

Pembuatan dan Karakterisasi Kopolimer *c*-PTFE-*g*-stirena dengan Metode Pencangkakan Prairadiasi

Synthesis and Characterization of c-PTFE-g-styrene Copolymer by Preirradiation Method

Oktaviani, Ambyah Suliwarno dan Tita Puspitasari

Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi, BATAN

Jl. Lebak Bulus No. 49 Jakarta Selatan 12440

Telp. 021- 7690709

e-mail : okta_hanif@yahoo.com

Diterima 08 Maret 2011; Disetujui 20 Mei 2011

ABSTRAK

Pembuatan dan Karakterisasi Kopolimer *c*-PTFE-*g*-Stirena dengan Metode Pencangkakan Prairadiasi. Kopolimer ikatan silang poli(tetrafluoroetilena) tercangkakan stirena (*c*-PTFE-*g*-stirena) telah berhasil dibuat dengan metode pencangkakan prairadiasi. Iradiasi film *c*-PTFE dilakukan menggunakan sinar gamma pada dosis iradiasi 15, 30, dan 45 kGy dan temperatur ruang. Stirena selanjutnya dicangkakan pada film *c*-PTFE dengan variasi temperatur 60^o - 90^oC. Parameter yang diamati adalah derajat pencangkakan. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa derajat pencangkakan meningkat dengan semakin besarnya dosis iradiasi. Derajat pencangkakan tertinggi sebesar 25,44 % diperoleh pada temperatur 70^oC dan masih meningkat sampai 25,73 % dengan semakin lama waktu pencangkakan. Waktu optimum untuk proses pencangkakan adalah 2 jam. Film *c*-PTFE-*g*-stirena selanjutnya dianalisis sifat kimia dan fisiknya menggunakan spektrofotometer infra merah dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Kata kunci: *c*-PTFE, iradiasi, pencangkakan, stirena, *c*-PTFE-*g*-stirena

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of *c*-PTFE-*g*-styrene Copolymer by Preirradiation Method. Crosslinked-poly(tetrafluoroethylene)-graf-styrene (*c*-PTFE-*g*-styrene) copolymer has been synthesized by copolymerization preirradiation method. Irradiation onto *c*-PTFE films was carried out by γ -ray with irradiation doses of 15, 30, and 45 kGy at room temperature. Styrene was grafted into irradiated *c*-PTFE films in the temperatur range of between 60^o-90^o C. Parameter observed in the grafting process was degree of grafting. The results showed that the degree of grafting increased with increasing of irradiation doses. The highest degree of grafting was 25,44 % obtained at temperature of 70^o C and still increased up to 25,73 % with increasing of the grafting time. The optimum grafting time was 2 hours. Chemical and physical properties of *c*-PTFE-*g*-styrene film were analyzed by IR spectrophotometer and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Key words: *c*-PTFE, irradiation, grafting, styrene, *c*-PTFE-*g*-styrene

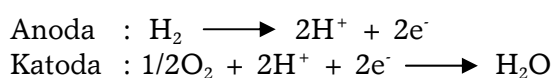
PENDAHULUAN

Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah salah satu sumber energi ramah lingkungan karena tidak menghasilkan bahan-bahan

yang membahayakan lingkungan (1). Oleh karena itu, penggunaan sel bahan bakar sebagai sumber energi listrik yang dapat dibawa kemana-mana dan sebagai pengganti baterai yang dapat diisi energi listrik

kembali semakin meningkat. Sel bahan bakar merupakan sel elektrokimia yang bekerja dengan cara mengubah energi kimia menjadi energi listrik.

Komponen yang sangat penting pada sel bahan bakar adalah membran polimer karena memiliki fungsi untuk memisahkan reaktan dan menjadi sarana transportasi ion hidrogen yang dihasilkan oleh reaksi oksidasi pada anoda menuju katoda, sehingga menghasilkan energi listrik (1). Persamaan reaksi yang terjadi pada katoda dan anoda adalah sebagai berikut:



Pembuatan membran polimer elektrolit sebagai membran pada sel bahan bakar dapat menggunakan metode konvensional atau metode iradiasi. Keunggulan dari metode pencangkakan dengan iradiasi dibandingkan dengan metode konvensional adalah lebih sedikit bahan kimia yang digunakan sebagai inisiator dan mudah untuk mengontrol persen pencangkakan yang diinginkan (2). Iradiasi dapat dilakukan dengan menggunakan sinar γ atau berkas elektron. Iradiasi digunakan untuk memodifikasi sifat fisika-kimia dan mekanik film polimer yang akan digunakan sebagai membran dasar pada pembuatan membran polimer elektrolit. Film polimer tersebut harus memenuhi beberapa persyaratan yaitu mampu membentuk radikal bebas yang stabil setelah diiradiasi dan harus tahan terhadap iradiasi atau tidak terdegradasi setelah diiradiasi (2). Proses pencangkakan monomer pada film polimer dapat menggunakan metode prairadiasi atau secara simultan (3). Keuntungan menggunakan metode prairadiasi adalah kemungkinan terbentuknya homopolimer lebih kecil dibandingkan menggunakan metode simultan.

Berdasarkan jenis elektrolit yang digunakan saat ini, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) telah banyak dikenal dan dikembangkan pembuatannya dengan menggunakan film hidrokarbon dan

fluorokarbon sebagai membran dasarnya. Film fluoropolimer telah banyak digunakan sebagai membran dasar untuk membuat *Polymer Electrolyte Membrane* (PEM) atau membran polimer elektrolit karena mempunyai kestabilan kimia, termal, dan mekanik yang sangat baik jika dibandingkan dengan film polimer hidrokarbon (4). Salah satu jenis film fluoropolimer adalah poli(tetrafluoroetilena) berikatan silang (*c*-PTFE), yang akan digunakan pada penelitian ini. Penggunaan film *c*-PTFE pada penelitian ini karena *c*-PTFE lebih tahan terhadap radiasi jika dibandingkan dengan PTFE. Film PTFE akan mengalami degradasi sehingga akan mengalami penurunan sifat mekaniknya jika diiradiasi dengan sinar gamma meskipun pada dosis iradiasi yang rendah yaitu 6,5 kGy (5).

Penelitian ini difokuskan untuk mempelajari pembuatan film *c*-PTFE-*g*-stirena dengan metode pencangkakan stirena pada film *c*-PTFE pada beberapa kondisi pencangkakan. Iradiasi dilakukan pada temperatur ruang dan pada atmosfer udara. Penelitian ini merupakan penelitian lanjutan yang telah dilakukan oleh SULIWARNO (6). Sasaran akhir dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan membran yang dapat digunakan sebagai membran pada sel bahan bakar.

BAHAN DAN METODE

Bahan. Film *c*-PTFE dengan ketebalan 45 μm yang diperoleh dari *Takasaki Advance Radiation Research Institute* (TARRI), *Japan Atomic Energy Agency* (JAEA), Jepang, digunakan sebagai membran dasar. Stirena teknis yang dimurnikan sebagai monomer, aseton dan xilena untuk mencuci film sebelum dan sesudah proses pencangkakan, gas N_2 untuk menghilangkan oksigen saat proses pencangkakan.

Alat. Tabung gelas untuk proses pencangkakan, *flowmeter*, *oven*, neraca analitik, Iradiator Karet Alam (IRKA)-BATAN, spektrofotometer inframerah, *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Metode

Pencangkakan. Metode yang digunakan pada penelitian ini merupakan modifikasi dari metode yang digunakan CHEN (2). Film *c*-PTFE dipotong dengan ukuran (3 x 3) cm² kemudian dicuci dengan aseton dan dikeringkan pada temperatur 60°C dalam *oven* selama 3 jam. Film dikemas sehingga kedap udara dengan menggunakan *vacuum sealer*. Film tersebut diiradiasi pada dosis 15, 30, dan 45 kGy dengan laju dosis 7 kGy/jam pada temperatur ruang dan atmosfer udara. Film *c*-PTFE yang sudah diiradiasi diletakkan pada tabung gelas kemudian ditambah 30 mL monomer stirena. Proses pencangkakan dilakukan dalam penangas air pada temperatur 60, 70, 80 dan 90 °C dengan gas nitrogen dialirkan ke dalam tabung tersebut selama proses pencangkakan. Setelah proses pencangkakan selesai, film dicuci dan direndam selama 24 jam menggunakan xilena untuk menghilangkan sisa monomer dan homopolimer. Film tersebut kemudian dikeringkan pada temperatur 60°C dalam *oven* hingga berat konstan. Skema cara kerja dapat dilihat pada Gambar 1. Persen pencangkakan dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$\text{Persen Pencangkakan (\%)} : \frac{(W_g - W_o)}{W_o} \times 100 \%$$

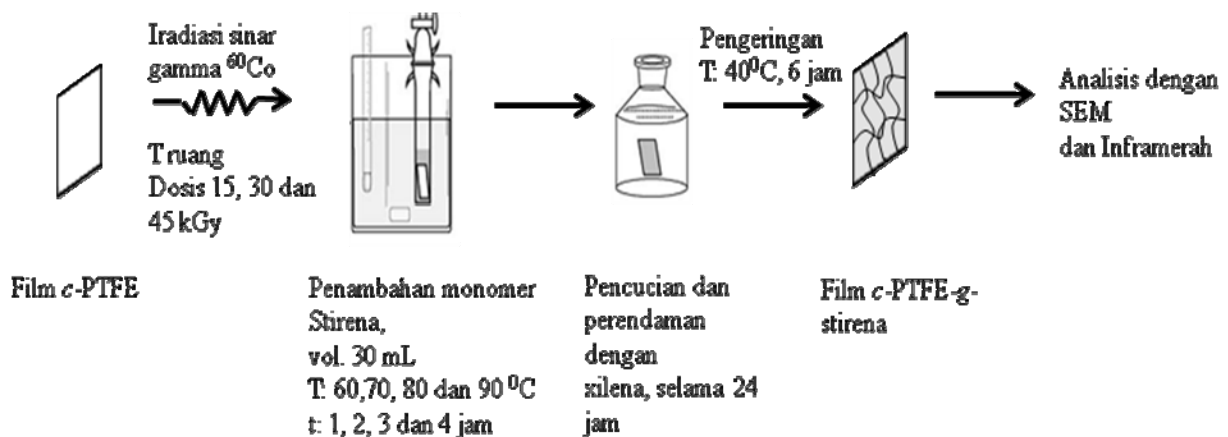
W_g adalah berat film setelah pencangkakan dan W_o adalah berat film awal.

Analisis dengan Spektrofotometer Inframerah. Analisis gugus fungsi pada film sebelum dan setelah pencangkakan dilakukan dengan menggunakan spektrometer Inframerah (Shimadzu IR-435) pada bilangan gelombang 400-4000 cm⁻¹.

Analisis dengan SEM. Topografi permukaan film *c*-PTFE-*g*-stirena dipelajari dengan SEM.

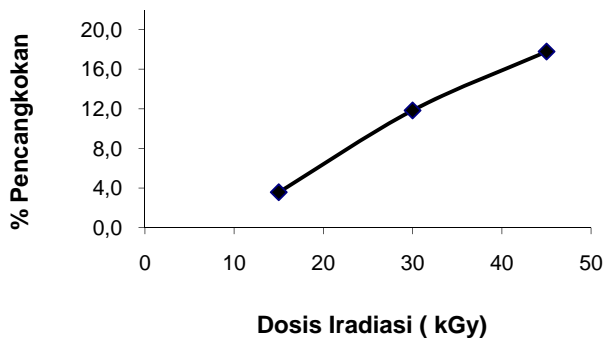
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pencangkakan stirena pada film *c*-PTFE dengan metode prairadiasi dilakukan dengan melakukan variasi terhadap dosis iradiasi, temperatur dan waktu pada reaksi pencangkakan. Iradiasi yang dilakukan pada atmosfer udara dapat menyebabkan putusannya rantai film *c*-PTFE dan selanjutnya akan terbentuk radikal pada polimer tersebut (7). Radikal tersebut dapat berperan sebagai sisi yang aktif dan inisiator pada saat reaksi pencangkakan dengan monomer stirena. Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin tinggi dosis iradiasi semakin tinggi persen pencangkakan yang dihasilkan. Pada pencangkakan dengan metode prairadiasi, semakin tinggi dosis iradiasi, maka jumlah radikal yang terbentuk akan semakin bertambah. Jumlah radikal yang semakin banyak tersebut akan menambah sisi aktif pada film *c*-PTFE sehingga akan semakin banyak monomer stirena yang tercangkok



Gambar 1. Skema proses preparasi *c*-PTFE-*g*-stirena

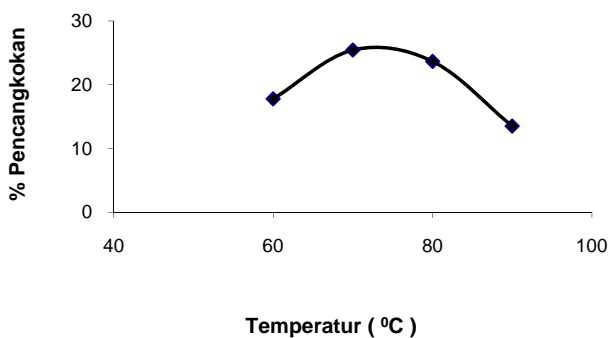
pada film c-PTFE. Hal tersebut menyebabkan persen pencangkakan semakin besar.



Gambar 2. Grafik hubungan antara dosis iradiasi dan persen pencangkakan

Proses pencangkakan mula-mula terjadi pada permukaan film saja atau bagian film yang kontak langsung dengan stirena. Selanjutnya bagian tercangkok tersebut mengalami pengembangan (*swelling*) dan oleh karena proses tersebut, monomer bisa terdifusi ke bagian dalam film dan menyebabkan terjadinya reaksi.

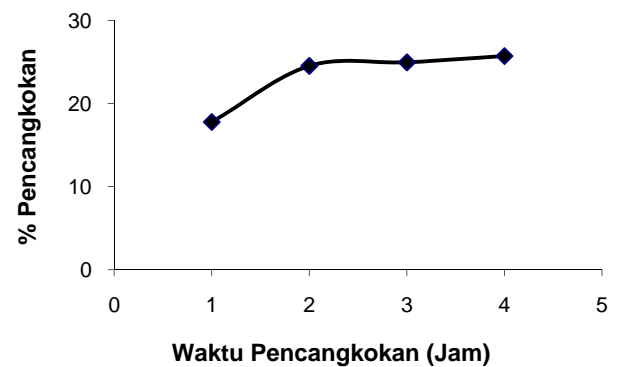
Variasi temperatur pada reaksi pencangkakan ini dilakukan dengan melakukan pencangkakan pada temperatur 60, 70, 80, dan 90 °C. Grafik pada Gambar 3 menunjukkan bahwa pada temperatur 70 °C, persen pencangkakan menunjukkan nilai tertinggi, tetapi pada temperatur yang lebih tinggi dari 70 °C, persen pencangkakan semakin rendah.



Gambar 3. Grafik hubungan antara temperatur dan persen pencangkakan

Hal tersebut dikarenakan dengan semakin tinggi suhu maka radikal akan semakin aktif bergerak dan selanjutnya akan diikuti oleh proses difusi monomer ke dalam sisi aktif dari membran polimer. Akan tetapi, pada suhu yang lebih tinggi maka kecepatan terminasi semakin meningkat (8). Oleh karena itu pada suhu lebih dari 70 °C persen pencangkakan semakin rendah.

Variasi waktu pencangkakan dilakukan dalam waktu 1, 2, 3, dan 4 jam. Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin lama waktu pencangkakan, semakin tinggi persen pencangkakan.



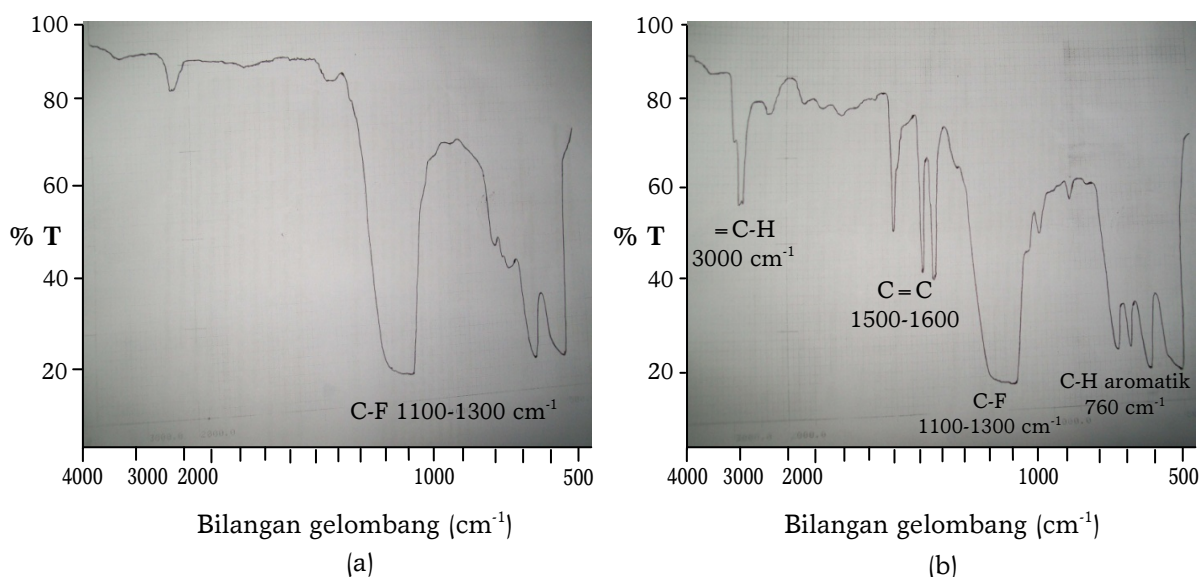
Gambar 4. Grafik hubungan antara waktu pencangkakan dan persen pencangkakan

Seperti telah dijelaskan, bahwa proses pencangkakan mula-mula terjadi pada permukaan film saja atau bagian film yang kontak langsung dengan stirena. Selanjutnya, bagian tercangkok tersebut mengalami pengembangan (*swelling*) dan monomer bisa terdifusi ke bagian dalam film sehingga menyebabkan terjadinya reaksi. Jadi, semakin lama monomer stirena dapat terdifusi ke dalam film, semakin tinggi persen pencangkakan. Akan tetapi, jika waktu pencangkakan diperpanjang yaitu selama 3 dan 4 jam, maka peningkatan persen pencangkakan sudah tidak signifikan lagi. Hal tersebut karena dengan semakin lamanya reaksi pencangkakan, maka radikal bebas yang terdapat pada film tersebut mungkin sudah mengalami rekombinasi antara radikal tersebut. Jadi waktu

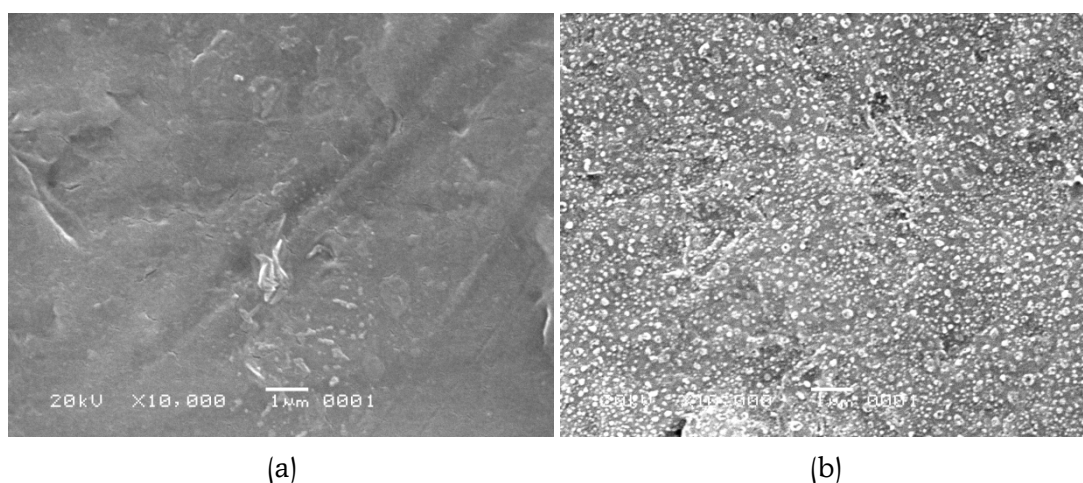
pencangkakan optimal adalah 2 jam. Waktu pencangkakan yang semakin lama juga akan menyebabkan terbentuknya homopolimer dari monomer stirena yang digunakan. Homopolimer yang terbentuk tersebut menghalangi monomer stirena untuk terdifusi ke bagian dalam film *c*-PTFE.

Gambar 5 menunjukkan spektrum IR film *c*-PTFE sebelum pencangkakan

(Gambar 5a) dan film *c*-PTFE setelah pencangkakan (*c*-PTFE-*g*-stirena) seperti tertera pada Gambar 5b. Spektrum serapan inframerah dari film *c*-PTFE sebelum dan setelah pencangkakan pada bilangan gelombang 1100-1300 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ikatan C-F. Spektrum serapan dari film setelah pencangkakan menunjukkan adanya pita serapan gugus



Gambar 5. Spektrum serapan inframerah; (a) film *c*-PTFE sebelum pencangkakan (b) film *c*-PTFE setelah pencangkakan (*c*-PTFE-*g*-stirena), dengan kondisi dosis iradiasi 45 kGy, temperatur 70°C, waktu 1 jam dan persen pencangkakan 25,44 %.



Gambar 6. SEM (a) film *c*-PTFE sebelum pencangkakan (b) film *c*-PTFE setelah pencangkakan (*c*-PTFE-*g*-stirena) dengan kondisi dosis iradiasi 45 kGy, temperatur 70°C, waktu 1 jam dan persen pencangkakan 25,44 %.

fungsi stirena, yaitu serapan vibrasi tekuk gugus =C-H cincin benzena pada bilangan gelombang 3000 cm^{-1} sedangkan pada bilangan gelombang 1500-1600 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C=C. Serapan pada daerah sidik jari, yaitu pada bilangan gelombang 760 cm^{-1} menunjukkan serapan C-H aromatik dari cincin benzena monosubstitusi. Spektrum serapan inframerah pada Gambar 5b tersebut menunjukkan bahwa polistirena sudah tercangkok pada film *c*-PTFE.

Karakterisasi topografi film *c*-PTFE sebelum dan sesudah pencangkokan dilakukan dengan menggunakan SEM. Gambar 6 menunjukkan hasil SEM film *c*-PTFE sebelum pencangkokan (Gambar 6a) dan film *c*-PTFE sesudah pencangkokan (*c*-PTFE-*g*-stirena) seperti pada Gambar 6b, dengan perbesaran 10.000x. Dari Gambar 6b, terlihat bahwa stirena telah tercangkok pada film *c*-PTFE. Hal tersebut dapat terlihat dari hasil SEM pada Gambar 6b, di mana dengan perbesaran yang sama, adanya pori-pori berwarna putih pada permukaan film *c*-PTFE yang telah tercangkok menjadi terlihat dengan jelas.

KESIMPULAN

Hasil variasi kondisi pencangkokan pada penelitian ini menunjukkan bahwa temperatur optimum pencangkokan adalah 70 °C, dengan persen pencangkokan sebesar 25,44 % dan waktu pencangkokan optimum adalah 2 jam. Hasil analisis film *c*-PTFE yang telah tercangkok stirena dengan spektrofotometer infra merah menunjukkan adanya serapan C=C pada bilangan gelombang 1500-1600 cm^{-1} dan serapan =C-H pada bilangan gelombang 3000 cm^{-1} sedangkan analisis dengan SEM menunjukkan adanya pori-pori yang terbentuk setelah stirena tercangkok pada film *c*-PTFE.

DAFTAR PUSTAKA

1. YOHAN, NUR, R. M., HENDRAJAYA, L., and SIRADJ, E.S., Radiation Grafting of Styrene onto PTFE Film, *Indo., J. Chem.*, 6 (1), 20-26 (2006).
2. CHEN, J., SEPTIANI, U., ASANO, M., MAEKAWA, Y., KUBOTA, H., and YOSHIDA, M., Comparative Study on The Preparation and Properties of Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes Based on Fluoropolymer Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 1966-1972 (2007).
3. CHEN, J., ASANO, M., YAMAKI, T., and YOSHIDA, M., Preparation of Sulfonated Crosslinked PTFE-graft-Poly(alkyl vinyl ether) Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by Radiation Processing, *J. Membr. Sci.*, 256, 38-45 (2005).
4. NASEF, M. M., SAIDI, H., NOR, H.M., DAHLAN, K.Z.M., and HASHIM, K. Cation Exchange Membranes by Radiation-Induced Graft Copolymerization of Styrene onto PFA Copolymer Films. I. Preparation and Characterization of the Graft Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 2095-2102 (1999).
5. CHEN, J., ASANO, M., MAEKAWA, Y., and YOSHIDA, M., Suitability of Some Fluoropolymers Used as Base Films for Preparation of Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes, *J. Membr. Sci.*, 277, 249-257 (2006).
6. SULIWARNO, A., Kopolimerisasi Pra Iradiasi Stirena pada Politetrafluoroetilena pada Kondisi Vakum dan Atmosfir Gas Nitrogen, Disampaikan dalam Seminar Nasional XIV Kimia dan Pembangunan, Yogyakarta, 16 Juni 2011.

-
7. CHEN, J., ASANO, M., YAMAKI, T., and YOSHIDA, M., Preparation and Characterization of Chemically Stable Polymer Electrolyte Membranes by Radiation-Induce Graft Copolymerization of Four Monomers Into ETFE Films, *J. Membr. Sci.*, 269, 194-204 (2006).
8. NASEF, M.M., SAIDI, H., and DAHLAN, K.Z.M. Kinetic Investigations of Graft Copolymerization of Sodium Styrene Sulfonate onto Electron Beam Irradiated Poly(vinylidene fluoride) Films. *Radiation Physics and Chemistry*, 80, 66-75 (2011).
-

