

Sintesis dan Karakterisasi Kopolimer Cangkok Selulosa Bakteri (SB)-Poliakrilonitril Teramidoksimasi Menggunakan Teknik Pra-iradiasi

Synthesis and Characterization of Amidoxymated Bacterial Cellulose-Polyacrylonitrile Graft Copolymer Using Pre- Irradiation Technique

Oktaviani¹, Emil Budianto² dan Sugiarto Danu¹

¹ Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi, BATAN

Jl. Lebak Bulus Raya No. 49, Jakarta Selatan 12440

² Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Indonesia (FMIPA-UI)

Email : okta_hanif@yahoo.com

Diterima 09-12-2014; Diterima dengan revisi 11-03-2015; Disetujui 14-04-2015

ABSTRAK

Sintesis dan Karakterisasi Kopolimer Cangkok Selulosa Bakteri (SB)-Poliakrilonitril Teramidoksimasi Menggunakan Teknik Pra-iradiasi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kopolimerisasi cangkok akrilonitril pada selulosa bakteri (SB) dengan inisiasi radiasi serta penambahan hidroksilamin untuk menghasilkan gugus amidoksim. Pencangkokan akrilonitril pada SB diharapkan dapat meningkatkan ketahanan termal SB. Selain itu, SB yang bersifat sebagai pengkelat ion-ion logam berat, diharapkan dapat dihasilkan melalui penambahan hidroksilamin. Film selulosa bakteri telah berhasil dibuat dari air kelapa yang diinokulasi dengan bakteri *Acetobacter xylinum*. Film selulosa bakteri (SB) selanjutnya diiradiasi dengan berkas elektron pada suhu ruang. Setelah diiradiasi, SB tersebut dikopolimerisasi cangkok dengan monomer akrilonitril. Kondisi optimum untuk kopolimerisasi cangkok akrilonitril pada SB adalah pada dosis 75 kGy, suhu 60°C, waktu 3 jam, dan konsentrasi akrilonitril 30% b/b. Derajat pencangkokan tertinggi yang diperoleh adalah 56,03%. Selulosa bakteri tercangkok akrilonitril (SB tercangkok PAN) selanjutnya diamidoksimasi untuk mengubah gugus siano menjadi gugus amidoksim. Penentuan gugus fungsi dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) menunjukkan adanya spektrum spesifik gugus siano setelah proses pencangkokan akrilonitril pada SB, dimana intensitasnya menurun setelah diamidoksimasi. Hal tersebut diperkuat dengan hasil uji *Scanning Electron Microscopy* (SEM) yang memperlihatkan adanya gugus siano yang menempel setelah pencangkokan, dan gugus tersebut tidak terlihat lagi setelah amidoksimasi. Dari hasil uji dengan *X-ray Diffraction* (XRD), indeks kristalinitas SB tercangkok PAN akan semakin rendah dengan meningkatnya derajat pencangkokan dan pengujian dengan *Thermal Gravimetry Analysis* (TGA) menunjukkan bahwa ketahanan panas SB tercangkok PAN meningkat.

Kata kunci : Selulosa bakteri, kopolimerisasi cangkok, akrilonitril, amidoksimasi, pra-iradiasi

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Amidoxymated Bacterial Cellulose-Polyacrylonitrile Graft Copolymer Using Irradiation Technique. This research purpose was to study copolymerization of bacterial cellulose (BC) grafted polyacrylonitrile with the initiation of radiation, as well as the addition of hydroxylamine to produce amidoxime group. Grafting acrylonitrile on BC is expected to increase the thermal resistance of the BC. Furthermore, BC as chelate to heavy metal ions, is expected to be generated by addition of hydroxylamine. BC films have been successfully synthesized from coconut water inoculated by *Acetobacter xylinum*. BC film was irradiated using electron beam at room temperature. After irradiated, BC was grafted with acrylonitrile monomer. The optimum conditions for

grafting of copolymerization condition were at the dose of 75 kGy, temperature 60°C, 3 h time of reaction, and the with concentration of acrylonitrile 30 % w/w. The highest degree of grafting obtained was 56,03 %. Then, bacterial cellulose grafted acrylonitrile (BC grafted PAN) was amidoximated for conversion of cyano groups into amidoxime group. Characterization of functional groups using Fourier Transform Infrared (FTIR) indicates the presence of specific cyano group in BC-grafted-PAN while its intensity decreases after amidoximation. This was supported by Scanning Electron Microscopy (SEM) which showed a cyano group attached after grafting, and the group dissapear after amidoximation. From X-ray Diffraction (XRD) analysis, crystallinity index of BC grafted PAN would be lower if degree of grafting increase and Thermal Gravimetry Analysis (TGA) data showed that the thermal resistance of BC grafted PAN increased.

Key words : Bacterial cellulose, graft copolymerization, acrylonitrile, amidoximation, pre-irradiation

PENDAHULUAN

Kontaminasi lingkungan perairan yang berasal dari ion logam berat merupakan masalah serius karena toksisitas, persistensi, bioakumulasi, dan biomagnifikasi dari logam berat tersebut pada rantai makanan makhluk hidup. Beberapa teknik telah digunakan untuk mengatasi polutan beracun dalam air, seperti presipitasi kimia, pertukaran ion, membran filtrasi, adsorpsi, koagulasi, flokulasi, flotasi, dan metode elektrokimia [1]. Proses adsorpsi sering dianggap sebagai salah satu metode paling tepat untuk mengatasi polutan anorganik dan organik. Selain itu, proses adsorpsi lebih murah, efektif, dan mudah digunakan.

Selulosa hasil sintesis mikroorganisme biasa disebut dengan selulosa bakteri. Selulosa bakteri dibuat dari air kelapa yang diinokulasi dengan bakteri *Acetobacter xylinum*. Selulosa bakteri secara kimia bersifat murni, bebas dari lignin serta mempunyai kristalinitas dan derajat polimerisasi yang tinggi sehingga penggunaannya terus dikembangkan [2]. Selulosa bakteri telah digunakan sebagai pembalut luka, serat tekstil, bahan campuran dalam industri kertas, dan bahan baku membran mikrofiltrasi, ultrafiltrasi, *reverse osmosis*, serta sebagai adsorben ion logam berat [3]. Selulosa bakteri memiliki kandungan utama selulosa dengan gugus hidroksil (-OH) yang berpotensi sebagai sisi aktif penyerap. Akan tetapi, selulosa bakteri memiliki beberapa kelemahan, yaitu mudah

mengalami degradasi secara fisika, kimia, dan biologi serta kestabilan termal rendah, sehingga adsorben tidak dapat digunakan berulang kali. Oleh karena itu, modifikasi selulosa bakteri diperlukan untuk meningkatkan ketahanan termalnya sehingga selulosa bakteri termodifikasi akan memiliki ketahanan termal lebih baik. Modifikasi dapat dilakukan dengan teknik kopolimerisasi cangkok melalui inisiasi secara kimia, termal, dan iradiasi. Kopolimerisasi cangkok merupakan teknik yang telah terbukti dan biasa digunakan untuk memodifikasi permukaan polimer [1,4].

Monomer yang digunakan untuk memodifikasi polimer alam adalah akrilonitril (AN). Gugus siano dari akrilonitril dapat tercangkok pada struktur selulosa bakteri dan dengan reaksi amidoksimasi menghasilkan gugus amidoksim yang dapat membentuk kompleks stabil dengan ion-ion logam. Sehingga adsorben yang dihasilkan bersifat sebagai pengkelat. Pembuatan adsorben yang bersifat sebagai pengkelat telah banyak dipelajari karena jenis adsorben tersebut memiliki selektivitas tinggi terhadap ion logam dan dapat meningkatkan ketahanan termal polimer alam [5,6,7,8]. Pembuatan selulosa bakteri teramidoksimasi dengan menggunakan metode inisiasi secara kimia, studi mekanisme adsorpsinya terhadap ion logam Cu^{2+} dan Pb^{2+} telah dilakukan oleh CHEN, dkk [9]. Sedangkan pada penelitian ini mempelajari kopolimerisasi cangkok

akrilonitril pada selulosa bakteri dengan inisiasi radiasi dan penambahan hidroksilamin untuk menghasilkan gugus amidoksim.

Karakterisasi gugus fungsi dilakukan dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR), analisis mikrostruktur dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), analisis derajat kristalinitas menggunakan *X-ray diffraction* (XRD), serta uji ketahanan terhadap panas diukur dengan *Thermal Gravimetry Analysis* (TGA) dan *Differential scanning calorimetry* (DSC).

BAHAN DAN METODE

Bahan dan peralatan

Biakan *Acetobacter xylinum*, air kelapa, amonium sulfat (Merck), asam asetat glasial (Merck), sukrosa, air suling, natrium hidroksida (NaOH) (Merck), kalium hidroksida (KOH) (Merck), akrilonitril p.a. (Merck), dan tween-80 (Merck), dimetilformamida (Merck), hidroksilamin hidroklorida.

Peralatan yang digunakan antara lain peralatan gelas, penyaring, bak plastik untuk pembuatan SB, peralatan pencangkakan. Akselerator yang digunakan adalah mesin berkas elektron berenergi 2 MeV dan arus 2 mA. Alat analisis meliputi Spektrometer *Electron Spin Resonance* (ESR) JES-RE1X pada medan magnet $25 \pm 335,6$ mT, FTIR IR Prestige-21 Shimadzu pada bilangan gelombang $400-4000$ cm^{-1} , SEM (JEOL, JSM 6510 LA) dengan energi 10 kV dan perbesaran 7000 kali, XRD (PHILIPS tipe 1710) dengan sumber radiasi Ni-filtered Cu $K\alpha$ pada panjang gelombang 0,1541 nm, difraktometer dioperasikan pada 30 kV dan 30 mA, scanning dilakukan pada $2\theta = 10-50^\circ$, TGA Netz TG 209F3 dengan suhu program pemanasan dari 50°C sampai suhu 600°C dan kecepatan aliran gas nitrogen 20 mL/ menit, dan DSC-60 Shimadzu dengan suhu program pemanasan 50°C sampai 400°C dan kecepatan kenaikan temperatur $10^\circ\text{C}/\text{menit}$.

Pembuatan membran SB

Membran SB dibuat sesuai prosedur yang dilakukan oleh Puspitasari [2]. Air kelapa sebanyak 1,5 L disaring kemudian direbus, lalu ditambah 10% (b/v) sukrosa, dan 0,5% (b/v) amonium sulfat. Selanjutnya, larutan asam asetat glasial ditambahkan ke campuran untuk mempertahankan pH 3. Larutan tersebut kemudian diletakkan di bak plastik. Setelah dingin, 10% (b/v) *Acetobacter xylinum* ditambahkan dan campuran tersebut diinkubasi pada suhu $30 \pm 1^\circ\text{C}$ selama 6 hari. Pelikel SB dapat dipanen pada hari ke-6 masa inkubasi. SB hasil panen dicuci dengan air mendidih selama 15 menit, dan perendaman selanjutnya dalam NaOH 1% dan CH_3COOH 1%, masing-masing selama 24 jam, pada suhu $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Selanjutnya, SB dicuci dengan air mengalir dan dicek pH nya dengan kertas pH sampai pH-nya netral. SB tersebut dikeringkan pada *oven blower* pada suhu 45°C selama 24 jam hingga diperoleh film SB.

Iradiasi SB

Film SB dengan ukuran 2×2 cm^2 dimasukkan ke dalam plastik polietilen (PE) lalu di *seal*. Selanjutnya, film SB diiradiasi dengan berkas elektron pada dosis 15, 30, 45, 60, 75, 105, dan 120 kGy dengan laju dosis 15 kGy/ pass. Radikal bebas pada SB yang terbentuk setelah diiradiasi diukur pada suhu 25°C dengan spektrometer ESR.

Polimerisasi pencangkakan

Polimerisasi pencangkakan dilakukan menggunakan prosedur LIU, dkk yang dimodifikasi [8] karena pada dasarnya polimerisasi pencangkakan dapat dilakukan pada film dan monomer yang polaritasnya sama atau mirip (film polietilen dengan akrilonitril) maupun berbeda polaritasnya (film SB dengan akrilonitril). Monomer akrilonitril dengan konsentrasi masing-masing 10, 20, 30, dan 40 % b/b ditambahkan ke dalam larutan 2 % tween-80 dalam aquadest. Film SB yang telah diiradiasi dimasukkan ke dalam emulsi tersebut sambil dialiri gas nitrogen selama

15 menit, selanjutnya dipanaskan pada variasi suhu 40, 50, 60, dan 70 °C, masing-masing selama 1, 2, 3, dan 4 jam. Setelah reaksi pencangkakan selesai, film dicuci dengan dimetilformamida (DMF) dan dibilas dengan methanol, lalu dikeringkan pada suhu 60°C sampai beratnya konstan. Derajat pencangkakan ditentukan secara gravimetri, dihitung dengan persamaan berikut ini [2,8].

$$\text{Derajat pencangkakan} : \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \%$$

W_o = berat SB awal

W_g = berat SB tercangkak akrilonitril

Modifikasi SB tercangkak PAN dengan hidroksilamin

Modifikasi SB tercangkak PAN dilakukan menggunakan prosedur yang dilakukan oleh CHEN, dkk [9]. Ke dalam labu *reflux* ukuran 250 mL yang dilengkapi kondensor, dimasukkan 20 mg SB tercangkak PAN dalam larutan hidroksilamin hidroklorida 6 % b/v, pelarut metanol: air = 50:50 v/v. Reaksi dilakukan pada suhu 80°C, dengan variasi waktu 1-4 jam. Setelah reaksi selesai, film dicuci dengan aquadest dan dibilas methanol, lalu dikeringkan pada suhu 60°C di oven sampai beratnya konstan. Densitas gugus amidoksim (AO) yang diperoleh dihitung dengan persamaan sebagai berikut [9].

$$\begin{aligned} \text{Densitas AO mmol/g - adsorben (ad)} \\ = \frac{1000 (Z_1 - Z_0)}{33 \times Z_1} \end{aligned}$$

Z_0 = berat SB tercangkak PAN sebelum diamidoksimasi

Z_1 = berat SB tercangkak PAN sesudah diamidoksimasi

Persen konversi gugus siano menjadi amidoksim dihitung dengan persamaan berikut [10].

$$\% \text{ Konversi} = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \times \frac{M_0}{M_1} \times 100$$

W_1 = berat SB tercangkak PAN sebelum diamidoksimasi

W_0 = berat SB tercangkak PAN sesudah diamidoksimasi

M_0 = berat molekul (BM) hidroksilamin (33 g/mol)

M_1 = berat molekul (BM) akrilonitril (53 g/mol).

Karakterisasi kopolimer SB-PAN teramidoksimasi

Untuk mempelajari karakteristik kopolimer yang dihasilkan dengan iradiasi berkas elektron, dilakukan pengujian terhadap gugus fungsi dengan FTIR, struktur morfologi penampang lintang kopolimer dengan SEM, ketahanan panas kopolimer diukur dengan TGA dan DSC, serta indeks kristalinitas kopolimer ditentukan dengan XRD menggunakan metode Segal dengan persamaan berikut ini [11].

$$\text{Derajat kristalinitas (\%)} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

I_{002} = Intensitas puncak tertinggi pada fase kristalin

I_{am} = Intensitas puncak tertinggi pada fase amorf

HASIL DAN PEMBAHASAN

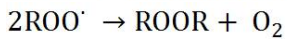
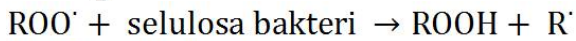
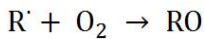
Pembuatan selulosa bakteri

Pembuatan pelikel SB menggunakan prosedur yang dilakukan oleh Puspitasari [2]. Pelikel SB yang dihasilkan memiliki ketebalan 5 ± 2 mm. Sedangkan ketebalan film SB setelah dikeringkan adalah 45 ± 5 μm .

Kopolimerisasi cangkak akrilonitril pada film Selulosa Bakteri

Kopolimerisasi cangkak akrilonitril pada film SB dilakukan dengan teknik pra-iradiasi menggunakan berkas elektron dengan daya 2 MeV dan arus 2 mA pada atmosfer udara. Oleh karena dilakukan pada atmosfer udara, maka radikal bebas akan terbentuk pada fasa amorf, kristalin, dan pada antar muka fase kristalin dan amorf

dari film SB. Radikal bebas yang terbentuk tersebut akan bereaksi dengan oksigen membentuk diperoksida dan hidroperoksida [12]. Reaksi pembentukan radikal peroksida dapat dilihat pada persamaan dibawah ini.



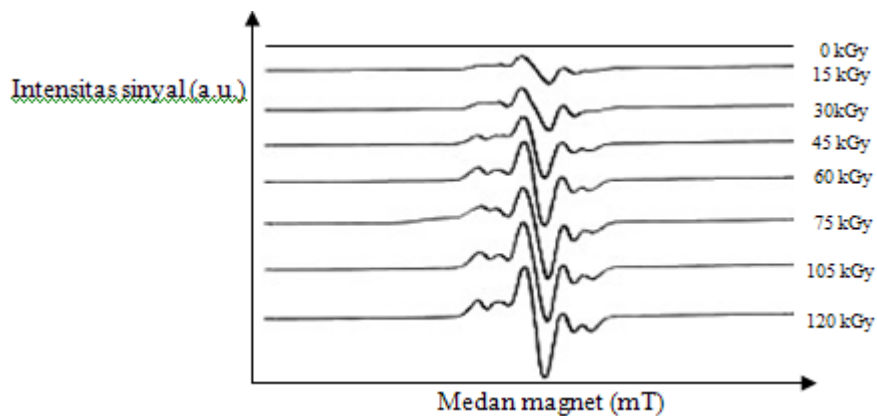
Dalam hal ini,

ROO' : radikal peroksida

ROOH : hidroperoksida

Dosis optimum untuk menghasilkan derajat pencangkakan tertinggi pada penelitian ini adalah pada dosis 75 kGy.

Grafik pengaruh dosis iradiasi terhadap derajat pencangkakan tertera pada Gambar 2. Sesuai dengan radikal peroksida yang terbentuk pada SB, maka derajat pencangkakan akan semakin besar dengan meningkatnya dosis radiasi sampai 75 kGy. Semakin tinggi dosis iradiasi, intensitas sinyal spectrum ESR semakin tinggi, yang berarti jumlah radikal semakin banyak. Radikal yang lebih banyak tersebut akan menambah sisi aktif pada film SB, sehingga



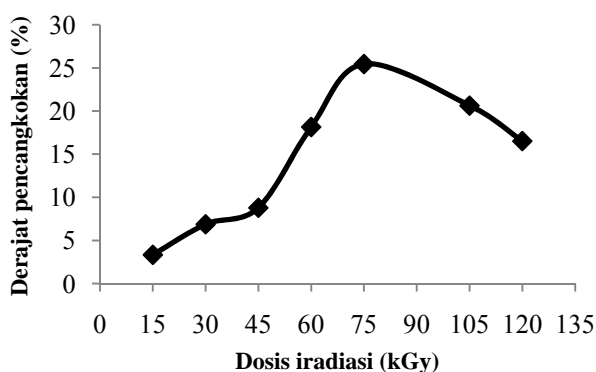
Gambar 1. Spektrum ESR SB setelah diiradiasi dengan berkas elektron

Gambar 1 merupakan spektrum ESR yang menunjukkan radikal yang terbentuk setelah SB diiradiasi. Pengukuran ESR langsung dilakukan setelah proses iradiasi sampel SB selesai untuk mengamati radikal bebas pada saat pengukuran tersebut. Sinyal pada spektrum ESR menunjukkan radikal peroksida dengan adanya sedikit kontribusi dari spesies radikal lainnya [13]. Semakin tinggi dosis iradiasi, semakin banyak radikal peroksida terbentuk, sehingga menambah sisi aktif pada film SB untuk menginisiasi reaksi kopolimerisasi cangkok. Pada dosis di atas 75 kGy, jumlah radikal peroksida yang dihasilkan relatif sama, hal tersebut dikarenakan film SB sebagai tempat untuk pembentukan radikal peroksida yang lebih banyak sudah tidak mencukupi lagi [14].

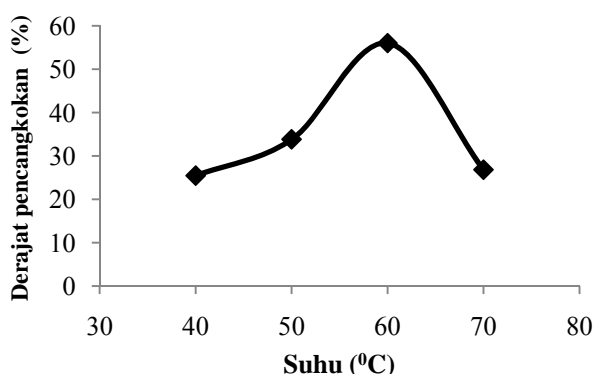
semakin banyak monomer akrilonitril yang tercangkok pada film SB. Sedangkan pada dosis yang lebih besar dari 75 kGy, derajat pencangkakan akrilonitril pada SB mengalami sedikit penurunan, hal tersebut karena terjadi degradasi ataupun ikatan silang SB karena diiradiasi pada dosis lebih besar dari 75 kGy.

Grafik pengaruh suhu terhadap derajat pencangkakan disajikan pada Gambar 3. Derajat pencangkakan tertinggi diperoleh pada suhu 60°C. Akan tetapi, pada suhu lebih tinggi dari 60°C, derajat pencangkakan yang diperoleh semakin rendah. Dengan meningkatnya suhu reaksi pencangkakan, radikal yang terbentuk semakin aktif bergerak dan selanjutnya terjadi difusi monomer ke sisi aktif film SB. Peningkatan

suhu juga meningkatkan energi dinamik molekul monomer sehingga meningkatkan difusi molekul monomer ke dalam kerangka polimer. Akan tetapi, peningkatan suhu lebih lanjut mempercepat reaksi terminasi antara molekul monomer dengan rantai tercangkok dan rekombinasi radikal bebas monomer [12]. Oleh karena itu, pada suhu lebih dari 60°C, persen pencangkokan semakin rendah. Derajat pencangkokan tertinggi diperoleh pada suhu kritisnya. Suhu kritis setiap reaksi kopolimerisasi cangkok berbeda-beda dan tergantung oleh jenis film polimer dan monomer yang digunakan [12].



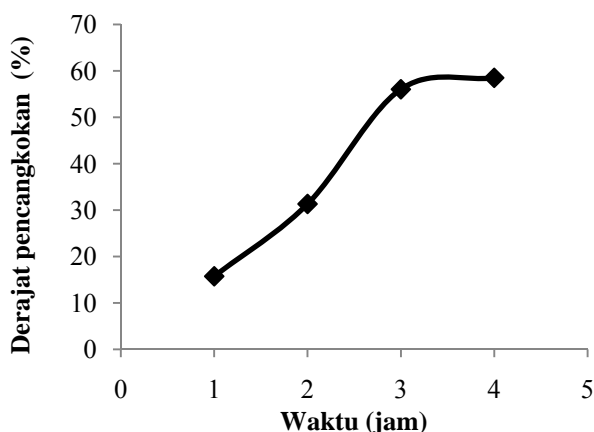
Gambar 2. Pengaruh dosis iradiasi terhadap derajat pencangkokan (konsentrasi akrilonitril 30% b/b, suhu 40°C, dan waktu 3 jam).



Gambar 3. Pengaruh suhu terhadap derajat pencangkokan (konsentrasi akrilonitril 30% b/b, dosis iradiasi 75 kGy, dan waktu 3 jam).

Lamanya waktu reaksi pencangkokan dipengaruhi oleh sifat polimer dan monomer

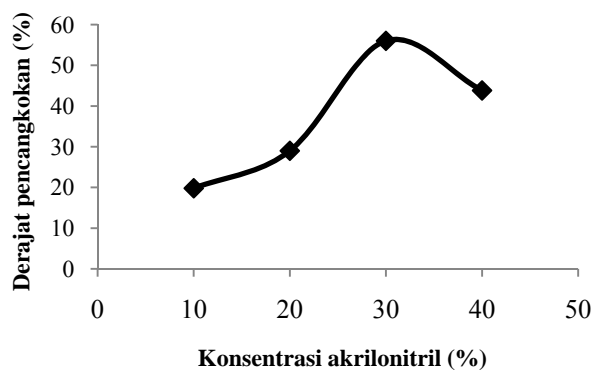
yang digunakan, yaitu meliputi kepolaran monomer, afinitas monomer pada kerangka polimer, kristalinitas material yang digunakan, dan kemampuan difusi monomer ke dalam kerangka polimer. Kristalinitas film SB yang tinggi juga menyebabkan dibutuhkannya waktu reaksi yang lebih lama untuk proses pencangkokan karena difusi monomer menuju sisi aktif pada kerangka polimer berjalan lebih lambat. Persen pencangkokan optimum pada penelitian ini diperoleh pada waktu reaksi 3 jam sebagaimana terlihat pada Gambar 4. Waktu pencangkokan yang semakin lama juga akan menyebabkan terbentuknya homopolimer poliakrilonitril yang berwarna putih serta kental semakin banyak. Homopolimer tersebut menghalangi monomer akrilonitril untuk berdifusi ke bagian dalam SB.



Gambar 4. Pengaruh waktu reaksi terhadap derajat pencangkokan (konsentrasi akrilonitril 30% b/b, dosis iradiasi 75 kGy, dan suhu 60°C).

Gambar 5 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi monomer sampai dengan 30% b/b menyebabkan peningkatan persen pencangkokan. Penggunaan konsentrasi monomer yang semakin tinggi akan meningkatkan difusi monomer ke dalam matriks film SB sehingga probabilitas tumbukan antara molekul monomer dan radikal peroksida pada film SB semakin banyak [8]. Akan tetapi, jika konsentrasi monomer lebih besar dari nilai kritisnya, maka kecepatan terbentuknya

homopolimer lebih tinggi dibanding reaksi polimerisasi cangkok [14]. Pada penelitian ini, jika konsentrasi akrilonitril di atas 30 %, maka terjadi penurunan derajat pencangkakan karena adanya kompetisi antara reaksi kopolimerisasi cangkok dengan reaksi homopolimerisasi, meskipun kecepatan pembentukan homopolimer pada penggunaan metode pra-iradiasi jauh lebih lambat dari kecepatan pembentukan homopolimer pada penggunaan metode iradiasi simultan.

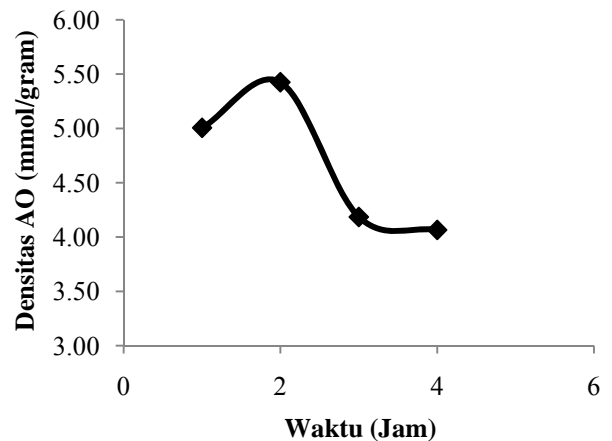


Gambar 5. Pengaruh konsentrasi akrilonitril terhadap derajat pencangkakan (dosis iradiasi 75 kGy, suhu 60°C, dan waktu reaksi 3 jam).

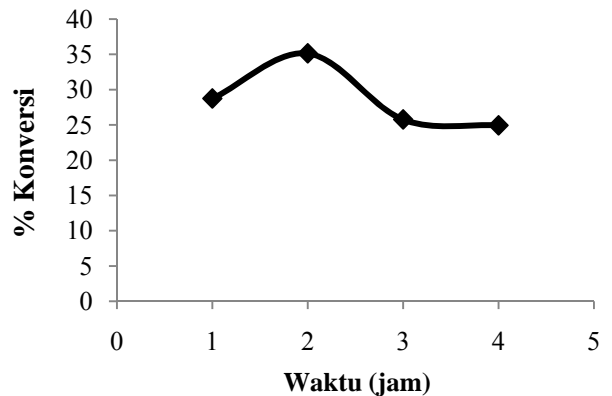
Pada Gambar 6 dan 7 dapat terlihat bahwa waktu optimum reaksi amidoksimasi pada penelitian ini adalah 2 jam, menghasilkan densitas amidoksim (AO) sebesar 5,42 mmol/g, dengan persen konversi sebesar 35,14 %. Nilai tersebut turun setelah waktu reaksi 2 jam. Hal tersebut dapat disebabkan karena terjadinya degradasi gugus akrilonitril selama proses amidoksimasi karena adanya klor dari hidroksilamin hidroklorida yang digunakan.

Spektrum FTIR SB dapat dilihat pada Gambar 8. Adanya gugus siano pada bilangan gelombang 2243 cm^{-1} mengindikasikan bahwa akrilonitril telah tercangkok pada SB (Gambar 8 (b)). Setelah diamidoksimasi selama 2 jam, intensitas serapan $\text{C} \equiv \text{N}$ pada 2243 cm^{-1} mengalami penurunan karena gugus siano pada SB tercangkok PAN digantikan dengan gugus NH_2 . Serapan vibrasi ulur gugus $\text{C} \equiv \text{N}$

muncul pada 1677 cm^{-1} . Selain itu, serapan pada daerah 3500 cm^{-1} juga semakin melebar jika dibandingkan spektrum FTIR SB karena adanya tumpang tindih serapan vibrasi ulur gugus $-\text{OH}$ dan $-\text{NH}_2$. Munculnya pita-pita serapan tersebut sesuai dengan penelitian CHEN, dkk [9].



Gambar 6. Pengaruh waktu reaksi terhadap densitas gugus amidoksim.



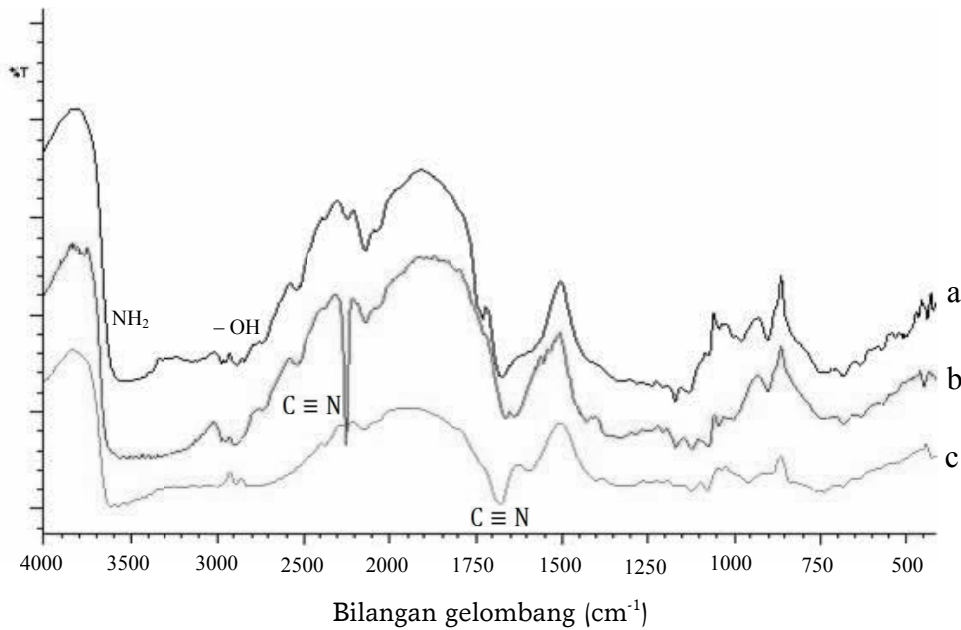
Gambar 7. Pengaruh waktu reaksi terhadap persen konversi gugus siano menjadi gugus amidoksim.

Nilai indeks kristalinitas sampel (Tabel 1) ditentukan dengan XRD. Spektrum XRD SB pada Gambar 9 (a) menunjukkan adanya 3 puncak dengan intensitas tertinggi pada sudut $2\theta = 15^\circ$; 17° dan 23° . Puncak tertinggi pada $2\theta = 23^\circ$ merupakan puncak khas SB pada fasa 002 dan puncak pada sudut $2\theta = 15^\circ$ merupakan puncak khas pada fasa 110 [15]. Berdasarkan perhitungan indeks kristalinitas dengan metode Segal, SB yang

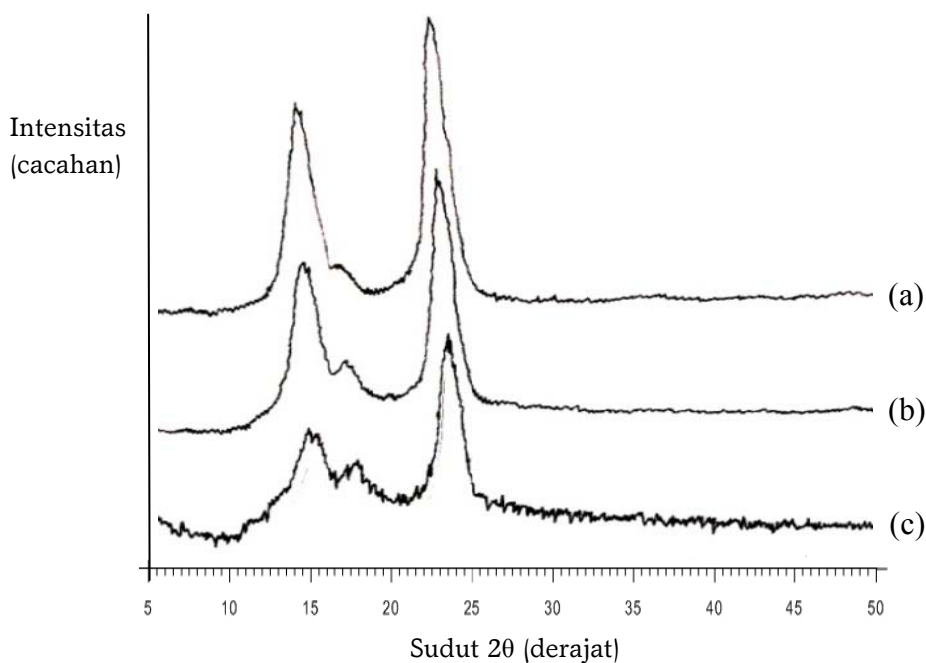
dihasilkan pada penelitian ini memiliki derajat kristalinitas 86,26 %.

Pada dasarnya, pencangkakan tidak mengubah pola spektrum XRD selulosa.

Akan tetapi, oleh karena massa SB yang sudah mengalami pencangkakan dengan akrilonitril meningkat, maka persentasi fraksi selulosa menurun sehingga fraksi



Gambar 8. Spektrum FTIR SB (a), SB tercangkakan PAN (b), SB-Am (c)



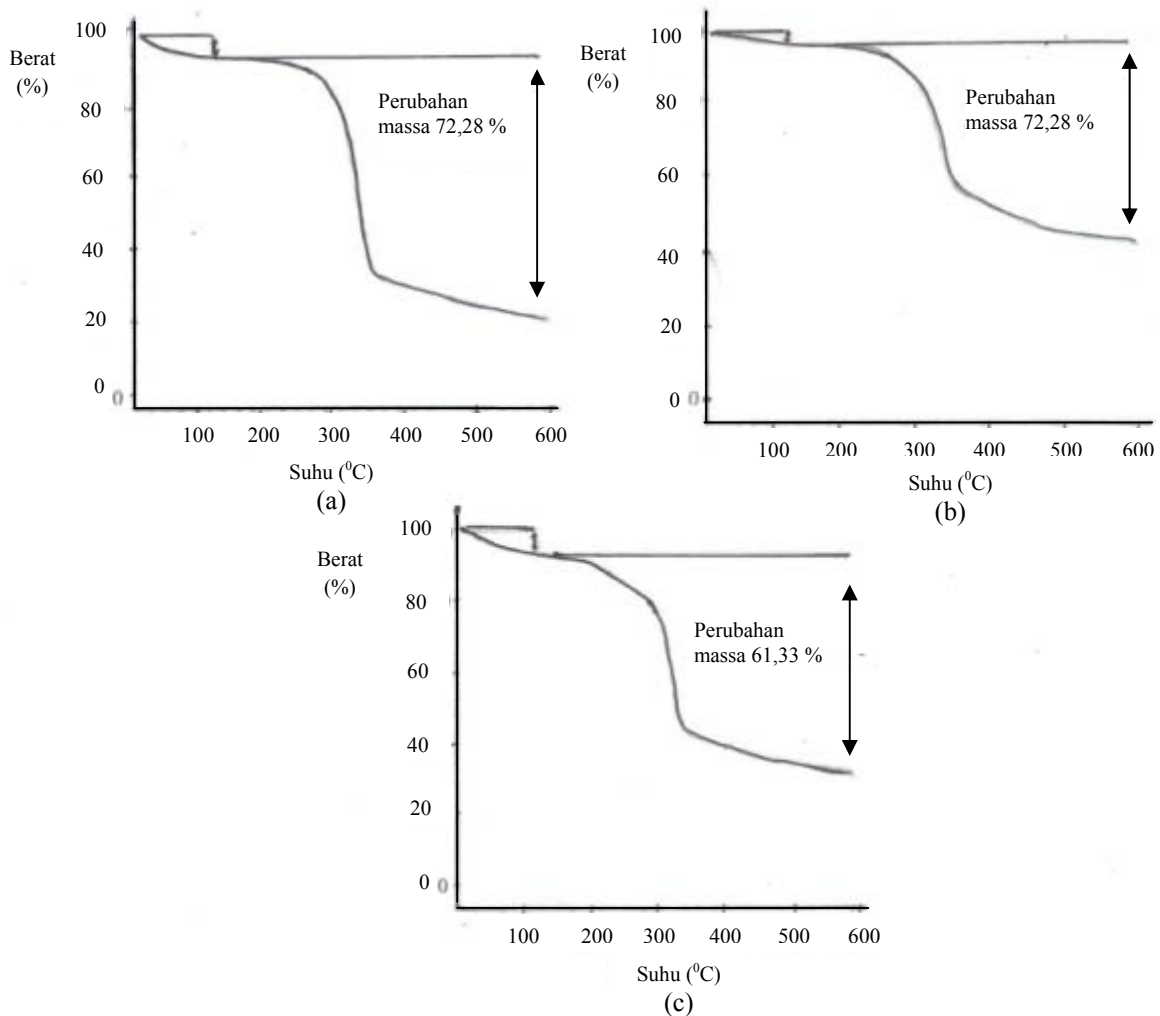
Gambar 9. Spektrum XRD film SB (a), SB tercangkakan PAN dengan DP 25,79 % (b), SB tercangkakan PAN dengan DP 56,03 % (c)

kristalinitasnya akan menurun juga. Reaksi pencangkokan yang terjadi di fase amorf akan menyebabkan peningkatan fase amorf, sehingga menyebabkan spektrum XRD melebar pada daerah amorf [13,16]. Semakin tinggi derajat pencangkokannya (DP), semakin rendah indeks kristalinitasnya.

Tabel 1. Indeks kristalinitas SB dan SB tercangkok PAN.

Sampel	Derajat Kristalinitas (%)
SB	86,26
SB tercangkok PAN, DP: 25,79 %	83,28
SB tercangkok PAN, DP: 56,03 %	68,08

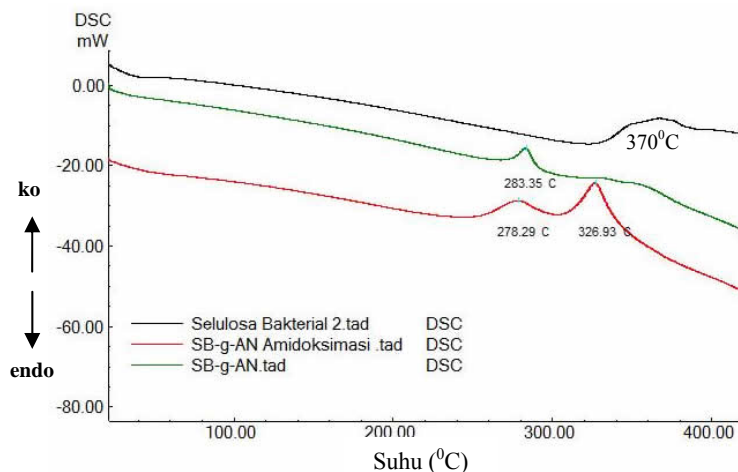
Hasil pengujian ketahanan panas kopolimer SB tercangkok PAN yang diukur dengan TGA terlihat pada Gambar 10. Pada suhu 300-370°C, massa SB turun secara drastis sedangkan SB tercangkok PAN massanya turun sedikit demi sedikit. Kecenderungan tersebut terjadi sampai suhu 600°C, dimana kehilangan massa SB sebesar 72,26 %, sedangkan SB tercangkok PAN dan SB-Am masing-masing sebesar 53,71 % dan 61,33. Kehilangan massa SB tercangkok PAN dan SB-Am yang lebih sedikit dibandingkan dengan SB menunjukkan bahwa ketahanan panas film SB tercangkok PAN dan SB-Am meningkat. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh EL-KHOULY, dkk. [16].



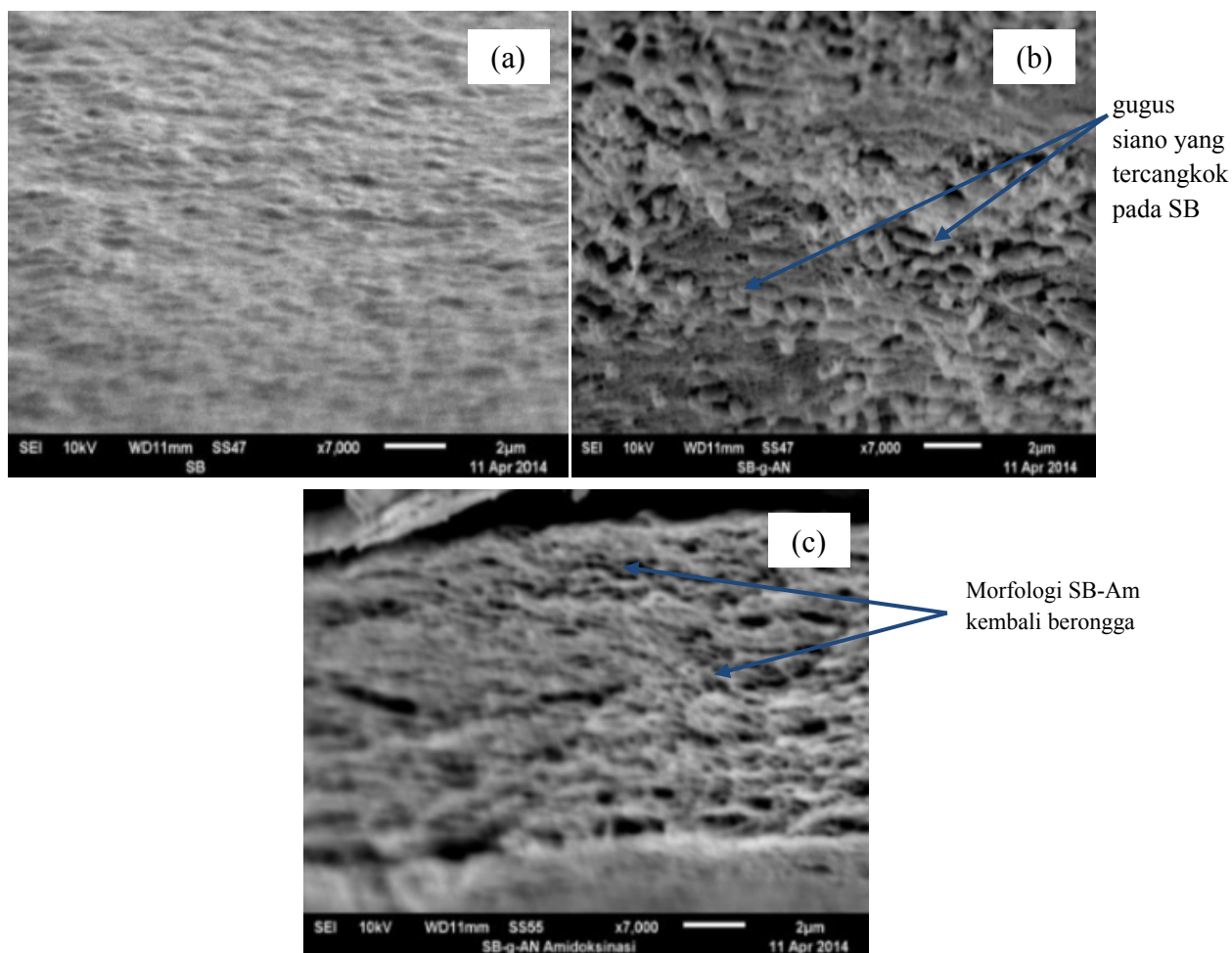
Gambar 10. Termogram TGA film SB (a), SB tercangkok PAN DP 56,03% (b), SB-Am (c)

Termogram DSC untuk sampel SB sebelum dan sesudah pencangkakan, serta setelah diamidoksimasi tertera pada Gambar

11. Pada suhu sekitar 370°C, terdapat puncak pada termogram SB yang mengindikasikan terjadi dekomposisi SB



Gambar 11. Termogram DSC SB, SB tercangkok PAN, SB-Am



Gambar 12. Morfologi penampang lintang film SB (a), SB tercangkok PAN DP 56,03 % (b), SB-Am (c)

[17]. Sedangkan pada termogram SB tercangkok PAN, puncak tersebut tidak ada. Hal tersebut menunjukkan bahwa dekomposisi SB tercangkok PAN belum terjadi pada suhu tersebut karena ketahanan panas SB tercangkok PAN meningkat. Pada termogram SB tercangkok PAN, terdapat puncak eksotermik pada suhu $283,35^{\circ}\text{C}$ yang merupakan titik leleh poliakrilonitril, yang berarti PAN telah tercangkok pada SB. Pada termogram SB-Am, puncak tersebut masih ada disertai munculnya puncak eksotermik pada suhu $326,93^{\circ}\text{C}$ yang merupakan titik leleh poliamidoksim. Puncak tersebut mengindikasikan bahwa terjadi kenaikan titik leleh dari film SB tercangkok PAN setelah diamidoksimasi. Hal tersebut sesuai dengan data spektrum FTIR SB-Am. Akan tetapi, karena persen konversi gugus siano menjadi amidoksim yang diperoleh hanya sebesar 35,14 %, maka hanya sebagian gugus siano yang dapat dikonversi menjadi gugus amidoksim. Sehingga puncak titik leleh poliakrilonitril (pada suhu $278,29^{\circ}\text{C}$) masih terlihat pada spektrum SB-Am.

Analisis morfologi penampang lintang SB sebelum dan sesudah pencangkokan, serta setelah diamidoksimasi disajikan pada Gambar 12 (a) - 12 (c). Pada Gambar 12 (b), morfologi penampang lintang sampel SB tercangkok PAN terlihat lebih kasar dibandingkan morfologi penampang lintang SB. Hal tersebut mengindikasikan adanya gugus siano yang menempel pada SB dan gugus tersebut berkurang setelah sampel SB tercangkok PAN diamidoksimasi (Gambar 12 (c)). Hal tersebut juga dapat dikonfirmasi melalui data pada spektrum FTIR sebelum dan sesudah SB tercangkok PAN dan teramidoksimasi.

KESIMPULAN

Kopolimer cangkok akrilonitril pada SB (SB tercangkok PAN) telah berhasil disintesis dengan teknik pra-iradiasi menggunakan berkas elektron. Amidoksimasi terhadap SB tercangkok PAN dengan hidrosilamin telah berhasil

dilakukan. Suhu dekomposisi film SB tercangkok PAN dan SB-Am meningkat jika dibandingkan film SB. Sehingga dapat disimpulkan, ketahanan termal SB sesudah pencangkokan dan amidoksimasi mengalami peningkatan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PAIR BATAN dan Kemenristek atas dukungan dan fasilitas yang diberikan kepada penulis. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada para Staf Balai Iradiasi PAIR-BATAN serta Bapak Adjat Sudrajat atas saran dan bantuannya selama penulis melakukan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. WOJNAROVIT, L., FOLDVARY, C., TAKACS, E., Radiation-Induced Grafting of Cellulose for Adsorption of Hazardous Water Pollutants: A Review, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 848-862 (2010).
2. PUSPITASARI, T., Studi Kopolimerisasi Cangkok Selulosa Mikrobial dengan Asam Akrilat (SM-g-AAc) dan Aplikasinya sebagai Membran pada Proses Mikrofiltrasi, Tesis Magister. Bandung, ITB (2006).
3. SHEN, W., CHEN, S., SHI, S., LI, X., ZHANG, X., HU, W., Adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto Diethylenetriamine-Bacterial Cellulose, *Carbohydrate Polymer*, 75, 110-114 (2009).
4. BHATTACHARYA, A., MISRA, B.N., Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers. Techniques, Factors and Applications, *Progress in Polymer Science*, 29, 767-814 (2004).
5. PEKEL, N., SAHINER, N., GUVEN, O., Use of amidoximated acrylonitrile/n-vinyl 2-pyrrolidone interpenetrating polymer networks for

- uranyl ion adsorption from aqueous systems, *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 2324-2329 (2001).
6. HORZUM, N., SHAHWAN, T., PARLAK, O., DEMIR, M.M., Synthesis of amidoximated polyacrylonitrile fibers and its application for sorption of aqueous uranyl ions under continuous flow, *Chemical Engineering Journal*, 41-49 (2012).
 7. SEKO, N., TAMADA, M., YOSHII, F., Current Status of Adsorbent for Metal Ions with Radiation Grafting and Crosslinking Techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 236, 21-29 (2005).
 8. LIU, H., YU, M., DENG, B., LI, L., JIANG, H., LI, J., Pre-irradiation Induced Emulsion Graft Polymerization of Acrylonitrile Onto Polyethylene Nonwoven Fabric, *Radiation Physics and Chemistry*, **81**, 93-96 (2012).
 9. CHEN, S., SHEN, W., YU, F., HU, W., WANG, H., Preparation of amidoximated bacterial cellulose and its adsorption mechanism for Cu^{2+} and Pb^{2+} , *Journal of Applied Polymer Science*, **117**, 8-15 (2010).
 10. SEKINE, A., SEKO, N., TAMADA, M., SUZUKI, Y., Biodegradable Metal Adsorbent Synthesized by Graft Polymerization Onto Nonwoven Cotton Fabric, *Radiation Physics and Chemistry*, **79**, 18-21 (2010).
 11. PARK, S., BAKER, J. O., EHIMMEL, M., PARILLA, A. P., JOHNSON, D. K., PARK, S., Cellulose Crystallinity Index: Measurements Technique and Their Impact on Interpreting Cellulose Performance. *Biotechnology for Biofuels*, **3**, 1-10 (2010).
 12. NASEF, M. M. DAN GUVEN, O., Radiation-Grafted Copolymers for preparations and Purification Purpose: Status, Challenges and Future Directions, *Progress in Polymer Science*, **37**, 1597-1656 (2012).
 13. TAKACS, E., WOJNAROVITS, L., BORSA, J., PAPP, J., HARGITTAI, P., KORECZ, L., Modification of Cotton-Cellulose by Preirradiation Grafting, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 236, 259-265 (2005).
 14. NASEF, M. M., HEGAZY, EL-KHOULY, S. A., Preparation and Application of Ion Exchange Membranes by Radiation-Induced Graft Copolymerization of Polar Monomers onto Non-Polar Films, *Progress in Polymer Science*, **29**, 499-561 (2004).
 15. HUANG, H. C., CHEN, L. C., LIN, S. B., CHEN, H., Nano-biomaterials Application : In Situ Modification of Bacterial Cellulose Structure by Adding HPMC During Fermentation, *Carbohydrate Polymer*, **83**, 979-987 (2011).
 16. EL-KHOULY, A., TAKAHASHI, Y., TAKADA, A., SAFAAN, A., KENAWY, E., HAFIZ, Y., Characterization and mechanical properties of cellulose-graft-polyacrylonitrile prepared by using KMnO_4 /different acid as redox system, *Journal of The Society of Rheology*, **38** (3), 133-140 (2010).
 17. EL-KHOULY, A., TAKAHASHI, Y., TAKADA, A., SAFAAN, A., KENAWY, E., HAFIZ, Y., Characterization and thermal stability of cellulose-graft-polyacrylonitrile prepared by using KMnO_4 /Citric acid redox system, *Journal of Applied Polymer Science*, **116**, 1788-1795 (2010).