

**LAPORAN AKHIR
PENELITIAN DISERTASI DOKTOR**



**KARAKTERISASI POLIMER MAIN-CHAIN LIQUID CRYSTAL
ELASTOMERs (MCLCEs) SEBAGAI KANDIDAT OTOT TIRUAN
MANUSIA**

Tahun ke 1 dari rencana 1 tahun

Ketua:

Supardi, M.Si (0015107104)

**JURUSAN PENDIDIKAN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKARTA
NOPEMBER 2015**

Dibiayai Oleh Direktorat Penelitian Pengabdian kepada Masyarakat
Nomor DIPA-023.04.1.673453/2015, tanggal 14 Nopember 2014, DIPA revisi 01 tanggal 03
Maret 2015, Skim Penelitian Disertasi Doktor tahun Anggaran 2015 Nomor
062/SP2H/PL/DIT.LITABMAS/II/2015 tanggal 5 Februari 2015

**HALAMAN PENGESAHAN
PENELITIAN DISERTASI DOKTOR**

Judul Penelitian	:	Karakterisasi Polimer Main-Chain Liquid Crystal Elastomers (MCLCEs) Sebagai Kandidat Otot Tiruan Manusia
Peneliti		
a. Nama Lengkap	:	Supardi, M.Si
b. NIDN	:	0015197104
c. Jabatan Fungsional	:	Lektor
d. Program Studi	:	Fisika
e. Nomor HP	:	085729546571
f. Alamat e-mail	:	supardi@uny.ac.id
Tahun Pelaksanaan	:	Tahun ke 1 dari rencana 1 tahun
Biaya Keseluruhan	:	Rp 47.500.000,- (Empat puluh juta lima ratus rupiah)

Yogyakarta, Nopember 2015

Mengetahui,
Dekan FMIPA UNY

Ketua Peneliti

Dr. Hartono
NIP.196203291987021002

Supardi, M.Si
NIP 19711015 199802 1 001

Menyetujui,
Ketua LPPM Universitas Negeri Yogyakarta

Prof. Dr. Anik Ghufron, M.Pd
NIP. 19621111 198803 1 001

RINGKASAN

Liquid crystals elastomers (LCEs) merupakan material yang mengkombinasikan sifat anisotropik dari liquid kristal dan elastisitas dari jaringan polimernya. Kombinasi dua sifat tersebut menyebabkan LCEs memiliki sifat-sifat mekanik dan optic saat diberikan rangsangan dari luar seperti suhu, medan listrik, medan magnet dan cahaya. Sifat mekanik bahan ini dapat dikontrol melalui pemilihan jenis polimer backbone maupun konsentrasi *crosslinker* agent. Sifat-sifat ini menyebabkan LCEs berpotensi besar sebagai kandidat otot tiruan manusia di masa dating.

Penelitian mendalam pada material side-chain liquid crystal elastomers (SCLCEs) untuk mendapatkan efek-efek mekanik telah dilakukan oleh peneliti lain, namun efek mekanik yang ditampilkan masih belum memuaskan. Disisi lain, main-chain liquid crystal elastomers (MCLCEs) merupakan bentuk geometri lain selain SCLCEs yang disintesa dengan cara mengikat-silangkan rantai Liquid crystal polymer dengan *crosslinker* berbasis siloxane. MCLCEs baru disintesa dengan mereaksikan vinyl atau vinyloxy-terminated mesogen dengan *crosslinker* flexible. Crosslinker agentnya adalah pentamethylcyclopentasiloxane ($C_5H_{20}O_5S_{15}$) yang berpautan langsung dengan unit mesogen dalam polymer backbone sehingga diprediksi memiliki fleksibilitas dan anistropi lebih tinggi dibandingkan dengan SCLCE. Hal ini membawa MCLCEs berpotensi menghasilkan efek mekanik yang lebih besar. Proposal ini mengusulkan riset untuk mengkarakterisasi bahan ini dari sudut pandang makroskopis maupun mikroskopis dari sampel MCLCEs dengan variasi konsentrasi *crosslinker* 8%, 12 %, 14 % dan 16%.

Kami telah melakukan penelitian untuk mengkaji efek mekanik bahan MCLCEs oleh induksi termal dan mengkarakterisasi bahan tersebut dengan beberapa metode. Ada 4 (empat) buah sampel MCLCE yang telah dilakukan penelitian. Sampel-sampel tersebut memiliki konsentrasi *crosslinker* bervariasi, yaitu 8%, 12%, 14% dan 16%. Melalui pengkajian efek termomekanik diketahui bahwa setiap mendekati pergantian fase nematik-isotropik (N-I) selalu terjadi kontraksi drastis pada bahan sejajar direktor \mathbf{n} maupun ekspansi drastis pada arah tegak lurus \mathbf{n} . Hubungan antara kontraksi/ekspansi maksimum terhadap konsentrasi *crosslinker* dapat dinyatakan dalam garis lurus. Dari garis tersebut juga dapat diketahui bahwa bahan dengan konsentrasi 16% memiliki elastisitas paling besar.

Sementara itu, kami juga melakukan karakterisasi bahan MCLCE tersebut dengan beberapa metode yaitu, difraksi sinar-x (XRD), kalorimetri dan difraksi sinar laser. Dengan XRD, kami dapat menentukan hubungan antara % kristalinitas terhadap konsentrasi *crosslinker*. Dari metode ini diketahui bahwa sampel dengan konsentrasi *crosslinker* 8% memiliki derajat kristalinitas maksimum. Hal ini disebabkan karena bahan dengan konsentrasi lebih besar memiliki kerumitan ikatan yang lebih besar pula sehingga bahan cenderung lebih amorf.

Metode berikutnya adalah kalorimetri dengan alat DSC. Dengan metode ini, kami dapat mengetahui dimana terjadinya perubahan fase N-I maupun I-N dengan mengamati perubahan entalpi yang terjadi. Dari sini diketahui sampel-sampel mengalami transisi fase pada suhu disekitar 90.15°C, 99.74°C, 103.25°C dan 90.42°C masing-masing untuk *crosslinker* 8%, 12%, 16% dan 16%.

PRAKATA

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayahNya, sehingga pada saat ini kami dapat menyelesaikan laporan Penelitian Disertasi Doktor dengan judul **“Karakterisasi Polimer Main-Chain Liquid Crystal Elastomers (MCLCEs) Sebagai Kandidat Otot Tiruan Manusia”** yang merupakan bagian dari penelitian disertasi oleh Peneliti. Melalui kegiatan penelitian ini, diharapkan dapat mendorong bagi peneliti untuk segera menyelesaikan program doktor yang saat ini sedang dilaksanakan di Universitas Gadjah Mada. Disamping itu, berawal dari penelitian ini diharapkan akan muncul karya-karya baru yang dapat dikembangkan untuk penelitian lebih lanjut.

Penulisan laporan penelitian ini dapat diselesaikan dengan baik atas bantuan beberapa pihak yang secara keseluruhan tidak dapat kami sebutkan satu persatu, untuk itu pada kesempatan ini peneliti ingin menyampaikan penghargaan yang setinggi-tingginya kepada :

1. Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi yang memberikan dana bagi terlaksananya penelitian ini.
2. Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian pada Masyarakat (LPPM) Universitas Negeri Yogyakarta yang telah memberikan semangat dan dorongan kepada peneliti untuk segera menyelesaikan program doktor melalui penelitian ini.
3. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Yogyakarta yang telah memberikan fasilitas bagi terlaksananya penelitian ini dengan baik.
4. Ketua Jurusan Pendidikan Fisika Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Yogyakarta yang telah memberikan dorongan dan fasilitas bagi terlaksananya pengabdian ini dengan lancar.
5. Semua pihak yang tidak dapat kami sebutkan satu persatu dan sangat berperan dalam lancarnya pelaksanaan penelitian.

Penulis berharap semoga laporan penelitian ini akan memberikan inspirasi dan dorongan pengembangan ilmu fisika di masa yang akan datang.

Yogyakarta, Nopember 2015

Supardi, M.Si

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
RINGKASAN	iii
DAFTAR ISI	iv
DAFTAR TABEL	
DAFTAR GAMBAR	
DAFTAR LAMPIRAN	
BAB 1. PENDAHULUAN	1
Latar Belakang	1
Rumusan Masalah	4
Batasan Masalah	5
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	6
BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN	11
BAB 4. METODE PENELITIAN	13
4.1 Eksperimen Efek Mekanik Induksi Termal Bahan MCLCEs	14
4.2 Karakterisasi Bahan MCLCEs dengan XRD	22
4.3 Karakterisasi Bahan MCLCEs dengan DSC	27
BAB 5. HASIL DAN PEMBAHASAN	30
5.1 Studi Eksperimen Sifat Induksi-Termal pada Bahan Main-Chain Liquid Crystal Elastomers	
5.2 Karakterisasi Bahan Main-Chain Liquid Crystal Elastomers Menggunakan Metode Difraksi Sinar-x (XRD)	36
5.3 Analisis Termal Bahan MCLCEs untuk Berbagai Konsentrasi Crosslinker dengan Metode Kalorimetri	42
BAB 6. KESIMPULAN DAN SARAN	49
DAFTAR PUSTAKA	50
LAMPIRAN 1. Paper pada jurnal <i>Advanced Material Research</i>	
LAMPIRAN 2. Draft jurnal yang akan disubmit	

DAFTAR TABEL

Nama Tabel	Deskripsi	Halaman
Tabel 5.1	Entalpi transisi fase pada berbagai variasi konsentrasi <i>crosslinker</i>	46
Tabel 5.2	Suhu transisi fase pada berbagai variasi konsentrasi <i>crosslinker</i>	47

DAFTAR GAMBAR

Nama Gambar	Deskripsi	Halaman
Gambar 2.1	Polimer dalam keadaan isotropik (I) dan dalam keadaan anisotropik (N) (Warner dan Terentjev, 2003)	6
Gambar 2.2	Hubungan stress-strain LCE (Gharde <i>et al.</i> ,2015)	10
Gambar 4.1	Flowchart langkah-langkah eksperimen untuk menagamati efek mekanik induksi termal bahan MCLCE	16
Gambar 4.2	Mikroskop Nikon Optiphot-pol dan bagian-bagiannya (diambil dari <i>polarizing microscope optiphot-pol instruction, Nippon Kogaku</i>)	17
Gambar 4.3	Sebuah alat pengontrol panas digital merk CHINO DB500 (a) dan sebuah CCD camera merk Panasonic (b)	18
Gambar 4.4	Tempat sampel berupa gelas kaca	19
Gambar 4.5	Tempat memanaskan sampel yang terdiri atas hot stage dan heater	20
Gambar 4.6	Skema termistor, alat untuk sensor suhu	21
Gambar 4.7	Gambaran daerah amorfus dan kristalin dari polimer (atas) dan struktur polimer pada daerah kristalin (Mulla et.al, 2012)	23
Gambar 4.8	Fitur dasar difraktometer sinar-x	24
Gambar 4.9	Prinsip difraksi sinar-x (hukum Bragg)	25
Gambar 4.10	Difraktometer sinar-x merk Rigaku Miniflex 600	26
Gambar 4.11	Skema dasar dalam pengukuran menggunakan <i>differential scanning calorimeter</i>	29
Gambar 5.1	Kaca untuk menempatkan sampel	31
Gambar 5.2	Wadah untuk memanaskan sampel yang terdiri atas hot stage dan heater	31
Gambar 5.3	Grafik kontraksi (λ_x) dan ekspansi (λ_y) sebagai fungsi suhu untuk empat sampel MCLCE denagn konsentrasi crosslinkers masing-masing (a) 8% , (b) 12% , (c) 14%, and (d) 16%.	32
Gambar 5.4	Regresi linier untuk (a) kontraksi maksimum sampel MCLCE pada arah sejajajr terhadap director \hat{n} dan (b) ekspansi maksimum pada arah tegak lurus director	34
Gambar 5.5	Shape anisotropy sebagai fungsi suhu untuk empat buah sampel MCLCEs dengan konsentrasi <i>crosslinker</i> masing-masing adalah 8%, 12%, 14% dan 16 %	35
Figure 5.6	Difraktogram sampel MCLCE dengan konsentrasi <i>crosslinker</i> 8%	38
Gambar 5.7	Difraktogram sampel MCLCE dengan konsentrasi <i>crosslinker</i> 12%	39
Gambar 5.8	Difraktogram sampel MCLCE dengan konsentrasi <i>crosslinker</i> 14%	39
Gambar 5.9	Difraktogram sampel MCLCE dengan konsentrasi <i>crosslinker</i> 16%	40
Gambar 5.10	Test results of MCLCE samples using x-ray diffraction method for 8%, 12%, 14%, and (d) 16% of <i>crosslinker</i>	40

	concentrations.	
Gambar 5.11	The graph show that intercalation occured when <i>crosslinker</i> concentration was added to the sample.	41
Gambar 5.12	The graph show that intercalation occured when <i>crosslinker</i> concentration was added to the sample.	42
Gambar 5.13	A set of DSC to characterize the MCLCE samples	44
Gambar 5.14	Hasil pengukuran luasan transisi fase masing-masing untuk konsentrasi <i>crosslinker</i> 8%, 12%, 14% dan 16%.	45
Gambar 5.15	Grafik menggambarkan hubungan antara entalpi dengan konsentrasi <i>crosslinker</i>	47
Gambar 5.16	Grafik menggambarkan hubungan suhu transisi fase dengan konsentrasi <i>crosslinker</i>	48

DAFTAR LAMPIRAN

1. Paper jurnal Advanced Materials Research Vol. 1123 (2015) pp 69-72 Submitted: 2014-08-31© (2015) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1123.69 Accepted: 2015-04-05
Judul: *Characterization of Main-Chain Liquid Crystal Elastomers by Using Differential Scanning Calorimetry (DSC) Method*
2. Draft jurnal: *Thermal Analysis of Main Chain Liquid Crystal Elastomers (MCLCEs) for Some Cross-linker Concentrations by Using Calorimetric Method*

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Keadaan kristal cair atau *liquid crystal* (LC) merupakan suatu keadaan material yang terpisah dari keadaan gas, cair maupun padat. Keadaan ini digunakan untuk menjelaskan suatu fase yang memiliki keberaturan layaknya kristal tetapi memiliki sifat mengalir seperti halnya cairan (Kelker *et al.*, 1980). Keadaan ini telah menarik perhatian para ilmuwan karena sifat unik yang dimilikinya. Sebelum tahun 1888, para ilmuwan biologi dibuat kebingungan terhadap fenomena yang terjadi pada sebuah fluida yang berwarna-warni. Friedrich Reinitzer, seorang ahli botani asal Austria mencatat adanya transisi fase pada *cholesteryl benzoate*. Bahan tersebut berubah menjadi berwarna putih susu (*cloudy liquid*) pada suhu 145.5° C dan berubah lagi menjadi putih jernih pada suhu 178.5° . Ini merupakan karakter khusus yang dimiliki oleh LC. Dia menganggap adanya kemungkinan terjadi fase *intermediate* antara fase isotropik dan fase padat. Fase dimana bahan berwarna putih susu tersebut selanjutnya disebut fase kristal cair oleh Lehman (1890) dan Vorlander (1910).

Pengetahuan kristal cair hingga 50 tahun berikutnya tidak menunjukkan adanya perkembangan yang pesat, tetapi walaupun lambat namun pasti hingga diaplikasikannya secara komersial kristal cair ini untuk membuat layar dari kalkulator saku. Penemuan tentang mode hamburan dinamis dan *twisted-nematic* merupakan hal yang sangat krusial dalam implementasi komersial kristal cair dalam piranti layar. Saat ini, implementasi kristal cair sudah sangat luas di bidang industri elektronik seperti televisi, LCD projector, kamera, kalkulator dan piranti-piranti lainnya, sehingga istilah kristal cair atau "*liquid crystal*" biasa disingkat LCD (*liquid crystal display*) (Verdusco, 2007). Sifat unik yang dimiliki oleh kristal cair juga memungkinkannya pada aplikasi yang lebih luas tidak hanya sebagai layar semata.

Salah satu manfaat besar yang diberikan oleh kristal cair yang dikombinasikan dengan elastomer adalah potensinya yang dapat digunakan sebagai otot buatan (Yu dan Ikeda, 2006). Material yang mengkombinasikan sifat anisotropik kristal cair dengan elastisitas elastomer ini disebut elastomer kristal cair atau *liquid crystal elastomer*

(LCE). Sifat elastis ini menjadi sangat menarik karena sifat ini hanya ditemukan pada bahan karet yang memiliki kemampuan untuk kembali ke bentuk semula ketika diberikan regangan. Hal ini yang menjadikan bahan ini memiliki potensi yang besar untuk diaplikasikan ke berbagai macam kebutuhan industri. Ketika sifat elastomer ini digabungkan dengan kristal cair, maka hasilnya adalah sensitivitas yang tinggi terhadap rangsangan luar seperti medan listrik dan magnet, suhu atau cahaya yang menyebabkan bahan ini dapat berubah bentuk, warna dan ukuran (Cho *et al.*, 2006; Yusuf *et al.*, 2007).

Pengkajian terhadap LCE sebagai kandidat otot buatan diusulkan pertama kali oleh de Gennes *et al.* (1997). Mereka mengusulkan bahwa penurunan suhu pada daerah transisi fase isotropik ke fase kristal cair dapat menyebabkan deformasi uniaksial kuat pada LCE pada volume hampir konstan. Finkelmann dan Kundler berikutnya melaporkan bahwa lapisan LCE nematik (NLCE) yang mengandung *polysiloxane* menunjukkan kontraksi spontan pada sumbu searah direktor ketika dilakukan pemanasan hingga suhu transisi nematik-isotropik (Thomsen *et al.*, 2001)

Elastomer kristal cair ini menjadi menarik karena dua sifat utama yang dibawanya, yaitu anisotropik oleh kristal cair sebagai unit-unit mesogen dan sifat elastis yang dibawa oleh jaringan polimer. Sebagai konsekuensi bergabungnya dua sifat ini maka LCE menunjukkan efek-efek mekanik dan optik ketika diberikan rangsangan luar berupa suhu, medan listrik, medan magnet dan cahaya. Efek mekanik ini dapat dikendalikan dan dioptimasi dengan konsentrasi *crosslinker* dan fleksibilitas polimer *backbone*. Efek mekanik oleh pengaruh suhu luar ini merupakan hal yang sangat menarik sebagai kandidat otot tiruan lunak (Yusuf, 2005).

Ada dua jenis LCE, yaitu *side chain liquid crystal elastomers* (SCLCEs) dan *main chain liquid crystal elastomers* (MCLCEs). Penelitian mendalam terhadap material SCLCEs untuk mendapatkan efek-efek mekanik material lunak ini telah dilakukan oleh Yusuf dkk. (Huh *et al.*, 2005; Yusuf *et al.*, 2005; Cho *et al.*, 2006), namun efek mekanik yang ditampilkan oleh material SCLCEs masih belum memberikan harapan besar di masa datang khususnya dalam aplikasi otot tiruan. Hal ini mendorong banyak peneliti untuk mencurahkan risetnya dalam upaya menemukan bahan lain yang memberikan efek termo-mekanik lebih besar. Berbeda dengan bahan SCLCEs dengan unit-unit mesogennya terikat pada *backbonenya* melalui fleksibel

spacer, unit-unit mesogen pada bahan MCLCEs berikatan langsung dengan polimer *backbone*nya. Kondisi ini memungkinkan MCLCEs memiliki sifat-sifat yang lebih menjanjikan dibanding dengan SCLCEs, khususnya sebagai kandidat otot tiruan di masa mendatang.

Pertama kali, MCLCEs disintesa oleh Donnio *et al.* (2000) dengan cara mengikat silangkan rantai polimer kristal cair dengan *crosslinker* berbasis *siloxane*. Krauss *et al.* (2008) mensintesa MCLCEs baru dengan *crosslinker agent* berupa senyawa *pentamethylcyclopentasiloxane* yang berikatan langsung dengan unit mesogen dalam polimer *backbone*. Material ini diprediksikan memiliki fleksibilitas dan anisotropi lebih tinggi jika dibandingkan dengan SCLCEs. Ini berarti bahwa dimungkinkan efek mekanik oleh stimuli suhu luar dari MCLCEs lebih besar. Mengingat begitu besar harapan yang diberikan kepada bahan MCLCEs ini, maka dibutuhkan penelitian yang mendalam tentang efek mekanik induksi termal maupun karakterisasi bahan ini agar dapat dihubungkan sifat mekanik dan sifat mikroskopiknya.

Unit-unit mesogen yang berikatan langsung dengan polimer *backbone* berpotensi memiliki efek mekanik induksi termal yang signifikan. Efek ini belum diteliti secara mendalam untuk konsentrasi *crosslinker* yang bervariasi. Disamping itu, meningkatnya konsentrasi *crosslinker* secara langsung akan meningkatkan kompleksitas ikatan kimia di dalam bahan. Meningkatnya kompleksitas ikatan kimia ini apakah berpengaruh pada derajat kristalinitas sampel MCLCEs. Secara teori, derajat kristalinitas akan menentukan elastisitas dan deformasi strain bahan secara umum, ketika diberikan rangsangan suhu dari luar. Namun demikian, dalam suhu kamar sampel MCLCEs memiliki keberaturan orientasi yang dibawa oleh unit-unit mesogen dan sifat amorf yang dibawa oleh polimer. Gharde *et al.* (2014) melaporkan bahwa terdapat kopling unik antara keberaturan anisotropik dan elastisitas jaringan polimer pada sampel *Nematic Liquid Crystal Elastomer* (NLCE). Dalam kasus sampel MCLCEs belum diketahui hubungan antara kristalinitas dengan elastisitas.

Tajbakhsh dan Terentjev (2001) mensintesa material *side chain siloxane liquid crystalline elastomers* dengan perbandingan *crosslinker* 11UB dan MC bervariasi. Dengan metode DSC diperoleh hasil bahwa transisi fase nematik-isotropik atau sebaliknya dipengaruhi oleh konsentrasi *crosslinker* jenis MC, yaitu bahwa ketika konsentrasi *crosslinker* jenis MC meningkat maka titik suhu transisi fase semakin

tinggi. Dalam penelitian ini, sampel adalah MCLCEs dengan *crosslinker agent* adalah *pentamethylcyclopentasiloxane*. Dengan meningkatnya konsentrasi *crosslinker* belum diketahui pengaruhnya terhadap suhu transisi fase nematik-isotropik atau sebaliknya.

Subekti (2011) menggunakan metode difraksi untuk mengukur panjang gelombang pola konvektif *Williams Domain* pada kristal cair nematik. Berdasarkan hasil pengukuran diperoleh pola-pola regular gelap terang atau disebut pola konvektif *Williams Domain* dan terbentuk pada sampel dengan arah tegak lurus direktor. Pada suhu di atas transisi fase kristal cair, kristal cair merupakan cairan yang isotropik. Dalam keadaan isotropik, molekul-molekul kehilangan keberaturan orientasi maupun posisi. Oleh karena pada keadaan isotropik molekul-molekul tidak berjajar (*aligned*), maka pola difraksi berupa cincin yang baur dan lemah. Sebaliknya dalam keadaan nematik molekul-molekul kristal cair memiliki keberaturan orientasi berjangkauan panjang. Dalam hal ini unit-unit mesogen cenderung berjajar ke arah direktor sehingga pola difraksi berupa dua lengkungan tajam. Sementara itu, meskipun di dalam sampel MCLCEs terdapat unit-unit mesogen, tetapi dengan kehadiran komponen polimer lainnya kemungkinan akan mempengaruhi bentuk dari pola-pola difraksi tersebut. Oleh sebab itu, permasalahan ini perlu diungkap dengan eksperimen difraksi sinar laser. Dengan demikian, kebaruan terhadap riset ini terletak pada masih minimnya pengkajian terhadap bahan MCLCEs dengan mengkaitkan konsentrasi *crosslinker* terhadap efek mekanik induksi termal, derajat kristalinitas bahan, transisi fase nematik-isotropik atau sebaliknya dan pola-pola difraksinya.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan pada latar belakang masalah di atas, maka rumusan permasalahan penelitian ini:

1. Bagaimana respon bahan MCLCEs dari empat konsentrasi *crosslinker* terhadap rangsangan luar berupa panas dengan suhu yang bervariasi serta bagaimana perubahan besaran *shape anisotropy* yang ditunjukkannya.
2. Bagaimana derajat kristalinitas yang ditunjukkan oleh empat sampel MCLCEs berdasarkan pada difraksi sinar-x hubungannya dengan konsentrasi *crosslinker* dan bagaimana hubungan antara konsentrasi *crosslinker* tersebut terhadap jarak cluster atom-atom berat di dalam bahan MCLCEs.

3. Bagaimana transisi fase nematik-isotropik dan isotropik-nematik melalui metode DSC apabila bahan dilakukan heating/cooling untuk bahan dengan konsentrasi *crosslinker* berbeda dan hubungan antara konsentrasi *crosslinker* terhadap besarnya energi panas (entalpi) yang dibutuhkan/dilepaskan saat bahan dilakukan heating/cooling serta bagaimana hubungan antara transisi fase yang diperoleh dengan metode DSC dengan transisi fase melalui pengamatan efek termomekaniknya.
4. Bagaimana pola-pola difraksi sinar laser yang ditunjukkan oleh setiap sampel dan hubungan intensitas cahayanya pada suhu yang bervariasi.

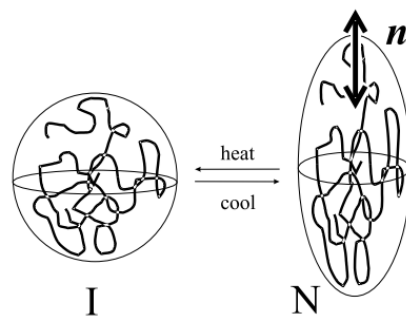
1.3 Batasan Masalah

Penelitian ini akan dibatasi pada pengkajian efek mekanik induksi termal dan karakterisasi sampel MCLCEs dengan konsentrasi *crosslinker* masing-masing yaitu 8%, 12%, 14% dan 16%. Pemilihan dari keempat sampel tersebut, mengingat ketersediaan bahan yang ada di laboratorium Fismatel terbatas pada keempat sampel tersebut. Besaran-besaran yang diukur dari pengkajian efek termomekanik ini antara lain: strain kontraksi yaitu perubahan panjang pada arah sejajar dengan *direktor n* (λ_x), strain ekspansi atau perubahan panjang tegak lurus *direktor* (λ_y) dan *shape anisotropy* ($\Delta\lambda$). Sementara, untuk mengetahui sifat-sifat mikroskopik bahan akan dilakukan pengujian sampel melalui metode XRD, DSC dan difraksi cahaya. Melalui difraksi sinar-x akan dikaji derajat kristalinitas, perkiraan ukuran kristal dan perubahan parameter *d-spacing*. Dengan metode DSC, bahan akan dilakukan *heating/cooling* untuk memperoleh transisi fase nematik-isotropik dan isotropik-nematik.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Elastomer kristal cair atau *liquid crystal elastomer* (LCE) merupakan sebuah bahan yang menggabungkan tiga unsur penting yaitu keberaturan orientasi dan bentuk molekuler yang responsif. Keberaturan orientasi dibawa oleh kristal cair yang tersusun atas molekul-molekul *rod like* dengan keberaturan orientasi berjangkauan panjang. Rantai polimer panjang yang tersusun oleh gabungan unit-unit anisotropik kaku dapat pula berjajar beraturan secara nematik dan membentuk polimer kristal cair. Berbeda dengan batang-batang kaku, rantai panjang ini dapat berubah memanjang ketika batang-batang penyusunnya tersebut berjajar-jajar. Hal ini menghasilkan perubahan pada bentuk molekuler reratanya, yaitu dari bentuk sferis ke spheroidal atau dari keadaan polimer isotropik ke fase nematik seperti ditunjukkan oleh [gambar 2.1](#). Perubahan bentuk rerata molekuler yang diakibatkan oleh keberaturan orientasi ini sedikit memodifikasi sifat kristal cair baru ini.



Gambar 2.1 Polimer dalam keadaan isotropik (I) dan dalam keadaan anisotropik (N) (Warner dan Terentjev, 2003)

Dengan memautkan rantai polimer dengan sebuah jaringan gel akan mengatur topologinya yang berupa padatan elastik yang disebut karet (*rubber*). Dalam karet, monomer memiliki mobilitas tinggi layaknya cairan. Fluktuasi termal menyebabkan rantai polimer bergerak dengan cepat meskipun hanya sejauh kendala ikatan-silang topologisnya. Kendala yang renggang menyebabkan cairan polimerik menjadi lemah sehingga material ini dapat diperpanjang. Namun demikian, karet merupakan zat padat sehingga masukan energy diperlukan untuk mengubah bentuk makroskopiknya, berbeda

dengan zat cair yang akan memberikan respon berupa aliran. Karet juga memiliki resistansi terhadap deformasi mekanik karena dia memiliki entropi maksimal pada keadaan alaminya (keadaan tak-terdeformasi). Ikatan silang menciptakan hubungan topologis antara rantai-rantai yang menambatkannya pada kandungan padat yang dibuat secara kolektif. Deformasi makroskopis pada bahan sehingga terjadi perubahan yang jauh lebih besar dari bentuk sferis dari keadaan alami dari setiap helai jaringan akan menyebabkan entropi turun. Karena terjadi penurunan entropi menyebabkan energy bebas naik, atau

$$\Delta F = -T\Delta S > 0 \quad (2.1)$$

Dari ungkapan (2.1) terlihat bahwa perubahan energy bebas hanya bergantung pada perubahan entropi, sementara perubahan entropi dipengaruhi oleh perubahan bentuk molekuler (Warner dan Terentjev, 2007).

Pada tahun 1981, Finkelmann dan kawan-kawan mensintesis elastomer kristal cair pertama kali yaitu *polydomain nematic elastomer* (Finkelmann *et al.*, 1981). Sintesa ini didasarkan pada polysiloxane *backbone* yang menyokong fleksibilitas pada jaringan polimer dan membuka peluang adanya sintesa untuk menemukan LCE baru. Pengkajian terhadap bahan ini memunculkan sebuah model molekuler yang mampu menjelaskan secara gamblang fenomena yang dibawa oleh karet unik ini, khususnya pada kemampuannya berubah bentuk dan berotasi terhadap keberaturan orientasinya ketika diberikan rangsangan dari luar (Warner dan Terentjev, 1983). Keberhasilan Finkelmann dan kawan-kawan dalam mensintesis LCE ini memberikan inspirasi kepada banyak ilmuwan untuk mencari cara baru dalam mengkombinasikan antara kristal cair dengan polimer. LCEs ini dihasilkan oleh penggabungan antara polimer yang berikatan silang secara konvensional (karet) dengan kristal cair membentuk sebuah jaringan (Warner dan Terentjev, 2007; Xing dan Radzihovsky, 2008). Molekul-molekul kristal cair dapat terhubung ke dalam *backbone* utama (*main chain*) atau dapat pula terhubung disamping *backbone* (*side chain*). Polimer kristal cair yang terbentuk melalui pengikatan molekul-molekul kristal cair pada rantai utama tersebut disebut *main chain liquid crystal polymers* (MCLCPs), dan polimer yang terbentuk dari pengikatan molekul kristal cair disamping *backbone* disebut *side chain liquid crystal polymers* (SCLCPs). Sementara, elastomer yang dihasilkan oleh ikatan silang dari MCLCPs dan SCLCP melalui molekul-molekul *crosslinker* masing-masing

disebut *main chain liquid crystal elastomer* (MCLCEs) dan *side chain liquid crystal elastomer* (SCLCEs).

Elastomer kristal cair baik SCLCEs maupun MCLCEs merupakan bentuk polimer yang dihasilkan oleh ikatan silang secara kovalen dari polimer *liquid* kristal dengan monomer berupa unit-unit mesogen membentuk jaringan tiga dimensi. Pembentukan rantai anisotropik dari helai-helai jaringan tersebut menghasilkan sifat elastik yang tidak dimiliki oleh elastomer isotropik. Elastomer nematik membawa sifat resisten terhadap regangan (*strain*) dan bentuk makroskopiknya dapat berubah secara anisotropik ketika ada rangsangan berupa suhu. Sifat-sifat mekanis dari LCE dapat dikontrol oleh pemilihan fase *liquid* kristal, rapat *crosslinker*, fleksibel *polymer backbone*, penggabungan *backbone*, gugus kristal cair dan rangsangan yang diberikan dimensi (Xie and Zhang, 2005; Hashimoto *et al.*, 2008; Cho *et al.*, 2007).

Penelitian intensif efek mekanik induksi termal pada material SCLCEs telah diamati (Yusuf *et al.*, 2004, 2005, 2007). Efek termo-mekanik dari *bifunctionally crosslinked* SCLCEs dengan *crosslinker* 8% telah dilakukan secara mendalam. Penelitian ini mengungkap adanya perubahan panjang spontan bahan pada suhu transisi nematik-isotropik. Deformasi yang terjadi pada material adalah kontraksi pada arah sejajar direktor ($\parallel \mathbf{n}$) dan ekspansi pada arah tegak lurus direktor ($\perp \mathbf{n}$).

Cho *et al.* (2005) juga melakukan penelitian pada SCLCEs. Hasil menarik yang diperoleh adalah bahwa efek-efek mekanik dan optik elastomer tersebut sangat bergantung pada konsentrasi *crosslinker*. Yusuf *et al.* (2007) melakukan kajian tentang relasi antara efek termo-mekanik dan efek termo-optik. Hasil eksperimen yang dilakukan menunjukkan bahwa terdapat hubungan linier antara efek mekanik dengan efek optik. Hasil ini juga menyimpulkan bahwa efek-efek mekanik juga berkaitan dengan perubahan orientasi unit-unit mesogen di dalam LCE.

MCLCEs disintesa pertama kali oleh Donnio *et al.* (2000) dengan cara mengikat silang rantai polimer kristal cair dengan *crosslinker* berbasis siloxane fleksibel. Sementara, MCLCEs yang baru disintesa oleh Krause *et al.* (2008) dengan mereaksikan mesogen *vinyl* atau *vinyl-terminated* di bawah keadaan hidrosililasi dengan *crosslinker* yang fleksibel. *Crosslinker agent* dari MCLCEs ini adalah *pentamethylcyclopentasiloxane* ($C_5H_{20}O_5S_{15}$) yang berikatan langsung dengan unit mesogen dalam polimer *backbone*. Hasil sintesa baru ini diprediksi memiliki

fleksibilitas dan anisotropi lebih tinggi dibandingkan dengan SCLCEs. Hal ini berarti bahwa MCLCEs dimungkinkan akan menghasilkan efek termo-mekanik yang lebih besar. Menurut beberapa penelitian yang dilakukan oleh peneliti-peneliti sebelumnya, bahan MCLCEs berpotensi besar menjadi kandidat otot buatan (Yusuf, 2006; Li and Keller, 2006; Spillman *et al.*, 2007; Hashimoto *et al.*, 2008), sebagai polarisator akustik (Terentjev and Warner, 2001; Stenull and Lubinsky, 2004), sebagai tunable laser (Finkelmann *et al.*, 2001) dan penyimpan data optis (Ikeda *et al.*, 1995). Sementara itu, pengkajian secara mendalam pengaruh konsentrasi *crosslinker* pada bahan MCLCEs terhadap efek mekanik induksi termal, konsentrasi *crosslinker* terhadap kristalinitas bahan, konsentrasi *crosslinker* terhadap suhu transisi fase dan pengaruh konsentrasi *crosslinker* terhadap pola-pola difraksi sinar laser belum dilakukan oleh peneliti lain. Oleh sebab itu, penelitian ini akan memberikan sumbangan yang sangat berharga dalam penjelasan karakter yang dimiliki oleh bahan ini.

Tajbakhsh dan Terentjev (2001) telah melakukan eksperimen untuk mengetahui ekspansi termal spontan yang ditunjukkan oleh LCE. Hasil yang diperoleh berupa suhu transisi fase nematik-isotropik atau isotropik-nematik. Ternyata, transisi fase yang ditunjukkan melalui pengamatan eksperimen tentang efek mekanik bersesuaian dengan suhu transisi yang diperoleh melalui scanning data pada metode DSC.

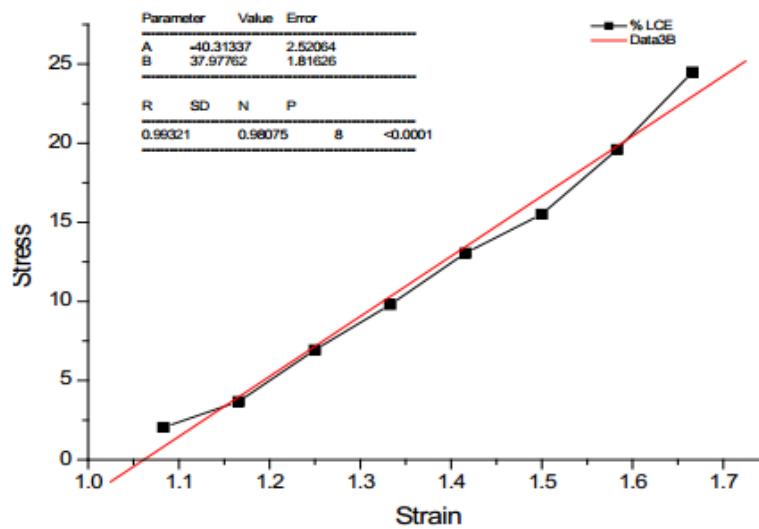
Bispo *et al.* (2008) melakukan eksperimen pada bahan MCLCEs untuk pengaruh jenis *crosslinker* terhadap sifat mekaniknya. Hasil eksperimen tersebut menunjukkan bahwa MCLCEs dengan *crosslinker* anisotropik memiliki kemampuan *stretching* lebih rendah dan lebih *fragile* jika dibandingkan dengan *crosslinker* fleksibel.

Subekti (2011) melakukan pengukuran terhadap panjang gelombang konvektif *Williams Domain* dengan difraksi sinar laser He Ne pada sampel planar kristal cair nematik MBBA dengan variasi ketebalan diberi stimulasi medan listrik luar sehingga terjadi gangguan orientasi pada molekul-molekul *rod-like*nya. Sebuah pola garis-garis regular gelap terang yang disebut pola konvektif *Williams Domain* muncul pada sampel dengan arah tegak lurus saat tegangan listrik AC mencapai ambang.

Gharde dan Mani (2014) telah melakukan karakterisasi termal pada NLCE dengan *Polarizing Microscopy Studies* (PMS), DSC dan *Thermo Gravimetric Analysis* (TGA). Penelitian ini mengungkap bahwa terjadi perubahan spontan pada NLCE pada transisi nematik-isotropik karena perubahan rotasi dari rantai samping kristal cair. Hal

ini menunjukkan bahwa ada bahan lunak berkelas yang dapat digunakan secara luas pada aplikasi biologi seperti otot buatan.

Gharde *et al.*(2015) menyatakan bahwa apabila gaya mekanik dikenakan pada material LCE, maka bahan tersebut akan terdeformasi searah dengan gaya. Besarnya deformasi bergantung pada besarnya gaya tersebut. Hubungan stress-strain dari bahan LCE adalah linier atau dengan kata lain mengikuti hukum Hooke. Strain dapat difikirkan sebagai deformasi normal. Hubungan linier stress-strain ini menunjukkan respon elastik dari LCE (**gambar 2.2**).



Gambar 2.2 Hubungan stress-strain LCE (Gharde *et al.*,2015)

BAB III

TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

3.1 Tujuan Penelitian

Berdasarkan perumusan masalah yang telah dibuat, maka penelitian ini memiliki tujuan antara lain:

1. Mengamati dan menganalisis respon dari 4 (empat) sampel MCLCEs dengan konsentrasi *crosslinker* 8%, 12%, 14% dan 16% terhadap rangsangan panas dengan suhu bervariasi, serta perubahan besaran *shape anisotropy* untuk dimensi bidang maupun volume dari empat sampel MCLCEs tersebut terhadap rangsangan luar berupa suhu yang dapat dikendalikan dari suhu kamar hingga di atas suhu transisi fase nematik-isotropik.
2. Menentukan besarnya derajat kristalinitas dari empat sampel MCLCEs melalui metode difraksi sinar-x (XRD) serta menganalisis hubungan antara konsentrasi *crosslinker* agent terhadap derajat kristalinitas bahan dan hubungan antara *crosslinker* agent terhadap *d-spacing parameter* yang merupakan jarak cluster-cluster dari atom-atom berat di dalam bahan MCLCEs.
3. Menentukan transisi fase nematik-isotropik dan isotropik-nematik dari setiap sampel MCLCEs melalui analisis data DSC setelah bahan dilakukan heating/cooling serta menentukan hubungan antara konsentrasi *crosslinker* terhadap besarnya energi panas (entalpi) yang dibutuhkan atau dikeluarkan pada saat terjadi transisi fase dan menganalisis sifat termomekanik yang diperoleh dari eksperimen pertama dengan transisi fase dari setiap sampel.
4. Mengamati pola-pola difraksi sinar laser yang ditunjukkan oleh setiap sampel serta hubungan intensitas cahayanya pada suhu yang bervariasi.

1.2 Manfaat Penelitian

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat menjadi acuan untuk penelitian bahan-bahan polimer khususnya LCE serta memberikan sumbangan bagi pengembangan jenis-jenis polimer baru yang lebih menjanjikan lagi di masa mendatang untuk kepentingan masyarakat industri dalam upaya menciptakan otot tiruan manusia

yang memiliki sifat kuat, lentur dan fleksibel. Dari sifat termo-mekanik yang dibawa oleh bahan ini juga dimungkinkan digunakan sebagai piranti sensor elektronik. Lebih-lebih saat ini sedang digiatkan untuk membuat piranti elektronik berdasarkan pada bahan-bahan organik karena memiliki sifat ramah lingkungan.

BAB IV

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Fisika Material dan Elektronik (Fismatel) Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Yogyakarta dan Laboratorium Uji Material, Akademi Teknologi Kulit, Departemen Perindustrian Yogyakarta. Laboratorium Fismatel Universitas Gadjah Mada memiliki daya dukung bagi terlaksananya penelitian ini, mengingat laboratorium ini memiliki seperangkat alat yang dapat digunakan untuk mengamati efek induksi termal pada sifat mekanik yang dimiliki oleh sampel MCLCEs melalui pengamatan pada sebuah mikroskop yang terhubung dengan seperangkat komputer pribadi (PC). Sementara, pengamatan sifat-sifat mikroskopik bahan dilaksanakan di Laboratorium Kimia Organik Universitas Negeri Yogyakarta dan Laboratorium Uji Material, Akademi Teknologi Kulit. Di Lab. Kimia Organik UNY telah tersedia satu set alat diffraktometer sinar-x (*x-ray diffractometer*), sementara Lab. Uji Material ATK tersedia dua set alat yaitu *differential scanning calorimeter* dan spectrometer *Fourier transform infra red*.

4.1 Eksperimen Efek Mekanik Induksi Termal Bahan MCLCEs

4.1.1 Alat

Penelitian untuk mendapatkan pengaruh induksi termal terhadap sifat mekanik pada bahan MCLCEs ini akan dilaksanakan dengan menggunakan alat-alat yang tersedia di Laboratorium Fismatel Universitas Gadjah Mada, Jurusan Fisika FMIPA UGM. Beberapa alat penting yang akan digunakan dalam penelitian ini antara lain:

- (1). Pisau bedah dan silet untuk memotong sampel.
- (2). Pinset berfungsi untuk mengambil potongan sampel.
- (3). Kertas tisu untuk alas sampel di rak kecil.
- (4). Rak kecil untuk menempatkan beberapa sampel di dry box.
- (5). Bola lampu 40 W sebagai penerang saat pemotongan sampel, dan 25 W sebagai sumber penerang sampel pada unit mikroskop.

- (6).Multimeter untuk mengamati tegangan dari sensor panas.
- (7).Solder digunakan untuk mematri kawat serabut kabel pada kaki-kaki sensor suhu.
- (8).Trafo untuk mengubah tegangan listrik PLN menjadi searah untuk mensuplai daya lampu penerang pada unit mikroskop.
- (9).Power Supply 110 V dan 220V untuk mensupplay daya.
- (10).Unit pengendali panas digital merk CHINO DB500 yang berfungsi sebagai pensuplai dan pengendali panas dari luar.
- (11).Hot stage dan tembaga berongga yang terhubung langsung dengan unit pengendali panas digital berfungsi sebagai alat yang dikendalikan panasnya sekaligus tempat pemansan sampel.
- (12).Mikroskop dengan merk Nikon Optiphot-phol untuk mengamati sampel pada saat dilakukan pemanasan.
- (13).CCD kamera merk Panasonic WV-BD400 untuk merekam gambar sampel.
- (14).Seperangkat komputer dengan spesifikasi: processor Intel core 2 duo, RAM 2 Gb, graphic card Ati Radeon dan berjalan di platform Windows 7.
- (15).Sebuah software aplikasri Pixel View yang berfungsi mendisplay gambar sampel dari kamera yang terpasang di mikroskop.
- (16).Perangkat lunak CoreIDRAW Graphics Suite X6 32bit berfungsi mengolah gambar.

4.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian sifat-sifat makrokopik bahan MCLCEs ini antara lain:

- (1).Sampel MCLCEs dengan 4 (empat) konsentrasi *crosslinker* masing-masing 8%, 12%, 14% dan 16%.
- (2).Subtrat kaca berfungsi untuk menempatkan sampel di dalam hot stage.
- (3).Isolasi teflon yang berfungsi untuk merekatkan subtrat kaca di dalam hot stage agar tidak bergeser.
- (4).Tabel konversi hambatan-suhu dalam derajat celcius yang berfungsi untuk mengkonversi dari hambatan yang terbaca di dalam multimeter ke derajat celcius.
- (5).Cairan pembersih lensa kaca mikroskop.
- (6).Sapu dan tisu pembersih lensa mikroskop.
- (7).Penghisap debu untuk lensa mikroskop.
- (8).Sensor panas berfungsi mengukur panas di hot stage.

- (9).Kabel-kabel penghantar.

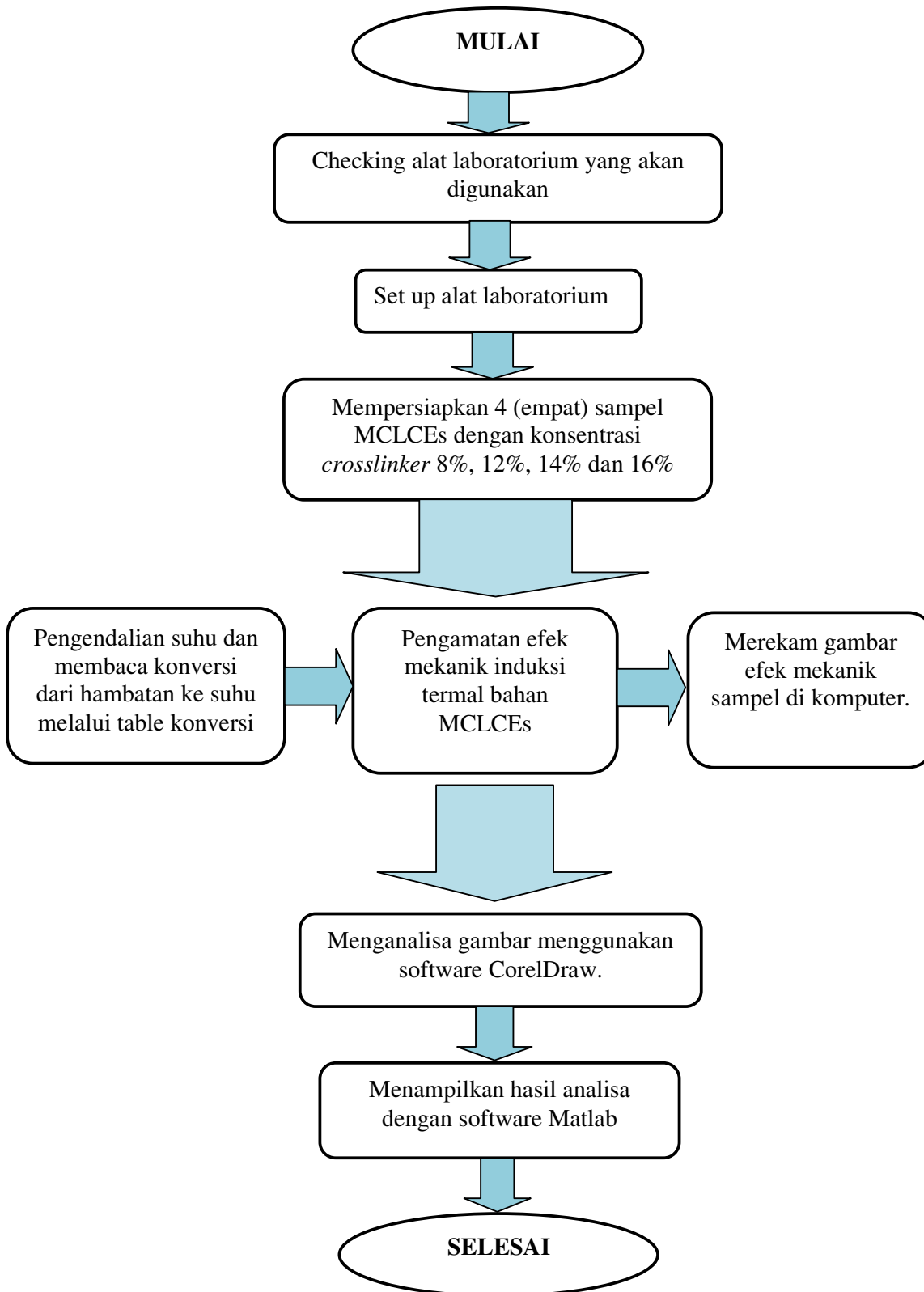
4.2 Rancangan Langkah-langkah Penelitian

Sebelum dilaksanakan eksperimen ini, terlebih dahulu akan dilakukan perancangan langkah-langkah eksperimen. Hal ini sangat penting dilakukan agar hasil penelitian sesuai dengan harapan peneliti. Rancangan langkah-langkah tersebut diilustrasikan pada gambar 4.1.

4.2.1 Checking dan Persiapan Alat Laboratorium

Sebelum melakukan setup alat-alat laboratorium untuk penelitian ini, maka perlu pengecekan terhadap kelayakan peralatan dan bahan yang akan digunakan. Beberapa hal yang perlu dilakukan adalah

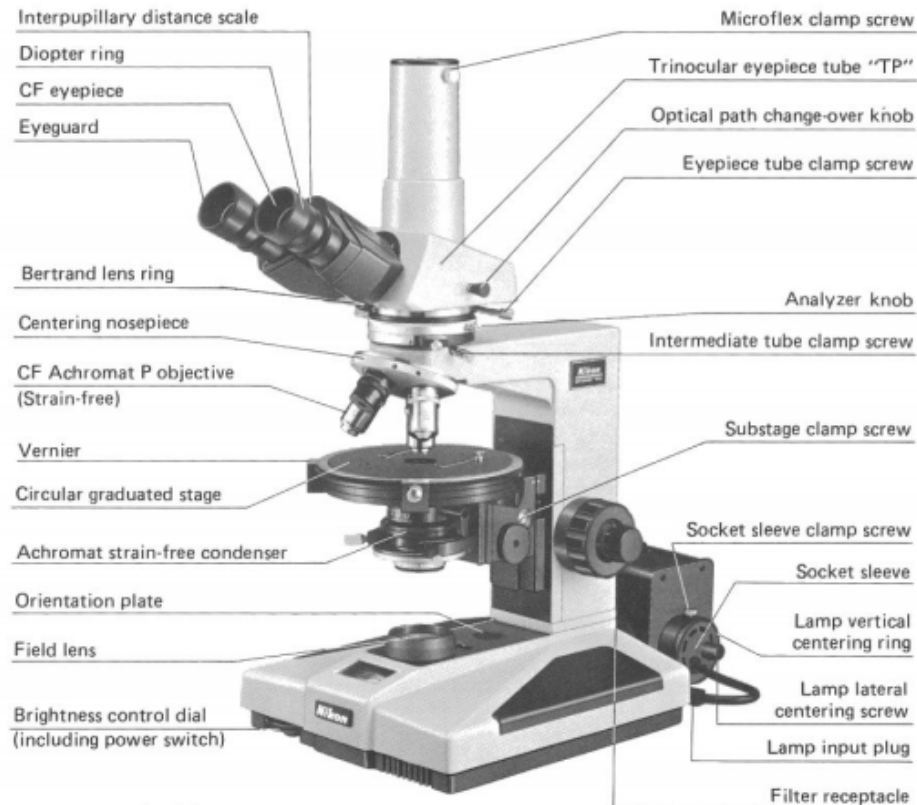
- (1).Membersihkan lensa pada mikroskop dan lensa okuler dengan cairan khusus.
- (2).Memilih lensa okuler yang sesuai dengan objek.
- (3).Mengecek kelayakan sensor suhu, mengingat piranti ini sangat sensitive dan mudah rusak.
- (4).Mengecek ketajaman pisau bedah. Ketajaman pisau bedah akan menentukan kerapian pemotongan sampel, mengingat ukuran potongan sampel sangat kecil sehingga jika tidak dilakukan dengan hati-hati dengan didukung ketajaman pisau maka hasilnya tidak akan memuaskan.
- (5).Mengecek tegangan PLN. Perlu diketahui bahwa seluruh alat penelitian termasuk pengendali panas digital CHINO DB500, mikroskop Nikon Optiphot-phol dan kamera CCD Panasonic WV-BD400 harus menggunakan tegangan 110V. Sementara, peralatan lainnya dapat memakai tegangan 220 V.
- (6).Memberikan tanda pada table konversi hambatan → suhu untuk menandai pada suhu berapa saja yang akan direkam gambarnya di komputer.
- (7).Membuat folder khusus di drive komputer agar file tidak tertukar dengan file lainnya.
- (8).Meyakinkan bahwa trafo untuk lampu penerang pada mikroskop terpasang 12 V.
- (9).Meyakinkan bahwa multimeter terpasang pada mode hambatan.



Gambar 4.1 Flowchart langkah-langkah eksperimen untuk mengamati efek mekanik induksi termal bahan MCLCE

4.2.2 Setup Alat Penelitian

Setelah dilakukan persiapan dan checking alat, langkah berikutnya adalah menyetup alat penelitian. Penelitian ini menggunakan mikroskop dengan merk Nikon Optiphot-pol untuk mengamati kejadian yang terjadi pada sampel. Spesifikasi dari alat ini antara lain: sumber daya 100/120V atau 220/240 50/60 Hz, lampu halogen: 12V-50W OSRAM 64610 atau PHILIPS 7027, sekering: 100/120 1A/250V atau 220/240 0.75A/250V. Gambar 4.2 disajikan bagian-bagian dari sebuah mikroskop dengan spesifikasi tersebut.



Gambar 4.2 Mikroskop Nikon Optiphot-pol dan bagian-bagiannya (diambil dari *polarizing microscope optiphot-pol instruction, Nippon Kogaku*)

Untuk memperoleh sumber panas sebagai stimulus bahan dari luar, maka dipersiapkan sebuah kontrol panas digital merk CHINO model DB500 yang memiliki akurasi tinggi dan kendali dengan tampilan digital berkecepatan tinggi (**gambar 4.3 (a)**). Spesifikasi alat ini antara lain: akurasi hingga $\pm 0.2\%$, frekuensi sampling sekitar 0.2 second, panel depan berukuran lebar 48 mm dan tinggi 96 mm. Seri ini memiliki fungsi istimewa termasuk fungsi penala otomatis PID dan fungsi pengisian menggunakan fuzzy logic. Disamping itu, kita dapat menambah antar-muka sehingga dapat komunikasi dengan komputer host.



Gambar 4.3 Sebuah alat pengontrol panas digital merk CHINO DB500 (a) dan sebuah CCD camera merk Panasonic (b)

Sementara itu, untuk memperoleh gambar dari mikroskop Nikon Optiphot-pol maka sebuah CCD kamera merk Panasonic WV-BD400 keluaran Matsushita Communication Industrial Co. Ltd dipasang terintegrasi dengan mikroskop tersebut (lihat gambar 4.3 (b)). CCD kamera ini memiliki spesifikasi power 120V AC 60 Hz 5.5 watt, output video 1Vp-p 75 ohm. Gambar hasil rekaman kamera ini dikirim melalui kabel data yang terhubung dari alat ini ke sebuah PC host. Melalui sebuah perangkat lunak PIXEL VIEW, setiap kejadian yang dialami oleh sampel karena pemanasan dapat direkam dan disimpan dalam sebuah folder yang sudah dipersiapkan.

4.2.3 Persiapan Sampel

Dalam penelitian bagian ini, kami akan meneliti pengaruh variasi suhu terhadap efek mekanik yang dihasilkan bahan MCLCEs. Ada 4 (empat) sampel MCLCEs yang akan lakukan pengamatan, yaitu sampel dengan konsentrasi *crosslinker* 8%, 12%, 14% dan 16%. Agar keempat sampel tersebut dapat diamati dengan sempurna, maka kami perlu melakukan persiapan-persiapan matang agar tidak banyak sampel yang terbuang percuma, mengingat bahan ini memiliki nilai ekonomi yang relatif tinggi. Langkah-langkah untuk persiapan sampel ini antara lain:

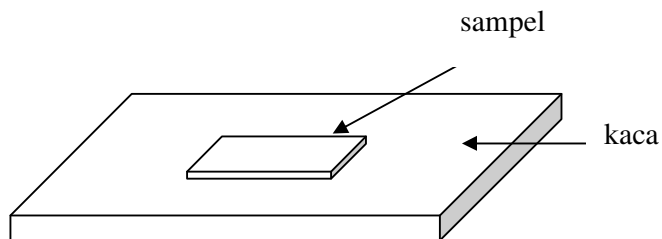
Pemotongan sampel. Pemotongan sampel dilakukan dengan menggunakan pisau bedah. Ukuran potongan sampel dapat diambil kurang lebih $70\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ potongan ini harus sesuai dengan perbesaran lensa okuler pada mikroskop, karena jika terlalu besar potongan akan mengakibatkan hasil pengamatan efek mekanik sampel saat pemanasan tidak dapat diamati secara maksimal.

Menempatkan sampel pada substrat kaca. Setelah diperoleh potongan sampel yang sesuai, selanjutnya sampel ditempatkan di atas substrat kaca. Posisi sampel disetting memanjang dengan arah panjangnya bersesuaian dengan arah *direktor n* (sejajar dengan sumbu-x) dan lebar (sumbu-y) bersesuaian dengan arah tegak lurus dengan *direktor*.

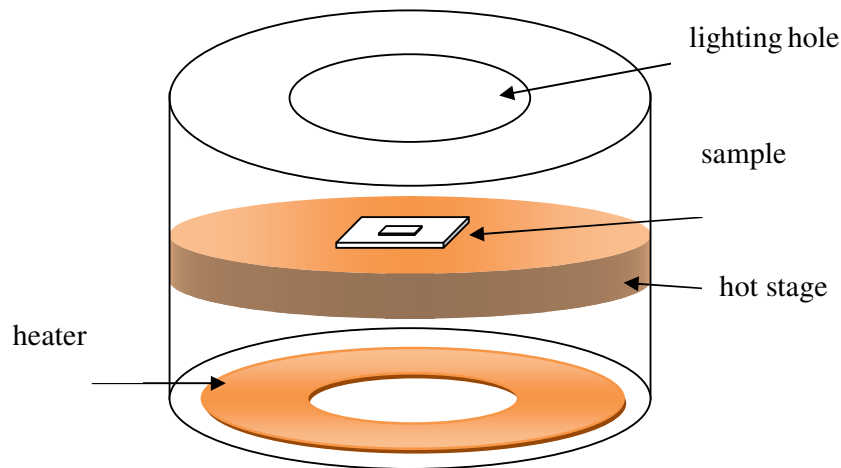
Menempatkan sampel gelas yang telah ditempatkan sampel ke sebuah ruang pemanasan yang terdiri atas hot stage dan heater. Dari ruang inilah setiap kejadian yang dialami sampel akan dipantau melalui mikroskop yang terintegrasi dengan CCD camera dan terhubung dengan PC host. Untuk menghindari ketakstabilan substrat kaca, maka beberapa potong isolasi perlu ditempelkan pada substrat kaca dan hot stage agar substrat kaca tidak mengalami pergeseran posisi. Apabila di tengah-tengah pengamatan terjadi pergeseran posisi, maka kita dapat menadjust posisi sampel dengan cara memutar bagian *circular graduated stage* pada mikroskop.

Apabila pengamatan sampel sudah dianggap cukup, maka sampel diambil kembali dari substrat kaca kemudian ditempatkan ke dalam sebuah rak kecil yang sudah diberi alas tisu dan dikembalikan ke dalam sebuah dry box.

Gambar 4.4 diberikan ilustrasi sebuah substrat kaca yang di atasnya ditempatkan sebuah sampel. Selanjutnya substrat kaca dimasukkan ke dalam sebuah wadah yang di dalamnya terdapat sebuah lubang pencahayaan dan logam untuk mengontrol suhu sampel (lihat gambar 4.5).



Gambar 4.4 Tempat sampel berupa gelas kaca

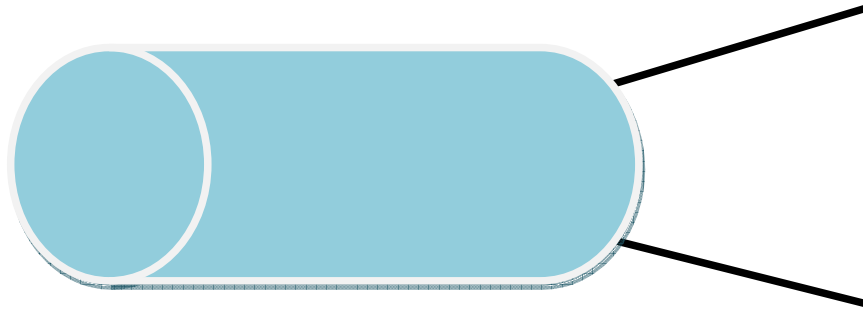


Gambar 4.5 Tempat memanaskan sampel yang terdiri atas hot stage dan heater

4.2.4 Pengendalian Suhu

Pengendalian suhu dilakukan melalui sebuah alat pengendali suhu digital bermerk Chino DB500 series. Ada dua mode pengendalian suhu yang tersedia pada alat ini, yaitu secara otomatis dan manual. Mode manual biasanya lebih sering digunakan mengingat mode ini lebih fleksibel mengatur suhu pada wadah sampel. Range suhu yang dapat diperoleh melalui alat ini sekitar suhu kamar 25°C hingga 115°C . Penalaan suhu dari alat ini dilakukan secara perlahan-lahan dengan tujuan agar bahan memiliki kesempatan untuk merespon secara maksimal perubahan suhu yang terjadi. Apabila penalaan dilakukan dengan cepat, maka dapat dipastikan bahwa hasil yang diperoleh tidak akan optimal.

Sebuah sensor suhu (*thermistor*) ditempatkan di dalam wadah sampel untuk memantau perubahan suhu yang terjadi di dalam wadah sampel ini (lihat gambar 4.6). Dari setiap perubahan suhu yang dikirimkan dari sensor suhu ini, hasilnya berupa signal elektrik yang terbaca di dalam multimeter berupa hambatan. Karena pada prinsipnya, alat ini terbuat dari bahan yang sensitive terhadap perubahan suhu, sehingga ketika suhu di dalam wadah berubah maka alat ini akan berubah hambatannya. Kemudian, sebuah table konversi dari hambatan ke suhu celcius dipersiapkan untuk mengkonversikan suhu yang terbaca di dalam multimeter. Untuk lebih memudahkan di dalam mengingat-ingat pada suhu berapa saja hambatan akan dikonversi ke suhu, maka perlu ditandai angka-angka pada table tersebut.



Gambar 4.6 Skema termistor, alat untuk sensor suhu

4.2.5 Pengamatan Efek Mekanik Induksi Termal pada Sampel

Pengamatan efek mekanik dari sampel dilakukan dengan menggunakan mikroskop Nikon Optiphot-pol yang terintegrasi dengan CCD camera Panasonic WV-BD400. Data pengamatan yang direkam oleh CCD camera ditransfer ke PC host melalui kabel data yang terpasang pada PC tersebut. Sebuah software antarmuka dipersiapkan untuk melihat secara visual apa yang terjadi pada sampel secara lifetime. Software yang digunakan untuk memantau kejadian pada sampel tersebut adalah PixelView Play TV USB 415 dari Prolink Microsistem Corporation. Perangkat lunak ini dapat berfungsi sebagai *time-shifting* dan *schedule recording*.

Pengambilan screenshot melalui PixelView dilakukan pada setiap tahanan yang telah dipilih untuk selanjutnya dikonversi ke dalam suhu celcius. Selama pengamatan biasanya terjadi pergeseran pada sampel karena pengaruh paparan panas dari heater. Untuk mengembalikan pada posisi semula, maka kita perlu memutar bagian *circular graduated stage* sehingga sampel berada pada posisi horizontal seperti semula. Jika hal ini tidak dilakukan, maka analisa gambar akan mengalami sedikit kesulitan. Gambar disimpan di dalam sebuah folder yang telah dipersiapkan. Sebelum dilakukan penyimpanan gambar, sebaiknya disetting terlebih dahulu melalui PixelView alamat folder penyimpanan.

4.2.6 Analisa Gambar dan Menampilkannya

Setelah semua gambar tersimpan di dalam folder tertentu, maka gambar telah siap diolah menggunakan perangkat lunak CorelDraw. Pengolahan gambar dimaksudkan untuk memperoleh data secara numerik dari tiap sampel mengenai panjang dan lebarnya untuk

setiap suhu yang dipilih. Software ini mampu mengukur dimensi sampel secara otomatis dengan tool yang disediakan dengan mudah. Yang perlu dilakukan hanyalah menempatkan gambar pada posisi yang benar. Data numerik tersebut kemudian disimpan lagi dalam bentuk table. Jika data sudah diperoleh dan disimpan dalam folder tertentu, maka hasilnya sudah siap ditampilkan dalam bentuk grafik. Dalam penelitian ini data ditampilkan dalam bentuk grafik dengan menggunakan Matlab 6.5. Mode grafik dapat dibuat secara bebas.

4.3 Alat dan Bahan untuk Karakterisasi Sampel MCLCEs

Karakterisasi bahan MCLCEs akan dilaksanakan di Laboratorium Kimia Organik FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta dan Laboratorium Uji Material AkademimTeknologi Kulit Yogyakarta. Ada dua metode yang akan digunakan untuk mengkarakterisasi sampel-sampel polimer MCLCEs, yaitu metode difraksi sinar x (XRD) dan *differential scanning calorimetry* (DSC). Laboratorium Kimia UNY menyediakan satu set difraktometer sinar x merk Rigaku Miniflex 600 X-Ray dengan spesifikasi: generator daya 600W dengan target tembaga (copper), jangkauan scanning 2θ dari $+2^\circ$ hingga $+145^\circ$, detector sintilasi dengan monokromator grafit, sistem penukar sampel secara otomatis, zero background dan pemegang sampel kedap udara. Sementara itu, Lab. Uji Material ATK Yogyakarta menyediakan alat differential scanning calorimeter (DSC) dengan spesifikasi: jangkauan suhu -5°C hingga $+700^\circ\text{C}$, laju pemanasan dan pendinginan $1^\circ\text{C}/\text{menit}$ hingga $100^\circ\text{C}/\text{menit}$, ketelitian suhu $\pm 0,1^\circ\text{C}$, presisi suhu $\pm 0,05^\circ\text{C}$, presisi kalorimetrik $\geq 18\text{ mW}/^\circ\text{C}$, jangkauan dinamis $\pm 500\text{ mW}$, suplai daya dan UPS: 220 – 240V, single phase dan 50 Hz compatible dengan Indians condition.

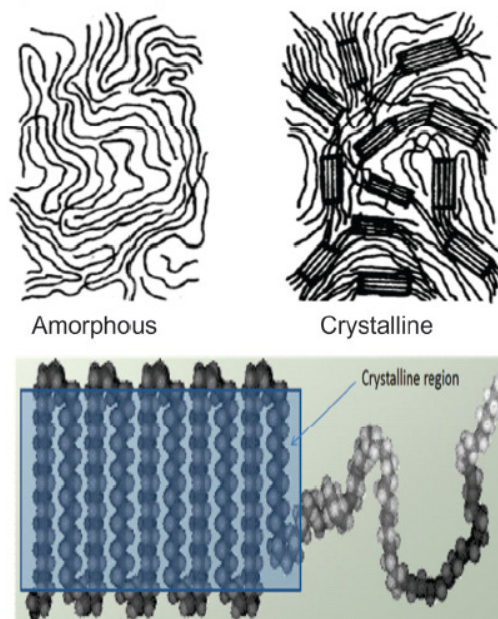
Bahan yang dibutuhkan dalam karakterisasi ini adalah 4 (empat) sampel dengan dimensi masing-masing $\sim 1\text{ cm} \times 0,8\text{ cm}$ untuk uji dengan XRD dan ukuran dimensi $\sim 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ untuk pengujian dengan DSC.

4.3.1 Karakterisasi Bahan MCLCEs dengan XRD

Elastomer kristal cair merupakan bahan yang menggabungkan dua sifat yaitu keberaturan orientasi yang dibawa oleh kristal cair dan elastik dari jaringan polimer. Polimer sendiri dapat dipandang sebagai sebagian keadaan kristalin dan sebagian keadaan amorfus (lihat gambar 4.7). Domain kristalin akan bertanggung jawab untuk memperkuat jaringan dan meningkatkan performa pada jangkauan suhu. Akan tetapi, apabila kristalinitas bahan terlampaui tinggi maka akan menyebabkan bahan tersebut lebih mudah rapuh. Metode difraksi sinar-x merupakan sebuah metode yang terbukti berhasil dalam pengkajian tentang

kristalografi polimer sejak bertahun-tahun. Metode ini dapat digunakan untuk fase kristalin pada material padat, menentukan derajat kristalinitas bahan dan mengidentifikasi struktur kristalin. Bagian-bagian kristalin ditunjukkan oleh puncak-puncak difraksi yang sempit dan tajam, sedangkan bagian amorfus akan menampilkan puncak yang sangat lebar.

Difraksi sinar-x merupakan metode yang secara luas digunakan untuk menyelidiki struktur kristal pada zat padat dengan melihat puncak-puncak hamburan kuatnya. Sinar-x sendiri merupakan bentuk dari radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang antara 0.01 hingga 1 nm. Panjang gelombang sinar-x ini berada dalam skala atomik, sehingga difraksi sinar-x ini biasa digunakan untuk menentukan struktur nanomaterial. Ketika foton-foton sinar-x menumbuk atom-atom, maka sebagian atom dari berkas sinar datang tersebut akan dihamburkan menjauh dari arah berkas sinar mula-mula. Gelombang-gelombang sinar-x akan terhambur oleh elektron-elektron dan berinterferensi dengan yang lain. Interferensi inilah yang akan memberikan pola-pola difraksi, posisi puncak-puncak difraksi dan tinggi relatifnya dengan intensitas tersebut bervariasi dengan sudut hamburan. Melalui analisis terhadap pola-pola difraksi tersebut, maka kita akan memperoleh informasi tentang susunan atom di dalam kisi: bentuk dan ukuran dari unit sel diperoleh secara langsung melalui posisi puncak-puncak difraksi sedangkan posisi atom di dalam unit sel berhubungan dengan tinggi dari puncak difraksi.

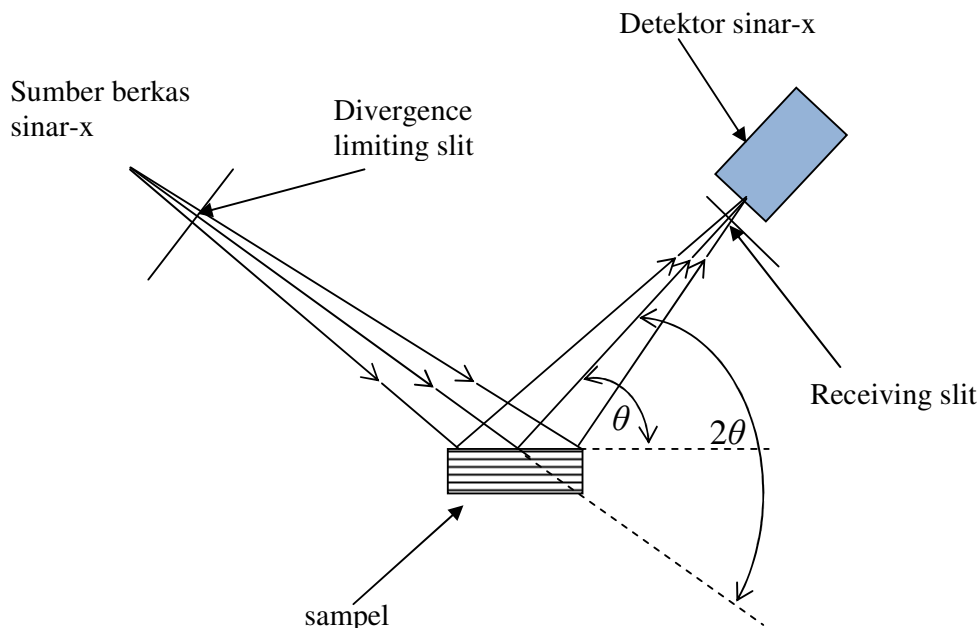


Gambar 4.7 Gambaran daerah amorfus dan kristalin dari polimer (atas) dan struktur polimer pada daerah kristalin (Mulla et.al, 2012)

Berkas sinar-x yang terhambur oleh elektron-elektron yang tersusun secara periodic berulang-ulang dari bahan kristal murni akan menampilkan puncak-puncak difraksi yang tajam pada sudut-sudut yang memenuhi persamaan Bragg, apakah kristal terdiri atas atom-atom, ion-ion, molekul kecil atau molekul besar. Bahan amorfus juga dapat mendifraksi berkas sinar-x dan elektron, tetapi difraksi yang terjadi lebih menyebar, *low frequency halo* (atau *amorfus halo*). Analisis terhadap puncak difraksi pada amorfus akan diperoleh informasi tentang susunan atom secara statistik di dalam tetangga atom lainnya.

Di dalam polimer, yang mana tidak pernah terjadi kristal murni, terjadi superposisi antara hamburan yang menyebar dan tajam. Apabila kristal di dalam polimer memiliki ukuran sangat kecil, maka akan menyebabkan pelebaran pada puncak dibandingkan dengan bahan yang kristal sepenuhnya.

Gambar 4.8 menampilkan fitur dasar dari difraktometer sinar-x. Sudut difraksi 2θ merupakan sudut antara berkas sinar datang dan sinar terdifraksi. Spectrum difraksi pada umumnya terdiri atas plot intensitas terhadap sudut 2θ . Harga-harga parameter 2θ terhadap puncak intensitas bergantung pada panjang gelombang material anoda dari tabung sinar-x. Dengan memilih anoda kanan dan energy dari elektron yang dipercepat, maka panjang gelombang dan energy berkas sinar-x dapat dibangkitkan. Tabung sinar-x copper adalah yang biasa digunakan untuk material anorganik. Untuk tujuan praktis, biasanya digunakan berkas sinar-x dengan panjang gelombang tunggal, yaitu radiasi monokromatis untuk meningkatkan hasil eksperimen.

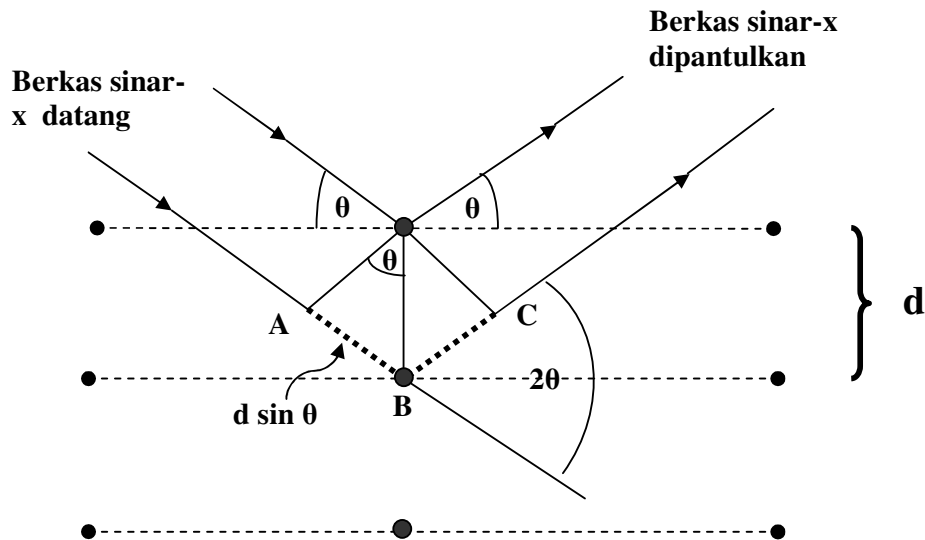


Gambar 4.8 Fitur dasar difraktometer sinar-x

Ketika berkas sinar dihamburkan dari kisi-kisi kristal, maka puncak-puncak dari berkas sinar terhambur yang bersesuaian dengan sudut berkas sinar datang, harus sama dengan sudut hamburan. Sedangkan selisih panjang lintasa berkas cahaya tersebut sama dengan bilangan integer dari panjang gelombang (lihat gambar 4.8). Bragg menurunkan sebuah hukum fisika yang kemudian disebut hukum Bragg untuk jarak d antara bidang-bidang atom yang identik di dalam kristal (Bower, 2002), yaitu

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

dengan d : jarak antar bidang atom-atom di dalam kristal, θ : sudut antara berkas sinar-x dengan bidang-bidang atomik, n : orde difraksi (bilangan integer: 0, 1, 2, 3, ...), and λ : panjang gelombang berkas sinar-x. Jika intensitas maksimum yang terkandung di dalam hukum Bragg terpenuhi, maka kita dapat menghitung secara detail tentang struktur kristal, atau jika struktur kristal diketahui maka kita dapat menentukan panjang gelombang dari berkas sinar datang pada kristal tersebut. Gambar 4.9 disajikan ilustrasi dari prinsip difraksi sinar x berdasarkan hukum Bragg dan gambar 4.9 adalah foto dari difraktometer sinar-x merk Rigaku Miniflex 600.



Gambar 4.9 Prinsip difraksi sinar-x (hukum Bragg)



Gambar 4.10 Difraktometer sinar-x merk Rigaku Miniflex 600

Untuk bahan berbentuk polimer metode difraksi sinar-x dapat memberikan informasi tentang struktur polimer yang ditunjukkan oleh keadaan kristalin dan amorf yang bercampur secara acak. Pola-pola hamburan sinar-x pada polimer memberikan informasi perkiraan tentang derajat kristalinitas atau derajat amorfnya dengan cara membandingkan antara luasan daerah kristalin atau daerah amorfnya dengan jumlah luasan kristalin dan amorfnya. Area antara daerah kristalin dengan daerah amorf dapat dihitung secara pasti dengan sebuah paket software komputer tertentu. Derajat kristalinitas dari bahan polimer didefinisikan sebagai persentase perbandingan antara luas area kristalin dengan luas area gabungan antara kristalin dan amorf atau

$$\chi_c = \frac{A_{crystalline}}{A_{crystalline} + A_{amorph}} \times 100\% \quad (4.2)$$

dengan $A_{crystalline}$: luas area kristalin and A_{amorph} : luas area of amorf.

Besarnya kristalinitas di dalam bahan polimer bergantung pada hal-hal berikut ini:

- (1). Ikatan-ikatan valensi kedua (ikatan hydrogen dan gaya Vander Wall) yang dapat dibentuk.
- (2). Struktur dari rantai polimer (derajat keberaturan)
- (3). Perlakuan fisis terhadap polimer (penarikan)
- (4). Sejarah termal dari polimer.
- (5). Berat molekuler polimer (Alexander, 1969).

4.3.2 Menentukan Ukuran Kristal di dalam Polimer

Melalui data yang diperoleh dari difraksi sinar-x ini, penting juga untuk mengetahui ukuran kristal dari polimer. Ukuran kristal ini dapat diperoleh dari pendekatan dari lebar penuh dari setengan maksimum puncak (*full width at half maximum* atau FWHM) dengan menggunakan persamaan Debye-Scherrer (Cullity, 2001),

$$L = \frac{\lambda}{\Delta \cos(\theta)} \quad (4.3)$$

dengan Δ di dalam persamaan (4.3) adalah FWHM dalam radian, λ adalah panjang gelombang berkas sinar-x, dan θ adalah posisi puncak dalam derajat.

Dalam usulan riset ini, kami akan mengamati 4 (empat) sampel MCLCEs dengan konsentrasi *crosslinker* masing-masing 8%, 12%, 14%, dan 16% dengan dimensi potongan ~1.0 cm x 0.8 cm. Jangkauan pengukuran dari parameter 2θ diambil dari 2° hingga 90° . Untuk memperoleh hasil uji tiap sampel dibutuhkan waktu selama 15 menit atau dengan kelajuan operasi 1.4667 degree/sekon. Hasil keluaran adalah difraktogram yang menyatakan hubungan antara intensitas terhadap besaran 2θ . Melalui difraktogram tersebut, kami akan menentukan besarnya derajat kristalinitas untuk tiap sampel tersebut, ukuran kristal dalam sampel dan fenomena lainnya.

4.4 Karakterisasi Bahan MCLCEs dengan DSC

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengukur derajat kristalinitas suatu bahan polimer adalah *differential scanning calorimetry* (DSC). DSC merupakan teknik analisa termal yang dapat mengamati bagaimana kapasitas panas material (C_p) berubah terhadap temperatur. Sebuah sampel yang telah diketahui massanya kemudian dipanaskan atau didinginkan dan perubahan kapasitas panasnya dicatat sebagai perubahan aliran panas. Hal ini memungkinkan kita untuk mendeteksi transisi fisis seperti transisi gelas, kristalisasi dan peleburan (*melting*). Oleh karena fleksibilitas dari metode ini, maka DSC digunakan dalam banyak industri termasuk di bidang farmasi, polimer, makanan, kertas, percetakan, manufaktur, pertanian, semikonduktor dan lain-lain. Keuntungan terbesar dari metode DSC adalah kemudahan dan kecepatannya dalam memperoleh data tentang transisi fisis dari sebuah sampel.

Instrument DSC didesain untuk dapat mengukur jumlah panas yang diserap atau dilepaskan oleh sampel di bawah kondisi isothermal. Di dalam DSC selisih antara panas yang mengalir ke sampel dengan panas yang mengalir pada acuan pada suhu yang sama direkam

sebagai fungsi suhu. Bahan acuan adalah sebuah material inert seperti alumina, indium atau bahkan hanya pemanggang aluminium kosong. Suhu dari sampel maupun bahan acuan kemudian dinaikkan pada laju konstan. Karena DSC berada dalam tekanan konstan, maka aliran panas sama dengan perubahan entalpi

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (4.4)$$

dengan dq/dt merupakan aliran panas yang ukur dalam mcal/detik. Selisih aliran panas kemudian dapat dinyatakan sebagai

$$\Delta\left(\frac{dq}{dt}\right) = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{sampel}} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{acuan}} \quad (4.5)$$

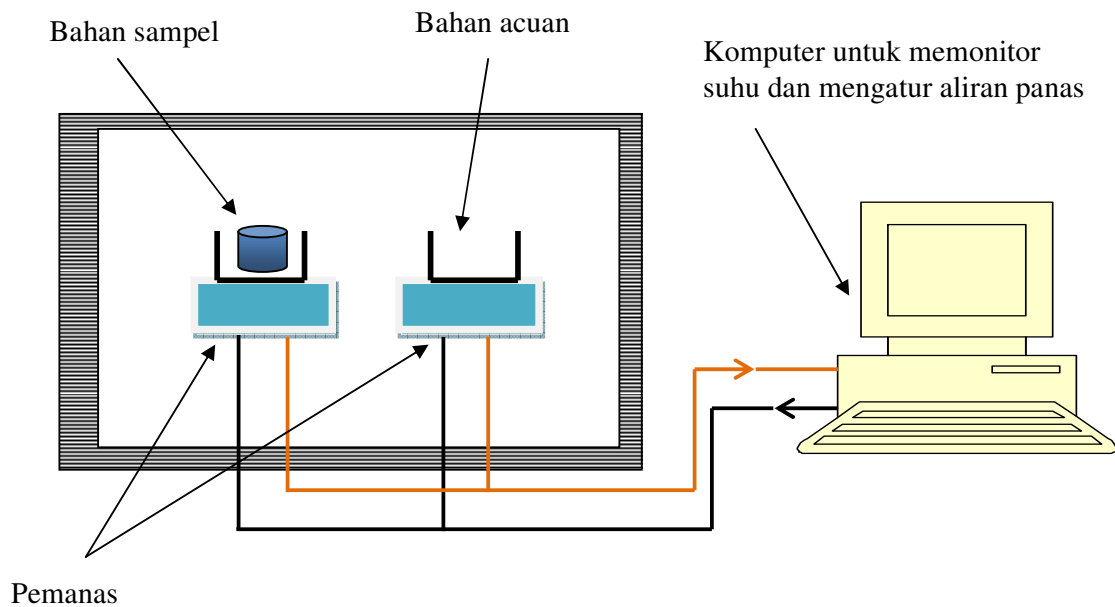
Hasilnya dapat bernilai negatif atau positif. Apabila prosesnya adalah endotermik (misalnya melting), yaitu proses dengan terjadi penyerapan panas maka aliran panas yang terjadi pada sampel lebih tinggi dibandingkan ke acuan. Dalam proses ini harga selisih aliran panas berharga positif. Sebaliknya pada proses eksotermis (misalnya kristalisasi, proses ikat silang, reaksi oksidasi dan beberapa reaksi dekomposisi) nilai $\Delta(dq/dt)$ adalah negatif.

DSC memiliki dua panci (*pan*), satu panci untuk wadah sampel dan yang lain untuk wadah acuan (gambar 4.11). Keduanya terbuat dari bahan platinum untuk memungkinkan operasi suhu tinggi. Di bawah terdapat pemanas (*heater*). Pemanas pertama berfungsi memanaskan acuan dan satunya lagi untuk memanasi sampel. Arus listrik dialirkan pada kedua heater untuk menaikkan suhu pada laju yang ditentukan. Plot dari selisih antara energy yang disuplai ke dalam sampel terhadap suhu reratanya, jika suhu rerata naik dengan perlahan melewati satu atau lebih transisi termal akan memberikan informasi penting mengenai transisi seperti panas laten atau perubahan tiba-tiba pada kapasitas panas. Selisih daya dari kedua panci digunakan untuk menghitung $\Delta dH/dt$ dalam suhu yang sama.

Dalam metode ini, sampel polimer dipanaskan bersama dengan acuan pada pemanggang acuan. Baik pemanggang sampel polimer maupun acuan dipanaskan dengan laju yang sama. Jumlah panas ekstra yang diserap oleh sampel adalah acuan bersama pada bahan acuan.

Hasil dari scanning DSC diperoleh puncak-puncak yang bernilai negatif dan positif, dengan setiap puncak berhubungan dengan proses tertentu seperti kristalisasi dan melting. Dalam polimer, salah satu kasus spesial adalah suhu transisi gelas (T_g), yaitu suhu dengan polimer dari keadaan amorfus (nonkristalin) berubah menjadi ringkih (*brittle*), atau dari keadaan bak-gelas ke lentur bak-karet (fleksibel).

Definisi tentang suhu transisi gelas adalah bahwa pada suhu ini koefisien ekspansi termal, besaran panas jenis C_p berubah secara drastis. Karena perilaku mekanis polimer berubah secara mencolok, maka ini merupakan karakteristik penting dalam polimer. Dalam eksperimen dengan DSC, transisi gelas dinyatakan oleh perubahan drastis pada base line yang ditandai dengan perubahan kapasitas panas C_p dari polimer tersebut. Tidak ada entalpi yang bersesuaian dengan transisi ini (sehingga disebut juga sebagai transisi orde kedua) sehingga efeknya di dalam kurva DSC sangat samar dan hanya dapat diketahui hanya jika instrumen yang digunakan memiliki sensitivitas tinggi.



Gambar 4.11 Skema dasar dalam pengukuran menggunakan *differential scanning calorimeter*

BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1. Studi Eksperimen Sifat Induksi-Termal pada Bahan Main-Chain Liquid Crystal Elastomers

Elastomer Kristal Cair (*Liquid Crystal Elastomers*) merupakan material lunak yang mengkombinasikan sifat anisotropic yang dibawa oleh molekul-molekul kristal cair yang tergabung di dalam rantai polimer dan sifat elastic (atau *rubbery*) oleh ikatan silang antar polimer yang menginisiasi struktur *rubbery* isotropic atau non isotropic bergantung pada suhu yang dikenakan padanya (Dey *at al.*, 2013). Kombinasi dari dua sifat fisis yang dimiliki ini menyebabkan LCE memperlihatkan sifat-sifat mekanik dan optic ketika diberikan rangsangan dari luar, seperti suhu, medan listrik, medan magnet dan cahaya. Kompleksitas struktur dan gejala fisis yang dimiliki bahan ini menjadikan *trending topic* penelitian baik dasar maupun aplikasi teknologi seperti penelitian tentang otot buatan (*artificial muscles*) (Buguin *at al.*, 2006; Li *at al.*, 2006; Wermter *at al.*, 2001), aktuasi termo-mekanik (Warner *at al.*, 2007; Thomsen *at al.*, 2001), sensor (Ohm *at al.*, 2010) dan aplikasi lainnya. Sifat termo-mekanik ini menjadikan LCE digadang-gadang kelak bakal sebagai kandidat otot buatan.

LCE yang pertama disintesis oleh Finkelmann dan kawan-kawan yaitu *polydomain nematic elastomer* (Finkelmann *at al.*, 1981) dengan mendasarkan pada polysiloxane backbone yang memberikan fleksibilitas pada jaringan polimer dan memberi kemungkinan baru untuk sintesis LCE baru. Penelitian mendalam menggunakan material Side-Chain Liquid Crystal Elastomers (SCLCEs) untuk mendapatkan efek-efek mekanik material halus ini telah dilakukan oleh Yusuf dan coworker, namun sayangnya efek mekanik yang ditampilkan oleh material SCLCEs masih kurang memuaskan sehingga perlu dicari bahan lain yang memberikan efek termo mekanik lebih besar. Sementara itu, Main-Chain Liquid Crystal Elastomers (MCLCEs) adalah bentuk geometri lain selain SCLCEs yang disintesa pertama kali oleh Donnio dan Co-Worker dengan cara memaut-silangkan rantai polimer Kristal cair dengan *crosslinker* berbasis siloxane fleksibel. Mclce yang baru disintesa oleh Sanchez-Ferrer dan Finkelmann dengan mereaksikan vinyl atau vinyloxy-terminated mesogen dengan *crosslinker* flexible. Cross-linker agent dari MCLCE ini adalah pentamethylcyclopentasiloxane ($C_5H_{20}O_5S_{15}$) yang berpautan langsung dengan unit mesogen dalam polymer backbone sehingga diprediksi memiliki fleksibilitas dan anistropi lebih tinggi

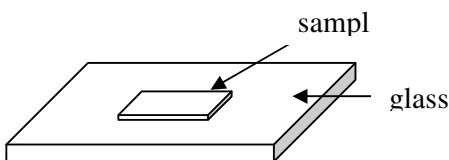
dibandingkan dengan SCLCE. Hal ini berarti bahwa MCLCE ini dimungkinkan akan menghasilkan efek termo-mekanik yang lebih besar. Dalam paper ini, kami menyajikan hasil studi eksperimental tentang sifat termo-mekanik yang dibawa oleh MCLCE sebagai fungsi temperature dengan sampel MCLCE dengan konsentrasi *crosslinker* 8%, 12 %, 14 % dan 16%.

Experimental

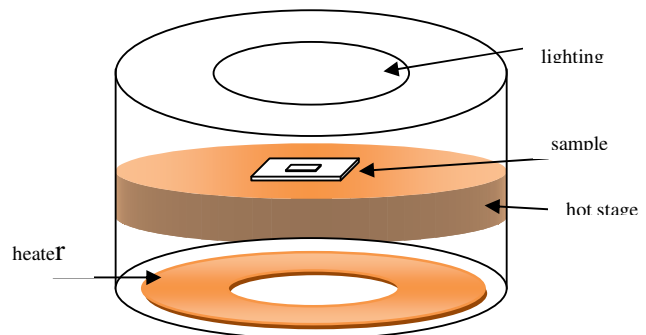
Penelitian ini menggunakan material MCLCEs yang dikembangkan oleh Krause dan coworker [6]. Sintesa polimer main-chain dilakukan dengan reaksi hydrosilylation secara langsung dengan melarutkan monomer 2-ethyl-1,4-phenylen bis [4-[4-(viniloxo)butoxy] benzoate] ($C_{34}H_{38}O_6$), chain extender 1,1,3,3, -tetramethyldisiloxane ($C_4 H_{14} O Si_2$) dan *crosslinker* agent pentamethylc ($C_5 H_{20} O_5 Si_2$) yang fleksibel.

Untuk mengukur perubahan panjang kearah sumbu-x dan sumbu-y pada bahan MCLCE selama terjadi variasi terhadap suhu, maka kami menyiapkan sebuah sampel untuk masing-masing konsentrasi *crosslinker* dengan potongan sejajar director n (sampel planar). Lempengan MCLCEs untuk konsentrasi 8% memiliki ukuran $\sim 125 \mu m \times 58 \mu m$, 12 % $\sim 72 \mu m \times 48 \mu m$, 14% $\sim 112 \mu m \times 56 \mu m$ dan 16% $\sim 73 \mu m \times 29 \mu m$. Sampel-sampel tersebut ditempatkan pada sebuah gelas kaca steril dan ditempatkan di atas *hot stage* dan *heater* (elemen panas) yang terbungkus teflon. Variasi suhu dikontrol dengan sebuah system control listrik (*digital controlled* CHINO DB500). Sebuah sensor suhu, berbahan platinum ditempatkan di dalam wadah tersebut untuk mengetahui perubahan suhu yang terjadi di dalam wadah tersebut. Perubahan hambatan karena perubahan suhu di dalam wadah diamati dengan sebuah multimeter.

Untuk merekam gambar dari perubahan panjang sampel, dipasang sebuah *charged coupled device* (ccd) kamera (Panasonic WV-BD400) yang terhubung langsung dengan computer, sehingga kita dapat memperoleh keadaan sampel tersebut pada setiap saat.



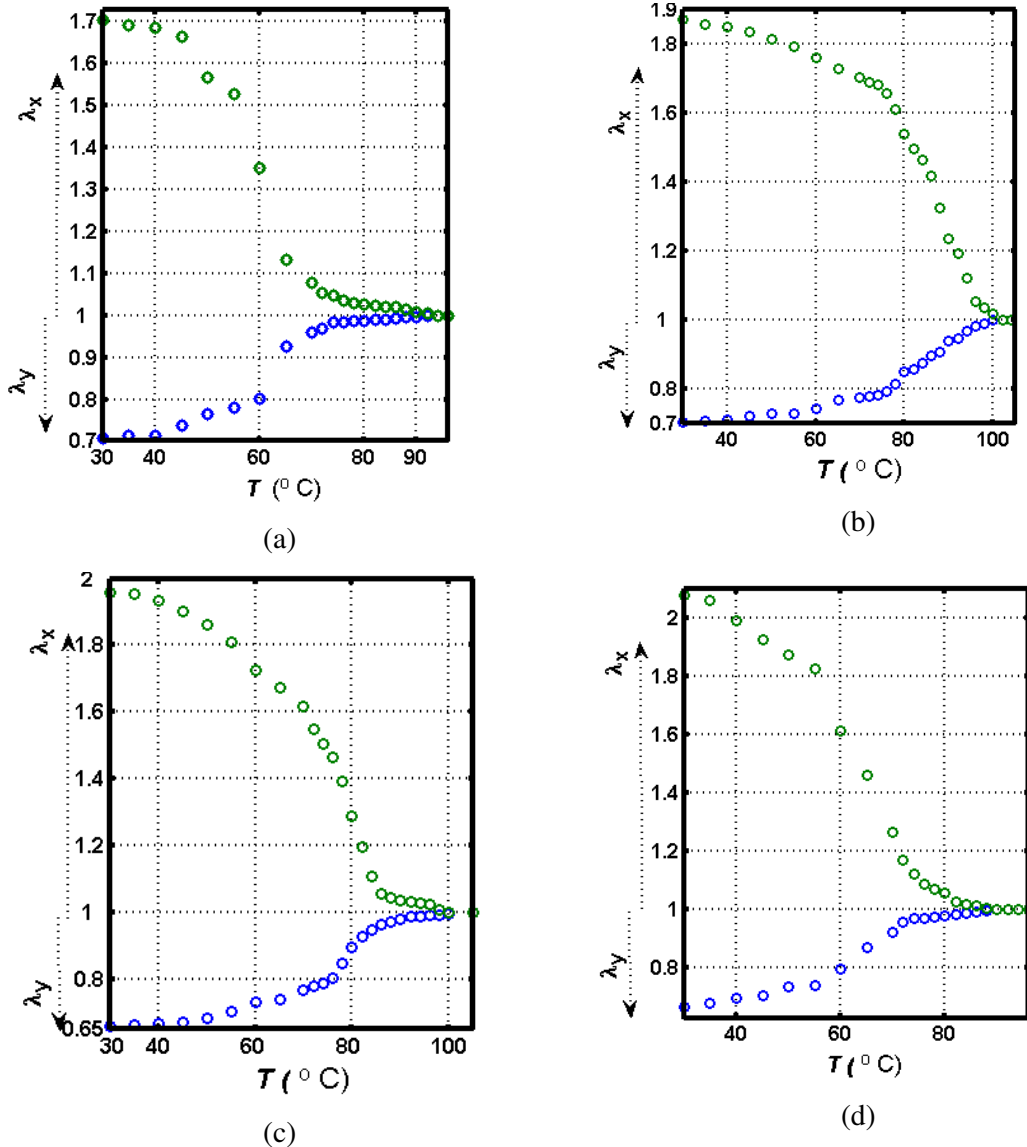
Gambar 5.1 Kaca untuk menempatkan sampel



Gambar 5.2 Wadah untuk memanaskan sampel yang terdiri atas hot stage dan heater

Hasil dan Pembahasan

MCLCEs memiliki sifat termo-mekanik yang diperlihatkan dengan adanya perubahan panjang bahan ini ketika diberikan rangsangan berupa suhu. Kontraksi panjang sampel MCLCE terjadi pada arah sejajar director \mathbf{n} , dan ekspansi panjang terjadi pada arah tegak lurus director \mathbf{v} . Hal ini dengan jelas diperlihatkan dari hasil eksperimen seperti terlihat pada Gambar 5.3. Perubahan ini terjadi secara drastic ketika suhu mendekati suhu kritis T_c , yaitu suhu perbatasan antara fase nematik dan isotropic.



Gambar 5.3 Grafik kontraksi (λ_x) dan ekspansi (λ_y) sebagai fungsi suhu untuk empat sampel MCLCE dengan konsentrasi crosslinkers masing-masing (a) 8% , (b) 12% , (c) 14%, and (d) 16%.

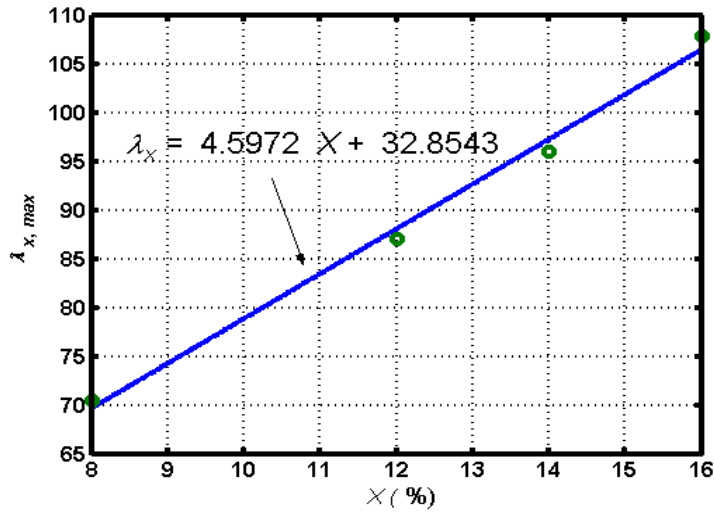
MCLCE dengan empat konsentrasi *crosslinker* (8%, 12%, 14% dan 16%) telah diteliti dengan cara pemanasan sampel. Saat terjadi perubahan suhu di dalam sampel secara perlahan, hal ini menyebabkan perubahan orientasi pada main-chain mesogenik. Perubahan ini menyebabkan berkurangnya orde nematik sehingga menyebabkan perubahan panjang pada jaringan *crosslinker* rantai polimer. Kontraksi terjadi pada *crosslinker* yang sejajar dengan director \mathbf{n} dan penambahan panjang terjadi pada bagian yang tegak lurus \mathbf{n} . Perhitungan perubahan panjang relative MCLCE (λ) dilakukan dengan membandingkan panjang sampel terhadap panjang sampel pada fase isotropiknya.

Grafik seperti ditunjukkan pada Gambar 5.3 memberikan informasi bahwa konsentrasi *crosslinker* sangat berpengaruh terhadap kontraksi dan ekspansi, dimana semakin besar konsentrasi *crosslinker* maka perubahan panjang sampel juga semakin besar. Ternyata, perubahan panjang pada arah sejajardirektor tidak sama dengan besarnya perubahan panjang pada arah tegak lurus director. Perubahan panjang pada arah sejajar \mathbf{n} (kontraksi) memberikan harga jauh lebih besar dibandingkan pada arah tegak lurus \mathbf{n} (ekspansi). Berdasarkan hasil eksperimen diperoleh besarnya perubahan panjang maksimum dari sampel MCLCE antara lain: untuk sampel MCLCE 8% $\lambda_{x,max} \sim 70\%$, $\lambda_{y,max} \sim 26\%$; untuk MCLCE 12% $\lambda_{x,max} \sim 87\%$, $\lambda_{y,max} \sim 29\%$; untuk MCLCE 14% $\lambda_{x,max} \sim 96\%$, $\lambda_{y,max} \sim 32\%$; untuk MCLCE 16% $\lambda_{x,max} \sim 108\%$, $\lambda_{y,max} \sim 33\%$, dimana $\lambda_{x,max}$ adalah kontraksi maximum dan $\lambda_{y,max}$ adalah ekspansi maksimum. Nilai-nilai ini kemudian dilakukan regresi linier untuk memperoleh fungsi perubahan maksimum (kontraksi dan ekspansi) terhadap konsentrasi *crosslinker* seperti ditunjukkan pada Gambar 5.4 untuk hubungan kontraksi maksimum sebagai fungsi konsentrasi *crosslinker* dan diperoleh fungsi linier

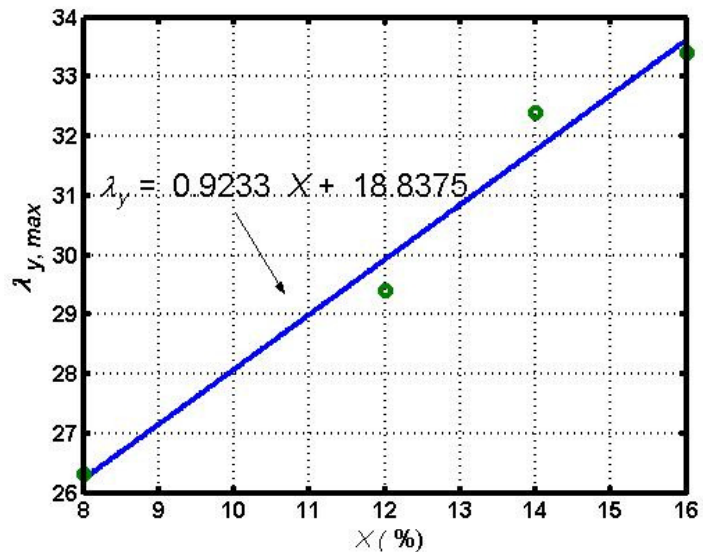
$$\lambda_{x,max} = 4.5972X + 32.8542 \quad (5.1)$$

Sedangkan hubungan ekspansi maksimum sebagai fungsi konsentrasi *crosslinker* disajikan pada Fig. 3.1 yaitu

$$\lambda_{y,max} = 0.9233X + 18.8375 \quad (5.2)$$



(a)



(b)

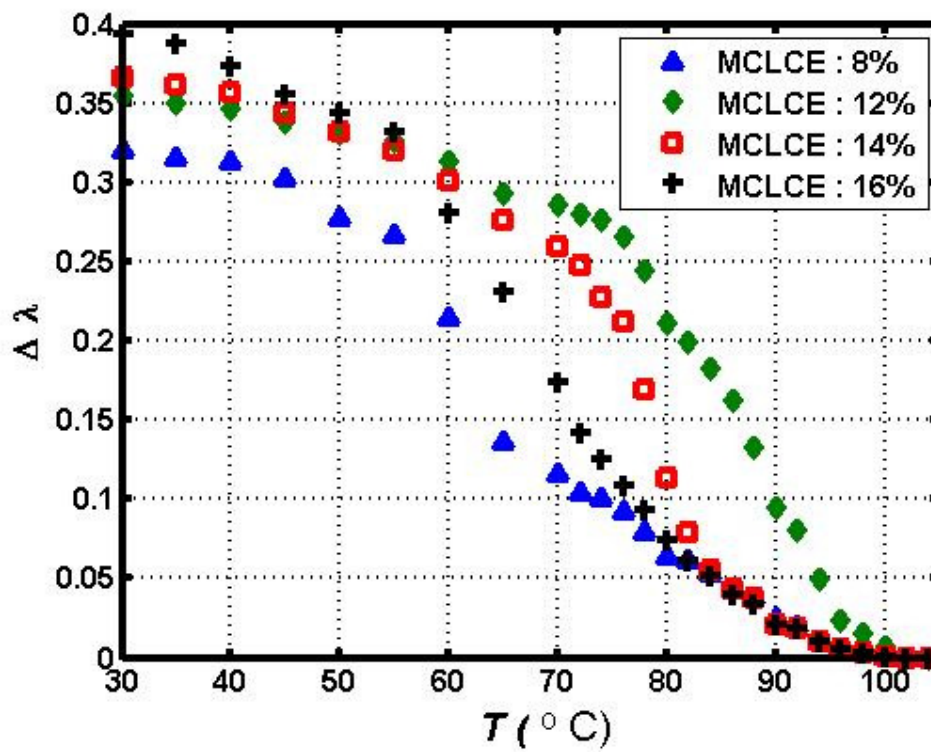
Gambar 5.4 Regresi linier untuk (a) kontraksi maksimum sampel MCLCE pada arah sejajar terhadap director \hat{n} dan (b) ekspansi maksimum pada arah tegak lurus director.

Shape Anisotropy

Shape anisotropy adalah ukuran dari keseragaman director di dalam LCEs. Berdasarkan eksperimen yang dilakukan bahwa terdapat perubahan panjang ke arah director (λ_x) yaitu berupa kontraksi dan perubahan panjang ke arah tegak lurus director (ekspansi). Dengan data tersebut kita dapat menyatakan shape anisotropy dari masing-masing konsentrasi *crosslinker* berdasarkan pada ungkapan shape anisotropi

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_x - \lambda_y}{\lambda_x + 2\lambda_y} \quad (5.3)$$

Gambar 5.5 memperlihatkan grafik anisotropy dari MCLCE dengan konsentrasi *crosslinker* 8%, 12%, 14% dan 16% dengan pemaparan suhu dari 30° C hingga 105°C. Grafik dari setiap konsentrasi *crosslinker* semuanya menuju ke nilai nol. Nilai nol disini mengindikasikan bahwa system berada dalam keadaan isotropic dimana arah director tidak lagi beraturan. Dengan demikian pemanasan MCLCE hingga suhu kritis masing-masing bahan menyebabkan nilai anisotropinya menuju ke nol, atau suatu keadaan dimana tidak lagi ada perubahan panjang pada bahan.



Gambar 5.5 Shape anisotropy sebagai fungsi suhu untuk empat buah sampel MCLCEs dengan konsentrasi *crosslinker* masing-masing adalah 8%, 12%, 14% dan 16 %

4.2. Karakterisasi Bahan Main-Chain Liquid Crystal Elastomers Menggunakan Metode Difraksi Sinar-x (XRD)

Liquid Crystal Elastomers (LCEs) baik MCLCEs maupun SCLCEs merupakan bentuk polimer yang dihasilkan dari ikatan silang LCP secara kovalen dengan monomernya adalah unit-unit mesogen dan membentuk jaringan 3D. Sifat mekanik LCE dapat dikontrol dengan seleksi terhadap fase LC, kerapatan *crosslinker*, polimer backbone yang fleksibel, penggabungan antara backbone, grup liquid crystal dan rangasangan luar. MCLCEs disintesis berdasarkan berdasarkan pada reaksi vinyl- atau viniloxy- diakhir mesogen dibawah kondisi hydrosilylation dengan *crosslinker* agent yaitu pentamethylcyclopentasiloxane ($C_5 H_{20} O_5 Si_2$) dan unit mesogen adalah monomer 2-ethyl-1,4-phenylen bis [4-[4-(viniloxy) buboxy] benzoate] ($C_{34}H_{38}O_6$), chain extender 1,1,3,3-tetramethylidisiloxane ($C_4 H_{14} O Si_2$). Dari banyak penelitian menunjukkan bahwa MCLCEs memiliki sifat yang lebih menjanjikan disbanding SCLCEs karena responya terhadap rangsangan luar seperti panas dan medan magnet luar.

Sebagai bahan yang termasuk ke dalam bentuk polimer, MCLCEs dapat berada dalam keadaan campuran yaitu kristalin dan amorphous (semi-kristalin state). Keadaan kristalin ditunjukkan oleh keberaturan unit-unit mesogen dalam ikatan silang polimer pada arah-arrah sejajar director \mathbf{n} dan amorphous ditunjukkan sebaliknya. Dua keadaan ini menyebabkan bahan bahan polimer pada umunya memiliki sifat kuat dan kaku masing-masing pada suhu di atas dan di bawah suhu transisi gelasnya. Untuk bahan MCLCEs, ditambahkan *crosslinker* agent pada LCPnya agar bahan ini disamping memiliki sifat-sifat diatas, juga memiliki sifat elastic. Dalam paper ini, kami mengkaji 4 buah sampel MCLCEs dengan konsentrasi *crosslinker* berbeda, dan mereka memiliki titik transisi gelas di bawah suhu ruangan. Sementra pada suhu ruangan mereka memiliki sifat rubbery sehingga ke depan bahan ini cocok sebagai kandidat otot buatan.

Pada penelitian sebelumnya, kami sudah mengkaji sifat-sifat mekanik bahan ini ketika bahan dikenakan rangsangan luar berupa panas. Hasil penelitian tsb menunjukkan bahwa konsentrasi *crosslinker* agent sangat berpengaruh pada ekspansi dan kontraksi maksimum, dimana hubungannya adalah linier yang diwakili oleh grafik $\lambda_{n,max} = mx + b$. Hasil ini sesuai dengan dugaan bahwa penambahan konsentrasi *crosslinker* agent akan melonggarkan ikatan dalm polimer LC sehingga sifatnya semakin elastic. Dalam penelitian ini, kami mengkaji secara mikroskopis tentang struktur bahan ini menggunakan metode x-ray diffraction. Dengan data yang diperoleh, kami mengintepretasikan adanya pergeseran puncak

karena penambahan konsentrasi *crosslinker*, menghitung derajat kristalinitas dan ukuran kristalinitasnya, serta mencari hubungan antara ukuran kristalit dan kristalinitas.

Experimental

Difraksi sinar-x merupakan metode yang secara luas digunakan untuk menyelidiki struktur kristal pada zat padat dengan melihat puncak-puncak hamburan kuatnya. Struktur kristal akan memberikan hamburan yang kuat apabila arah bidang kristal membentuk sudut θ terhadap berkas sinar-x dan memenuhi persamaan Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.4)$$

dimana d : jarak antar bidang kristal, θ : sudut deviasi, n : orde (bilangan integer: 0, 1, 2, 3, ...), and λ : panjang gelombang. Untuk bahan berbentuk polimer metode difraksi sinar-x dapat memberikan informasi tentang struktur polimer yang ditunjukkan oleh keadaan kristalin dan amorf yang bercampur secara acak. Pola-pola hamburan sinar-x pada polimer memberikan informasi perkiraan tentang derajat kristalinitas atau derajat amorfnya dengan cara membandingkan antara luasan daerah kristali atau daerah amorfnya dengan jumlah luasan kristalin dan amorfnya.

Dalam research ini, kami menyiapkan 4 (empat) sampel MCLCEs dengan konsentrasi *crosslinker* 8%, 12%, 14%, and 16%. Kami menyiapkan bahan tersebut dengan potongan berdimensi 1.0 cm x 0.8 cm. Alat yang digunakan mengkarakterisi sampel adalah Rigaku Miniflex 600 x-ray Diffractometer dengan 600 W generator copper target dan jangkauan scan 2-theta 2 hingga 145. Keempat sampel dengan jangkauan 2θ dari 2° hingga 90° . Untuk memperoleh hasil uji pada tiap sampel dibutuhkan waktu selama 15 menit atau dengan kelajuan operasi 1.4667 degree/sekon. Hasil keluaran adalah difraktogram yang menyatakan hubungan antara intensitas terhadap besaran 2θ . Melalui difraktogram, kami menentukan besarnya derajat kristalinitas dan amorphousitas untuk tiap sampel tersebut.

Hasil dan Pembahasan

MCLCEs memiliki sifat sebagai material padat namun elastis karena keadaan kristalin dan amorf yang dimilikinya. Keadaan kristalin bahan menyebabkan bahan memiliki kekuatan dalam mempertahankan bentuk aslinya, sementara keadaan amorf menyebabkan bahan lentur dan memiliki memori untuk kembali pada bentuk semula. Dua sifat ini menjadikan bahan ini sangat potensial masa di depan sebagai bahan otot buatan yang fleksibel, elastis dan kuat.

Pengujian terhadap sample MCLCEs dengan menggunakan metode x-ray diffraction telah dilakukan. Fig.1 menunjukkan hasil uji untuk empat sample MCLCE dengan metode tsb

masing-masing untuk sample dengan konsentrasi *crosslinker* 8%, 12%, 14% dan 16%. Keadaan amorf untuk sample ini ditunjukkan dengan adanya pelebaran puncak-puncak mereka. Keempat sample tidak ada satupun yang menampilkan puncak yang tajam sebagaimana pada bahan kristal biasanya. Jelas, bahwa terjadi campuran antara keadaan kristalin dan keadaan amorf dengan derajat kristalinitas atau derajat amorf yang bervariasi bergantung pada konsentrasi *crosslinker* yang diberikan pada polimer ini.

Table 1 menyajikan hasil kuantitatif eksperimen ini untuk besaran-besaran yang diukur yaitu 2θ (sudut deviasi), jarak dominasi antar cluster atom-atom berat (d-spacing), dan full width half maximum (FWHM). Tabel tersebut menunjukkan bahwa terjadi pergeseran sudut puncak intensitas dan peningkatan d-spacing ketika konsentrasi *crosslinker* sampel dinaikkan, yaitu 0.4408 nm untuk sampel dengan konsentrasi *crosslinker* 8%, 0.4414 nm for 12%, 0.4460 nm for 14%, and 0.4467 for 16% (Gambar 5.10). Peningkatan ini menunjukkan bahwa telah terjadi interkalasi antara cluster-cluster atom-atom berat (Si) pada polimer likuid kristal dengan atom-atom berat pada molekul-molekul *crosslinker*. Ketika sample diberikan tambahan konsentrasi dari 8% ke 12%, terjadi peningkatan rerata jarak antar cluster atom-atom berat secara gradual, tetapi peningkatan secara drastis terjadi pada penambahan konsentrasi dari 14% ke 16%. Sementara pada konsentrasi antara 14% dan 16%, terjadi kecenderungan untuk turun menuju konstan. Hal ini mungkin dapat dijelaskan bahwa pada daerah ini molekul-molekul *crosslinker* masih mudah masuk diantara molekul-molekul pada polimer likuid kristal. Sementara pada daerah konsentrasi 14% hingga 16%, molekul-molekul LCP sudah mulai jenuh hingga terjadi kecenderungan ke arah menurun.

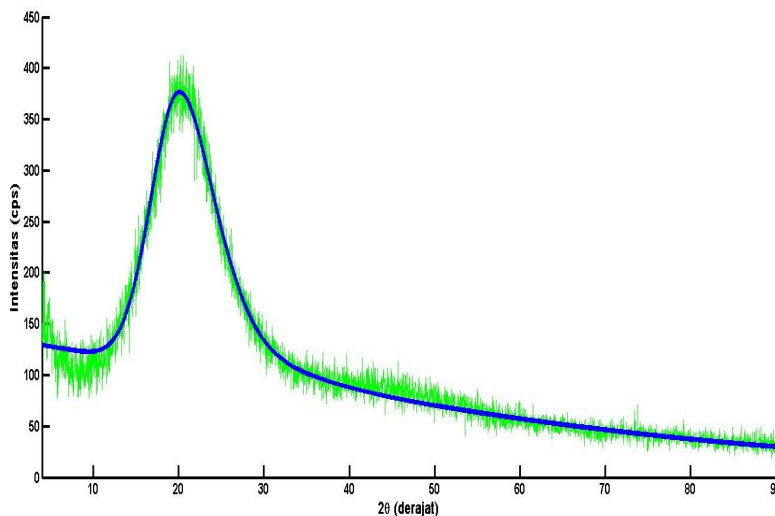
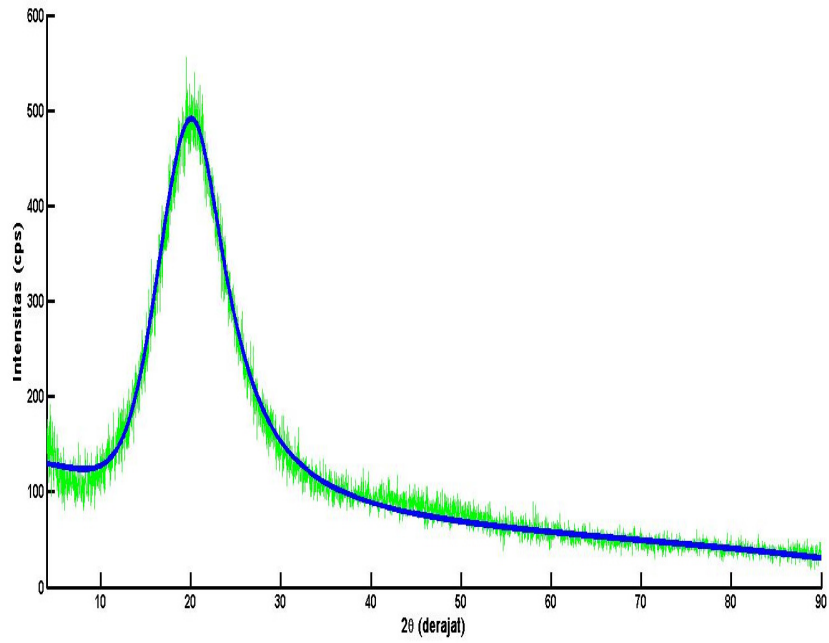
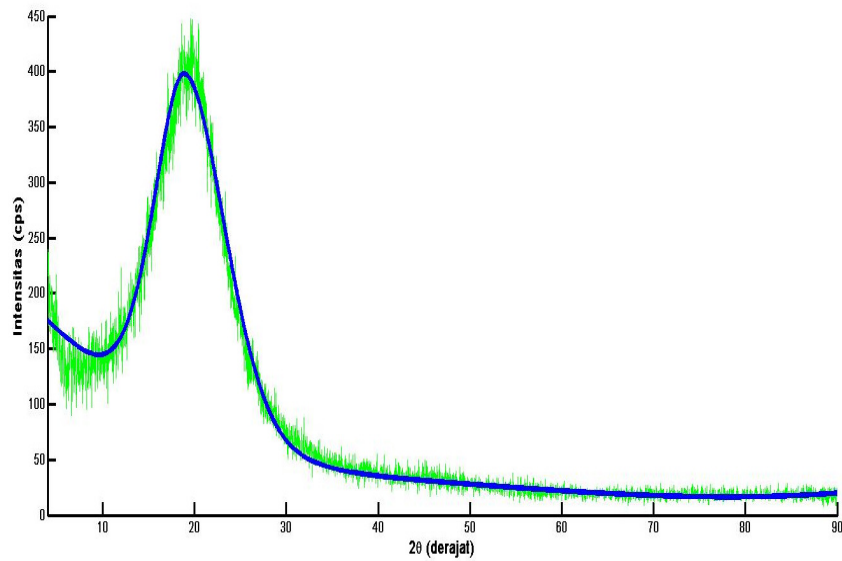


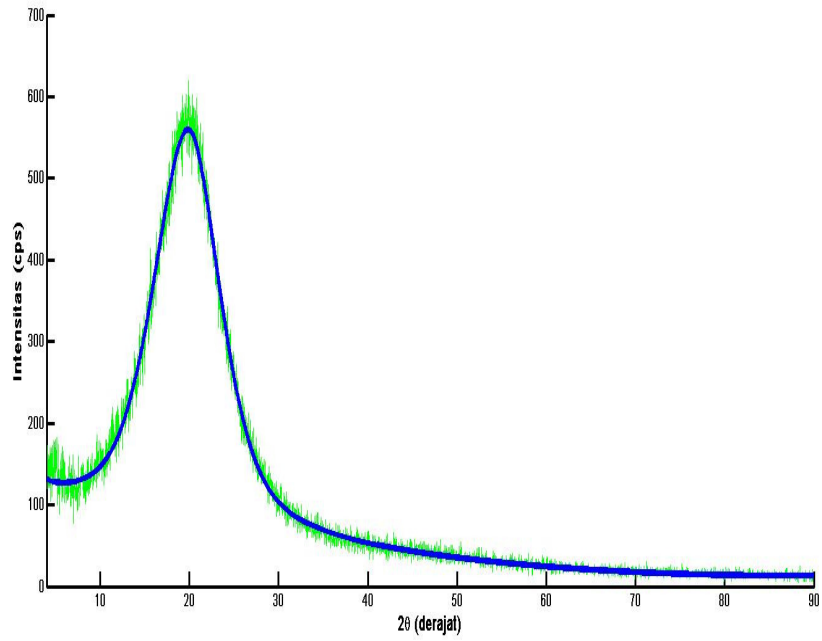
Figure 5.6 Difraktogram sampel MCLCE dengan konsentrasi *crosslinker* 8%



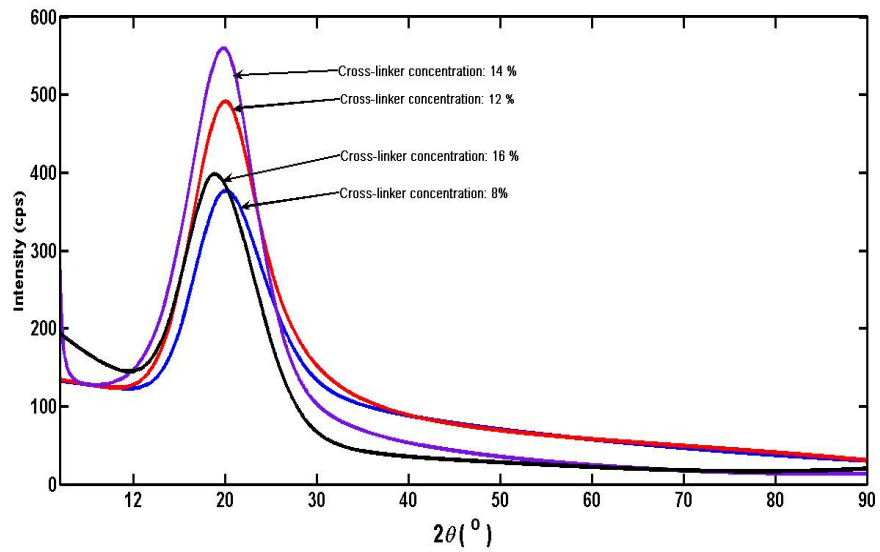
Gambar 5.7 Difraktogram sampel MCLCE dengan konsentrasi *crosslinker* 12%



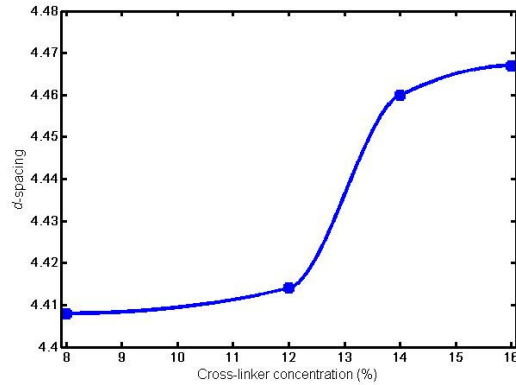
Gambar 5.8 . Difraktogram sampel MCLCE dengan konsentrasi *crosslinker* 14%



Gambar 5.9 Difraktogram sampel MCLCE dengan konsentrasi *crosslinker* 16%



Gambar 5.10 Test results of MCLCE samples using x-ray diffraction method for 8%, 12%, 14%, and (d) 16% of *crosslinker* concentrations.



Gambar 5.11 The graph show that intercalation occurred when *crosslinker* concentration was added to the sample.

Degrees of Crystallinity. Derajat kristalinitas dari bahan polimer didefinisikan sebagai persentase perbandingan antara area kristalin dengan area gabungan antara keadaan kristalin dan amorf atau

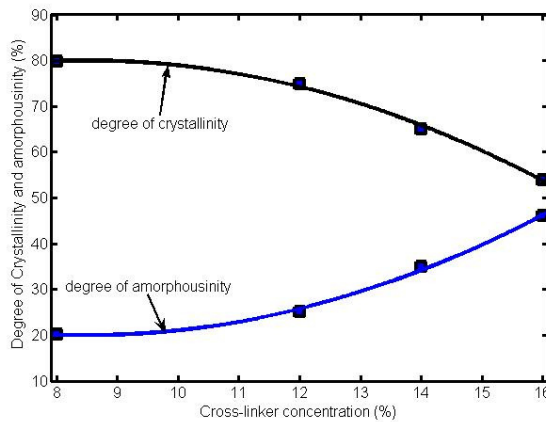
$$\chi_c = \frac{A_{crystalline}}{A_{crystalline} + A_{amorph}} \times 100\% \quad (5.5)$$

dimana $A_{crystalline}$: area of crystalline state and A_{amorph} : area of amorphous state.

Similarly, derajat amorphous dari polimer dinyatakan oleh

$$\chi_a = \frac{A_{amorph}}{A_{crystalline} + A_{amorph}} \times 100\% \quad (5.6)$$

Fig.3 menampilkan hasil perhitungan derajat kristalinitas dari masing-masing sampel dengan menggunakan ungkapan (2) dan (3), dan hasil fitting data ke kurva polynomial orde 2.



Gambar 5.12 The graph show that intercalation occurred when *crosslinker* concentration was added to the sample.

Grafik tersebut memperlihatkan bahwa perubahan konsentrasi *crosslinker* berpengaruh terhadap derajat kristalinitas sampel, dimana penambahan konsentrasi *crosslinker* menyebabkan turunnya derajat kristalinitas dari sampel. Turunnya derajat kristalinitas ini secara otomatis meningkatkan derajat amorph pada bahan. Sebagaimana diketahui bahwa dengan menambahkan konsentrasi *crosslinker* pada sampel MCLCEs meningkatkan kompleksitas rantai polimer karena percabangan baru terbentuk. Dengan demikian, ketidakberaturan posisi molekul-molekul di dalam rantai polimer semakin meningkat.

Merujuk pada research sebelumnya bahwa kontraksi maksimum untuk sampel MCLCE dengan konsentrasi *crosslinker* 8% $\lambda_{x,max} \sim 70\%$; 12% $\lambda_{x,max} \sim 87\%$; 14% $\lambda_{x,max} \sim 96\%$, 16% $\lambda_{x,max} \sim 108\%$, where $\lambda_{x,max}$ is the maximum contraction and the maximum expansion for 8% $\lambda_{y,max} \sim 26\%$; 12% $\lambda_{y,max} \sim 29\%$; 14% $\lambda_{y,max} \sim 32\%$; 16% $\lambda_{y,max} \sim 33\%$, where $\lambda_{y,max}$ is the maximum expansion menunjukkan bahwa elastisitas sampel sangat dipengaruhi oleh konsentrasi *crosslinker*, dimana semakin besar konsentrasi *crosslinker*, semakin besar the maximum contraction and expansion. Dengan kata lain, jika elastisitas dikaitkan dengan derajat kristalinitas dan amorphousity maka semakin rendah derajat kristalinitas atau semakin tinggi derajat amorphousity bahan maka elastisitas bahan semakin meningkat. Similarly, semakin tinggi derajat kristalinitas atau semakin rendah derajat amorphousity, elastisitas bahan menurun.

5.3. Thermal Analysis of Main Chain Liquid Crystal Elastomers (MCLCEs) for some Crosslinker Concentrations by Using Calorimetry Method

LCE merupakan material yang dapat mengalami perubahan bentuk dan ukuran oleh stimulus dari luar seperti suhu, medan listrik, cahaya dan lain-lain. LCE menunjukkan sifat-sifat yang menarik karena sifat elastisnya. Sifat elastis tersebut merupakan perpaduan antara sifat LC (orde orientasi) dan sifat elastisitas jaring-jaring molekul polimer. Kemampuan untuk mengubah ukuran dari material ini berasal dari perubahan order pada struktur LC pada transisi fase *nematic-isotropik*. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa LCE menunjukkan perubahan bentuk melalui perubahan fase, tegangan mekanik rendah dan memiliki efek memori sehingga LCE menjadi material yang dianggap sangat berpotensi untuk dijadikan otot buatan. Salah satu ciri khas yang dimiliki oleh LCE dibandingkan dengan materi lain adalah transisi fase ketika mengalami proses pemanasan maupun pendinginan.

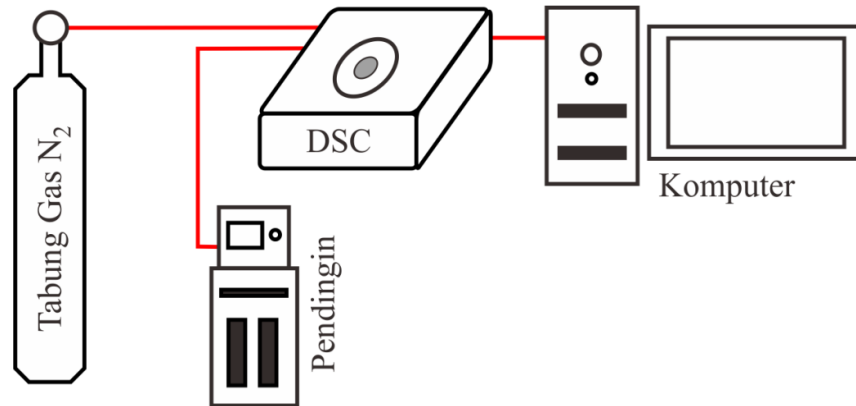
Karakterisasi LCE telah dilakukan oleh Jia dkk dengan material LCE yang disintesis melalui gugusmonomer mesogen *4-allyloxy-benzoyloxy-4-allyloxybiphenyl(M)* dan *Polymethylhydrosiloxane(PMHS)* menggunakan metode spektroskopi NMR, DSC, TGA dan difraksi sinar-x. Berdasarkan uji menggunakan DSC, diperoleh bahwa variasi *crosslinker* tidak mempengaruhi bentuk puncak eksotermal melainkan hanya mempengaruhi ukuran puncak eksotermal. Puncak eksotermal berukuran besar untuk konsentrasi *crosslinker* yang sangat rendah dan semakin kecil untuk konsentrasi *crosslinker* yang lebih tinggi. Sementara itu konsentrasi *crosslinker* yang terlalu tinggi (diatas 70%) tidak muncul puncak eksotermal (Jia dkk, 2001).

Karakterisasi selanjutnya dilakukan oleh Gharde dkk dengan material LCE yang disintesis melalui prosedur Finkelmann. Pada karakterisasi termal menggunakan DSC, LCE dipanaskan hingga suhu 100°C dengan laju pemanasan 10°C/min. Berdasarkan karakterisasi tersebut, diperoleh bahwa transisi fase yang diperoleh pada metode DSC sangat sesuai dengan hasil pengujian pada metode FPSS.

Dalam penelitian ini, kami akan menganalisis hasil uji sampel main chain LCEs dengan metode kalorimetri untuk melengkapi hasil karakterisasi sampel ini, terutama informasi tentang sifat mekanik dan termalnya. Dengan metode ini kami memperoleh transisi fase setiap sampel. Transisi fase dari setiap sampel ini ternyata memiliki kesesuaian dengan intensitas sebagai fungsi suhu.

Experimental

Penelitian ini menggunakan DSC sebagai alat uji sampel. Sebelum dilakukan pengujian, DSC harus dalam kondisi terhubung dengan beberapa komponen pendukung antara lain; tabung gas nitrogen, pendingin dan perangkat komputer. Dua buah wadah sampel juga disiapkan, masing-masing sebagai wadah sampel dan sebagai referensi. Secara skematis rangkaian alat pengamatan diperlihatkan pada gambar 5.13 sebagai berikut



Gambar 5.13 A set of DSC to characterize the MCLCE samples

Tabung nitrogen mengalirkan gas nitrogen menuju furnace pada DSC melalui selang penghubung. Gas nitrogen digunakan sebagai medium pembakaran selama pemanasan sampel. Pendingin digunakan untuk mendinginkan suhu *furnace* sehingga memungkinkan pengujian sampel dilakukan dengan suhu awal dibawah suhu ruangan. Hasil pengukuran sampel ditampilkan pada perangkat komputer melalui perangkat lunak Pyris. Eksperimen dilakukan pada suhu ruang sekitar 20°C.

Penelitian ini menguji empat buah sampel MC-LCE yang masing-masing memiliki konsentrasi *crosslinker* 8%, 12%, 14% dan 16%. Masing-masing sampel ditimbang dengan menggunakan timbangan elektronik untuk memperoleh massa sampel tersebut. Massa sampel yang terukur pada timbangan kemudian dicatat. Dari hasil pengukuran diperoleh massa masing-masing sampel pada konsentrasi *crosslinker* 8%, 12%, 14% dan 16% berturut-turut 7,2 mg, 7,3 mg, 6,5 mg, dan 6,2 mg.

Data yang diperoleh dari DSC berupa data dalam format text. Data awal kemudian diplot dan diedit melalui perangkat lunak Matlab. Hasil plot data pada perangkat lunak ini digunakan untuk menentukan titik transisi fase. Adapun pengukuran entalpi dilakukan dengan mengukur luasan daerah pada termogram. Untuk mengukur luasan, terlebih dahulu data yang diplot melalui Matlab disimpan dalam bentuk gambar berformat .png kemudian diukur melalui perangkat lunak Inkscape 0,91.

Hasil dan Pembahasan

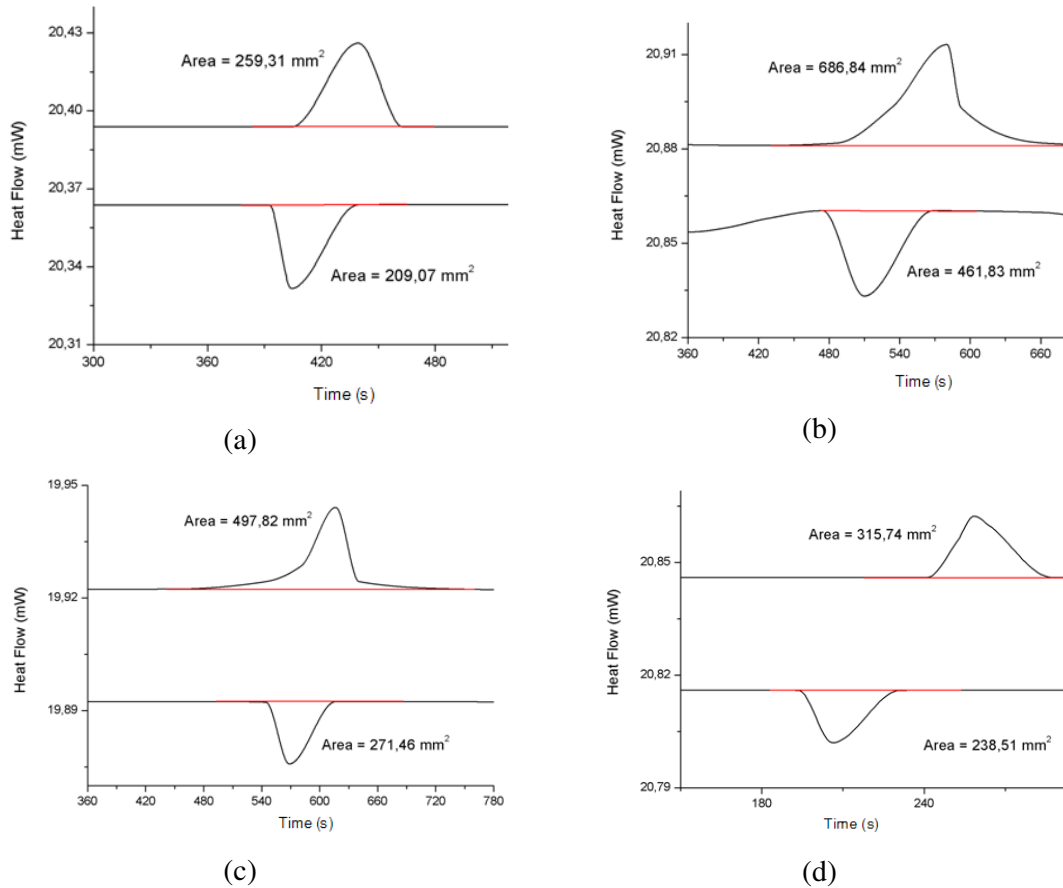
Kami telah melakukan pengamatan dan pengukuran 4 sampel MC-LCE masing-masing dengan konsentrasi *crosslinker* 8%, 12%, 14% dan 16%. Data hasil pengukuran dengan DSC berupa termogram yang menyatakan *heat flow* sebagai fungsi suhu seperti disajikan pada Gambar 5.14. Transisi fase setiap sampel diperoleh melalui analisis puncak

pada termogram. Dari puncak transisi fase yang ada, dapat diperoleh informasi mengenai titik transisi fase dan entalpinya. Titik transisi fase dan entalpi ditentukan melalui analisa pada termogram. Luasan dari setiap kurva transisi fase menyatakan entalpy yang dihitung dengan ungkapan matematis,

$$\Delta Q = \int \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt \quad (5.7)$$

dengan ΔQ , (dQ/dt) , dan t berturut-turut merupakan kalor, *heat flow* dan waktu.

Integrasi *heat flow* terhadap waktu menghasilkan entalpi transisi fase.



Gambar 5.14 Hasil pengukuran luasan transisi fase masing-masing untuk konsentrasi *crosslinker* 8%, 12%, 14% dan 16%.

Tabel 1 dan Fig. 3 menyatakan besarnya entalpi transisi fase sampel pada berbagai konsentrasi *crosslinker*. Berdasarkan tabel 5.1 dan gambar 5.5, pada konsentrasi *crosslinker* 8%, Δh_m dan Δh_c bernilai sekitar 0,130 J/g dan 0,105. Ketika kenaikan konsentrasi menjadi 12%, nilai Δh_m dan Δh_c meningkat menjadi 0,260 J/g dan 0,175 J/g dan ini merupakan nilai

entalpi maksimum pada sampel MC-LCE yang diuji. Untuk konsentrasi *crosslinker* lebih dari 12%, nilai entalpi turun cenderung linear terhadap konsentrasi *crosslinker* (x) dengan fungsi

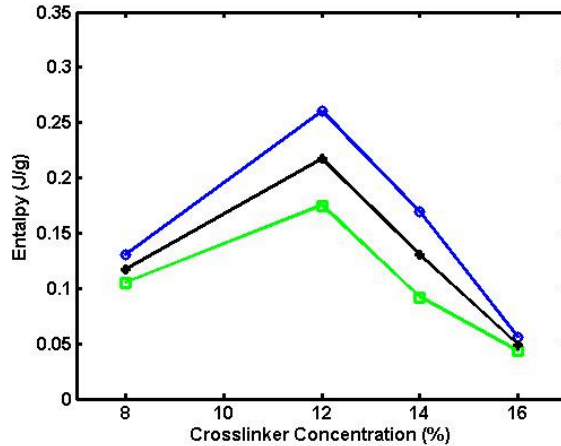
$$\Delta h_m(x) = -A_m x \pm B_m \quad (5.8)$$

$$\Delta h_c(x) = -A_c x \pm B_c \quad (5.9)$$

Secara umum, besarnya entalpi transisi fase berkurang terhadap bertambahnya konsentrasi *crosslinker*. Berkurangnya entalpi disebabkan karena dengan jumlah *crosslinker* yang semakin tinggi, menyebabkan polimer menjadi elastis. Akan tetapi, berkurangnya entalpi hanya berlaku pada konsentrasi *crosslinker* lebih dari 12%. Pada konsentrasi *crosslinker* 8% entalpi transisi fase lebih kecil daripada konsentrasi 12%. Penurunan entalpi ini mungkin disebabkan karena sifat sampel lebih ke arah gel daripada elastomer.

Berdasarkan pengukuran pada keempat sampel MCLCE, kita melihat bahwa entalpi transisi nematik-isotropik bernilai lebih besar dibandingkan dengan entalpi transisi isotropik-nematik. Perbedaan nilai entalpi disebabkan karena LCE memiliki kecenderungan untuk melepaskan energi lebih kecil ketika menyusun jaring-jaring polimer pada transisi I-N. Rantai polimer pada LCE memiliki kecenderungan lebih mudah untuk disusun ulang dalam bentuk yang lebih teratur daripada diurai dalam bentuk yang lebih acak.

Tabel 1. Entalpi transisi fase pada berbagai variasi konsentrasi <i>crosslinker</i>			
Crosslinkers (%)	Δh_m (J/g)	Δh_c (J/g)	$\overline{\Delta h}$ (J/g)
8	0.130	0.105	0.117
12	0.260	0.175	0.217
14	0.169	0.092	0.130
16	0.056	0.043	0.049



Gambar 5.15 Grafik menggambarkan hubungan antara entalpi dengan konsentrasi *crosslinker*

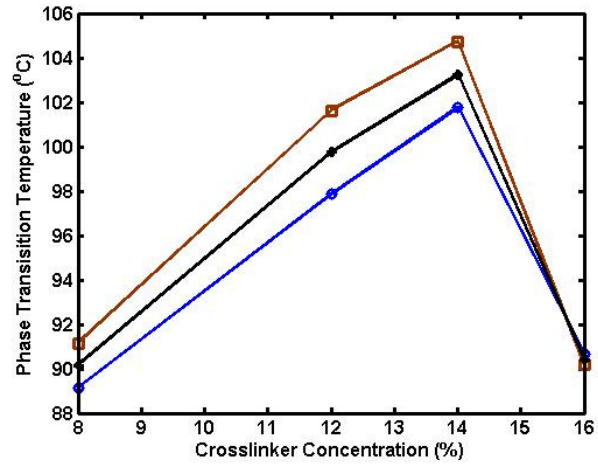
Fig. 4 menyajikan suhu transisi fase merujuk pada tabel 2. Berdasarkan Fig. 4, suhu transisi fase N-I (T_o^{Heat}) dan transisi I-N (T_o^{Cool}) mengalami kenaikan terhadap bertambahnya konsentrasi *crosslinker*. Kenaikan suhu transisi fase tersebut terjadi pada konsentrasi 8%, 12% dan 14%. Sampel MC-LCE dengan konsentrasi 14 % memiliki nilai rata-rata 103.25°C. Pada konsentrasi 16%, nilai T_o^{Heat} dan T_o^{Cool} turun pada 90.42°C. Kenaikan suhu transisi fase terhadap konsentrasi *crosslinker* (x) cenderung linear dengan fungsi

$$T_o^{Heat}(x) = D_h x \pm E_h \quad (5.10)$$

$$T_o^{Cool}(x) = D_c x \pm E_c \quad (5.11)$$

Secara umum suhu transisi fase N-I maupun I-N naik dengan bertambahnya konsentrasi *crosslinker*. Kenaikan suhu transisi fase disebabkan karena dengan bertambahnya konsentrasi *crosslinker*, kerapatan elastomer bertambah dan ikatan antar rantai polimer semakin kuat sehingga suhu transisi fase naik. Kenaikan suhu transisi fase hanya berlaku pada sampel dengan konsentrasi *crosslinker* 8%, 12% dan 14%. Pada konsentrasi 16%, suhu transisi fase justru mengalami penurunan. Tingginya konsentrasi *crosslinker* menyebabkan sampel memiliki sifat yang tidak sama dengan sampel berkonsentrasi *crosslinker* kurang dari 16%.

Crosslinker (%)	T_o^{Heat} (°C)	T_o^{Cool} (°C)	\bar{T} (°C)
8	89.15	91.15	90.15
12	97.85	101.62	99.74
14	101.78	104.73	103.25
16	90.67	90.17	90.42



Gambar 5.15 Grafik menggambarkan hubungan suhu transisi fase dengan konsentrasi *crosslinker*

BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan penelitian tentang efek termo-mekanik pada 4 (empat) sampel MCLCE dengan konsentrasi *crosslinker* masing-masing, 8%, 12%, 14% and 16% dapat disimpulkan bahwa (1) konsentrasi *crosslinker* berpengaruh signifikan terhadap kontraksi dan ekspansi maksimumnya. Semakin besar konsentrasi *crosslinker*, semakin besar nilai maksimum kontraksi dan ekspansinya (2) terdapat hubungan linier antara kontraksi dan ekspansi maksimum terhadap konsentrasi *crosslinker*, (3) pemansan hingga mencapai suhu kritis pada sampel MCLCE menyebabkan besaran shape anisotropi dari masing-masing sampel menuju nilai nol, yang menunjukkan bahwa sistem memasuki keadaan isotropik.

Sedangkan berdasar pada pengkajian menggunakan XRD dapat diketahui bahwa (1) terjadi peningkatan *d-spacing* saat konsentrasi *crosslinker* dinaikkan. Naiknya *d-spacing* karena terjadi interkalasi molekul-molekul *crosslinker* ke dalam polimer kristal cair, (2) derajat kristalinitas sangat dipengaruhi oleh perbedaan konsentrasi *crosslinker*, semakin tinggi konsentrasi *crosslinker* derajat kristalinitas bahan semakin rendah, tetapi derajat amorfnya akan naik. Hal ini karena naiknya konsentrasi *crosslinker* akan meningkatkan kompleksitas ikatan di dalam bahan. Elastisitas bahan berkaitan erat dengan derajat kristalinitas ini.

Terakhir, melalui karakterisasi dengan DSC diperoleh hubungan antara entalpi, suhu transisi fase dan konsentrasi *crosslinker* dapat dijelaskan sebagai berikut: kenaikan *crosslinker* menyebabkan penurunan entalpi dan kenaikan suhu transisi fase. Meski demikian, hubungan tersebut hanya berlaku pada sampel dengan konsentrasi 12% dan 14%. Dapat diartikan bahwa sampel LCE mematuhi hubungan tersebut pada interval konsentrasi *crosslinker* tertentu yaitu antara 12% hingga 14%. Sifat sampel tidak berubah secara signifikan selama konsentrasi *crosslinker* sampel tersebut tidak kurang dari 12% dan tidak melebihi 14%.

DAFTAR PUSTAKA

Alexander, L.E., 1969, *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley, Interscience, New York.

Alipour, 2013, Characterization of Elastomer Nanocomposite Blends Based on NR/EPDM/Organoclay, *Proceedings of The International Conference Nanomaterials: Applications And Properties*, 2, 3,1-3.

Andrienko, D., 2006, *Introduction to Liquid Crystals*, International Max Planck Research School, Bad Marienberg.

Bergmann, G.H.F., Finkelmann, H., Percec, V. and Zhao, M.Y., 1997, Smectic A *liquid single crystal* elastomers showing macroscopic in-plane fluidity, *Macromol Rapid Commun*, 18, 65-71.

Beyer, P., Terentjev, E.M. and Zentel, R., 2007, Monodomain Liquid Crystal Main Chain Elastomers by Photocrosslinking, *Macromol Rapid Commun*, 28, 14, 1485-1490.

Bispo, M., Guillon, D., Donnio, B. and Finkelmann, H., 2008, Main-Chain Liquid Crystalline Elastomers: Monomer and Cross-Linker Molecular Kontrol of the Thermotropic and Elastic Properties, *Macromolecules*, 41, 3098–3108.

Bower, D.I., 2002, *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, New York.

Brommel, F., Kramer, D. and Finkelmann, H., 2012, Preparation of Liquid Crystalline Elastomers, *Adv Polym Sci*, 250,1–48.

Chandrasekhar, 1992, *Liquid Crystals*, Cambridge university Press, New York.

Collings, P. J., 2002, *Liquid crystals : nature's delicate phase of matter*, 2nd ed., Princeton University Press, Princeton.

Cordoyiannis, G., Lebar, A., Zalar, B., Žumer S., Finkelmann, H. and Kutnjak, Z., 2007, Criticality Kontrolled by Cross-Linking Density in Liquid Single-Crystal Elastomers, *Phys. Rev. Lett.*, 99, 197801.

Dey, S., Kooijman, D.M.A., Ren, W., McMullan, P.J., Griffin, A.C. and Kumar, S., 2013, Soft Elasticity in Main Chain Liquid Crystal Elastomers, *Crystals*, 3, 363-390.

Donnio B., Wermter H. and Finkelmann H., 2000, Structure, mobility, and piezoelectricity in ferroelectric *liquid crystalline* elastomers, *Macromolecules*, 33, 7724-7729.

Duan, F. and Guojun, J., 2005, *Introduction to Condensed Matter Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore.

- Finkelmann, H. and Rehage, G., 1981, Investigations on *liquid crystalline* polysiloxanes 2. Optical properties of cholesteric phases and influence of the flexible spacer on the mobility of the mesogenic groups, *Macromol Chem, Rapid Commun.* 1,31, 733-740.
- Finkelmann, H., Nishikawa E., Pereira, G. G. and Warner, M., 2001, A new opto-mechanical effect in solids, *Phys. Rev. Lett.*, 87, 015501.
- Gebhard, E. and Zentel R., 2000, Ferroelectric *liquid crystalline* elastomers 2: Variation of mesogens and network density, *Macromol Chem Phys*, 201, 8, 911-922.
- Gedde U.W., 1995, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London. .
- Gharde, R.A. and Mani, S.A., 2014, Thermal Characterization of Nematic Liquid Crystal Elastomer, *Asian Journal of Applied Science and Engineering*, 3, 114-118.
- Gharde, R.A., Mani, S.A., Lal, S., Khosla, S. and Tripathi, S. K., 2015, Synthesis and Characterization of Liquid Crystal Elastomer, *Materials Sciences and Applications*, 6, 527-532.
- Hashimoto, S., Yusuf, Y., Krause, S., Finkelmann, H., Cladis, P.E., Brandt, H.R. and Kai, S., 2008, Multifunctional Liquid Crystal Elastomers: Large Electromechanical and Electro-optical Effects, *App. Phys. Lett.*, 92, 181902
- Hogan, P.M., Tajbaksh, A.R. and Terentjev, E.M, 2002, [UV Manipulation Of Order And Macroscopic Shape In Nematic Elastomers](#), *Phys. Rev. E*, 65 , 041720.
- Ikeda, T. and Tsutsumi, O., 1995, Optical switching and image storage by means of azobenzene *liquid-crystal* films, *Science*, 268, 1873-1875.
- Jiang, H., Li, C. and Huang, X., 2013, Actuators based on *liquid crystalline* elastomer materials, *Nanoscale*, 5, 5225-5240.
- Kelker, H., Hatz, R. and Schumann, C., 1980, *Handbook of liquid crystals*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Khoo, Choon I., 2007, *Liquid crystals*, John Willey & Sons, New Jersey.
- Komp, A., Ruhe, J. and Finkelmann, H., 2005, Evidence of supercritical behavior in *liquid single crystal* elastomers, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 197801.
- Krause, S., Zander, F., Bergmann, G., Brandt, H., Wertmer, H. and Finkelmann, H., 2008, Nematic Main Chain Elastomers: Coupling and Orientational Behavior, *C.R. Chemie*, 12, 85-104.
- Lebar, A., Kuntjak, Z., Zumer, S., Finkelmann, H., Sanchez-Ferrer, A. and Zalar, B., 2005, Evidence of supercritical behavior in *liquid single crystal* elastomers, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 197801.
- Lehmann, O., 1890, Einige Fälle von Allotropie, *Z. Krist*, 18, 464-467.

- Li, M.H. and Keller, P., 2006, Artificial Muscles Based on Liquid Crystal Elastomers, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 364, 2763-2777.
- Markovic, M.G., Choudhurya, N.R., Dimopoulos, M., Williams, D.R.G. and Matison J., 1998, Characterization of Elastomer Compounds by Thermal Analysis, *Thermochimica Acta*, 316, 87-95.
- Mulla, S.M., Phale, P.S. and Saraf, M.R., 2012, The Use of X-Ray Diffraction Technique for Polymer Characterization and Studying the Effect of Optical Accessories, *AdMet*, 006, 1-6.
- Mouton Y., 2011, *Organic Materials for Sustainable Civil Engineering*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Muresan, A.S., Ostrovskii, B.I., Sanchez-Ferrer, A., Finkelmann, H. and Jeu, W.H., 2006, Main-chain smectic liquid-crystalline polymers as randomly disordered systems (Rapid Note), *Eur. Phys. J. E*, 19, 385-388.
- Nishikawa, E., Finkelmann H. and Brand, H.R., 1997, Smektik A liquid single crystal elastomers showing macroscopic in-plane fluidity, *Macromol Rapid Commun.*, 18, 2, 65-71.
- Ohm, C., Brehmer, M. and Zentel, R., 2012, Applications of Liquid Crystalline Elastomers, *Adv. Polym. Sci.*, 250, 49-94.
- Prigogine, I. and Rice, S.A., 2000, *Advances in Liquid Crystals: A Special Volume of Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, New York.
- Ren, W., 2007, Structure-Property Relations In Siloxane-Based Main Chain Liquid Crystalline Elastomers And Related Linear Polymers, *Dissertation*, Georgia Institute of Technology, Georgia.
- Schuring, H., Stannarius, R., Tolksdorf, C. and Zentel, R., 2001, Liquid Crystal Elastomer Balloons, *Macromolecules*, 34, 3962-3972.
- Sharma, R., Bisen, D.P., Shukla, U., Sharma, B.G. and Cullity, B. D., 2001, *Elements of X-ray Diffraction 3rd Ed*, Prentice Hall, New York.
- Sings, S., 2002, *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- Spillmann, C.M., Kapur, A.V., Bentrem, F.W., Naciri, J. and Ratna, B.R., 2010, Critical Field Strength in an Electroclinic Liquid Crystal Elastomer, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 227802.
- Stenull, O. and Lubinsky, T.C., 2004, Dynamics of Elastomers, *Phys. Rev. E*, 69, 051801.
- Subekti, Y., 2011, Study of Measuring Width of Convection Roll Williams Domain in Nematic Liquid Crystal With Diffraction Method, *skripsi*, Gadjah Mada University, Yogyakarta.

- Supardi, Harsoyo, and Yusuf, Y., 2014, Experimental Studies of Thermo-Induced Mechanical Effects in the *Main-Chain Liquid Crystal Elastomers*, *Advanced Material Research*, 896, 322-326.
- Tajbakhsh, A.R. and Terentjev, E.M., 2001, Spontaneous Thermal Expansion of Nematic Elastomers, *Eur. Phys. J. E*, 6, 181-188
- Thomsen, D.L., Keller, P.N., Pink, J.R., Jeon, H., Senoy, D. and Ratna, B.R., 2001, Liquid Crystal Elastomers: Materials and Applications, *Macromolecules*, 34, 5868-5875.
- Verduzco, R., 2007, Self Assembled Liquid Crystal Polymer Gels, *Dissertation*, Oak Ridge National Laboratory, USA.
- Vorlander, D., 1910, Verhalten der Salze Organischer Säuren beim Schmelzen, *Ber. Dt. Chem. Gesell.*, 43, 3120-3135.
- Warner, M. and Terentjev, E. M., 2003, *Liquid Crystal Elastomers*, Oxford University Press Inc., New York.
- Xie, P. and Zhang, R., 2005, Liquid *crystal* elastomers, networks and gels: advanced smart materials, *Journal of Material Chemistry*, 15, 2529-2550.
- Xing, X. and Radzihovsky, L., 2008, Nonlinear Elasticity, Fluctuations and Heterogeneity of Nematic Elastomers, *Annals of Physics*, 323, 105-203.
- Yang, D.K. and Wu, S.T., 2006, *Fundamentals of Liquid Crystals Devices*, John Wiley & Sons Ltd, New York.
- Yusuf, Y., Huh, J.H., Cladis, P. E., Brand, H.R, Finkelmann, H. and Kai, S., 2005, Low-voltage-driven electromechanical effects of swollen *liquid-crystal* elastomers, *Phys. Rev. E*, 71, 061702.
- Yusuf, Y., Minami, N., Yamaguchi, S., Cho, D.U., Cladis, P.E., Brand, H.R., Finkelman, H. and Kai, S., 2007, Shape Anisotropy and Optical Birefringence Measurements of Dry and Swollen Liquid Single Crystal Elastomers, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76, 073602.
- Yusuf, Y., Cladis, P.E., Brand, H.R., Finkelman H. and Kai, S., 2004, Hysteresis of Volume Changes in *liquid single crystal* elastomers swollen with low molecular weight *liquid crystal*, *Chemical Physics Letters*, 389, 443-448.
- Yusuf, Y., 2006, Liquid Crystal Elastomers Sebagai Otot Buatan, *Inovasi*, 6/XVIII.