

## Tinjauan Hamburan Neutron Sudut Kecil untuk Mengukur Misibilitas Campuran Biner Polimer

### *Review of Small Angle Neutron Scattering for Measuring Miscibility Binary Polymeric Mixtures*

**Krisna Lumban Raja**

Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi (PATIR) – BATAN  
Jalan Cinere Pasar Jumat Kotak Pos 7002 JKSL, Jakarta 12070  
email: klraja@hotmail.com

Diterima 13 Juni 2012; Disetujui 28 September 2012

#### **ABSTRAK**

**Tinjauan Hamburan Neutron Sudut Kecil untuk Mengukur Misibilitas Campuran Biner Polimer.** Pencampuran polimer dimaksudkan untuk mencari bahan baru dengan sifat superior. Munculnya multifasa pada campuran polimer menuntut perlunya dicari hubungan mendasar antara struktur dan sifat dari polimer yang terkait untuk mengontrol struktur agar diperoleh sifat yang dikehendaki. Hubungan tersebut menyangkut parameter molekulernya seperti misibilitas, diagram fasa, dan fenomena kritis. Campuran dua macam polidien menjadi sistem yang ideal untuk mempelajari parameter-parameter tersebut dan Hamburan Neutron Sudut Kecil (HNSK) merupakan teknik yang ampuh untuk mempelajari hal di atas. Sebagai contoh ditinjau pengukuran misibilitas campuran dua polimer yaitu polibutadien proton dan polibutadien terdeuterasi, PBH dan PBD dengan HNSK yang dikerjakan Sinichi Sakurai.

**Kata kunci :** misibilitas, polibutadin, biner, hamburan, neutron.

#### **ABSTRACT**

**Review of Small Angle Neutron Scattering for Measuring Miscibility Binary Polymeric Mixtures.** Blending polymers is intended for developing new materials with superior properties. Multiphase appeared in polymer blends demand the fundamental relationships of structure and properties from the individual constituent polymers to control the structures satisfying the properties required. The relationships concern with the molecular parameters such as miscibility, phase diagrams, and critical phenomena. Binary blends of polydienes are preferable systems for such studies and Small Angle Neutron Scattering (SANS) is a powerful technique for the study of it. As an example the measurement of the binary blend polymers miscibility of protonated polybutadiene and deuterated polybutadiene, PBH and PBD using SANS which has been done by Sinichi Sakurai was reviewed.

**Key words :** miscibility, polybutadiene, binary, scattering, neutron.

#### **PENDAHULUAN**

Para pakar selalu berusaha untuk mengembangkan material baru demi kebutuhan industri maupun minat akademis. Sebagai contoh mencampur dua macam polimer. Usaha mula-mula adalah mencari polimer mana yang cocok agar

keduanya memberikan campuran yang homogen (tidak terjadi pemisahan fasa). Kenyataannya pencampuran dua polimer adalah sulit.

Lalu mereka mempelajari multifasa dari campuran polimer. Ternyata diperoleh manfaat yang besar pada campuran heterogen dengan berbagai struktur fasa

terpisah yaitu memperoleh sifat fisika yang superior. Dalam hal ini hubungan antara struktur dengan sifat dalam material polimer multifasa merupakan kepentingan yang menentukan dalam pengembangan material baru polimer yang memenuhi berbagai persyaratan industri.

Sifat-sifat pada polimer multikomponen sangat bergantung dari struktur yang membentuknya, dengan kata lain mengontrol dan mendesain struktur merupakan salah satu cara paling efektif untuk menghasilkan fungsi-fungsi atau sifat-sifat baru. Untuk tujuan ini, adalah penting untuk mendapatkan beberapa aturan umum untuk hubungan antara struktur dengan sifat. Campuran antara dua polimer atau campuran biner polimer memberikan model sederhana dalam mempelajari hubungan ini.

Hubungan yang dimaksud adalah hubungan mendasar antara parameter molekuler dari unsur pokok polimer dan sifat fasa statistik campuran polimer, seperti misibilitas, diagram fasa, fenomena kritis, dan sebagainya. Parameter molekuler yang harus dipertimbangkan adalah berat molekul, polidispersasi polimer, volume molar satuan monomerik, panjang segmen statistik yang berkaitan dengan fleksibilitas polimer, serta parameter interaksi termodinamik antara dua polimer. Parameter lain seperti komposisi kopolimer, struktur-mikro, taktisitas polimer, dan efek isotop dapat dipelajari melalui parameter misibilitas.

Campuran dua macam karet atau polidien menjadi sistim yang lebih dipilih untuk mempelajari hal di atas karena polimer ini biasanya berada dalam keadaan cair pada suhu di atas suhu ruang yaitu suhu di mana persiapan sampel dan hampir keseluruhan percobaan dilakukan. Hal tersebut menghilangkan komplikasi yang disebabkan oleh kristalisasi polimer. Selain itu hal yang lebih penting lagi adalah berbagai macam polidien dapat disintesa sampai kepada distribusi berat molekul yang sangat sempit dengan melakukan teknik polimerisasi anionik.

Hamburan Neutron Sudut Kecil (HNSK) merupakan tehnik yang sangat ampuh dalam mempelajari misibilitas dan fenomena kritis dari campuran polimer. Satu dari manfaat besar tehnik HNSK adalah sekalipun bila suatu campuran berada dalam satu daerah fasa, masih dapat diukur parameter misibilitas teori Florry-Huggins melalui analisa profil hamburan campuran satu fasa serta dapat meramalkan bentuk diagram fasa dan temperatur spinodal dari ketergantungannya terhadap suhu parameter misibilitas.

Makalah ini akan membahas cara penggunaan tehnik HNSK untuk mendapatkan hubungan struktur dan sifat dari campuran biner polimer melalui pengukuran misibilitas. Makalah ini merupakan tinjauan ulang pekerjaan Sinichi Sakurai, et.al [1]. Tujuan makalah ini adalah untuk memberi gambaran secara spesifik aplikasi HNSK pada industri bahan polimer.

Sebagai pendukung pada bagian TEORI, akan dibahas secara singkat cairan polimer, teori Flory-Huggins, pemisahan fasa, fenomena kritis, diagram fasa campuran polimer, fungsi hamburan, dan kurva UCST (*Upper Critical Solution Temperature*), serta temperatur spinodal.

## TEORI

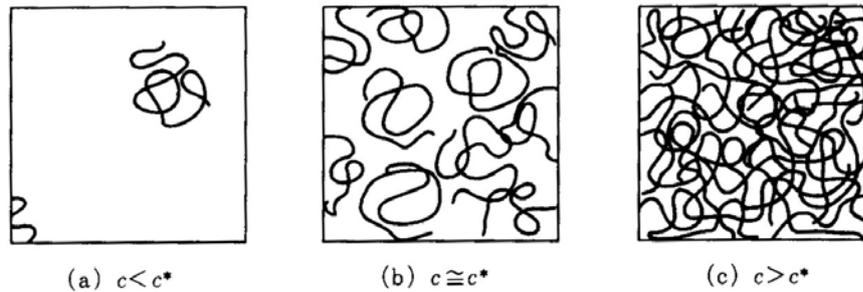
Analisa data hamburan neutron sudut kecil untuk menghitung parameter misibilitas atau interaksi campuran dua polimer menggunakan rumus intensitas hamburan fungsi dari sudut hamburan. Parameter interaksi yang diperoleh selanjutnya dapat dianalisa untuk memperoleh diagram fasa campuran polimer.

### *Cairan polimer*

Salah satu cara mengamati sifat sebuah polimer tunggal adalah dengan meletakkan polimer tersebut dalam larutan yang sangat encer sehingga interaksi antar polimer dapat diabaikan. Bila konsentrasi dalam larutan polimer dinaikkan, molekul mulai tumpang tindih dan mulai menjerat satu dengan lainnya sebagaimana ditunjukkan dalam

Gambar 1. Konsentrasi kritis pada saat hal ini mulai terjadi disebut konsentrasi tumpang tindih,  $c^*$ . Tumpang tindih berawal pada konsentrasi yang sangat

terhubung, dan sisa titik kisi diisi oleh molekul pelarut. Lihat Gambar 2. Bila  $\Omega$  adalah jumlah titik kisi dan  $n_p$  adalah banyaknya polimer dalam sistim, maka



**Gambar 1.** (a) Larutan encer; (b) Larutan pada konsentrasi tumpang tindih  $c^*$ ; (c) Larutan terkonsentrasi.

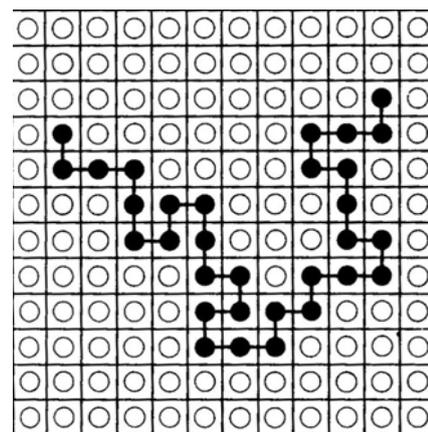
rendah bila derajat polimerisasi,  $N$ , besar. Karena itu polimer dengan berat molekul besar hampir selalu dalam keadaan kusut, dan berinteraksi sangat kuat satu dengan lainnya.

Keadaan batas dari suatu larutan polimer ketika konsentrasi ditinggikan menjadi kusut dikenal sebagai cairan polimer, yaitu suatu keadaan cairan yang hanya terdiri dari polimer. Ini merupakan keadaan yang penting bagi pemanfaatan dalam industri di mana material polimer diproses menjadi berbagai produk plastik. Material polimer seringkali digunakan dengan mencampur dua atau lebih komponen, dan pertanyaan 'apakah polimer tercampur seragam atau terpisah menjadi beberapa fasa?' merupakan pertanyaan yang penting.

*Teori Flory-Huggins*

Sifat termodinamika larutan polimer yang tumpang tindih dapat dijelaskan melalui teori Flory-Huggins yang didasarkan pada aproksimasi medan rata-rata sederhana dengan menghitung energi bebas larutan polimer secara sederhana menggunakan model kisi. Dalam model ini diasumsikan bahwa sebuah polimer mengandung  $N$  segmen polimer menduduki  $N$  titik kisi

banyaknya molekul pelarut  $n_s$  diberikan oleh  $n_s \equiv \Omega - n_p N$ . Diasumsikan bahwa tiap polimer mempunyai berat molekul sama. Fraksi titik kisi yang diduduki oleh segmen polimer,  $\phi = \frac{n_p N}{\Omega}$  disebut fraksi volume.



Keterangan:  
 ● : polimer  
 ○ : molekul pelarut.

**Gambar 2.** Model kisi larutan polimer.

Maka energi bebas pencampuran diberikan oleh [2]

$$F_m(\Omega, \phi) = \Omega k_B T f_m(\phi) \quad (1)$$

dengan  $f_m(\phi)k_B T$  menyatakan energi bebas pencampuran tiap kedudukan kisi dan diberikan oleh

$$f_m(\phi) = \frac{1}{N} \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi \phi(1 - \phi) \quad (2)$$

dengan  $\chi$  adalah

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} [\varepsilon_{PP} + \varepsilon_{SS} - 2\varepsilon_{PS}] \quad (3)$$

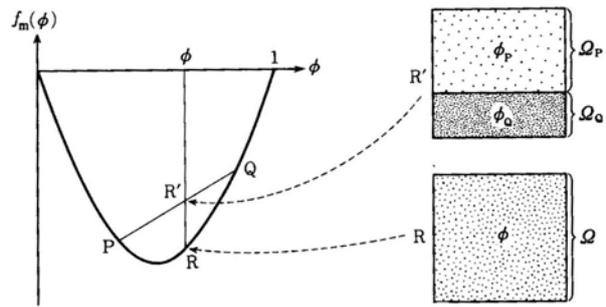
dengan  $\varepsilon_{PP}$ : energi antara segmen polimer dan segmen polimer,  $\varepsilon_{PS}$ : energi antara segmen polimer dan molekul pelarut, dan  $\varepsilon_{SS}$ : energi antara molekul pelarut dan molekul pelarut.

#### Pemisahan fasa

Pelarut mempengaruhi ukuran polimer dalam larutan. Pelarut yang baik (berdaya gabung tinggi) membuat polimer mudah terlarut dan konfigurasi polimer mengembang. Sebaliknya polimer akan mengerut dan kompak.

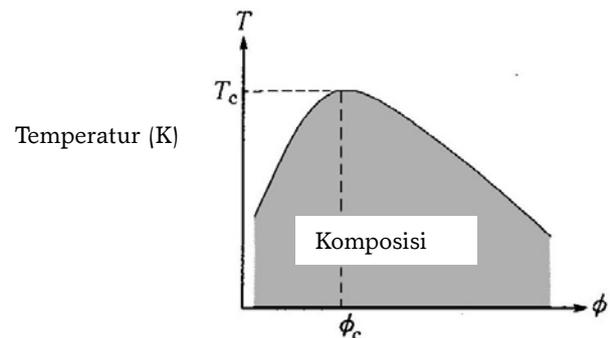
Dalam sistim dengan pelarut yang buruk bila konsentrasi polimer ditingkatkan, polimer akan cenderung mengumpul dan di atas konsentrasi tertentu akan muncul dua fasa, satu fasa larutan encer dan satu fasa larutan terkonsentrasi. Fenomena ini disebut 'pemisahan fasa'

Sistim tetap homogen atau terpisah menjadi dua fasa dapat diprediksi dari energi bebas pencampuran  $F_m(\phi)$ . Misal bahwa fungsi  $f_m(\phi)$  mempunyai bentuk seperti terlihat dalam Gambar 3. Ditinjau suatu sistim terdiri dari  $\Omega\phi$  segmen polimer dan  $\Omega(1 - \phi)$  molekul pelarut. Bila sistim tersebut tetap dalam keadaan homogen, energi bebas diberikan oleh  $\Omega f_m(\phi)$ , yang bersesuaian ke titik R dalam Gambar 3. Misalnya sekarang bahwa larutan terpisah menjadi dua fasa P dan Q dengan fraksi volume masing-masing  $\phi_P$  dan  $\phi_Q$ . Energi bebas sistim fasa terpisah adalah berkaitan kepada titik R' dalam Gambar 3.



**Gambar 3.** Bentuk kurva energi bebas pencampuran untuk kasus tidak ada pemisahan fasa. Keadaan pada R: konsentrasi  $\phi$ , fasa uniform dari volume  $\Omega$ . Keadaan pada R': keadaan dua fasa dengan konsentrasi  $\phi_P, \phi_Q$  dan volume  $\Omega_P, \Omega_Q$ .

Bentuk fungsi  $f_m(\phi)$  bervariasi dengan temperatur. Sifat tersebut dapat ditunjukkan di atas suatu diagram fasa  $\phi - T$  seperti dalam Gambar 4. Di sini daerah abu-abu menyatakan keadaan fasa terpisah, dan daerah sisanya adalah fasa homogen. Batas antara dua keadaan disebut kurva *coexistence* dan kurva ini dapat dihitung. Titik ekstrim dari kurva *coexistence* disebut titik kritis, dan temperatur pada titik itu disebut temperatur kritis.



**Gambar 4.** Diagram fasa untuk suatu larutan polimer.

UCST, dan temperatur spinodal  $T_s$ .

Parameter  $\chi_{AB}$  menyatakan derajat interaksi antara dua macam segmen A dan B, dan merupakan ukuran kuantitatif dari misibilitas. Menurut teori Flory-Huggins mula-mula,  $\chi_{AB}$  didefinisikan sebagai:

$$\chi_{AB} = \frac{\Delta H_{mix}}{k_B T n_A N_A (1 - \phi_A)} \quad (4)$$

yang berarti bahwa parameter  $\chi_{AB}$  dianggap berasal dari interaksi entalpi ketika pencampuran.  $\Delta H_{mix}$  adalah entalpi pencampuran dan  $n_A$  adalah banyaknya molekul polimer A.

Dari persamaan di atas jelaslah bahwa sistim dua komponen akan tercampur secara spontan bila  $\Delta H_{mix} \leq 0$ . Sebaliknya sistim tersebut menunjukkan misibilitas sebagian bila  $\Delta H_{mix} \geq 0$ . Sementara hubungan termodinamika yang menggambarkan batas fasa adalah terdefinisi dengan baik, maka akan termati dua tipe berbeda dari kebergantungan suhu. Dalam beberapa kasus, ada tipe sampel yang pada suhu rendah, multifasa menjadi berfasa tunggal pada proses pemanasan ( tipe *upper critical solution temperature* (UCST)). Dalam kasus lain, sifat yang sebaliknya teramati yaitu sampel multifasa pada pemanasan (tipe *lower critical solution temperature* (LCST)). Kedua tipe yang berbeda sifatnya ini digambarkan pada kebergantungan temperatur dari  $\chi_{AB}$ . Menurut Persamaan (4) nilai  $\chi_{AB}$  menurun secara monoton terhadap  $T$ , karena itu kontribusi suku entalpi pada energi pencampuran menjadi dapat diabaikan pada suhu tinggi. Ini merupakan penjelasan yang mungkin bagi fasa diagram tipe UCST.

Temperatur spinodal, ( $T_s$ ) adalah batas stabilitas di mana campuran yang homogen menjadi tidak stabil dan dapat didefinisikan dengan beberapa kriteria. Suseptibilitas (intensitas hamburan sudut nol,  $I(q=0)$ ) dan panjang korelasi dari fluktuasi konsentrasi keduanya menyimpang pada titik spinodal. Panjang korelasi,  $\xi$ , dari fluktuasi konsentrasi dalam campuran polimer biner merupakan panjangnya di mana fluktuasi konsentrasi saling berkorelasi.

#### Fungsi hamburan

Dalam studi hamburan polimer multikomponen mula-mula, berbagai teori

dikembangkan untuk menggambarkan fungsi hamburan pada campuran homogen polimer. Diantara teori-teori tersebut, teori *random phase approximation* (RPA) merupakan teori yang luas dan umum dipakai hingga saat ini. Hamburan elastik dari campuran polimer homogen atau fasa tunggal dapat dinyatakan oleh teori RPA yang pertama dikembangkan oleh deGennes [3] sebagai

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{N_A \phi_A g_D(x_A)} + \frac{1}{N_B (1 - \phi_A) g_D(x_B)} - 2\chi_{AB} \quad (5)$$

$S(q)$  menyatakan faktor struktur atau fungsi korelasi yang sebanding dengan intensitas hamburan,  $I(q) [= k \times S(q)]$ .  $q$  adalah besarnya vektor hamburan, yang didefinisikan sebagai

$$q = |\vec{q}| = (4\pi / \lambda) \sin(\theta / 2) \quad (6)$$

dengan  $\lambda$  dan  $\theta$  masing-masing adalah panjang gelombang radiasi dan sudut hamburan, sedangkan  $g_D(x_K)$  adalah fungsi hamburan Debye [4] untuk rantai Gaussian tunggal, yang diberikan oleh

$$g_D(x_K) = \frac{2}{x_K^2} [x_K - 1 + \exp(-x_K)] \quad (7)$$

dengan

$$x_K = \frac{q^2 N_K b_K^2}{6} = (q R_{g,K})^2 \quad (8)$$

$N_K$ : indeks polimerisasi komponen ke  $K$ .  
 $b_K$ : panjang segmen statistik komponen ke  $K$ .  
 $R_{g,K}$ : jari-jari girasi komponen ke  $K$ .  
Persamaan (5) jelas menunjukkan kebergantungan intensitas hamburan,  $I(q)$ , terhadap nilai  $\chi_{AB}$ . Karena itu dengan menganalisa kebergantungan terhadap  $q$  dari intensitas hamburan (yang disebut profil hamburan) orang dapat secara kuantitatif menghitung  $\chi_{AB}$ . Perkembangan teori RPA untuk mengekstrak  $\chi_{AB}$  telah ditolong dalam menggunakan HNSK bagi penaksiran misibilitas. Lebih jauh belakangan ini, banyak modifikasi pada teori RPA telah diikutkan dan telah memiliki

keberhasilan dalam menghitung efek distribusi berat molekul, asimetri dalam ukuran segmen, dan kompresibilitas pada fungsi hamburan dan pada evaluasi  $\chi_{AB}$ .

## CONTOH APLIKASI

Contoh aplikasi pengukuran misibilitas campuran dua polimer yang diambil yaitu campuran polibutadien normal dan polibutadien terdeuterasi, PBH dan PBD.

Sampel yang disiapkan adalah dua medium vinil polibutadien, VBRD6 dan VBRH6, dengan kandungan struktur-mikro 1,2 sebanyak 65 %. Sampel VBRD6 adalah polibutadin yang dideuterasi dengan karakteristik serupa dengan normal proton VBRH6.

Kedua macam polimer tersebut kemudian dicampur dengan cara melarutkan keduanya (konsentrasi sekitar 5%) dalam toluen kemudian di tuang menjadi film. Campuran VBRD6/VBRH6 disiapkan dengan berbagai komposisi volume yaitu 30/70, 40/60, 50/50, dan 70/30. Film-film polimer ini kemudian dikeringkan dalam ruang vakum minimal satu hari pada suhu ruang.

Kemudian dilakukan pemeriksaan pendahuluan misibilitas campuran dengan hamburan cahaya. Diperoleh hasil bahwa cuplikan deret VBRD6/VBRH6 semuanya misibel. Hal ini ditandai dengan tidak teramatinya cincin-cincin spinodal, yang berarti tidak munculnya fasa terpisah atau campuran misibel. Karena itu deret VBRD6/VBRH6 dapat digunakan untuk studi HNSK.

### Metode Analisa Data

Profil atau data hamburan sistim VBRD6/VBRH6 dianalisa berdasarkan teori hamburan untuk suatu campuran berfasa tunggal yang dikembangkan oleh deGennes. Perlakuan umum teori tersebut untuk sistim dengan berat molekul polidispers menurut distribusi Schultz-Zimm, memberikan bentuk faktor struktur,  $S(q)$  [1],[5],[6], menjadi:

$$\frac{k_N}{S(q)} = \frac{1}{\phi_A \langle z_A \rangle_n v_A S_A(q)} + \frac{1}{\phi_B \langle z_B \rangle_n v_B S_B(q)} - \frac{2\chi}{v_0} \quad (9)$$

dengan

$$k_N = N_{Av} \left( \frac{a_A}{v_A} - \frac{a_B}{v_B} \right)^2 \quad (10)$$

dan

$$S_i(q) = \frac{2}{x_i^2} \left[ \left( \frac{h_i}{h_i + x_i} \right)^{h_i} - 1 + x_i \right] \quad (11)$$

dengan

$$x_i = q^2 \langle R_{gi}^2 \rangle = q^2 \langle z_i \rangle_n b_i^2 / 6 \quad (12)$$

dan

$$h_i = \left( \left( \langle z_i \rangle_w / \langle z_i \rangle_n \right) - 1 \right)^{-1} \quad i = A \text{ atau } B \quad (13)$$

$\langle z_i \rangle_n$  dan  $\langle z_i \rangle_w$  menyatakan berturut-turut derajat polimerisasi rata-rata berat dan rata-rata jumlah untuk komponen ke  $i$  ( $i = A$  atau  $B$ ),  $a_i$  adalah panjang hamburan neutron untuk komponen ke  $i$  dengan volume molar  $v_i$ , fraksi volume  $\phi_i$ , dan panjang segmen statistik Kuhn  $b_i$ .  $N_{Av}$  adalah bilangan Avogadro,  $\chi$  adalah parameter interaksi biner antara monomer  $A$  dan  $B$ , dan  $v_0$  adalah volume molar dari sel acuan yang didefinisikan sebagai  $v_0 = (\phi_A / v_A + \phi_B / v_B)^{-1}$ . Karena panjang hamburan polimer terdeuterasi jauh lebih besar dari polimer proton maka intensitas HNSK dari campurannya cukup kuat untuk memberikan ketelitian statistik bagi analisis dalam suku-suku pada Persamaan (9).

Seluruh data HNSK diolah dengan *non linier fitting regression* terhadap Persamaan (9) dengan melakukan pencocokkan terhadap tiga parameter yaitu panjang statistik tunggal,  $b$  (*ratio setting*  $b_B / b_A = 1$ ), parameter interaksi,  $\chi / v_0$ , dan nilai garis basis. Maka diperolehlah parameter interaksi,  $\chi / v_0$ , untuk berbagai komposisi

dan temperatur dari sederet sampel. Intensitas hamburan pada bilangan gelombang nol,  $S(q=0)$ , dan panjang korelasi,  $\xi$ , telah pula diperoleh [7][3][8][9] untuk semua kondisi yang berkaitan tersebut di atas dan hasilnya adalah

$$S(q=0) = k_N / \left[ \frac{2}{v_0} (\chi_s - \chi) \right] \quad (14)$$

dengan

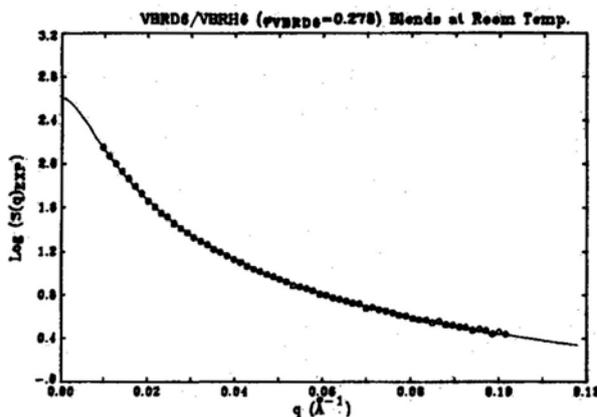
$$\chi_s = \frac{v_0}{2} \left( \frac{1}{v_A \phi_A \langle z_A \rangle_w} + \frac{1}{v_B \phi_B \langle z_B \rangle_w} \right) \quad (15)$$

dan

$$\xi^2 = \frac{v_0}{36} \frac{1}{\chi_s - \chi} \left[ \frac{b_A^2 h_A + 2}{v_A \phi_A h_A + 1} + \frac{b_B^2 h_B + 2}{v_B \phi_B h_B + 1} \right] \quad (16)$$

### Hasil dan Diskusi

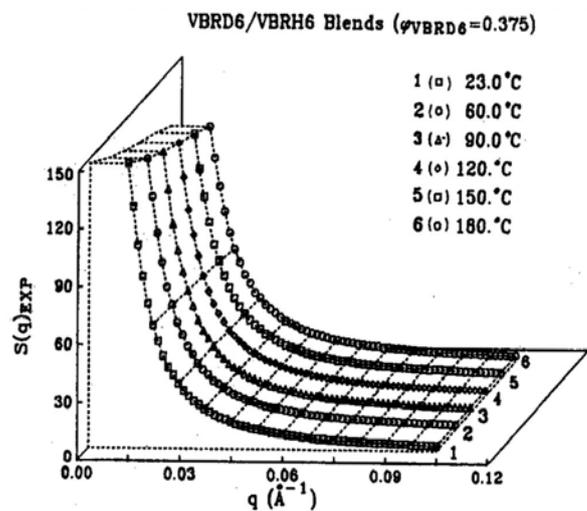
Hasil pengolahan data HNSK dengan garis terbaik *fitting* (pencocokan) menurut Persamaan (16) untuk sampel VBRD6/VBRH6 dengan fraksi volume  $\phi_{VBRD6} = 0.278$  dan temperatur ruang ditunjukkan pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Intensitas normal HNSK  $S(q)$  dari VBRD6/VBRH6 dengan fraksi volume  $\phi_{VBRD6} = 0.278$  pada temperatur ruang.

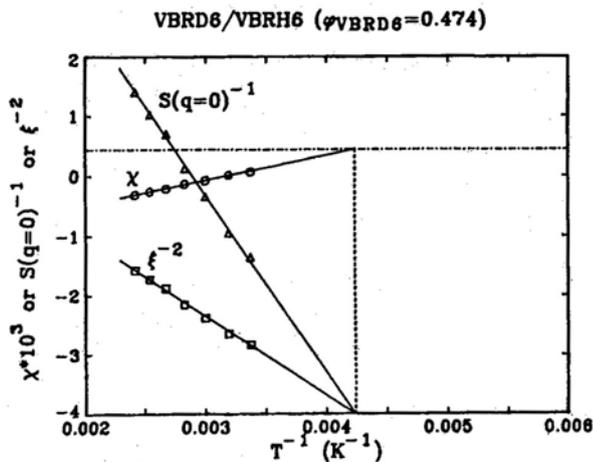
Faktor struktur VBRD6/VBRH6 dengan  $\phi_{VBRD6} = 0.375$  pada berbagai

temperatur ditunjukkan pada Gambar (6). Dari Gambar (6) terlihat bahwa faktor struktur atau  $S(q)$  menurun dengan meningkatnya temperatur. Ini memberi arti adanya UCST pada suhu di bawah temperatur ruang. Akan terlihat pula pada ekstrapolasi kepada temperatur spinodal dan sifat pemisahan fasa pada pembahasan di belakang. [Gambar (10)]. Data digeser sepanjang garis 45° untuk kejelasan.



**Gambar 6.** Data HNSK dari deret VBRD6/VBRH6 dengan  $\phi_{VBRD6} = 0.375$  pada berbagai suhu diplot sebagai  $S(q)$  vs  $q$ .

Parameter interaksi,  $\chi$ ,  $S(q=0)$ , dan panjang korelasi,  $\xi$ , dikerjakan sesuai Persamaan (14) - (16) untuk seluruh kondisi eksperimen. Karena campuran polimer/polimer dapat dijelaskan dengan teori medan rata-rata, maka spinodal atau temperatur kritis dapat diperoleh melalui ekstrapolasi dari  $\chi$ ,  $S(q=0)^{-1}$  atau  $\xi^{-2}$  terhadap  $1/T$  ke masing-masing  $\chi = \chi_s$ ,  $S(q=0)^{-1} \rightarrow 0$  atau  $\xi^{-2} \rightarrow 0$ , dengan  $\chi_s$  adalah  $\chi$  pada temperatur spinodal  $T_s$  sebagaimana diberikan pada Persamaan (15). Dalam Gambar (7),  $T_s = -37.2$  °C diperoleh secara konsisten dari ekstrapolasi seluruh hasil.

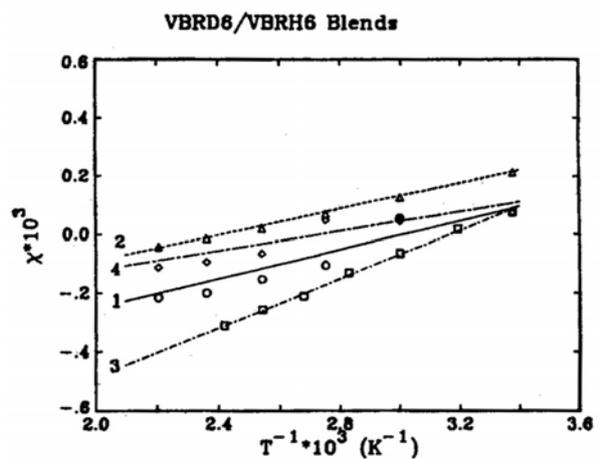


**Gambar 7.** Hasil HNSK dari  $\chi$  [O],  $S(q=0)^{-1}$  [ $\Delta$ ], dan  $\xi^{-2}$  [ $\square$ ] dari analisa regresi nonlinier untuk VBRD6/VBRH6 ( $\phi_{VBRD6} = 0.474$ ) diplot terhadap  $1/T$ .

Nilai  $\chi$  yang diperoleh untuk deret campuran VBRD6/VBRH6 ditayangkan sebagai suatu fungsi dari  $1/T$  dalam Gambar (8). Kebergantungan secara linier dari  $\chi$  dapat disajikan sebagai

$$\chi = A + B/T$$

Koefisien  $A$  dan  $B$  diperoleh dengan pencocokan *least square* dan didaftarkan dalam Tabel 1.



**Gambar 8.** Nilai  $\chi$  dari deret VBRD6/VBRH6 diplot terhadap  $1/T$  :  
 1. [O], komposisi  $\phi_{VBRD6} = 0.278$  ;  
 2. [ $\Delta$ ],  $\phi_{VBRD6} = 0.375$  ;  
 3. [ $\square$ ],  $\phi_{VBRD6} = 0.474$  ;  
 4. [ $\diamond$ ],  $\phi_{VBRD6} = 0.677$  .

Kebergantungan komposisi dari  $\chi$  untuk VBRD6/VBRH6 pada 23 °C dan 120 °C ditayangkan dalam Gambar (9). Dalam kesalahan eksperimen dan keterbatasan set data, tidak terlihat dengan jelas kebergantungan komposisi dari  $\chi$  .

Diagram fasa dengan temperatur spinodal yang diperoleh secara eksperimen ditayangkan dalam Gambar (10) bagi sistim

**Tabel 1.** Parameter interaksi,  $\chi$  , dari VBRD6/VBRH6 dan koefisien-koefisiennya

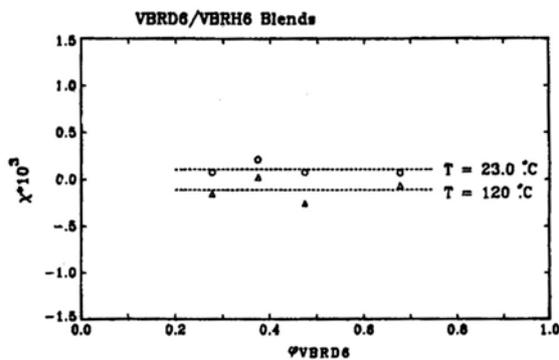
	$\phi_{VBRD6}$	$10^4 A$	$B$	$10^4 \chi_s$	$T_s, ^\circ C$
VBRD6/VBRH6	0,278	$-7,46 \pm 1,69$	$0,248 \pm 0,023$	5,56	-82,7
	0,375	$-5,39 \pm 0,20$	$0,224 \pm 0,003$	4,76	-52,5
	0,474	$-13,2 \pm 0,2$	$0,417 \pm 0,003$	4,48	-37,3
	0,677	$-4,61 \pm 1,42$	$0,169 \pm 0,017$	5,10	-99,0
$\phi_{VBRD6,crit}$	0,501	-13,2	0,417	4,46	(-37,0)

Nilai  $A$  dan  $B$  untuk  $\chi$  ( $\phi_A = \phi_{A,crit}$ ) adalah nilai estimasi dari nilai yang diperoleh secara eksperimen yang tertulis dalam tabel ini.

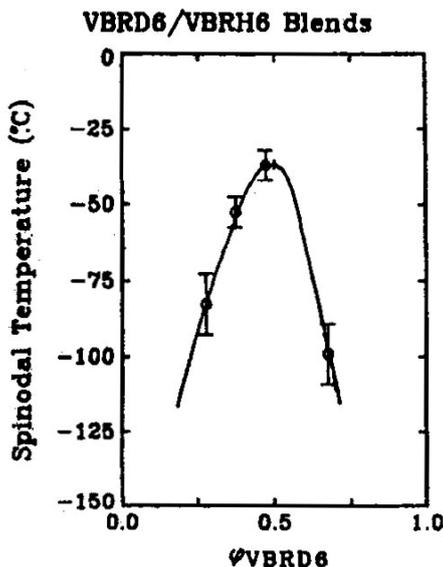
VBRD6/VBRH6. Komposisi kritis,  $\phi_c$  ditentukan menurut

$$\phi_{c,A} = (v_B \langle Z_B \rangle_w)^{1/2} / [(v_A \langle Z_A \rangle_w)^{1/2} + (v_B \langle Z_B \rangle_w)^{1/2}] \quad (17)$$

Temperatur kritis,  $T_c$ , diletakkan dengan interpolasi nilai  $\chi$  pada  $\phi_{c,A}$  dan dengan menyeting  $\chi(\phi_{c,A}, T) = \chi_s(\phi_A = \phi_{c,A})$ . Sisa dari kurva digambar secara kasar melalui temperatur spinodal yang terukur.



Gambar 9. Nilai  $\chi$  dari campuran VBRD6/VBRH6 pada  $23^\circ\text{C}$  [O] dan pada  $120^\circ\text{C}$  [ $\Delta$ ] diplot terhadap  $\phi_{\text{VBRD6}}$ .



Gambar 10. Diagram fasa dari sistim VBRD6/VBRH6. Titik spinodal eksperimen [O] dan titik kritis yang dihitung dari Tabel I ditunjukkan bersama dengan suatu kurva melalui semua titik spinodal.

## KESIMPULAN

1. Aturan umum hubungan struktur dan sifat fasa statik campuran polimer polibutadien normal dan polibutadien terdeuterasi dapat diperoleh dengan metode HNSK
2. Faktor struktur statik  $S(q)$  dari eksperimen untuk misibilitas campuran pada temperatur ruang dapat disuguhkan dengan baik menggunakan kalkulasi RPA. Dari analisis itu parameter interaksi,  $\chi/v_0$ , panjang korelasi,  $\xi$ , dan faktor struktur panjang gelombang nol,  $S(q=0)$ , dapat diekstrak. Temperatur spinodal dapat diperoleh melalui ekstrapolasi.
3. Parameter interaksi,  $\chi$ , terhadap temperatur  $T$  dari suatu campuran komposisi tertentu dapat dinyatakan oleh bentuk fungsi sederhana  $\chi = A + B/T$ .
4. Diagram fasa untuk campuran polimer polibutadien normal dan polibutadien terdeuterasi dapat dibangun, dan mereka semua menunjukkan ciri UCST.
5. Temperatur kritis dan komposisi kritis dapat ditentukan dari diagram fasa.

## DAFTAR PUSTAKA

1. SAKURAI, S.; HASEGAWA, H.; HASHIMOTO, T.; GLEN HARGIS, L.; AGGARWAL, S.L.; HAN, C.C. *Macromolecules*, 1990, **23**, 451.
2. MASAO DOI, *Introduction to Polymer Physics*; Oxford Science Publication, Clarendon Press, Oxford, 1996.
3. PG DE GENNES, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1979.
4. P DEBYE, *J. Appl. Phys*, 1946, **15**, 3385.
5. HASEGAWA, H.; SAKURAI, S.; TAKENAKA, M.; HASHIMOTO, T.;

- 
- HAN, C.C. *Macromolecules*, 1991, **24**, 1813.
6. SAKURAI, S.; JINNAI, H.; HASEGAWA, H.; HASHIMOTO, T.; HAN, C.C. *Macromolecules*, 1991, **24**, 4839.
7. SHIBAYAMA, M.; YANG, H.; STEIN, R.S.; HAN, C.C. *Macromolecules* 1985, **18**, 2179.
8. JOANNY, J. F. C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* 1978, **286B**, 89.
9. HAN, C. C.; BRAUER, B. J.; CLARK, J. C.; MUROGA, Y.; MATSUSHITA, M.; OKADA, M.; TRAN-CHONG, Q.; CHANG, T.; SANCHEZ, I. C. *Polymer* 1988, **29**, 2202.
10. TAKEO ARAKI, QUI TRAN-CONG, MITSUHIRO SHIBAYAMA, *Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials*, Marcel Dekker, Inc., 1998.
-