



**CROSS-LINKING PATI SAGU TERMOPLASTIK BIODEGRADABLE
(MODIFIED THERMOPLASTIC STARCH/TPS) DENGAN
DIFENILMETANA DIISOSIANAT (MDI) DAN MINYAK JARAK**

Rozanna Dewi

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Malikussaleh

ABSTRAK

Setiap tahun sekitar 100 juta ton plastik diproduksi dunia untuk digunakan diberbagai sektor industri dan kira-kira sebesar itu pula sampah plastik yang dihasilkan. Beberapa bahan yang berasal dari tumbuh-tumbuhan dapat dimanfaatkan sebagai sumber plastik *biodegradable* yang dapat terurai secara alami oleh alam yaitu beras, kentang, jagung, ubi, sagu, dll. Sagu tersedia dalam jumlah yang cukup banyak di Indonesia dan perlu dimanfaatkan lebih optimal untuk meningkatkan nilai tambahnya (*added value*). Sintesa pati sagu Termoplastik (Modified Themoplastic Starch/TPS) pada keadaan *in-situ* dengan mereaksikan pati terplastisasi dengan Difenilmetana Diisosianat (MDI) dan minyak jarak secara bersamaan untuk menghasilkan terbentuknya fase poliuretan prepolimer (PUP) yang lebih homogen dilakukan untuk memperoleh plastik *biodegradable* yang memiliki sifat mekanis yang kompetitif dan dapat diuraikan oleh alam. Sorbitol sebagai *plasticizer* juga ditambahkan untuk memberikan efek plastisasi dan fleksibilitas plastik. Mekanisme *in-situ* adalah metode baru dalam mensintesa TPS termodifikasi. Karakterisasi yang dilakukan adalah uji sifat mekanis, sifat kimia/fisis, sifat termal, dan *biodegradability*. Hasil uji mekanis menunjukkan bahwa TPS termodifikasi dengan mekanisme *in-situ* mempunyai karakteristik mekanis yang lebih baik telah dipublikasikan sebelumnya. Pada makalah ini disajikan analisa derajat *cross-link* yang terjadi antara matrik pati dengan MDI dan minyak jarak melalui uji *swelling index* dan *gel content*. Pengujian ekstraksi dilakukan dengan menggunakan pelarut toluena dan air untuk TPS 3 *fractured* dan *non fractured*. Hasil Penelitian menunjukkan terjadinya *cross-linking* antara matrik pati dengan MDI dan minyak jarak dengan derajat *cross-linking* diatas 90%.

Kata kunci : *pati sagu, minyak jarak, cross linking, swelling index, gel content*

1. Pendahuluan

Pasar untuk bahan-bahan yang berasas minyak tumbuhan sangat berkembang disebabkan oleh keuntungan-keuntungan dalam hal ekonomi,

lingkungan dan ketersediaannya. Bahan-bahan yang berasal minyak tumbuhan ini juga dikenali sebagai bahan yang terbiodegradasikan dan berkelanjutan yang dapat memberikan kontribusi terhadap pengurangan efek Pemanasan Global. Negara-negara di dunia sedang memberikan perhatian yang sangat besar terhadap kondisi industri dunia yang berkontribusi besar terhadap pencemaran lingkungan dan efek Pemanasan Global.

Dengan bahan dasar yang digunakan saat ini yaitu polipropilen dan polietilen, jenis plastik ini sangat membebani terutama karena limbahnya yang sangat tinggi sehingga berpengaruh terhadap biaya produksi termasuk proses daur ulang limbahnya. Masalah plastik daur ulang masih menyisakan banyak kontroversi dan diskusi para ilmuwan dan publik pemakainya terkait dengan tingkat keamanan dan kesehatan bagi pemakainya, terutama sejak diterbitkannya Peraturan Kepala Badan Pengawasan Obat dan Makanan RI No. HK 00.05.55.6497 tentang Bahan Kemasan Pangan tanggal 20 Agustus 2007, yang mulai diberlakukan pada bulan Agustus 2008 yang melarang penggunaan plastik daur ulang untuk kemasan makanan. (Wiwik dkk, 2012)

Seiring dengan meningkatnya kesadaran untuk pelestarian lingkungan, kebutuhan bahan plastik *biodegradable* mengalami peningkatan dari tahun ke tahun. Di tahun 1999, produksi plastik *biodegradable* hanya sebesar 2500 ton, yang merupakan 1/10.000 dari total produksi bahan plastik sintetis. Pada tahun 2010, produksi plastik *biodegradable* mencapai 1.200.000 ton atau menjadi 1/10 dari total produksi bahan plastik (Dayanti, 2009). Industri plastik *biodegradable* akan berkembang menjadi industri besar di masa yang akan datang sehingga perlu menghasilkan bahan plastik yang mempunyai karakteristik yang unggul dan dapat didegradasi oleh alam.

Pati adalah polisakarida utama yang terdapat di bumi, yang telah menarik perhatian yang sangat luas atas biodegradabilitasnya dan ketersediaannya yang sangat banyak dan dapat diperbaharui. Umumnya plastik yang disintesa dari pati (*starch*) yang mengandung kandungan air dalam jumlah yang sedikit adalah

sering rapuh. Untuk mengurangi kerapuhan ini, pati diplastikkan dengan plastik hidrofilik seperti gliserol dan dilelehkan untuk membuat pati termoplastik (*Thermoplastic Starch/TPS*). Bagaimanapun juga, setelah beberapa bulan berada pada kondisi ambient, plastik gliserol TPS menunjukkan perilaku rapuh yang disebabkan migrasi gliserol dari matrik pati. Alasan mudahnya migrasi plastisizer gliserol adalah adanya interaksi pati dengan ikatan non kovalen hidrogen yang menghasilkan pemisahan fasa pada kondisi ambient. Salah satu cara efektif untuk mencegah terjadinya migrasi *plastisizer* adalah dengan mencabangkan atau menghubungkan modifier yang mempunyai efek fleksibel kepada pati dengan ikatan kovalen yang akan menghasilkan pati termodifikasi yang mempunyai sifat elastis (Wu et al, 2008). Diantara modifier yang saat ini tersedia, gugus isosianat mempunyai aktifitas yang tinggi untuk bereaksi dengan gugus hidroksil pati. Sehingga, prepolimer poliuretan (PUP) yang mengandung gugus isosianat sering digunakan untuk memperkuat pati. Segmen fleksibel lembut pada poliuretan (PU) dihubungkan pada pati melalui rantai uretan yang berfungsi sebagai pemberi dampak modifier.

Poliuretan (PU) dengan sifat yang melingkupi elastomer yang sangat baik hingga termoplastik yang kuat, telah digunakan secara luas disebabkan karena sifat fisiknya misalnya kekuatan tensil yang tinggi, abrasi dan tahan koyak, tahan terhadap minyak dan pelarut, suhu fleksibilitas yang rendah, dan versatilitas yang tinggi didalam struktur kimia. Perlindungan terhadap lingkungan dapat lebih direalisasikan ketika polioliol digantikan dengan bahan yang dapat diperbaharui, seperti minyak tumbuhan (Lu et al, 2005). Diantara banyak jenis minyak tumbuhan, minyak jarak mempunyai tiga gugus hidroksil yang merupakan calon yang baik untuk mensintesa poliuretan. Menggabungkan poliuretan poliester ke dalam pati dapat meningkatkan sifat mekanis atau daya tahan terhadap air. (Carme et al, 2008)

Penelitian yang telah dilakukan oleh Wu et al, 2008 mensintesa TPS termodifikasi dengan menggunakan pati jagung dengan PUP yang dibuat dari Difenilmetana Diisosianat (MDI) dan Polioliol yang berasal dari minyak jarak.

Modifikasi ini menghasilkan bahan pengisi (Poliuretan Prepolimer) yang membentuk mikropartikel sehingga diperoleh bahan mikrokomposit pati sagu. Proses yang dilakukan oleh Wu adalah memperkuat Termoplastik pati jagung dengan menggunakan PUP yang berikatan dengan matrik pati melalui ikatan uretan. Dalam hal ini PUP dicampurkan kedalam matrik pati sebagai pengisi (*filler*) dan pada keadaan telah tersintesa secara terpisah terlebih dahulu dan sudah membentuk mikropartikel PUP (Wu et al, 2008)

Pada penelitian ini dilakukan sintesa pati sagu termoplastik termodifikasi (TPS) pada keadaan *in-situ* dengan mereaksikan pati terplastisasi dengan MDI dan minyak jarak secara bersamaan dan ditambahkan sorbitol sebagai *plasticizer*, menghasilkan terbentuknya fase poliuretan prepolimer (PUP) yang lebih homogen dan dalam ukuran yang lebih halus, serta reaksi modifikasi yang tidak hanya terjadi pada permukaan partikel tetapi juga kedalam fase ruah (kedalam bagian partikel) PUP. Struktur/hubungan sifat dari TPS termodifikasi, mekanisme pembentukan, sifat mekanis dan sifat termalnya dipelajari melalui beberapa uji seperti uji tensile, daya serap air, *cross-linking*, SEM, TGA, DSC dan FTIR. Minyak jarak digunakan dalam penelitian ini karena berasal dari minyak tumbuh-tumbuhan yang dapat diperbaharui dan ramah lingkungan. Oleh karena itu juga dilakukan uji biodegradabilitas dilakukan untuk melihat penguraian TPS termodifikasi di alam oleh bakteri. Hasil penelitian untuk mekanisme pembentukan TPS termodifikasi, sifat mekanis dan *biodegradability* telah dipublikasikan pada artikel journal yang lain (Rozanna dkk, 2014). Pada artikel ini disajikan hasil analisa *cross-linking* yang terjadi antara matrik pati sagu dengan MDI dan minyak jarak. Cross-Link adalah ikatan silang yang terbentuk dengan adanya ikatan kimia yang diinisiasi oleh panas, tekanan, perubahan pH atau radiasi. *Cross-Link* sering diukur dengan analisa *swelling index* dan *gel content* melalui metode ASTM D2765. *Cross-linking* yang terjadi akan meningkatkan karakteristik mekanis TPS termodifikasi.

2. Metode Penelitian

Sintesa Pati Sagu Termoplastik Termodifikasi (TPS)

Sagu seberat 31 gram ditimbang dan dimasukkan kedalam gelas beaker 500 ml dan ditambahkan dengan air sejumlah 155 gram. Sagu dipanaskan dan diaduk sampai masak sehingga menjadi gel pada suhu gelatinisasi yaitu 70°C selama sekitar 30 menit. Minyak jarak dan MDI dengan perbandingan sesuai pada Tabel 1. ditambahkan kedalam campuran dan diaduk kuat selama beberapa menit sehingga homogen agar terjadi proses *in-situ*. Selanjutnya kedalam campuran ditambahkan sorbitol sebanyak 14 gram (7 %), campuran kemudian di cetak pada casting kaca. Film hasil cetakan dibiarkan selama 24 jam dalam kondisi *ambient* untuk mengeringkannya sehingga mudah dilepaskan dari casting kaca. Setelah kering, lembaran film dilepaskan dan di potong sesuai dengan kebutuhan pengujian.

Tabel 1. Perbandingan berat masing-masing komponen Sampel

Sampel	Formula modifikasi				
	Pati (gram)	Air (gram)	Sorbitol 7% (gram)	Minyak Jarak (gram)	MDI (gram)
PUP	0	0	0	15	13
TPS 1	31	155	14	2	1
TPS 2	31	155	14	3	2
TPS 3	31	155	14	4	3
TPS 4	31	155	14	5	4
TPS 5	31	155	14	6	5

Uji *Swelling Index* dan *Gel Content*

Penentuan *swelling index* ditentukan sesuai dengan ASTM D2765. Dalam ASTM D2765, sampel ditimbang, kemudian ditempatkan dalam pelarut selama 24 jam pada suhu kamar, ditimbang lagi sementara bengkak/swell, kemudian dikeringkan dan ditimbang berat akhir. Sampel TPS yang diuji ada dua sampel yaitu sampel fractured dan non fractured, dimana sampel fractured adalah sampel bekas uji mekanis agar dapat dilihat perilaku dari sampel dengan permukaan bekas tarikan yang kasar, sedangkan sampel non fractured adalah sampel yang belum mendapat perlakuan analisa apapun. Hal yang sama juga dilakukan untuk analisa gel content. Derajat *swelling* dan bagian terlarut dapat dihitung. Pelarut yang digunakan adalah Toluena dan air. Derajat *swelling* dihitung dengan rumus:

$$\text{Derajat Swelling} = W2/W1$$

Dimana : W1 = Berat spesimen sebelum perendaman

W2 = Berat specimen setelah perendaman

Uji *Gel Content*

Untuk Perhitungan derajat *cross-linking* juga dapat dieproleh dengan pengukuran *gel content* (misalnya : fase cross-linked yang tidak terekstraksi) setelah ekstraksi poliuretan didalam pelarut Toluena dan air. Polioliol dan MDI larut didalam toluena, oleh karena itu kehadiran dari bahan yang tidak terlarut didalam campuran adalah indikasi adanya cross-link didalam TPS termodifikasi. *Gel content* dihitung melalui ekstraksi perendaman TPS termodifikasi dengan pelarut toluena dan air. Persen *gel content* dari campuran dapat dihitung dengan rumus :

$$\% \text{ Gel content} = (Wg/Wo) \times 100 \%$$

Dimana : Wg = Berat sampel setelah ekstraksi

Wo = Berat sampel sebelum ekstraksi

3. Pembahasan

Cross-linking ditentukan dengan mengukur *swelling index* dan ekstraksi yang terjadi didalam sebuah pelarut yang mengandung bagian polimer yang tidak terikat silang. Derajat *cross-link* tidak ditunjukkan sebagai persen dari polimer yang terikat silang, tetapi ditunjukkan dengan rasio *swelling* dan persen ekstraksi. Sifat *Swelling* dari TPS melibatkan proses difusi. Proses difusi yang berjalan menyebabkan dimensi poliueratan meningkat sehingga konsentrasi dari cairan seragam pada TPS dan kesetimbangan tercapai. Jumlah pelarut yang diberikan yang akan berdifusi kepada poliuretan untuk mencapai kesetimbangan *swelling* tergantung pada derajat *cross-link* dan kesesuaian (*compatibility*).

Dari 5 variasi yang dilakukan, TPS 3 memiliki karakteristik mekanis yang paling baik dan telah dipublikasikan pada jurnal yang lain, sehingga untuk pengujian derajat *cross-link* hanya dilakukan pada TPS 3 saja (Rozanna et al, 2014). Hasil Pengujian derajat *swelling* dan *gel content* dapat dilihat pada Tabel 2 dibawah ini untuk sampel TPS fractured dan non fractured yang diekstraksi dengan pelarut toluena dan air. Deajat *swelling* TPS non fractured dan fractured yang di ekstraksi dengan toluena lebih rendah dibandingkan dengan yang diekstraksi dengan air. Hal ini menunjukkan bahwa matrik pati menyerap pelarut air lebih banyak dibandingkan dengan toluena, sehingga nilai derajat *swelling* nya lebih tinggi. Pada eksatraksi dengan pelarut toluena, polyol dan MDI tidak terekstraksi karena sudah terikat kepada matrik pati melalui ikatan *cross-link*. Jumlah ikatan *cross-link* yang terjadi ini menyebabkan pelarut toluena yang terserap oleh matrik pati menjadi lebih sedikit.

Gel content menunjukkan banyaknya kandungan gel yang terbentuk setelah ekstraksi yang menunjukkan ikatan *cross-link* yang terjadi. TPS 3 fractured dan non-fractured yang diekstraksi dengan toluena menunjukkan persen *gel content* yang lebih tinggi dari pada yang diekstraksi dengan air. Hal ini membuktikan bahwa sebagian pati sagu yang tidak terikat larut didalam air dan tidak larut didalam pelarut toluena, sementara sebagian besar MDI dan minyak jarak *cross-linking* ke matrik pati. Persen *gel content* pada TPS 3 non-fractured

yang diekstraksi dengan pelarut toluena lebih tinggi yaitu 98,97 % dibandingkan dengan TPS 3 fractured yang diekstraksi dengan toluena yaitu 91,52 %. Hal ini menunjukkan bahwa ada ikatan *cross-link* yang terputus atau rusak pada saat dilakukannya uji mekanis. *Cross-linking* yang terjadi antara MDI dan minyak jarak kepada matrik pati terjadi melalui rantai uretan. (Wu et all, 2018)

Tabel 2. Derajat Swelling dan Gel content TPS 3

No	Jenis Sampel	Berat Awal (gr)	Berat Akhir (gr)	Derajat Swelling	Gel Content (%)
1	TPS 3 non fractured diekstraksi dengan Toluene	2.7525	2.7242	1.0103	98.9718
2	TPS 3 non fractured diekstraksi dengan air	2.9370	2.2136	1.3267	75.3694
3	TPS 3 Fractured diekstraksi dengan Toluene	0.1688	0.1545	1.0925	91.5284
4	TPS 3 Fractured diekstraksi dengan Air	0.1196	0.0916	1.3056	76.5886

4. Kesimpulan

Analisa *swelling index* dan *gel content* menunjukkan bahwa terjadi ikatan silang (*cross-linking*) antara matrik pati dengan MDI dan minyak jarak. Derajat *cross-linking* yang terjadi cukup tinggi yaitu lebih dari 90% sehingga reaksi in-situ antara pati terplastisasi dengan MDI dan minyak jarak secara bersamaan untuk menghasilkan terbentuknya fase poliuretan prepolimer (PUP) yang lebih homogen dengan sifat mekanis yang lebih baik telah berhasil dilakukan.

5. Daftar Pustaka

- Carne Coll Ferrer M, Bab David, Ryan Anthony J, 2008, Characterisation of polyurethanenetworks based on vegetable derived polyol, *Journal Polymer* 49, Elsevier, 3279 – 3287.
- Dayanti, R. 2009. Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Plasticizer serta Nisbah Pati dengan Air Terhadap Sifat Fisik Edible Film Pati Sagu (*Metroxylon* sp). USK. Banda Aceh.
- Haryanto, B. dan Pangloli. 1992. *Potensi dan Pemanfaatan Sagu*. Kanisius. Yogyakarta.
- Hong Juan Wang, Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Jing Hu, Hui Wen Chen and Tibor Czigany. 2008. Biodegradable Foam Plastics based on Castor Oil, 9, 615 – 623.
- Lu Yoshang, Tighzert Lan, Dole Patrice, and Erre Damien, 2005. Preparation and properties of starch thermoplastic modified with waterborne polyurethane from renewable resources, *Polymer*, 5, 9863 – 9870.
- Lu Yoshang, Tighzert Lan, Berzin Françoise, Sebastian Rondot, 2005. Innovative plasticized starch films modified waterborne polyurethane from renewable resources, *Carbohydrate Polymer*, 61, 174 – 182.
- Liu Dagang, Tian Huafeng, Zhang Lina, Chang Peter R, 2008, Structure and properties of blend films prepared from castor oil-based polyurethane/soy protein derivative, *Journal Materials and Interfaces, Industrial Engineering and Chemical Research*, 9330 -9336.
- Marie Matet, Marie-Claude Heuzey, Eric Pollet, Abdellah Ajji and Luc Averous, 2013, Innovative Thermoplastic Chitosan Obtained by Thermo-Mechanical, *Carbohydrate Polymer*, 95, 241-251.
- Qiu Wu lin, Zhang Farao, Endo T and Hirotsu T, 2005, Isocyanate as a compatibilizing agent on the properties of highly crystalline cellulose/polypropylene composites, *Journal of Material science*, 40, 3607 -3614.
- Randal, D., dan Lee. 2002. "The Polyurethanes Book" Jhon Willey & Son. Ltd. Everberg.
- Rozanna Dewi, Harry Agusnar, Basuki Wirjosentono, Halimahtuddahlia, and Medyan Riza, Synthesis of Modified Thermoplastic Starch (TPS) Using In-situ Technique, *Advances in Environmental Engineering*, 8(18) special 2014, pages 26-33.

- Sinawayan, P., Ooi, T.Y., Norin, Z.K.S., Ahmad, S., Ang, P.F., Yap, K.S., Wiese, D. and Chua, M.F. 2001. Industrial Application of Malaysian palm oil based polyurethane products. Proceeding of PIPOC.
- Wiwik Pudjiastuti, Arie Lystiarini dan Sudirman, 2012, Polimer Nanokomposit sebagai Master Batch Polimer Biodegradable untuk Kemasan Makanan, Jurnal Riset Industri Vol. VI No. 1, 2012, Hal. 51-60.
- Wu Qiangxian, Zhengshun Wu, Huafeng Tian, Yu Zhang, and Shuilian Cai. 2008. Structure and Properties of Tough Thermoplastic Strach Modified with polyurethane microparticles. Industrial Engineering and Chemical Research, 47, 9896 – 9902.