

PENGARUH TEKNIK POLIMERISASI EMULSI TERHADAP UKURAN PARTIKEL KOPOLI(STIRENA/BUTIL AKRILAT/METIL METAKRILAT)

Emil Budianto, Noverra Mardhatillah Nizado, dan Tresye Utari

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

E-mail: *emilb@ui.edu*

Abstrak

Ukuran partikel merupakan salah satu faktor yang menentukan sifat polimer emulsi. Untuk aplikasi *coating*, dibutuhkan polimer emulsi dengan ukuran partikel yang kecil agar diperoleh hasil *coating* yang halus, kekuatan adhesi dan ketahanan terhadap air yang baik, serta kestabilan yang cukup lama. Penelitian ini bertujuan melihat pengaruh beberapa teknik polimerisasi emulsi terhadap ukuran partikel kopoli(stirena/butil akrilat/metil metakrilat) dengan menggunakan kombinasi surfaktan natrium dodesil benzena sulfonat rantai lurus dan nonil fenol (EO₁₀) serta inisiator ammonium persulfat. Hasil pengukuran DSC, *solid content*, dan IR menunjukkan bahwa terbentuk kopoli(stirena/butil akrilat/metil metakrilat). Teknik *batch* menghasilkan polimer emulsi dengan ukuran partikel terbesar yaitu sebesar 615 nm dengan persen konversi monomer juga terbesar yaitu 97%. Semakin besar persen *seeding* monomer dan inisiator yang ditambahkan ke dalam *initial charge* cenderung menghasilkan ukuran partikel yang lebih besar dan distribusi ukuran partikel semakin polimodal.

Abstract

Influence of Emulsion Polymerization Techniques to Particle Size of Copoly(styrene/butyl acrylate/methyl methacrylate). In the majority of applications, particle size and particle size distribution are highly significant factors that determine the properties of a polymer dispersion, such as its flow behavior or its stability. For example, a coating material with small particle size will give smooth coating result, good adhesive strength, good water resistance and latex stability. This article describes influence of various emulsion polymerization techniques to particle size of copoly(styrene/butyl acrylate/methyl methacrylate) with mix surfactant SDBS linear chain and nonyl fenol (EO₁₀) and initiator ammonium persulphate. DSC data, solid content and IR spectrum showed that copoly(styrene/butyl acrylate/methyl methacrylate) was produced. Batch emulsion polymerization technique gave the highest particle size i.e. 615 nm and also the highest % conversion of monomer i.e. 97%. The more concentration of monomer was seeded to initial charge gave greater particle size and greater poly dispersity index.

Keywords: copolymerization, emulsion polymerization, particle size, polymerization, surfactant

1. Pendahuluan

Pada tahun 1998 kebutuhan dunia akan polimer emulsi sebesar 7,4 juta metrik ton dan diramalkan kebutuhan tersebut pada tahun 2007 akan meningkat menjadi 10,1 juta metrik ton dengan pertumbuhan per tahun sebesar 3,6% [1].

Salah satu faktor yang menentukan sifat/karakter polimer emulsi adalah ukuran partikel. Polimer emulsi mengandung partikel dengan diameter berkisar antara 10 sampai dengan 1.500 nm. Pada umumnya ukuran

partikel polimer emulsi berkisar antara 100 sampai dengan 250 nm. Ukuran partikel sangat menentukan sifat polimer emulsi seperti sifat aliran dan kestabilan polimer. Sebagai contoh suatu bahan pelapis dengan ukuran partikel yang kecil akan memberikan hasil *coating* yang halus, kekuatan adhesi yang baik, ketahanan terhadap air yang cukup baik serta kestabilan lateks yang cukup lama. Disamping itu ukuran diameter partikel polimer yang kecil dapat menyebabkan bahan pelapis akan lebih *glossy* atau transparan karena partikel-partikel polimer dari pelapis akan lebih rapat, jadi tidak ada ruang untuk ditempati partikel lain.

Banyak penelitian yang telah mempelajari mekanisme pembentukan partikel dan faktor-faktor yang mempengaruhi ukuran partikel pada polimer emulsi. Herget *et.al* [2] mempelajari pembentukan dan agregasi partikel primer pada awal polimerisasi emulsi. Capek [3] menjelaskan bahwa emulsifier berperan dalam pembentukan dan kestabilan partikel. Krishan [4] menerangkan bahwa konsentrasi inisiator mempengaruhi ukuran partikel. O'Callaghan *et.al* [5] mempelajari bahwa teknik polimerisasi berpengaruh terhadap keseragaman ukuran partikel yang terbentuk. Pada penelitiannya O'Callaghan *et.al* menggunakan teknik polimerisasi semi kontinyu untuk menghasilkan kopolimer (metil metakrilat/butil akrilat) dengan ukuran partikel 3-4 μm yang seragam. Teknik yang sama juga digunakan oleh Tang dan Chu [6] untuk mempelajari ukuran dan distribusi partikel pada polimerisasi stirena, butil akrilat dan asam metakrilat. Sood [7] berhasil mengembangkan model matematika untuk menghitung distribusi ukuran partikel pada polimerisasi teknik *batch* dan semi *batch*. Keseragaman ukuran partikel dapat juga diperoleh pada polimerisasi stirena dengan cara mendispersikannya dalam alkohol [8]. Monfitriani [9] pada penelitiannya menggunakan kombinasi surfaktan natrium lauril sulfat dan nonil fenol (EO_{10}) dengan perbandingan 2:8 berhasil mendapatkan ukuran partikel $< 0,6 \mu\text{m}$ dengan distribusi ukuran partikel sebesar 94% pada kopolimerisasi stirena-butil akrilat-metil metakrilat. Teknik polimerisasi yang digunakan mengacu pada teknik polimerisasi semi kontinyu seperti yang dilakukan oleh Tang dan Chu [6] dengan inisiator ammonium persulfat.

Pada artikel ini akan dipelajari pengaruh teknik polimerisasi emulsi terhadap ukuran partikel kopolimer (stirena/butil akrilat/metil metakrilat) dengan menggunakan surfaktan anionik SDBS rantai lurus dan nonil fenol (EO_{10}) serta inisiator ammonium persulfat.

2. Eksperimental

Bahan Kimia. Stirena dari Lyondell Chemical Company, butil akrilat (BA) dari ATOFINA Chemicals, Inc., metil metakrilat (MMA) dari ATOFINA Chemicals, Inc., ammonium persulfat (APS) dari PT. Sentra Kemika Persada, natrium dodesil benzena sulfonat (SDBS) rantai lurus dari PT. Clariant, nonil fenol (EO_{10}) dari PT. Clariant, air demineral.

Teknik Semi Kontinyu. Larutan *Initial charge* (IC) hanya berisi surfaktan dan air demineral. Larutan *Stream 2* yang merupakan larutan pre-emulsi berisi surfaktan, air, dan semua monomer. Larutan *Stream 1* berisi larutan inisiator. *Initial charge* dimasukkan ke dalam labu reaktor leher 4, kemudian diaduk dengan kecepatan tertentu dan dipanaskan sampai temperatur antara 80-85 °C. Saat temperatur pemanasan mencapai

80 °C, mulai diteteskan larutan *stream 1* dan *stream 2* secara bersamaan dengan kecepatan konstan selama 5 jam sambil terus diaduk. Temperatur dijaga tetap antara 80-85 °C. Setelah 5 jam, pemanasan dihentikan. Dilakukan pasca polimerisasi selama 1 jam dalam keadaan larutan tetap diaduk.

Teknik Seeding. Larutan *Initial charge* berisi surfaktan, air demineral, dan sebagian persen monomer dan inisiator dari jumlah total monomer dan inisiator yang digunakan. Larutan *Stream 2* yang merupakan larutan pre-emulsi berisi surfaktan, air, dan monomer sisa. Larutan *Stream 1* berisi larutan inisiator sisa. *Initial charge* dimasukkan ke dalam labu reaktor leher 4, kemudian diaduk dengan kecepatan tertentu dan dipanaskan sampai temperatur antara 70-75 °C. Selama reaksi, temperatur dijaga tetap antara 70-75 °C. Saat temperatur pemanasan mencapai 70 °C, larutan *initial charge* yang ada di dalam labu reaktor tidak ditambahkan apapun selama 1 jam sambil terus diaduk sampai reaksi selesai dalam waktu 5 jam. Setelah 1 jam, diteteskan larutan *stream 1* dan *stream 2* dengan kecepatan konstan selama 4 jam. Dilakukan pasca polimerisasi selama 1 jam dengan keadaan tidak dilakukan pemanasan tetapi larutan tetap diaduk.

Teknik Batch. Larutan *Initial charge* berisi surfaktan, air demineral, dan monomer. Larutan *Stream 1* berisi larutan inisiator. *Initial charge* dimasukkan ke dalam labu reaktor leher 4, kemudian diaduk dengan kecepatan tertentu dan dipanaskan sampai temperatur antara 70-75 °C. Saat temperatur pemanasan mencapai 70 °C, ditambahkan semua larutan *stream 1* secara langsung sambil terus diaduk sampai reaksi selesai. Larutan dalam labu reaktor direaksikan selama 5 jam dengan temperatur dijaga tetap. Dilakukan pasca polimerisasi selama 1 jam dengan keadaan tidak dilakukan pemanasan tetapi larutan tetap diaduk.

Karakterisasi

Solid Content. Sampel polimer ditimbang $\pm 1 - 2 \text{ g}$ ke dalam wadah yang telah diketahui bobot kosongnya. Kemudian dipanaskan dalam oven pada temperatur 105 °C selama 2 jam. Setelah itu, sampel kering didinginkan dalam desikator untuk kemudian ditimbang. *Solid content* dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Solid content} = \frac{(C - A)}{B} \times 100\%$$

Dimana:

A = Berat wadah kosong

B = Berat sampel sebelum dioven $\pm 1 - 2 \text{ g}$

C = Berat wadah dan sampel kering

Kekentalan (Metode Brookfield). Masing-masing sampel ditempatkan dalam wadah yang memiliki luas permukaan yang sama. Kekentalan diukur dengan

Tabel 1. Formula (dalam gram)

Bahan	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4	Formula 5
*Stream 2 (Pre-Emulsi)					
- Stirena	226	157,5	140	122,5	
- Butil Akrilat	111	144	128	112	
- Metil Metakrilat	10,5	9	8	7	
- SDBS rantai lurus	5,7	5,7	5,7	5,7	
- Nonil Fenol (EO ₁₀)	13,5	13,5	13,5	13,5	
- Air	263	265	265	265	
*Stream 1					
- APS	4	3,5	3	2,5	4
- Air	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
*Initial charge					
- SDBS rantai lurus	8,6	8,6	8,6	8,6	14,3
- Nonil Fenol (EO ₁₀)	20,3	20,3	20,3	20,3	33,8
- Air	300	300	300	300	563
- Stirena		17,5	35	52,5	226
- Butil Akrilat		16	32	48	111
- Metil Metakrilat		1	2	3	10,5
- APS		0,5	1	1,5	
Teknik	Semi kontinyu	Seeding 10%	Seeding 20%	Seeding 30%	Batch

mengatur *spindle* dan *rpm* yang tepat pada alat viskometer yang digunakan pada temperatur ruang. Skala yang diperoleh pada alat viskometer dicatat untuk kemudian dihitung.

Misal pengukuran dilakukan dengan menggunakan:

spindle : 5
rpm : 20
 Skala baca : 30
 maka kekentalannya adalah = $30 \times 500 = 15000$ mPas
 (angka 500 diperoleh dari tabel pada alat)

Ukuran Partikel. Sampel diambil dengan menggunakan ujung pengaduk, dilarutkan dalam 300 mL air demineral kemudian diaduk sampai homogen. Larutan sampel kemudian dimasukkan ke dalam *disposeable plastic cuvet* dengan tinggi larutan maksimum 15 mm. Lalu sampel diukur menggunakan ZetaSizer Nano Particle Analyzer dengan diatur run 5 kali pengukuran per sampel pada *attenuator* lebar celah yang optimum yaitu sekitar 6-8. Untuk sampel yang terlalu keruh maka *attenuator* akan berada di bawah 6, maka sampel perlu diencerkan, sedangkan untuk sampel

yang terlalu transparan maka *attenuator* akan berada di atas 8, maka sampel perlu ditambah.

Spektrum IR. Lapisan film polimer yang akan diuji dibuat dengan ukuran yang sama, yaitu panjang x lebar = 2 x 0,5 cm. Lalu film tersebut diletakkan di atas alat ATR Zirconia yang ditempatkan pada ruang pengukuran. Pengukuran kemudian dilakukan secara otomatis, pada kisaran bilangan gelombang mulai 1000 cm^{-1} sampai 4000 cm^{-1} .

Temperatur Transisi Gelas (T_g). Sampel ditimbang sebanyak 5 – 20 mg. Untuk sampel serbuk, sampel langsung digerus halus, dan diletakkan di dalam pan sedangkan untuk sampel *rubbery*, sampel diletakkan pada plat kaca dan dikeringkan, kemudian film yang dihasilkan dipotong seukuran pan (diameter film sekitar 3 – 4 mm). Sampel dalam pan di-*crimping* dengan tutup *stainless steel* menggunakan alat *crimp*. Alat DSC dihidupkan dengan mengalirkan gas nitrogen dan diatur kenaikan temperatur 2 °C per menit. Untuk kalibrasi temperatur dan panas DSC, pada alat diletakkan blanko berupa pan kosong dan sampel berisi zat pengkalibrasi yaitu indium dan/atau seng. Setelah kalibrasi selesai,

sampel indium dan/atau seng diganti dengan sampel polimer yang akan diukur, dan pan blanko tetap pada posisi semula selama pengukuran. Untuk sampel serbuk yang rapuh (T_g tinggi), alat diatur $50\text{ }^\circ\text{C}$ di bawah T_g . Untuk sampel *rubbery* (T_g rendah), digunakan nitrogen cair untuk temperatur sangat rendah.

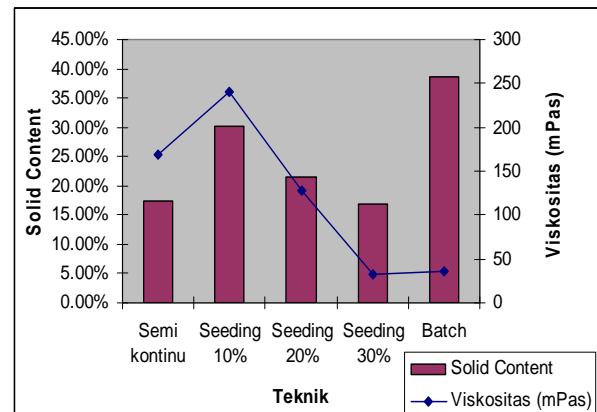
3. Hasil dan Pembahasan

Pembentukan Kopolimer. Pada penelitian ini dihasilkan polimer emulsi berupa kopolimer (stirena/butil akrilat/metil metakrilat). Terbentuknya polimer tersebut dapat dibuktikan antara lain berdasarkan nilai *solid content* yang diperoleh. *Solid content* merupakan suatu ukuran terjadinya polimerisasi karena dengan melihat nilai *solid content*, dapat diketahui seberapa banyak monomer-monomer yang digunakan dapat berpolimerisasi membentuk polimer yang diharapkan. *Solid content* terdiri dari polimer, surfaktan dan garam-garam anorganik yang terbentuk karena dekomposisi inisiator [1]. Pada penelitian ini *solid content* secara teoritis adalah sebesar 40%. Perhitungan teoritis ini dihitung dengan cara berat total air, surfaktan, monomer, inisiator yang ada di dalam formula percobaan dikurangi dengan berat air. Pada penelitian ini, *solid content* yang diperoleh berkisar antara 16,80% sampai dengan 38,73% (dapat dilihat pada Gambar 1), sehingga persen konversi monomer berkisar antara 42% sampai dengan 97%. Gambar 1 menunjukkan bahwa beberapa *solid content* masih berada jauh di bawah nilai teoritis yang mengindikasikan bahwa masih banyak monomer yang belum bereaksi membentuk polimer yang dapat diketahui secara sederhana dari bau monomer yang masih ada pada polimer emulsi yang terbentuk.

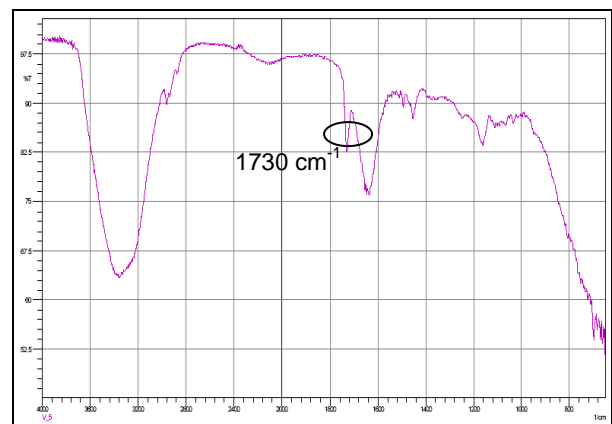
Spektrum IR pada Gambar 2 memperkuat terjadinya polimerisasi. Spektrum IR kopolimer memperlihatkan terjadinya pergeseran bilangan gelombang dari gugus

karbonil ke arah bilangan gelombang yang lebih besar yaitu menjadi 1730 cm^{-1} . Gugus karbonil monomer butil akrilat muncul pada bilangan gelombang 1725 cm^{-1} , sedangkan gugus karbonil monomer metil metakrilat muncul pada bilangan gelombang 1717 cm^{-1} . Adanya pergeseran ini diakibatkan terjadinya reaksi polimerisasi pada ikatan $\text{C}=\text{C}$ yang ada pada butil akrilat dan metil metakrilat sehingga ikatan rangkap terkonjugasi menjadi hilang dan menyebabkan terjadinya kenaikan energi untuk melakukan *stretching* $\text{C}=\text{O}$ [10]. Kenaikan energi ini mengakibatkan kenaikan bilangan gelombang.

Sampai sejauh ini telah dapat dibuktikan bahwa polimer sudah terbentuk, tetapi belum dapat dibedakan apakah yang terbentuk homopolimer atau kopolimer. Untuk membuktikan yang terbentuk adalah kopolimer digunakan data DSC. Gambar 3 merupakan kurva DSC dari kopolimer yang terbentuk dengan menggunakan



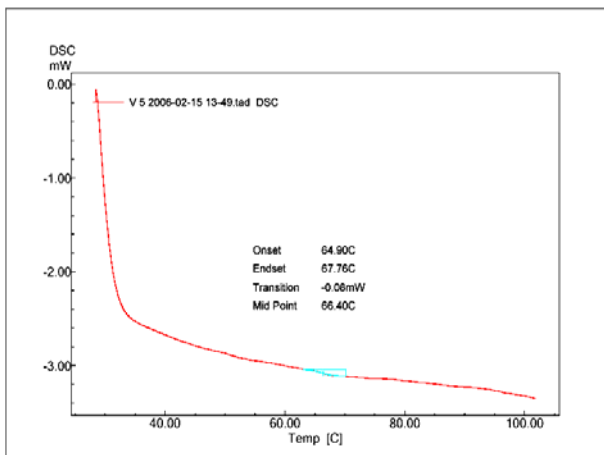
Gambar 1. Grafik *Solid Content* dan Viskositas



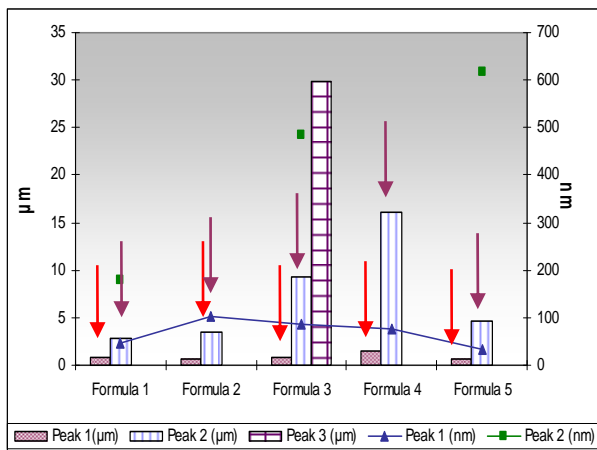
Gambar 2. Spektrum IR Kopolimer Formula 2

formula 2. T_g kopolimer formula 2 sebesar $66,4\text{ }^\circ\text{C}$, formula 4 sebesar $78,2\text{ }^\circ\text{C}$, formula 5 sebesar $50,7\text{ }^\circ\text{C}$ dan formula 7 sebesar $56,6\text{ }^\circ\text{C}$. Kurva-kurva DSC yang diperoleh hanya ada satu nilai temperatur transisi gelas (T_g) dari semua formula dan teknik yang digunakan. Nilai T_g yang dihasilkan berkisar antara $50,7 - 78,2\text{ }^\circ\text{C}$ membuktikan yang terbentuk adalah kopolimer (stirena/butil akrilat/metil metakrilat), bukan terbentuk homopolimer polistirena ($T_g = 100\text{ }^\circ\text{C}$), poli (butil akrilat) ($T_g = -54\text{ }^\circ\text{C}$) maupun poli (metil metakrilat) ($T_g = 105\text{ }^\circ\text{C}$) dari masing-masing monomer yang digunakan. Hal ini dikarenakan masing-masing polimer memiliki nilai T_g yang berbeda dan spesifik.

Pengaruh Teknik Polimerisasi dan Surfaktan SDBS Rantai Lurus Terhadap *Solid Content*. Dari grafik pada Gambar 1, diketahui bahwa *solid content* dengan teknik semi kontinu adalah 17,42% yang berarti lebih rendah dari pada *solid content* teknik *seeding* 10% dan 20%, akan tetapi lebih tinggi sedikit daripada teknik *seeding* 30%. Rendahnya *solid content* pada teknik semi kontinu dikarenakan masih banyak monomer yang tidak bereaksi. Hal ini mungkin terjadi karena pada



Gambar 3. Kurva DSC Kopolimer Formula 2



Gambar 4. Grafik Ukuran Partikel Kopolimer

teknik semi kontinu dilakukan penetesan secara konstan dan pelan-pelan dari larutan *stream 1* dan *stream 2* ke dalam *initial charge* sehingga proses polimerisasi berjalan lambat. Lain halnya dengan teknik *seeding*, dimana sejak awal telah terbentuk *seed* polimer pada *initial charge* yang dapat memancing terjadinya polimerisasi lebih banyak lagi saat larutan *stream 2* yang berisi monomer dan larutan *stream 1* yang berisi inisiator ditambahkan ke dalam *initial charge*. Selain itu temperatur reaksi juga dapat menyebabkan rendahnya *solid content* pada teknik semi kontinu. Pada teknik semi kontinu temperatur yang digunakan adalah 80 °C sedangkan temperatur pada teknik *seeding* adalah 70 °C. Temperatur yang lebih tinggi ini menyebabkan inisiator yang berupa radikal bebas memiliki waktu paruh yang lebih pendek sehingga tidak semua radikal bebas dapat bereaksi dengan monomer untuk membentuk polimer. Inisiator APS terdekomposisi 4 kali lebih lebih cepat pada 80 °C dibandingkan dengan 70 °C [11]. *Solid content* yang sedikit lebih tinggi pada teknik semi

kontinu dibandingkan teknik *seeding* 30% dikarenakan pada teknik *seeding* 30% jumlah inisiator yang tersisa pada larutan *stream 1* sedikit. Hal ini menyebabkan jumlah radikal bebas yang menumbuk monomer untuk berpolimerisasi menjadi kurang.

Berdasarkan grafik pada Gambar 1, *solid content* yang dihasilkan semakin menurun untuk penggunaan teknik *seeding* yang semakin besar dari 10%, 20%, dan 30%. Hal ini sesuai dengan literatur yang menyatakan bahwa pada proses polimerisasi emulsi dengan teknik *seeding* akan diperoleh hasil yang terbaik ada pada kisaran *seeding* 5-10% [12]. Meskipun demikian, hasil yang diperoleh tidak sesuai dengan perhitungan teoritis. Untuk *seeding* 10% diperoleh *solid content* 30,17%, kemudian menurun seiring dengan meningkatnya persen *seeding*, yaitu 21,56% pada teknik *seeding* 20% dan 16,80% pada teknik *seeding* 30%. Hal ini disebabkan karena makin besar *seeding* yang dilakukan, jumlah inisiator yang ditambahkan makin besar. Akibatnya polimerisasi berjalan cepat pada awal reaksi (1 jam pertama), tetapi kecepatan polimerisasi pada sisa waktu reaksi (4 jam berikutnya) menurun dengan makin banyaknya jumlah *seeding* yang ditambahkan. Formula 2 sampai dengan 4 memperlihatkan bahwa jumlah inisiator yang dipakai pada sisa waktu reaksi berkurang dengan makin besarnya *seeding* yang ditambahkan sehingga kecepatan polimerisasi untuk *seeding* 30% lebih kecil dibandingkan dengan *seeding* 20% dan 10%. Akibatnya secara keseluruhan *solid content seeding* 30% lebih kecil dibandingkan *seeding* 20% dan *seeding* 10%.

Penggunaan teknik *batch*, seperti yang terlihat pada Gambar 1 menghasilkan *solid content* yang mendekati teoritis. Teknik *batch* menghasilkan *solid content* sebesar 38,73%. Hasil ini dapat dijelaskan karena pada teknik *batch* semua bahan dicampur langsung pada satu wadah sehingga dapat diperkirakan bahwa polimerisasi berjalan cepat. Adanya banyak monomer yang terdapat dalam misel di larutan *initial charge* membuat polimerisasi lebih mudah untuk dilakukan saat ditambah inisiator. Hal ini karena hampir semua monomer akan bertumbukan dengan radikal bebas yang ditambahkan ke dalam *initial charge* sehingga polimerisasi akan berjalan dengan cepat dan polimer yang terbentuk banyak.

Pengaruh Teknik Polimerisasi dan Surfaktan SDBS Rantai Lurus Terhadap Viskositas Polimer. Viskositas dari suatu polimer emulsi bergantung pada banyaknya polimer yang terbentuk dan jenis polimer yang diperoleh. Jika dihasilkan polimer yang bercabang, maka akan diperoleh viskositas yang lebih tinggi. Bila saat dilakukan polimerisasi konsentrasi monomer yang ada dalam campuran lebih kecil daripada konsentrasi polimer yang telah terbentuk dalam campuran tersebut, maka jenis polimer yang dihasilkan adalah cenderung

bercabang [1]. Sebaliknya, jika konsentrasi monomer lebih besar daripada konsentrasi polimer yang telah terbentuk dalam campuran, maka polimer yang dihasilkan cenderung membentuk rantai lurus sehingga viskositasnya tidak terlalu tinggi [1].

Pada teknik semi kontinyu, viskositas yang diperoleh tertinggi di antara semua teknik, yaitu sebesar 168,5 mPas, kecuali dibandingkan terhadap teknik *seeding* 10%. Menurut teori, teknik semi kontinyu seharusnya menghasilkan viskositas yang paling tinggi dibandingkan teknik *seeding* dan teknik *batch* [1]. Hal ini dikarenakan pada teknik semi kontinyu konsentrasi monomer yang ditambahkan ke dalam campuran lebih kecil daripada konsentrasi polimer yang telah terbentuk dalam campuran tersebut. Dengan demikian polimer yang dihasilkan cenderung berbentuk polimer cabang dengan percabangannya dapat lebih panjang daripada cabang polimer yang terbentuk melalui teknik *seeding*. Hasil yang didapat pada penelitian tidak sesuai dengan teori di atas. Kenyataan ini dapat dijelaskan melalui hubungan *solid content* dengan viskositas. *Solid content* yang dihasilkan pada teknik *seeding* 10% jauh lebih besar dibandingkan menggunakan teknik semi kontinyu. Banyaknya polimerisasi yang ditandai dengan besarnya *solid content*, menyebabkan polimer emulsi yang terbentuk memiliki viskositas tinggi. Dengan demikian, teknik *seeding* 10% menghasilkan viskositas yang lebih tinggi dibandingkan teknik semi kontinyu.

Berdasarkan grafik pada Gambar 1, dapat dilihat bahwa terjadi penurunan viskositas pada proses *seeding*, seiring dengan bertambahnya persen *seeding*, yaitu 240 mPas untuk *seeding* 10%, 128 mPas untuk *seeding* 20%, dan 33 mPas untuk *seeding* 30%. Hasil yang diperoleh ini sesuai dengan teori, yaitu semakin besar *solid content*, maka viskositasnya akan semakin besar pula. *Solid content* yang besar menandakan bahwa banyak polimerisasi yang terjadi. Pada teknik *seeding* jenis polimer yang dihasilkan cenderung membentuk polimer bercabang. Hal ini disebabkan sebelum ditambahkan monomer, telah ada *seed* polimer di dalam misel. Dengan sudah terbentuknya *seed* polimer tersebut, maka monomer yang ditambahkan akan membentuk cabang pada rantai *seed* polimer.

Menurut teori, penggunaan teknik *batch* seharusnya menghasilkan viskositas terkecil di antara semua teknik yang digunakan. Hal ini dikarenakan pada teknik *batch* polimer yang terbentuk cenderung berupa polimer rantai lurus atau bercabang, dengan jumlah percabangan yang paling sedikit di antara semua teknik. Polimer rantai lurus dapat terbentuk jika konsentrasi monomer yang ditambahkan lebih besar dari konsentrasi polimer yang telah terbentuk dalam campuran. Teknik *batch* memiliki prinsip ini karena semua bahan langsung dicampurkan dalam satu wadah, sehingga konsentrasi monomer yang ada pasti lebih besar daripada konsentrasi polimer yang

terbentuk. Akan tetapi dari grafik pada Gambar 1, terlihat bahwa viskositas teknik *batch* sedikit lebih tinggi dari teknik *seeding* 30%, yaitu 36 mPas untuk teknik *batch* dan 33 mPas untuk teknik *seeding* 30%. Hal ini dapat disebabkan karena kecenderungan teknik *seeding* 30% membentuk cabang sangat sedikit, sedangkan *solid content* pada teknik *batch* lebih besar. *Solid content* yang lebih besar ini menyebabkan viskositas yang dihasilkan pada teknik *batch* sedikit lebih tinggi daripada teknik *seeding* 30%.

Pengaruh Teknik Polimerisasi dan Surfaktan Terhadap Ukuran Partikel Kopolimer.

Ukuran partikel polimer emulsi yang dihasilkan bergantung pada ukuran misel yang terbentuk. Pada proses awal, saat bagian dalam misel masih belum terisi monomer yang telah berpolimerisasi, ukuran misel bergantung pada jenis surfaktan yang digunakan. Pada penelitian ini ukuran misel surfaktan SDBS rantai lurus adalah sebesar 4 nm. Setelah terisi monomer yang berpolimerisasi, maka ukuran misel akan membesar bergantung pada derajat polimerisasi yang terbentuk di dalam misel. Ukuran misel yang telah membesar ini dinyatakan sebagai ukuran partikel polimer.

Misel yang telah membesar itu dapat pecah bila terdapat banyak rantai polimer yang terbentuk di dalam misel tersebut dan misel tidak kuat menahan laju pertumbuhan rantai polimer tersebut. Misel yang pecah ini dapat mengakibatkan timbulnya endapan atau dalam polimer emulsi dikenal dengan sebutan *grit* [1].

Untuk teknik semi kontinyu, hasil ukuran partikel yang diharapkan adalah lebih kecil dibandingkan teknik *seeding* dan teknik *batch*. Ukuran yang kecil ini terjadi karena penambahan *droplet* monomer dan inisiator dilakukan secara pelan-pelan dan dengan kecepatan yang konstan sehingga pertumbuhan rantai polimer dalam misel juga sedikit. Hasil yang diperoleh pada Gambar 4, adalah partikel dengan ukuran nanometer. Teknik semi kontinyu menghasilkan ukuran partikel yang sedikit lebih besar daripada teknik *batch*. Kejadian ini mungkin dikarenakan proses polimerisasi dilakukan pada temperatur yang lebih tinggi dibandingkan teknik *batch* sehingga polimerisasi berlangsung dengan cepat dan sebagai akibatnya ukuran partikel yang terbentuk lebih besar. Akan tetapi tidak semua monomer bereaksi karena inisiator terdekomposisi dengan cepat.

Menurut Chu *et.al.* [13-15], adanya pertambahan jumlah *seeding* akan memperbesar ukuran partikel. *Seeding* 10% akan menghasilkan ukuran partikel yang paling kecil sedangkan *seeding* 30% akan menghasilkan ukuran partikel yang terbesar. Hal ini dikarenakan semakin banyak persen *seeding* yang ditambahkan ke dalam larutan *initial charge* dengan jumlah surfaktan yang tetap, maka *seed* polimer yang terbentuk di dalam misel besarnya tergantung dari jumlah monomer yang

di-*seeding*. Makin banyak jumlah monomer yang di-*seeding*, makin besar *seed* polimer yang terbentuk di dalam misel pada awal reaksi. *Seed* polimer akan membesar bila reaksi polimerisasi dilanjutkan dengan penambahan larutan *stream* 1 dan *stream* 2. Akan tetapi hasil yang terlihat pada grafik Gambar 4 tidak menunjukkan kecenderungan seperti yang dinyatakan dalam literatur. Hal ini disebabkan terbentuknya inti baru yang diakibatkan masih ada misel kosong karena jumlah surfaktan yang digunakan berlebihan sehingga pertumbuhan partikel polimer tidak hanya di misel yang telah berisi *seed* polimer tetapi juga di misel yang masih kosong, dimana diperoleh 3 inti untuk *seeding* 10% (formula 2), 5 inti untuk *seeding* 20% (formula 3), dan 3 inti untuk *seeding* 30% (formula 4) seperti yang terlihat pada Gambar 4, [14]. Akibatnya besarnya pertumbuhan *seed* polimer tidak seperti yang diharapkan. Kenyataan ini juga didukung oleh Schneider *et.al* yang juga mengalami pembentukan lebih dari satu inti bila digunakan jumlah surfaktan yang berlebihan [11]. Gambar 4 menunjukkan bahwa *seeding* 10% menghasilkan ukuran partikel yang paling kecil. Makin besar jumlah *seeding* pada *initial charge* (20% dan 30%) menunjukkan bahwa makin sulit untuk mengontrol pertumbuhan inti karena terbentuknya inti-inti baru sulit dikendalikan.

Pada teknik *batch* diperoleh data ukuran partikel yang secara umum lebih kecil dibandingkan teknik *seeding*. Meskipun demikian terlihat pada grafik Gambar 4 bahwa ada sebagian partikel ukuran mikrometer hasil teknik *batch* yang ukuran partikelnya lebih besar dari pada teknik *seeding*. Kenyataan ini berkaitan dengan penjelasan sebelumnya dimana pada teknik *batch* semua bahan telah tercampur dalam satu wadah sehingga proses polimerisasi berjalan dengan cepat. Surfaktan yang ada dapat menghasilkan misel dalam jumlah banyak sehingga terdapat banyak tempat untuk dimasuki monomer yang nantinya akan berpolimerisasi. Dengan demikian partikel misel tidak terlalu mengalami pembesaran sehingga ukuran partikel yang diperoleh pada teknik *batch* relatif lebih kecil daripada teknik *seeding*. Kecenderungan adanya partikel yang membentuk ukuran mikrometer yang lebih besar pada teknik *batch* daripada teknik *seeding* adalah dikarenakan pada teknik *batch* terjadi proses polimerisasi yang cepat sehingga memungkinkan pada satu misel terkandung rantai polimer dalam jumlah banyak yang dapat menyebabkan misel tersebut tidak kuat dan misel pun pecah. Misel yang pecah ini mengakibatkan pertumbuhan polimer terjadi di luar misel dan menimbulkan *grit*. Karena tidak terdapat misel yang menahan, ukuran partikel polimer yang dihasilkan menjadi besar.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa teknik semi kontinyu, teknik *seeding* maupun teknik

batch menghasilkan kopoli(stirena/butil akrilat/metil metakrilat) dengan distribusi ukuran partikel yang polimodal, dimana teknik *batch* menghasilkan persen konversi polimer yang terbesar yaitu 97%. Teknik *batch* menghasilkan polimer emulsi dengan ukuran yang terbesar yaitu 615 nm, diikuti dengan teknik *seeding* 20% yang menghasilkan ukuran partikel 482 nm lalu teknik semi kontinyu dengan ukuran partikel sebesar 178 nm. Semakin besar persen *seeding* monomer dan inisiator yang ditambahkan ke dalam *initial charge* cenderung menghasilkan ukuran partikel yang lebih besar dan distribusi ukuran partikel semakin polimodal.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada Departemen Kimia dan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia serta PT Clariant Indonesia atas bantuan bahan, alat, dan proses pengukuran pada penelitian ini.

Daftar Acuan

- [1] M.A. Taylor, J. Schmidt-Thummes, E. Schwarzenbach, D.I. Lee. In: D. Urban, K. Takamura (Eds.), *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, p. 3-75.
- [2] W.D. Hergeth, W. Lebek, E. Stettin, K. Witkowski, K. Schmutzler, *Makromol. Chem.* **193** (1992) 1607-1621.
- [3] I. Capek, Seeded emulsion polymerization of butyl acrylate, *Acta Polymerica* 42(6) (1991) 273-277.
- [4] T. Krishan, M. Margaritova, *J. Polymer Sci.* 52 (1961) 139-145.
- [5] K.J. O'Callaghan, A.J. Paine, A. Rudin, *J. Polymer Sci.* 33 (1995) 1849-1857.
- [6] C.Tang, F. Chu, *J. Polymer Sci.* 82 (2001) 2352-2356.
- [7] A. Sood, *J. Applied Polymer Sci.* 92 (2004) 2884-2902.
- [8] C.M. Tseng, Y.Y. Lu, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *J. Polymer Sci.* 24 (1986) 2995-3007.
- [9] Monfriatni, Tesis S2, Ilmu Material Pascasarjana FMIPA UI, 2004.
- [10] Sudjadi, Penentuan struktur senyawa organik, Ghalia, Indonesia (1983) 202-256.
- [11] M.Schneider, C. Graillat, A. Guyot, T.F. McKenna, *J. Applied polymer Sci.* 84 (2002) 1897-1915.
- [12] E. Penzel, *Polyacrylates*, In: Wilks, E.S. (Eds.), *Industrial polymers handbook products, processes, applications*, vol.1. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001, p. 587-613.
- [13] F.Chu, J. Guillo, A. Guyot, *Polym. Adv. Technol.* 9 (1998) 851-857.
- [14] F. Chu, J. Guillo, A. Guyot *Polym. Adv. Technol.* 9 (1998) 844-850.

[15]F. Chu, C. Graillat, A. Guyot, J. Applied polymer Sci. 70 (1998) 2887-2677.

[16]N. Zoco, L. Lopez de Arbina, J.R. Leiza, J.M. Asua, G. Arzamendi, J. Applied polymer Sci. 87 (2003) 1918-1926.