



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**FUNGSIONALISASI SELULOSA  
MELALUI POLIURETANISASI DENGAN PENAMBAHAN POLIETILEN  
GLIKOL DAN DIISOSIANAT**

**TESIS**

**IMAM PRABOWO  
1506694995**

**FAKULTAS TEKNIK  
DEPARTEMEN TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL**

**DEPOK  
JUNI 2017**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**FUNGSIONALISASI SELULOSA  
MELALUI POLIURETANISASI DENGAN PENAMBAHAN  
POLIETILEN GLIKOL DAN DIISOSIANAT**

**TESIS**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Teknik**

**IMAM PRABOWO  
1506694995**

**FAKULTAS TEKNIK  
DEPARTEMEN TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL**


**DEPOK  
JUNI 2017**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Imam Prabowo

NPM : 1506694995

Tanda Tangan :  .....

Tanggal : Juni 2017



## HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :

Nama : Imam Prabowo


NPM : 1506694995

Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material

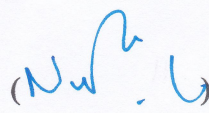
Judul Tesis : Fungsionalisasi Selulosa Melalui Poliuretanisasi Dengan  
Penambahan Polietilen Glikol Dan Diisosiyanat

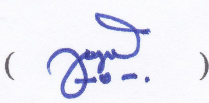
Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

## DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Mochamad Chalid, S.Si, M.Sc.Eng (  )

Penguji : Dr. Ir. Rini Riastuti, M.Sc (  )

Penguji : Nofrijon Bin Imam Sofyan Ph.D (  )

Penguji : Jaka Fajar Fatriansyah M.Sc., Ph.D. (  )

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : Juni 2017



## KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, karena hanya atas rahmat dan karunia-Nyalah saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik, Universitas Indonesia. Tesis ini saya persembahkan kepada orangtua, Ibunda Sukaryati dan Ayahanda Kanali, serta kedua adik saya atas do'a, kasih sayang serta dukungannya terhadap saya sehingga saya dapat menyelesaikan tesis ini. Selain itu, saya menyadari bahwa tanpa bantuan dan bimbingan dari pihak sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada :

1. Dr. Mochammad Chalid S.SI, M.Sc.Eng selaku dosen pembimbing yang telah membantu saya dalam penyusunan tugas tesis ini.
2. Orang Tua serta keluarga penulis yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral
3. Prof. Dr. Ir. Anne Zulfia Syahrial, M.S selaku dosen pembimbing akademis yang senantiasa membantu saya dalam masa perkuliahan
4. Bapak Prof , Dr. Ir. Johnny Wahyuadi Mudaryoto DEA, Ibu Dr.Ir. Rini Riasturi M.sc, Nofrijon Bapak Bin Imam Sofyan Ph.D dan bapak Jaka Fajar Fatriansyah M.Sc., Ph.D dan teman saya bapak Juniko Nur Pratama.

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalasa segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi inni membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan.

Depok, Juni 2017



Penulis



## HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Imam Prabowo  
NPM : 1506694995  
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material  
Departemen : Teknik Metalurgi dan Material  
Fakultas : Teknik  
Jenis karya : Tesis

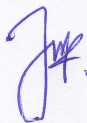
Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Non-eksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

### **FUNGSIONALISASI SELULOSA MELALUI POLIURETANISASI DENGAN PENAMBAHAN POLIETILEN GLIKOL DAN DIISOSIANAT**

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/ pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta. Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : Juni 2017

Yang menyatakan



( Imam Prabowo )



## ABSTRAK

Nama : Imam Prabowo  
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material  
Judul Tesis : Fungsionalisasi Selulosa Melalui Poliuretanisasi Dengan Penambahan Polietilen Glikol Dan Diisosianat

Dewasa ini, plastik menjadi salah satu dari masalah lingkungan disebabkan karena sifat plastik yang tidak dapat terurai di alam. Masalah sampah plastik ini telah memicu para ilmuwan untuk mengembangkan material ramah lingkungan untuk meminimalisir dampak dari sampah plastik ini. Baru-baru ini penggunaan selulosa yang merupakan salah satu komponen dalam serat alam menjadi sangat massive dimana selulosa ini selain memiliki sifat yang dapat terurai di alam memiliki juga sifat mekanik dan termal yang baik sehingga sangat memungkinkan untuk dilakukan pencampuran dengan material plastik yang mengakibatkan meningkatnya kekuatan mekanik dan suhu serta. Pada penelitian kali ini difokuskan untuk menggabungkan antara selulosa dengan poliuretan sebagai matrik. Sayangnya, terjadi ketidakcocokan yang diakibatkan sifat yang berbeda antara kedua material, dimana selulosa bersifat hidrofilik sementara poliuretan bersifat hidrofobik. Mekanisme untuk mencampurkan kedua material yang tidak seragam ini dapat dilakukan melalui teknik cangkok melalui reaksi senyawa diisosianat dengan selulosa. Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi dengan menggunakan Fourier-Transform Infrared (FT-IR) untuk mengkonfirmasi adanya gugus fungsi pada senyawa yang terbentuk, Simultaneous Thermal Analysis (STA) untuk mengetahui kestabilan dan sifat termal dari material, Scanning Electron Microscope (SEM) untuk memeriksa morfologi permukaan senyawa yang terbentuk serta <sup>1</sup>H-Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H-NMR) untuk membuktikan struktur dari material yang akan terbentuk. Hasil yang didapatkan adalah bahwa struktur dari material yang terbentuk terdiri dari selulosa sebagai chain extender dan hard segment sementara senyawa diisosianat sebagai hard segment yang mengikat antara selulosa dengan polyol sebagai soft segment. Penambahan selulosa sebanyak 2,5 gram dan HMDI sebesar 5 mol dapat meningkatkan secara berturut-turut suhu leleh pada bagian keras dari 417,92°C menjadi 460,72°C dan dari 417,92°C menjadi 467,04°C.

Kata Kunci : selulosa, *chain extender*, poliuretan, kestabilan termal, teknik cangkok

## ABSTRACT

Name : Imam Prabowo  
Program : Metallurgy and Materials Engineering  
Title : Functionalization of cellulose through polyurethanization by the addition of polyethylene glycol and diisocyanate

Nowadays, plastics, becoming one of environmental problems, cause land pollutions due to its degradability. It has led studies to develop an environmental-friendly material to minimise the impacts of those land pollutions. Recently, the usage of cellulose to reduce the land pollution becomes popular in our societies because of its biodegradability and availability. Cellulose, the largest main component of natural fibers besides hemicellulose, lignin, and pectin, has the high strength and specific modulus and lightweight material. Hence, it can be combined into the polymeric material as a filler to improve not only the strength but also degradability of material. This research was focused to combine cellulose and polyurethane as a matrix. Unfortunately, cellulose and polyurethane have different properties in which polyurethane is polar while cellulose is non-polar so resulting poor compatibility. The mechanism, however, to enhance the compatibility through interface reaction between isocyanate and cellulose is known as grafting technique. Apart from increasing the compatibility between two different materials, the focus of this research is to investigate the addition of diisocyanate and cellulose on the properties of hybrid polyurethane-cellulose material. The experiments were conducted by using Fourier-Transform Infrared (FT-IR) to confirm the functional functions, Simultaneous Thermal Analysis (STA) to investigate thermal stability, Scanning Electron Microscope (SEM) to examine the surface morphology and  $^1\text{H}$ -Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H}$ -NMR) to probe the structure of hybrid material. The result reveals that the structure of hybrid material consists of cellulose as chain extender in hard segment which connect two diisocyanate compounds and polyol as soft segment. Furthermore, the addition of diisocyanate and cellulose affect the thermal stability of hybrid material in which the addition of cellulose could increase whereas the addition of diisocyanate could decrease the thermal stability. The addition of 2.5 gram of cellulose and 5 mole of diisocyanate can increase hard segment's temperature from  $417,92^\circ\text{C}$  to  $460,72^\circ\text{C}$  and from  $417,92^\circ\text{C}$  to  $467,04^\circ\text{C}$  respectively.

Keyword : cellulose, chain extender, polyurethane, thermal stability, grafting technique



## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	v
ABSTRAK .....	vi
ABSTRACT .....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR TABEL .....	xi
DAFTAR GAMBAR .....	xii
<b>BAB I PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1.Latar Belakang.....	1
1.2. Rumusan Masalah .....	3
1.3. Tujuan Penelitian.....	3
1.4. Hipotesis Penelitian .....	4
1.4. Ruang Lingkup Penelitian .....	4
1.6. Sistematika Penulisan .....	4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>6</b>
2.1. Poliuretan.....	6
2.1.1. Sintesis Poliuretan.....	6
2.1.2. Hard Segment Poliuretan .....	9
2.1.3. Soft Segment Poliuretan .....	10
2.1.4. Chain Extender Poliuretan .....	11
2.1.5. Peningkatan Sifat Poliuretan.....	11
2.2. Selulosa.....	12
2.2.1. Struktur Selulosa.....	13
2.2.2. Sifat Fisik Selulosa .....	15
2.2.3. Ekstraksi Serat Selulosa .....	17
2.3. Modifikasi Permukaan Serat Selulosa.....	18
2.3.1. Modifikasi Fisik Permukaan Serat Selulosa .....	19
2.3.2. Modifikasi Kimia Permukaan Serat Selulosa .....	20
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>23</b>
3.1. Diagram Alir Penelitian.....	23

3.2. Bahan .....	24
3.2.1. Bahan .....	24
3.3. Proses Pembuatan Poliuretan Hibrida berbasis Selulosa.....	25
3.3.1. Preparasi Poliuretan .....	25
3.3.2. Preparasi Poliureran-Selulosa Hibrida .....	26
3.3.3. Separasi Poliuretan-Selulosa Hibrida .....	26
3.4. Karakterisasi .....	26
3.4.1. <i><sup>1</sup>H-Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H-NMR)</i> .....	27
3.4.2. <i>Fourier Transform Infrared (FTIR)</i> .....	27
3.4.3. <i>Simultaneous Thermal Analysis (STA)</i> .....	27
3.4.4. <i>Scanning Electron Microscope (SEM)</i> .....	28
<b>BAB IV PEMBAHASAN DAN ANALISIS .....</b>	<b>29</b>
4.1. Struktur Material Poliuretan-Selulosa Hibrida .....	29
4.2. Sifat Termal Material Poliuretan-Selulosa Hibrida .....	38
4.3. Morphologi Permukaan Material Poliuretan-Selulosa Hibrida .....	44
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>49</b>
5.1. Kesimpulan .....	49
5.2. Saran .....	50
<b>DAFTAR REFERENSI .....</b>	<b>51</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN .....</b>	<b>57</b>



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Derajat kristalinitas dan dimensi lateral dari serat selulosa [27].....	16
Tabel 2.2 Perbandingan Sifat Mekanik antara selulosa dan material lain [27].....	16
Tabel 2.3 Sifat Selulosa [27] .....	17
Tabel 3.1 Variabel yang digunakan.....	24
Tabel 4.1 Range nilai ppm pada material poliuretan hibrida [41].....	37
Tabel 4.2 Perbandingan Integrasi pada material poliuretan hibrida.....	37
Tabel 4.3 Perbandingan Suhu Transisi Gelas dan Suhu Leleh Material PU-Sel ..	39
Tabel 4.4 Perbandingan Suhu Transisi Gelas dan Suhu Leleh Material PU-Sel ..	41

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Mekanisme reaksi diol dengan diisocyanate [2] .....	6
Gambar 2.2 Interaksi molekul diisocyanate [16] .....	10
Gambar 2.3 Struktur Kimia PU dan TPU [14] .....	11
Gambar 2.4 Struktur molekul serat selulosa [24] .....	13
Gambar 2.5 Skema serat selulosa dari sel tumbuhan [25] .....	14
Gambar 2.6 Ikatan hidrogen intra dan inter molekul selulosa [25] .....	15
Gambar 2.7 Daerah kristalin dan amorp pada serat selulosa [26] .....	15
Gambar 2.8 Percobaan teknik lapisan demi lapisan oleh Decher [32] .....	19
Gambar 2.9 Metode modifikasi kimia pada serat selulosa [34] .....	20
Gambar 2.10 Ilustrasi mekanisme grafting [35] .....	21
Gambar 2.11 Ilustrasi mekanisme reaksi isosianat dengan selulosa [37] .....	22
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian .....	23
Gambar 4.1 Material poliuretan-selulosa.[37] .....	29
Gambar 4.2 Kurva FTIR Sampel No 1 Kode MP5H0,5S .....	30
Gambar 4.3 Kurva FTIR Sampel No 2 Kode MP2H2,5S .....	31
Gambar 4.4 Kurva FTIR Sampel No 3 Kode MP2H0,5S .....	32
Gambar 4.5 Perbandingan kurva FTIR MP5H0.5S dengan MP2H0,5S .....	33
Gambar 4.6 Perbandingan kurva FTIR MP2H2.5S dengan MP2H0,5S .....	34
Gambar 4.7 Struktur material poliuretan hibrida .....	35
Gambar 4.8 Grafik HNMR (a) MP5H2,5S (b) MP2H2,5S dan (c) MP2H0,5S....	36
Gambar 4.9 Perbandingan DSC Kode Sampel MP2H0.5S dan MP2H2,5S .....	40
Gambar 4.10 Perbandingan DSC Kode Sampel MP2H0.5S dan MP5H0,5S .....	41
Gambar 4.11 Perbandingan TGA MP2H0.5S, MP5H0,5S dan MP2H2.5S .....	44
Gambar 4.12 Morphologi Permukaan Sampel Kode MP2H2.5S. ....	45
Gambar 4.13 Morphologi Permukaan Sampel Kode MP2H0.5S. ....	45
Gambar 4.14 Morphologi Permukaan Sampel Kode MP5H0.5S(a)5000(b)500X	46
Gambar 4.15 Morphologi Permukaan Sampel Kode MP5H0.5S (a)5000X. ....	47
Gambar 4.15 Morphologi Permukaan Sampel Kode MP5H0.5S (b)1000X.....	48



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1.Latar Belakang

Penggunaan poliuretan sangat luas misalnya dalam industri konstruksi, industri kemasan, insulasi, cat maupun komponen kendaraan bermotor. Produk poliuretan dibuat dalam berbagai bentuk diantaranya *rigid*, *semi-rigid*, *flexible foam*, *elastomer*, dan *high viscous fluid*. Busa poliuretan kaku umumnya digunakan sebagai material isolator pada komponen pendingin, sementara busa poliuretan fleksibel digunakan sebagai bahan utama untuk material bantalan pada industri transportasi, rumah tangga dan kemaasan. Pasar global dari poliuretan sendiri diperkirakan mencapai 13.600 ton kilo pada tahun 2010 dan meningkat sebesar 17.950 ton kilo pada tahun 2016. Sebagian besar pasar poliuretan didominasi oleh industri rumah tangga dan desain interior diikuti oleh industri konstruksi [1].

Poliuretan disintesis melalui reaksi antara senyawaan diisosiyanat yang mengandung gugus isosiyanat dan hidroksil atau poliol yang mengandung dua gugus hidroksil [2]. Umumnya poliuretan tersusun atas dua segmen yaitu *soft segment* dan *hard segment* dimana *soft segment* dikenal sebagai *polyol* atau *macrodiol* yang memiliki berat molekul yang tinggi seperti *polyethylene glycol* (PEG), *polycaprolactone* (PCL) dan *polytetrahydrofuran* (PTHF). *Soft segment* ini memiliki rantai lurus dan bersifat lentur sehingga memiliki modulus elastisitas yang tinggi serta suhu transisi gelas ( $T_g$ ) yang rendah, sementara itu, *hard segment* dikenal dengan *diisocyanate* atau yang dikenal dengan nama *4, 4' – dyphenyl diisocyanate* (MDI), *toluene diisocyanate* (TDI), *4-4' dibenzyl diisocyanate* (DBDI) dan *4,4'–Methylenebis (cyclohexyl isocyanate)* (HMDI). *Hard segment* ini berperan dalam menentukan sifat kaku sehingga dapat berpengaruh terhadap sifat mekanik dari poliuretan. Modifikasi pada *hard segment* dan *soft segment* akan mempengaruhi sifat dari poliuretan yang dihasilkan [3]. Sejauh ini poliuretan dibuat dengan metode konvensional, yaitu reaksi antara senyawa diisosiyanat dengan poliol melalui reaksi kondensasi.

Selulosa merupakan salah satu komponen dari serat alam. Selulosa sebagai *biopolymer* yang keberadaannya sangat berlimpah di alam memiliki sifat diantaranya sifat yang dapat diperbaharui, tersedia dengan jumlah yang berlimpah, ringan serta memiliki kekuatan dan spesifik modulus yang tinggi [4]. Selulosa tersusun atas dua cincin *anhydroglucose* (AGU) yang terhubung dengan  $\beta$ -1,4 *glucosidic*. Selulosa adalah sebuah makromolekul yang bersifat polar dimana kepolaran berasal dari tiga gugus hidroksil pada atom karbon no 2, 3 dan 6. Meskipun bersifat polar, selulosa tidak larut dalam pelarut protik yang memiliki atom oksigen (gugus hidroksil) atau atom nitrogen (gugus amina). Serat selulosa pertama kali dilakukan modifikasi/fungsionalisasi pada tahun 1870 dengan mereaksikan serat selulosa dan asam nitrosulfur (campuran dari nitrat dan asam sulfur) untuk membentuk selulosa nitrat dan dengan menambahkan plasticizer untuk menghasilkan senyawa *celluloid*. Prinsip modifikasi atau fungsionalisasi serat selulosa ini dilakukan dengan mereaksikan gugus hidroksil pada selulosa dengan senyawa tertentu untuk mendapatkan material baru yang alami sehingga mengurangi masalah pencemaran akibat material berbahan dasar minyak bumi. Dengan menggunakan serat selulosa sangat mungkin untuk mendapatkan material yang ringan, dapat didaur-ulang, dan murah dibandingkan dengan menggunakan serat gelas dan karbon [5].

Penelitian ini difokuskan untuk memodifikasi selulosa dengan isosianat sebagai *coupling agent* pada pembentukan uretan. Selulosa akan berperan sebagai *chain extender* pada *hard segment* bersamaan dengan senyawa diisosianat serta polietilen glikol sebagai *soft segment*. Ketiga senyawa tersebut akan memengaruhi sifat poliuretan yang terbentuk di mana semakin banyak *hard segment* maka material akan kaku dan stabil pada suhu tinggi. Pada material poliuretan, senyawa isosianat akan membantu membentuk *interfacial bonding* antara serat selulosa dengan polimer poliuretan dan meningkatkan kompatibilitas dari kedua material. Penelitian yang terkait dengan modifikasi selulosa sebagai *chain extender* pada poliuretan, dilakukan oleh Belgacem dkk [6] yang memadukan *pre-formed polymer* PCL dan *phenyl isocyanate* dengan selulosa sebagai *chain extender*. Gallego dkk [7] menggunakan metil selulosa dengan HMDI untuk menggunakan minyak Castor. Kemudian Siqueira

dkk [8] menggunakan *N-Octadecyl isocyanate* dan *sisal fiber* dengan matriks polimer *polilactic acid* (PLA). Penggunaan selulosa yang ditambahkan sebagai rantai utama dari poliuretan ini diharapkan dapat meningkatkan sifat termal dari poliuretan yang dihasilkan.

## 1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka rumusan masalah dari penelitian ini antara lain :

1. Bagaimana pengaruh perbandingan konsentration HMDI : PEG 6000 dan selulosa terhadap struktur kimia poliuretan yang terbentuk?
2. Bagaimana pengaruh selulosa sebagai *chain extender* dan senyawa HMDI terhadap temperatur transisi gelas ( $T_g$ ) dan temperatur leleh ( $T_m$ ).

Pada penelitian ini digunakan beberapa variabel digunakan sebagai data pembandingan dalam menentukan pengaruh faktor-faktor tersebut di atas, dengan pengelompokan sebagai berikut:

1. Variabel tetap : Waktu pencampuran selama 1 jam dan jumlah PEG 6000 serta volum DMF masing-masing sebanyak 15 gram dan 25 ml.
2. Variabel tidak tetap : Jumlah massa selulosa sebanyak 0,5 gram, 1,5 gram dan 2,5 gram dan jumlah mol HMDI sebesar 2, 3, 4 dan 5 mol.

## 1.3. Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah di atas, maka tujuan dalam penelitian ini antara lain :

- a. Mempelajari karakteristik struktur dari poliuretan berbasis HMDI dan PEG 6000
- b. Mempelajari pengaruh selulosa sebagai *chain extender* dan senyawa HMDI terhadap temperatur transisi gelas ( $T_g$ ) dan temperatur leleh ( $T_m$ ).
- c. Mempelajari morfologi permukaan pada poliuretan berbasis HMDI dan PEG 6000

#### 1.4. Hipotesis Penelitian

Fungsionalisasi/Modifikasi selulosa melalui poliuretanisasi dengan penambahan polietilen glikol dan diisosianat dapat meningkatkan sifat termal dari poliuretan

#### 1.5. Ruang Lingkup Penelitian

a. Material dan Proses :

Material yang digunakan dalam penelitian ini antara lain,, *Polyethylene glycol* dengan berat molekul ( $M_w$ ) = 6000, *4,4'-Methylenebis(cyclohexyl isocyanate)* (HMDI). Proses sintesis dilakukan dengan metode dua tahap, yakni pembentukan *prepolymer*, dan pembentukan poliuretan.

b. Pengujian

Pengujian yang dilakukan antara lain pengujian H-NMR (*H-Nuclear Magnetic Resonance*) yang dilakukan di LPPT UGM untuk mengetahui struktur molekul secara kuantitatif, pengujian FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) untuk mengetahui struktur molekul secara kualitatif, dilakukan di DTMM FTUI, pengujian STA (*Simultaneous Thermal Analysis*) untuk mengetahui sifat termal seperti  $T_g$  dan  $T_m$  pada poliuretan yang terbentuk.

c. Waktu dan Tempat

Penelitian akan dilakukan di Laboratorium Polimer Departemen Metalurgi dan Material FTUI pada tahun 2017.

#### 1.6. Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dilakukan untuk membantu penyusunan tugas akhir. Sistematika terstruktur ini diharapkan dapat mempermudah pembaca memahami konten dari penelitian yang dilakukan.



1. Bab I Pendahuluan

Bagian ini berisi pengantar untuk membantu pemahaman mengenai latar belakang dan tujuan akhir dari penelitian yang dilaksanakan. Bagian ini diharapkan dapat memberikan gambaran secara ringkas mengenai penelitian yang dilaksanakan.

2. Bab 2 Tinjauan Pustaka

Bagian ini berisi teori-teori dasar yang digunakan sebagai penunjang penelitian yang dilakukan.

3. Bab 3 Metode Penelitian

Bagian ini menjelaskan mengenai alur penelitian yang dilakukan, lengkap beserta metode yang digunakan, parameter-parameter penelitian dan langkah karakterisasi sifat-sifat material.

4. Bab 4 Data dan Pembahasan

Bagian ini berisi data-data yang diperoleh pada penelitian serta analisa data-data tersebut untuk menghasilkan pembahasan mengenai fenomena-fenomena yang terjadi pada penelitian yang dilaksanakan.

5. Bab 5 Kesimpulan dan Saran

Bagian ini berisi kesimpulan yang ditarik dari penelitian yang telah dilaksanakan dan saran-saran untuk pengembangan penelitian selanjutnya.

## TINJAUAN PUSTAKA

Poliol dibuat berdasarkan reaksi adisi katalis *propylene oxide* (PO) atau *ethylene oxide* (EO) kedalam hidroksil atau amina yang mengandung initiator atau dengan polyesterification dari dua asam seperti *adipic acid* dengan *glycol*.

Terdapat banyak sekali jenis poliol, tetapi secara keseluruhan dapat dikelompokkan menjadi dua kategori yaitu:

### 1. Polieter poliol

Polieter poliol diproduksi oleh polimerisasi anionik alkilena oksida, (misalnya: propilena oksida, etilen oksida) dengan adanya inisiator dan katalis. Polieter poliol adalah senyawa utama yang digunakan dalam busa kaku dan busa fleksibel. Polieter poliol diproduksi oleh polimerisasi anionik alkilena oksida (misalnya: propilena oksida, etilen oksida) dengan adanya inisiator dan katalis. Polieter poliol untuk busa poliuretan kaku diproduksi menggunakan inisiator fungsionalitas tinggi seperti gliserol, sorbitol dan sukrosa.

### 2. Poliester poliol

Poliester poliol untuk busa poliuretan dapat diproduksi oleh reaksi asam dasar (misalnya: asam adipat dan asam ftalat) dengan glikol (misalnya: etilena glikol dan propilen glikol) ataupun dibuat dengan pembukaan cincin polimerisasi lakton. Contoh dari jenis poliol ini adalah poli(1,6-heksanadiol) karbonat. Bahan-bahan ini digunakan dalam pembuatan poliuretan yang fleksibel. Namun, untuk busa poliuretan kaku, poliol poliester aromatik adalah tipe poliol yang paling sering digunakan karena dapat meningkatkan ketahanan busa terhadap api dan asap yang dihasilkan sedikit.

Molekul diisosianat adalah senyawa yang mengandung dua gugus isosianat baik dapat berupa gugus aromatik seperti *diphenylmethane diisocyanate* (MDI) atau toluene *diisocyanate* (TDI) atau juga gugus alifatik seperti *hexamethylene diisocyanate* (HDI) dan *isophorone diisocyanate* (IPDI). Isosianat memiliki gugus fungsi ( $-N=C=O$ ) yang memiliki reaktivitas tinggi terhadap nukleofil yang memiliki proton. Reaksi yang terjadi merupakan adisi nukleofilik melalui ikatan ganda karbon nitrogen. Secara umum, isosianat aromatik lebih reaktif dibandingkan isosianat alifatik

dan gugus diisosianat pada atom karbon primer dapat bereaksi lebih cepat dibandingkan gugus diisosianat pada atom karbon sekunder maupun tersier. Adanya substituen penarik elektron pada cincin aromatik akan meningkatkan reaktivitas gugus isosianat, sedangkan donor elektron akan menurunkan reaktivitas karena pengaruh halogen sterik sebagai tambahan terhadap adanya efek induksi. Poliisosianat aromatik telah digunakan untuk persiapan isosianat berbasis busa. Isosianat alifatik tidak digunakan karena poliisosianat alifatik bereaksi lambat dengan gugus hidroksi, sedangkan untuk reaksi busa membutuhkan reaktivitas tinggi. Poliisosianat utama yang digunakan adalah toluen diisosianat (TDI) dan metilen difenildiisosianat (MDI). Pada poliuretan senyawa diisosianat adalah senyawa kimia yang beracun yang dapat mengakibatkan dampak yang berbahaya seperti iritasi kulit dan asma [12]. Secara umum diisosianat dapat mengalami reaksi *irreversible* dengan air dengan membentuk urea dan karbon dioksida menghasilkan suatu senyawa yang tidak stabil [13].

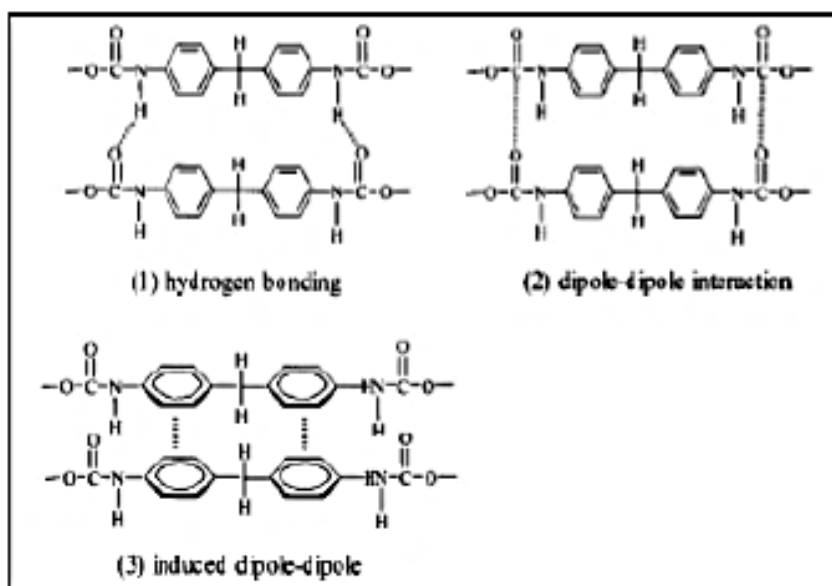
Poliuretan hasil sintesis ini menunjukkan kelemahan terhadap cuaca dan ketahanan kimia yang buruk pada rantai utama akibat dari struktur molekul yang hidrolitik sehingga poliuretan menjadi tidak stabil dan rentan terdegradasi oleh lingkungan [13]. Jenis poliol yang digunakan dalam proses sintesis poliuretan akan memengaruhi sifat dari poliuretan yang terbentuk. Poliol dengan gugus fungsi hidroksil yang sedikit seperti polietilen glikol akan menghasilkan poliuretan yang lentur, sedangkan poliol dengan gugus hidroksil yang banyak akan membuat poliuretan lebih kaku akibat terbentuk hubungan silang yang banyak [14]. Penambahan katalis berupa senyawa basa (amina), garam logam atau senyawa organo logam berfungsi untuk mempercepat reaksi isosianat-air dan reaksi isosianat-poliol. Kompleks organo logam digunakan sebagai katalis yang kuat untuk reaksi isosianat-poliol pada pembentukan poliuretan. Penambahan katalis diperlukan karena reaktivitas isosianat dengan gugus hidroksil yang moderat. Reaktivitas isosianat bergantung kepada hambatan sterik dari gugus hidroksil dan menurun mulai dari hidroksil primer, sekunder, hingga hidroksil tersier. Katalis yang ditambahkan biasanya jenis amina basa tersier atau organometal. Contoh katalis antara lain *Stannous 2-ethylhexanoate*, *Di-butil tin di-laurat*, *kalium oktoat*, *kalium asetat* dan lain-lain [15].



Poliuretan terdiri dari campuran antara fase kristalin dengan fase amorf yang dikenal dengan istilah segmentasi. Poliuretan yang termasuk dalam elastomer termoplastik tersusun dari jaringan fisik yang membentuk struktur dua fasa, dengan *hard segment* terpisah untuk membentuk domain diskret dalam matriks *soft segment*. *Hard segment* berfungsi sebagai jembatan dan sebagai pengisi yang memperkuat matriks *soft segment* tersebut [14].

### 2.1.2 Hard Segment Poliuretan.

*Hard segment* dalam poliuretan ditandai dengan adanya gaya van der Waals dan interaksi ikatan hidrogen. *Hard segment* memengaruhi sifat mekanik poliuretan khususnya modulus, kekerasan serta kekuatan sobek. Pada poliuretan elastomer termoplastik di suhu tinggi sangat tergantung pada struktur *rigid segment*. *Rigid segment* merupakan kontribusi antara *diisocyanate* sebagai *hard segment* dan *chain extender*. Ikatan hidrogen terjadi antara *hard segment* yang membentuk struktur domain *triblock copolymer* dengan *chain extender* atau *soft segment*. Ikatan hidrogen terjadi pada blok kopolimer yang memiliki derajat kebebasan. Hal ini mempengaruhi struktur morfologi dan sifat material. Ikatan hidrogen memainkan peran penting dalam perilaku struktur serta sifat segmentasi. Umumnya, ikatan hidrogen terdiri dari vibrasi gugus -NH dan gugus -CO. Distribusi ikatan hidrogen antar vibrasi gugus NH dan gugus CO dapat diartikan sebagai fungsi komposisi, segmentasi, jenis chain extender serta massa molekul. Jenis ikatan tersebut tergambar pada Gambar 2.2. Selain itu, ikatan hidrogen juga berperan penting dalam kompaktibilitas dari inter-segmen dan inter-rantai molekul poliuretan. *Hard segment* dalam poliuretan yang digunakan merupakan turunan polimer (polymer derivatives) dari diisosianat yang memiliki gugus fungsi  $R-N=C=O$  ganda yang berfungsi untuk mengikat bagian *soft segment* di kedua sisi untuk membuat *linear block copolymer*. Diisosianat disebut sebagai *hard segment* karena molekulnya dapat membuat crosslink semu dengan molekul diisosianat lainnya [16].



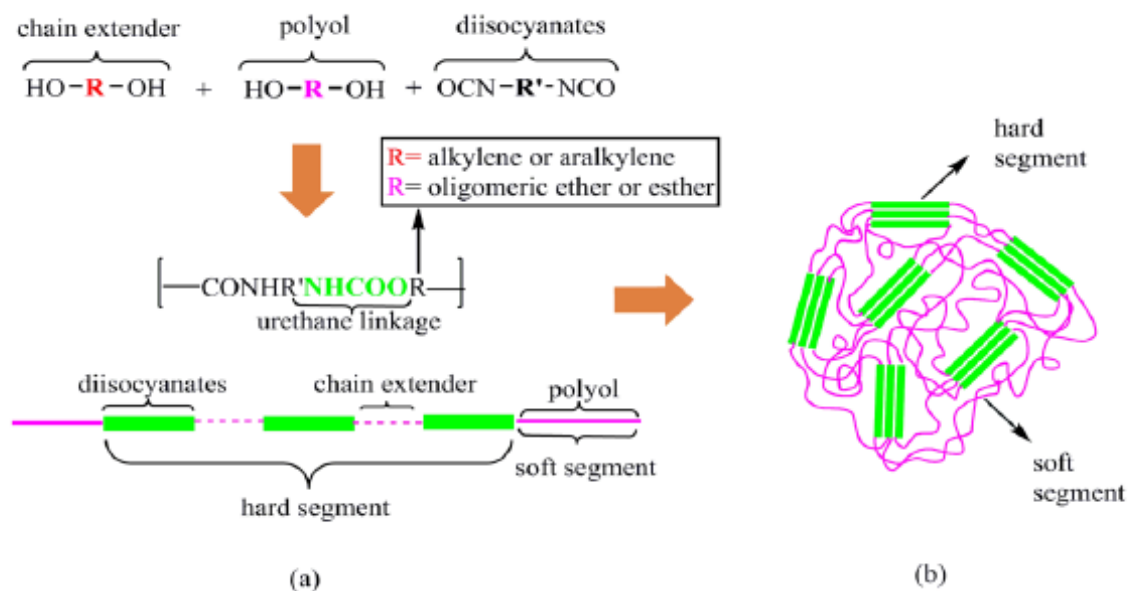
Gambar 2.2. Interaksi molekul diisocyanate [16].

### 2.1.3 Soft Segment Poliuretan.

Bagian elastis (soft segment) dalam kopolimer blok tidak hanya memengaruhi sifat elastis pada material, namun juga berperan besar kepada keuletan dan sifat-sifat pada temperatur rendah. Sebagai contoh, kopolimer polieter/ester bersegmen yang terdiri dari *soft segment poly(tetramethylene oxide)*, *poly(propylene oxide)*, dan *poly(ethylene oxide)* dan satu tipe *hard segment* dengan kandungan sekitar 60% stabil pada suhu 200°C [15]. Penyerapan air dan sifat-sifat pada temperatur rendah pada kopolimer blok tersegmentasi dianggap sebagai fungsi dari *soft segment*. Suhu transisi gelas ( $T_g$ ) dari *soft segment* sangat menentukan kualitas dari fasa material khususnya suhu transisi gelas dan elastisitas. Struktur dari *soft segment* rantai utama adalah faktor yang sangat penting dalam mengontrol sifat elastomer [15,16]. *Soft segment* adalah golongan poliol yaitu polimer yang memiliki berat molekul tinggi. Selain itu, poliol yang digunakan sebagai *soft segment* harus memiliki gugus fungsi  $\text{--OH}$  ganda untuk menghubungkan diisocyanat yang ada dalam bentuk *linier block copolymer*. Oleh karena itu, poliol juga sering disebut sebagai makrodiol (gugus  $\text{--OH}$  ganda).

### 2.1.4 Chain Extender Poliuretan.

Selain *hard segment* dan *soft segment*, poliuretan juga memiliki *chain extender* yang berfungsi untuk menjembatani (branching) molekul *diisocyanate* dalam membentuk hubungan silang semu dan *triblock copolymer*. *Chain extender* yang digunakan adalah golongan polimer bergugus fungsi –OH (alkohol) lebih dari 1 yang disebut sebagai *hyperbranched polymer*. *Hyperbranched polymer* yang biasa digunakan sebagai *chain extender* adalah *star-polymer* yaitu polimer berbentuk bintang yang dibentuk oleh cabang-cabang bergugus fungsi. *Chain extender* dapat memengaruhi sifat mekanik dari poliuretan. *Chain extender* yang memiliki massa molecular tinggi dapat meningkatkan sifat mekanik dari poliuretan [17]. Struktur penyusun poliuretan tergambar seperti Gambar 2.3.



Gambar 2.3. (a) struktur kimia PU (b) TPU [14].

### 2.1.5 Peningkatan Sifat Poliuretan.

Poliuretan memiliki sifat diantaranya adalah sifat elastis dan fleksibilitas yang tinggi serta kemampuan meredam suara yang baik sehingga menyebabkan poliuretan digunakan dalam berbagai industri. Terdapat dua metode untuk meningkatkan sifat mekanik dan termal dari polimer poliuretan. Metode pertama adalah mengubah jumlah

*soft* dan *hard segment* dengan memformulasikan perbandingan isosianat/poliol dan mengubah komposisi *chain extender*, melalui metode ini pemisahan antar fase pada poliuretan akan mempengaruhi keseluruhan sifatnya. Metode kedua adalah dengan penambahan filler baik dalam skala mikro maupun nanofiller. Dengan penambahan filler, sifat poliuretan akan meningkat seperti sifat mekanik dan termal. Penambahan nikel zinc ferrite akan meningkatkan sifat dielektrik dan sifat magnetik poliuretan dengan penambahan dari skala mikro sampai nano diantaranya partikel *calcium carbonate*, *titanium dioxide*, *silica*, *carbon*, *aluminum hydroxide*, *kaolin*, dan *zinc oxide* [18]. *Clay* dapat ditambahkan sebagai penguat pada poliuretan untuk mendapatkan sifat mekanik, termal, sifat barrier, dan sifat tahan api [19]. Beberapa sifat yang merupakan faktor krusial dalam penambahan filler adalah *discoloration* atau *compromised appearance* dan kemampuan *processing* yang buruk pada skala industri dan harga yang dapat diterima di pasaran [20]. Selain meningkatkan sifat mekanik dan termal, penambahan selulosa lebih menguntungkan dibandingkan penguat gelas maupun karbon sebab serat selulosa memiliki sifat murah, mudah didapatkan, dapat terdegradasi oleh alam, dan tidak beracun sehingga dapat mengurangi polusi yang diakibatkan material filler yang tidak dapat terurai oleh alam.

Seperti yang dilakukan oleh Wu dkk [21] dimana serat selulosa ini akan meningkatkan sifat kekakuan dan kekuatan. Bricerano dan Brewbaker [22] menambahkan selulosa dari bakteri untuk meningkatkan modulus kekakuan dan kekuatan poliuretan dan kemudian Mosievicki dkk [23] menyelidiki pengaruh mikrofibril selulosa terhadap poliuretan dimana terjadi peningkatan kestabilan pada suhu tinggi akan tetapi sifat mekanik yang lebih rendah akibat dari terbentuk aglomerasi dan selulosa yang tidak terdispersi di dalam matriks dari poliuretan.

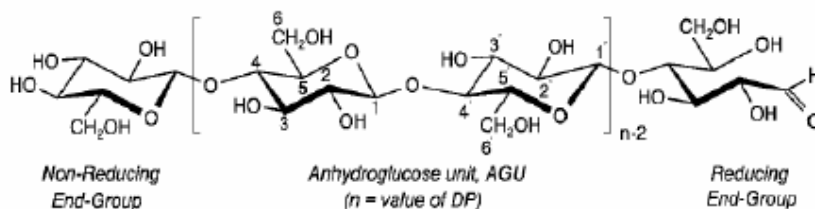
## 2.2. Selulosa

Selulosa adalah biopolimer yang keberadaannya sangat berlimpah di alam dan memiliki sifat diantaranya dapat diperbaharui, tersedia dalam jumlah yang berlimpah, dapat terurai di alam, murah, ringan serta memiliki kekuatan dan spesifik modulus yang tinggi. Selulosa juga merupakan material yang dapat menggantikan material

petropolimer. Selulosa umumnya didapatkan dari tanaman seperti serat flax, hemp dan jute akan tetapi dapat juga di dapatkan dari sumber lain seperti kayu yang mengandung 40% selulosa kering dari jumlah lignin dan hemiselulosa. Bakteri, alga dan jamur dapat mensintesis selulosa dengan kemurnian dan kristalinitas tinggi, selulosa umumnya digunakan di industri kertas dan tekstil [4].

### 2.2.1 Struktur Selulosa.

Selulosa pertama kali ditemukan oleh ilmuwan Perancis bernama Anselme Payen pada tahun 1838 ketika mengamati padatan berserat yang tersisa ketika jaringan pada tumbuhan direaksikan dengan asam dan ammonia. Selulosa adalah jenis polimer *monodisperse linier* dari  $\beta$ -(1,4)-*D*-glucose dihubungkan dengan *D*-glucopyranose [24]. Rantai polimer selulosa mengandung gugus OH bebas pada atom karbon No 2, 3 dan 6. Berdasarkan gugus OH dan atom oksigen pada selulosa baik cincin *pyranose* dan ikatan *glycosidic* serta jaringan ikatan hidrogen teratur adalah bentuk struktur semi-kristalin.

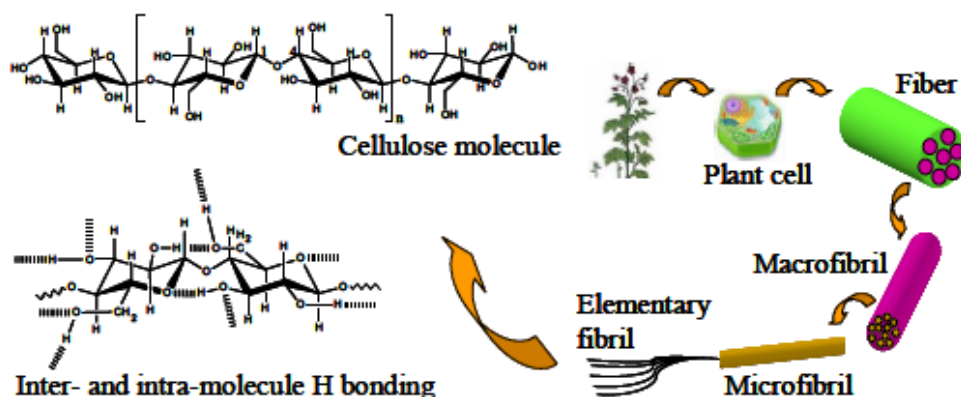


**Gambar 2.4.** Struktur molekul serat selulosa [24].

Struktur selulosa tergambar seperti Gambar 2.4, rantai selulosa adalah polimer alam yang tersusun atas dua cincin *anhydroglucose* (AGU) yang terhubung dengan  $\beta$ -1,4 *glucosidic*. Selulosa adalah sebuah makromolekul yang bersifat polar dimana kepolaran berasal dari tiga gugus hidroksil pada atom karbon no 2, 3 dan 6. Meskipun bersifat polar, selulosa tidak larut dalam pelarut protik yang memiliki atom oksigen (gugus hidroksil) atau atom nitrogen (gugus amina) yang mengikat atom hidrogen seperti *ethanol*, *formic acid*, *methanol* dan air serta tidak meleleh akibatnya adanya ikatan dua gugus sekunder hidroksil, gaya van der Waals dengan penggabungan ikatan



hidrogen inter dan intramolekul. Panjang rantai selulosa tergantung pada sumbernya misalnya saja untuk selulosa pada kayu dengan derajat polimerisasi (DP) dapat mencapai 10.000 sementara pada kapas dapat mencapai 15.000. Umumnya pada tanaman atau pohon, selulosa bukan sebagai molekul yang terisolasi akan tetapi berbentuk serat didalam dinding sel seperti yang tergambar pada Gambar 2.5.

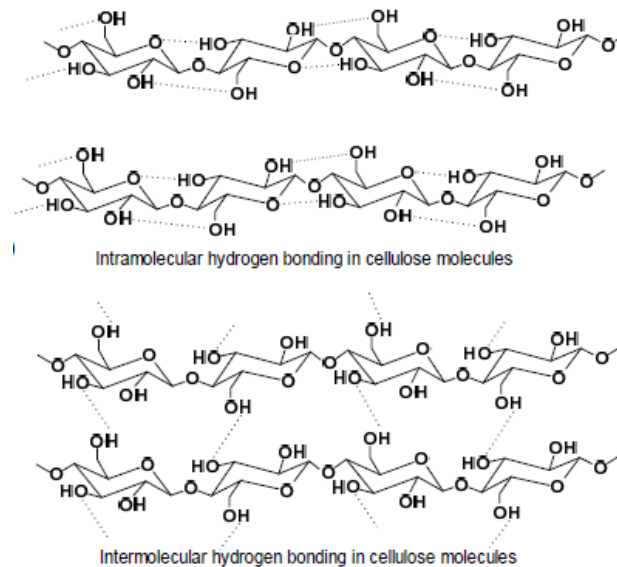


Gambar 2.5. Skema serat selulosa dari sel tumbuhan [25]

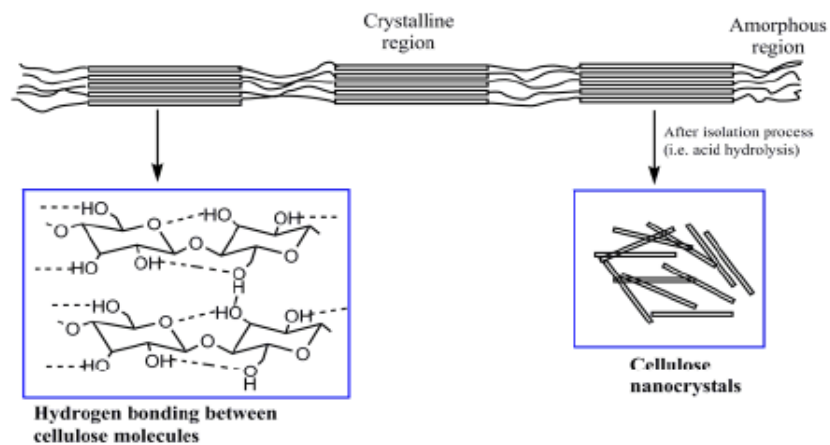
Serat selulosa tersusun atas bundles mikrofibril di mana rantai selulosa distabilkan dengan ikatan hidrogen inter and intra-molekul seperti yang terlihat pada Gambar 2.6 [25].

Pada Gambar 2.7 memperlihatkan bahwa mikrofibril selulosa tersusun atas fibril yang berisi daerah monokristalin. Daerah monomristalin ini menghubungkan setiap bagian amorp. Umumnya mikrokristalin selulosa memiliki panjang antara 100 sampai 300 nm dengan diameter diantara 5 dan 20 nm.

Pada padatan selulosa terdapat daerah yang teratur (crystalline region) dengan ikatan hidrogen inter dan intra molekul dan daerah yang tidak teratur (amorphous region) dimana senyawa asam dapat lewat dan memiliki ikatan *alkali-labile* [26]. Daerah kristalin pada selulosa memiliki peran dalam meningkatkan kestabilan termal suatu material dan meningkatkan sifat mekanik ketika selulosa direaksikan dengan material yang lain.



**Gambar 2.6.** Ikatan hidrogen intra dan inter molekul selulosa [25].



**Gambar 2.7.** Daerah kristalin dan amorp pada serat selulosa [26].

### 2.2.2 Sifat Fisik Selulosa.

Kristalin selulosa memiliki modulus elastisitas dan *tensile strength* mencapai 150 GPa dan 10 GPa bila dibandingkan dengan baja yang memiliki modulus elastisitas sebesar 200 GPa. Derajat kristalin selulosa mendekati hampir 80% sehingga dapat digunakan sebagai pengganti serat karbon maupun serat gelas ditambah lagi serat

selulosa ini dapat terurai di alam dengan baik.[27]. Derajat kristalinitas dan sifat mekanik dari berbagai jenis serat dapat dilihat pada Tabel 2.1 dan Tabel 2.2.

**Tabel 2.1.** Derajat kristalinitas dan dimensi lateral dari serat selulosa pada berbagai sumber [27]

No	Sampel	Kristalinitas (%)	Dimensi (mm)
1	Natural softwood/hardwood cellulose	60-62	3-4
2	Isolated sulfite spruce cellulose	62-63	5-6
3	Isolated Kraft spruce cellulose	64-65	6-7
4	Natural cotton cellulose	68-69	5-6
5	Isolated cotton cellulose	70-72	7-8
6	Natural flax or ramie cellulose	65-66	4-5
7	Isolated flax or ramie cellulose	67-68	6-7
8	Bacterial cellulose	75-80	7-8
9	Alga cellulose	75-80	10-15

**Tabel 2.2.** Perbandingan kekuatan dan modulus tarik antara selulosa dengan material lain [27].

No	Material	Tensile Strength (Gpa)	Tensile Modulus (GPa)
1	Cellulose nanocrystal	7.5	150
2	Glass fiber	4.8	86
3	Steel wire	4.1	207
4	Kevlar	3.8	130
5	Graphite whisker	21	410
6	Carbon nanotube	11-73	270-970

Serat selulosa adalah serat yang tidak berwarna, tidak berbau dan tidak beracun serta memiliki sifat termal yang stabil dan hidrofilik [28].

Selulosa adalah senyawa yang bersifat higroskopik. Pada kondisi atmosfer normal (20°C (68°F) dan 60% humidity) selulosa dapat membengkak di dalam air serta menyerap air sebanyak 8-14% akan tetapi tidak larut dalam air dan asam encer. Dalam asam pekat rantai selulosa dapat terputus akibat dari degradasi pada rantai molekulnya. Selulosa adalah material yang tidak mengalami pelelehan. Suhu dekomposisi pada selulosa murni dimulai pada suhu 180°C yang terlihat melalui efek *browning*.

Selulosa dapat hancur secara penuh ketika dikeringkan dengan suhu antara 250-300°C. Beberapa sifat dari serat selulosa dapat dilihat pada Tabel 2.3 di bawah ini [27].

**Tabel 2.3.** Sifat selulosa [27].

No	Properties	Value	Unit
1	Density	1,52-1,59	g/cm <sup>3</sup>
2	Refractive index	1,62 ( parallel )	-
		1,52 ( tegak lurus)	-
3	Dielectric constant	2,2-7,2	Hz
4	Insulation resistance	10 <sup>14</sup> -10 <sup>17</sup>	Ω cm,
5	Electric strength	500	kV cm <sup>-1</sup>
6	Heat of combustion	17,46	J/g
7	Heat of crystallization	18,7-21,8	kJ/mol
8	Spesific heat	1-1,21	J/g K
9	Coefficient of thermal conductivity	0,255 (loosely pack)	kJ/m.h.K
		0,92 (compressed)	-
10	Spesific internal surface	-	m <sup>2</sup> /g
11	Suhu transisi gelas	200-300	°C

### 2.2.3. Ekstraksi Serat Selulosa.

Serat selulosa diekstrak dari kayu melalui proses yang dikenal dengan istilah *pulping*. Proses ini dapat berlangsung baik secara mekanik maupun secara kimia. Proses *pulping* secara mekanik dilakukan dengan mengekstrak serat melalui proses *Grinding* yang mengakibatkan serat memiliki kekuatan lebih rendah sehingga cocok digunakan untuk aplikasi yang tidak membutuhkan kekuatan tinggi seperti *newsprint*. Namun, selulosa yang didapatkan hanya 40% dari total komposisi serat yang meliputi lignin dan hemiselulosa. Sementara itu, melalui proses *pulping* secara kimiawi dilakukan untuk mendapatkan kandungan selulosa yang tinggi dengan menghilangkan lignin serta hemiselulosa pada serat alam. Pada proses *pulping* secara kimiawi dapat dilakukan dengan dua proses yaitu *kraft* dan *sulfite process*. Serat selulosa juga dapat di dapatkan dengan mereaksikan serat alam dengan cara hidrolisis asam salah satunya dengan menggunakan asam sulfat untuk mengisolasi serat selulosa. Asam sulfat ini



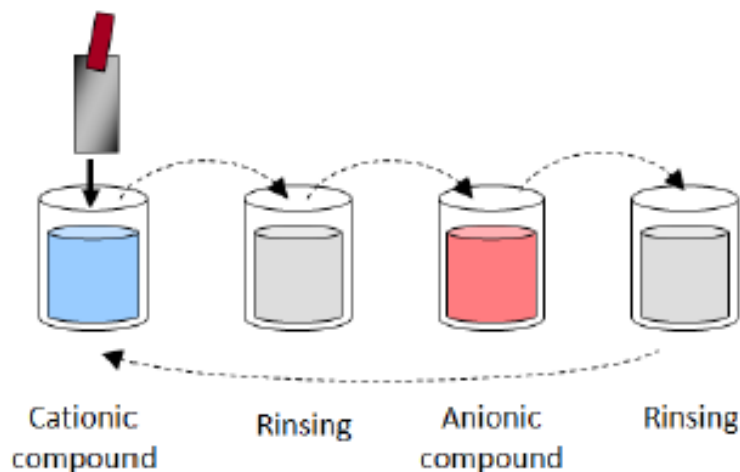
tidak hanya mengisolasi selulosa tetapi memberikan muatan negatif pada permukaan yang dihasilkan dari reaksi esterifikasi gugus hidroksil dengan ion sulfat, sehingga menghasilkan suspensi selulosa yang stabil [29, 30].

### 2.3. Modifikasi Permukaan Serat Selulosa

Serat selulosa pertama kali dilakukan modifikasi pada tahun 1870 dimana serat selulosa direaksikan dengan asam nitrosulfur (campuran dari nitrat dan asam sulfur) untuk membentuk selulosa nitrat dan menambahkan *plasticizer* untuk menghasilkan senyawa *celluloid*. Modifikasi serat selulosa ini dilakukan dengan tujuan untuk mendapatkan material baru yang alami sehingga mengurangi masalah pencemaran akibat material berbahan dasar minyak bumi. Dengan menggunakan serat selulosa sangat mungkin untuk mendapatkan material yang ringan, dapat didaur-ulang, dan murah dibandingkan dengan menggunakan serat gelas dan karbon [5]. Serat selulosa seperti yang kita ketahui memiliki daerah kristalin dan daerah amorf dimana daerah kristalin ini akan memberikan efek penguat pada material poliuretan sedangkan bagian lunak akan berkontribusi terhadap sifat elastis dari poliuretan [5]. Dalam memodifikasi serat selulosa memiliki beberapa tantangan ketika digabungkan dan didispersikan dengan matriks polimer diakibatkan karena ketidakcocokan antara selulosa yang bersifat polar dengan polimer yang bersifat non-polar dimana kecocokan antara matriks dan selulosa sebagai penguat akan memberikan keuntungan di dalam material komposit sendiri. Lebih jauh, sifat hidrofilik yang dimiliki selulosa akibat adanya gugus hidroksil dapat memicu penyerapan air dan pembengkakan pada material komposit sehingga untuk menghilangkan gugus hidroksil tersebut dilakukan beberapa metode misalnya dengan alkalinisasi dengan menggunakan basa kuat yang diikuti dengan netralisasi untuk mengurangi kandungan gugus hidroksil serta menghancurkan ikatan hidrogen di dalam selulosa. Akibat dari perlakuan tersebut mengakibatkan pembengkakan pada struktur selulosa dan meningkatkan luas permukaan akan tetapi mengurangi sifat mekanik akibat dari rusaknya ikatan hidrogen intermolekul [31]. Modifikasi permukaan selulosa dapat dilakukan baik dengan perlakuan kimia maupun perlakuan fisik.

### 2.3.1. Modifikasi Fisik Permukaan Serat Selulosa

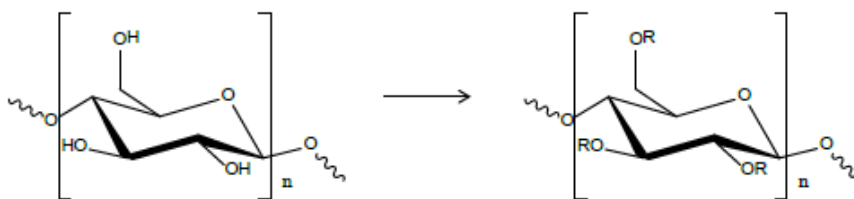
Modifikasi dengan cara fisik salah satunya dengan cara *physical adsorption*. Pada metode ini terjadi penyerapan elektrostatis di mana senyawa yang bermuatan tertarik ke atau diserap ke permukaan yang berlawanan muatan. Hal ini akan menyebabkan terjadinya pelepasan ion yang berbeda muatan sehingga akan meningkatkan entropi sebagai energi untuk terjadinya reaksi. Salah satu keuntungan dari metode ini adalah dilakukan di dalam air sehingga tidak menimbulkan pengaruh yang buruk terhadap lingkungan. Salah satunya dilakukan oleh Decher dkk yang melakukan teknik *layer-by layer* pada tahun 1990. Teknik ini dilakukan seperti Gambar 2.8 di mana senyawa yang memiliki muatan dicelupkan ke dalam larutan yang berisi muatan yang sama atau berlawanan dengan senyawa tersebut. Hal ini akan menciptakan lapisan anodik dan katodik yang bermuatan berlawanan. Lapisan tersebut terlihat sebagai lapisan tipis pada permukaan material [32]. Metode lain yang digunakan dalam modifikasi fisik permukaan serat selulosa antara lain : *solvent exchange*, *physico-chemical modifications* dengan corona atau *plasma discharges*, *laser*, *UV* dan  *$\gamma$ -irradiation*, serta *physical adsorption*.



**Gambar 2.8.** Percobaan teknik lapisan demi lapisan oleh Decher dkk [32].

### 2.3.2. Modifikasi Kimia Permukaan Serat Selulosa

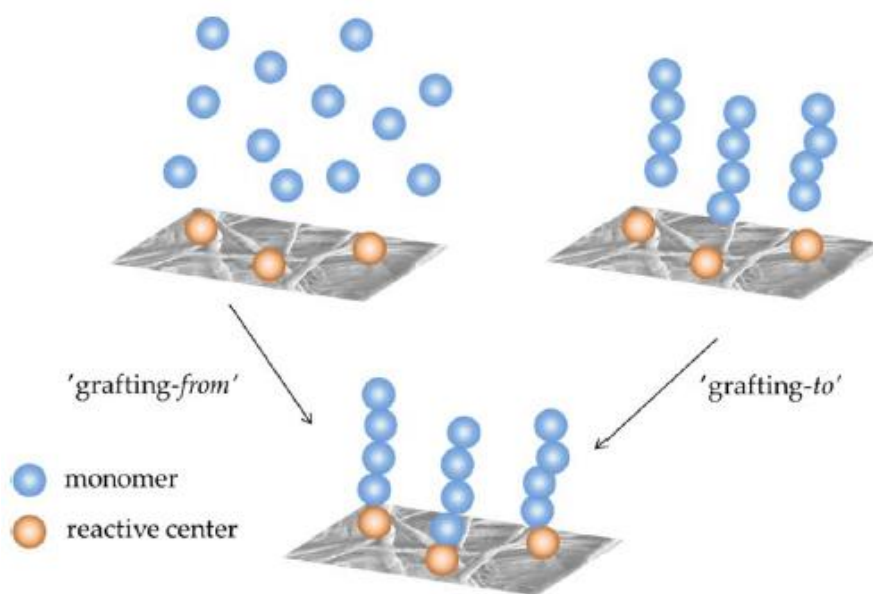
Modifikasi kimia yang umum dilakukan pada permukaan serat selulosa adalah dengan (1) *Solvent extraction* dan (2) *Alkalization*. *Solvent extraction* adalah teknik modifikasi kimia untuk memisahkan komponen selain selulosa seperti *hemoselulosa*, *lignin* dan *pectin* dengan menggunakan larutan seperti aseton, etanol dan benzene dan *Alkalization* adalah teknik dengan menggunakan senyawaan alkali kuat misalnya NaOH, KOH dll dengan tujuan untuk menghilangkan komponen selain selulosa, membuat selulosa lebih hidrofobik serta mengkasarkan permukaan serat [33]. Modifikasi kimia lain dilakukan dengan mengingatkan/melekatkan molekul kecil dari serat selulosa ke senyawa/molekul lain seperti yang tergambar pada Gambar 2.9. Umumnya untuk memodifikasi serat selulosa secara kimia dapat dilakukan dengan mereaksikan serat selulosa dengan senyawaan anhidrida, isosianat, organometalik, sulfat dan asam klorida. Bentuk turunan dari serat selulosa yang telah dilakukan modifikasi secara kimia adalah ester dan eter selulosa [34]. Modifikasi secara kimia ini dilakukan dengan dua cara kondisi yaitu (1) *homogeneous condition* dan (2) *heterogeneous condition*. Kedua kondisi tersebut dilakukan dengan memasukan/mereaksikan dengan gugus hidroksil pada rantai utama serat selulosa. Dikarenakan selulosa sulit larut di dalam pelarut baik pelarut encer maupun pelarut organik, umumnya kondisi modifikasi berlangsung secara heterogen.



**Gambar 2.9.** Metode modifikasi kimia pada serat selulosa [34].

Terdapat dua metode pendekatan untuk mengikatkan serat selulosa dengan polimer poliuretan yaitu teknik (1) *Grafting-from* dan (2) *Grafting-to* seperti yang terlihat pada Gambar 2.10. Teknik *grafting-from* dilakukan dengan perambatan monomer dari tempat yang reaktif pada permukaan selulosa. Umumnya dilakukan

dengan metode hidrolisis dengan menggunakan asam yang akan menguraikan selulosa. Metode ini tidak dapat diaplikasikan untuk polimer yang mengandung gugus hidrolitik sensitif yang mudah mengalami hidrolisis seperti ester, orthoester, anhidrida, karbonat, amida, uretan, dan urea. Sedangkan teknik *grafting-to pre-formed polymer* yang memiliki bagian yang aktif pada ujung rantai dapat melekat secara kovalen pada daerah reaktif pada permukaan selulosa [35]. Terdapat berbagai macam teknik dalam melakukan *grafting* diantaranya adalah *living polymerization*, *free radical initiation*, *ionic*, *photochemical*, *plasma induced initiation*, *plasma radiation induced grafting*, *enzyme grafting*, dan *coupling agent* [6].

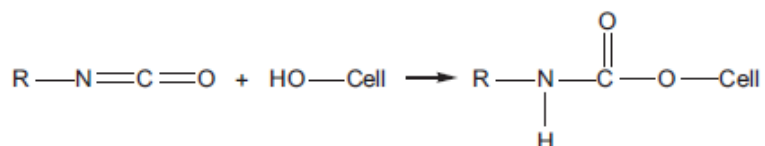


**Gambar 2.10.** Ilustrasi mekanisme *grafting-from* dan *grafting-to* [35].

Pada penelitian ini difokuskan untuk memodifikasi selulosa dengan isosianat sebagai *coupling agent* dalam pembentukan uretan. Selulosa berperan sebagai *chain extender* pada *hard segment* dari poliuretan [36]. Grafting dengan metode *coupling agent* ini berperan dalam membentuk jembatan kimiawi atau ikatan fisik antara *interface* serat selulosa dengan matriks polimer. Umumnya *coupling agent* ini memiliki dua fungsi yang pertama bereaksi dengan permukaan serat selulosa dan bereaksi dengan gugus fungsi pada matriks polimer. Diharapkan dengan adanya *coupling agent*



berupa senyawa isosianat ini akan membantu membentuk *interfacial bonding* antara serat selulosa dengan polimer poliuretan dan meningkatkan kompatibilitas dari kedua material. Senyawa isosianat ini akan membentuk ikatan kovalen antara gugus hidroksil pada selulosa dengan gugus isosianat ( $-N=C=O$ ) sendiri seperti yang tergambar pada Gambar 2.11 dibawah ini. [37].



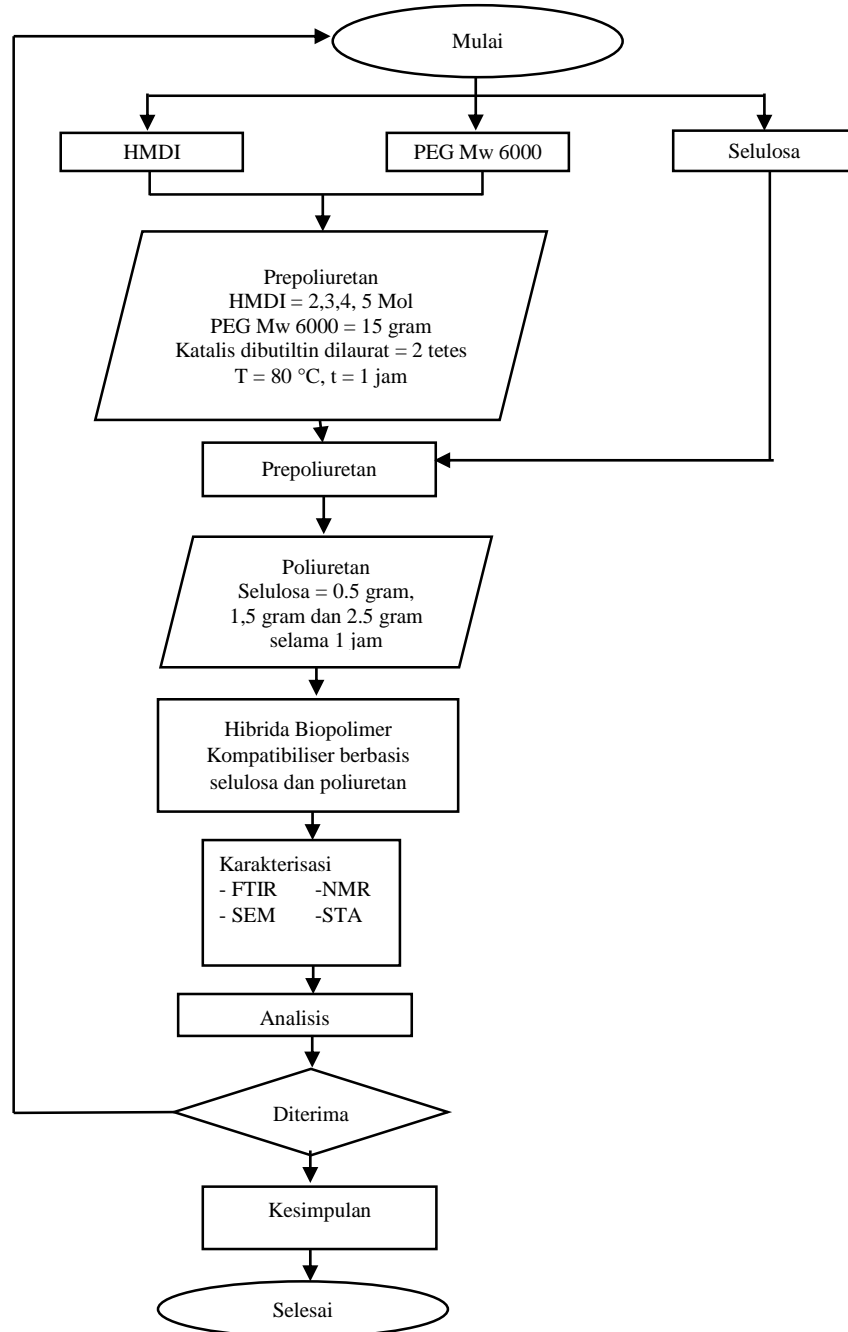
**Gambar 2.11.** Ilustrasi mekanisme reaksi isosianat dengan selulosa [37].

Penelitian tentang penggunaan isosianat sebagai *coupling agent* diantaranya dilakukan oleh George dkk dengan menggunakan serat daun nanas dengan polietilen (PE) dengan penggunaan *polymethylene polyphenyl isocyanate* (PMPPIC) sebagai *coupling agent* di mana terjadi *interface bonding* yang baik antara kedua material. George dkk juga melakukan penelitian menggunakan *polylactic acid* (PLA) dengan penambahan *methylene diisocyanate* (MDIC) di mana terjadi peningkatan sifat mekanik dan ketahanan terhadap kelembaban [38]. Kemudian modifikasi selulosa dengan *grafting mechanic* diantaranya dilakukan oleh Belgacem dkk [39] yang memadukan *pre-formed polymer* PCL dan *phenyl isocyanate* dengan selulosa sebagai *chain extender* lalu Gallego dkk [7] menggunakan metil selulosa dengan HMDI untuk menggunakan minyak Castor. Siqueira dkk [8] menggunakan *N-Octadecyl isocyanate* dan *sisal fiber* dengan matriks polimer PLA untuk meningkatkan *compatibility* diantara *sisal fiber* dengan matriks PLA. Dan Samain dkk [40] yang melakukan *grafting copolymerization* dengan isosianat untuk mikrokristalin selulosa dengan matriks PCL dan PHA.

### BAB III

## METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1. Diagram Alir Penelitian



**Gambar 3.1.** Diagram Alir Penelitian

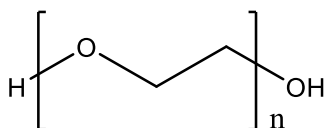
### 3.2. Bahan

#### 3.2.1. Bahan

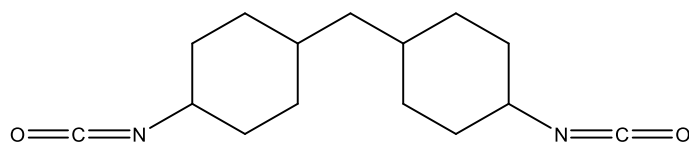
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Selulosa dengan kemurnian 99% dan ukuran partikel sebesar 51 mikron, Polietilen Glikol 6000 dengan tekanan uap kurang dari 0.01 mmHg yang dipasok dari Sigma Aldrich serta (HMDI) 4,4'-Methylenebis (cyclohexyl isocyanate) dengan kemurnian sebesar 90% dan DMF dengan kemurnian sebesar 99% yang juga dipasok dari Sigma Aldrich kemudian ditambah dengan gas nitrogen dan nitrogen cair.

#### Variabel Percobaan

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini antara lain:



PEG – 6000 : Mr = 6000 g/mol



HMDI : Mr = 262,35 g/mol

**Tabel 3.1.** Variabel yang digunakan

No	Sampel	Massa PEG 6000	Mol HMDI	Massa Selulosa
1	MP5H0,5S	15 gram	5 mol	0,5 gram
2	MP2H2,5S	15 gram	2 mol	2,5 gram
3	MP2H0,5S	15 gram	2 mol	0,5 gram

Pada sampel no 1 dengan kode MP5H0,5S memiliki kandungan HMDI sebanyak lima mol dan massa selulosa seberat 0,5 gram, sebaliknya pada sampel no 2 dengan kode MP2H2,5S memiliki kandungan HMDI sebanyak dua mol dan massa

selulosa seberat 2,5 gram. Terakhir, pada sampel no 3 dengan kode MP2H0,5S memiliki kandungan HMDI sebanyak dua mol dan massa selulosa seberat 0,5 gram.

### **3.3. Proses Pembuatan Poliuretan Hibrida berbasis Selulosa**

Proses pembuatan material poliuretan-selulosa hibrida terdiri dari dua tahap. Tahap pertama adalah pembentukan poliuretan di mana poliuretan ini terbentuk akibat reaksi dari senyawa HMDI dan senyawa polietilen glikol. Kemudian dilanjutkan tahap kedua. Tahap kedua ini adalah proses reaksi pencangkakan selulosa terhadap material poliuretan yang telah terbentuk. Sehingga hasil akhir dari keseluruhan proses adalah terbentuknya material poliuretan berbasis selulosa. Preparasi material poliuretan berbasis selulosa terdiri atas preparasi poliuretan, preparasi poliuretan-selulosa hibrida dan separasi poliuretan-selulosa hibrida.

#### **3.3.1. Preparasi Poliuretan**

Proses pereparasi sampel dilakukan pada bahan-bahan yang akan digunakan untuk mensintesis poliuretan berbasis selulosa. Persiapan bahan-bahan perlu dilakukan karena proses sintesis dilakukan dengan menggunakan metode polimerisasi larutan, sedangkan bahan-bahan yang digunakan berupa padatan. Proses preparasi meliputi preparasi PEG, dan preparasi selulosa.

Preparasi PEG dilakukan dengan melarutkan 15 g padatan PEG-6000 ke dalam 25 ml pelarut DMF untuk masing-masing sampel di dalam sebuah *schlenk tube* yang berada pada *oil bath*. PEG dan DMF di dalam *schlenk tube* ini kemudian di-*purging* dengan menyedot udara yang ada di dalamnya dengan mesin vakum, kemudian diinjeksi gas nitrogen. Proses *purging* ini dilakukan sebanyak tiga kali untuk memastikan uap air di dalam *schlenk tube* habis atau seminimal mungkin, hal ini karena HMDI sangat reaktif terhadap air maupun uap air. *Schlenk tube* yang berisi DMF dan padatan PEG kemudian dimasukkan ke dalam *oil bath* dan dipanaskan dengan pengadukan selama 1 jam pada suhu 80°C. Preparasi selulosa dilakukan dengan menimbang selulosa kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 60°C selama 10 menit untuk memastikan selulosa bebas dari air.



### 3.3.2. Preparasi Poliuretan-Selulosa Hibrida

Setelah PEG yang telah terlarut dalam DMF di *purging* selama 1 jam kemudian diinjeksi dengan HMDI sesuai dengan takaran variabel yang ditentukan. Selama proses injeksi HMDI, gas nitrogen juga tetap diinjeksikan untuk mencegah HMDI dan larutan terpapar udara bebas. Setelah itu, larutan ditambahkan dengan katalis DBTL sebanyak 2 tetes. Larutan yang telah berisi DMF, PEG, HMDI, dan DBTL di dalam *schlenk tube* tersebut selanjutnya kembali dipanaskan dalam *oil bath* pada temperatur 80°C selama 1 jam dengan pengadukan. Hasil dari proses ini yakni berupa larutan *prepolymer* poliuretan berwarna putih dan sedikit viscos.

Untuk membentuk poliuretan berbasis selulosa, *prepolymer* perlu ditambahkan *chain extender* berupa selulosa. selulosa yang telah terlarut dalam DMF kemudian ditambahkan pada larutan *prepolymer* di dalam *schlenk tube* bersamaan dengan injeksi gas nitrogen. Larutan selanjutnya dipanaskan di dalam oil bath dengan pengadukan pada temperatur 80°C selama 1 jam. Hasil dari proses ini ialah larutan poliuretan-selulosa hibrida.

### 3.3.3. Separasi Poliuretan-Selulosa Hibrida

Proses ini bertujuan untuk memastikan poliuretan yang terbentuk bebas dari pelarut DMF, sisa HMDI, DBTL, serta pengotor yang tidak ikut dalam reaksi. Proses separasi ini dilakukan dengan menambahkan air pada larutan poliuretan-selulosa hibrida yang terbentuk pada proses sebelumnya di dalam labu erlenmeyer, dan didiamkan selama 24 jam sampai terjadi pemisahan fasa, dimana poliuretan akan mengendap. Endapan poliuretan ini selanjutnya dipisahkan dari larutan dengan penyaring, dan dikeringkan di dalam udara 3 hari.

### 3.3. Karakterisasi

Pengujian untuk karakterisasi sampel yang dilakukan antara lain dengan *H-Nuclear Magnetic Resonance* (H-NMR), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Simultaneous Thermal Analysis* (STA).

### 3.3. *<sup>1</sup>H-Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H-NMR)*

<sup>1</sup>H-NMR digunakan untuk mengidentifikasi struktur pada material poliuretan dengan selulosa. Prinsipnya adalah penyerapan gelombang radio oleh inti-inti tertentu dalam molekul organik, apabila molekul tersebut berada dalam medan magnet yang kuat. Dengan adanya medan magnet, proton-proton yang memiliki momen magnetik akan beresonansi. Karena sifatnya yang unik, dimana resonansi setiap proton tidaklah sama akibat adanya perbedaan kerapatan elektron yang mengelilingi proton tersebut, maka <sup>1</sup>H-NMR dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi pada suatu senyawa dengan suatu parameter pergeseran kimia ( $\delta$ ). Pergeseran kimia menyatakan bilangan untuk menunjukkan sejauh mana resonansi proton digeserkan dari standar dengan satuan *parts per million* (ppm) terhadap frekuensi spektrometer yang dipakai. Dalam penelitian ini pengujian <sup>1</sup>H NMR dilakukan untuk menentukan struktur hasil pencampuran antara selulosa dengan poliuretan. Pengujian <sup>1</sup>H NMR dilakukan dengan menggunakan pelarut DMSO-*d*.

### 3.3. *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

*Fourier Transform Infrared* (FTIR) adalah teknik yang digunakan untuk mendapatkan spektrum inframerah dari penyerapan, emisi, foto konduktivitas atau hamburan Raman dari padat, cair atau gas. Spektrometer FTIR sekaligus mengumpulkan data resolusi spektral tinggi pada rentang spektrum yang luas. Karakterisasi poliuretan-selulosa dapat dilakukan dengan FTIR dengan melihat gugus fungsi yang terdapat pada material tersebut. Pengujian FTIR dilakukan di laboratorium DTMM FTUI dengan PerkinElmer UATR Two.

### 3.3. *Simultaneous Thermal Analysis (STA)*

Pengujian STA terdiri dari TGA (*Thermogravimetri Analysis*) dan *Differential Scanning Chromatography* (DSC). Pengujian TGA bertujuan untuk mengetahui kestabilan termal poliuretan –selulosa. Sementara itu pengujian DSC bertujuan untuk mengetahui sifat-sifat termalnya seperti temperatur leleh ( $T_m$ ), dan temperatur transisi gelas ( $T_g$ ). Pengujian ini dilakukan dengan melakukan pemanasan dengan kecepatan

pemanasan sebesar 10°C selama satu menit penimbangan berat sampel secara bersamaan. Pengujian STA dilakukan di laboratorium DTMM FTUI dengan alat Perkin Elmer 6000.

### **3.3. *Scanning Electron Microscope (SEM)***

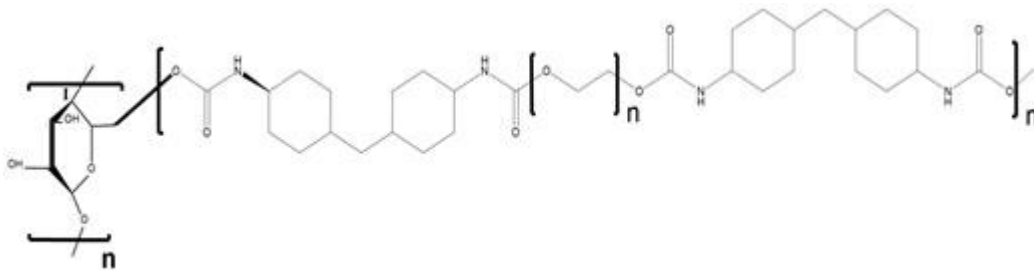
FESEM adalah mikroskop yang bekerja dengan electron. Elektron ini dibebaskan oleh sumber emisi lapangan. Objek yang dipindai oleh elektron menurut pola zig-zag. FESEM dapat memvisualisasikan detail topografi pada permukaan atau seluruh atau fraksi benda.

## BAB IV

### DATA DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Struktur Material Poliuretan-Selulosa Hibrida.

Struktur material poliuretan hibrida tergambar seperti pada Gambar 4.1. Selulosa dan senyawa HMDI membentuk *hard segment* sementara polietilen glikol membentuk *soft segment*.

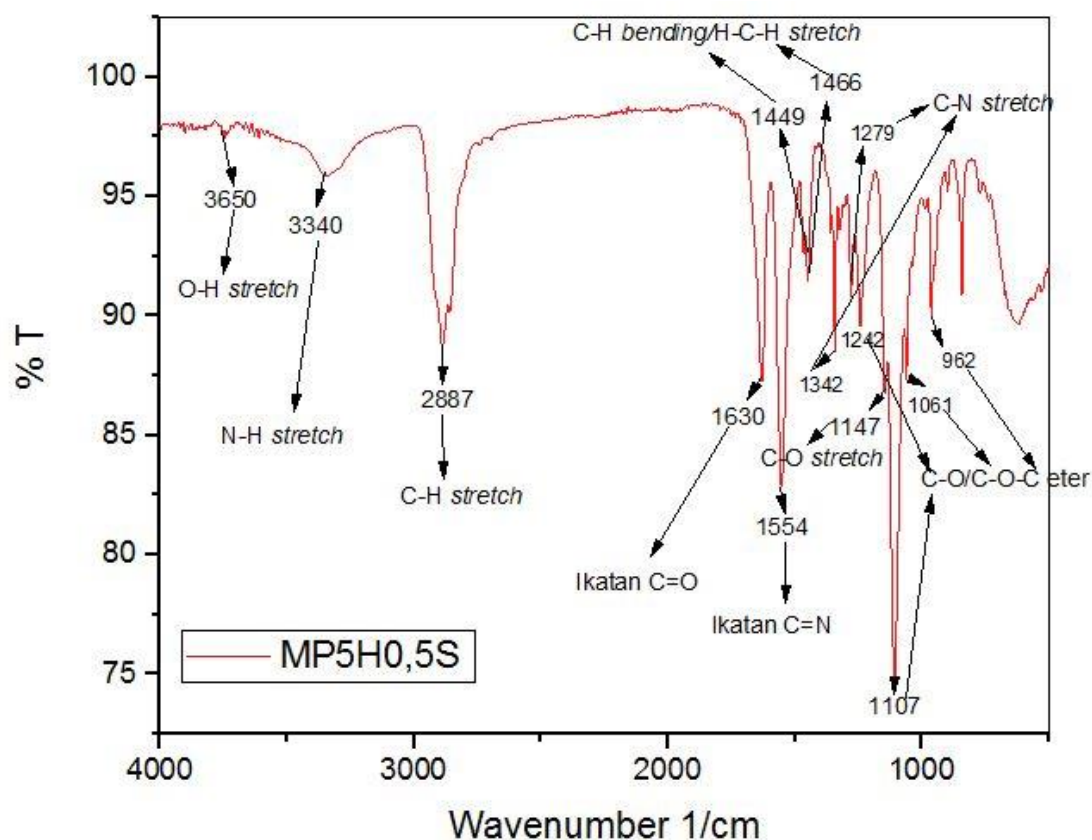


**Gambar 4.1.** Material poliuretan hibrida [37].

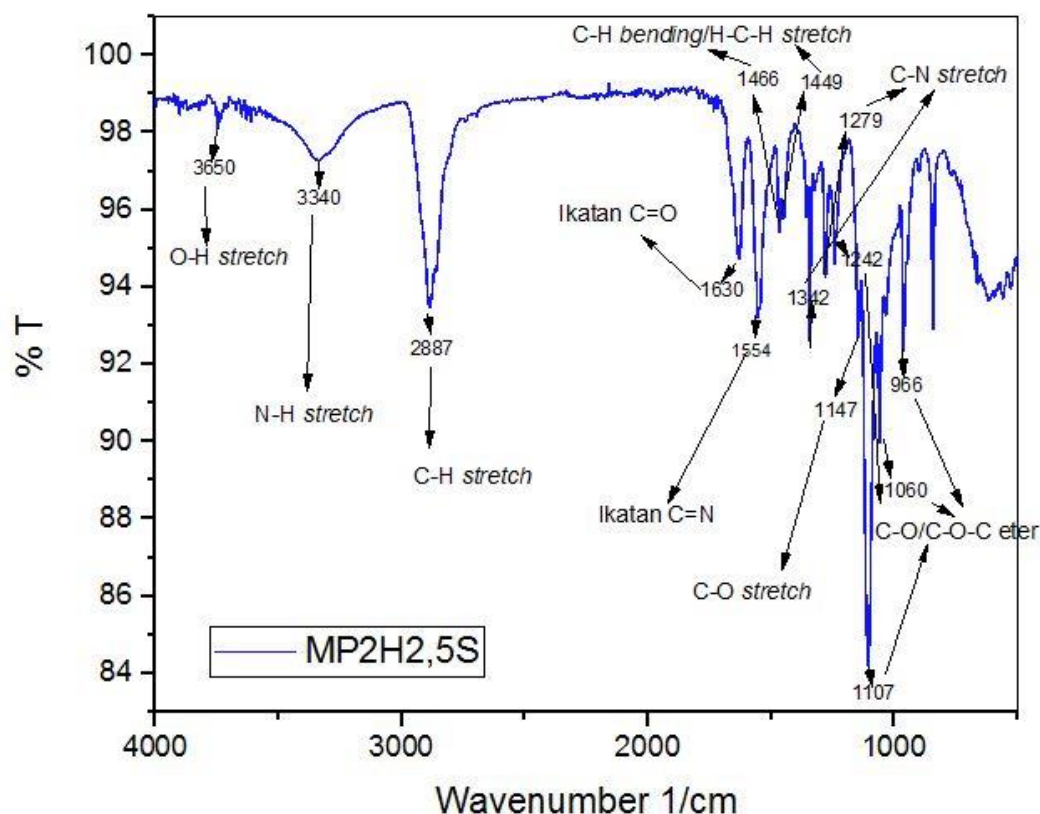
Struktur poliuretan hibrida ini dikonfirmasi menggunakan FTIR dan HNMR. Hasil pengujian FTIR menunjukkan terjadi beberapa ikatan pada material poliuretan hibrida antara lain pada selulosa terlihat beberapa jenis ikatan kimia, yaitu, gugus hidroksil (O-H), gugus (C-H) pada rantai alifatik lalu gugus (C-O) pada monomer selulosa dan gugus (C-O-C) yang menghubungkan antar komponen monomer dalam selulosa. Sementara itu, pada polimer poliuretan akan memperlihatkan beberapa gugus kimia diantaranya adalah ikatan C=O dan C-O pada gugus *acyl*, ikatan C-N serta adanya ikatan N-H sekunder yang menandakan telah terjadi ikatan antara senyawa diisosianat dengan polietilen glikol dan selulosa serta gugus (C-H) pada rantai alifatik dan ikatan (H-C-H).

Pada Gambar 4.2 untuk sampel No 1 dengan kode MP5H0,5S yang memiliki kandungan MHDI sebesar 5 mol dan massa selulosa seberat 0,5 gram menunjukkan beberapa gugus fungsi, antara lain O-H *stretch* pada panjang gelombang  $3650\text{ cm}^{-1}$

Merupakan indikasi selulosa, lalu N-H *stretch* sekunder pada  $3340\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan indikator senyawa diisosianat. Kemudian terdapat C-H *stretch* yang menandakan gugus sikloheksana ciri khas dari senyawa HMDI pada  $2887\text{ cm}^{-1}$ , pada  $1630\text{ cm}^{-1}$  terdapat ikatan C=O, ikatan C=N pada panjang gelombang  $1554\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan tanda dari senyawa HMDI, pada panjang gelombang  $1466$ ,  $1449\text{ cm}^{-1}$  dan  $1147\text{ cm}^{-1}$  menandakan terdapatnya C-H *bending*/ H-C-H *stretch* pada rantai alifatik dan C-O *stretch* ester di mana ini adalah inidikasi terdapat material poliuretan dengan selulosa. Ikatan C-N *stretch* pada panjang gelombang  $1342\text{ cm}^{-1}$  dan  $1279\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan indikasi senyawa diisosianat serta ikatan C-O/C-O-C eter pada panjang gelombang  $1242$ ,  $962$ ,  $1061$  dan  $1107\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan indikasi terjadi reaksi antara selulosa dan polietilen glikol dengan HMDI [41].



**Gambar 4.2.** Kurva FTIR Sampel No 1 kode MP5H0,5S.

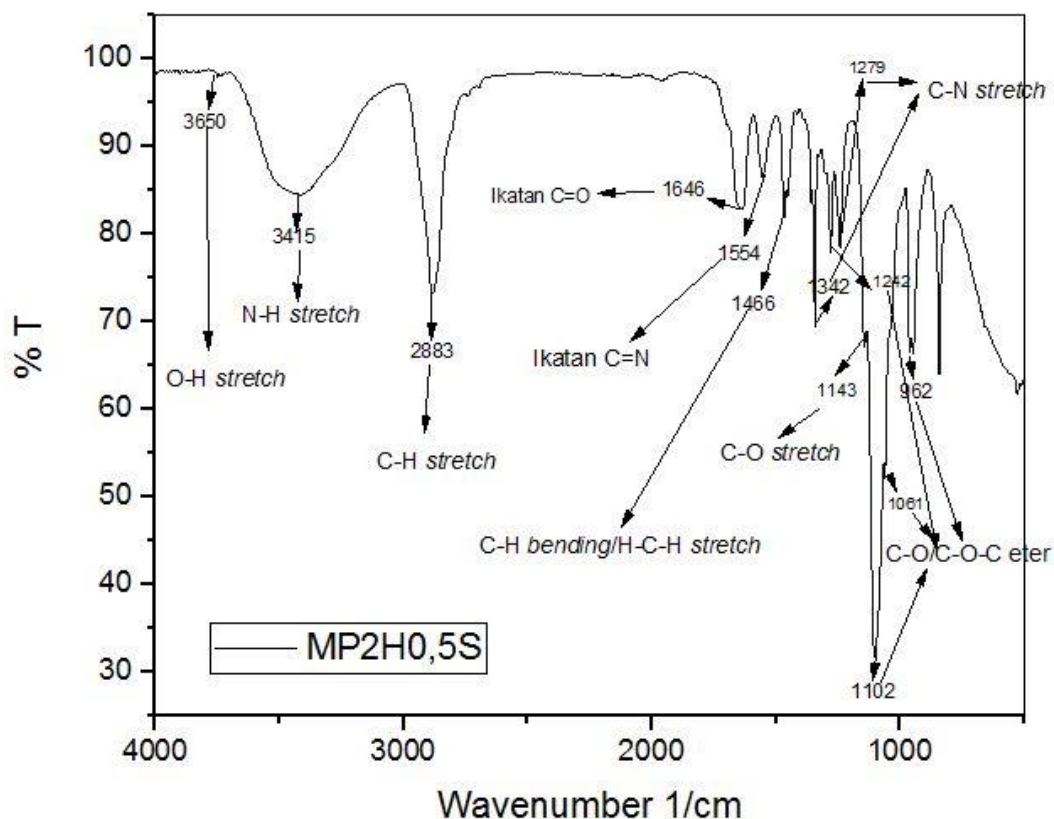


**Gambar 4.3.** Kurva FTIR Sampel No 2 kode MP2H2,5S.

Pada Gambar 4.3 untuk sampel No 2 dengan kode MP2H2,5S yang memiliki kandungan MHDI sebesar 2 mol dan massa selulosa seberat 2,5 gram menunjukkan beberapa gugus fungsi, antara lain O-H *stretch* pada panjang gelombang  $3650 \text{ cm}^{-1}$  merupakan indikasi selulosa, lalu N-H *stretch* sekunder pada  $3340 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan indikator senyawa diisosianat. Kemudian terdapat C-H *stretch* yang menandakan gugus sikloheksana ciri khas dari senyawa HMDI pada panjang gelombang  $2887 \text{ cm}^{-1}$ , pada  $1630 \text{ cm}^{-1}$  terdapat ikatan C=O, ikatan C=N pada panjang gelombang  $1554 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan tanda dari senyawa HMDI, pada panjang gelombang  $1466$ ,  $1449 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1147 \text{ cm}^{-1}$  menandakan terdapat C-H *bending*/ H-C-H *stretch* pada rantai alifatik dan C-O *stretch* ester di mana ini adalah indikasi terdapat material poliuretan dengan selulosa. Ikatan C-N *stretch* pada panjang gelombang  $1342 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1279 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan indikasi senyawa diisosianat serta ikatan C-O/C-



O-C eter pada panjang gelombang 1242, 966, 1060 dan 1107  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan indikasi terjadi reaksi antara selulosa dan polietilen glikol dengan HMDI [41].

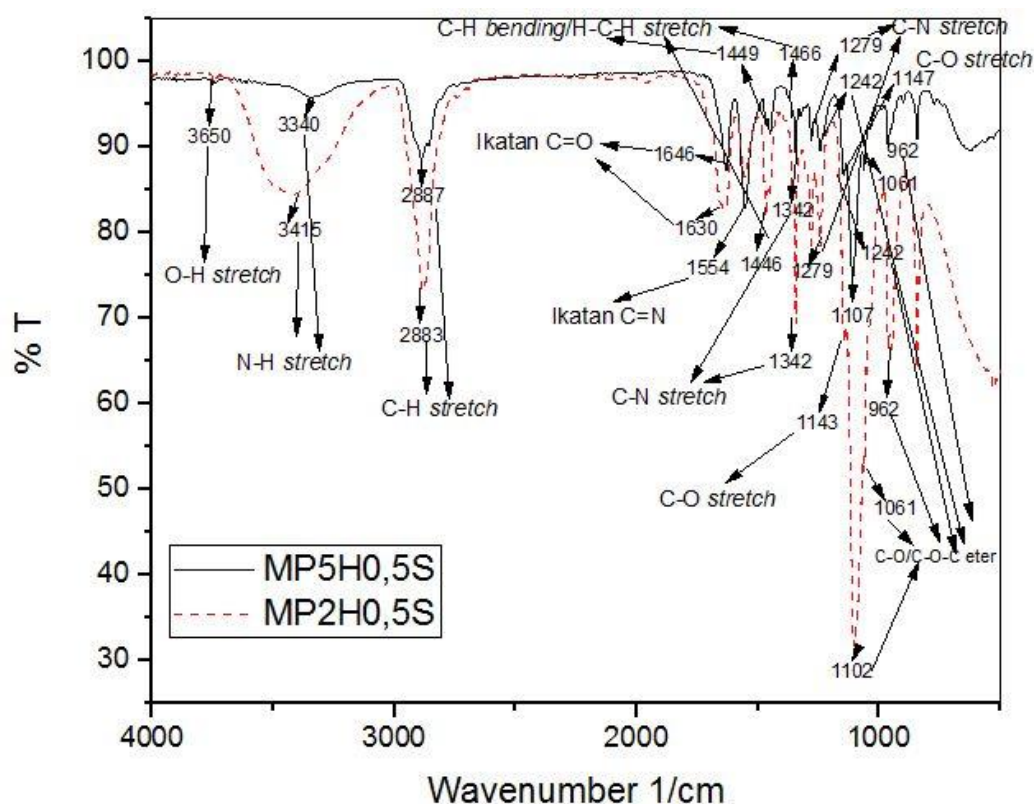


**Gambar 4.4.** Kurva FTIR Sampel No 3 kode MP2H0,5S.

Pada Gambar 4.4 untuk sampel No 3 dengan kode MP2H0,5S yang memiliki kandungan MHDI sebesar 2 mol dan massa selulosa seberat 0,5 gram menunjukkan beberapa gugus fungsi, antara lain O-H *stretch* pada panjang gelombang 3650  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan indikasi selulosa, lalu gugus N-H *stretch* sekunder pada 3415  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan indikator senyawa diisosiyanat. Kemudian terdapat C-H *stretch* yang menandakan gugus sikloheksana ciri khas dari senyawa HMDI pada 2883  $\text{cm}^{-1}$ , pada 1646  $\text{cm}^{-1}$  terdapat ikatan C=O, ikatan C=N pada panjang gelombang 1554  $\text{cm}^{-1}$  yang juga merupakan tanda dari senyawa HMDI, pada panjang gelombang 1466 dan 1143  $\text{cm}^{-1}$  menandakan terdapat C-H *bending*/ H-C-H *stretch* pada rantai alifatik dan C-O *stretch* ester di mana ini adalah inidikasi terdapat material poliuretan dengan selulosa.

Ikatan C-N *stretch* pada panjang gelombang  $1342\text{ cm}^{-1}$  dan  $1279\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan indikasi senyawa diisosianat serta ikatan C-O/C-O-C eter pada panjang gelombang  $1242$ ,  $962$ ,  $1061$  dan  $1102\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan indikasi terjadi reaksi antara selulosa dan polietilen glikol dengan HMDI [41].

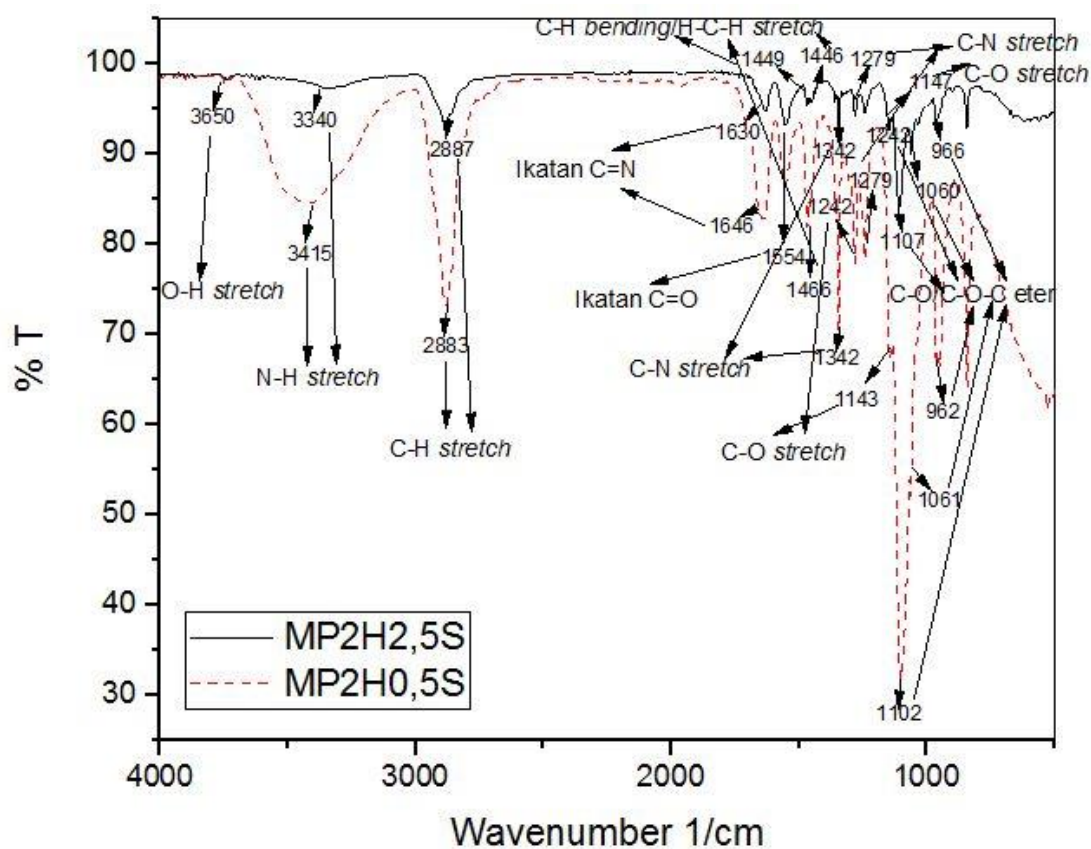
Dengan membandingkan masing-masing kurva FTIR pada sampel material poliuretan hibrida dengan selulosa dapat tergambarkan secara kualitatif jumlah senyawa yang terkandung dalam masing-masing material antara lain sebagai berikut:



**Gambar 4.5.** Perbandingan kurva FTIR MP5H0,5S dengan MP2H0,5S.

Pada Gambar 4.5 terlihat bahwa material poliuretan hibrida dengan penambahan 5 mol senyawa HMDI. *Spectra* pada kurva FTIR memperlihatkan perbedaan pada kedalaman puncak kurva transmisi. Di mana terlihat bahwa kurva dengan jumlah mol HMDI sebesar 5 mol mengakibatkan lebih sedikit transmisi sinar infra merah dibandingkan dengan 2 mol HMDI. Gugus-gugus fungsi yang bertambah antara lain N-H *stretch* pada panjang gelombang  $3340$  dan  $3415\text{ cm}^{-1}$ , C-H *stretch* pada

panjang gelombang 2883 dan 2887  $\text{cm}^{-1}$  yang menandakan gugus sikloheksana, ikatan C=O pada panjang gelombang 1630 dan 1646  $\text{cm}^{-1}$ , ikatan C=N pada panjang gelombang 1554  $\text{cm}^{-1}$  lalu C-H *bending*/ H-C-H *stretch* pada rantai alifatik dan C-H *stretch* siklik alkana dengan panjang gelombang berturut turut untuk sampel MP5H0,5S adalah 1466, 1449  $\text{cm}^{-1}$  sementara untuk MP2H0,5S adalah 1466 dan 1143  $\text{cm}^{-1}$  dan C-N *stretch* pada panjang gelombang 1342  $\text{cm}^{-1}$  dan 1279  $\text{cm}^{-1}$  serta ikatan C-O-C ester eter pada panjang gelombang 1242, 962, 1061, 1107 dan 1102  $\text{cm}^{-1}$ .

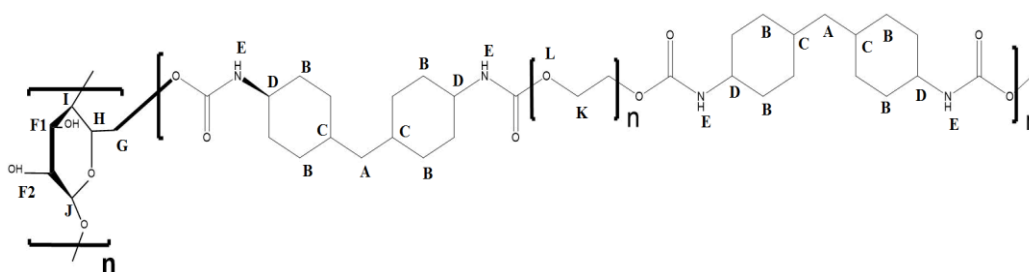


**Gambar 4.6.** Perbandingan kurva FTIR MP2H2,5S dengan MP2H0,5S.

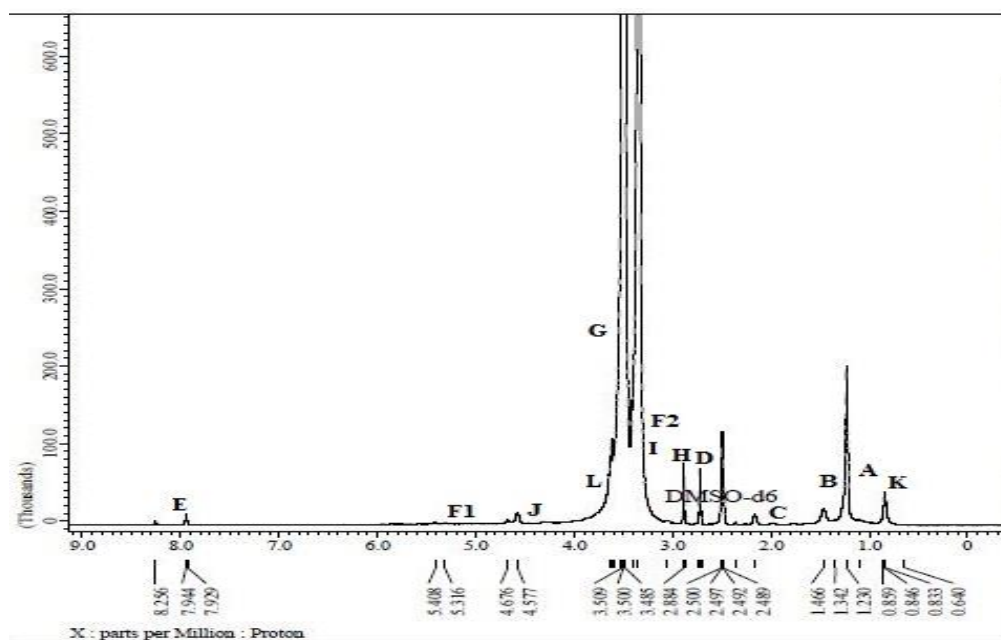
Pada Gambar 4.6 terlihat bahwa material poliuretan hibrida dengan penambahan 2,5 gram selulosa. *Spectra* pada kurva FTIR memperlihatkan perbedaan pada kedalaman puncak kurva transmisi. Di mana terlihat bahwa kurva dengan jumlah massa selulosa seberat 2,5 gram mengakibatkan lebih sedikit transmisi sinar infra merah dibandingkan dengan 0,5 gram selulosa. Gugus-gugus fungsi yang bertambah

antara lain O-H *stretch* pada panjang gelombang  $3650\text{ cm}^{-1}$ , lalu C-H *bending*/ H-C-H *stretch* pada rantai alifatik dan C-H *stretch* siklik alkana dengan panjang gelombang berturut turut untuk sampel MP2H2,5S adalah  $1466, 1449\text{ cm}^{-1}$  sementara untuk MP2H0,5S adalah  $1466$  dan  $1143\text{ cm}^{-1}$  dan serta ikatan C-O/C-O-C ester eter pada panjang gelombang  $1242, 962, 1061, 1107$  dan  $1102\text{ cm}^{-1}$ .

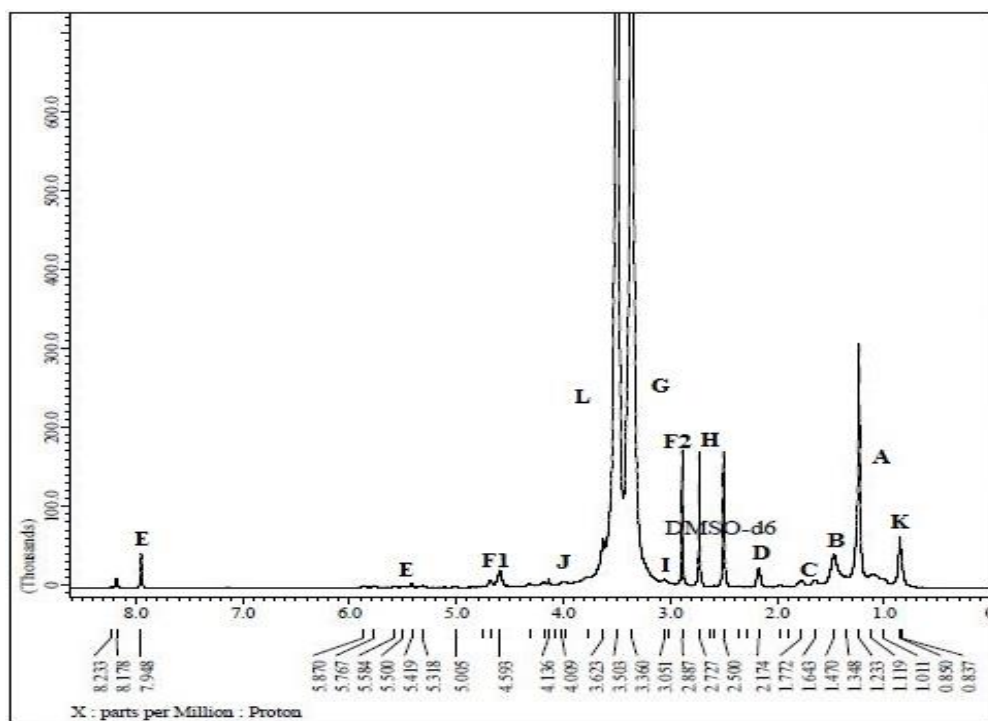
Kemudian setelah mengetahui jenis gugus fungsi, pengamatan struktur kimia yang mengandung atom hidrogen dikonfirmasi menggunakan H-NMR. Struktur material poliuretan hibrida dengan selulosa tampak seperti pada Gambar 4.7.



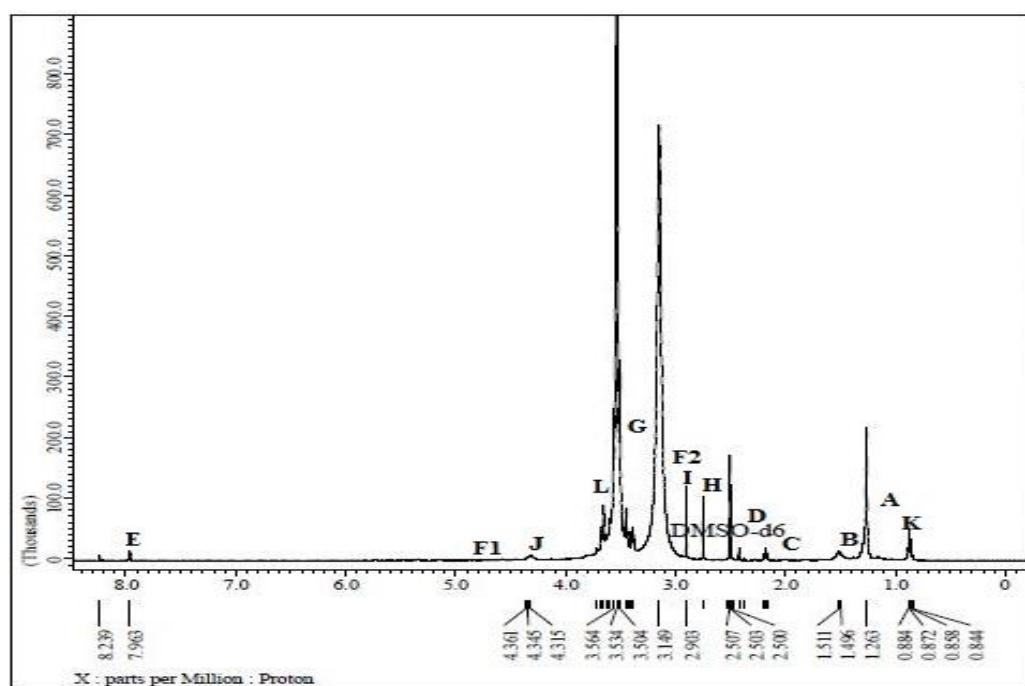
Gambar 4.7. Struktur material poliuretan hibrida.



(a)



(b)



(c)

**Gambar 4.8.** Grafik HNMR (a) MP5H0,5S , (b) MP2H2,5S , dan (c) MP2H0,5S.

Berdasarkan hasil pengujian H-NMR hampir semua sampel menunjukkan pergeseran kimia yang sama seperti terlihat pada Gambar 4.8. Pergeseran kimia pada material poliuretan hibrida dirangkum pada Tabel 4.1 sebagai berikut :

**Tabel 4.1** Range nilai ppm pada material poliuretan hibrida [41]

No	Kode	Rentang ppm	Struktur
1	A	1,2-2,4 ppm	C-CH <sub>2</sub> -C
2	B	1,2-2,4 ppm	C-CH <sub>2</sub> -C
3	C	1,6-2,3 ppm	C-CH-C <sub>3</sub>
4	D	2,7-3,4 ppm	C <sub>2</sub> -CH-N
5	E	5-9 ppm	HN-C=O
6	L	3,5-4,5 ppm	C-CH <sub>2</sub> -O-C=O
7	K	0,8-1 ppm	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>
8	G	3,4-3,7 ppm	CH <sub>2</sub> -OH
9	H	2,9 ppm	CH
10	I	3,1 ppm	O-CH-C
11	J	4,27 ppm	CH-O
12	F1	4,8 ppm	Gugus OH
13	F2	3,1 ppm	Gugus H

Sementara itu, perbandingan jumlah mol HMDI dan selulosa secara kualitatif dapat dibuktikan dengan mengukur perbandingan integrasi luas di bawah kurva dari hasil pengujian H-NMR, dimana pada integrasi sekitar 4.5 ppm mewakili gugus hidrogen pada rantai selulosa sementara itu pada rentang 5-9 ppm mewakili atom hidrogen pada senyawa diisosianat seperti yang terlihat pada Tabel 4.2.

**Tabel 4.2** Perbandingan integrasi pada material poliuretan hibrida.

No	Sampel	Integrasi E	Integrasi F1	Integrasi E (%)	Integrasi F1 (%)
1	MP5H0.5S	0.0006	0.002	23.07%	76.92%
2	MP2H2.5S	0.0102	1.064	0.94%	99.06%
3	MP2H0.5S	0.00001	0.001	0.99%	99%

Pada saat dilakukan penambahan selulosa sebanyak 2,5 gram pada material poliuretan hibrida, dengan menghitung perbandingan integrasi kurva HNMR pada



material MP2H2,5S dengan MP2H0,5S. Perbandingan menunjukkan bahwa pada material poliuretan hibrida dengan selulosa sebanyak 2,5 gram memiliki 99,06% sedikit lebih besar dari MP2H0,5S 99%, Sementara hal yang sama juga terjadi pada saat dilakukan penambahan senyawa HMDI sebanyak 5 mol pada material HP5H0,5S dengan jumlah selulosa yang tetap maka hasil perbandingan integrasi menunjukkan bahwa MP5H0,5S sebanyak 23,07% dibandingkan dengan MP2H0,5S sebesar 0,99%.

#### 4.2. Sifat Termal Material Poliuretan-Selulosa Hibrida.

Sifat termal material poliuretan-selulosa hibrida sangat dipengaruhi oleh komponen penyusunnya, yakni *hard* dan *soft segment*, *hard segment* yang tersusun dari senyawa diisosiyanat dengan senyawaan *chain extender* umumnya memengaruhi sifat seperti modulus, kekerasan, dan kekuatan sobek. *Soft segment* yang tersusun atas polioli yang memiliki rantai/berat molekul panjang memengaruhi sifat kelenturan, kelembutan, dan ketahanan pada suhu rendah. Lebih khusus lagi sifat poliuretan sendiri sangat dipengaruhi oleh jenis dan berat molekul penyusun komponen *hard* dan *soft segment* serta perbandingan antara jumlah komponen *soft* dan *hard segment* sendiri [42-45].

Dikarenakan poliuretan adalah jenis dari polimer thermoplastik elastomer dengan struktur multiblok. Seperti yang telah diketahui bahwa poliuretan tersusun atas *soft segment* yang amorp dan memiliki suhu transisi gelas yang rendah dan dua atau lebih *hard segment* yang terbentuk dari ikatan uretan yang memberikan hubungan silang secara fisik dan sebagai reinforcement. *Hard segment* umumnya kristalin dan memiliki suhu leleh diatas suhu ruangan atau suhu leleh pada *hard segment* lebih tinggi dibanfingkan *soft segment* akibat dari kristalinitas yang tinggi. Pada material poliuretan hibrida akan menunjukkan tiga puncak endoterm yang masing-masing menunjukkan adanya suhu transisi gelas, suhu leleh pada *soft segment* serta suhu leleh pada *hard segment*. [46-48].

Seperti yang terlihat pada Tabel 4.3 dan Gambar 4.9. Penambahan 2,5 gram selulosa pada material poliuretan hibrida memengaruhi suhu leleh dan suhu transisi

gelas dari material. Penambahan selulosa memperlihatkan bahwa nilai suhu transisi gelas pada material poliuretan hibrida berkurang dari 73,7°C ke 57,2°C.

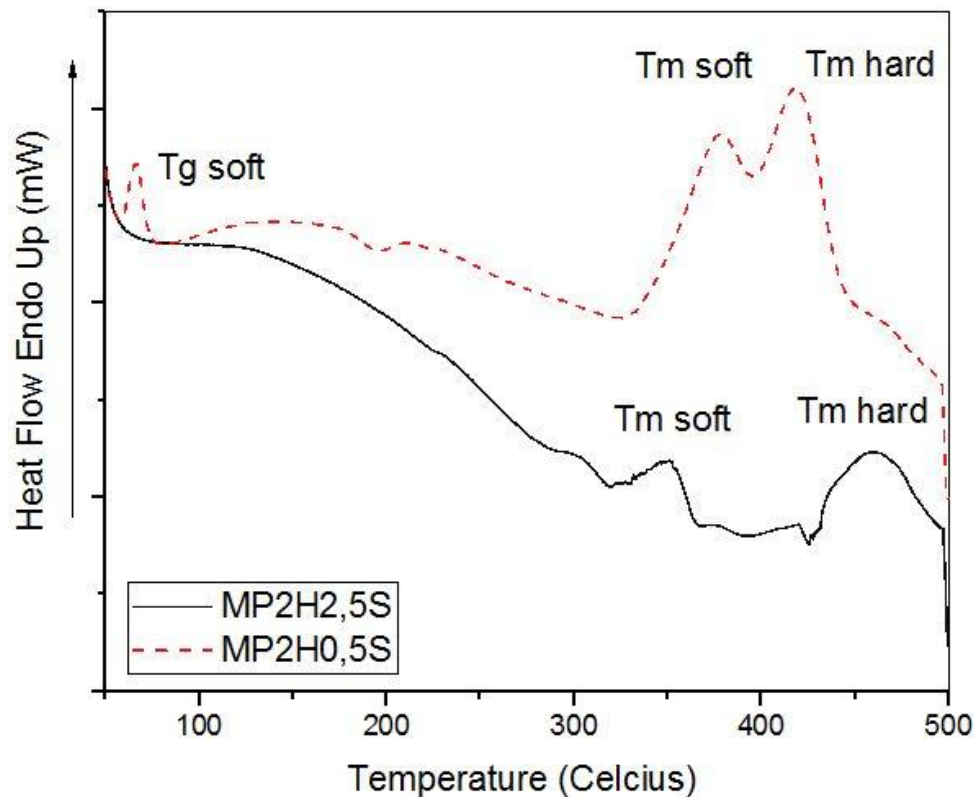
**Tabel 4.3** Perbandingan suhu transisi gelas dan suhu leleh material poliuretan-selulosa hibrida

No	Sampel	Tg (Soft)	Tm (Soft)	Tm ( Hard)
2	MP2H2.5S	57,2°C	350,74°C	460,72°C
3	MP2H0.5S	73,7°C	378,53°C	417,92°C

Hal ini disebabkan karena dengan penambahan selulosa akan membentuk ikatan kovalen antara selulosa dengan poliuretan dan hubungan silang fisik yang banyak sehingga struktur menjadi lebih kaku. Struktur yang kaku akan membatasi pergerakan rantai polioliol dan mengurangi *free volume* sehingga suhu transisi gelas dan leleh menurun [49]. Penambahan selulosa pada material poliuretan disertai dengan menurunnya suhu leleh pada *soft segment* dari 378,53°C ke 350,74°C. Pengurangan interaksi rantai amorp pada *soft segment* dengan *hard segment* menyebabkan suhu leleh dan transisi gelas berkurang [48,50].

Penambahan selulosa akan meningkatkan suhu leleh pada *hard segment* dari 417,92°C ke 460,72°C. Hal ini diakibatkan terdapat hubungan silang yang terbentuk antara gugus metoksi pada selulosa dengan gugus karbonil pada HMDI, semakin banyak selulosa sebagai *chain extender* yang ditambahkan pada material poliuretan hibrida maka hubungan silang yang terbentuk akan semakin banyak, sehingga menyebabkan peningkatan suhu leleh pada material. Hubungan silang yang banyak akan menyebabkan struktur menjadi kaku [41]. Selain itu, selulosa juga berfungsi sebagai *filler* yang dapat meningkatkan suhu leleh dan meningkatkan kristalinitas dari material poliuretan sehingga akan memengaruhi sifat mekanik dari material poliuretan sendiri. Selain akibat dari hubungan silang ketat yang terbentuk antara selulosa dengan senyawa diisosianat, peningkatan suhu leleh diakibatkan juga oleh adanya ikatan hidrogen yang terbentuk pada senyawa diisosianat ketika bereaksi dengan selulosa

Ditambah lagi selulosa memiliki ikatan hidrogen intra dan inter molekul sehingga mengakibatkan terjadinya peningkatan suhu leleh pada material poliuretan [51,52].



**Gambar 4.9.** Perbandingan DSC Sampel Kode MP2H0,5S dan MP2H2,5S.

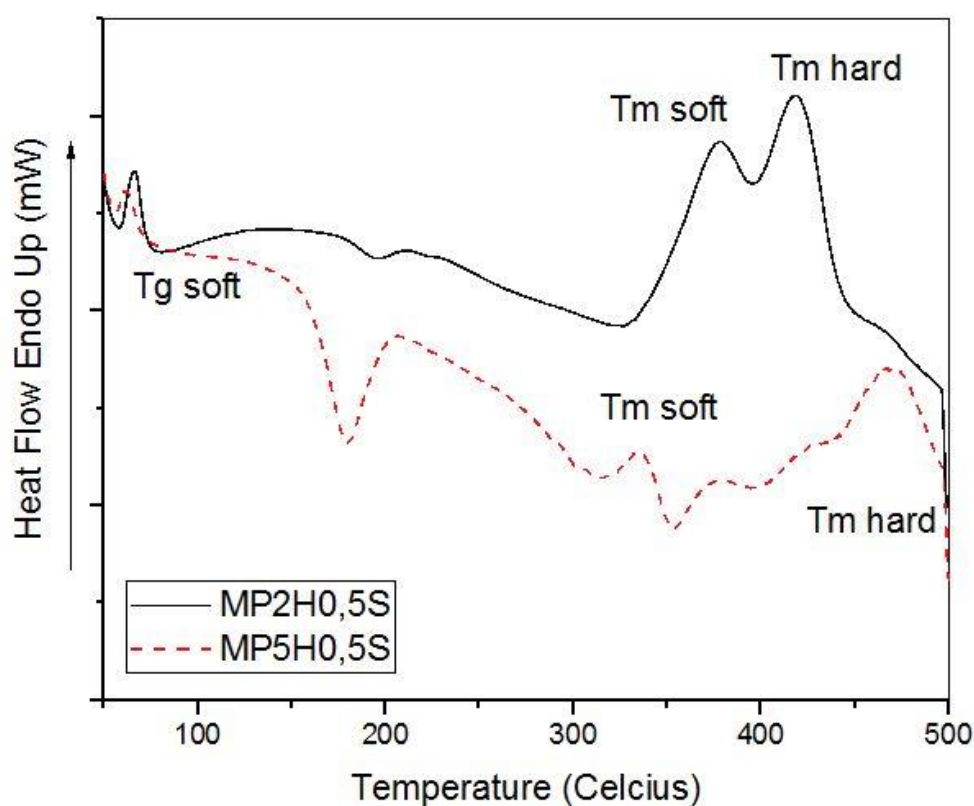
Pertambahan suhu leleh pada *hard segment* diakibatkan dari terbentuk ikatan hidrogen intra dan inter molekul pada material poliuretan-selulosa hibrida. Sementara itu, ikatan uretan yang terbentuk antara senyawa diisosianat dengan polietilen terdiri atas ikatan hidrogen N-H, ikatan karbonil C=O, ikatan eter COOC dengan polietilen glikol, ikatan H-N-C-O-C (eter) dan H-N-COOC (ester) merupakan ikatan kuat yang terbentuk pada pembentukan material. Ikatan-ikatan ini akan berpengaruh terhadap peningkatan suhu leleh dari material poliuretan-selulosa hibrida [53]. Pertambahan selulosa pada material poliuretan ini juga memicu terbentuknya struktur yang lebih rigid dan stabil.

Hal serupa terjadi ketika dilakukan penambahan senyawa diisosianat sebanyak 5 mol di mana suhu transisi gelas menurun dari 73,7°C menjadi 71,8°C dan suhu leleh

menurun dari 378,53°C menjadi 335,74°C seperti yang terlihat pada Tabel 4.4 dan Gambar 4.10.

**Tabel 4.4** Perbandingan suhu transisi gelas dan suhu leleh material poliuretan-selulosa hibrida.

No	Sampel	Tg (Soft)	Tm (Soft)	Tm ( Hard)
1	MP5H0.5S	71,8°C	335,74°C	467,04°C
3	MP2H0.5S	73,7°C	378,53°C	417,92°C



**Gambar 4.10.** Perbandingan DSC Sampel Kode MP2H0,5S dan MP5H0,5S.

Hal ini disebabkan dengan adanya penambahan senyawa HMDI sebagai komponen *hard segment*. HMDI akan membentuk ikatan hubungan silang yang banyak baik dengan selulosa maupun dengan sesama senyawa HMDI sehingga menghasilkan struktur yang kaku. Struktur yang kaku akan membatasi pergerakan rantai polioli dan mengurangi *free volume* sehingga suhu transisi gelas dan leleh menurun [49]. Hal lain

yang menyebabkan penurunan suhu transisi gelas dan suhu leleh adalah pengurangan interaksi antara rantai amorp pada *soft segment* dengan *hard segment*. [48,50]

Namun, suhu leleh pada *hard segment* bertambah dari 417,92°C menjadi 467,04°C akibat bertambahnya senyawa diisosianat yang merupakan bagian dari *hard segment* poliuretan. Penambahan senyawa HMDI akan menyebabkan terbentuk secara efektif ikatan-ikatan hidrogen intra dan inter molekul pada material poliuretan-selulosa hibrida, lalu pada ikatan antara senyawa diisosianat dengan polietilen glikol dalam ikatan uretan akan terbentuk beberapa jenis ikatan, yaitu ikatan hidrogen N-H, ikatan karbonil C=O, ikatan eter COOC dengan polietilen glikol, ikatan H-N-C-O-C (eter) dan H-N-COOC (ester). Ikatan-ikatan ini merupakan jenis ikatan kuat dan akan memengaruhi peningkatan suhu leleh pada *hard segment* dari material poliuretan-selulosa hibrida, dengan semakin banyak jumlah mol senyawa diisosianat menyebabkan jumlah ikatan yang terbentuk akan jauh lebih banyak dan sehingga suhu leleh pada *hard segment* meningkat. Akan tetapi, penambahan mol senyawa diisosianat dapat menghambat pergerakan dari rantai amorp pada *soft segment* serta mengurangi terjadinya interaksi dengan *hard segment* seperti saat penambahan senyawa selulosa. Hal ini menyebabkan nilai suhu transisi gelas dan suhu leleh pada *soft segment* berkurang [49,53]. Penambahan senyawa diisosianat juga akan menyebabkan terbentuk hubungan silang yang banyak secara fisik pada daerah *hard segment*, sehingga secara tidak langsung meningkatkan kristalinitas dan suhu leleh pada *hard segment* [46].

Terjadinya reaksi puncak eksoterm pada material dengan kode MP2H0,5S dan MP5H0,5S akibat dari pemanasan pada material melalui suhu transisi gelas, Hal ini mengakibatkan terjadi pelepasan tegangan internal akibat proses *handling*, *processing* atau *thermal history*. Molekul pada material berubah dari kaku menjadi lentur pada suhu transisi gelas sehingga molekul mengalami pergerakan untuk membebaskan tegangan internalnya [54].

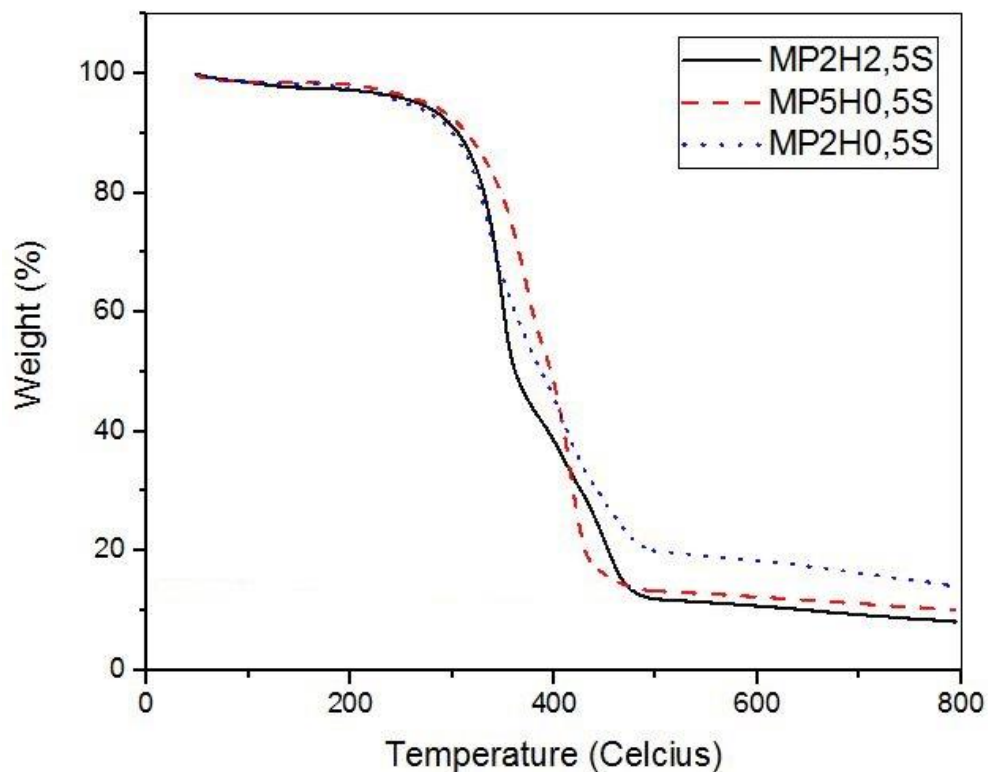
Penambahan baik selulosa maupun senyawa HMDI akan memengaruhi kestabilan termal pada material poliuretan-selulosa hibrida. Pada Gambar 4.11 di bawah ini terlihat bahwa kesemua material memperlihatkan tiga tahap kehilangan

berat, tahap pertama semua material mengalami kehilangan berat akibat uap air dan kemudian masing masing mengalami kehilangan berat akibat dekomposisi *hard segment* pada tahap kedua dan diikuti dengan dekomposisi akibat *soft segment*. *Hard segment* yang memiliki ikatan hidrogen dan uretan akan terlebih dahulu mengalami dekomposisi sementara itu *soft segment* yang mengandung ikatan hidrokarbon alifatik lebih cenderung memiliki suhu dekomposisi yang tinggi akibat dari ketahanan yang tinggi terhadap reaksi hidrolisis [55].

Pada material MP2H2,5S dengan massa selulosa sebanyak 2,5 gram menyebabkan *hard segment* sedikit terdekomposisi pada suhu yang lebih tinggi yaitu sekitar 312,5°C dibandingkan dengan material MP2H0,5S yang mengalami dekomposisi pada *hard segment* pada suhu 295,8°C dan kemudian material yang memiliki senyawa diisosiyanat lebih banyak yaitu MP5H0,5 terdekomposisi pada *hard segment* sedikit lebih tinggi pada suhu 306,5°C dibandingkan dengan MP2H0,5S pada 295,8°C. Setelah itu kesemua material mengalami dekomposisi pada *soft segment* masing-masing pada suhu 462,01°C, 437,34°C dan 475,46°C untuk MP2H0,5S, MP5H0,5S dan MP2H2,5S [55].

Kestabilan termal pada material poliuretan-selulosa hibrida ini meningkat akibat dari penambahan selulosa atau senyawa diisosiyanat. Penambahan selulosa dapat meningkatkan terbentuk hubungan silang yang banyak dengan material poliuretan melalui pembentukan reaksi ikatan hidrogen sehingga meningkatkan kestabilan termal material. Pada molekul selulosa terdapat ikatan hidrogen intra dan inter molekul sehingga semakin menstabilkan material hibrida ini secara termal. Sementara itu, dengan penambahan senyawa diisosiyanat akan menghasilkan pembentukan hubungan silang fisik yang banyak pada material hibrida sehingga akan meningkatkan kestabilan termal [56].





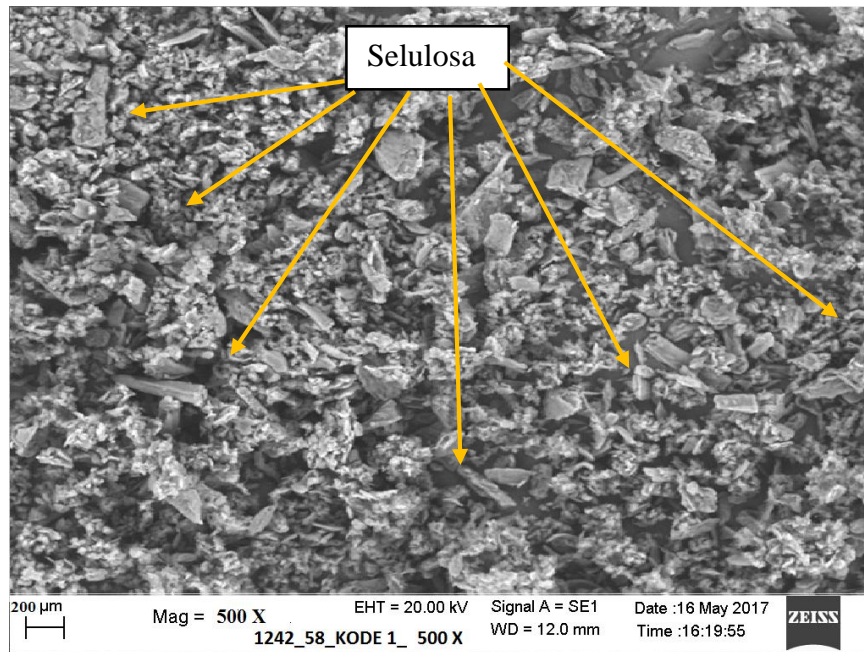
**Gambar 4.11** Perbandingan TGA MP2H0,5S, MP5H0,5S dan MP2H2,5S.

#### 4.3. Morphologi Permukaan Material Poliuretan-Selulosa Hibrida

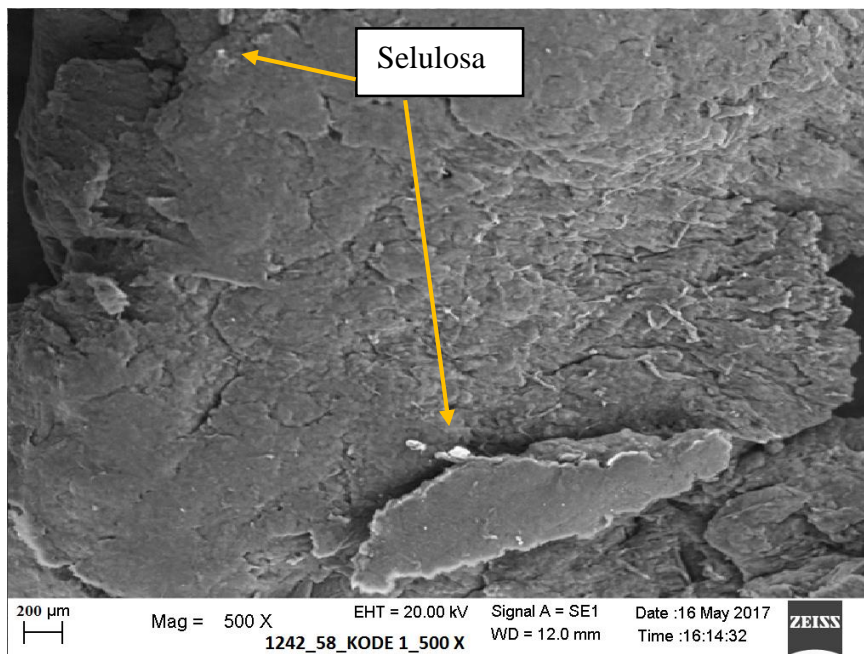
Struktur morfologi permukaan antara poliuretan dengan selulosa berhubungan dengan perubahan suhu leleh dan transisi gelas pada material poliuretan-selulosa hibrida ini.

Berdasarkan Gambar 4.12 dan 4.13, morfologi permukaan pada kedua material memperlihatkan bahwa pada material MP2H2,5S, selulosa (titik putih) terdispersi dan terdistribusi secara seragam pada permukaan material poliuretan hibrida dibandingkan dengan material MP2H0,5S yang menunjukkan sedikit selulosa (titik putih). Pertambahan selulosa akan meningkatkan kemungkinan partikel selulosa terdispersi dan terdistribusi dengan baik dan seragam. Distribusi dan dispersi partikel selulosa yang baik dan seragam pada permukaan material poliuretan-selulosa hibrida ini akan menyebabkan terbentuk ikatan hidrogen antara gugus uretan dengan gugus hidroksil pada selulosa, secara otomatis akan mempengaruhi suhu leleh dan transisi

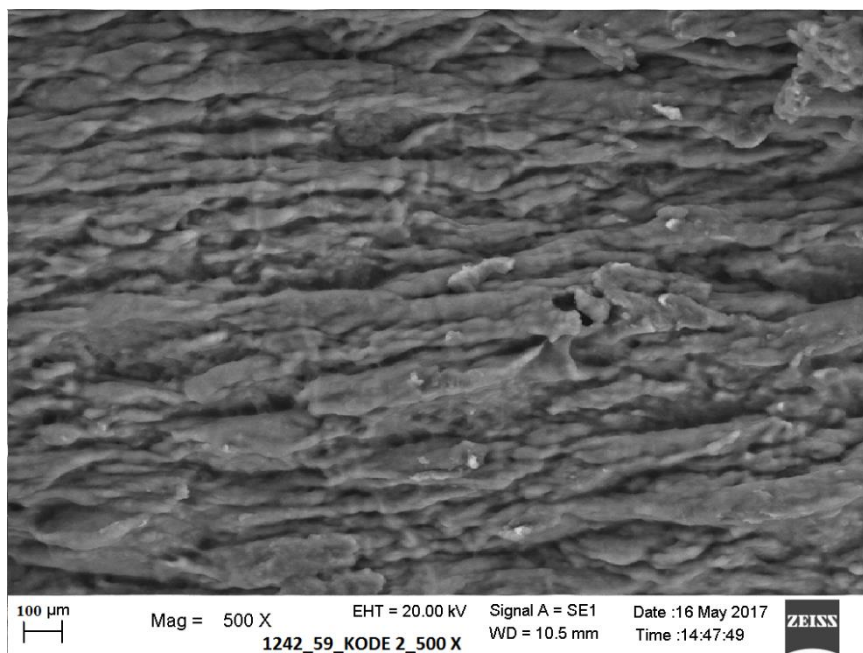
gelas pada material, Ditambah lagi, selulosa akan berperan dalam membentuk hubungan silang secara fisik dengan molekul poliuretan sehingga menyebabkan material akan stabil secara termal [57].



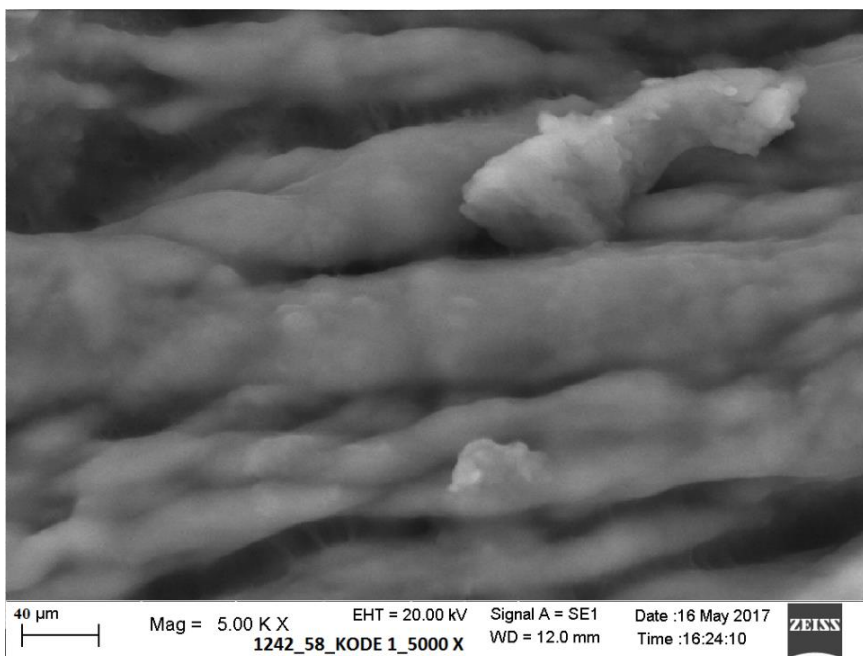
**Gambar 4.12** Morphologi Permukaan Sampel Kode MP2H2,5S.



**Gambar 4.13** Morphologi Permukaan Sampel Kode MP2H0,5S.



(a)

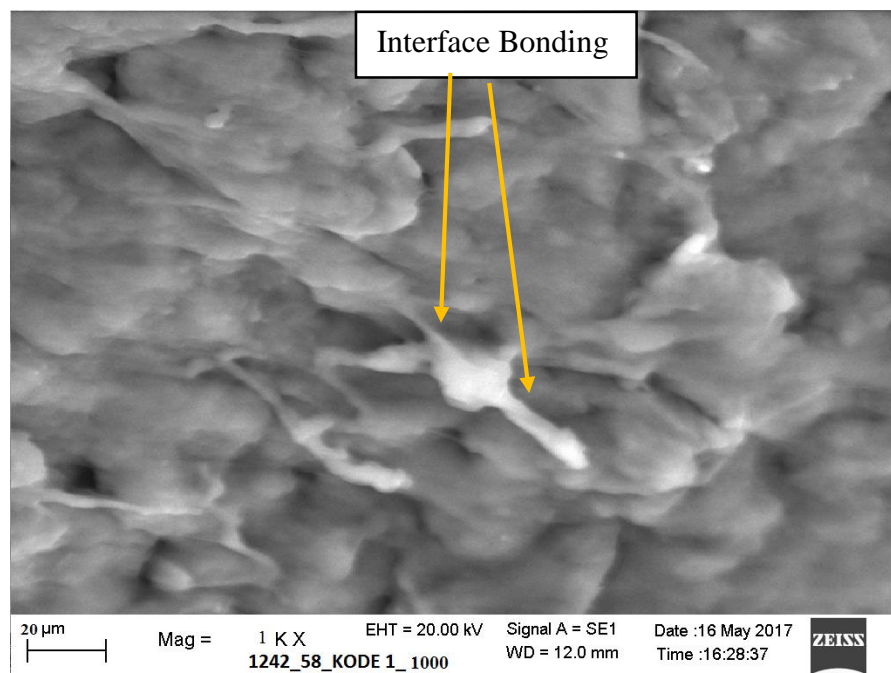


(b)

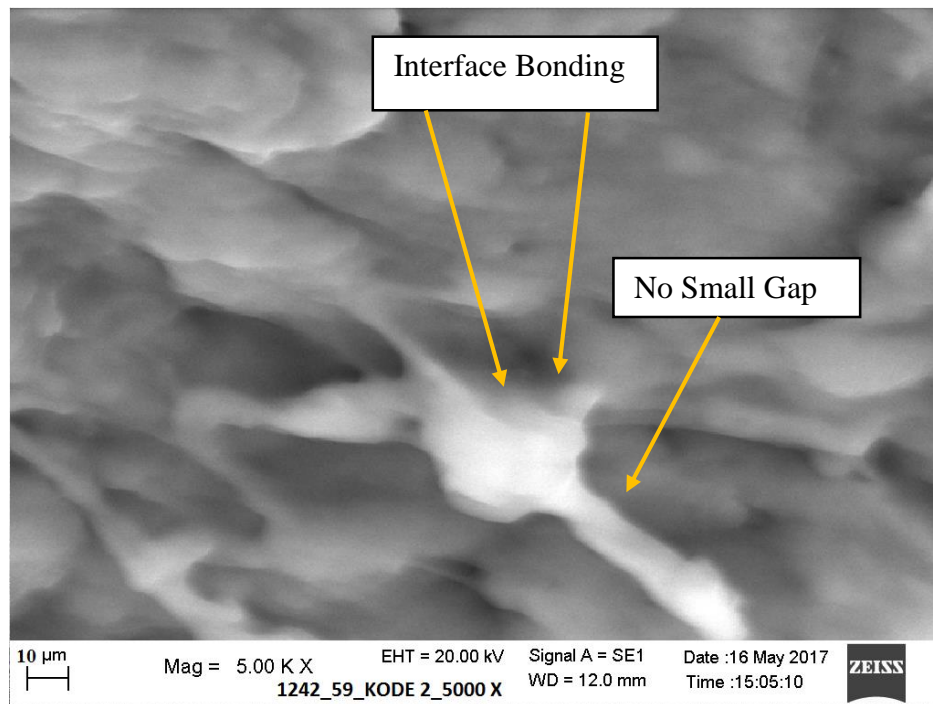
**Gambar 4.14** Morphologi Permukaan Sampel Kode MP5H0,5S (a) Perbesaran 500X dan (b) Perbesaran 5000X.

Sementara itu, Gambar 4.14 menjelaskan tentang material MP5H0,5S yang memiliki kandungan senyawa HMDI sebesar 5 mol. Penambahan senyawa HMDI menyebabkan permukaan material terlihat kasar. Permukaan kasar pada material poliuretan hibrida ini akan membantu meningkatkan kompatibilitas dengan selulosa sehingga menghasilkan *interfacial bonding* yang baik antar kedua material. Seperti yang terlihat pada Gambar 4.14 bahwa dengan senyawa diisosianat yang lebih banyak akan mengkasarkan permukaan material dibandingkan dengan yang lebih sedikit mengandung senyawa diisosianat MP2H0,5S pada Gambar 4.13.

Pada Gambar 4.15 terlihat permukaan pada material yang kasar akibat dari pengaruh senyawa diisosianat. Permukaan kasar ini akan memudahkan terbentuk *interfacial bonding* yang baik dengan selulosa sehingga akan membentuk hubungan silang dan membentuk ikatan-ikatan hidrogen antara gugus uretan dengan gugus hidroksil pada selulosa. Secara otomatis, hal ini akan meningkatkan suhu leleh pada material poliuretan-selulosa hibrida.



(a)



(b)

**Gambar 4.15** Morphologi Permukaan Sampel Kode MP5H0,5S (a) Perbesaran 1000X dan (b) Perbesaran 5000X.

Pada permukaan kasar terjadi *interfacial bonding* yang baik seperti yang terlihat pada Gambar 4.15. *Interfacial bonding* yang baik akan menunjukkan fenomena *no small gap*. Fenomena ini terjadi ketika permukaan poliuretan dengan selulosa berikatan secara sempurna sehingga tidak ada jarak antara kedua material. Hal ini mengindikasikan telah terjadinya kompatibilitas yang baik antara selulosa dengan poliuretan sebagai akibat dari penambahan senyawa HMDI.



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

1. Material yang terbentuk memiliki struktur polietilen glikol sebagai *soft segment*, senyawa HMDI sebagai *hard segment* dan selulosa sebagai *chain extender* sebagai bagian dari *hard segment* bersama dengan HMDI .
2. Hasil FTIR pada semua material menunjukkan jenis ikatan yang sama antara lain, selulosa akan memperlihatkan beberapa jenis ikatan kimia penyusunannya, yaitu, gugus hidroksil (O-H), gugus (C-H) pada rantai alifatik lalu gugus (C-O) pada monomer selulosa dan gugus (C-O-C) yang menghubungkan antar komponen monomer dalam selulosa. Sementara itu, pada polimer poliuretan sendiri mengandung beberapa gugus kimia diantaranya adalah ikatan C=O dan C-O pada gugus *acyl*, ikatan C-N serta adanya ikatan N-H sekunder yang menandakan telah terjadi ikatan antara senyawa diisosianat dengan polietilen glikol dan selulosa serta gugus (C-H) pada rantai alifatik dan ikatan (H-C-H).
3. Penambahan selulosa sebanyak 2,5 gram akan meningkatkan suhu leleh pada *hard segment* dari 417,92°C ke 460,72°C dan menurunkan suhu transisi gelas pada *soft segment* dari 73,7°C ke 57,2°C. Penambahan senyawa HMDI sebesar 5 mol akan meningkatkan suhu leleh pada *hard segment* dari 417,92°C ke 467,04°C dan menurunkan suhu transisi gelas pada *soft segment* dari 73,7°C ke 71,8°C.
4. Penambahan selulosa sebanyak 2,5 gram dan HMDI sebesar 5 mol akan membuat partikel selulosa terdispersi dan terdistribusi secara seragam pada morfologi permukaan dan membuat morfologi permukaan menjadi kasar sehingga menyebabkan terbentuk *interfacial bonding* yang baik antara poliuretan dengan selulosa. *Interfacial bonding* yang baik akan menyebabkan terjadinya fenomena *no small gap*.



## 5.2. Saran

1. Pada penelitian yang akan datang dilakukan pengujian mekanik untuk mengetahui dengan jelas hubungan antara penambahan selulosa dan HMDI dengan sifat mekanik material.
2. Menambahkan pengujian berupa C-NMR dan *wettability angle* untuk lebih detail mengetahui struktur dan kompatibilitas material.
3. Menambahkan pada uji DSC pengukuran dalam keadaan pendinginan untuk mendapatkan kristalinitas material.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Global Polyurethane market to reach 9.6 mln tons by 2015  
<http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1674&Paper=global-polyurethane-market-PU-foamsthermoplastic-elastomers> diakses pada 1-1-2017 pkl 8:01 pm
- [2] D. J. David and Staley. 1969. “Analytical Chemistry for Polyurethanes”, XVI (III). pp. 456-478. Wiley Interscience with John Wiley & Sons, New York.
- [3] M.Chalid, H.J .Heeres., A.A Broekhuis. 2012. Appl. Polym.Science, 123(6), pp. 3556-3564.
- [4] M. Samir, F. Alloin, and A. Dufresne, 2005, "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field," Biomacromolecules, 6, pp. 612-626.
- [5] Belgacem and Gandini, 2011. Production, Chemistry and Properties of Cellulose-Based Materials, in Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings, First ed., Eds. Plackett, D., pp. 151-178, John Wiley & Sons, Ltd.
- [6] Liqing Wei and Armando. McDonald. 2016. A Review on Grafting of Biofibers for Biocomposites. Materials 2016, pp. 303. doi:10.3390/ma9040303, 9.
- [7] R. Gallego, J. F. Arteaga. C. Valencia, J. M. Franco. 2012. Chemical modification of methyl cellulose with HMDI to modulate the thickening properties in castor oil. DOI 10.1007/s10570-012-9803-4, (20), pp. 495–507.
- [8] G. Siqueira,; J.Bras.; A. Dufresne,. 2009. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. Biomacromolecules, 10, pp. 425–432.

- [9] Z. B. Xu, X. L. Tang, A. J. Gu, and Z. P. Fang, 2007 . "Novel Preparation and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam/Organoclay Nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, 106, pp. 439-447.
- [10] H. Lim, S. H. Kim, and B. K. Kim, 2008. "Effects of Silicon Surfactant in Rigid Polyurethane Foams," *Express Polymer Letters*, 2, pp. 194-200.
- [11] X. Cao, L. J. Lee, T. Widya, and C. Macosko, 2005, "Polyurethane/Clay Nanocomposites Foams: Processing, Structure and Properties," *Polymer*, 46, pp.775-783.
- [12] D. J. David and H. B. Staley, 1969, "Analytical Chemistry for Polyurethanes", XVI (III). pp, 526-540. Wiley Interscience with John Wiley & Sons, New York.
- [13] M. Lonescu. 2005. *Chemistry and Technology of Polyol for Polyurethanes*, pp. 478-490. Rapra Technology Ltd. UK.
- [14] K.Maria, A. Prociak, 2012, "Porous polyurethane composite with natural fibre", (72), pp. 299-304.
- [15] Firdaus, Masrudin, Lestari, and M.Chalid. 2015. "Structure and Compatibility Study of Model Polyurethane/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite for ShapeMemory Materials". Indonesia. *J.Chem*, 15 (2), pp. 130-140.
- [16] E.Shekeil, Sapuan, Abdan, Zainudin, 2012. "Effect of PMDI Additive Mechanical and Thermal Properties of Kenaf Fibre Reinforced Thermoplastic Polyurethanes Composite" *Bulletin of Material Science*.Volume 35, Issue 7, pp 1151-1155.
- [17] D. B Klinedinst., E Yilgor., F.L Beyer. and G.L Wikes.,2011."Structure Property Behavior of Segmen Polyurethana Copolymers Based on Ethylene-Butylene Soft Segment" *Polymer*, (46), pp. 10191-10201.
- [18] X. Zhang, R. Xu, Z. Wu and C. Zhou, 2003. *Polymer International*, (52), pp. 790-794.

- [19] S. Ganguly, K. Dana, T. K. Mukhopadhyay, T. K. Parya and S. Ghatak, T Indian. 2011. Ceram Soc, 70, pp. 189-206
- [20] M. O. Seydibeyoglu and K. Oksman, 2008, Compos Sci Technol, (68), pp. 908-914
- [21] Q. J. Wu, M. Henriksson, X. Liu and L. A. Berglund, 2007, Biomacromolecules, 8, pp. 3687-3692.
- [22] Q. J. Wu, M. Henriksson, X. Liu, and L. A. Berglund, 2007, "A High Strength Nanocomposite Based on Microcrystalline Cellulose and Polyurethane," Biomacromolecules, 8, pp. 3687-3692,
- [23] M. A. Mosiewicki, U. Casado, N. E. Marcovich, and M. I. Aranguren, 2009, "Polyurethanes from Tung Oil: Polymer Characterization and Composites," Polymer Engineering and Science, 49, pp. 685-692.
- [24] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, 2005, "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material," Angewandte Chemie-International Edition, 44, pp. 3358-3393.
- [25] Y. Q. Pu, D. C. Zhang, P. M. Singh, and A. J. Ragauskas, 2008. "The New Forestry Biofuels Sector," Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr, 2, pp. 58-73.
- [26]. T.Wüstenberg. 2015. Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry. pp. 359-378. Wiley-VCH : ISBN: 978-3-527-68295-9.
- [27] S. Kamel, 2007. "Nanotechnology and Its Applications in Lignocellulosic Composites, a Mini Review," Express Polymer Letters, 1, pp. 546-575.
- [28] D. Klemm.; B. Philipp.; T. Heinze; U. Heinze; 2011. Wagenknecht, W. Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods, pp. 199; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany.
- [29] Biermann, 1996. Handbook of pulping and papermaking, pp. 55-90 : ISBN: 978-0-12-097362-0

- [30] F.S Chakar. and A.J. Ragauskas, 2004. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crops Prod.*,20(2): pp. 131-141.
- [31] Klemm., Heublein., Fink and Bohn, 2005. *Angew. Chem.,Int. Ed.* 44, pp. 3358-3393.
- [32] Decher, and G., Fuzzy. 1997. nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science* , 277, (5330), pp. 1232-1237.
- [33] S.Ouajai. 2005. Dissertation of Biopolymer Composite Based On Natural and Derived Hemp Cellulose Fibers. School of Applied Science Science, Engineering and Technology Portfolio RMIT University, pp. 15-60.
- [34] Heinze. and Petzold, 2008. Cellulose Chemistry: Novel Products and Synthesis Paths, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Eds. Belgacem, M.N. and Gandini, A., Elsevier. (16), pp. 343-368.
- [35] L.Carlsson. 2014. Surface Modification of Cellulose by Covalent Grafting and Physical Adsorption. pp. 14-19. ISBN 978-91-7501-987-1.
- [36] G. Siqueira., J. Bras, and A. Dufresne, 2010. New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate. *Langmuir*, 26(1): pp. 402-411.
- [37] J. George. S. Bhagawan and S. Thomas, 1997, *Compos. Sci. Technol.*58, pp. 1471–1485
- [38] H. Wang, X. Sun and P. Seib, 2001. *J. Appl. Polym. Sci* , 82, pp. 1761–1767.
- [39]. O. Paquet, M. Krouit, J. Bras, W. Thielemans, and M.N. Belgacem,2010, *Acta Mater.*, 58, pp. 792-801.
- [40] X. Samain; V. Langlois.; E. Renard; G. Lorang. 2011. Grafting biodegradable polyesters onto cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.*121, pp. 1183–1192.
- [41]. E.Pretsch, P.Bühlmann, M.Badertscher. 2009. Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data. pp. 10-12. ISBN 978-3-540-93809-5.

- [42]. D. Randall, S. Lee, 2002. Eds. The Polyurethanes Book; Huntsman Polyurethanes. pp 447; Everberg, Belgium.
- [43] H. Ulrich. 2003. In Encyclopedia of Polymers Science and Technology, 3rd ed.; Mark, H. F., Ed. Vol. 4, pp 26; Wiley: New York.
- [44]. Z. Wirpsza. 1993. Polyurethanes: Chemistry, Technology and Applications. pp. 53-64; Ellis Horwood: New York.
- [45] G. Holden. 2001. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed.; Kroschwitz, J.; Ed. pp 695; Wiley Interscience: New York.
- [46] S.Z.D Cheng. 2002. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. pp. 274. ISBN: 0-444 51286-1.
- [47]. M.Szycher. 1999. Szycher's Handbook of Polyurethanes, First Edition. pp. 11.13-4-11.7. ISBN-13: 978-1439839584.
- [48] T. LaShanda, J.Korley, D. Brian. Pate, L. Edwin. Thomas, T. Paula. Hammond. 2005. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes. Polymer 47 (2006), pp. 3073–3082.
- [49] X.Konga, L.Zhaob, Jonathan, M. Curtisaa. 2016. Polyurethane nanocomposites incorporating biobased polyols and reinforced with a low fraction of cellulose nanocrystals. Carbohydrate Polymers 152 (2016), pp. 487–495.
- [50]. K.Benhamou, H.Kaddamia, A.Magnind, A.Dufresne, A.Ahmad. 2015. Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: A comprehensive investigation on the effect of interface. Carbohydrate Polymers 122 (2015), pp. 202–211.
- [51] Y. Q. Pu, D. C. Zhang, P. M. Singh, and A. J. Ragauskas, 2008. "The New Forestry Biofuels Sector," Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr, 2, pp. 58-73.
- [52]. J. George, S. Bhagawan and S. Thomas, 1997, Compos. Sci. Technol.58, pp. 1471–1485.

- [53] C.Zhang, J.Hu, Y.Wu. 2014. Theoretical studies on hydrogen-bonding interactions in hard segments of shape memory polyurethane-III: Isophorone diisocyanate. *Journal of Molecular Structure* 1072 (2014), pp. 13–19.
- [54] How to interpret the unexpected transition in DSC results by 2015 <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12101> diakses pada 16-6-2017 pkl 8:01 pm
- [55] S.H.Park, K.W.Oh, S.H.Kim. 2013. Reinforcement effect of cellulose nanowhisker on bio-based polyurethane. *Composites Science and Technology* 86 (2013), pp. 82–88.
- [56]. E.Shekeil, Sapuan, Abdan, Zainudin, 2012. "Effect of PMDI Additive Mechanical and Thermal Properties of Kenaf Fibre Reinforced Thermoplastic Polyurethanes Composite" *Bulletin of Material Science*. Volume 35, Issue 7, pp 1151-1155.
- [57] A.O.Sanches, L.H.S.Ricco, L.F.Malmonge, M.J.da Silva, W.K.Sakamoto, J.A.Malmonge, 2014. Influence of cellulose nanofibrils on soft and hard segments of polyurethane/cellulose nanocomposites and effect of humidity on their mechanical properties. *Polymer Testing* 40 (2014), pp. 99-105.



## LAMPIRAN

No	Sampel	Suhu Dekomposisi hard segment	Dekomposisi awal hard segment	Suhu Dekomposisi soft segment	Dekomposisi akhir soft Segment
1	MP5H0,5S	306,5°C	98,32%	437,34°C	13,75%
2	MP2H2,5S	312,15°C	96,36%	475,46°C	12,2%
3	MP2H0,5S	295,8 °C	97,5%	462,01°C	20,69%

No	Sampel	Integrasi E	Integrasi F1	Jumlah integrasi	Integrasi E (%)	Integrasi F1 (%)
1	MP5H0,5S	0,0006	0,002	0,0026	23,07%	76,92%
2	MP2H2,5S	0,0102	1,064	1,0742	0,94%	99,06%
3	MP2H0,5S	0,00001	0,001	0,00101	0,99%	99%