

**STUDI OPTIMASI POLIMERISASI METIL METAKRILAT: PENGARUH
VARIASI KONSENTRASI INISIATOR AMONIUM PERSULFAT, MONOMER
METIL METAKRILAT DAN SURFAKTAN NATRIUM LAURIL SULFAT
TERHADAP UKURAN DAN DISTRIBUSI UKURAN PARTIKEL**

KURNIA SYAH PUTRI

0304030278



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2008

**STUDI OPTIMASI POLIMERISASI METIL METAKRILAT: PENGARUH
VARIASI KONSENTRASI INISIATOR AMONIUM NATRIUM LAURIL
SULFAT TERHADAP UKURAN DAN DISTRIBUSI UKURAN PARTIKEL**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

Oleh:

KURNIA SYAH PUTRI

0304030278



DEPOK

2008


SKRIPSI : STUDI OPTIMASI POLIMERISASI METIL METAKRILAT :
PENGARUH VARIASI KONSENTRASI INISIATOR AMMONIUM
PERSULFAT, MONOMER METIL METAKRILAT DAN
SURFAKTAN NATRIUM LAURIL SULFAT TERHADAP UKURAN
DAN DISTRIBUSI UKURAN PARTIKEL

NAMA : KURNIA SYAH PUTRI

NPM : 0304030278

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, 10 JUNI 2008



Dr. EMIL BUDIANTO

PEMBIMBING

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana :

Penguji I :

Penguji II :

Penguji III :

KATA PENGANTAR

Dengan segala kerendahan hati penulis panjatkan puji dan syukur kepada Tuhan Yesus Kristus dengan kasih yang begitu besar serta pemeliharaan dan pemberian hikmat sehingga penulisan skripsi selesai.

Dukungan semangat, materi, bimbingan dan bantuan dari berbagai pihak telah diberikan oleh banyak pihak dan penulis mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada :

1. Papa dan Mama, Kakakku Ria, Ucok, Anggi, Ka Julius dan keluarga besar Ginjang Ni Porhas dan keluarga besar Sarwono atas segala kasih sayang membuat penulis merasa beruntung bisa ada di tengah-tengah kalian
2. Dr. Emil Budianto selaku Pembimbing I dan Dra. Helmiyati, MSi. dengan sabar membimbing dan mengajarkan tentang kimia polimer, penulis juga belajar tentang semangat, keberanian, kedisiplinan dan kejujuran.
3. Dr Ridla Bakri. selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Dra. Tresye Utari MSi. selaku Koordinator Bidang Penelitian.
4. Prof Usman selaku pembimbing akademik, Ibu Widajanti, Ibu Widyastuti, Dr Herry Cahyana, Dr Asep Saefullah, Prof Soleh, Prof Endang, Ibu Yani, Dr Yoki Yulizar dan dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberi ilmunya dengan tulus dan mengajarkan ilmu yang bersifat *soft skill* dan membangun karakter yang baik pada pribadi mahasiswa dengan keikhlasan dan ketulusan hati.

5. Dr. Nurudin Budiman, Bapak Dedi Juniardi yang telah membantu dalam proses karakterisasi hasil penelitian ini.
6. Bapak Amin, yang telah banyak membantu dalam kelancaran penelitian ini dan Ibu Ina, Ibu Cucu , Ibu Ema, Bapak Mardji, Bapak Trisno, Bapak Hadi serta Bapak Supri serta seluruh karyawan.
7. Tim polimer: Ari, Ami, Citra, Janti dan Atri serta Iman, Kakak Ari
8. Teman-teman Kimia angkatan 2004 yang telah banyak memberikan bantuan, doa, dukungan.
9. Sakti Indraprasta, Dian, Imel, Cing, Alek, Tina, Vero, Adin, Uth, Wuri, Calvin, Agus L, Lani, Nagun, Winny, Bernat, Mr Prem, teman-teman dansa, komisi pemuda GKI Jatibening dan GKI Rawamangun. Terimakasih untuk dukungan dan motivasinya serta tiap kenangan yang sempurna. Hidup semakin berwarna karena kehadiran kalian.
10. Adik-adik Kimia angkatan 2005, dan 2006 yang telah memberikan dukungan, khususnya AKK ku Rianti, Egi, Stevanny, Tanti, Sara, Yulianlis, Stevannus, Arief

Penulis menyadari skripsi ini tidak luput dari kekurangan baik dari segi materi maupun penyajiannya. Namun penulis berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis dan pembaca.

Penulis

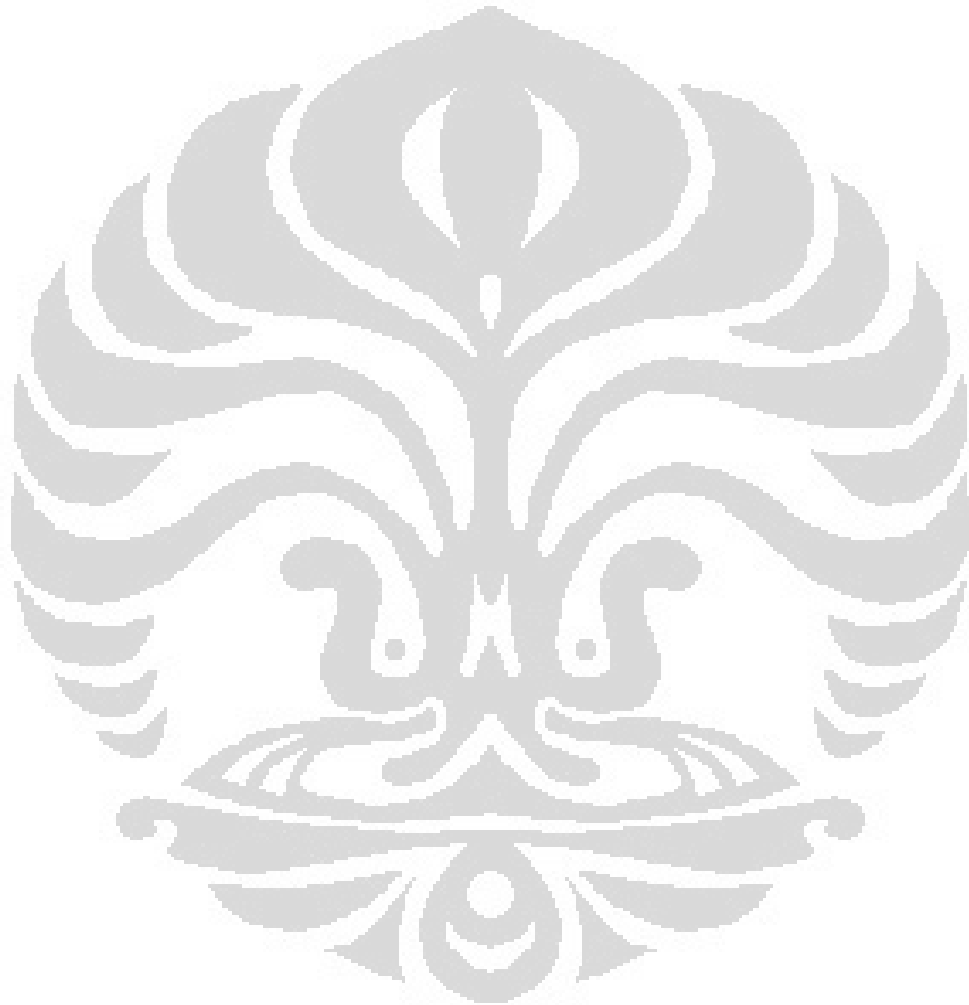
2008

DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Komponen Polimer Emulsi	7
2.1.1 Monomer	7
2.1.2 Air	11
2.1.3 Surfaktan	11
2.1.4 Inisiator	14
2.2 Sifat Polimer Emulsi	16
2.2.1 Ukuran Partikel dan Bentuk Partikel	16

2.2.2	Polidispersitas	16
2.2.3	Viskositas	17
\ 2.3	Teknik Polimerisasi Emulsi	18
2.3.1	Teknik Batch	18
2.3.2	Teknik Seeding	18
2.3.3	Teknik Kontinu	19
2.3.4	Teknik SemiKontinu	19
2.4	Mekanisme Polimerisasi Emulsi	20
BAB III.	Metode Penelitian	21
3.1	Alat dan Bahan	22
3.1.1	Alat	22
3.1.2	Bahan	22
3.2	Metode Kerja	23
3.2.1	Optimasi Homopolimer MMA	23
3.2.2	Karakterisasi Hasil Polimerisasi	26
3.2.2.1	Kandungan Padatan	26
3.2.2.2	Viskositas	27
3.2.2.3	Ukuran dan Distribusi Ukuran Partikel	28
3.2.2.4	Spektrum IR	28
3.2.2.5	Temperatur Gelas	29

BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN .	31
4.1 Pembentukan Homopolimerisasi Metil Metakrilat	31
4.2 Pengaruh Konsentrasi Monomer	42
4.3 Pengaruh Porsen Inisiator APS	49
4.4 Pengaruh Konsentrasi Surfaktan	55
4.5 Hubungan Variasi Konsentrasi Monomer, Inisiator dan Surfaktan	62
4.6 Karakterisasi Polimer Core Metil-Metakrilat dengan FTIR	63
4.7 Karakterisasi Polimer Core Metil-Metakrilat secara termal dengan DSC	64
BAB V. KESIMPULAN	67
5.1 Kesimpulan	67
DAFTAR ACUAN	69
LAMPIRAN	73

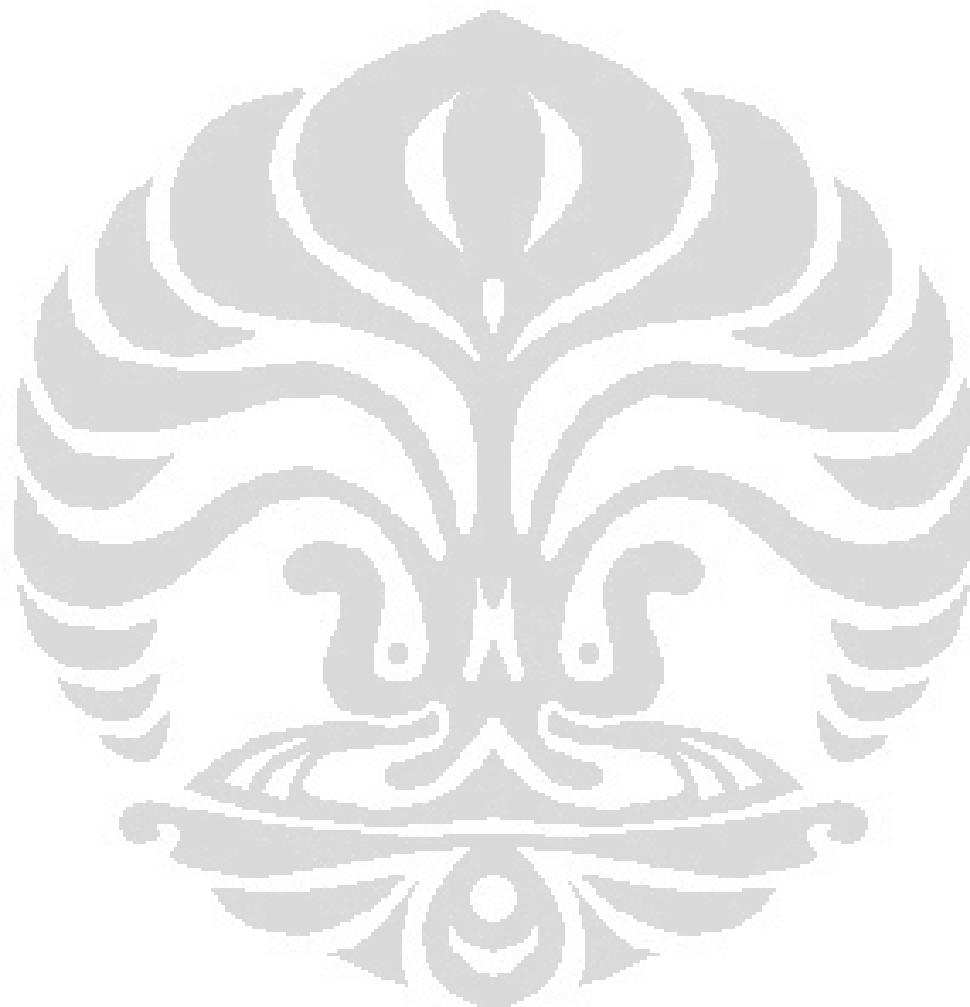


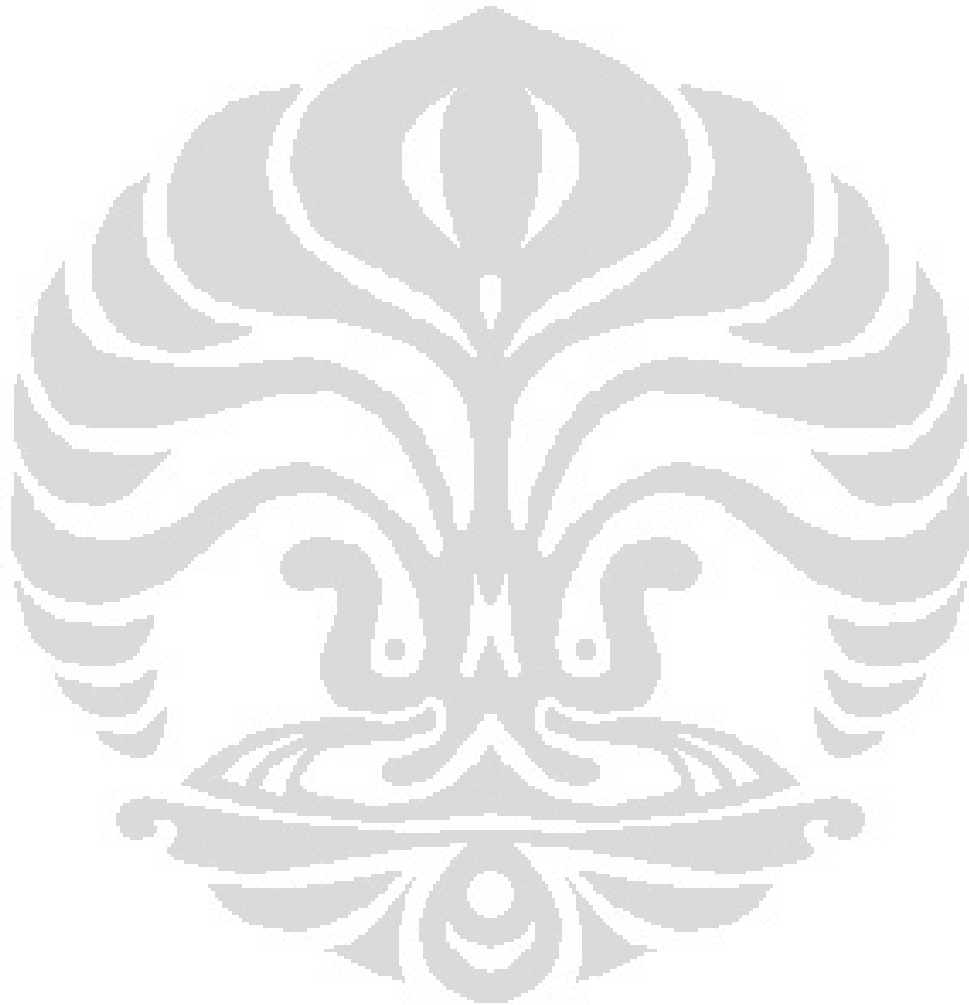
DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Struktur Metil metakrilat	8
Gambar 2.2 Polimer beserta suhu transisi gelas	9
Gambar 2.3 Bentuk misel sistem minyak dalam air	12
Gambar 2.4 Pembentukan misel saat konsentrasi SLS Mencapai CMC	13
Gambar 2.5 Struktur molekul sodium lauril sulfat	13
Gambar 2.6 Struktur Inisiator Ammonium Persulfat	15
Gambar 2.7 Distribusi Partikel Polimodal dan Monomodal	17
Gambar 3.1 Diagram Rancangan Optimasi Homopolimer MMA	24
Gambar 3.2 Tahapan Polimerisasi Core Metil Metakrilat	25
Gambar 3.3 Reaktor Skala Laboratorium	26
Gambar 4.1 Hasil polimerisasi Emulsi Core Metil Metakrilat	31
Gambar 4.2 Tahap Inisiasi dalam Polimerisasi Metil Metakrilat dengan Inisiator Ammonium Persulfat	36
Gambar 4.3 Mekanisme Pembentukan partikel core MMA	37
Gambar 4.4 Tahap Propagasi dalam Polimerisasi Metil Metakrilat dengan Inisiator Ammonium Persulfat	37
Gambar 4.5 Terminasi secara kombinasi dan disproporsionasi	39
Gambar 4.6 Tahap Polimerisasi Emulsi	41

Gambar 4.7	Grafik Pengaruh Konsentrasi MMA terhadap Persen Konversi	44
Gambar 4.8	Grafik Pengaruh Konsentrasi MMA terhadap homopolimer MMA pada 2% APS	45
Gambar 4.9	Grafik Pengaruh Konsentrasi MMA terhadap homopolimer MMA pada 3% APS	46
Gambar 4.10	Grafik Pengaruh persen Inisiator terhadap Persen Konversi	49
Gambar 4.11	Belitan Homopolimer.	50
Gambar 4.12	Pengaruh Inisiator APS terhadap Homopolimer MMA pada 30% MMA	51
Gambar 4.13	Pengaruh Inisiator APS terhadap Homopolimer MMA pada 30% MMA	51
Gambar 4.14	Pengaruh Inisiator dan Monomer terhadap Ukuran Ukuran partikel homopolimer MMA pada 5 CMC	55
Gambar 4.15	Pengaruh Nilai CMC terhadap Persen Konversi	56
Gambar 4.16	Grafik Pengaruh Nilai CMC terhadap Persen Konversi	56
Gambar 4.17	Pengaruh Inisiator dan Surfaktan terhadap Persen Konversi pada 25% MMA	57
Gambar 4.18	Grafik Hubungan konsentrasi surfaktan dengan Ukuran Partikel	59

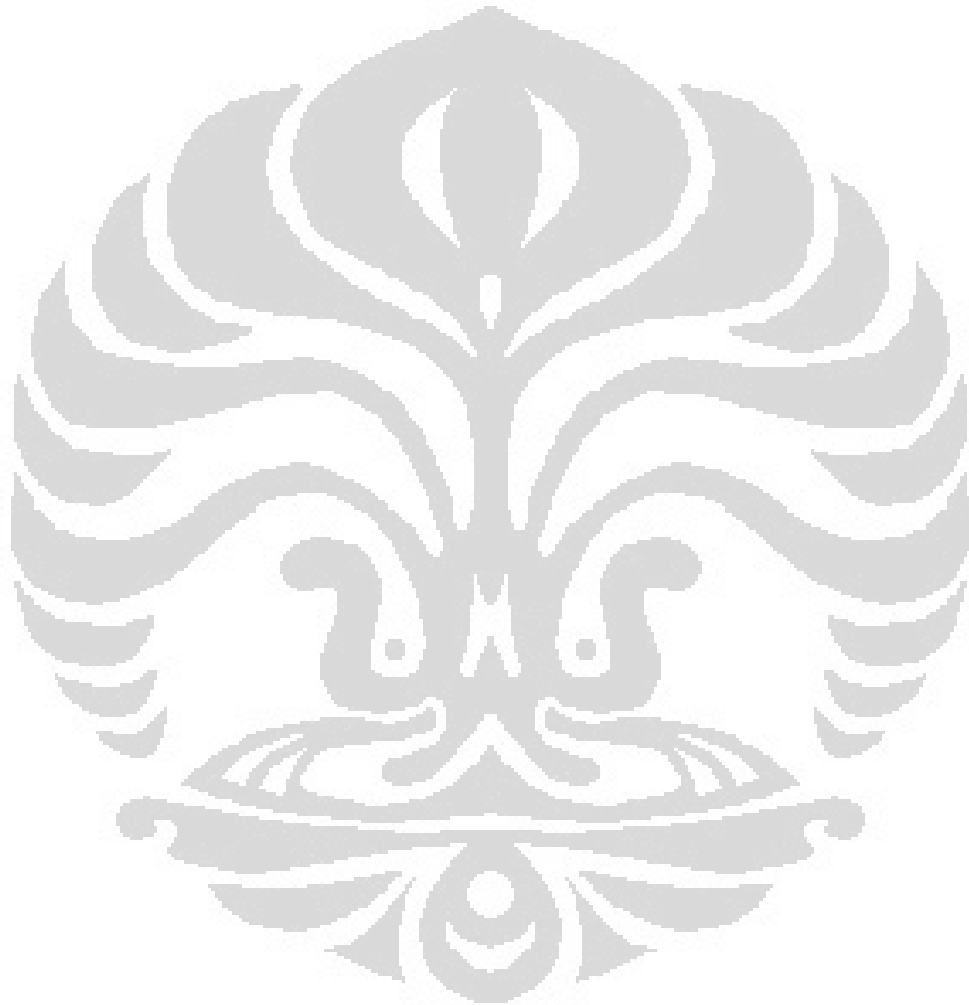
Gambar 4.19 Jenis-jenis Partikel dalam Sistem Emulsi	59
Gambar 4.20 Pengaruh Inisiator dan Surfaktan terhadap Ukuran Partikel pada 25% MMA	61





DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Spesifikasi monomer Metil Metakrilat	8
Tabel 2.2 Spesifikasi polimer Metil Metakrilat	10
Tabel 2.3 Spesifikasi Sodium Lauril Sulfat	14
Tabel 2.4 Spesifikasi Inisiator Ammonium Persulfat	15
Tabel 4.1 Data Umum hasil Polimerisasi	32
Tabel 4.2 Data Waktu Paruh Inisiator APS	34
Tabel 4.3 Data Karakterisasi Homopolimer MMA untuk % konversi, dan instrument Malvern Zeta Analyzer untuk variasi konsentrasi MMA dan APS	47
Tabel 4.4 Data Perbandingan pada kenaikan ketiga variasi	63



DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Formula	74
Lampiran 2 Diagram Tahapan Optimasi Polimerisasi MMA	76
Lampiran 3 Perhitungan <i>Solid Content</i>	78
Lampiran 4. Gambar Endapan Polimer	79
Lampiran 5. Gambar Endapan Polimer bantuk bubuk	80
Lampiran 5. Data Ukuran Partikel Skala Nano	81
Lampiran12. Data FTIR monomer MMA	88
Lampiran13. Data Standar FTIR Polimer Metil Metakrilat	89
Lampiran 14 Data FTIR Polimer MMA	90
Lampiran15. Data <i>Temperature Glass</i>	91

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Polimer sintetik merupakan material yang makin banyak digunakan dalam keseharian kita di berbagai bidang aplikasi. Salah satu jenis polimer sintetik yang banyak digunakan saat ini adalah polimer emulsi. Hal ini diperkuat oleh data kebutuhan polimer sintetik emulsi yang mencapai 7,4 juta metrik ton pada tahun 1998^[1]. Ukuran partikel dan keseragaman ukuran partikel polimer merupakan salah satu faktor yang menentukan sifat/karakter polimer emulsi contoh sifat aliran dan sifat optik. Sebagai contoh, suatu bahan pelapis dengan ukuran partikel yang kecil akan memberikan hasil *coating* yang halus dan kestabilan lateks yang cukup lama. Di samping itu, ukuran diameter partikel polimer yang kecil dan *monodisperse* dapat menyebabkan aplikasi bahan pelapis yang lebih transparan^[2].

Telah sejak lama ditemukan bahwa polimer emulsi yang *monodisperse* dengan diameter ukuran partikel 200-300 nm memiliki sifat optik dalam pembentukan warna^[3] dan dapat diterapkan dalam bidang industri terutama aplikasi *coating*. Ruhl mencoba menghasilkan polimer berwarna dari prinsip pembentukan warna dari sudut refleksi. Sinar putih datang akan direfleksikan dengan sudut refleksi tertentu maka menghasilkan warna yang beragam. Hal ini sesuai dengan difraksi hukum Bragg yang menyatakan bahwa suatu sinar

tampak monokromatis dapat didifraksikan pada permukaan benda dengan ukuran seragam dan tersusun secara teratur akan sudut refleksi dan pada sudut pandang yang berbeda akan menghasilkan efek warna yang spesifik. Fenomena ini dapat diamati pada batuan opal alami yang tersusun atas *sphere* silika berskala submikroskopis dengan ukuran sama dan memiliki pola kisi kubus pusat muka (*face centered cubic*, fcc). Kisi kristal batuan opal ini ternyata mampu merefleksikan warna dari sinar putih yang datang dan menghasilkan warna tertentu tergantung dari sudut refleksi yang dihasilkan^[3].

Banyak penelitian yang mencoba menelusuri mekanisme pembentukan partikel dan faktor-faktor yang mempengaruhi ukuran dan distribusi ukuran partikel. Jianjun mensintesis polimer metil metakrilat ukuran nanopartikel dengan iradiasi gelombang mikro pada polimerisasi emulsi tanpa menggunakan emulsifier. Adanya gelombang mikro ini bertujuan agar dekomposisi inisiator potassium persulfat lebih cepat. Dari penelitian tersebut dihasilkan ukuran partikel dengan 45 sampai 67 nm^[4].

Egen, M dan Zentel, R, melakukan polimerisasi dengan menggunakan monomer turunan metakrilat dan melakukan polimerisasi beberapa monomer metakrilat tanpa surfaktan untuk menghasilkan polimer yang *monodisperse*^[5].

Selain dari eksperimen yang dilakukan, ternyata Jorge H mencoba membuat model matematika untuk distribusi ukuran partikel dari MMA dan derajat polimerisasi MMA untuk konsentrasi monomer yang rendah. Persamaan kinetik yang telah diturunkan dapat berguna untuk mendapatkan perkiraan distribusi ukuran dan kecepatan polimerisasi sebelum dilakukan

eksperiment^[6]. Krishan T juga telah melakukan percobaan terhadap polimer emulsi pada monomer metil metakrilat dan menerangkan bahwa ada pengaruh inisiator terhadap ukuran partikel^[7]. Kai kang melakukan sintesis polimer pMMA, pAA dan pEA dan mencoba memberikan hubungan antara penggunaan inisiator untuk mengontrol ukuran partikel dan distribusinya^[8].

Untuk pengembangan lebih lanjut, polimerisasi metil metakrilat telah dilakukan oleh Lela S dan Umi K. Keduanya melakukan variasi teknik dan konsentrasi surfaktan dilakukan untuk mengetahui hubungannya pada ukuran partikel dan keseragamannya^[9,10]. Iman A melakukan kombinasi *core-shell* pMMA-BA. Namun sebelumnya mencari kondisi optimum untuk homopolimerisasi metil metakrilat dengan variasi konsentrasi monomer dan menggunakan variasi jenis inisiator yang berbeda yaitu inisiator termal dan redoks. Dari penelitian tersebut berhasil diperoleh homopolimerisasi metil metakrilat dengan ukuran mencapai 105 nm dicapai saat menggunakan inisiator termal namun kandungan padatan masih rendah yaitu sekitar 67-73 persen^[11]. Secara umum, banyak penelitian yang melakukan variasi konsentrasi monomer, inisiator dan surfaktan dilakukan secara terpisah-pisah.

1.2 Perumusan Masalah

Penelitian ini merupakan pengembangan dari penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Umi K, yang mencari kondisi optimum sintesis homopolimerisasi metil metakrilat. Penelitian ini memvariasikan konsentrasi

inisiator, surfaktan SLS dan teknik. Dari eksperimen tersebut diperoleh kondisi terbaik dengan nilai persen konversi sebesar 88,34%, ukuran partikel 88,24 nm dengan distribusi ukuran partikel yang bersifat *monodisperse*^[13]. Hasil tersebut memberikan gambaran bahwa untuk persen konversi dan distribusi ukuran partikel telah dicapai hasil yang bagus. Namun ukuran partikel yang dihasilkan masih terlalu kecil.

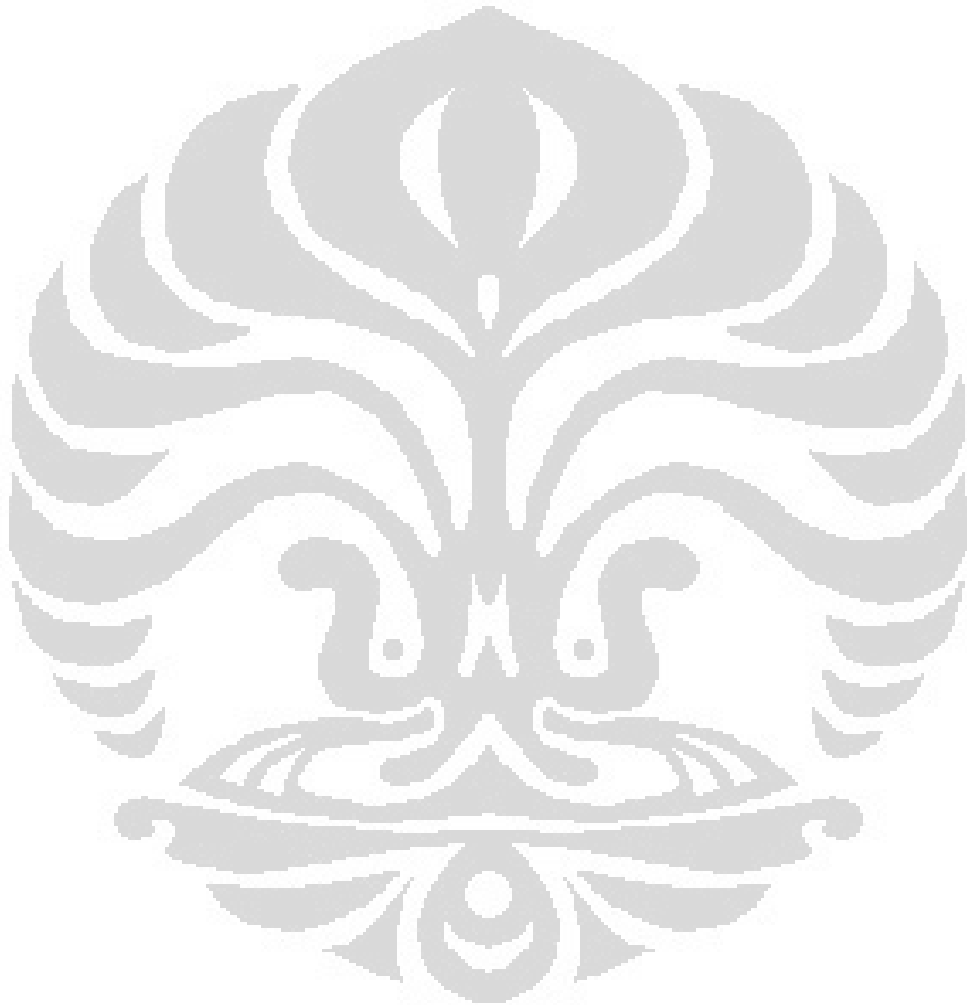
Ukuran partikel poli(MMA) dengan 88,24 nm akan menyulitkan tercapainya ukuran 300 nm meskipun metil metakrilat tersebut akan dilapisi lagi dengan monomer lunak. Sementara untuk menghasilkan efek warna opal diperlukan ukuran *core-shell* sekitar 300 nm^[3]. Dengan demikian, ukuran *core*-nya sendiri harus sekitar 100-200 nm.

Oleh karena itu, penelitian kali ini melakukan variasi konsentrasi surfaktan sodium lauril sulfat (SLS), konsentrasi inisiator ammonium persulfat (APS) serta konsentrasi monomer MMA agar dihasilkan ukuran partikel poli(MMA) yang lebih besar. Adapun teknik yang digunakan adalah teknik semikontinu.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk melihat pengaruh konsentrasi inisiator ammonium persulfat (APS), konsentrasi monomer metil metakrilat (MMA) dan konsentrasi surfaktan sodium lauril sulfat (SLS) terhadap persen konversi, ukuran partikel, dan indeks polidispersitas pada homopolimerisasi metil metakrilat serta mendapatkan kondisi optimum agar diperoleh ukuran

partikel poli(MMA) sebesar 100-200 nm dengan nilai persen yang relatif tinggi.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Polimer emulsi merupakan salah satu jenis dari polimerisasi radikal yang melibatkan air, monomer, inisiator dan surfaktan. Jenis yang paling banyak ditemui adalah polimer emulsi dengan tipe minyak dalam air. Pada polimerisasi emulsi monomer merupakan sistem minyak dan surfaktan sebagai emulsifier dalam fasa air, sedangkan reaksi polimerisasi akan terjadi di dalam misel-misel surfaktan di dalam air. Polimer emulsi sering diaplikasikan dalam bidang industri. Misalnya, cat, kertas *coatings*, bahan perekat dan pewarna kain. Polimerisasi emulsi juga sering digunakan agar mendapatkan persen konversi yang tinggi. Selain itu, produk emulsi tersebut dapat langsung digunakan tanpa dipisahkan dari pelarut air sebagai medium pendispersi.

2.1 Komponen dalam Polimerisasi Emulsi

Di dalam proses polimerisasi emulsi terdapat empat komponen utama yang mutlak diperlukan, yaitu monomer, air, surfaktan inisiator dan komponen tambahan lain yang diperlukan, misalnya KOH.

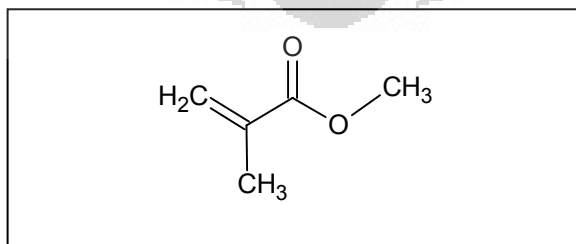
2.1.1 *Monomer*

Monomer merupakan molekul yang sederhana yang dapat berikatan secara kimia dengan monomer sejenis atau berbeda jenis membentuk polimer. Monomer ester metakrilat merupakan kelompok monomer dengan struktur

kimia yang secara utama ditentukan oleh R-sebagai gugus samping. Struktur fisika dan kimia suatu polimer ditentukan oleh gugus R, berat molekul dan taktisitas. Monomer metakrilat berbeda dengan jenis akrilat, karena mempunyai gugus metil pada posisi α dari gugus vinil. Tabel 2.1 menunjukkan spesifikasi dan Gambar 2.1 merupakan struktur dari metil metakrilat.

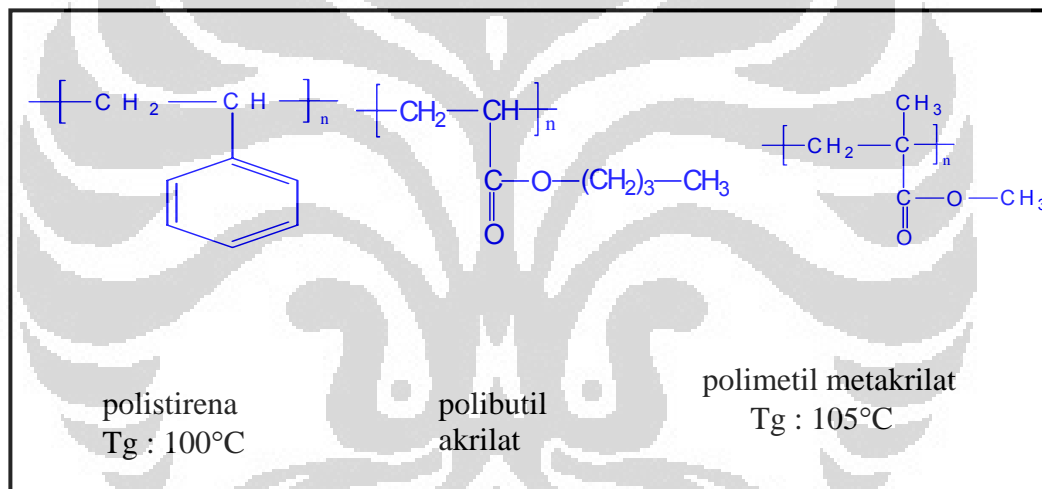
Tabel 2.1 Spesifikasi metil metakrilat ^[12]

Sifat	Nilai
Wujud fisik	cairan tidak berwarna
Berat molekul (g/mol)	100,11
Rumus molekul	$C_5H_8O_2$
Kerapatan (g/cm ³)	0,939
Kelarutan dalam air (g/l)	15
Titik leleh (°C)	-48
Titik didih (°C)	100-101
Titik nyala (°C)	13
Transisi gelas (°C)	105
Indeks refraksi	1,412
Viskositas (cP) pada 20°C	0,6



Gambar 2.1 Struktur metil metakrilat

Pemilihan monomer biasanya dilakukan berdasarkan hasil akhir polimer yang diinginkan. Salah satu alasan yang dipertimbangkan dalam pemilihan monomer adalah suhu transisi gelas (T_g). T_g merupakan suhu dimana monomer berubah dari keadaan gelas menjadi elastis. Tiap polimer memiliki T_g yang spesifik, seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.2. Dalam penelitian ini digunakan tiga jenis monomer, yaitu stirena, butil akrilat dan metil metakrilat.



Gambar 2.2. Polimer beserta suhu transisi gelas

Berdasarkan sifat fisik suhu transisi gelas monomer, maka monomer diklasifikasikan sebagai :

- Monomer Keras

Monomer keras merupakan monomer yang memiliki T_g tinggi atau di atas suhu kamar. Homopolimer yang terbentuk bersifat keras dan mempunyai ketahanan

mekanik yang tinggi. Contoh : stirena (T_g polistirena adalah 100°C) dan metil metakrilat (T_g poli(metil metakrilat) adalah 105°C)^[1].

- Monomer Lunak

Monomer yang memiliki T_g rendah atau di bawah suhu kamar. Homopolimer yang terbentuk biasanya bersifat lunak atau *rubbery* dan *tacky*. Contoh : etilena (T_g polietilena adalah -20°C)^[1].

Aplikasi *coating* biasanya menggunakan polimer/kopolimer yang mempunyai suhu transisi gelas $10-40^\circ\text{C}$.^[1] Oleh karena itu biasanya digunakan perpaduan antara monomer keras dengan lunak sehingga dihasilkan polimer dengan suhu transisi gelas yang cocok.

Poli(MMA) memiliki sifat yang kaku, dan memiliki derajat hidrolisis yang lebih rendah pada suasana asam ataupun basa daripada polimer akrilat. Sifat kimia pada poli(MMA) dapat dilihat dari Tabel 2.2 dan Gambar 2.2.

Tabel 2.2 Spesifikasi polimer metil metakrilat ^[13]

Sifat	Nilai
Wujud fisik	cairan tidak berwarna
Rumus molekul	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$
Kerapatan (g/cm^3)	1,19
Titik leleh ($^\circ\text{C}$)	130-140
Titik didih ($^\circ\text{C}$)	200
Transisi gelas ($^\circ\text{C}$)	105
Indeks refraksi	1,4899

2.1.2 Air

Fungsi air pada polimerisasi emulsi adalah sebagai medium dispersi yang dapat menyerap dan menyebarkan panas yang timbul dari reaksi eksoterm yang terjadi. Penggunaan air dalam polimerisasi emulsi ini biasanya berkisar antara 35-65%. Air yang digunakan harus memiliki kualitas yang baik agar tidak mengganggu proses polimerisasi, misalnya air demineral.

2.1.3 Surfaktan

Surface active agent atau surfaktan merupakan salah satu zat yang sangat penting dalam polimer emulsi. Surfaktan dapat memiliki beberapa fungsi yaitu sebagai tempat terjadinya reaksi polimerisasi dan menstabilkan partikel polimer yang tumbuh^[1].

Surfaktan sendiri merupakan suatu zat dengan struktur yang terdiri dari dua bagian yaitu bagian liofilik (suka pelarut) dan liofobik (tidak suka pelarut). Dalam hal pelarut air, bagian liofilik yang bersifat polar disebut gugus hidrofilik sedangkan bagian liofobik yang nonpolar disebut hidrofobik. Berdasarkan gugus hidrofiliknya, surfaktan dibagi menjadi empat yaitu:

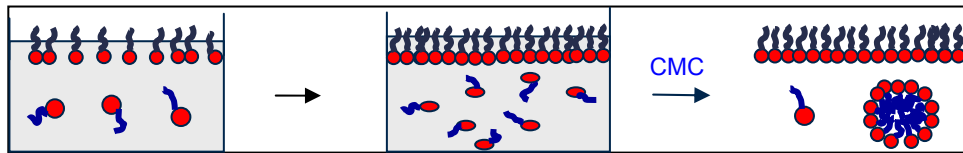
- *Surfaktan anionik*, memiliki gugus hidrofilik yang bermuatan negatif. Contohnya : gugus-gugus karboksilat, sulfat, sulfonat dan fosfat.
- *Surfaktan kationik*, gugus hidrofiliknya bermuatan positif. Contohnya : garam-garam ammonium kuarterner rantai panjang.

- *Surfaktan zwiterionik*, memiliki gugus hidrofilik yang bermuatan positif maupun negatif. Contohnya : asam amino rantai panjang.
- *Surfaktan nonionik*, gugus hidrofiliknya tidak mempunyai muatan.
Contohnya: dodesil alkohol etoksilat.

Pada konsentrasi tertentu, surfaktan akan membentuk kluster yang biasa disebut misel. Konsentrasi ini disebut *Critical Micelle Concentration* (CMC). Definisi CMC adalah konsentrasi surfaktan dimana surfaktan tersebut membentuk misel secara spontan. Ketika surfaktan dilarutkan dalam pelarut, zat yang mengandung gugus liofobik menjauhi pelarut, kemudian dengan meningkatnya konsentrasi surfaktan yang masuk, surfaktan akan berkumpul di permukaan dengan orientasi sesama gugus liofobik menjauhi pelarut dan energi bebas larutan akan diminimumkan. Ilustrasi bentuk misel minyak dalam air dapat dilihat pada gambar 2.3 dan ilustrasi pembentukan misel dapat dilihat pada gambar 2.4.

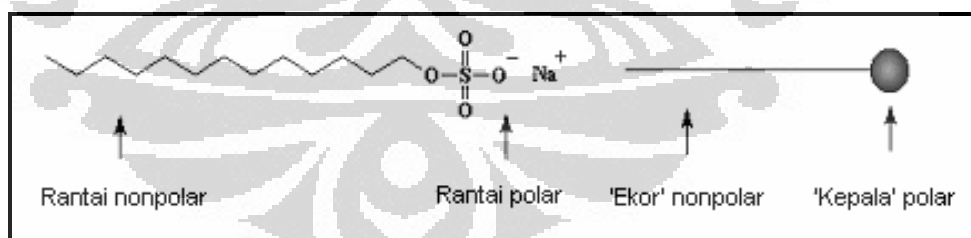


Gambar 2.3. Bentuk misel sistem minyak dalam air^[14]



Gambar 2.4 Pembentukan Misel Saat Konsentrasi SLS mulai naik mencapai CMC

Nilai CMC suatu surfaktan sangat bergantung pada struktur kimia, kehadiran elektrolit, temperatur larutan. HLB (*Hydrophilic-Llyphophilic Balance*) merupakan nilai yang mengindikasikan tingkat polaritas dari molekul surfaktan. Dunn mengatakan bahwa bahwa nilai HLB meningkat seiring dengan meningkatnya sifat hidrofil dari molekul surfaktan^[15]. Dalam penelitian ini digunakan surfaktan sodium lauril sulfat (SLS) yang termasuk surfaktan anionik. Gambar 2.5 menunjukkan rumus struktur dari SLS dan Tabel 2.3 merupakan sifat fisik dan kimia untuk SLS.



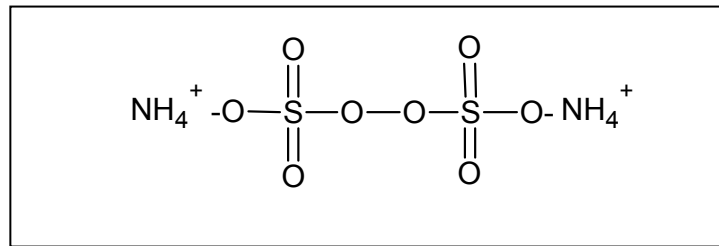
Gambar 2.5 Struktur sodium lauril sulfat^[16]

Tabel 2.3 Spesifikasi sodium lauril sulfat^[17]

Parameter SLS	Nilai
Wujud	Bubuk kristal putih
Berat molekul	288,38 g/mol
Berat jenis	1,01 g/cm ³
CMC (25°C)	2,2 g/L
HLB	40
Titik leleh	206°C
Kelarutan dalam air	250 g/L (20°C)

2.1.4 Inisiator

Inisiator merupakan sumber radikal bebas dalam polimerisasi emulsi. Inisiator berperan menginisiasi terjadinya reaksi polimerisasi adisi monomer-monomer untuk membentuk polimer^[18]. Pada penelitian kali ini digunakan inisiator ammonium persulfat. Radikal sulfat akan terbentuk akibat suhu. Hal ini sangat terkait dengan laju dekomposisi inisiator APS menjadi radikal bebas dispesifikasikan sebagai waktu paruh. Waktu paruh adalah waktu yang dibutuhkan larutan inisiator pada suhu tertentu untuk mencapai setengah dari konsentrasi awal. Penurunan konsentrasi ini diperoleh melalui cara dekomposisi termal. Gambar 2.6 menunjukkan struktur ammonium persulfat dan Tabel 2.4 merupakan spesifikasi dari ammonium persulfat.



Gambar 2.6 Struktur amonium persulfat

Tabel 2.4 Spesifikasi inisiator APS ^[19]

Parameter	Amonium Persulfat
Rumus molekul	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Berat molekul (g/mol)	228,18
Wujud fisik	Serbuk putih higroskopis
Titik leleh (°C)	120
Berat jenis (g/cm ³)	1,982
Kelarutan (g/liter H ₂ O)	800 (25°C)
Waktu paruh (jam) *	± 192 (50°C) ± 8,4 (70°C) ± 0,55 (90°C)

Keterangan * : Nilai pendekatan dan tergantung pada pH

2.2 Sifat Polimer Emulsi

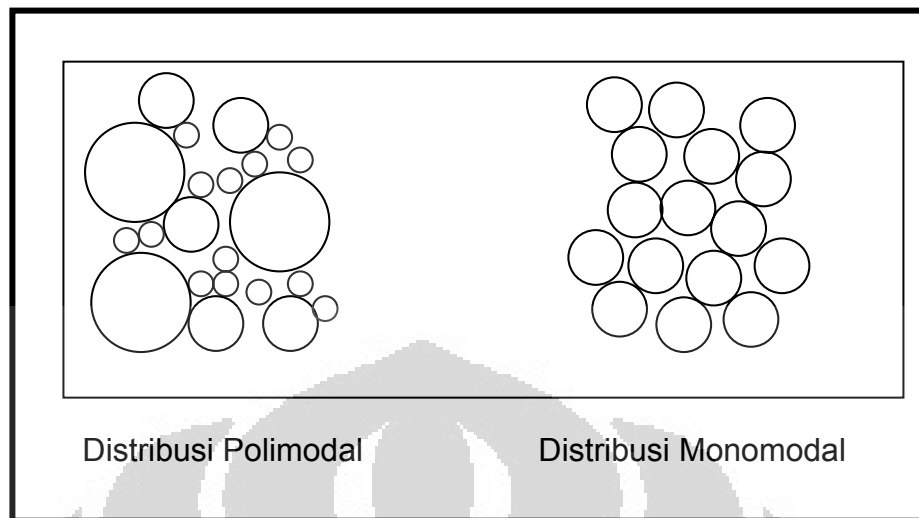
2.2.1 Ukuran Partikel dan Bentuk Partikel

Ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel memiliki peranan yang sangat besar dalam menentukan sifat dari polimer emulsi, seperti viskositas atau kestabilan. Ukuran diameter partikel polimer emulsi yang terdistribusi

dalam media air adalah sebesar 1 nm – 1000 nm^[16]. Partikel dispersi ini dapat menghamburkan cahaya sehingga menimbulkan penampakan yang keruh (*milky*). Partikel polimer yang terlalu kecil sulit untuk menghamburkan sinar/cahaya tampak, sehingga memiliki penampakan yang lebih transparan (tembus cahaya). Polimer dispersi umumnya berbentuk partikel bulat (*spherical*). Namun bentuk dari polimer dipengaruhi oleh konsentrasi surfaktan yang digunakan. Partikel polimer akan berbentuk bulat jika konsentrasi surfaktan yang digunakan berada 1-5 CMC sedangkan akan berbentuk lamelar jika di atas 10 CMC.

2.2.2 *Polidispersitas*

Proses polimerisasi emulsi melibatkan dua fasa cair, dan menghasilkan fasa padat yang terdispersi dalam media cair. Maka dari itu, polimer emulsi mempunyai ukuran partikel yang beragam. Distribusi ukuran partikel polimer dibagi menjadi polimodal (*polidisperse*) dan monomodal (*monodispers*). Polimer dengan distribusi polimodal mempunyai ukuran partikel yang bervariasi dengan perbedaan cukup besar. Distribusi ukuran partikel yang dihasilkan akan melebar, atau mempunyai banyak puncak kurva distribusi. Gambar 2.7 menunjukkan polimer yang *monodisperse* dan *polidisperse*



Gambar 2.7 Distribusi Partikel polimodal dan monomodal^[20]

2.2.3 Viskositas

Viskositas pada polimer emulsi menunjukkan kekentalan dan kemampuan emulsi dalam mengalir. Polimer yang bercabang akan lebih kental dibandingkan dengan polimer rantai lurus dengan berat molekul yang sama. Polimer yang berukuran kecil akan memiliki nilai viskositas yang lebih tinggi dibandingkan dengan polimer yang berukuran besar. Penentuan viskositas berhubungan erat dengan gaya gesek (*friction*) dengan spindle.

2.3 Teknik Polimerisasi Emulsi

Polimerisasi emulsi menggunakan campuran dengan komponen air, surfaktan, monomer dan inisiator sehingga bagaimana teknik pencampuran komponen-komponen tersebut akan sangat berpengaruh terhadap produk

polimer yang dihasilkan. Oleh karena itu di dalam polimerisasi emulsi dikenal empat macam teknik yaitu *batch*, *seeding*, kontinu dan semikontinu.

2.3.1 Teknik Batch

Pada teknik ini semua komponen yang diperlukan dalam reaksi polimerisasi dicampurkan pada awal reaksi. Kelebihan dari polimerisasi cara ini adalah sederhana dan menghasilkan polimer dengan berat molekul tinggi. Sedangkan kekurangannya, polimer yang dihasilkan memiliki ukuran yang tidak seragam (polidispers).

2.3.2 Teknik Seeding

Pada polimerisasi emulsi dengan teknik *seeding*, sebagian air, monomer dan surfaktan dimasukkan ke dalam reaktor kemudian dilakukan penambahan inisiator secara langsung (*shot*). Setelah semua inisiator selesai ditambahkan, dilakukan *feeding* sisa air, monomer dan surfaktan. Keunggulan dari polimerisasi cara ini adalah dapat menghasilkan ukuran partikel yang relatif besar.

2.3.3 Teknik Kontinu

Teknik polimerisasi secara kontinu adalah teknik dimana semua komponen yang terlibat dalam proses polimerisasi ditambahkan bersamaan secara terus-menerus. Teknik ini memiliki keunggulan dalam pengontrolan suhu karena monomer yang ditambahkan sedikit demi sedikit.

2.3.4 Teknik Semikontinu

Pada teknik semikontinu, sebagian air dan surfaktan dicampurkan dan kemudian dimasukkan ke dalam reaktor. Selanjutnya ke dalam campuran yang disebut *initial charge* ini dimasukkan pre-emulsi monomer dan larutan inisiator secara terus-menerus ditambahkan sampai habis. Teknik semikontinu merupakan teknik polimerisasi yang paling banyak digunakan di industri polimer khususnya yang menghasilkan partikel polimer bergugus fungsi^[21]. Keuntungan pertama ialah teknik ini memfasilitasi transfer panas yang baik dan memiliki tingkat keselamatan kerja yang tinggi. Kedua, melalui teknik ini, komposisi kopolimer yang dihasilkan dapat dikontrol dengan mengubah *feed* komonomer atau kecepatan *feed* komonomer tersebut. Kelebihan lainnya dari teknik ini adalah dihasilkan ukuran partikel yang seragam (*monodisperse*).

Selain itu, dari penelitian yang dilakukan oleh Umi K. dan Lela S. Laelani juga diperoleh kesimpulan bahwa teknik semikontinu menghasilkan produk polimer homopolimerisasi metil metakrilat yang lebih optimal dibanding teknik lainnya^[9,10]. Sementara itu dari penelitian Tianhua D, dkk.pada kopolimerisasi butil metakrilat-butil akrilat dengan teknik semikontinu berhasil diperoleh ukuran partikel polimer sekitar 150 nm dengan distribusi ukuran partikel bersifat *monodisperse*^[21].

2.4 Mekanisme Polimerisasi Emulsi

Smith dan Ewart pada tahun 1940 menjelaskan kemungkinan terjadinya polimerisasi emulsi^[22]. Teori Smith dan Ewart untuk mekanisme radikal bebas polimerisasi emulsi diikuti oleh tahap berikut ini :

Interval I, 0 – 10% konversi. dimana terdapat empat macam keadaan.

Keadaan tersebut yaitu monomer di dalam misel, monomer di dalam droplet, monomer di dalam partikel polimer dan sejumlah partikel polimer yang sedang tumbuh.

Interval II, 10 – 50% konversi dimana tidak lagi terdapat miselar surfaktan, masih terdapat monomer droplet, monomer di dalam partikel polimer dan terdapat jumlah partikel yang konstan.

Interval III, 50 – 90% konversi dimana tidak lagi terdapat monomer droplet, masih terdapat monomer di dalam partikel polimer dan akan terjadi terminasi lebih lanjut^[23].

Teori ini hanya menjelaskan untuk monomer yang bersifat non polar. Untuk monomer yang sedikit polar, seperti metil metakrilat dan vinil asetat, terjadinya polimerisasi di luar misel dapat saja terjadi^[22]. Pada polimerisasi emulsi, akan terjadi perubahan berat molekul. Hal ini dikarenakan konsentrasi terdapatnya pertumbuhan rantai polimer.

BAB III

METODE PENELITIAN

Proses polimerisasi metil metakrilat dengan menggunakan teknik semikontinu. Pada polimerisasi teknik semikontinu, reaktor diisi dengan *initial charge* yang terdiri dari air dan surfaktan. Jumlah surfaktan yang terdapat pada *initial charge* ini sebesar 60% dari surfaktan total. *Initial charge* diaduk pada kecepatan 200 rpm dan suhu dinaikkan menjadi 85°C yang merupakan suhu terjadinya dekomposisi inisiator menghasilkan radikal bebas. Selanjutnya ditambahkan *stream 1* dan *stream 2* dengan jumlah volume yang sama secara bersamaan dan kontinu selama waktu *feeding*. Dalam hal ini, *stream 1* merupakan campuran air dan inisiator sedangkan *stream 2* merupakan pre-emulsi metil metakrilat (MMA) yang terdiri dari air, surfaktan sisa, MMA dan basa NaOH. Setelah *feeding* selesai, dilakukan *aging* selama satu jam pada suhu 90°C.

Selanjutnya, dilakukan karakterisasi terhadap polimer metil metakrilat yang terbentuk. Adapun karakterisasi tersebut meliputi persen konversi, berat endapan, ukuran dan estimasi berat molekul, indeks polidispersitas, indeks viskositas, spektrum IR, temperatur transisi gelas.

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat yang digunakan

- Alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium
- Oven
- Penangas air
- Tabung reaktor polimerisasi
- Termometer
- *Stirrer*
- pH meter
- Viskometer tipe Brookfield
- Neraca analitik
- Malvern Zeta Nano *Particle Analyzer Nano Series* (Nano S)
- *Differential Scanning Calorimeter* (DSC)
- FTIR

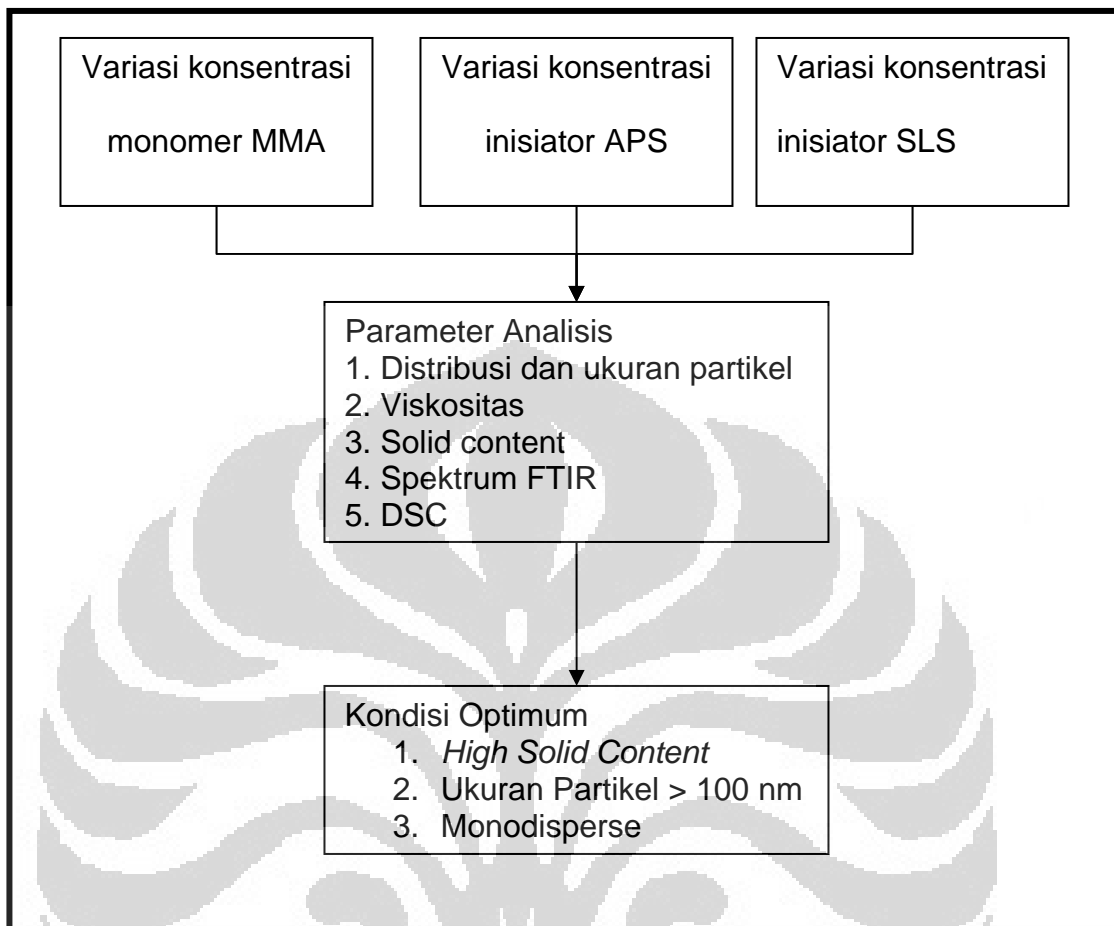
3.1.2 Bahan yang Digunakan

- Metil metakrilat
- Amonium persulfat
- Sodium lauril sulfat
- KOH
- Air demineral

3.2 Metode Kerja

3.2.1 Optimasi Polimerisasi MMA

Optimasi polimerisasi MMA dilakukan dengan variasi konsentrasi monomer MMA, inisiator APS, dan konsentrasi surfaktan. Variasi konsentrasi metil metakrilat (MMA) dilakukan pada konsentrasi 30% dan 25% MMA terhadap berat total formula, variasi konsentrasi surfaktan natrium lauril sulfat (SLS) sebesar 1CMC, 3CMC, 5 CMC dan 10 CMC, serta variasi konsentrasi inisiator termal ammonium persulfat sebesar 0,5%, 1% dan 2% APS terhadap berat monomer. Total formula yang digunakan sebesar 1000 mL (lampiran 1). Teknik yang digunakan adalah teknik semikontinu dengan waktu *feeding* 3,5 jam. Diagram rancangan untuk optimasi poli(MMA) secara sederhana dapat dilihat pada gambar 3.1 sedangkan tahapan kerja yang dilakukan selama penelitian dapat dilihat pada lampiran 2.



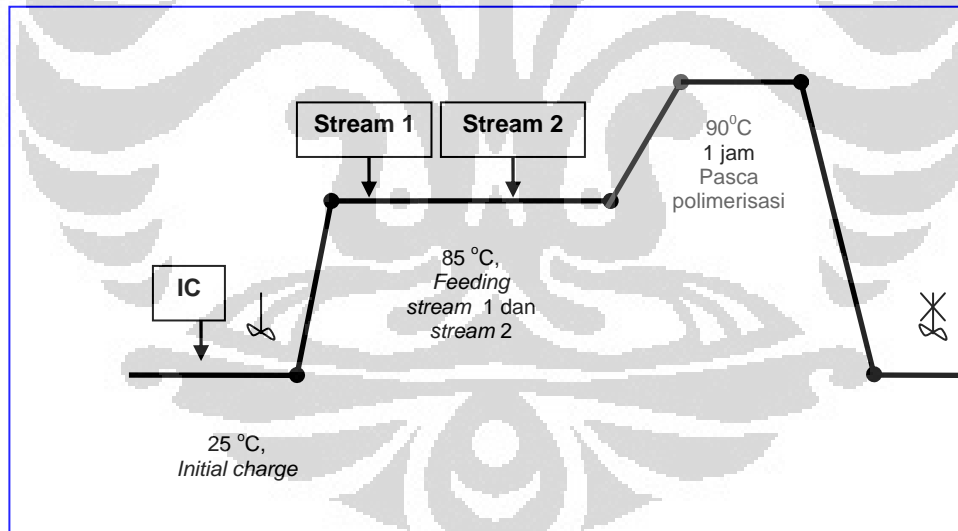
Gambar 3.1 Diagram rancangan optimasi Homopolimer MMA

Prosedur kerja yang dilakukan untuk teknik semikontinu untuk polimerisasi metil metakrilat pada berbagai formula (lampiran 1) adalah sebagai berikut :

- Initial charge* dimasukkan ke dalam reaktor dilarutkan dengan pengadukan pada kecepatan 200-300 rpm dan dipanaskan pada suhu 85°C selama lima belas menit

- b. *Stream 1* dan *stream 2* dimasukkan perlahan ke dalam reaktor dengan waktu *feeding stream 1* selama tiga jam sedangkan untuk *stream 2* waktu *feeding* dilakukan selama 3.5 jam.
- c. Kemudian dilakukan *aging* (paska polimerisasi) dengan menaikkan suhu 90°C selama satu jam

Gambar 3.2 menunjukkan tahapan prosedur kerja dengan diagram alir. Initial charge merupakan surfaktan 60% dengan air (60% dari total surfaktan yang digunakan), *stream 1* merupakan larutan inisiator, dan *stream 2* merupakan larutan pre emulsi dan di dalamnya terdapat monomer droplet. Adapun susunan reaktor yang digunakan selama penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.3.



Gambar 3.2 Tahapan polimerisasi *core* metil metakrilat



Gambar 3.3 Reaktor skala laboratorium yang digunakan

3.2.2 Karakterisasi Hasil Polimerisasi

3.2.2.1 Kandungan Padatan

Kandungan padatan diukur dengan cara memasukkan 2 gram emulsi ke dalam cawan uap yang telah diketahui berat kosongnya. Sampel kemudian dipanaskan dalam oven pada temperatur 105°C selama 2 jam. Selanjutnya didinginkan dalam desikator dan ditimbang. Persen kandungan padatan diukur dengan persamaan berikut (perhitungan lebih lengkap ada di lampiran 3)

$$\% \text{ Kandungan padatan} = \frac{W_2 - W_1}{W_3} \times 100\%$$

dimana W_1 : Berat wadah kosong
 W_2 : Berat wadah kosong + berat emulsi kering
 W_3 : Berat sampel

3.2.2.2 Viskositas (Metode Brookfield RVT)

Sampel ditempatkan dalam suatu wadah yang memiliki luas permukaan yang sama. Lalu kekentalannya diukur dengan mengatur *spindle* dan rpm yang tepat pada alat viskometer yang digunakan pada temperatur ruang. Skala yang stabil selama beberapa detik yang diperoleh pada alat viskometer dicatat. Misalnya pengukuran dilakukan dengan menggunakan :

Spindle : 5
Rpm : 6
Skala baca : 30

Maka kekentalannya adalah = $30 \times 500 = 15000$ cPs (angka 500 diperoleh dari tabel pada alat).

3.2.2.3 Ukuran dan Distribusi Ukuran Partikel

Sampel diambil dengan menggunakan ujung pengaduk, dilarutkan dalam 300 ml air demineral dan diaduk sampai homogen. Larutan sampel yang terbentuk harus sedikit transparan. Kemudian sampel 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* lebar *slit* yang optimum yaitu sekitar 6 – 8. Untuk sampel yang terlalu keruh maka *attenuator* akan berada di bawah 6 dan diperlukan pengenceran terhadap sampel. Untuk sampel yang terlalu transparan maka *attenuator* akan berada di atas 8 sehingga sampel perlu ditambah.

3.2.2.4 Spektrum IR

Dalam pengukuran ini, 0,5 – 1 gram sampel digerus sampai halus. Sebanyak 5% sampel diaduk dengan serbuk KBr, kemudian diletakkan dalam tempat sampel. Serbuk KBr sebagai blanko diletakkan dalam tempat sampel, ditempatkan pada ruang pengukuran. Selanjutnya dilakukan pengukuran blanko KBr secara otomatis dengan *setting range* panjang gelombang mulai 650 cm^{-1} sampai 4000 cm^{-1} .

3.2.2.5 Temperatur Gelas

Sampel ditimbang sebanyak 5 – 20 mg. Untuk sampel serbuk, sampel langsung digerus halus dan ditelakkan di dalam *pan*. Sedangkan untuk sampel *rubbery*, sampel *dicasting* pada plat kaca dan dikeringkan, kemudian film yang dihasilkan dipotong seukuran *pan* (diameter film sekitar 3-4 mm). Sampel dalam *pan dicrimping* dengan tutup *stainless steel* menggunakan alat *crimp*.

Selanjutnya alat DSC dinyalakan dengan mengalirkan gas nitrogen dan *setting* kenaikan suhu 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 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 disetting 50 derajat celcius di bawah T_g sedangkan untuk sampel *rubbery* (T_g rendah) digunakan nitrogen cair untuk *setting* temperatur sangat rendah. Nilai T_g campuran teoritis dihitung mengikuti persamaan Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots$$

Dimana T_g = Suhu transisi gelas kopolimer

T_{g1} = Suhu transisi gelas homopolimer 1

W_1 = Fraksi berat monomer

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembentukan Homopolimerisasi Metil Metakrilat

Penelitian difokuskan untuk mendapatkan optimasi polimerisasi emulsi homopolimerisasi metil metakrilat untuk menghasilkan ukuran partikel 100-150 nm. Hasil polimerisasi dapat dilihat pada gambar 4.1.



Gambar 4.1 Hasil homopolimerisasi Metil Metakrilat

Data karakterisasi dapat dilihat pada tabel 4.1., selain dari data tersebut, untuk mendukung polimerisasi telah berjalan dan produk hasil polimerisasi adalah metil metakrilat maka dilakukan karakterisasi dengan menggunakan IR dan analisis termal DSC. Variasi dilakukan terhadap konsentrasi surfaktan dalam CMC, konsentrasi monomer dan konsentrasi inisiator terhadap berat monomer.

Tabel 4.1 Data Umum hasil Polimerisasi

Formula	PK	V (mPa.s)	pH	UP (nm)	BM	BE (gram)	PDI
MMA 25%,0.5 CMC,0.5% APS (J)	-	-	-	-	-	-	-
MMA 25%,1 CMC,0.5% APS (I)	89,41	100	2,17	96,27	29095,7	14,5533	0,074
MMA 25%,3 CMC,0.5% APS (H)	94,89	75	2,01		-	3,734	-
MMA 25%,3 CMC,1% APS (G)	94,32	50	2,01	57,2	8605,8	30,1056	0,085
MMA 25%,3 CMC,2% APS	-	-	-	-	-	-	-
MMA 25%,5 CMC,2% APS (E)	97,21	100	1,83	114,4	43545,6	32,9	0,15
MMA 25%,10 CMC,2% APS (F)	95,9	75	1,68	-	-	11,17	-
MMA 25%,5 CMC,3% APS (L)	90,55	100	1,78	97,11	29691,9	48,72	0,153
MMA 30%,1 CMC,1% APS	-	-	-	-	-	-	-
MMA 30%,3 CMC,1% APS (B)	91,48	75	2,13	-	-	30,5	-
MMA 30%,5 CMC,1% APS (A)	98,02	87,5	2,11	63,59	11025,2	12	0,81
MMA 30%,5 CMC,2% APS (D)	95,08	100	1,86	116,8	45737,5	33	0,153
MMA 30%,5 CMC,3% APS (K)	89,5	100	1,86	100,2	31967,1	53,89	0,171

Keterangan : PK=Persen Konversi; V=Viskositas; pH=Derajat Keasaman;

BM=Berat Molekul; BE=Berat Endapan; PDI=Polidispersitas

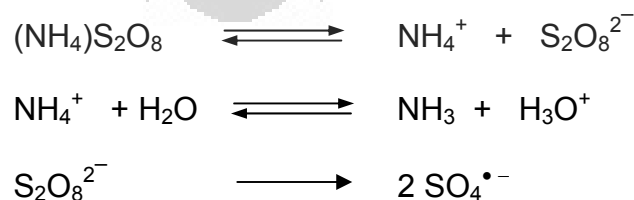
Indeks

Viskositas berperan cukup penting dalam hasil polimer emulsi khususnya aplikasi *coating*. Aplikasi polimer untuk bahan pelapis biasanya memerlukan indeks viskositas yang tidak terlalu encer namun juga tidak terlalu tinggi. Viskositas diukur berdasarkan *friction* yang ditimbulkan oleh

emulsi terhadap luas daerah *spindle* yang digunakan^[2]. Selain *friction*, nilai viskositas juga dapat diukur berdasarkan jenis polimer yang terbentuk dan keseragaman bentuk^[1,2]. Belitan rantai polimer yang bercabang memiliki nilai viskositas yang lebih besar daripada rantai lurus. Belitan rantai banyak terjadi jika menggunakan teknik semi kontinu, percobaan yang telah dilakukan oleh Ariyanti^[2].

Berdasarkan Tabel 4.1, jika dilihat hasil viskositas dari macam-macam formulasi, nilai viskositas tidak jauh berbeda satu sama lain. Secara umum nilai viskositas akan naik secara nyata seiring dengan kenaikan inisiator. Namun pada formula I viskositas mencapai nilai yang cukup tinggi. Hal ini dikarenakan bentuk molekul yang monodisperse.

Pada umumnya produk akhir dari homopolimerisasi metil metakrilat bersifat asam. Hal ini dikarenakan adanya penambahan ion hidrogen yang terbentuk saat pelarutan inisiator APS. Dengan penggunaan konsentrasi APS yang relatif besar yaitu sebesar 3% dari total berat monomer yang digunakan, maka terjadinya ion hidrogen yang terdapat di larutan semakin banyak. Pembentukan ion hidrogen dari proses pelarutan inisiator APS di dalam air dapat dijelaskan pada reaksi di bawah ini.



Sifat asam pada produk homopolimer akan berpengaruh terhadap hasil produk. Kenaikan konsentrasi APS memberikan efek yang lebih besar terhadap derajat keasaman homopolimer. Pada pH mencapai 1, reaksi hidrolisis ester akan mudah terjadi menjadi asam akrilatnya^[24]. Penambahan KOH dilakukan untuk mencegah reaksi hidrolisis.

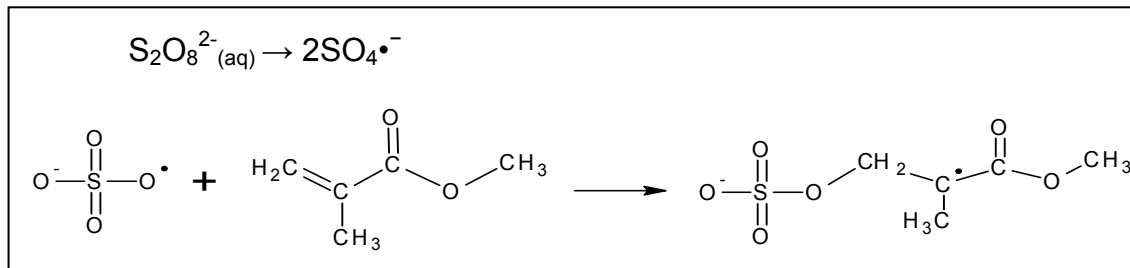
Pembentukan polimer metil metakrilat secara kinetika sangat dipengaruhi oleh konsentrasi monomer dan konsentrasi inisiator. Sedangkan konsentrasi inisiator APS ditentukan oleh laju dekomposisi yang dipengaruhi oleh temperatur. Semakin tinggi temperatur yang digunakan saat reaksi polimerisasi maka laju dekomposisi inisiator akan meningkat, hal ini sangat berkaitan erat dengan waktu paruh yang dimiliki oleh inisiator APS. Tabel 4.2 memberikan data waktu paruh dari ammonium persulfat.

Tabel 4.2 Data waktu paruh ammonium persulfat pada beberapa suhu^[1]

Suhu (°C)	Waktu paruh (jam)
50	192
70	8,4
90	0,55

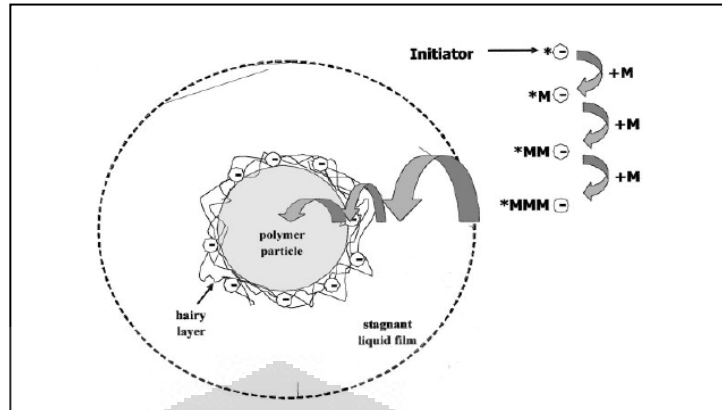
Dalam penelitian ini, temperatur yang digunakan pada saat reaksi adalah 85° . sedangkan waktu *feeding* yang digunakan relatif singkat yaitu selama 3.5 jam,. Waktu *feeding* yang digunakan berbeda dari penelitian sebelumnya, hal ini disebabkan pada awal penelitian telah dilakukan percobaan pendahuluan untuk membandingkan hasil persen konversi antara *feeding* 5 jam dan 3,5 jam. Dari data persen konversi yang didapat terlihat bahwa tidak terjadi perbedaan yang signifikan terhadap hasil persen konversi dengan *feeding* 5 jam dan 3,5 jam, sehingga pada penelitian ini waktu *feeding* yang digunakan adalah 3,5 jam. Agar monomer metil metakrilat yang tersedia dapat terpolimerisasi sempurna maka temperatur yang digunakan harus disesuaikan dengan waktu *feeding* dan waktu paruh inisiator. Jumlah radikal yang terbentuk akan semakin banyak jika digunakan temperatur yang tinggi walaupun dengan konsentrasi inisiator APS yang relatif kecil. Semakin cepat terbentuknya radikal maka, proses polimerisasi akan berlangsung lebih cepat dan menghemat waktu *feeding*.

Kelarutan ammonium persulfat dalam air sangat besar sehingga dekomposisi yang terjadi berlangsung di dalam fasa air. Produk hasil dekomposisinya merupakan radikal anion sulfat. Hal ini juga diperkuat oleh Asua yang mengatakan bahwa jika digunakan inisiator yang larut dalam air maka radikal akan terbentuk di dalam fasa air^[24].

Inisiasi

Gambar 4.2 Tahap inisiasi dalam polimerisasi metil metakrilat dengan inisiator termal amonium persulfat^[11]

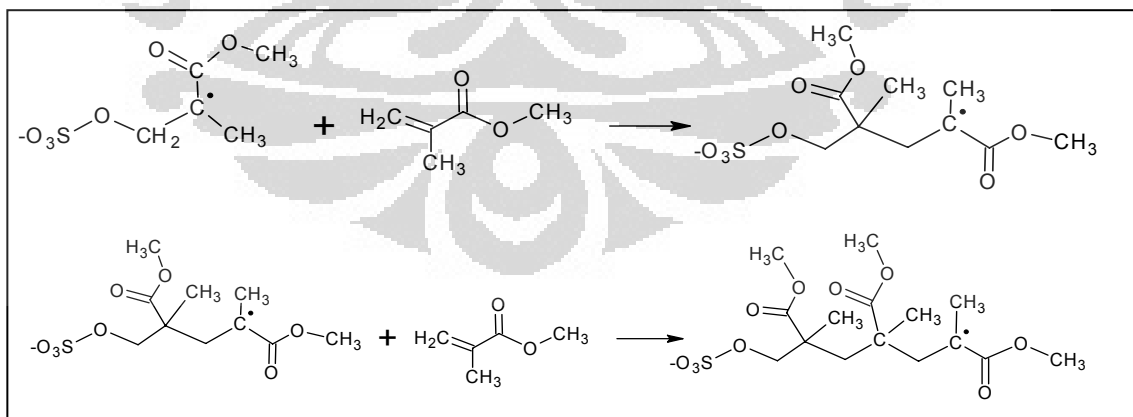
Selanjutnya radikal anion sulfat akan bereaksi dengan monomer yang tersedia dengan menyerang ikatan rangkap C=C pada monomer sehingga akan menghasilkan radikal monomer. Adapun jenis reaksi ini dikenal sebagai reaksi adisi dan tahap pembentukan monomer radikal ini dikenal sebagai tahap inisiasi. Mekanisme reaksi tahap inisiasi ditunjukkan pada gambar 4.2. Dilihat dari gugus ester yang cukup polar dan rantai karbon yang dimiliki tidak terlalu panjang maka monomer metil metakrilat sedikit larut dalam air. Hal ini terlihat pada data kelarutan sifat fisik monomer metil metakrilat. Dari sifat kelarutan monomer dan inisiator yang larut dalam air maka terjadinya inisiasi berlangsung dalam fasa air^[25]. Pada gambar 4.3 menunjukkan mekanisme pembentukan partikel core PMMA dengan radikal anionik yaitu radikal anion sulfat dengan pembentukan oligomer radikal terlebih dahulu.



Gambar 4.3 Mekanisme pembentukan partikel
core PMMA^[24].

Selanjutnya tahap inisiasi akan dilanjutkan dengan tahap propagasi, yaitu tahap perpanjangan rantai monomer radikal menjadi oligomer kemudian selanjutnya akan menjadi polimer metil metakrilat. Gambar 4.4 menunjukkan mekanisme pada tahap propagasi.

Propagasi

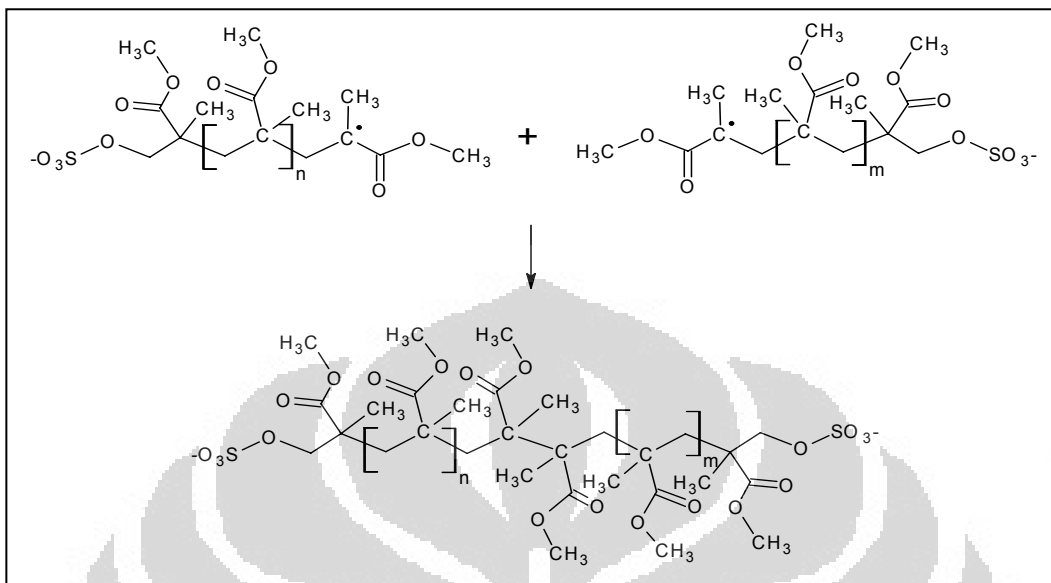


Gambar 4.4 Tahap propagasi dalam polimerisasi metil metakrilat dengan inisiator termal amonium persulfat^[11]

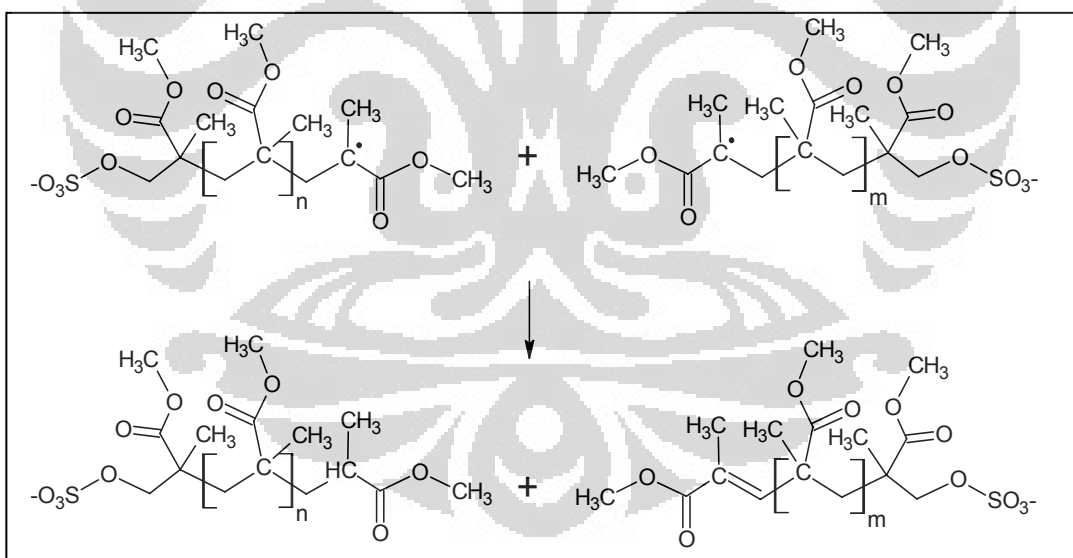
Sifat kelarutan dari oligomer pada panjang rantai tertentu akan berubah menjadi tidak polar, sehingga oligomer tersebut akan masuk ke dalam misel yang telah tersedia sebelumnya dalam *initial charge*. Oligomer radikal tersebut akan mengalami pertumbuhan polimer di dalam misel dan monomer yang tersedia akan mengalami pertumbuhan panjang rantai polimer selanjutnya. Monomer tersebut berasal dari monomer *droplet (stream 2)* sedangkan oligomer radikal dapat masuk ke dalam misel oleh pengadukan.

Tahap terakhir pada reaksi polimerisasi adalah tahap terminasi. Tahap ini merupakan penggabungan radikal polimer-polimer yang ada. Tahap terminasi dapat terjadi secara kombinasi dan disproporsionasi. Tahap kombinasi merupakan tahap penggabungan dua radikal oligomer atau radikal polimer menghasilkan rantai yang lebih panjang. Sedangkan pada tahap disproporsionasi merupakan tahap terminasi yang melibatkan transfer atom hidrogen^[11]. Gambar 4.5 menunjukkan proses terminasi secara kombinasi dan disproporsionasi.

(a) Kombinasi



(b) Disproporsionasi

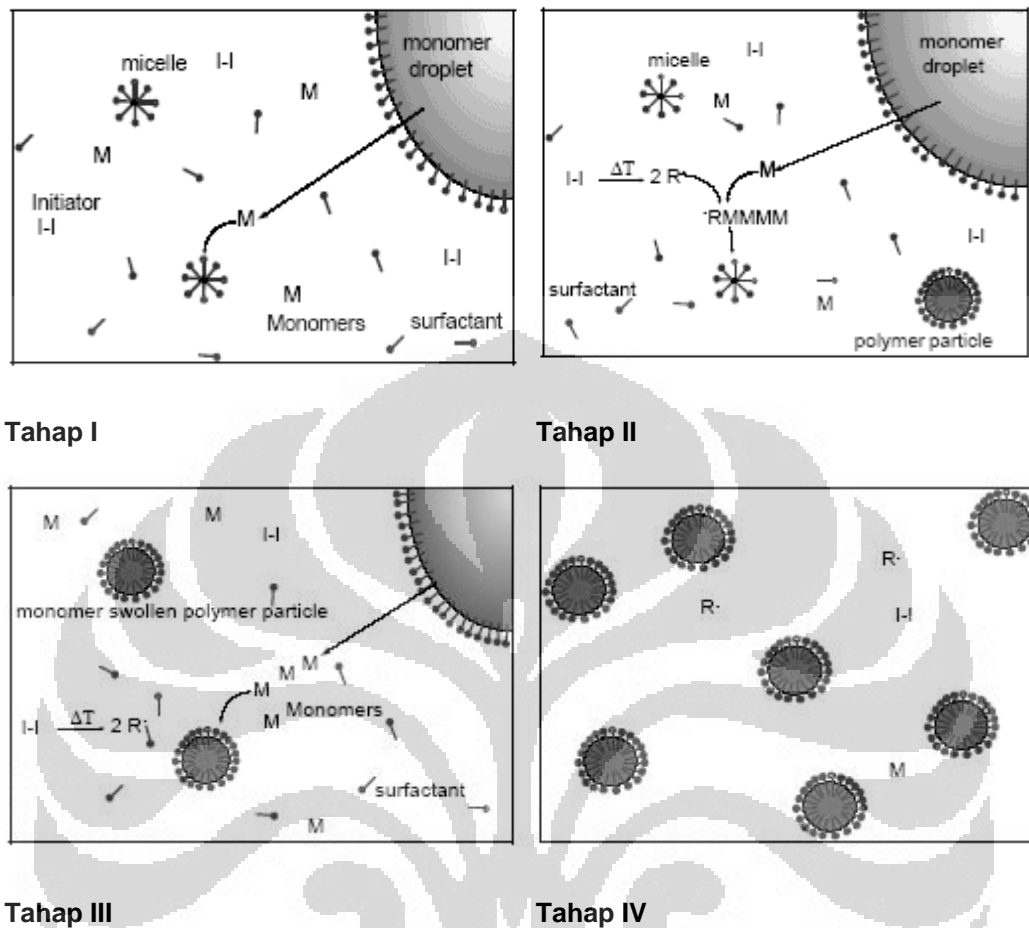


Gambar 4.5 Terminasi secara (a) kombinasi dan (b) disproporsionasi^[11].

Dilihat dari reaksi yang terjadi, kemungkinan untuk terjadinya terminasi adalah disproporsionasi. Hal ini dikarenakan faktor sterik, polimer

MMA mengandung gugus-gugus yang relatif besar sehingga dapat menghalangi terjadinya terminasi secara kombinasi. Terjadinya terminasi secara disproporsionasi lebih disukai. Selain faktor sterik, lima hidrogen alfa pada gugus metil dan metilen dapat mendukung terjadinya terminasi secara disproporsionasi.

Telah dikatakan sebelumnya, teori Smith dan Ewart tidak dapat menjelaskan tahap polimerisasi emulsi jika monomer yang digunakan bersifat sedikit polar. Teori ini kemudian dikembangkan oleh Harkins. Harkins mengatakan bahwa terdapat empat tahap dalam polimerisasi emulsi. Tahap pertama keluarnya monomer droplet dan tahap inisiasi terjadi di fasa air. Kemudian diikuti tahap kedua yang merupakan propagasi hingga oligomer radikal mencapai panjang kritis maksimum. Pada keadaan ini oligomer radikal bersifat non polar dan melakukan propagasi lebih lanjut di dalam misel. Tahap ini merupakan tahap ketiga dari teori Harkins. Setelah monomer droplet habis, maka reaksi polimerisasi di lanjutkan dengan tahap terminasi. Gambar 4.6 merupakan deskripsi yang sederhana mengenai teori ini.



Gambar. 4.6 Tahap polimerisasi emulsi ^[18]

Stuart menyatakan tahap propagasi terbagi menjadi tiga sub tahap (interval). Interval pertama merupakan pembentukan partikel inti (oligomer radikal) yang mulai masuk ke dalam misel^[25]. Diameter misel umumnya sekitar 2-10 nm. Interval kedua terjadi setelah pembentukan oligomer radikal. Oligomer radikal ini terjadi karena pertumbuhan monomer radikal dengan panjang rantai tertentu menjadi tidak polar dan kemudian masuk ke dalam misel. Pada interval II terjadi pertumbuhan rantai di dalam misel-oligomer

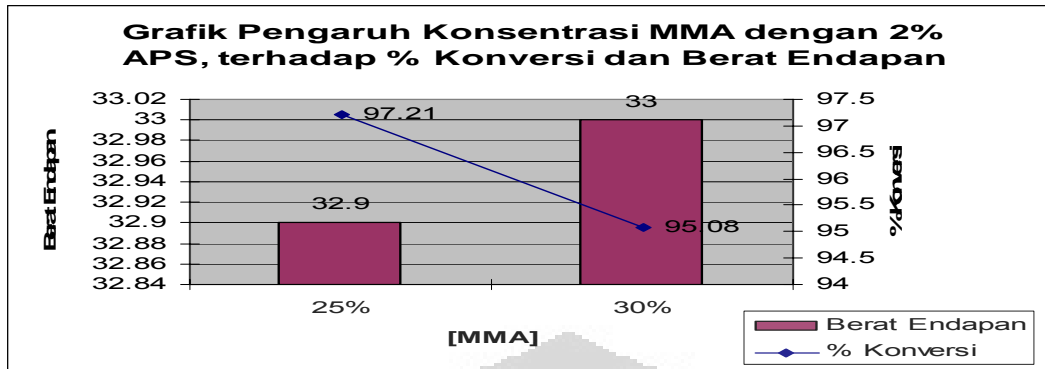
radikal yang lebih sering dikenal sebagai misel aktif. Monomer *droplet* pada *stream 2* berperan sebagai *supplier* untuk monomer. Pada umumnya diameter monomer *droplet* berkisar antara 1-100 μm . Banyak kalangan yang menjelaskan kemungkinan masuknya monomer dari monomer *droplet*. Kemungkinan pertama yang dikemukakan adalah monomer selalu berada di dalam fasa air. Sedangkan yang lain menjelaskan bahwa molekul monomer dapat bermigrasi ke dalam misel surfaktan yang berukuran 50-100 \AA ^[1,18]. Selama propagasi terjadi, misel akan membesar (*swollen micelle*) seiring dengan penambahan monomer dari monomer *droplet* selama *feeding* secara kontinu berdifusi masuk ke dalam misel. Pada interval yang terakhir polimerisasi akan berhenti jika tidak terdapat lagi monomer *droplet* sehingga surfaktan yang digunakan pada *stream 2* untuk menstabilkan monomer (dikenal monomer *droplet*) akan menata ulang di mana pembentukan misel tidak terbentuk kembali melainkan surfaktan tersebut membantu menstabilkan misel-polimer. Hal ini dapat terjadi dikarenakan pertumbuhan polimer akan menyebabkan ukuran partikel dalam misel membesar sehingga dibutuhkan surfaktan tambahan untuk menstabilkan^[25].

4.2 Pengaruh Konsentrasi Monomer

Pada umumnya, produk homopolimerisasi yang diinginkan adalah yang memiliki persen konversi tinggi. Hal ini dikarenakan persen konversi merupakan salah satu analisis awal untuk mengetahui jumlah material awal yang terlibat dalam reaksi polimerisasi menjadi produk polimer. Perhitungan

persen konversi didapatkan dari perbandingan antara persen kandungan padatan percobaan dengan teoritis. Persen kandungan padatan teoritis (dikenal sebagai *solid content* teoritis) dihitung berdasarkan total formula tanpa air. Sedangkan untuk menentukan persen kandungan padatan percobaan telah dijelaskan pada metode penelitian.

Semakin banyak monomer yang digunakan pada konsentrasi inisiator yang tetap maka persen konversi akan semakin besar. Hal ini dikarenakan sebagian monomer dapat terpolimerisasi baik sebagai pertumbuhan rantai atau pembentukan monomer radikal yang baru. Pada Gambar 4.7 terlihat bahwa konsentrasi monomer yang semakin meningkat maka persen konversi seolah-olah menurun. Turunnya nilai persen konversi dikarenakan *grit* yang terbentuk tidak ikut terukur. *Grit* merupakan endapan yang terdapat pada produk polimer. Adanya *grit* akan mengakibatkan perhitungan *solid content* terhadap emulsi yang stabil menjadi berkurang sehingga nilai persen konversi menjadi lebih kecil. Hal ini merupakan salah satu kelemahan dari pengukuran kandungan padatan secara gravimetri.



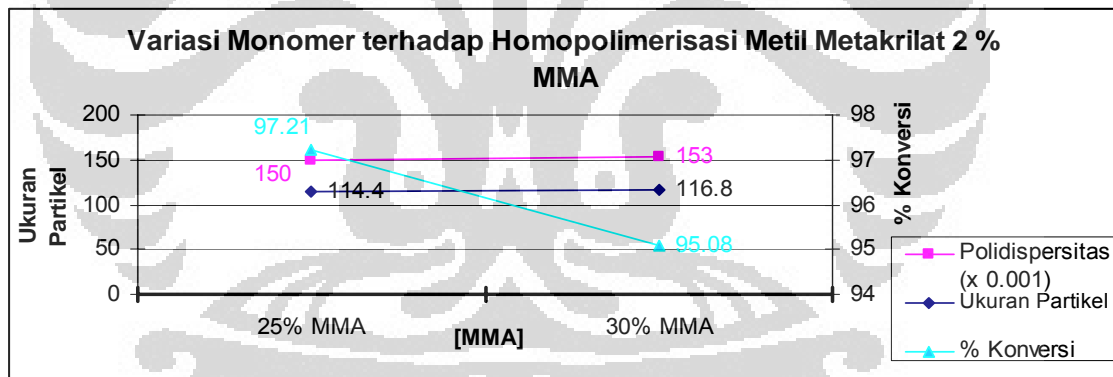
Gambar 4.7 Pengaruh Konsentrasi MMA terhadap persen konversi

Timbulnya endapan dapat dikarenakan oleh dua hal. Pertama adalah kapasitas misel yang terbatas sedangkan pada tahap propagasi ukuran partikel polimer di dalam misel akan terus membesar sehingga pada ukuran tertentu misel pecah dan partikel polimer keluar sebagai *grit* (Lampiran 4). Kemungkinan kedua adalah terjadinya polimerisasi di luar misel, hal ini terkait dikarenakan adanya persaingan oligomer radikal yang ada dalam fasa air untuk masuk ke dalam misel. Persaingan ini disebabkan oleh kecepatan berpropagasi lebih besar dibandingkan absorpsi oligomer radikal ke dalam misel. Konsentrasi monomer merupakan komponen utama untuk terjadinya tahap propagasi. Semakin besar konsentrasi monomer yang digunakan maka kecepatan berpropagasi akan semakin besar. Oligomer radikal yang tidak masuk ke dalam misel akan terus berpropagasi di fasa air sehingga polimer yang terbentuk tidak stabil sehingga membentuk *grit* (Lampiran 5).

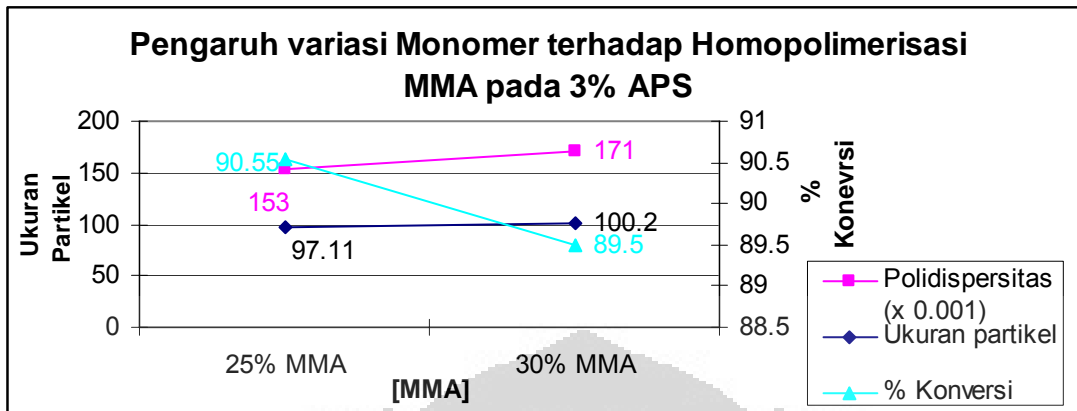
Smith Ewart mengatakan bahwa bahwa laju reaksi polimerisasi dipengaruhi oleh konsentrasi monomer dan inisiator terhadap dengan persamaan sebagai berikut.

$$v = -\frac{d[\text{monomer}]}{dt} = k [\text{monomer}]^x [\text{inisiator}]^y$$

Kenaikan persen monomer maka akan meningkatkan laju reaksi sehingga reaksi polimerisasi berjalan semakin sempurna, dan persen konversi akan semakin meningkat^[1]. Jika dilihat pada Gambar 4.8 dan 4.9 terlihat bahwa konsentrasi MMA untuk 2% dan 3% persen inisiator pada 5 CMC memiliki pengaruh yang sama terhadap persen konversi.



Gambar 4.8 Pengaruh Konsentrasi MMA terhadap Homopolimerisasi Metil Metakrilat pada 2% APS



Gambar 4.9 Pengaruh Konsentrasi MMA terhadap Homopolimerisasi Metil Metakrilat pada 3% APS

Selain persen konversi, ukuran partikel dan polidispersitas merupakan salah satu karakterisasi yang berperan dalam aplikasi selanjutnya. Pada umumnya, ukuran partikel sebanding dengan berat molekul. Terlihat bahwa pada Gambar 4.8 dan 4.9 adanya *trend* yang sama terhadap ukuran partikel, persen konversi dan polidispersitas dari penggunaan dua kondisi konsentrasi inisiator yang berbeda terhadap variasi MMA. Variasi monomer pada 2 dan 3 % APS akan memberikan nilai persen konversi yang seolah-olah menurun, polidispersitas dan ukuran partikel meningkat. Untuk data yang lebih spesifik dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Data karakterisasi homopolimerisasi MMA untuk % konversi dan Malvern Zeta Analyzer untuk variasi konsentrasi monomer MMA dan Inisiator APS

	% Konversi	BE (gram)	PDI (x 0,001)	UP (nm)	BM	Viskositas
25%MMA, 5 CMC, 2% APS	97,21	32,9	0,15	114,4	43545,6	100
25%MMA, 5 CMC, 3% APS	90,55	48,72	0,153	97,11	29691,9	100
30%MMA, 5 CMC, 1% APS	98,02	12	0,81	63,89	11025,2	87.5
30%MMA, 5 CMC, 2%APS	95,08	33	0,153	116,8	45737,5	100
30%MMA, 5 CMC, 3% APS	89,5	53,89	0,171	100,2	31967,1	100

Keterangan : PK=Persen Konversi; V=Viskositas; pH=Derajat Keasaman;

BM=Berat Molekul; BE=Berat Endapan; PDI=Polidispersitas

Indeks

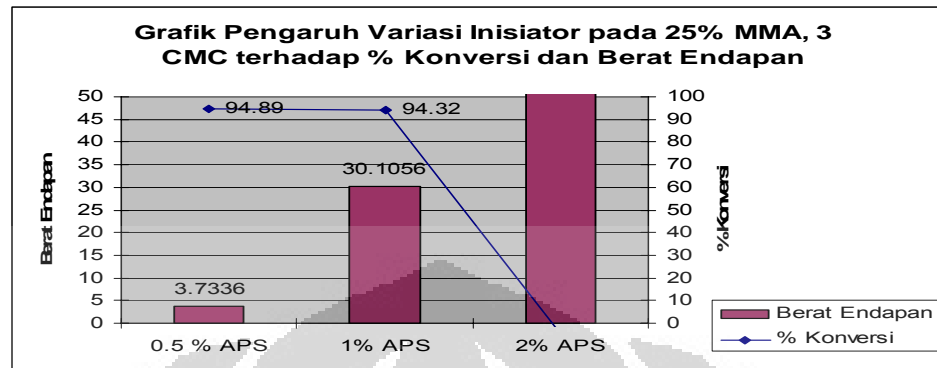
Indeks polidispersitas akan semakin besar seiring dengan meningkatnya konsentrasi monomer. Hal ini dikarenakan persen inisiator yang digunakan relatif besar dan didukung dengan tersedianya monomer yang cukup banyak sehingga peluang terbentuknya inti yang baru cukup besar. Saat terbentuk radikal yang baru dari inisiator maka terdapat dua kemungkinan dimana monomer yang ada dapat terinisiasi atau berpropagasi terhadap oligomer radikal sebelumnya yang telah ada. Adanya pembentukan

inti yang baru menyebabkan ukuran partikel antar polimer berbeda-beda dan bersifat polidisperse ^[26].

Dari literatur yang didapatkan sampel dapat dikatakan monomodal jika indeks polidispersitasnya di bawah 0,1 sedangkan jika indeks polidispersitas berada di atas 0,5 maka dapat dikatakan bersifat polimodal. Nilai yang berada antara 0,1-0,5 harus dianalisis terlebih dahulu berdasarkan lebar *peak* yang diperoleh^[27]. Semakin lebar *peak* yang didapat maka molekul polimer yang terbentuk semakin tidak seragam. Sebaliknya, semakin tinggi dan sempit *peak* yang diperoleh maka polimer yang terbentuk semakin *monodisperse*.

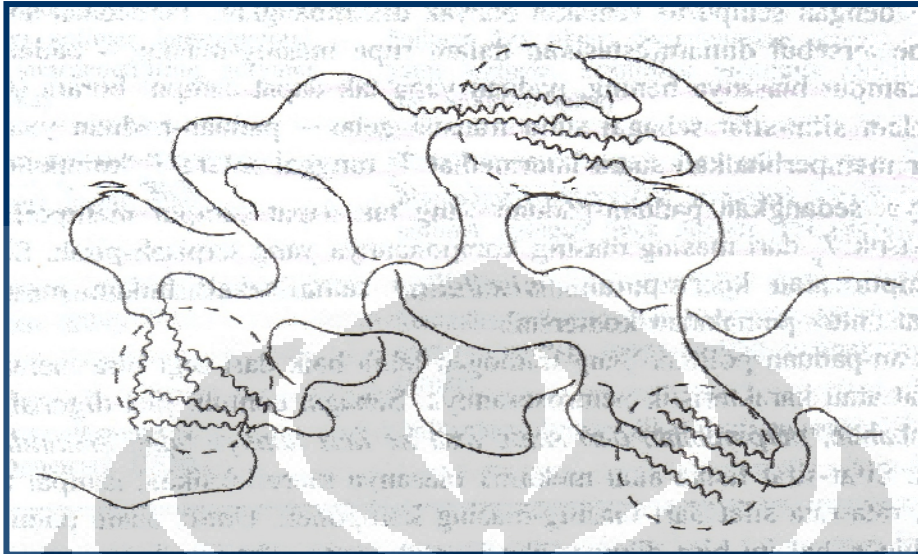
Nilai polidispersitas yang besar dapat diakibatkan oleh adanya pembentukan inti sekunder dan dua molekul yang berflokulasi menggabungkan diri. Penggabungan molekul ini dapat terjadi akibat adanya micelle yang mengembang dan dan tidak stabil sehingga saling mendekatkan diri. ketidakstabilan misel dapat terjadi akibat pertumbuhan polimer^[26]. Hal ini sesuai dengan hasil percobaan pada 30% MMA dengan polidispersitas yang lebih tinggi. Monomer yang lebih banyak, memiliki peluang untuk bertambah panjang semakin besar sehingga ukuran misel akan lebih besar, ukuran partikel lebih besar dan indeks polidispersitas semakin besar karena misel yang tidak stabil, saling berdekatan untuk menjaga kestabilan.

4.3 Pengaruh Konsentrasi Inisiator

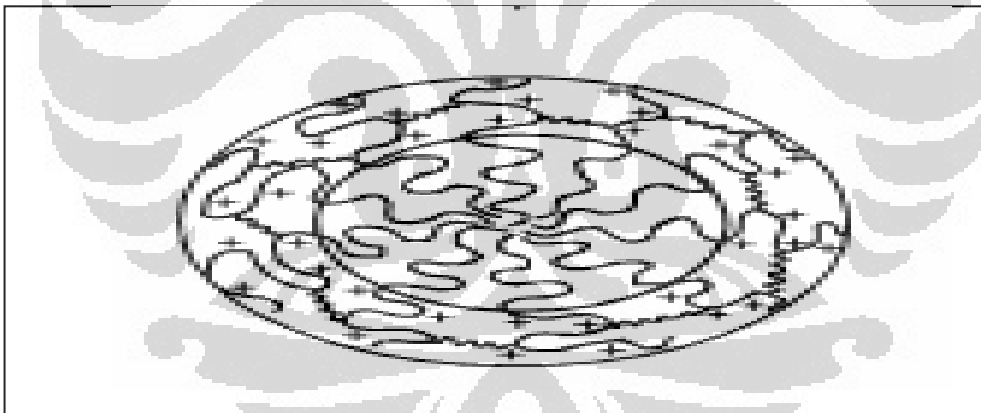


Gambar 4.10 Pengaruh persen Inisiator terhadap persen konversi

Pada konsentrasi MMA 25% pada 3 CMC (Gambar 4.10) dengan 2% APS polimerisasi emulsi tidak berjalan dengan baik dan menghasilkan produk berupa bubuk putih. Medium pendispersi air yang semula digunakan terperangkap, ini dikarenakan CMC yang kecil membuat reaksi homopolimerisasi banyak terjadi di luar misel. Hal ini terjadi karena adanya kompetisi antara sesama monomer radikal untuk masuk ke dalam misel. Adanya monomer radikal yang tidak dapat masuk ke dalam misel akan berpolimerisasi di luar dan sesama polimer tersebut akan berkumpul dan berpropagasi di luar misel. Struktur berkumpulnya polimer dapat terjadi karena belitan. Belitan dapat terjadi akibat terjadi di luar misel ataupun di dalam misel. Adanya belitan akan menyebabkan polimer-polimer menjadi tidak teratur dan air bisa terperangkap di dalamnya. Gambar 4.11a dan 4.11b menunjukkan struktur belitan fisik.



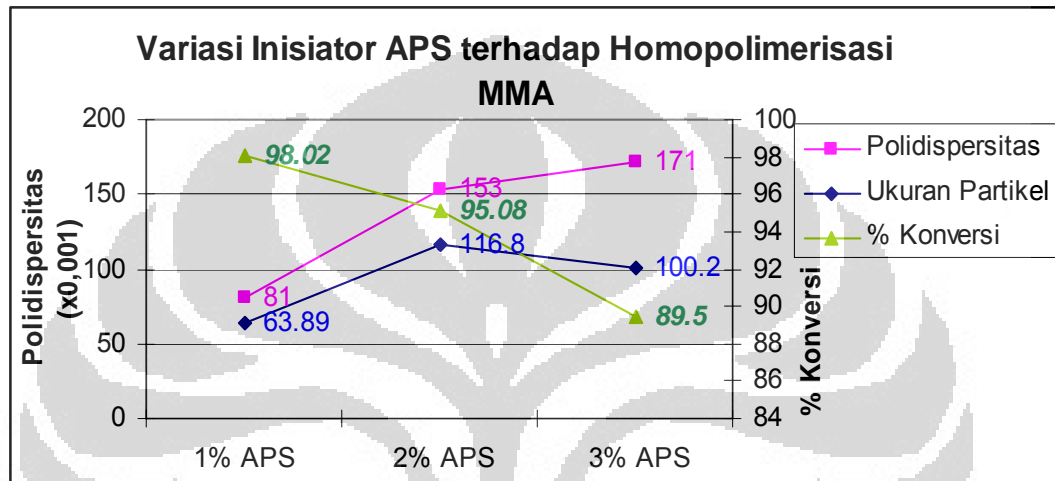
Gambar 4.11a Belitan Homopolimerisasi di luar misel.



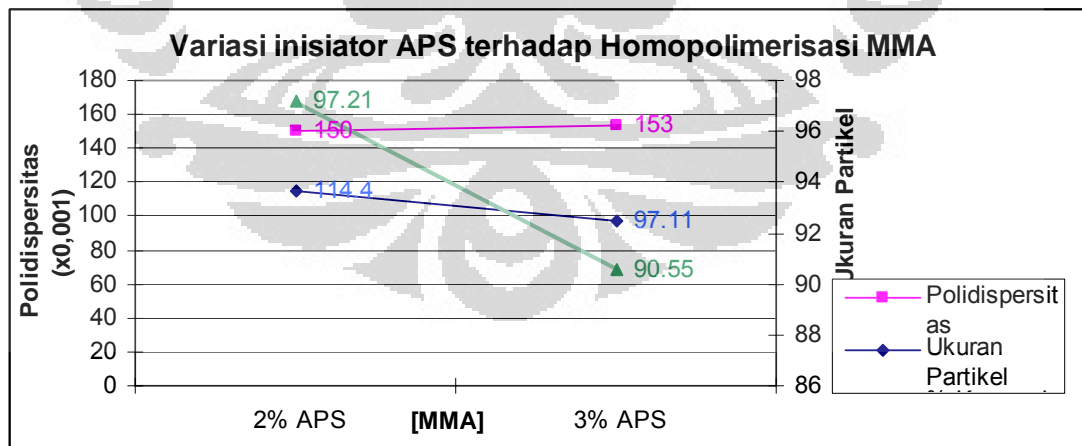
Gambar 4.11b Belitan Homopolimerisasi di dalam misel.

Berdasarkan data yang diperoleh didapat trend yang tidak mengikuti persamaan kecepatan reaksi, seperti yang telah dikemukakan sebelumnya. Secara umum, adanya kenaikan konsentrasi APS seolah-olah menyebabkan persen konversi menurun, hal ini terjadi dikarenakan adanya endapan yang

timbul semakin banyak sehingga penurunan nilai persen konversi menjadi lebih kecil (penjelasan lebih lanjut telah diberikan pada subbab pengaruh monomer)



Gambar 4.12 Pengaruh Inisiator APS terhadap Homopolimerisasi Metil Metakrilat pada 30% MMA



Gambar 4.13 Pengaruh Inisiator APS terhadap Homopolimerisasi Metil Metakrilat pada 25% MMA

Pada Gambar 4.12 dan 4.13 terlihat adanya kesamaan *trend* terhadap persen konversi yang seolah-olah menurun, polidispersitas. yang meningkat seiring dengan kenaikan inisiator. Sebenarnya dalam kinetika reaksi polimerisasi inisiator sangat berperan dalam penentuan persen konversi^[26]. Hal ini dikarenakan kenaikan konsentrasi inisiator yang dapat menyebabkan banyak partikel terbentuk.

Berdasarkan data yang diperoleh penggunaan APS yang relatif besar yaitu 2% dan 3% akan menghasilkan distribusi ukuran partikel yang relatif besar. Hal ini sesuai dengan percobaan yang telah dilakukan sebelumnya oleh Capek^[28]. dan Wenyen chiu^[26].

Hubungan antara temperatur *feeding* dengan laju dekomposisi inisiator menjadi radikal dengan ukuran partikel terkait erat. Saat dekomposisi kedua inisiator yang menjadi radikal dapat memungkinkan akan terjadinya pembentukan partikel inti yang baru dan distribusi monomer untuk perpanjangan rantai semakin luas. Hal ini mengakibatkan distribusi ukuran partikel semakin melebar dan ukuran partikel semakin kecil^[26].

Hal ini dapat terjadi karena semakin meningkatnya konsentrasi inisiator maka jumlah inisator awal yang terdekomposisi menjadi radikal lebih banyak. Kuantitas radikal yang besar akan mempengaruhi banyak partikel inti yang akan terbentuk sehingga monomer yang tersedia selama *feeding* akan terdistribusi melebar untuk propagasi.

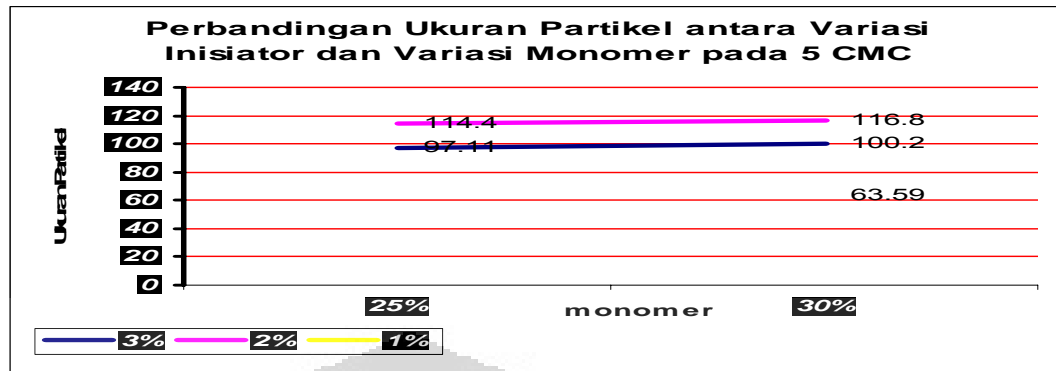
Dekomposisi dari inisiator menjadi radikal dengan konsentrasi yang relatif kecil akan membuat kuantitas partikel inti lebih sedikit dan begitu pula saat terjadi dekomposisi tahap selanjutnya yang menghasilkan radikal lebih sedikit dari laju dekomposisi awal sehingga monomer yang tersedia memiliki distribusi yang sempit untuk berperan dalam tahap perpanjangan rantai sehingga distribusi ukuran partikel lebih merata (Gambar 4.12). Hal ini dapat terbukti pada APS 1% untuk 30% MMA, memiliki indeks polidispersitas yang paling kecil. Namun hal yang berlawanan terjadi pada saat penggunaan konsentrasi APS 2% ke 3% APS. Kenaikan persen konversi tidak dibuktikan dengan kenaikan ukuran partikel. Hal ini dikarenakan adanya pertumbuhan inti sekunder pada 2%. Adanya pertumbuhan inti sekunder dapat dilihat pada hasil karakterisasi ukuran partikel Malvern ZetaSizer (Lampiran 12). Pada data tersebut terdapat dua *peak* dan menghasilkan indeks polidispersitas yang besar. Hal ini sesuai dengan teori yang dikemukakan Asua et.al. yang mengatakan bahwa peningkatan konsentrasi inisiator akan menghasilkan pembentukan inti sekunder dan memperbesar distribusi ukuran partikel^[25].

Nilai polidispersitas pada 30% MMA pada variasi inisiator selalu meningkat namun tidak diikuti dengan penurunan ukuran partikel dikarenakan jumlah inisiator yang semakin banyak akan mengakibatkan pembentukan inti baru. Monomer kemudian terdistribusi lebih acak pada inti yang lebih banyak dari 2% APS sehingga ukuran partikel menjadi lebih kecil pada inisiator 3%.

Ukuran partikel pada 1% yang lebih kecil dikarenakan faktor kinetika, pembentukan jumlah radikal yang semakin sedikit akan membuat laju reaksi

polimerisasi juga berlangsung lama. Adanya kenaikan ukuran partikel dan kenaikan polidispersitas pada 2% APS dijelaskan dengan inisiator yang lebih banyak akan memberikan inti radikal yang terbentuk semakin banyak, sehingga laju polimerisasi semakin cepat, *feeding* monomer akan cepat untuk berpropagasi sehingga ukuran partikel akan lebih besar, polidispersitas naik karena jumlah radikal yang semakin banyak sehingga distribusi monomer lebih acak untuk berpropagasi.

Banyak penelitian yang mengatakan bahwa inisiator sangat berperan dalam persen konversi, ukuran partikel dan keseragaman molekul. Selain Wushu, Lichtti juga menyebutkan bahwa keseragaman molekul dan jumlah partikel polimer yang terbentuk sangat dipengaruhi oleh radikal yang terbentuk. Dari pernyataan tersebut dapat dikatakan bahwa hubungan antara konsentrasi monomer dan inisiator, kedua-duanya dapat menaikkan persen konversi, polidispersitas dan untuk ukuran partikel pada titik tertentu akan selalu meningkat. Gambar 4.14 menunjukkan *trend* antara variasi monomer, dan inisiator terhadap konsentrasi surfaktan yang tetap. Hasil optimum polimerisasi pada konsentrasi surfaktan 5 CMC terjadi pada formula monomer 30 % dengan 2% APS.

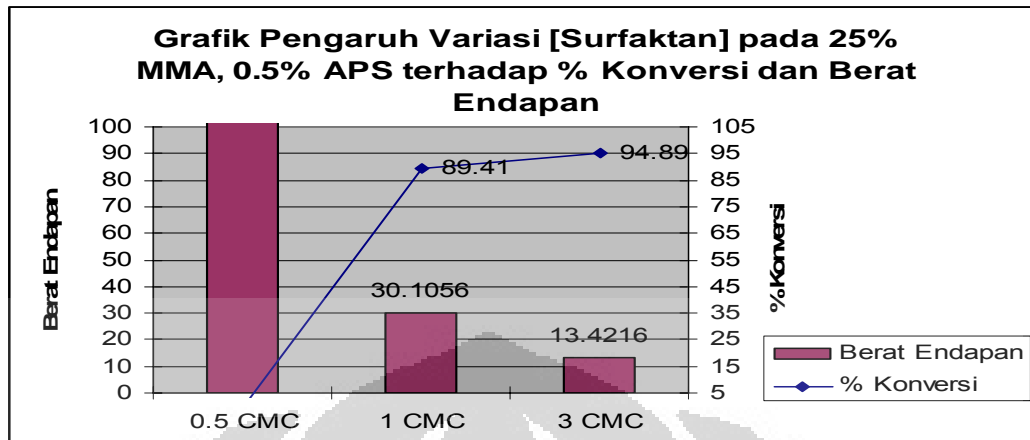


Gambar 4.14 Pengaruh Inisiator dan Monomer terhadap Karakterisasi Homopolimerisasi MMA pada 5 CMC

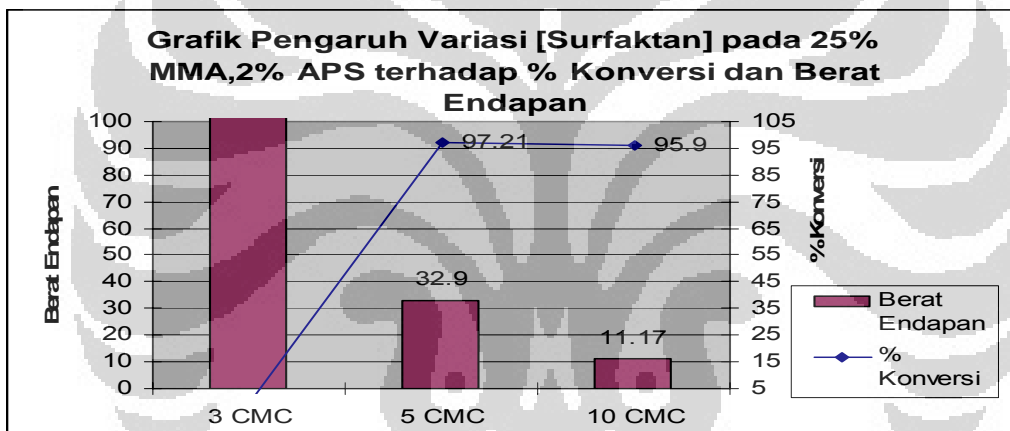
4.4 Pengaruh Konsentrasi Surfaktan

Smith Ewart mengemukakan bahwa adanya pengaruh konsentrasi surfaktan terhadap persen konversi. Hal ini berkaitan dengan kemampuan absorpsi oligomer radikal oleh jumlah misel. Semakin banyak misel yang terdapat dalam sistem maka makin banyak pula oligomer radikal bebas yang dapat diabsorpsi sehingga laju polimerisasi akan semakin meningkat^[20].

Secara umum dengan menggunakan konsentrasi surfaktan yang relatif kecil misalnya pada variasi 0,5 CMC polimerisasi emulsi tidak berhasil. Produk yang dihasilkan berupa bubur gel, kandungan airnya masih ada. Hal ini dapat dijelaskan dengan konsentrasi surfaktan yang digunakan dibawah CMC sehingga kestabilan emulsi berkurang sehingga mudah pecah dan menimbulkan grit. Adanya kenaikan konsentrasi CMC maka polimerisasi mulai dapat berjalan dengan baik.



Gambar 4.15 Pengaruh nilai CMC terhadap persen konversi

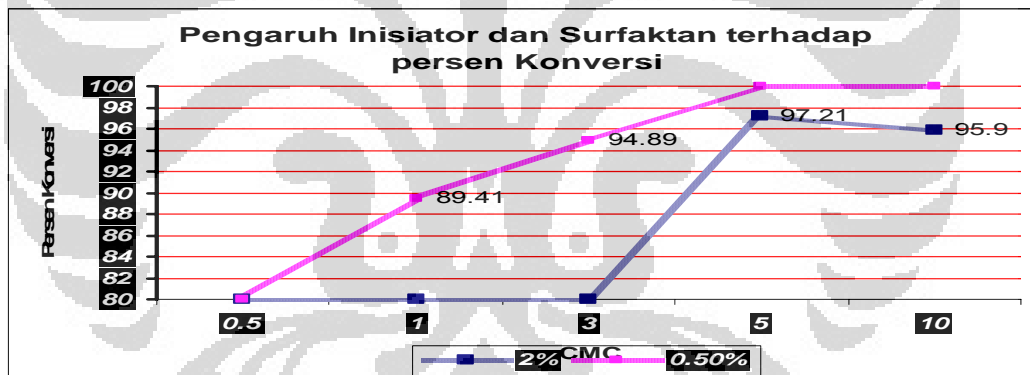


Gambar 4.16 Pengaruh nilai CMC terhadap persen konversi

Gambar 4.15 menunjukkan bahwa pada konsentrasi 3 CMC polimerisasi emulsi dapat berjalan dan menghasilkan persen konversi sebesar 94.89 %. Sedangkan pada CMC yang sama untuk jumlah inisiator yang lebih besar (Gambar 4.16) polimerisasi emulsi tidak berhasil. Hal ini berkaitan erat dengan konsentrasi inisiator yang digunakan terhadap kinetika masuknya oligomer radikal dan laju polimerisasi pada tahap propagasi.

Kedua alasan ini telah dijelaskan pada subbab pengaruh konsentrasi inisiator.

Bila kita perhatikan Gambar 4.17 terlihat bahwa adanya pengaruh konsentrasi surfaktan dan inisiator terhadap persen konversi. Meningkatnya CMC akan meningkatkan persen konversi namun meningkatnya persen inisiator akan menurunkan persen inisiator. Hal ini dikarenakan adanya endapan yang terjadi. Dari kedua variabel bebas ini dapat kita katakan hasil optimum polimerisasi terjadi pada formula 25% MMA, 5 CMC dengan 2% inisiator dan 25% MMA dengan 3 CMC, 0.5% APS.

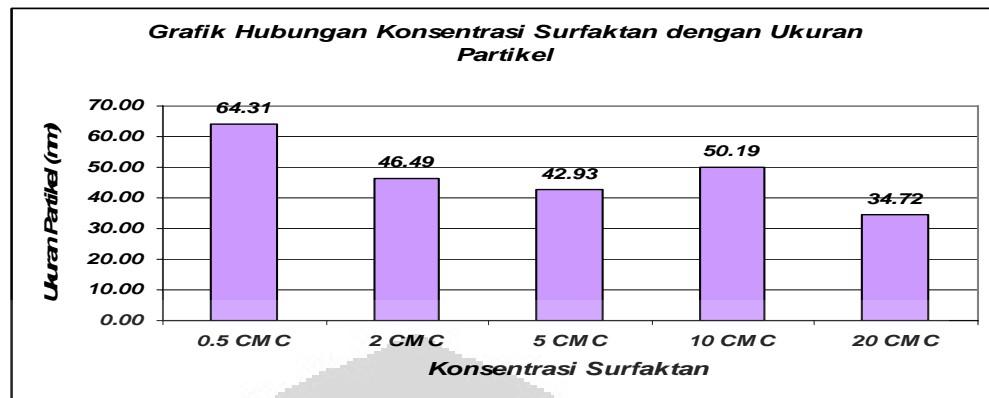


Gambar 4.17 Pengaruh Inisiator dan Surfaktan terhadap Persen Konversi pada 25% MMA

Dari data yang diperoleh kita dapatkan batasan-batasan kasar dari jumlah surfaktan dan inisiator yang dapat membantu kita untuk memprediksikan keberhasilan formula yang akan dipakai dalam reaksi polimerisasi. Dengan jumlah inisiator yang relatif besar maka reaksi

polimerisasi akan berjalan pada konsentrasi surfaktan yang relatif besar sedangkan pada konsentrasi inisiator yang relatif kecil, reaksi polimerisasi dapat berjalan pada nilai CMC yang lebih rendah.

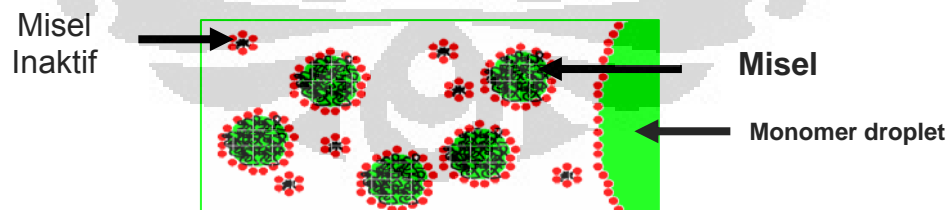
Surfaktan memiliki peranan yang cukup besar dalam pembentukan misel yaitu pada tahap perpanjangan rantai berlangsung. Ukuran partikel dari polimer yang terbentuk bergantung pada besarnya dan kestabilan misel yang terbentuk. Semakin banyak misel yang terbentuk maka ukuran partikel akan semakin kecil. Banyaknya misel akan memberikan kebebasan oligomer radikal ataupun monomer untuk masuk secara acak sehingga. Hal ini dibuktikan dengan percobaan yang telah dilakukan oleh Lela (Gambar 4.18) yang memvariasikan konsentrasi CMC, dengan kenaikan konsentrasi CMC maka ukuran partikel yang dihasilkan akan semakin kecil. Dari percobaan-percobaan yang telah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya, maka dengan memvariasikan CMC yang kecil maka didapatkan ukuran partikel akan semakin besar^[9].



Gambar 4.18 Grafik hubungan konsentrasi surfaktan dengan ukuran partikel

*Percobaan dilakukan oleh Lela Siti.

Selain itu, ada teori yang menyebutkan keberadaan misel inaktif (Gambar 4.19) dalam larutan, sehingga dengan adanya jenis misel tersebut kenaikan surfaktan akan menurunkan ukuran partikel dan menaikkan indeks polidispersitas. Hal ini berkaitan erat dengan distribusi yang luas pada monomer untuk masuk ke surfaktan-surfaktan^[16].



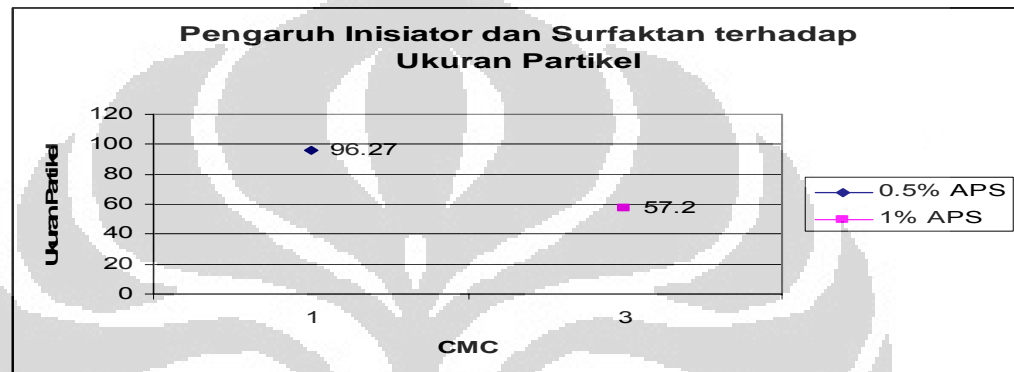
Gambar 4.19 Jenis-Jenis Partikel dalam Sistem Emulsi^[30]

Misel aktif yang mengandung *monomer-swollen* terus mengalami pertumbuhan sampai monomer *droplet* atau radikal bebas habis dikonsumsi untuk proses polimerisasi. Sedangkan Misel inaktif tidak mengandung monomer yang dapat terpolimerisasi, tidak aktifnya misel dikarenakan radikal sulit masuk ke dalam misel sehingga proses polimerisasi pada beberapa misel tidak terjadi.

Pengadukan yang terlalu lambat atau cepat dapat menyulitkan proses masuknya radikal ke dalam misel. Hal ini menyebabkan terbentuknya misel inaktif dalam sistem emulsi. Misel aktif yang mengandung radikal terus mengalami pertumbuhan karena masih cukup banyak tersedia monomer *droplet* yang belum terpolimerisasi. Meningkatnya pertumbuhan partikel polimer menyebabkan misel *monomer-swollen* ini semakin tidak stabil, karena kapasitas misel terbatas. Misel yang tidak stabil ini akan pecah, dan dihasilkan *grit* (endapan). Akibatnya, kandungan padatan yang terukur pada sistem polimer emulsi berkurang dan persen konversi pun berkurang.

Pengaruh inisiator dan surfaktan terhadap ukuran partikel dapat terlihat pada Gambar 4.20. Konsentrasi inisiator dan surfaktan yang lebih kecil akan menimbulkan persen konversi yang lebih kecil, ukuran partikel yang lebih besar dan polidispersitas yang makin kecil. Hal ini dikarenakan distribusi masuknya partikel dengan jumlah misel yang terbatas lebih merata. Selain itu, jumlah inisiator yang lebih kecil akan memberikan jumlah monomer radikal yang berperan sebagai inti lebih sedikit sehingga persediaan monomer yang tersedia akan digunakan untuk memperpanjang rantai dan

bukan untuk pembentukan inti baru. Hal ini juga didukung dari data distribusi ukuran partikel ukuran pada surfaktan dan inisiator yang relatif lebih kecil maka indeks polidispersitas akan semakin kecil yang menunjukkan polimer semakin bersifat *monodisperse*.



Gambar 4.20 Pengaruh Inisiator dan Surfaktan terhadap Ukuran Partikel pada 25% MMA

Berdasarkan data percobaan yang diperoleh pada jumlah surfaktan yang relatif kecil dengan jumlah monomer yang lebih sedikit menyebabkan persen konversi akan menjadi lebih kecil. Hal ini dikarenakan pada konsentrasi monomer yang relatif besar maka ukuran partikel polimer akan semakin besar sehingga dengan nilai CMC yang relatif rendah misel tidak mampu menahan partikel polimer dan kemudian pecah. Namun *grit* inilah yang kemudian tidak terukur dalam karakterisasi kandungan padatan sehingga mengakibatkan persen konversi seolah-olah menurun. Sedangkan

misel yang pecah akan menata ulang kembali menstabilkan misel yang terus membesar akibat pertumbuhan partikel polimer.




Snuparek mengatakan bahwa partikel yang tumbuh akan berflokulasi dikarenakan banyaknya surfaktan merupakan salah satu pengaruhnya. Sedangkan misel yang tidak stabil akan berkoagulasi mengendap sebagai grit dikarenakan misel yang pecah^[29]. Adapun hubungan antara monomer dan konsentrasi surfaktan terhadap ukuran partikel adalah konsentrasi surfaktan yang besar dengan konsentrasi monomer yang kecil akan mengakibatkan ukuran partikel lebih kecil dan polidispersitas makin besar.

4.5 Hubungan Variasi Konsentrasi Monomer, Inisiator dan Surfaktan

Berdasarkan analisis percobaan dengan satu variasi dan dua variasi maka dengan melihat Tabel 4.4, dan menggabungkan ketiga pola maka dapat dilihat adanya alur yang dapat dirumuskan sebagai berikut; kenaikan ketiga variabel dalam formulasi polimerisasi akan menaikkan persen konversi, meningkatkan polidispersitas. Hal ini dikarenakan adanya peran yang signifikan dalam laju polimerisasi. Walaupun konsentrasi surfaktan tidak berperan dalam laju reaksi namun kemampuan mudahnya oligomer radikal masuk ke dalam misel juga tergantung pada jumlah misel dan stabilitasnya.

Tabel 4.4 Data Perbandingan pada Kenaikan tiap Variasi

Formula	% Konversi	Ukuran Partikel (nm)	Indeks Polidispersitas
MMA 25%,1 CMC,0.5% APS (I)	89.41	96.27	0.074
MMA 30%,3 CMC,1% APS (B)	91.48	-	-
MMA 25%,3 CMC,0.5% APS (H)	94.89	-	-
MMA 30%,5 CMC,1% APS (A)	98.02	63.59	0.81
MMA 25%,3 CMC,1% APS (G)	94.32	57.2	0.085
MMA 30%,5 CMC,2% APS (D)	95.08	116.8	0.153

Keterangan :  Pola 1  Pola 2  Pola 3

- = tidak dilakukan karakterisasi

4.6 Karakterisasi Polimer Core Metil-Metakrilat dengan FTIR

Karakterisasi polimer Core-Metil Metakrilat dengan instrumen FTIR dilakukan untuk membuktikan terjadinya polimerisasi metil metakrilat yaitu dari perubahan bilangan gelombang antara monomer MMA dan polimer MMA. Hal ini disebabkan karena adanya reaksi adisi yang telah dijelaskan pada tahap polimerisasi sehingga ikatan rangkap konjugasi C=C dengan C=O hilang dan berubah menjadi C-C dengan C=O. Peristiwa ini akan mempengaruhi energi yang diperlukan untuk C=O melakukan *stretching* dimana dibutuhkan energi yang lebih besar sehingga akan timbul *peak* pada bilangan gelombang yang lebih besar untuk polimer MMA yang berada pada 1730 cm^{-1} dibandingkan energi *stretching* C=O pada monomer MMA yang berada bilangan gelombang 1717 cm^{-1} (lampiran 12). Adapun hubungan

bilangan gelombang dengan energi adalah berbanding lurus. Selain energi untuk *stretching*, reaksi adisi dapat dikatakan telah berlangsung dengan membandingkan antara data spektrum FTIR untuk monomer dan spektrum FTIR untuk polimer. Pada spektrum monomer (lampiran 13) terdapat *peak* pada bilangan gelombang 1600-1700 cm^{-1} yang menyatakan terdapatnya ikatan rangkap C=C sedangkan data FTIR untuk polimer pada bilangan gelombang yang sama tidak terdapat *peak* (lampiran 14). Keberadaan ikatan rangkap C=C dapat ditelusuri secara spesifik dari spektrum polimer MMA (lampiran 15) yang menyatakan bahwa tidak terdapat *peak* uluran C-H sp^2 (=CH-) yang berada pada bilangan gelombang 3000-3300 cm^{-1} sedangkan untuk standard terdapat *peak* pada bilangan gelombang tersebut. Bilangan gelombang 2950,9 cm^{-1} pada spektrum standar FTIR polimer MMA (lampiran 14) menyatakan terdapatnya uluran CH_3 yang dipengaruhi oleh uluran CH_2 . hal ini juga terlihat pada produk yang disintesi (Lampiran 14). Adanya uluran C-O-C dapat menyatakan terdapatnya gugus ester baik pada monomer dan polimer metil metakrilat. *Peak* terdapat pada bilangan gelombang 1149,5 cm^{-1} . Dimana *peak* yang hadir pada bilangan gelombang tersebut sudah masuk ke dalam daerah sidik jari dengan range 1100-1300 cm^{-1}

4.7 Karakterisasi Polimer Core Metil-Metakrilat secara termal dengan DSC

Karakterisasi polimer secara termal dapat dilakukan dengan menggunakan instrument DSC (lampiran 16). Hal ini dilakukan untuk membuktikan telah terjadinya polimerisasi metil metakrilat dengan mempelajari karakteristik temperatur transisi gelas (T_g) sebesar $100,07^\circ\text{C}$ dari polimer MMA yang dihasilkan. Nilai T_g dipengaruhi oleh berat molekul dan taktisitas struktur yang dimiliki^[11]. Semakin tinggi berat molekul yang partikel polimer maka T_g yang dihasilkan akan semakin tinggi. Adapun macam taktisitas seperti konfigurasi acak (ataktik), konfigurasi selang-seling (sindiotaktik), dan distribusi berbagai macam jenis taktisitas dalam satu rantai polier (sering dikenal sebagai heterotaktik) dapat mempengaruhi nilai transisi gelas yang berkaitan erat pada kebebasan rotasi dari atom.

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

- Kenaikan konsentrasi monomer, surfaktan dan atau inisiator dengan batas tertentu dapat menaikkan persen konversi, indeks polidispersitas (PDI) dan ukuran partikel.
- Kenaikan konsentrasi monomer, surfaktan atau inisiator sampai pada konsentrasi 0,5%-2% APS pada akan menaikkan ukuran partikel dari 96,27-116,8 nm, persen konversi 89,41-97,21% dengan PDI 0,074-0,151
- Konsentrasi MMA 30% memberikan hasil optimum terhadap polimerisasi MMA dengan menggunakan SLS 5 CMC, teknik semikontinu dengan waktu *feeding* 3,5 jam, inisiator termal APS 2% . Ukuran partikel yang dihasilkan sebesar 116,8 nm, indeks polidispersitas 0,153 (*monodisperse*) dengan persen konversi 95,08%.
- Homopolimerisasi MMA yang disintesis memiliki nilai Tg sebesar 100,07°C

DAFTAR PUSTAKA

1. Urban, D & Koichi Takamura (editor). *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*. Jerman: Wiley-VCH. 2002
2. Sarwono, A. Pengaruh Variasi Inisiator dan Teknik Polimerisasi Terhadap Ukuran Partikel pada Kopolimerisasi Emulsi Stirena-Butil Akrilat dan Metil Metakrilat. Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI. 2004
3. Ruhl, T., et.al. "Large Area Monodomain Order in Colloidal Crystals", *Macromol. Chem. Phys.*, 1385 – 1392. 2004
4. Bao, J; Aimin Zhang. "Poly(methyl methacrylate) Nanoparticles Prepared through Microwave Emulsion Polymerization". Wiley Interscience. Vol. 93, 2815–2820. 2004
5. Egen, M ; Zentel,R.;"Surfactant-free Emulsion Polymerization of Various Methacrylates; towards Monodisperse Colloids for Polymer Opal", *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 3502-3505, 2001
6. Herrera-Ordóñez, J; R, Olayo. "Methyl Methacrilat Emulsion Polymerization at Low Monomer Concentration : Kinetic Modelling of Nucleation, Particle Size Distribution and Rate of Polymerization". Mexico : Universitas Autonoma Metropolitana-Iztapalapa. Vol. 30, 2547–2556. 2002
7. Krishan, T dan M. Margaritova. "A Study of Emulsion Polymerization". Moscow: U.S.S.R. Vol.52, 139-145. 1961

8. Kai, K ., et.al. “*Control of Particle Size and Carboxyl Group Distribution in Soap-Free Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate-Ethyl Arylate-Arylic Acid*”. China: University Tsinghua. Vol.92, 433-438. 2004
9. Khaelani, L. S. “*Pengaruh Konsentrasi Surfaktan Sodium Lauril Sulfat dan Inisiator Redoks terhadap Ukuran dan Distribusi Ukuran Partikel pada Homopolimerisasi Metil Metakrilat*”. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI. 2007
10. Kurniahati, U. “*Studi Polimerisasi Core Metil metakrilat: Pengaruh Konsentrasi Inisiator Ammonium Persulfat (APS) dan Surfaktan Sodium Lauril Sulfat (SLS) terhadap Ukuran dan Distribusi Ukuran Partikel*”. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI. 2007
11. Abdullah, I. “*Studi Polimerisasi Core-Shell Metil Metakrilat-Butil Akrilat : Pengaruh Konsentrasi Monomer, Jenis dan Komposisi Inisiator Terhadap Ukuran Partikel dan Indeks Polidispersitas*”. Depok : Dept. Kimia FMIPA UI. 2007
12. http://www.wikipedia.org/wiki/Methyl_methacrylate, 17 Juni 2008, pk.23.15
13. http://www.wikipedia.org/wiki/Acrylic_glass, 17 Juni 2008, pk.23.15
14. <http://www.wikipedia.org/wiki/Micelle>, 17 Juni 2008, pk.23.30
15. Dunn, A.S & Piirma I (editor). “*Emulsion Polymerization*”. Ohio. The University of Akron. 1982

16. Irawadi, H. "*Pengaruh Inisiator Redoks H_2O_2 –Asam Askorbat dan Pengikat Silang Glisidil Metakrilat terhadap Ukuran dan Distribusi Ukuran Partikel pada Polimerisasi Emulsi Core–shell Butil Akrilat–Stirena*". Depok: Departemen Kimia FMIPA UI. 2007
17. http://www.wikipedia.org/wiki/Sodium_Lauryl_Sulfate, 18 Juni 2008, pk. 14.00
18. Oktavia, E. "*Studi Pendahuluan Polimerisasi Emulsi Opal (Colorant Emulsion) Polistirena-Ko-Polibutil Akrilat*". Depok : Program Magister Departemen Kimia FMIPA UI. 2006
19. http://www.wikipedia.org/wiki/Ammonium_persulfate, 18 Juni 2008, pk. 14.13
20. Stevens, M P. *Kimia Polimer (terjemahan)*. Jakarta: Pradnya Paramita. 2001
21. Ding, T; Eric S. Daniels; Mohamed S. El-Aasser; Andrew Klein. "*Synthesis and Characterization of Functionalized Polymer Latex Particles Through a Designed Semicontinuous Emulsion Polymerization Process*". Wiley Interscience. Vol. 97, 248–256. 2005
22. http://www.wikipedia.org/wiki/Emulsion_Polymerization, 18 Juni 2008, pk. 01.00
23. Harkins, W.D. "*A General Theory of The Mechanism of Emulsion Polymerization*". Chicago. Vol 69, 1428-1444.1947

24. Asua, J.M. *Emulsion Polymerization: from Fundamental Mechanisms to Process Developments*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. vol 42. 2004
25. Thickett, S C; Gilbert, Robert G. “*Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms*”. Polymer, Vol 48, 6965 – 6991. 2007.
26. Chiu, W; Lai Sun-Mou. “*Particle Size Distribution and Molecular Size Distribution in Soap Free Emulsion Polymerization of Styrene*”. Polymer. Vol 42, 2987-2792.1991
27. Malvern Instrument Ltd. “*Zetasizer Nano Series User Manual*”. United Kingdom. 2003
28. Capek, I. *Seeded Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate*. Acta Polymerica 42, Nr.6, 273-277. 1991
29. Snuparek, J; Kleckova, Zdena. “*Some factors Affecting the Particle Growth in Semicontinuous Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers*”. Polymer. Vol 29,1-11.1984

LAMPIRAN 1 : Formula Polimerisasi

Variasi inisiator terhadap 30% MMA dengan SLS 5 CMC

Keterangan		APS 1 %	APS 1.83 %	APS 2%	APS 3%
Initial Charge	Air	373.7	373.7	373.7	370.7
	SLS	6.6	6.6	6.6	6.6
Stream 1	APS	3	5	6	9
	Air	12	10	9	9
Stream 2	Air	300	300	300	300
	SLS	4.4	4.4	4.4	4.4
	NaOH	0.3	0.3	0.3	0.3
	MMA	300	300	300	300
Total (gram)		1000	1000	1000	1000

Variasi surfaktan dengan konsentrasi 30% MMA pada 1% APS

Keterangan		1 CMC	3 CMC	5 CMC
Initial Charge	Air	382.5	378.1	373.7
	SLS	1.32	3.96	6.6
Stream 1	APS	3	3	3
	Air	12	12	12
Stream 2	Air	300	300	300
	SLS	0.88	2.64	4.4
	NaOH	0.3	0.3	0.3
	MMA	300	300	300
Total (gram)		1000	1000	1000

Variasi inisiator terhadap 25% MMA dengan SLS 5 CMC

Keterangan		APS 2%	APS 3%
Initial Charge	Air	398.7	396.2
	SLS	6.6	6.6
Stream 1	APS	5	7.5
	Air	10	10
Stream 2	Air	325	325
	SLS	4.4	4.4
	NaOH	0.3	0.3
	MMA	250	250
Total (gram)		1000	1000

Variasi surfaktan dengan konsentrasi 25 MMA pada 2% APS

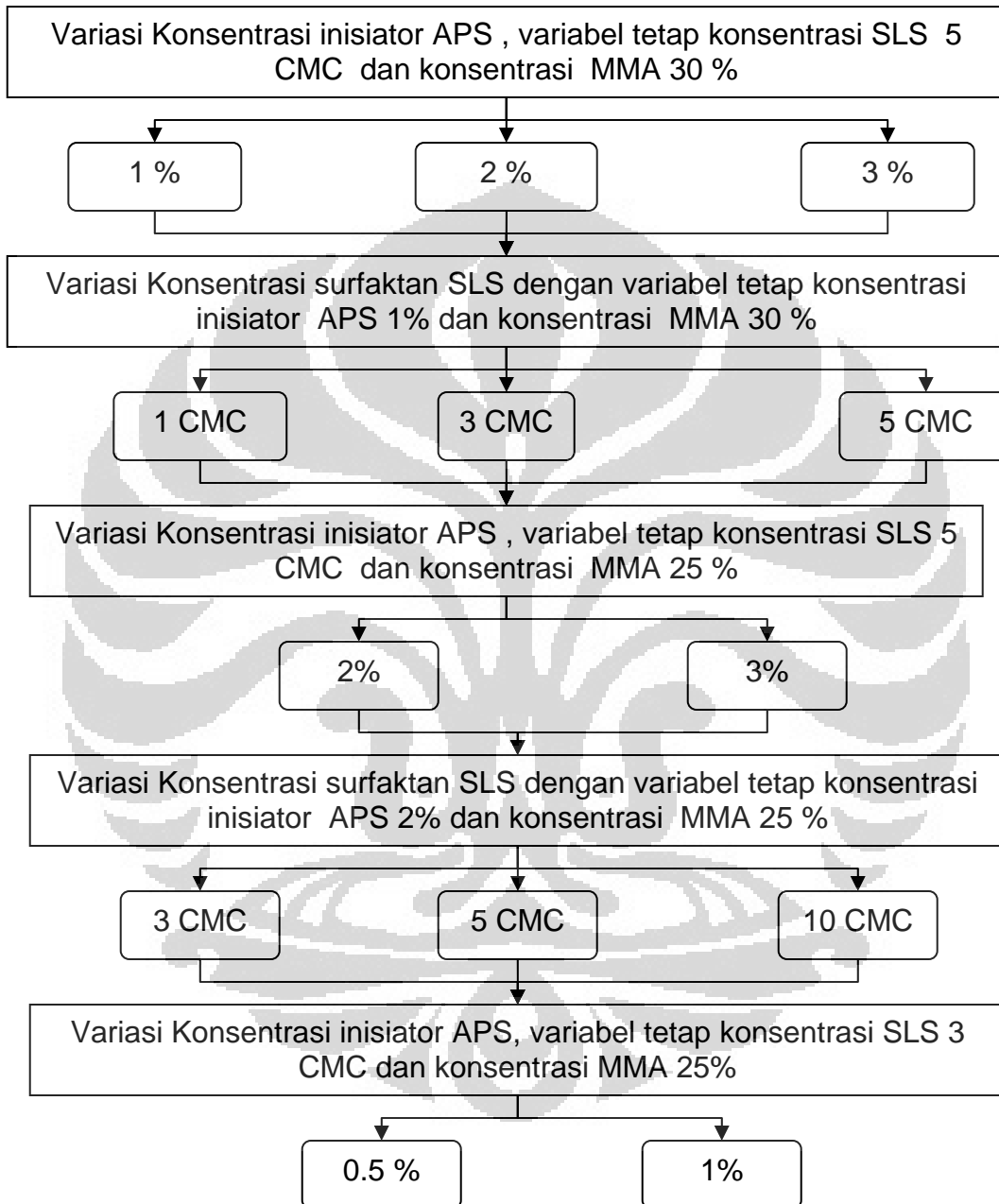
Keterangan		3 CMC	5 CMC	10 CMC
Initial Charge	Air	403.1	398.7	387.7
	SLS	3.96	6.6	13.2
Stream 1	APS	5	5	5
	Air	10	10	10
Stream 2	Air	325	325	325
	SLS	2.64	4.4	8.8
	NaOH	0.3	0.3	0.3
	MMA	250	250	250
Total (gram)		1000	1000	1000

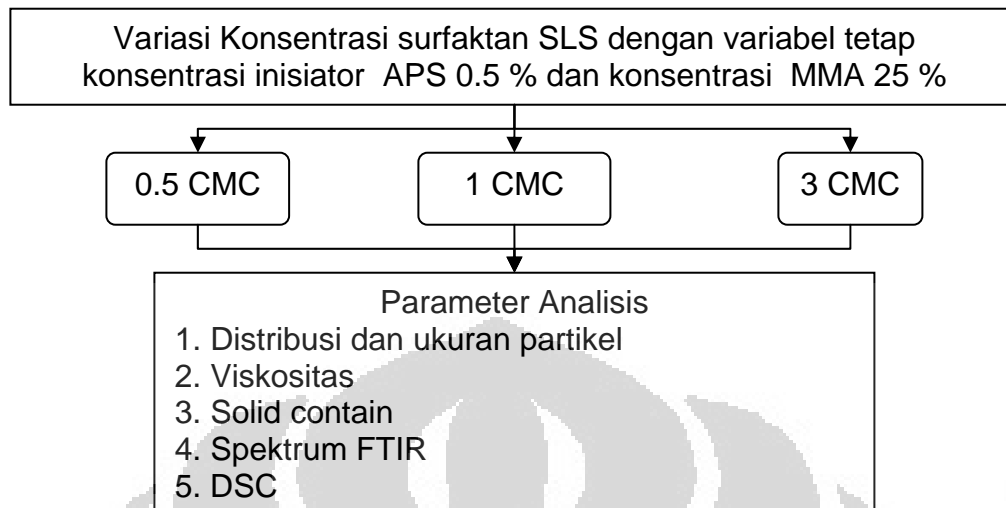
Variasi inisiator terhadap 25% MMA dengan SLS 3 CMC

Keterangan		APS 0.5%	APS 1 %	APS 2%
Initial Charge	Air	403.1	403.1	403.1
	SLS	3.96	3.96	3.96
Stream 1	APS	1.25	2.5	5
	Air	13.75	12.5	10
Stream 2	Air	325	325	325
	SLS	2.64	2.64	2.64
	NaOH	0.3	0.3	0.3
	MMA	250	250	250
Total (gram)		1000	1000	1000

Variasi surfaktan dengan konsentrasi 25 MMA pada 0.5% APS

Keterangan		0.5 CMC	1 CMC	3 CMC
Initial Charge	Air	408.6	407.5	403.1
	SLS	0.66	1.32	3.96
Stream 1	APS	1.25	1.25	1.25
	Air	13.75	13.75	13.75
Stream 2	Air	325	325	325
	SLS	0.44	0.88	2.64
	NaOH	0.3	0.3	0.3
MMA		250	250	250
Total (gram)		1000	1000	1000

LAMPIRAN 2: Diagram Tahapan Optimasi Polimerisasi MMA



LAMPIRAN 3: Perhitungan *Solid Content* Teoritis, Percobaan dan Persen Konversi

- Kandungan padatan teoritis = berat (monomer + surfaktan + inisiator + basa)

- $$\text{Solid Content teoritis} = \frac{\text{kandungan padatan teoritis}}{\text{total berat formula}} \times 100 \%$$

Contoh perhitungan persen kandungan padatan teoritis untuk polimerisasi core MMA 20% dengan inisiator APS 0.5% dan 5 CMC:

MMA = 200 gram

SLS = 11 gram

APS = 1 gram

NaOH = 0,3 gram

Total Formula = 1000 gram

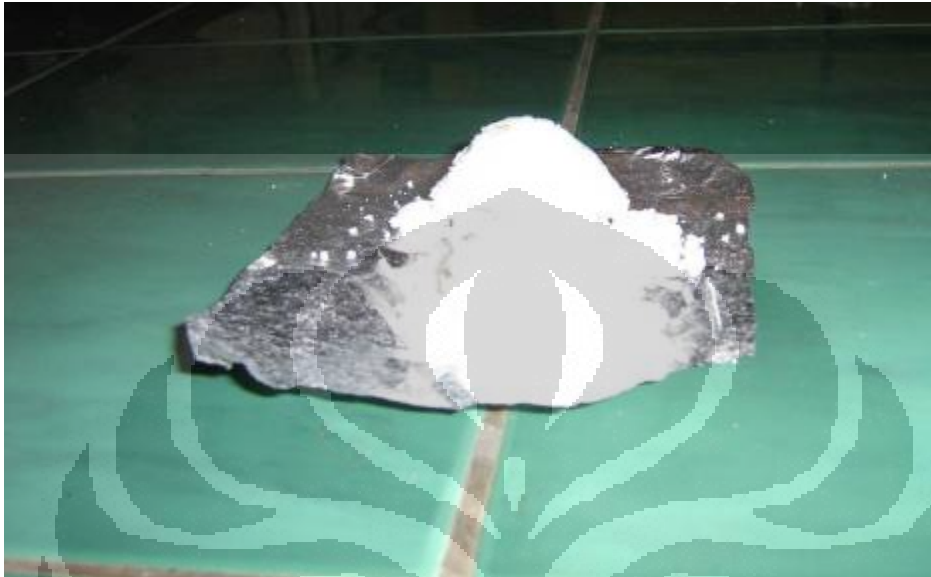
Maka persen kandungan padatan teoritis

$$= \frac{200 + 22 + 1 + 0,3}{1000} \times 100 \%$$

$$= 22,33\%$$

- Persen konversi (kedekatan persen kandungan padatan)

$$= \frac{\text{Persen kandungan padatan percobaan}}{\text{Persen kandungan padatan teoritis}} \times 100 \%$$

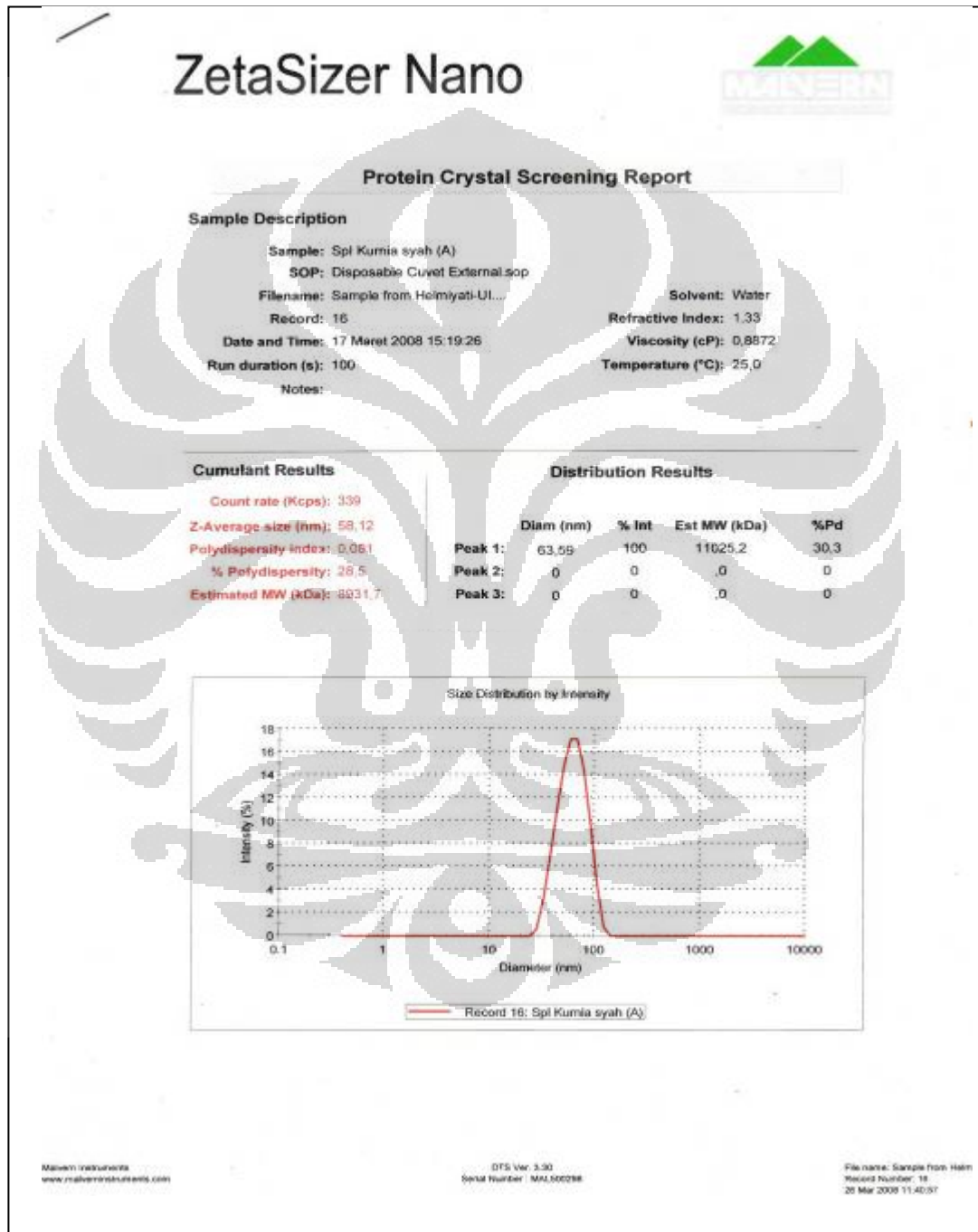
LAMPIRAN 4: Gambar Endapan Polimer

LAMPIRAN 5: Gambar Polimer yang menjadi bubuk



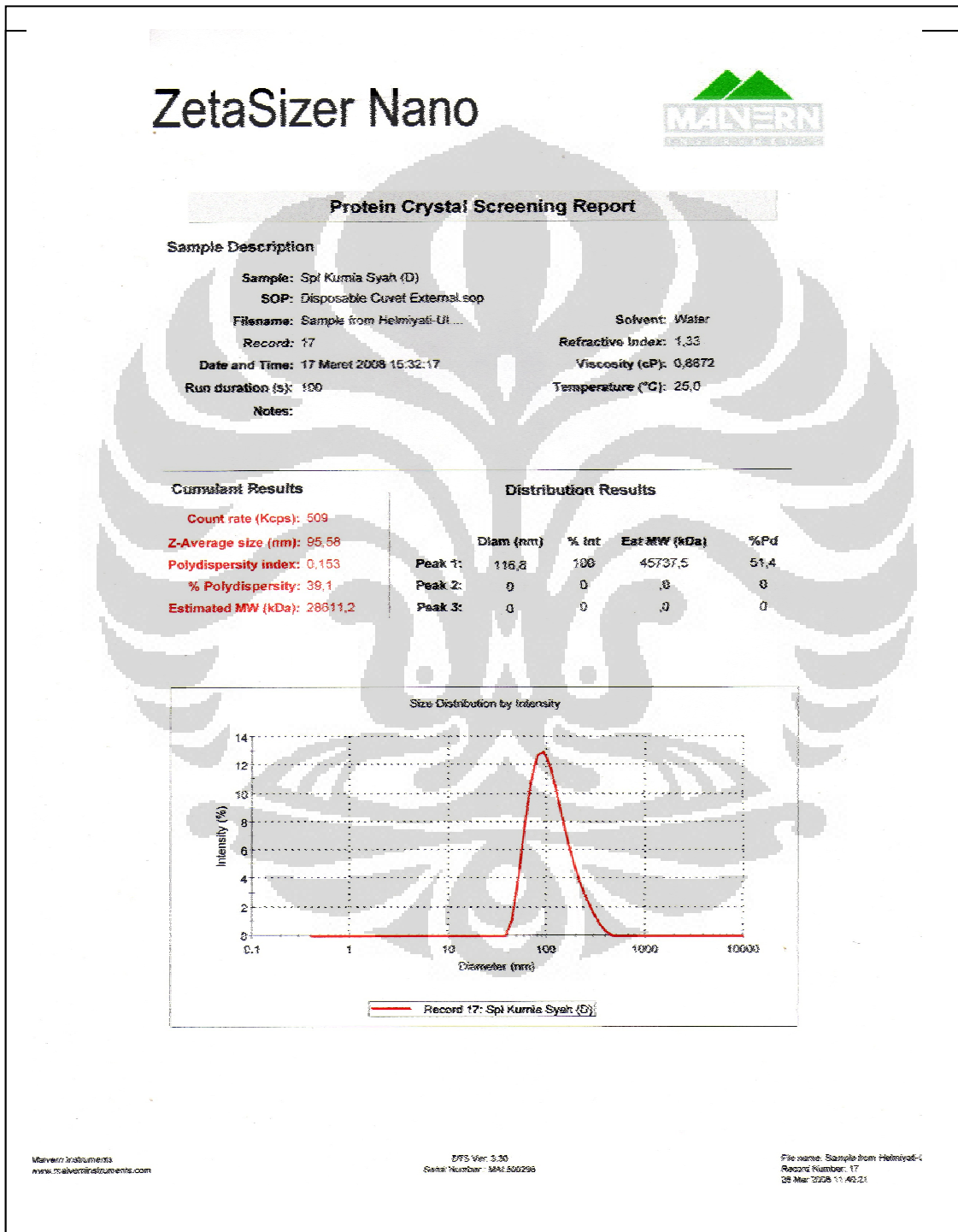
LAMPIRAN 6: Ukuran Partikel, Indeks Poldispersitas dan BM Rata-rata

Core PMMA 30%, 1% APS, 5 CMC



LAMPIRAN 7: Ukuran Partikel, Indeks Polidispersitas dan BM Rata-rata

Core PMMA 30%, 2% APS, 5 CMC



LAMPIRAN 8: Ukuran Partikel, Indeks Polidispersitas dan BM Rata-rata**Core PMMA 25%, 2% APS, 5 CMC**