

PENGARUH VARIASI INISIATOR DAN TEKNIK POLIMERISASI TERHADAP UKURAN PARTIKEL PADA KOPOLIMERISASI EMULSI STIRENA-BUTIL AKRILAT-METIL METAKRILAT

Emil Budianto, dan Ariyanti Sarwono

Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

E-mail: *emilb@ui.edu*

Abstrak

Pembuatan kopoli(stirena/butil akrilat/metil metakrilat) dilakukan dengan metode polimerisasi emulsi. Penelitian ini bertujuan untuk melihat pengaruh variasi inisiator dan teknik polimerisasi terhadap ukuran partikel pada kopolimerisasi emulsi stirena-butil akrilat-metil metakrilat. Inisiator yang digunakan adalah inisiator anorganik dan organik, yaitu ammonium persulfat (APS), hidrogen peroksida (H_2O_2), *ters*-butil hidroperoksida (TBHP), serta inisiator redoks (H_2O_2 /asam askorbat). Teknik polimerisasi yang dilakukan adalah teknik *batch* dan semi kontinu. Hasil kopolimerisasi emulsi menggunakan inisiator TBHP dan H_2O_2 kurang sempurna, tetapi bila digunakan pasangan inisiator APS atau redoks H_2O_2 /asam askorbat kopolimerisasi berjalan dengan sempurna baik dengan teknik *batch* maupun semi kontinu. Semakin besar konsentrasi inisiator APS yang ditambahkan, ukuran partikel kopolimer semakin besar pula namun dihasilkan kopolimer yang polimodal. Inisiator redoks H_2O_2 /asam askorbat menghasilkan ukuran partikel yang lebih besar dibandingkan dengan asam askorbat/ H_2O_2 .

Abstract

Influence of initiator types and emulsion polymerization techniques to particle size of copolymerization styrene-butyl acrylate-methyl methacrylate. Copoly(styrene/butyl acrylic/methyl methacrylic) was prepared by emulsion polymerization method. This paper describes effect of insiator types i.e. ammonium persulfate (APS), hydrogen peroxide, *ters*-butyl peroxide (TBHP), initiator redox (H_2O_2 /ascorbic acid) and polymerization techniques i.e. batch and semicontinue to particle size distribution of copoly(styrene/butyl acrylic/methyl methacrylic). Initiator TBHP and H_2O_2 could not initiate copolymerization properly, but initiator APS and redox initiate copolymerization with batch and semi continue techniques could well perform. The higher concentration of APS, the greater particle size of the copolymer, but the copolymer is polymodal. Initiator redox (H_2O_2 /ascorbic acid) produced greater particle size than initiator redox (ascorbic acid/ H_2O_2).

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

1. Pendahuluan

Polimer merupakan makromolekul yang dibangun oleh unit-unit molekul sederhana yang tersusun secara berulang-ulang. Polimer pada dasarnya terdiri dari dua jenis yaitu polimer alam dan polimer buatan (sintetik). Contoh dari polimer alam adalah selulosa, pati, dan protein. Kini telah banyak dilakukan pembuatan polimer sintetik untuk mendapatkan polimer-polimer dengan sifat-sifat fisika dan kimia yang diinginkan. Tidak heran jika penggunaan polimer alam tersaingi oleh polimer sintetik. Salah satu jenis polimer sintetik yang banyak digunakan saat ini adalah polimer emulsi.

Pada tahun 1998 kebutuhan dunia terhadap 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 tahunan sebesar 3,6% [1].

Salah satu faktor yang menentukan sifat/karakter polimer emulsi adalah ukuran partikel. Polimer emulsi mengandung partikel dengan diameter 10 sampai dengan 1.500 nm. Ukuran dan distribusi 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 dari lateks yang cukup lama. Di samping itu, ukuran diameter partikel polimer yang kecil dapat menyebabkan bahan pelapis akan lebih *gloosy* atau transparan karena partikel-partikel polimer dari bahan pelapis akan lebih rapat, jadi tidak ada ruang untuk partikel lain masuk.

Banyak penelitian yang telah mempelajari mekanisme pembentukan partikel dan faktor-faktor yang mempengaruhi ukuran dan distribusi ukuran partikel pada polimer emulsi. Hergeth *et al* [2] mempelajari mekanisme pembentukan dan agregasi partikel primer pada permulaan 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 kontinu untuk menghasilkan kopolimer (MMA/BA) dengan ukuran 3-4 μm yang seragam. Teknik yang sama juga digunakan oleh Tang dan Chu [6] untuk mempelajari ukuran dan distribusi ukuran partikel pada polimerisasi stirena, butil akrilat dan asam metakrilat. Sood [7] 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 untuk mendapatkan ukuran partikel < 0,6 μm dengan distribusi partikel sebesar 94 % pada kopolimerisasi stirena-butil akrilat-metil metakrilat. Teknik polimerisasi yang digunakan mengacu pada teknik polimerisasi semi kontinu seperti yang dilakukan oleh Tang dan Chu [6] dengan inisiator ammonium persulfat.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh jenis dan konsentrasi inisiator serta teknik polimerisasi terhadap ukuran partikel pada kopolimerisasi emulsi stirena-butil akrilat-metil metakrilat dengan menggunakan kombinasi surfaktan anionik (sodium lauril sulfat) dan nonionik (nonil fenol EO 10).

Parameter analisis yang akan dilakukan adalah persentase kandungan padatan, kekentalan dengan *viskometer*, ukuran partikel dan berat molekul polimer dengan *Malvern Zeta Nano Particle Analyzer Nano Series* dan *Particle Size Analyzer LS 100*, suhu transisi gelas dengan DSC, dan perubahan gugus fungsi dengan FTIR.

2. Experimental

Bahan Kimia. Stirena, butil akrilat, dan metil metakrilat dari PT. Clariant. Natrium lauril sulfat (30%), nonil fenol EO 10, hidrogen peroksida (50%), *ters*-butil hidroperoksida (70%), ammonium persulfat, asam askorbat, dan air demineral.

Formula. Formulasi monomer dan surfaktan, dibuat tetap yaitu monomer stirena sebesar 22,6%, butil akrilat 11,1%, dan metil metakrilat 1,05%. Sedangkan surfaktan yang digunakan sebesar 4,8 - 5% dari total formula. Digunakan dua surfaktan yaitu natrium lauril sulfat (surfaktan anionik) dan nonil fenol EO 10 (surfaktan nonionik). Jadi total bahan baku selain air sebesar 40% dari total formulasi 1000 g. Formula rinci untuk masing-masing percobaan dapat dilihat pada Tabel 1.

Polimerisasi. Pada penelitian ini dibandingkan empat jenis inisiator, yaitu ammonium persulfat (APS), hidrogen peroksida (H_2O_2), *ters*-butil hidroperoksida (TBHP) dan inisiator redoks (H_2O_2 /asam askorbat). Konsentrasi inisiator yang digunakan adalah 0,3%; 0,4%; 0,5% dari jumlah total formula. Metode yang dipakai adalah semi kontinu dan *batch*.

a. Semi Kontinu

Larutan *initial charge* mengandung sekitar 60% surfaktan yang dilarutkan dalam air demineral. Larutan *Stream 1* berisi inisiator dan air demineral. Larutan *stream 2* sering disebut dengan larutan pre-emulsi. Larutan ini berisi sisa surfaktan ditambah monomer-monomer.

Pada metode semi kontinu ini, sebelum proses *dropping* larutan *stream*, dibuat larutan *pre-emulsi* terlebih dahulu. Pertama kedua surfaktan dicampurkan terlebih dahulu. Jumlah surfaktan pada *pre-emulsi* adalah 40% dari jumlah total. Setelah surfaktan larut sempurna dalam air, monomer satu persatu dimasukkan dengan perlahan-lahan sambil terus diaduk. Setiap selesai satu jenis monomer dimasukkan, maka diaduk terlebih dahulu kurang lebih 10 menit, barulah ditambahkan monomer berikutnya. Larutan *stream 1* dan *stream 2* dialirkan ke dalam larutan *initial charge* dengan kecepatan konstan selama 5 jam. Suhu dijaga tetap yaitu 70°C-80°C. Polimerisasi menggunakan labu polimerisasi yang memiliki 5 lubang untuk *dropping stream 1*, *dropping stream 2*, kondensor, termometer, dan untuk pengaduk. Kecepatan pengaduk sekitar 150 rpm. Setelah itu dilakukan pasca polimerisasi selama 1 jam.

b. Semi Kontinu Inisiator Redoks

Prosedurnya dilakukan dengan mengalirkan larutan asam askorbat ke dalam campuran surfaktan, monomer, H_2O_2 dan air secara kontinu dengan menjaga kecepatan

Tabel 1. Formula (dalam gr)

Bahan	Ari 1	Ari 2	Ari 3	Ari 4	Ari 5	Ari 6
*Stream 2 (Pre-Emulsi)						
- Stirena	226,4	226,4	226,4	226,4	226,4	226,4
- Butil Akrilat	111	111	111	111	111	111
- Metil Metakrilat	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
- SLS	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4
- Nonil Fenol (EO ₁₀)	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85
- Air	263,18	262,74	262,3	263,18	260,11	263,18
*Stream 1						
- APS	3	4	5			
- Air	37,53	37,47	37,41	37,53	37,1	37,53
- TBHP				3	10	
- H ₂ O ₂						3
*Initial charge						
- SLS	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1
- Nonil Fenol (EO ₁₀)	5,77	5,77	5,77	5,77	5,77	5,77
- Air	300,25	299,75	299,25	300,25	296,75	300,25
Teknik	Semi kontinu	Semi kontinu	Semi kontinu	Semi kontinu	Semi kontinu	Semi kontinu

Tabel 1. Formula (dalam gram) lanjutan

Bahan	Ari 7	Ari 8	Ari 9	Ari 10	Ari 11	Ari 12
*Initial charge						
- Stirena	226,4	226,4	226,4	226,4	226,4	226,4
- Butil Akrilat	111	111	111	111	111	111
- Metil Metakrilat	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
- SLS	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5
- Nonil Fenol (EO ₁₀)	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
- H ₂ O ₂		3			3	
- Asam Askorbat				0,75		0,75
- Air	591	580,25	589	583,25	561	563,25
*Stream 1						
- APS			5			
- Asam Askorbat		0,75			0,75	
- H ₂ O ₂	3			3		3
- Air	10	20	10	17	39,25	37
Teknik	Batch	Batch redoks	Batch	Batch redoks	Semi kontinu redoks	Semi kontinu redoks

konstan dan suhu dijaga tetap selama waktu polimerisasi 5 jam. Kemudian dilakukan pula sebaliknya, yaitu H₂O₂ dialirkan ke dalam campuran surfaktan monomer, asam askorbat dan air selama waktu polimerisasi 5 jam.

c. Batch

Dalam teknik *batch*, seluruh monomer, air, dan surfaktan langsung dicampur dalam satu wadah. Ketika suhu polimerisasi tercapai (70-80°C), seluruh inisiator dialirkan ke labu polimerisasi (*shot*).

d. Batch Inisiator redoks

Prosedur yang digunakan sama seperti teknik batch biasa hanya saja penambahan dilakukan secara *shots* 60 menit (penambahan sejumlah larutan inisiator tiap 60 menit). Dilakukan penambahan sejumlah larutan asam askorbat ke dalam larutan initial charge selama 60 menit. Dilakukan pula penambahan sejumlah larutan H₂O₂ ke dalam larutan initial charge selama 60 menit

Karakterisasi

Kandungan Padatan. Sejumlah sampel polimer emulsi ditimbang sekitar ± 1-2 g pada aluminium foil yang telah diketahui bobot kosongnya. Sampel tersebut kemudian dipanaskan dalam oven dengan suhu ±105 °C selama 2 jam. Kemudian didinginkan dalam desikator dan ditimbang sampai diperoleh bobot yang tetap. Total kandungan padatan dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$SC = \frac{(C - A)}{B} \times 100 \%$$

A = Berat aluminium foil kosong

B = Berat sampel sebelum dikeringkan di dalam oven

C = Berat aluminium foil dan sampel kering

Viskositas. Sampel ditempatkan pada suatu wadah. Viskositas diukur dengan mengatur *spindle* dan rpm yang tepat pada alat *viskometer*. Skala yang diperoleh dicatat pada alat *viskometer* pada skala yang stabil selama beberapa detik.

Contoh perhitungan viskositas:

Spindle : 4

Rpm : 12

Skala baca : 30

Maka viskositasnya = 30 X 100 = 3000 mPas (angka 100 merupakan faktor multiplikator yang didapatkan dari pada alat Brookfield).

Temperatur Transisi Gelas. Sampel ditimbang sebanyak 5-20 mg. Untuk sampel serbuk, sampel langsung digerus halus, polimer yang diukur, dan pan blanko tetap pada posisi semula selama pengukuran dan diletakkan di dalam pan. Untuk sampel *rubbery*, sampel dicetak pada alat plat kaca dan dikeringkan, kemudian film yang dihasilkan dipotong seukuran pan (diameter

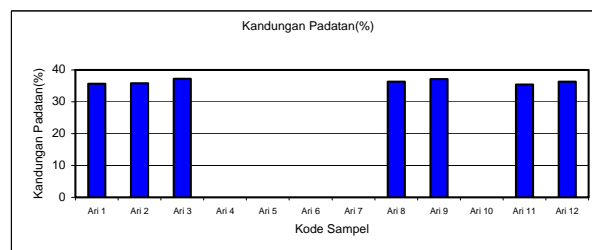
film sekitar 3-4 mm). Sampel dalam pan ditutup dengan tutup stainless steel menggunakan alat *crimp*. Alat DSC dihidupkan, dengan mengalirkan gas nitrogen dan pengaturan kenaikan suhu 2° C per menit. Untuk kalibrasi suhu dan panas DSC, pada alat diletakkan blanko berupa pan kosong dan sampel berisi zat pengkalibrasi yaitu Indium dan Seng. Setelah kalibrasi selesai, sampel Indium dan/atau Seng diganti dengan sampel polimer yang diukur, dan pan blanko tetap pada posisi semula selama pengukuran.

Distribusi Ukuran Partikel. Sampel diambil dengan menggunakan ujung pengaduk dilarutkan dengan 300 mL air demineralisasi dan diaduk sampai homogen. Larutan sampel yang digunakan harus sedikit transparan, dimasukkan ke dalam *disposeable plastic cuvet* dengan tinggi larutan maksimum 15 mm. Sampel diukur menggunakan *Zeta Nano Particle Analyzer* dengan *setting* run 5 kali pengukuran per sampel pada *attenuator* dengan lebar *slit* yang optimum yaitu sekitar 6 - 8. Untuk sampel yang terlalu keruh maka *attenuator* akan berada di bawah 6 dan sampel perlu diencerkan. Sampel yang terlalu transparan maka *attenuator* akan berada di atas 8 maka sampel perlu ditambah. Pengukuran berat molekul juga dilakukan dengan alat ini secara otomatis.

FTIR. Dari lapisan film yang akan diuji, dibuat ukuran yang sama, p x l : 2x 0,5 cm. Selanjutnya diletakkan di atas alat ATR Zirconia, ditempatkan pada ruang pengukuran. Pengukuran dilakukan dengan mengatur kisaran panjang gelombang mulai 4000 cm⁻¹ sampai 1000 cm⁻¹.

3. Hasil dan Pembahasan

Kopolimerisasi. Penentuan kandungan padatan biasanya merupakan analisis pertama yang dilakukan karena kandungan padatan dapat dijadikan suatu indikator sempurnanya reaksi polimerisasi. Persen kandungan padatan teoritis yang dibuat dalam percobaan ini adalah 40%. Bila kandungan padatan yang dihasilkan mendekati kandungan padatan teoritisnya, menandakan reaksi polimerisasi telah berlangsung sempurna.



Gambar 1. Kandungan Padatan

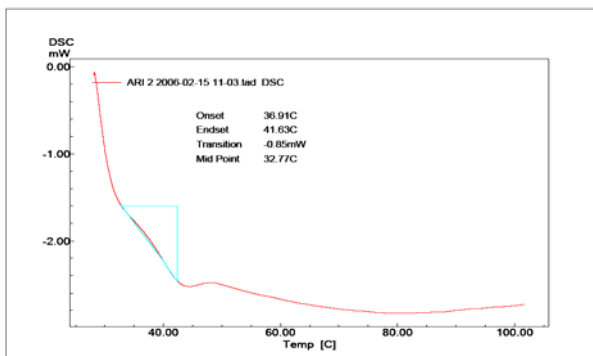
Dari data kandungan padatan pada Gambar 1 terlihat bahwa kandungan padatan yang dihasilkan dari percobaan hampir mendekati nilai teoritisnya (% konversi berkisar antara 88,7% sampai dengan 93,0%). Hasil ini membuktikan bahwa polimerisasi telah terjadi dan bahkan hampir sempurna. Pada Ari 4, Ari 5, Ari 6, Ari 7 tidak dilakukan pengukuran kandungan padatan. Ini dikarenakan secara fisik terlihat bahwa polimerisasi belum berlangsung secara sempurna (terjadi pemisahan yang jelas antara polimer dengan monomernya).

Selain dari hasil pengukuran kandungan padatan, data Tg yang diukur menggunakan DSC juga menunjukkan bahwa polimerisasi telah terjadi. Secara teoritis, Tg kopolimer dapat dihitung melalui persamaan Fox [1] yaitu:

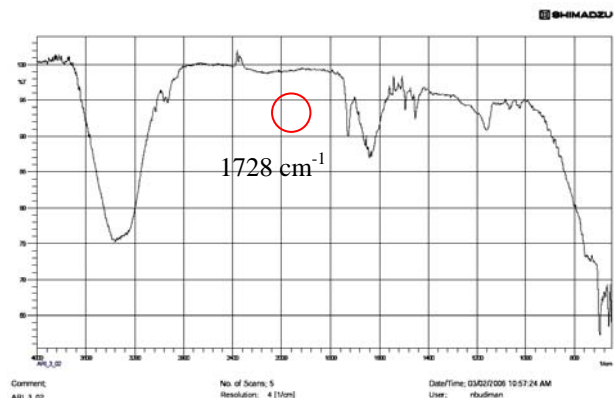
$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_m 1}{T_g 1} + \frac{W_m 2}{T_g 2} + \dots + \frac{W_m n}{T_g n}$$

dengan Tg1, Tg2.... adalah Tg homopolimer, sedangkan Wm1, Wm2... adalah fraksi berat dari masing-masing monomer terhadap total berat monomer. Berdasarkan persamaan Fox, Tg teoritis kopolimer pada penelitian ini adalah 30°C. Data Tg yang diperoleh Ari 2 = 32,8°C, Ari 3 = 42,6°C, Ari 8 = 35,4°C, Ari 9 = 40,3°C, Ari 11 = 35,5°C dan Ari 12 = 34,8°C dan menunjukkan nilai Tg yang berbeda dari Tg homopolimer stirena (Tg = 100°C), homopolimer butil akrilat (Tg=-54°) maupun homopolimer metil metakrilat (Tg=105°C). Data Tg tersebut membuktikan bahwa yang terbentuk adalah kopolimer bukannya homopolimer.

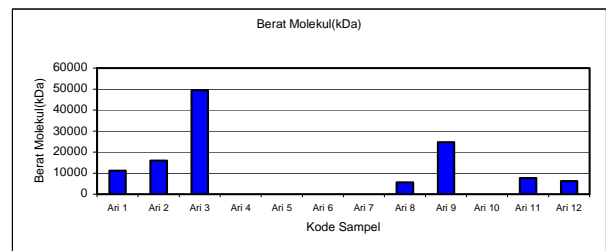
Adanya pergeseran dalam spektrum IR juga memperkuat bukti, bahwa telah terjadi proses polimerisasi. Spektrum IR memperlihatkan terjadinya pergeseran bilangan gelombang gugus karbonil ke arah bilangan gelombang yang lebih besar. Bilangan gelombang C=O dari monomer butil akrilat 1725 cm⁻¹, monomer metil metakrilat 1717 cm⁻¹, sedangkan bilangan gelombang kopolimer (Ari 3) adalah 1728 cm⁻¹.



Gambar 2. Kurva DSC Ari 2



Gambar 3. Spektrum IR Ari 3



Gambar 4. Berat Molekul Kopolimer

Adanya pergeseran ini diakibatkan terjadinya reaksi polimerisasi pada ikatan C = C yang ada pada butil akrilat dan metil metakrilat, sehingga ikatan rangkap terkonjugasi menjadi hilang dan menyebabkan terjadinya kenaikan energi untuk melakukan stretching C=O. Kenaikan energi ini mengakibatkan kenaikan bilangan gelombang.

Data berat molekul polimer yang dihasilkan, yang dapat dilihat pada Gambar 4. memperkuat bahwa polimerisasi telah terjadi.

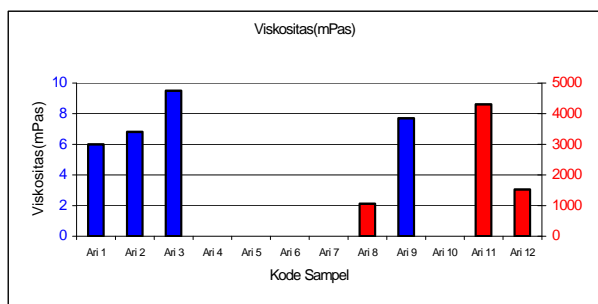
Hubungan Jenis Inisiator dan Teknik Polimerisasi dengan Kandungan Padatan. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya bahwa kandungan padatan merupakan salah satu parameter analisis yang penting untuk dilakukan. Untuk polimerisasi menggunakan inisiator APS baik menggunakan teknik *batch*, semi kontinu maupun inisiator redoks didapatkan persen kandungan padatan yang hampir mendekati nilai teoritisnya, yaitu sebesar 40% (% konversi berkisar antara 88,7% sampai dengan 93,0%). Lain halnya dengan inisiator organik TBHP maupun H₂O₂. Tidak dilakukannya pengukuran ini disebabkan karena secara fisik terlihat jelas bahwa polimer yang dihasilkan sangatlah tidak sempurna sehingga dapat dipastikan bahwa kandungan padatannya pun akan sangat rendah. Karena kandungan padatan merupakan salah satu indikator sempurnanya reaksi, jadi dapat disimpulkan

bahwa dengan inisiator TBHP maupun H_2O_2 , polimerisasi telah terjadi namun belum berjalan dengan sempurna. Hal ini berkaitan erat dengan laju dekomposisi yang biasanya dispesifikasikan dengan waktu paruh dan juga kelarutan masing-masing inisiator dalam air [1].

Waktu paruh merupakan waktu pada saat suhu tertentu, konsentrasi suatu zat menjadi setengahnya. Saat dilakukan polimerisasi pada suhu 70- 80°C, waktu paruh untuk inisiator TBHP dan H_2O_2 jauh lebih tinggi daripada inisiator APS sehingga dapat dipastikan bahwa pada temperatur proses polimerisasi tersebut, inisiator TBHP maupun H_2O_2 belum terdekomposisi secara sempurna dan dapat dikatakan bahwa pada suhu 70-80°C bukan merupakan suhu optimum bagi dekomposisi inisiator TBHP dan H_2O_2 . Disamping itu, kelarutan inisiator organik TBHP dalam air sangatlah rendah sehingga berpengaruh juga terhadap polimer emulsi yang dihasilkan. H_2O_2 merupakan inisiator anorganik yang memiliki kelarutan yang tinggi dalam air namun kelarutan APS dalam air lebih tinggi daripada H_2O_2 [10], sehingga inisiator APS lebih sering dipakai.

Kandungan padatan berhubungan erat dengan monomer sisa karena monomer sisa menunjukkan jumlah monomer yang tidak terpolimerisasi selama reaksi [11]. Untuk mengurangi monomer sisa, biasanya dilakukan reaksi pasca polimerisasi dengan menambahkan kembali inisiator [9]. Variasi teknik antara teknik *batch* (Ari 9) dengan semi kontinu (Ari 3) tidak berpengaruh terhadap kandungan padatan yang diperoleh.

Penambahan asam askorbat sebagai pereduksi mampu meningkatkan laju dekomposisi H_2O_2 [10] sehingga tidak heran bila melalui inisiator redoks, kandungan padatan yang dihasilkan tinggi (Ari 8, Ari 11, Ari 12). Untuk polimerisasi Ari 10, kegagalan proses diakibatkan oleh pembentukan "bubble". Bubble O_2 yang terbentuk merupakan hasil dari kombinasi radikal OH menjadi H_2O dan O_2 sehingga polimer yang dihasilkan dalam waktu sekitar setengah jam meluap dari labu polimerisasi, oleh karena itu tidak dilakukan pengukuran. Bila waktu *shot*-nya diperpanjang,



Gambar 5. Viskositas Kopolimer

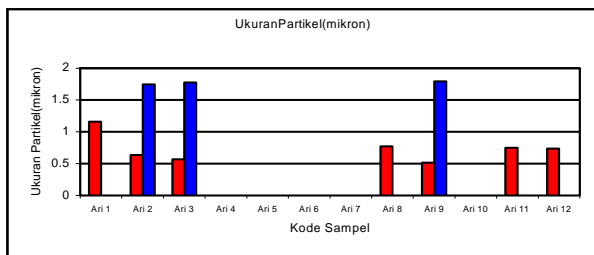
kemungkinan polimerisasi akan terjadi sama seperti halnya polimerisasi pada Ari 8, Ari 11, Ari 12, karena pembentukan radikal OH berlangsung sedikit demi sedikit dan O_2 yang dihasilkan pun akan berkurang.

Hubungan Jenis Inisiator dan Teknik Polimerisasi dengan Viskositas. Viskositas diukur menggunakan alat viskometer Brookfield. Alat ini bekerja berdasarkan *friction* yang ditimbulkan oleh emulsi terhadap luas area *spindle* yang digunakan. Viskositas berpengaruh terhadap hasil polimer emulsi [11]. Aplikasi polimer untuk bahan pelapis/*coating* dan biasanya memerlukan polimer yang viskositasnya tidak terlalu tinggi tetapi juga tidak terlalu encer [9]. Data viskositas dapat dilihat pada Gambar 5.

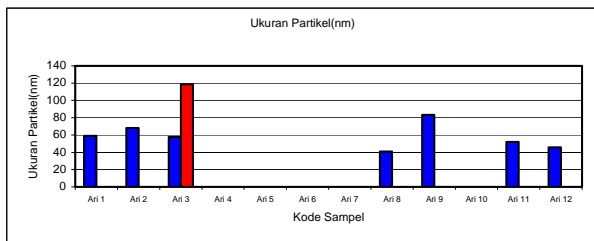
Berdasarkan data yang didapat, disimpulkan dengan teknik semi kontinu, makin banyak inisiator yang ditambahkan (Ari 1, Ari 2, Ari 3), viskositas makin bertambah besar. Kenaikan ini disebabkan karena semakin banyak inisiator yang ditambahkan, kecepatan pembentukan radikal makin cepat, sehingga kecepatan masuknya radikal ke partikel juga makin cepat [1]. Dengan makin cepatnya radikal masuk ke partikel, kecepatan polimerisasi bertambah pula, yang pada akhirnya akan memperbesar ukuran partikel yang dihasilkan. Makin besar ukuran partikel yang dihasilkan, belitan antar rantai akan makin kuat juga sehingga terjadi kenaikan viskositas.

Pengaruh teknik polimerisasi *batch* (Ari 9) dengan semi kontinu (Ari 3) terhadap viskositas juga menunjukkan adanya sedikit perbedaan. Untuk teknik *batch* karena adanya konsentrasi monomer yang tinggi pada saat polimerisasi, akan mengarah pada pembentukan polimer rantai lurus/linier. Sedangkan teknik semi kontinu, konsentrasi monomer pada saat polimerisasi lebih sedikit dibandingkan dengan konsentrasi polimernya sehingga mengarah pada pembentukan polimer rantai cabang [1]. Belitan rantai polimer yang bercabang lebih besar daripada rantai lurus sehingga viskositas rantai polimer yang bercabang lebih besar. Disamping itu terbentuknya ukuran partikel yang bimodal turut berkontribusi terhadap rendahnya viskositas yang dihasilkan [1]. Hal inilah yang menyebabkan perbedaan viskositas antara inisiator redoks dengan inisiator APS, dimana terlihat jelas bahwa untuk inisiator APS, terbentuk sistem bimodal yang mengakibatkan rendahnya viskositas yang dihasilkan.

Hubungan Jenis Inisiator dan Teknik Polimerisasi dengan Ukuran Partikel. Ukuran dan distribusi ukuran partikel merupakan faktor signifikan yang mempengaruhi sifat-sifat polimer [1]. Biasanya dengan semakin kecilnya ukuran partikel maka penyusunan pada *coating* polimer akan lebih rapat sehingga tidak ada ruang untuk partikel lain akan masuk.



Gambar 6. Ukuran Partikel Kopolimer (nm)



Gambar 7. Ukuran Partikel Kopolimer (µm)

Semakin banyak jumlah inisiator APS yang ditambahkan (Ari 1, Ari 2, Ari 3), maka kecepatan polimerisasi akan bertambah sehingga ukuran partikelnya pun semakin membesar.

Penambahan inisiator juga semakin memicu pembentukan distribusi ukuran partikel yang polimodal. Terlihat bahwa untuk inisiator APS 3 g, akan menghasilkan pembentukan distribusi ukuran partikel yang hanya bimodal, untuk APS 4 g dihasilkan pembentukan distribusi ukuran partikel trimodal, sedangkan untuk APS 5 g, dihasilkan distribusi ukuran partikel yang tetramodal. Hal ini disebabkan karena makin banyak jumlah inisiator, akan memicu pembentukan *secondary nucleation* yang nantinya menentukan distribusi ukuran partikel yang multimodal. Hasil ini telah dibuktikan pada beberapa penelitian yang dilakukan oleh Schneider [12].

Secara teoritis, melalui teknik semi kontinu akan dihasilkan ukuran partikel yang lebih besar dan distribusi ukuran partikel yang lebih mengarah ke *monodisperse* daripada teknik *batch*. Namun hal tersebut tidak sesuai dengan data yang didapat. Dari data yang diperoleh, untuk teknik semi kontinu (Ari 3), diperoleh distribusi ukuran partikel tetramodal sedangkan trimodal untuk teknik *batch* (Ari 9). Hal ini disebabkan karena jumlah surfaktan yang ditambahkan jauh di atas nilai CMC nya, yaitu sekitar 20 kali CMC. Akibatnya semakin banyak jumlah misel yang terbentuk. Jadi pada teknik semi kontinu, probabilitas terbentuknya *secondary nucleation* lebih besar dibandingkan pada teknik *batch*, karena monomer pada

teknik semi kontinu akan lebih terdistribusi secara acak saat berada dalam *initial charge*. Dengan distribusi ukuran partikel yang cenderung lebih multimodal, tentunya ukuran partikel yang dihasilkan juga lebih kecil. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa jumlah inisiator dan surfaktan sangat mempengaruhi pembentukan *secondary nucleation*.

Untuk inisiator redoks (Ari 8, Ari 11) diperoleh hasil yang sama dengan alasan serupa yaitu 0,773 mikron untuk *shot* 60 menit dan 0,75 mikron untuk semi kontinu. Untuk sistem H₂O₂/asam askorbat dengan semi kontinu (Ari 11) didapatkan ukuran partikel yang lebih besar (baik dalam skala nano maupun mikron) daripada sistem asam askorbat/H₂O₂ (Ari 12). Hal ini dikarenakan penambahan asam askorbat ke dalam *initial charge* yang mengandung H₂O₂ akan menghasilkan radikal yang lebih banyak daripada penambahan H₂O₂ ke dalam *initial charge* yang mengandung asam askorbat.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa kopolimer (stirena/butil akrilat/metil metakrilat) terbentuk dengan kandungan padatan berkisar antara 35-37% (%konversi 88-93%) dan nilai Tg berkisar antara 32,8-42,6°C. Jenis dan konsentrasi inisiator serta teknik polimerisasi mempengaruhi ukuran partikel yang diperoleh, semakin banyak jumlah inisiator yang digunakan, akan menghasilkan kopolimer dengan ukuran partikel yang makin besar. Kopolimer (stirena/butil akrilat/metil metakrilat) kurang sempurna pembentukannya bila digunakan inisiator TBHP dan H₂O₂. Inisiator redoks lebih baik daripada inisiator APS karena mengarah ke pembentukan partikel yang *monodisperse*. Penambahan inisiator 3 g per 1000 g formula merupakan kondisi terbaik, karena partikel yang terbentuk lebih kecil dan distribusi ukuran partikelnya cenderung mengarah ke *monodisperse*. Dalam percobaan ini, teknik *batch* lebih baik daripada teknik semi kontinu karena indeks polidispersitasnya lebih rendah. Asam askorbat dalam inisiator redoks berfungsi sebagai pemicu dalam pembentukan radikal OH sehingga dengan adanya asam askorbat akan terbentuk polimer emulsi yang jauh lebih sempurna daripada tanpa penambahan asam askorbat.

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] D. Urban, K. Takamura,. *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, 2002
- [2] L.W. Hergeth, E. Stettin, K. Witkowski, K Schmutzler, *Macromol. Chem.* (1992) 193: 1607-1621.
- [3] I. Capek, *Acta Polymerica.* (1991) 42: 273-277.
- [4] T. Krishan, M. Margaritova,. *J. Polymer Sci.* (1961) 52: 139-145.
- [5] K.J. O'Callaghan, A.J. Paine, A. Rudin, *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry* (1995) 33: 1849-1857.
- [6] C. Tang, F. Chu, *J. App. Polymer Sci.* (2001) 82: 2352-2356.
- [7] A. Sood, *J. App. Polymer Sci.* (2004) 92: 2884-2902.
- [8] C.M. Tseng, Y.Y. Lu, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry* (1986) 24: 2995-3007.
- [9] Monfitriani, Tesis S2, Ilmu Material Pascasarjana FMIPA, Universitas Indonesia, Indonesia, 2004.
- [10] S. Boutti, R.D. Zafra, C. Graillat, T.F. McKenna,. *Macromol. Chem. Phys.* (2005) 206: 1355-1372.
- [11] M.A.E. Hafizah, 2004. Optimasi Proses Polimerisasi Vinil Asetat, Karya Utama Sarjana Kimia, Departemen Kimia, FMIPA Universitas Indonesia, Depok, 2004.
- [12] M. Schneider, C. Graillat, A. Guyot, T.F. McKenna, *J. Polymer Sci.* (2002) 84: 1897-1915.