeks polidispersitas, dan berat molekul pada polimer *core-shell* MMA-BA tanpa GMA, penambahan inisiator kedua *shot*, suhu *aging* akhir 100°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

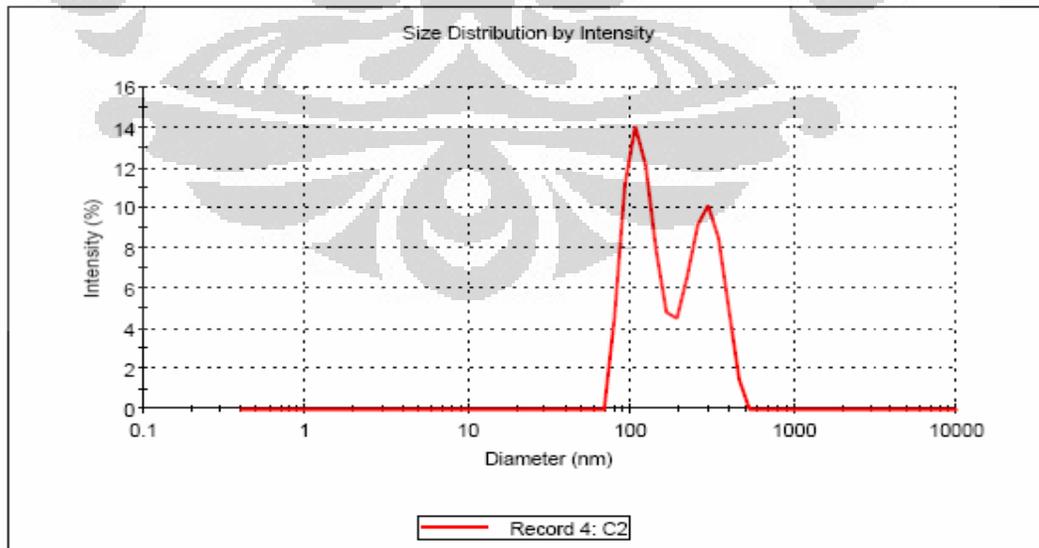
Sample: C2	Solvent: Water
SOP: Disposable Cuvet External.sop	Refractive Index: 1,33
Filename: UI 2008.dts	Viscosity (cP): 0,8872
Record: 4	Temperature (°C): 25,0
Date and Time: 13 November 2008 13:54:39	
Run duration (s): 100	
Notes:	

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 260
 Z-Average size (nm): 152,3
 Polydispersity index: 0,186
 % Polydispersity: 43,1
 Estimated MW (kDa): 85068,0

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	120,4	56	49110,6	25,4
Peak 2:	291	43	386967,0	23,4
Peak 3:	0	0	0	0



LAMPIRAN 8 : Ukuran partikel, indeks polidispersitas, dan berat molekul pada polimer *core-shell* MMA-BA tanpa GMA, penambahan inisiator kedua kontinu, suhu *aging* akhir 80°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

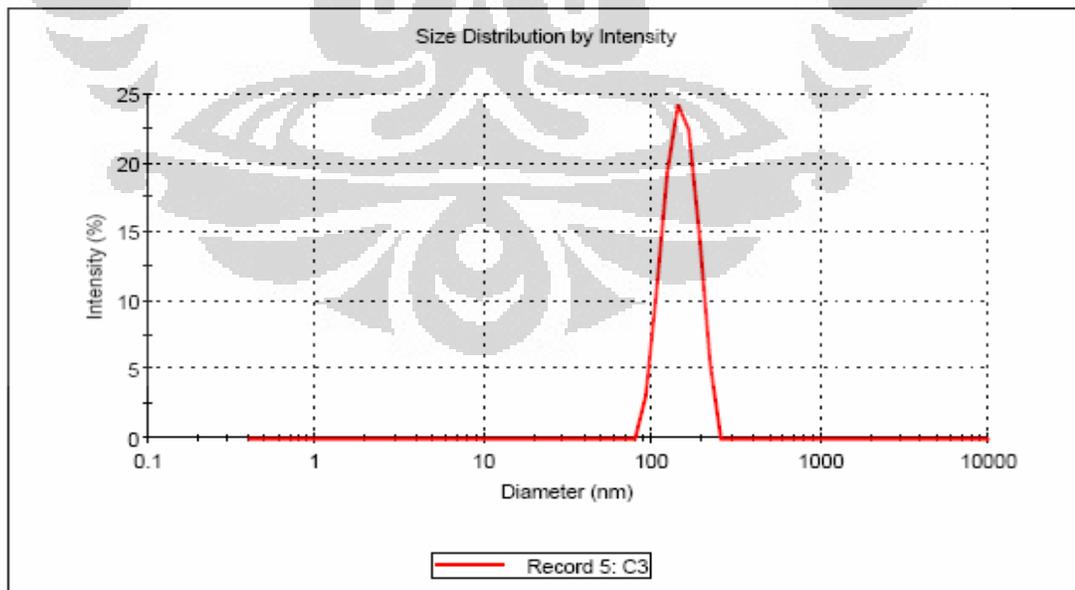
Sample: C3	Solvent: Water
SOP: Disposable Cuvet Internal.sop	Refractive Index: 1,33
Filename: UI 2008.dts	Viscosity (cP): 0,8672
Record: 5	Temperature (°C): 25,0
Date and Time: 13 November 2008 13:57:22	
Run duration (s): 20	
Notes:	

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 284
 Z-Average size (nm): 145,6
 Polydispersity index: 0,181
 % Polydispersity: 42,5
 Estimated MW (kDa): 76583,1

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	149	100	80839,1	21,6
Peak 2:	0	0	,0	0
Peak 3:	0	0	,0	0



LAMPIRAN 9 : Ukuran partikel, indeks polidispersitas, dan berat molekul pada polimer *core-shell* MMA-BA tanpa GMA, penambahan inisiator kedua kontinu, suhu *aging* akhir 100°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

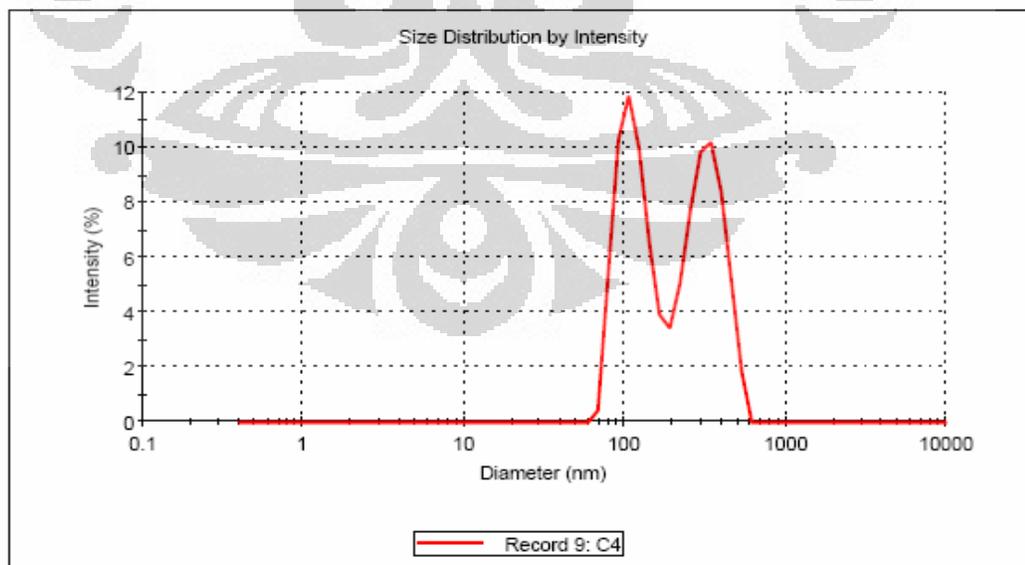
Sample: C4	Solvent: Water
SOP: Disposable Cuvet External.sop	Refractive Index: 1,33
Filename: UI 2008.dts	Viscosity (cP): 0,8872
Record: 9	Temperature (°C): 25,0
Date and Time: 13 Nopember 2008 14:14:12	
Run duration (s): 100	
Notes:	

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 249
Z-Average size (nm): 163,4
Polydispersity index: 0,228
% Polydispersity: 47,8
Estimated MW (kDa): 100381,1

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	117,6	50	46425,9	26,0
Peak 2:	325,3	49	502576,2	26,4
Peak 3:	0	0	,0	0



LAMPIRAN 10 : Ukuran partikel, indeks polidispersitas, dan berat molekul pada polimer *core-shell* MMA-BA GMA 6% bersama pre-emulsi *shell*, penambahan inisiator kedua *shot*, suhu *aging* akhir 80°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

Sample: C5
SOP: Disposable Cuvet External.sop
Filename: UI 2008.dts
Record: 10
Date and Time: 13 Nopember 2008 14:22:25
Run duration (s): 100
Notes:

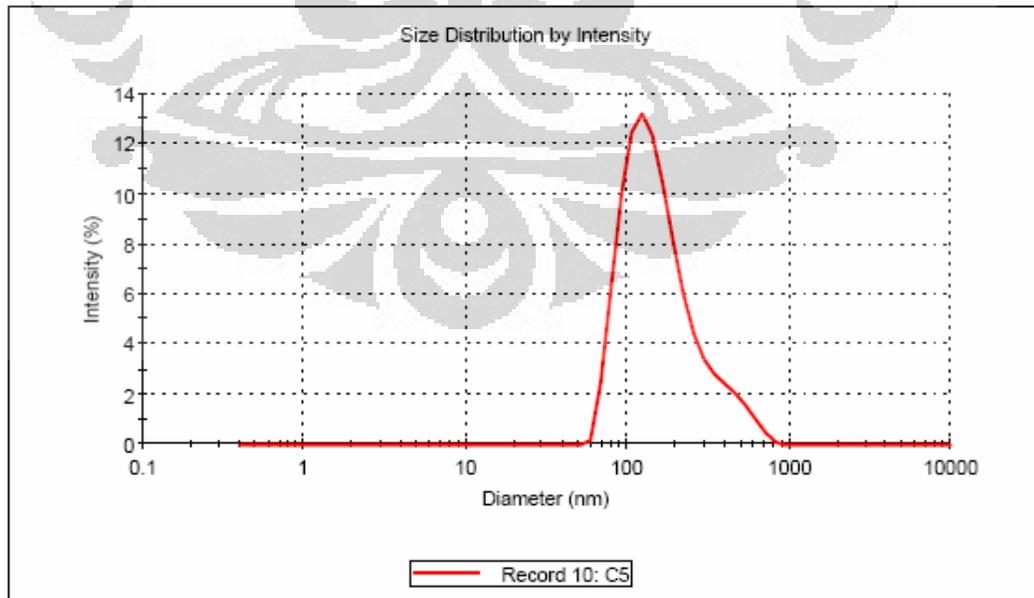
Solvent: Water
Refractive Index: 1,33
Viscosity (cP): 0,8872
Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 460
Z-Average size (nm): 136,7
Polydispersity index: 0,177
% Polydispersity: 42,1
Estimated MW (kDa): 66121,9

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	178,4	100	123175,2	64,4
Peak 2:	0	0	,0	0
Peak 3:	0	0	,0	0



LAMPIRAN 11 : Ukuran partikel, indeks polidispersitas, dan berat molekul pada polimer *core-shell* MMA-BA GMA bersama pre-emulsi *shell*, penambahan inisiator kedua shot, suhu *aging* akhir 100°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

Sample: C6
SOP: Disposable Cuvet External.sop
Filename: UI 2008.dts
Record: 11
Date and Time: 13 Nopember 2008 14:32:41
Run duration (s): 100
Notes:

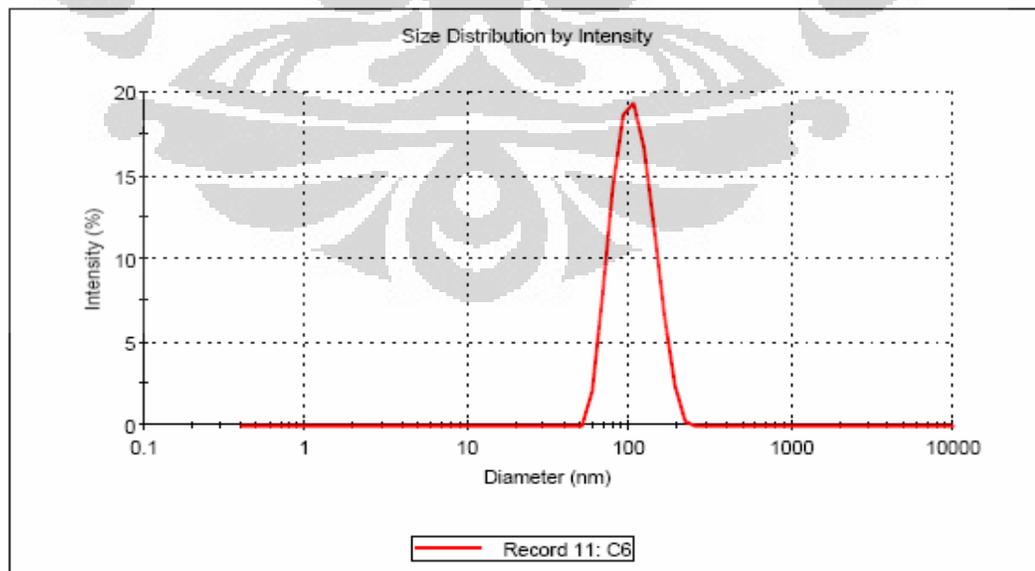
Solvent: Water
Refractive Index: 1,33
Viscosity (cP): 0,8872
Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 345
Z-Average size (nm): 104,7
Polydispersity index: 0,134
% Polydispersity: 36,6
Estimated MW (kDa): 35397,6

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	108,5	100	38502,4	28,1
Peak 2:	0	0	,0	0
Peak 3:	0	0	,0	0



LAMPIRAN 12 : Ukuran partikel, indeks polidispersitas, dan berat molekul pada polimer *core-shell* MMA-BA GMA 6% bersama pre-emulsi *shell*, penambahan inisiator kedua kontinu, suhu *aging* akhir 100°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

Sample: C8
SOP: Disposable Cuvet External.sop
Filename: UI.2008.dts
Record: 13
Date and Time: 13 Nopember 2008 14:46:57
Run duration (s): 100
Notes:

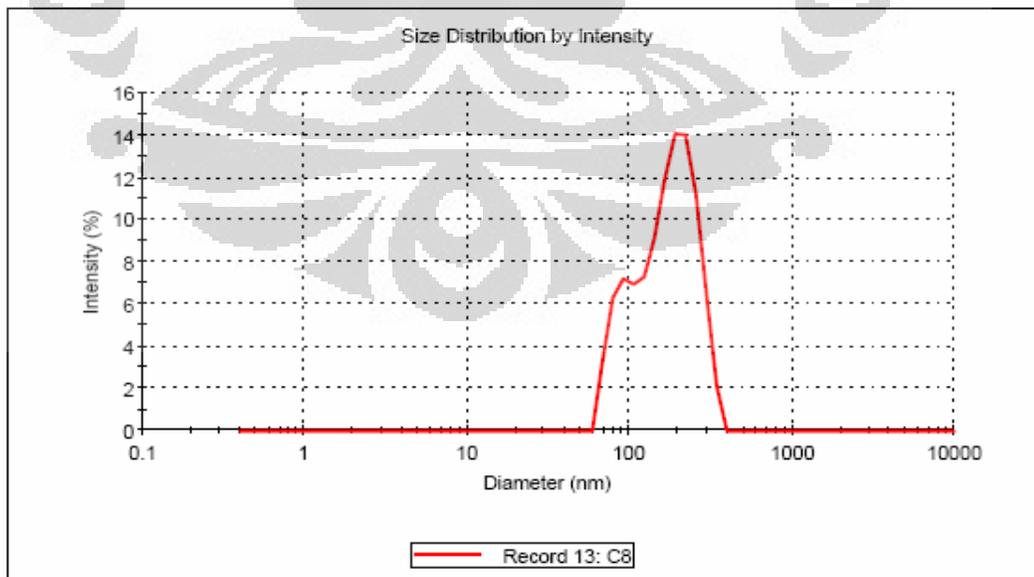
Solvent: Water
Refractive Index: 1,33
Viscosity (cP): 0,8872
Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 388
Z-Average size (nm): 148,6
Polydispersity index: 0,149
% Polydispersity: 38,6
Estimated MW (kDa): 80279,5

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	194,1	77	150097,1	30,5
Peak 2:	88,94	22	24172,6	14,7
Peak 3:	0	0	0	0



LAMPIRAN 13 : Ukuran partikel, indeks polidispersitas, dan berat molekul pada polimer *core-shell* MMA-BA GMA 3% sebelum pre-emulsi *shell*, penambahan inisiator kedua *shot*, suhu *aging* akhir 80°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

Sample: C9
SOP: Disposable Cuvet External.sop
Filename: UI 2008.dts
Record: 14
Date and Time: 13 November 2008 14:53:46
Run duration (s): 100
Notes:

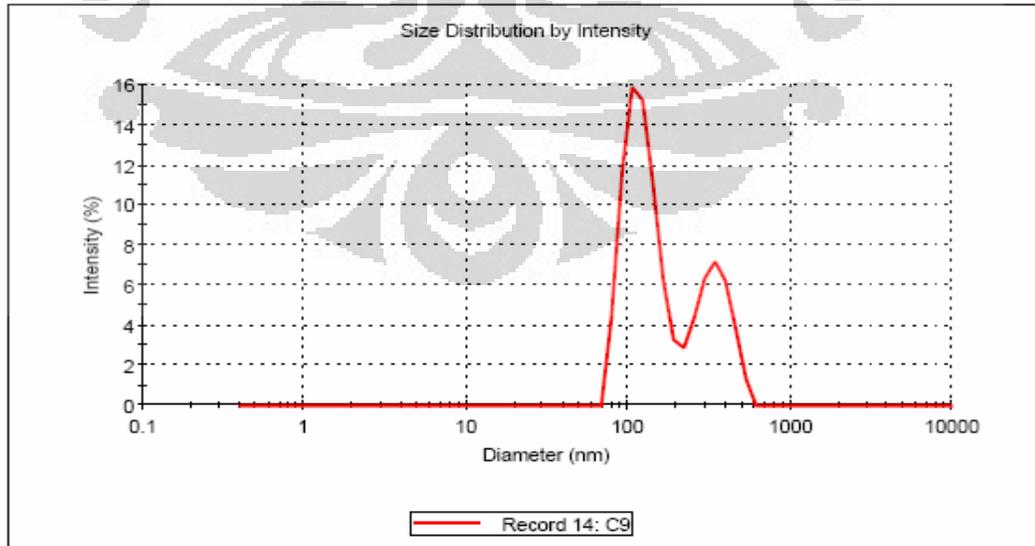
Solvent: Water
Refractive Index: 1,33
Viscosity (cP): 0,8872
Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 240
Z-Average size (nm): 145,4
Polydispersity index: 0,188
% Polydispersity: 43,3
Estimated MW (kDa): 76353,9

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	124,7	68	53337,9	27,3
Peak 2:	342,2	31	565656,8	23,5
Peak 3:	0	0	,0	0



LAMPIRAN 14 : Ukuran partikel, indeks polidispersitas, dan berat molekul pada polimer *core-shell* MMA-BA GMA 3% sebelum pre-emulsi *shell*, penambahan inisiator kedua kontinu, suhu *aging* akhir 100°C

ZetaSizer Nano



Protein Crystal Screening Report

Sample Description

Sample: C12
SOP: Disposable Cuvet External.sop
Filename: UI 2008.dts
Record: 15
Date and Time: 13 November 2008 15:01:52
Run duration (s): 100
Notes:

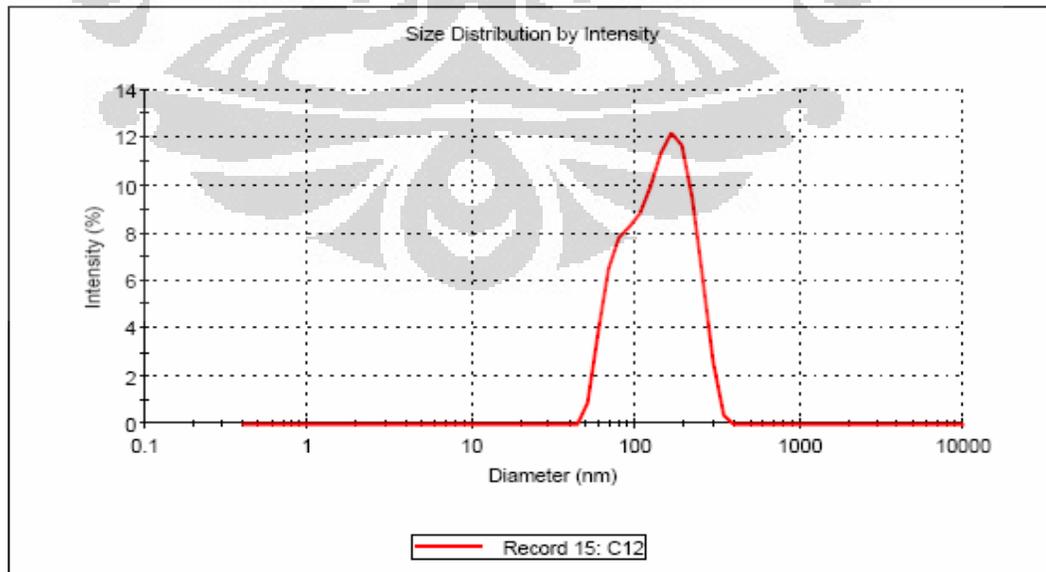
Solvent: Water
Refractive Index: 1,33
Viscosity (cP): 0,8872
Temperature (°C): 25,0

Cumulant Results

Count rate (Kcps): 299
Z-Average size (nm): 121,9
Polydispersity index: 0,159
% Polydispersity: 39,9
Estimated MW (kDa): 50568,2

Distribution Results

	Diam (nm)	% Int	Est MW (kDa)	%Pd
Peak 1:	146,2	100	77387,3	42,3
Peak 2:	0	0	,0	0
Peak 3:	0	0	,0	0



LAMPIRAN 15 : Kurva DSC polimer core-shell MMA-BA

