

ANALISIS KROMATOGRAFI PERMEASI GEL DARI KOPOLIMER CANGKOK RADIASI METILMETAKRILAT PADA KARET ALAM

Sunit Hendrana¹, Marga Utama², Indratmoko Hari Purwanto¹,
Herwinarni², dan Ipit Karyaningsih¹

¹Pusat Penelitian Fisika (P2F) - LIPI

Jl. Cisit/Sangkuriang, Bandung

²Puslitbang Teknologi Isotop dan Radiasi (P3TIR) - BATAN

Jl. Cinere, Pasar Jum'at, Jakarta

ABSTRAK

ANALISIS KROMATOGRAFI PERMEASI GEL DARI KOPOLIMER CANGKOK RADIASI METILMETAKRILAT PADA KARET ALAM. Pencangkokan monomer metil metakrilat (MMA) pada karet alam dilakukan dengan cara iradiasi dengan menggunakan sinar- γ ⁶⁰Co pada total dosis 5 KGy, dengan laju dosis 1 KGy/jam. Kromatografi permeasi gel (GPC) digunakan untuk menganalisis proses pencangkokan monomer metil metakrilat (MMA) pada karet alam. Kromatogram, data bobot molekul (BM) dan distribusi bobot molekul (DBM) GPC mengarah pada fakta bahwa reaksi homopolimerisasi MMA serta pencangkokan MMA pada karet alam merupakan reaksi yang dominan. Data tersebut juga menunjukkan bahwa adanya makroradikal karet alam dengan radikal pada ujung rantai berpengaruh pada homopolimer PMMA yang terjadi.

Kata kunci : Pencangkokan, radiasi sinar- γ , metil metakrilat, karet alam, bobot molekul, distribusi bobot molekul, kromatografi permeasi gel (GPC).

ABSTRACT

ANALYSIS OF GEL PERMATION CHROMATOGRAPHY FROM IRRADIATION COPOLYMER GRAFTING OF METHYLMETHACRYLATE ON TO NATURAL RUBBER. Grafting of methyl methacrylate (MMA) onto natural rubber was carried out by γ -irradiation using ⁶⁰Co source at dose rate 1 KGy/h and total dose of 5 KGy. Gel permation chromatography (GPC) was used to analyse the grafting. The GPC's chromatogram, molecular weight and molecular weight distribution data indicate that grafting of MMA onto natural rubber and homopolymerization of MMA are the reaction mostly occurs. Meanwhile, the presence of natural rubber radical with a chain end natural rubber radical affect the PMMA homopolymer occurred.

Key words : Grafting, γ -ray irradiation, methyl methacrylate, natural rubber, molecular weight, molecular weight distribution, gel permation chromatography (GPC).

PENDAHULUAN

Karet alam merupakan polimer yang dihasilkan oleh alam dan merupakan bahan yang dapat diperbarui. Karet alam merupakan bahan yang banyak sekali penggunaannya, seperti untuk selang, ban mobil dan pesawat terbang, *O-ring*, *seal*, dan lem. Karet alam merupakan bahan yang elastis, tetapi tidak tahan panas, bahan kimia, dan oli. Oleh karena itu untuk penggunaannya, karet alam perlu dimodifikasi antara lain dengan cara pencangkokan molekul (*grafting*) pada karet alam. Pencangkokan molekul pada karet alam dapat dilakukan dengan cara kimiawi [1], maupun dengan cara iradiasi sinar- γ [2-4]. Pencangkokan molekul pada karet alam dilakukan untuk memperbaiki sifat karet alam, misalnya untuk pembuatan elastomer termoplastik [4]. Dalam proses pembuatannya, tidak hanya molekul tercangkok yang terjadi, tetapi

juga terbentuk senyawa lain seperti homopolimer dan karet alam yang terikat-silang (gel). Senyawa yang dicangkokkan ini mempengaruhi sifat akhir termoplastik karet alam yang terbentuk.

Untuk mendapatkan hasil yang baik diperlukan suatu metode analisis sehingga produk cangkokan dapat dikontrol, sehingga sifat-akhir produknya dapat dijaga. Salah satu caranya ialah dengan memahami mekanisme reaksi selama proses pencangkokan dan parameter-parameter yang mempengaruhinya.

Pada tahap awal, absorpsi radiasi energi tinggi oleh polimer (termasuk karet alam) menyebabkan ionisasi dan eksitasi, dan kemudian diikuti tahapan reaksi-reaksi berikutnya [5]. Reaksi-reaksi tersebut secara sederhana dilihat pada Gambar 1 di bawah ini.

40 °C karena tidak dijumpai pelebaran (*broadening*) kromatogram. Data kromatogram dicatat dan diolah secara elektronik dengan menggunakan perangkat lunak BASELINE 810 dari WATERS. BM dihitung dengan cara membandingkan BM sampel standar polistirena (PS).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran BM dilakukan untuk 2 tingkat sampel. Yang pertama ialah sampel sebelum mengalami proses ekstraksi bertingkat. Sampel ini disebut sampel *non-ekstrak*. Pada sampel ini yang terukur pada GPC adalah campuran dari karet alam, karet alam yang tercampok dengan MMA (KA-g-MMA), dan homopolimer PMMA. Sampel tingkat yang kedua adalah sampel yang telah mengalami proses ekstraksi bertingkat, artinya sampel yang terukur hanya KA-g-MMA. Sampel ini disebut sebagai sampel *ekstrak*. Kedua tingkat sampel tidak mengukur sampel yang mengalami ikat silang, karena sampel yang mengalami ikat silang akan terpisahkan pada saat pembuatan sampel untuk injeksi pada alat GPC, yaitu pada tahap penyaringan dengan filter 0,45 µm. Filter 0,45 µm akan menyaring debu atau kotoran yang terdapat dalam pelarut dan akan menyaring bahan-bahan yang tidak larut dalam pelarut. Bahan polimer yang mengalami ikat silang tidak akan larut dalam pelarut, sehingga tidak terukur dalam pengukuran dengan GPC.

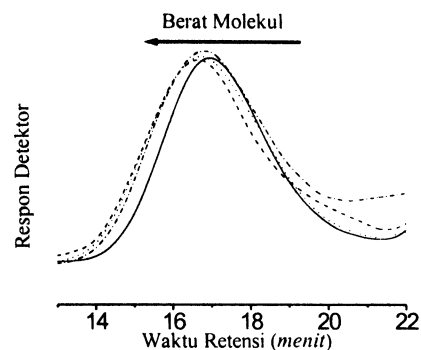
Tabel 2. Perubahan BM dan DBM sampel LK sebelum dan sesudah melalui proses ekstraksi bertingkat.

Sampel	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$	$\overline{M}_z \times 10^{-3}$	DBM ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)
Karet Alam	104.7	258.4	461.7	2.46
Sampel non-ekstrak				
M33LK	130.2	324.4	598.6	2.49
M43LK	129.8	328.1	576.1	2.52
M50LK	116.8	273.7	468.1	2.34
Sampel ekstrak				
M33LK	129.8	290.2	497.7	2.23
M43LK	134.6	313.8	576.1	2.34
M50LK	124.9	300.4	563.0	2.40

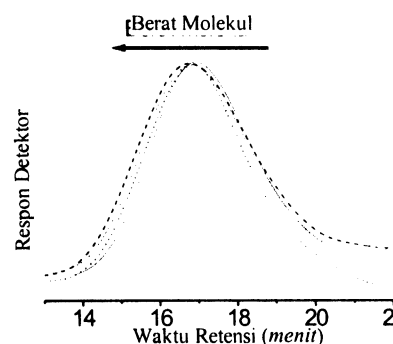
Tabel 2 menunjukkan perubahan BM dan DBM dari berbagai jenis sampel LK. Kedua jenis sampel, *ekstrak*, dan *non-ekstrak* menunjukkan nilai, $\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$ lebih tinggi dari, $\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$ karet alam. Hal ini menunjukkan telah terjadinya pencangkakan MMA pada karet alam. Semakin banyak jumlah monomer MMA yang ditambahkan, semakin rendah nilai \overline{M}_n . Data ini juga menunjukkan bahwa semakin banyak monomer MMA yang ditambahkan, justru semakin sedikit monomer MMA yang tercampok pada karet alam. Hal ini didukung dari hasil ekstraksi bertingkat yang telah dilakukan [2], dimana tingginya konsentrasi monomer MMA yang ditambahkan meningkatkan konsentrasi homopolimer PMMA yang terjadi tetapi menurunkan persentase KA-g-MMA yang terjadi. Hal ini dapat dipahami dari pengertian bahwa reaksi tidak hanya dipengaruhi oleh

reaktivitas kimia (*chemical controlled*) tetapi juga sangat dipengaruhi oleh kendali difusi (*diffusion controlled*). Dengan semakin tinggi konsentrasi MMA, maka radikal MMA yang terbentuk selama proses iradiasi akan semakin tinggi peluang bertemu dan bereaksi dengan monomer MMA serta mengalami pertumbuhan dan menjadi makroradikal PMMA. Apabila masuk ke dalam partikel karet alam, makroradikal ini cenderung mengalami terminasi kombinasi karena volume partikel yang kecil [13]. Dengan kata lain yang tercampok pada karet alam merupakan molekul rantai PMMA yang panjang.

Pada konsentrasi monomer MMA yang lebih besar, kemungkinan reaksi pertumbuhan PMMA semakin lebih besar, karena makroradikal PMMA akan lebih banyak dikelilingi oleh monomer MMA. Sebagai akibatnya, akan lebih banyak homopolimer PMMA yang terjadi, dan hal ini sesuai dengan fakta [2]. Apabila terjadi pencangkakan, maka yang tercampok adalah molekul rantai PMMA yang panjang. Hal ini sesuai dengan data pada Tabel 2, yaitu semakin besar monomer MMA yang ditambahkan, semakin kecil \overline{M}_n , tetapi DBM nya semakin besar. Fakta-fakta ini mengindikasikan bahwa MMA yang tercampok bukan dalam bentuk monomer, tetapi dalam bentuk oligomer MMA atau dalam bentuk homopolimer PMMA.



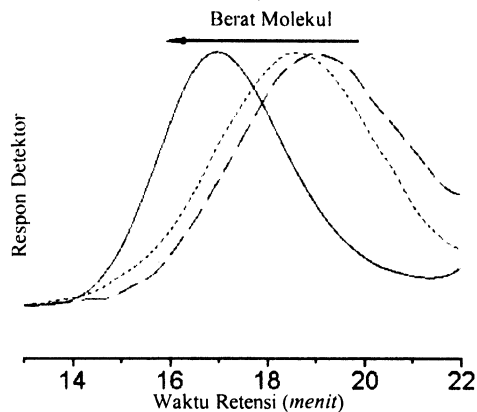
Gambar 1a. Kromatogram sampel Karet Alam (—) dan sampel *non-ekstrak* dari M33LK (⋯), M43LK (- - -), dan M50LK (-.-).



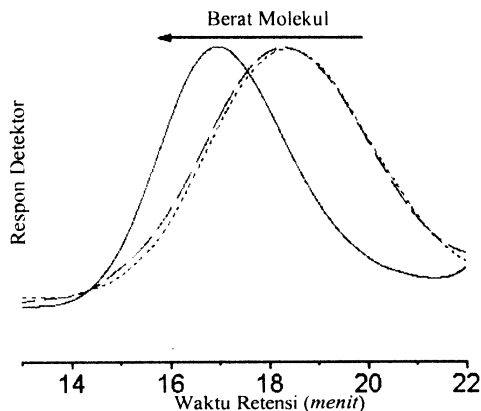
Gambar 1b. Kromatogram sampel Karet Alam (—) dan sampel *non-ekstrak* dari M33LK (⋯), M43LK (- - -), dan M50LK (-.-)

Gambar 1a memperlihatkan kromatogram karet alam dan sampel *non-ekstrak*, yang menunjukkan bahwa pada sampel yang sudah tercampok, semakin banyak fraksi dari molekul dengan BM yang tinggi. Pada sampel *ekstrak*

(setelah dihilangkan fraksi karet alam tak tercangkok dan fraksi homopolimer PMMA) seperti pada Gambar 1b kromatogram kembali bergeser ke BM yang lebih kecil (mendekati karet alam), walaupun masih lebih tinggi dari BM karet alam. Hal ini berarti bahwa pergeseran (*shift*) kromatogram ke fraksi dengan BM yang tinggi (Gambar 1a) berasal dari homopolimer PMMA. Fakta ini juga merupakan bukti bahwa kemungkinan terjadinya reaksi terminasi kombinasi antara $KA\cdot$ dengan $KA\cdot$ sangat kecil.



Gambar 2a. Kromatogram sampel Karet Alam (—) dan sampel non-ekstrak dari M33LI (· · ·), dan M43LI (- - -)



Gambar 2b. Kromatogram sampel Karet Alam (—) dan sampel non-ekstrak dari M33LI (· · ·), dan M43LI (- - -)

Gambar 2a dan Gambar 2b menunjukkan kromatogram dari sampel LI dibandingkan dengan kromatogram karet alam yang belum mengalami proses radiasi sama sekali. Gambar 2a menunjukkan kromatogram dari dari sampel LI yang belum mengalami proses ekstraksi bertingkat. Dari Gambar 2a dan Gambar 2b dapat dilihat bahwa kromatogram sampel LI bergeser ke arah bobot molekul yang lebih rendah, artinya bahwa pada radiasi karet alam, sebelum ditambahkan monomer MMA, terjadi pemutusan rantai karet alam.

Fakta ini didukung dengan data penurunan \overline{M}_n (Tabel 3), dimana nilai \overline{M}_n sampel LI jauh lebih kecil dibandingkan \overline{M}_n karet alam (Tabel 2). Sebagai perbandingan dapat dilihat pada sampel LK dimana nilai

\overline{M}_n nya lebih besar dibandingkan dengan \overline{M}_n karet alam (Tabel 2). Nilai \overline{M}_n sampel LI jauh lebih kecil dibandingkan nilai \overline{M}_n karet alam, sekalipun sampel LI sudah mengalami reaksi pencangkokan. Gejala ini sangat berbeda dengan sampel LK dimana dengan proses pencangkokan, nilai \overline{M}_n sampel yang tercangkok lebih besar dibandingkan dengan \overline{M}_n karet alam. Dengan demikian pada sampel LI, telah terdapat banyak makroradikal $KA\cdot$ sebelum monomer MMA ditambahkan. Hal ini memungkinkan terjadinya reaksi pencangkokan. Konsekuensi dari reaksi pencangkokan ini adalah bobot molekul karet alam cangkok ($KA-g-MMA$) yang lebih besar. Nilai \overline{M}_n yang sangat kecil dibandingkan dengan \overline{M}_n karet alam manandakan bahwa reaksi pencangkokan sedikit terbentuk.

Dapat dilihat pula bahwa terjadi pergeseran kromatogram sampel LI non-ekstrak (Gambar 2a) dan sampel LI ekstrak (Gambar 2b) dengan nilai M_p sampel LI ekstrak yang lebih tinggi dibandingkan dengan nilai M_p sampel LI non-ekstrak (Tabel 3). Hal ini menunjukkan bahwa reaksi homopolimerisasi PMMA lebih besar kemungkinan terjadinya.

Tabel 3. Perubahan BM dan DBM sampel LK sebelum dan sesudah melalui proses ekstraksi bertingkat.

Sampel	$\overline{M}_n \times 10^3$	$\overline{M}_w \times 10^3$	$M_p^* \times 10^3$	DBM ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)
Sampel non-ekstrak				
M33LI	27,7	128,8	72,8	4,64
M43LI	20,7	85,5	44,6	4,11
Sampel ekstrak				
M33LI	22,2	167,1	81,5	7,51
M43LI	37,3	144,8	97,6	3,88

*) M_p adalah bobot molekul pada posisi puncak kromatogram.

Kromatogram sampel LI ekstrak (Gambar 2b) juga menunjukkan pergeseran ke BM yang lebih tinggi, apabila dibandingkan dengan kromatogram sampel LI non-ekstrak. Pergeseran kromatogram ke BM yang lebih tinggi ini diperkirakan karena homopolimer PMMA yang terjadi selama proses irradiasi telah hilang pada proses destilasi bertingkat.

Dengan membandingkan kromatogram sampel LI ekstrak dan non-ekstrak dapat diketahui bahwa homopolimer PMMA mempunyai BM yang lebih rendah dari pada karet alam. Hal ini berbeda dengan apa yang terjadi pada sampel LK. Perihal ini dapat difahami dari keberadaan makroradikal karet alam yang mempunyai radikal pada ujung molekulnya ($KA\cdot$) pada sampel LI. Seperti diketahui, bahwa pada sampel LI terdapat $KA\cdot$ sebelum pencampuran dengan monomer MMA. Keberadaan $KA\cdot$ dapat memicu reaksi dengan monomer MMA menjadi $KA-g-PMMA$. PMMA yang tercangkok diperkirakan tidak akan panjang molekulnya, karena reaksi dalam emulsi ini cenderung akan mengalami terminasi [13] karena molekul $KA\cdot$ yang besar.

KESIMPULAN

Dari analisis dengan menggunakan GPC pada proses pencangkakan karet alam dengan MMA dapat disimpulkan bahwa reaksi homopolimerisasi dan reaksi pencangkakan pada karet alam merupakan reaksi yang dominan. Di samping itu terdapat fakta bahwa dengan meningkatnya kadar monomer MMA dalam karet alam, reaksi homopolimerisasi PMMA meningkat, sedangkan reaksi pencangkakan justru menurun.

Terdapat indikasi bahwa besarnya (BM) homopolimeri PMMA dipengaruhi oleh keberadaan makroradikal karet alam yang mempunyai radikal pada ujung molekulnya (KA \cdot). Hal ini dapat menjadi penelitian lebih lanjut, yaitu studi dengan *Electron Spin Resonance* (ESR).

UCAPAN TERIMAKASIH

Dana penelitian ini berasal dari proyek Riset Unggulan Terpadu (RUT).

DAFTAR ACUAN

- [1]. HOURSTON, D. J. and ROMAINE, J. J. *Appl. Polym. Sci.* **43**, (1991), 2207-2211.
- [2]. HERWINARNI, S., UTAMA, M., KADARIJAH, SUMARTI, M., HENDRANA, S., *Prosiding Simposium Nasional Polimer*, Jakarta 11-12 Juli 1995, Himpunan Polimer Indonesia, (1995), 60-66.
- [3]. UTAMA, M., KADARIJAH, HERWINARNI, S., SUMARTI, M., MASONKO, FX., AURING, EVI H., *Prosiding Simposium Nasional Polimer*, Jakarta 11-12 Juli 1995, Himpunan Polimer Indonesia, (1995), 183-187.
- [4]. UTAMA, M., YOSHII, F., MAKUUCHI, K., ISHIGAKI, I., *Proceedings First ASEAN-JAPAN Symposium on Polymers*, Bandung 6-9 March 1991, (1995), 136-140.
- [5]. SAADAT, G. Ph.D Thesis: *Polymerization and degradation of 2-Hydroxyethyl methacrylate and 2-Ethoxyethyl methacrylate*. Department of Chemistry, University of Queensland (1997).
- [6]. HUTCHINSON, R. A., BEUERMANN, S., PAQUET, D. A., JR. and MCMINN, J. H. *Macromolecules* **30**, (1997), 3490-3493.
- [7]. DAVIS, T. P., O'DRISCOLL, K. F., PITON, M. C. and WINNIK, M. A. *Macromolecules* **23**, (1990), 2113-2119.
- [8]. MANDERS, B. G., VAN HERK, A. M. and GERMAN, A. L. *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **14**, (1993), 693-701.
- [9]. HUTCHINSON, R. A., ARONSON, M. T. and RICHARDS, J. R. *Macromolecules* **26**, (1993), 6410-6415.
- [10]. KIDERA, A., HIGASHIRA, T., IKEDA, Y., URAYAMA, K. and KOHJIYA, S. *Polym. Bull.* **38**, (1997), 461-468.

- [11]. LANGHALS, H., KOLLEFRATH, R. and LINDNER, J. *Macromol. Reports A32*, (1995), 415-423.
- [12]. TRATHNIGG, B. *Prog. Polym. Sci.* **20**, (1995), 615-650.
- [13]. GAN, L.M., CHEW, C.H. *Proceedings First ASEAN-JAPAN Symposium on Polymers*, Bandung 6-9 March 1991, (1991), 34-40.