

STUDI AWAL SINTESA *CARBOXY METHYL CELLULOSE-GRAFT-POLY(ACRYLIC ACID)*/MONMORILONIT SUPERABSORBEN POLIMER HIDRO GEL KOMPOSIT MELALUI PROSES KOPOLIMERISASI CANGKOK

Lik Anah*, Nuri Astrini, Suharto, Asep Nurhikmat dan Agus Haryono

*Pusat Penelitian Kimia – LIPI, Bandung

e-mail : likanah@yahoo.com

Naskah diterima tanggal : 30 April 2010

PRELIMINARY STUDY ON SYNTHESIS OF *CARBOXY METHYL CELLULOSE-GRAFT-POLY(ACRYLIC ACID)*/MONTMORILLONITE SUPERABSORBEN COMPOSITES HYDRO GEL POLYMER BY GRAFT COPOLYMERIZATION

ABSTRACT

A carboxymethyl cellulose-graft-poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent polymer composite (SAPCs) or hydro gel was prepared by graft-copolymerization among carboxymethyl cellulose (CMC), acrylic acid (AA), and montmorillonite (MMT) in aqueous solution. In this research, factors influencing water absorbency or swelling ratio of the hydro gel such as reaction of temperature, concentration of benzoylperoxide (BPO) initiator and concentration of methyl bisacrylamide crosslinker (MBA) were studied. As fixed variable were used time of reaction is five hours and speed of mechanic agitation is 300 rpm. Hydro gel acquired the highest equilibrium water absorbency of 126.56 g/g when ratio of AA to CMC is 10 : 1; 2.5 wt% BPO; 3.75 wt% MBA; and 10 wt% MMT was incorporated. In this experiment the hydro gel PAA Absorb commercial was used as standard that has equilibrium water absorbency of 123 g/g. The graft-copolymerization reaction mechanism, morphology, and thermal stability of the composites were also investigated by FTIR, SEM, and TGA, respectively. FTIR spectra showed –OH of CMC participated in graft polymerization with AA. The introduced CMC and MMT endowed the composite a higher thermal stability.

Keywords : CMC-g-poly(AA)/MMT, superabsorbent polymer composites, hydro gel, BPO, MBA

INTISARI

Material superabsorben polimer komposit (SAPCs) atau hidro gel *karboksimetil selulosa – cangkok - asam poliakrilat* / monmorilonit dipersiapkan melalui proses *graft*-kopolimerisasi antara *karboksimetil selulosa*, asam akrilat (AA), dan monmorilonit (MMT) dalam larutan encer. Dalam penelitian ini telah dipelajari faktor-faktor yang berpengaruh terhadap kemampuan hidro gel dalam menyerap air seperti suhu reaksi, konsentrasi inisiator benzoil peroksida (BPO), dan konsentrasi pengikat silang metil bisakrilamida (MBA). Variabel tetap yang digunakan adalah waktu reaksi 5 jam dan kecepatan pengadukan 300 rpm. Hidro gel hasil penelitian memberikan serapan air atau *swelling ratio* tertinggi 126,56 g H₂O/g hidro gel pada kondisi operasi yaitu rasio AA terhadap CMC adalah 10 : 1, konsentrasi BPO 2,5% w/w, MBA 3,75% w/w, dan MMT 10% w/w. Hidro gel PAA *Absorb* komersial digunakan sebagai standar dengan kesetimbangan penyerapan air 123 g/g. Mekanisme reaksi kopolimerisasi cangkok, morfologi, dan kestabilan panas dari SAPCs dipelajari melalui analisa FTIR, SEM, dan TGA. Hasil spektra FTIR menunjukkan gugus fungsional –OH dari CMC berperan aktif dengan AA. Penggunaan CMC dan MMT dalam proses kopolimerisasi cangkok telah memberikan kestabilan panas yang lebih tinggi pada material hidro gel.

Kata kunci : CMC-g-poli(AA)/MMT, superabsorben polimer komposit, hidro gel, BPO, MBA

Selulosa adalah bahan organik alami yang tersedia melimpah di dunia dan dapat digunakan untuk preparasi berbagai macam material baru. Turunan selulosa seperti CMC dengan gugus karboksimetil (-CH₂-COOH) yang terikat ke beberapa gugus hidroksil dari *monomer* glukopiranososa yang bersenyawa dengan batang tubuh selulosa memiliki aplikasi potensial sebagai polimer fungsional yang ramah lingkungan karena bersifat dapat biodegradasi dan sumber terbarukan. Saat ini metoda cangkok telah dipakai secara luas dalam preparasi kopolimer selulosa (Feng Yan, 2008). Benzoil peroksida (Bz₂O₂) atau disingkat BPO digunakan sebagai inisiator radikal dalam proses kopolimerisasi. Ikatan lemah oksigen-oksigen memberi celah homolitik untuk membentuk radikal bebas benzoil sebagai pemicu reaksi kimia selanjutnya. N,N¹- metilenbiakrilamida (MBA) adalah pengikatsilang yang digunakan selama pembentukan polimer, memiliki formula C₇H₁₀N₂O₂.

Nanoteknologi akan memainkan peranan utama dalam pengembangan produksi SAPs dan SAPCs yang memberikan kinerja yang lebih tinggi (Kiatkamjornwong, S., 2007). Studi nanokomposit organik-anorganik telah menjadi suatu bidang yang sangat penting, salah satunya untuk perbaikan kekuatan produk material polimer. Memperkuat polimer dengan menggunakan sejumlah kecil kaolin telah banyak dilakukan karena turunan material heterostruktural memperlihatkan impresif mekanik, termal, optik, dan sifat-sifat lain yang meningkatkan nilai teknologinya. Tipe-tipe kaolin *phyllosilikat* seperti *kaolinite*, *monmorilonit*, *hectrite*, *saponite*, dan *smica* sintetik adalah material anorganik yang banyak dipakai untuk preparasi komposit hidro gel.

Suatu seri multifungsi komposit superabsorben asam poliakrilat – ko - akrilamida / Ca-monmorilonit / sodium humat telah menunjukkan hasil penyerapan air tertinggi (Yian Zheng, 2008).

Tulisan ini menyampaikan hasil penelitian proses kopolimerisasi cangkok antara karboksimetil selulosa (CMC), asam akrilat (AA), dan monmorilonit (MMT) melalui teknik polimerisasi larutan. Benzoil peroksida digunakan sebagai inisiator dan metilbisakrilamida sebagai pengikat silang. Produk hidro gel hasil penelitian ini akan diaplikasikan sebagai pengkondisi tanah untuk lahan pertanian kering.

METODOLOGI

Bahan dan Alat

CMC dengan spesifikasi teknis diperoleh secara komersial dari P.T. Brataco. Asam akrilat dengan spesifikasi teknis dibeli dari P.T. Pridana Eka. Sedangkan inisiator BPO dengan spesifikasi *pure analyse* dan monmorilonit serta pengikatsilang MBA dengan spesifikasi *pure analyse* dibeli dari E-Merck.

Rangkaian peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari reaktor gelas leher empat yang dilengkapi dengan kondensor, termometer, selang aliran gas nitrogen dan *water bath* seperti dalam Gambar 2.



Gambar 2. Peralatan Proses Polimerisasi

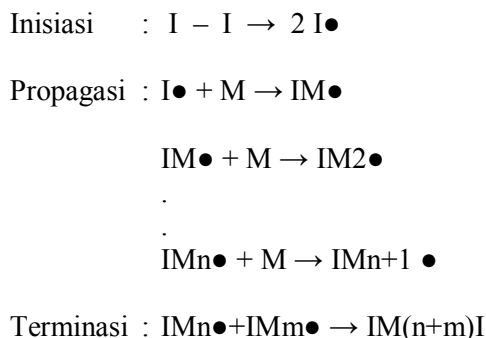
Metoda

Uraian dari tahap-tahap pelaksanaan percobaan adalah sebagai berikut :

1. Proses kopolimerisasi cangkok (*graft copolymerization*) dilaksanakan dengan sistem batch dalam reaktor kapasitas 1 L yang meliputi :

a. Sintesa Asam Poliakrilat (PAA)

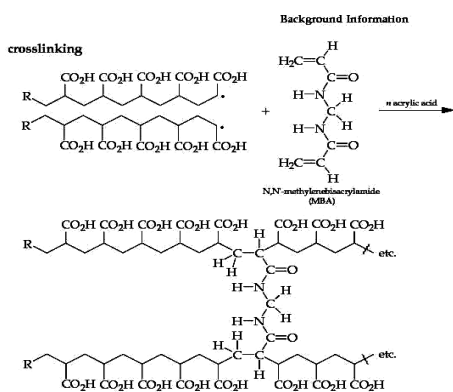
Asam Poliakrilat (PAA) disintesa melalui proses polimerisasi radikal terhadap monomer asam akrilat (AA) menggunakan pelarut organik (air distilat) dalam suasana atmosferik. Mekanisme sintesa PAA meliputi inisiasi suhu, propagasi dan terminasi seperti ditunjukkan dalam Gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme Sintesa PAA

b. Proses Ikatan-silang (crosslink)

Reaksi ikatan silang pada saat polimerisasi sangat penting untuk menghasilkan jejaring polimer (yang dapat menyerap air). Pengikat silang yang digunakan dalam penelitian ini adalah N,N'-metilenbisakrilamida (MBA) yang bereaksi dengan gugus fungsi karboksil pada rantai polimer sehingga terbentuk jejaring polimer seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Kemampuan polimer dalam menyerap air sangat bergantung pada derajat ikat silang.



Gambar 4. Proses Ikatan Silang PAA

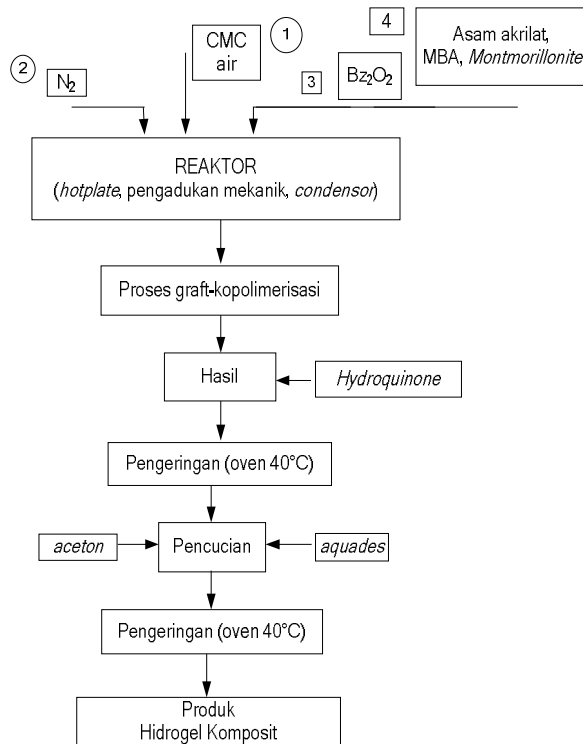
Polimerisasi dilakukan dengan melarutkan monomer asam akrilat dalam aquades pada suhu proses yang diinginkan (50°C – 90°C), tekanan atmosferik dan menggunakan BPO sebagai inisiator yang berfungsi untuk membentuk radikal yang sangat reaktif sehingga monomer AA bergabung

menjadi PAA. Setelah reaksi polimerisasi selesai, polimer dikeringkan, selanjutnya diberi *curing-agent* yang berfungsi menambah derajat ikatan silang pada permukaan partikel polimer, sehingga kinerja serapan airnya menjadi lebih bagus dan lebih mudah dikontrol.

c. Polimerisasi larutan (Solution polymerization)

Proses polimerisasi larutan dilaksanakan dengan mengikuti prosedur sebagai berikut :

- CMC 1,2 g dan aquades 120 mL dimasukkan dalam reaktor gelas. Campuran bahan dipanaskan sampai suhu reaksi yang diinginkan menggunakan sumber panas *hot plate* dibawah suasana aliran gas N₂ selama 30 menit dan dilakukan pengadukan dengan kecepatan 300 rpm. Diagram alir proses kopolimerisasi cangkok disajikan dalam Gambar 5.
- Inisiator BPO 1,2 g (2,5% w/w AA) ditambahkan ketika suhu reaksi yang diinginkan tercapai dan tunggu sampai 15 menit. Campuran asam akrilat 12 g yang dinetralkan dengan larutan NaOH dan pengikatsilang MBA 0,45 g (3,75% w/w AA) ditambahkan ke dalam reaktor.
- *Waterbath* dikendalikan pada suhu yang diinginkan dan dipertahankan selama 5 jam reaksi. Setelah itu masukkan monmorillonit (10% w/w AA) kedalam reaktor dan tunggu sampai 15 menit. Setelah itu tambahkan hidrokuinon 40 mL dan tunggu 5 menit. Reaksi selesai.
- Tuang hasil reaksi kedalam nampan dan keringkan dalam oven 40°C sampai kering. Selanjutnya dilakukan pencucian dengan aquades dua kali dan acetone satu kali. Keringkan kembali dalam oven sampai kering.
- Produk material komposit hidro gel SAPC disimpan dalam kantong plastik dan diberi label sesuai dengan kode percobaan.



Gambar 5. Diagram Alir Proses Kopolimerisasi Cangkok

2. Karakterisasi

a. Swelling Ratio

Tahapan *swelling ratio* adalah :

- Berat kantung nilon ditimbang terlebih dahulu (W_n)
- Berat material komposit hidro gel SAPC ditimbang sebagai W_0
- Kantung nilon yang telah diisi dengan contoh hidro gel kemudian dicelupkan kedalam wadah yang berisi air aquades pada suhu ruang selama 10 menit, kemudian diangkat dan digantung di udara selama 15 menit.
- Berat kantung nilon termasuk berat hidro gel yang telah menyerap air ditimbang sebagai W_t pada $t = 10$ menit.
- Selanjutnya dicelup lagi dan ditimbang lagi sebagai W_t pada 20 menit. Demikian seterusnya sampai 2 jam, dan 24 jam untuk kesetimbangan *swelling*.
- *Swelling ratio* dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$\text{Swelling ratio (g air/g hidrogel)} = \frac{(W_t - W_0 - W_n)}{W_0} \dots \dots \dots (1)$$

b. Analisa Gugus fungsi

Mekanisme kopolimerisasi cangkok dan gugus fungsi yang terjadi dianalisa menggunakan *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*.

c. Uji kestabilan bahan terhadap panas

Kestabilan bahan hidro gel terhadap panas dianalisa menggunakan *Thermal Gravimetry Analyser (TGA)*.

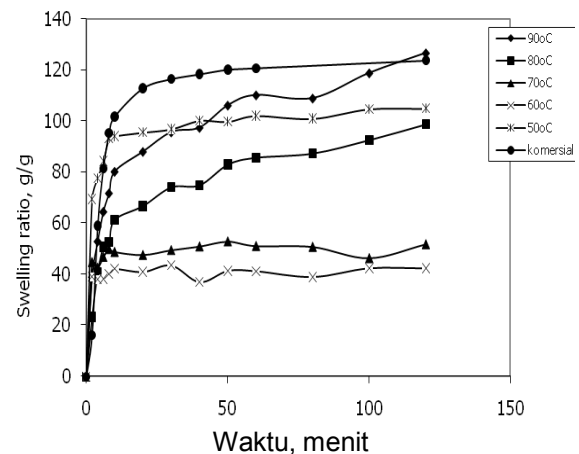
d. Uji homogenitas dan morfology

Morfology bahan dianalisa menggunakan *Scanning Electron Micrograph (SEM)*

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Suhu terhadap *Swelling Ratio*

Hasil percobaan proses kopolimerisasi cangkok pada berbagai suhu proses ($50^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$) dapat dilihat pada Gambar 6.



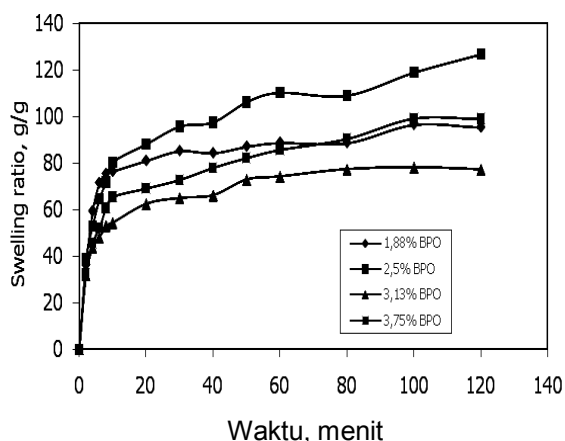
Gambar 6. Pengaruh Suhu Terhadap *Swelling Ratio*

Gambar 6. memperlihatkan bahwa kenaikan *swelling ratio* yang sangat tajam terjadi pada waktu reaksi 10 menit. Setelah 10 menit memperlihatkan kenaikannya berkurang dan cenderung mencapai kesetimbangan *swelling*. Untuk suhu 50°C memberikan *swelling* tertinggi 94,047 g H_2O /g hidro gel,

tetapi setelah 10 menit sudah mencapai kesetimbangan *swelling* dan pada 120 menit memberikan kesetimbangan *swelling* 104,806 g/g. Untuk proses dengan suhu 90°C setelah 10 menit masih memperlihatkan kenaikan *swelling ratio* meskipun kenaikannya landai. Proses pada 90°C memberikan kesetimbangan *swelling ratio* 126 g/g. Pada gambar 6 terlihat bahwa hidro gel komersial PAA *Absorb* sebagai standard memperlihatkan pada waktu 10 menit memberikan kenaikan *swelling ratio* yang tajam yaitu 101,647 g/g dan setelah 10 menit memperlihatkan kenaikan *swelling ratio* yang landai dan cenderung mencapai kesetimbangan *swelling* 123,564 g/g yang dicapai pada waktu 120 menit. Dari hasil tersebut terlihat bahwa hidro gel hasil penelitian pada suhu proses 90°C yang dikomposit dengan monmorilonit memberi hasil kesetimbangan *swelling* yang lebih tinggi dari hidro gel komersial. Penelitian Liu, Z., *et al.*, 2009 memberi hasil bahwa kopolimerisasi AA dengan polisakarida seperti CMC, pati, kitosan menunjukkan hasil terbaik pada proses dengan suhu 75°C.

Pengaruh Konsentrasi Inisiator Terhadap Swelling Ratio

Hasil percobaan proses kopolimerisasi cangkok pada berbagai konsentrasi inisiator BPO yaitu 1,88% - 3,75% w/w AA dapat dilihat pada Gambar 7.



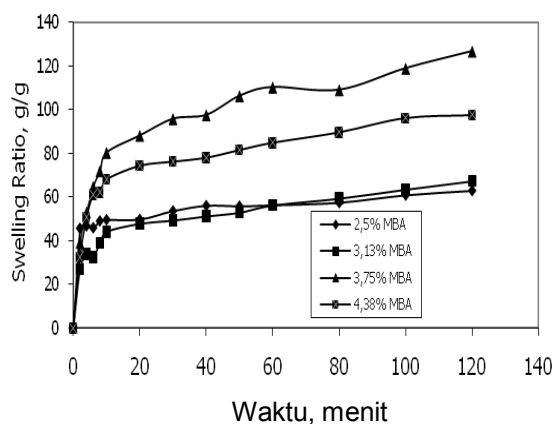
Gambar 7. Pengaruh Inisiator BPO

Terlihat pada Gambar 7. bahwa seluruh proses pada berbagai konsentrasi inisiator rata-rata pada waktu 10 menit memberikan kenaikan *swelling ratio* yang sangat tajam dan sesudah 10 menit memperlihatkan kenaikan yang landai dan

menuju pada kesetimbangan *swelling*. Hasil percobaan menunjukkan bahwa besarnya *swelling ratio* meningkat tajam dengan kenaikan konsentrasi BPO (1,88% - 2,5%) dan jika konsentrasi terus ditingkatkan (3,13% - 3,75%) maka besarnya *swelling ratio* cenderung menurun karena jumlah radikal yang diproduksi meningkat akibat dari kenaikan konsentrasi BPO. Peningkatan produksi radikal pada konsentrasi inisiator yang lebih tinggi meningkatkan kecepatan polimerisasi yang berakibat pada menurunnya kerapatan ikatan silang dan faktor ini bertanggung jawab untuk penurunan kapasitas *swelling* polimer (Sahoo, P., *et al.*, 2006). Konsentrasi BPO 2,5% memberikan hasil *swelling ratio* tertinggi 126,56 g/g yang dicapai pada waktu 120 menit.

Pengaruh Konsentrasi Pengikat Silang Terhadap Swelling Ratio

Hasil percobaan proses kopolimerisasi cangkok pada berbagai konsentrasi pengikatsilang MBA yaitu 2,5% - 4,38% w/w AA dapat dilihat pada Gambar 8.



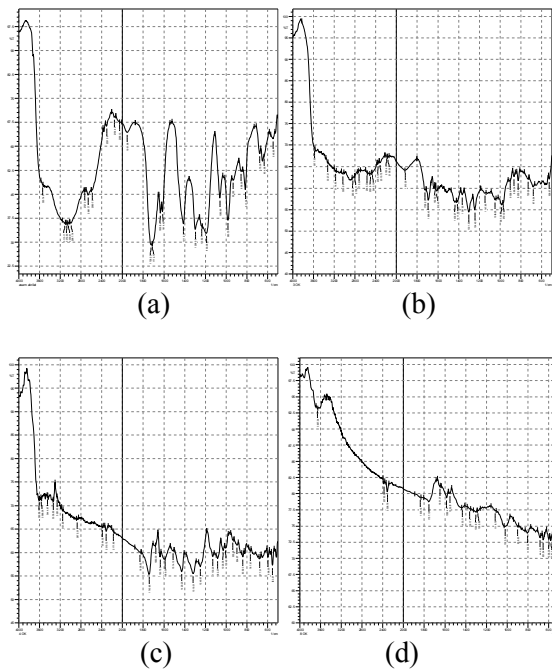
Gambar 8. Pengaruh Pengikat Silang MBA

Pada percobaan dengan berbagai konsentrasi MBA yang hasilnya disajikan pada Gambar 8. terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi MBA yaitu 2,5 % w/w, 3,13 % w/w dan 3,75 % w/w memberikan *swelling ratio* atau penyerapan air yang cenderung meningkat. Dan *swelling ratio* tertinggi 126,56 g/g dicapai pada proses dengan konsentrasi MBA 3,75 % w/w. Selanjutnya jika konsentrasi pengikat silang MBA terus ditingkatkan menjadi 4,38 % w/w maka menunjukkan penyerapan air yang

kembali menurun. Dengan demikian terbukti bahwa kenaikan konsentrasi pengikat silang akan memberikan kenaikan *swelling ratio*, tetapi jika konsentrasinya terus ditingkatkan maka memberikan kecenderungan penurunan kembali *swelling ratio*. Fenomena ini terjadi akibat dari bertambahnya titik-titik ikatan silang selama polimerisasi yang menyebabkan pembentukan jaringan juga bertambah dan hal ini yang membuat ruangan untuk tempat air yang masuk menjadi berkurang. Fenomena tersebut sesuai dengan teori *Flory's network* (Flory, 1953).

Hasil Analisa Gugus Fungsi

Hasil spektra FTIR terhadap hidro gel hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9. Kurva FTIR :

- a) AA,
- b) CMC,
- c) Hidro gel SAP hasil Penelitian,
- d) Hidro gel SAPCs hasil Riset

Gambar 9. adalah spektra FTIR untuk hidro gel hasil proses kopolimerisasi cangkok CMC-Asam akrilat yang dikomposit dengan monmorilonit pada kondisi optimum. FTIR dilakukan pada daerah 4000 cm^{-1} sampai 500

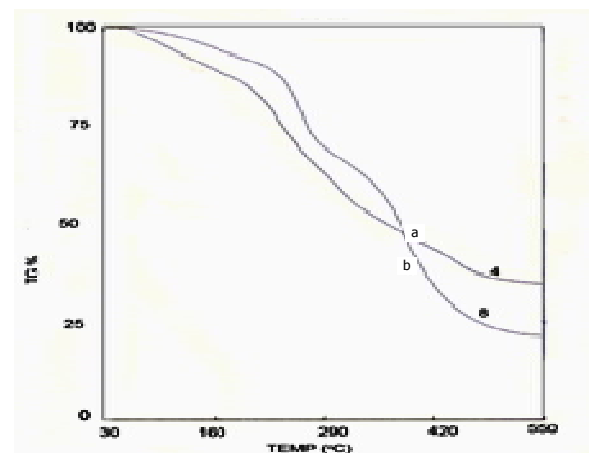
cm^{-1} . Analisa spektral pada pita serapan yang terjadi pada range bilangan gelombang tersebut disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik Pita Serapan FTIR

Bilangan gelombang (cm^{-1})	Gugus fungsi yang terjadi
804	C – C stretch
1020	C-OH stretch
1433	C-OH in-plane bend
1585	NH ₂ deformation CONH ₂ groups
1767	C = OH stretch
2308	H-bonded OH stretch (solid and liquid state)
2376	H-bonded OH stretch (solid and liquid state)

Hasil Analisa Kestabilan Bahan

Hasil analisa kestabilan hidro gel terhadap panas disajikan pada Gambar 10.



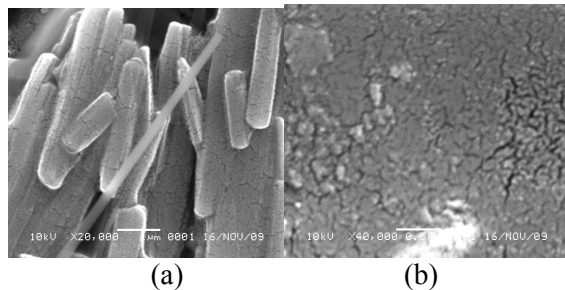
Gambar 10. Kurva TGA:

- a) Hidro gel SAP,
- b) Hidro gel SAPC Monmorilonit

Pada Gambar 10. terlihat bahwa penurunan berat hidro gel SAPC monmorilonit (Gambar 10b.) pada suhu yang sama yaitu 217°C adalah 10 % (90% Tg) yang berarti lebih kecil dari pada penurunan berat hidro gel SAP (Gambar 10a.) yang mencapai 18,5% (81,5% TG). Dengan demikian terbukti bahwa dengan memasukkan CMC dan monmorilonit dalam proses kopolimerisasi cangkok memberikan hasil kestabilan terhadap panas yang lebih tinggi.

Hasil Analisa Morfologi

Uji homogenitas dan morfologi hasilnya dapat dilihat pada Gambar 11.



Gambar 11. Kurva SEM:

- a) Hidro gel SAP,
- b) Hidro gel SAPC
Monmorilonit

Pada Gambar 11a. terlihat bahwa struktur morfologi partikel tampak besar-besar dan tidak homogen. Pada Gambar 11b. struktur morfologi partikel tampak kecil dan seragam meskipun terlihat partikel tidak terpisah atau kurang menyebar.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa proses komposit hidro gel dengan bahan organik polimer alam selulosa yaitu CMC dan bahan anorganik monmorilonit melalui proses kopolimerisasi cangkok dalam larutan encer telah memberikan produk hidro gel dengan *swelling ratio* tertinggi 126,56 g H₂O/g hidro gel dicapai pada suhu 90°C, konsentrasi inisiator BPO 2,5% dan konsentrasi pengikat silang MBA 3,75%. Hidro gel SAPC monmorilonit memiliki kestabilan yang lebih tinggi terhadap panas dibandingkan dengan hidro gel SAP. Dan juga memiliki unjuk kerja yang sama (*swelling ratio*) dengan hidro gel komersial PAA *Absorb* sebagai standard yang memiliki *swelling ratio* 123 g H₂O/g hidro gel.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih disampaikan kepada saudara Yaty Ruchyati, Hartini Sari Purwani, Hidayat dan Samsudin yang telah turut berpartisipasi dalam pelaksanaan percobaan di Laboratorium Proses Kimia.

DAFTAR PUSTAKA

- Athawale, V.D.; Rathi, S.C.; 1999. Graft Polymerization : Starch as a Model Substrate. *Journal Macromol.Sci,-Rev.Macromol.Chem.Phys, C39, 445-480.*
- Feng Yan L.; Wei Tao; 2008. Graft copolymerization of N,N dimethylacrylamide to cellulose in homogenous media using atom transfer radical polymerization for hemocompatibility. *Journal of Biomedical Science and Engineering, 1, 37-43.*
- Flory, P.J. (1953). *Principles of polymer chemistry.* Ithaca, NY: Cornell University Press.
- Kiatkamjornwong, S., 2007. Superabsorben Polymers and Superabsorben Polymer Composites. *Science Asia 33 Supplement 1: 39-43.*
- Liu Z., Miao Y., Wang Z., Yin G., 2009. Synthesis and Characterization of a novel Super-absorben Based on Chemically modified pulverized Wheat Straw and Acrylic Acid. *Carbohydrate Polymer.*
- Sahoo, P., et al, "J. Material Science" (2006) 41: 6470-6475
- Super absorben polymer are poised for good growth. Tersedia di www.plastemart.com.
- Yian Zheng et al, 2008. Preparation, Swelling, and Slow-release : Characteristics of Superabsorben Composite Sodium Humate. *Ind.Eng.Chem.Res, 47(6), p.1766-1773.*
- Zohuriaan-Mehr, M.J., 2005. Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization : A Comprehensive Review. *Iranian Polymer Journal, 14 (3), 235-265.*