

PENGARUH KONSENTRASI INISIATOR DAN KOMPOSISI *STYRENE* DAN *MALEIC ANHYDRIDE* TERHADAP BERAT MOLEKUL PADA SINTESIS KOPOLIMER *POLY (STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE)*

(EFFECT OF INITIATOR CONCENTRATION AND *STYRENE* AND *MALEIC ANHYDRIDE* COMPOSITION ON MOLECULAR WEIGHT OF COPOLYMER *POLY (STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE)*).

Bambang Afrinaldi dan Jayatin

Balai Pengkajian Teknologi Polimer - BPPT
Gedung 460 Kawasan PUSPIPTEK, Tangerang Selatan, 15314

E-mail : b_afrinaldi@yahoo.com

Received : 30 september 2014 ; Revised : 07 oktober 2014 ; Accepted : 13 oktober 2014

ABSTRAK

Pada pencampuran antara dua jenis polimer dibutuhkan kompatibilitas yang cukup baik supaya diperoleh hasil yang bagus. Fungsi polimer adalah salah satu cara untuk meningkatkan kompatibilitas dengan memberikan gugus fungsi pada suatu polimer. Studi ini mempelajari pengaruh inisiator dan komposisi monomer *styrene* dan *maleic anhydride* terhadap berat molekul pada sintesis *poly (Styrene-Maleic Anhydride)* (PSMA). Polimerisasi dilakukan pada temperatur 90 C dengan inisiator benzoil peroksida (BPO). Pada analisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) terlihat adanya puncak pada bilangan gelombang 1844,4 cm^{-1} dan 1778,2 cm^{-1} yang merupakan ikatan C=O pada struktur siklik anhidrat. Berat molekul tertinggi dari PSMA yang dihasilkan adalah sebesar 26208 g/mol yaitu pada penggunaan inisiator sebanyak 0,21 mmol. Bilangan asam PSMA relatif stabil dan mulai mengalami penurunan pada perbandingan *styrene* : *maleic anhydride* = 2 : 1. Analisis *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) menunjukkan bahwa PSMA memiliki nilai Tg sekitar 135 C.

Kata kunci: *Styrene*, *Maleic Anhydride*, *Poly (Styrene-Maleic Anhydride)*

ABSTRACT

In the mixing between the two types of polymers are quite good compatibility needed in order to obtain good results. Function of polymers is one way to improve the compatibility to provide functional groups on a polymer. This study review the effect of initiator and styrene monomer composition and molecular weight of Maleic Anhydride on the synthesis of poly (Styrene-Maleic Anhydride) (PSMA). Polymerization carried out at a temperature of 90°C with the initiator benzoyl peroxide (BPO). In the analysis of Fourier Transform Infra Red (FTIR) shown at the peak of wave number 1844.4 cm^{-1} and 1778.2 cm^{-1} which is a C = O bond in the cyclic structure of the anhydrous. The highest molecular weight of PSMA generated is equal to 26208 g/mol is the use of as much as 0.21 mmol initiator. PSMA acid number remained stable and start declining in the ratio of styrene : Maleic Anhydride = 2 : 1 Analysis of differential scanning calorimeter (DSC) showed that PSMA has a Tg value of about 135 C.

Keywords: *Styrene*, *Maleic anhydride*, *Poly (Styrene-Maleic Anhydride)*

PENDAHULUAN

Pencampuran antara dua jenis polimer yang berbeda cukup banyak dilakukan untuk memperbaiki sifat-sifat polimer agar dapat digunakan pada aplikasi tertentu. Penggunaan filler seperti sebuk kayu (Simonsen, *et al.* 1998) dan clay (Lebaron, *et al.* 1999 ; Nguyen 2006)

juga cukup banyak digunakan untuk meningkatkan kekuatan dari polimer. Supaya diperoleh campuran polimer yang lebih kuat maka diperlukan material lain yang berfungsi sebagai jembatan yang menghubungkan antara

kedua polimer tersebut (O'shaughnessy 1996). Fungsionalisasi polimer dapat dilakukan dengan menambahkan gugus fungsi tertentu ke dalam rantai polimer.

Pada penelitian terdahulu telah dilakukan pembuatan komposit clay-PP (Chung 2002), organoclay-HDPE (Mcclain 2004), dan nanoclay-PS (Park, *et al.* 2000). Pada pembuatan komposit tersebut digunakan *coupling agent* untuk meningkatkan adhesi antara polimer dengan filler. *Coupling agent* yang digunakan pada pembuatan komposit tersebut adalah PP-g-MA, PE-g-MA, dan PS-g-MA. Peningkatan adhesi antara polimer dengan filler akan memperbaiki sifat-sifat mekanik produk komposit.

Maleic anhydride (MA) merupakan monomer yang cukup menarik karena memperbaiki hidrofilitas suatu polimer (Atici 2001). Poliolefin yang dimodifikasi dengan MA merupakan polimer fungsional yang paling banyak digunakan secara komersial. Ikatan rangkap pada MA sangat reaktif terhadap radikal bebas dan memiliki kecenderungan yang rendah untuk membentuk homopolimer karena alasan sterik (Turi 1997; Mcclain 2004).

Berat molekul merupakan salah satu parameter yang penting pada suatu polimer. Pengontrolan berat molekul perlu dilakukan agar sesuai dengan aplikasi yang dibutuhkan. Pada polimerisasi PSMA, dilakukan dengan menggunakan inisiator radikal bebas menggunakan peroksida organik yaitu benzoyl peroksida (BPO). Oleh karena itu, pada penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi inisiator dan komposisi styrene dan maleic anhydride terhadap berat molekul kopolimer PSMA.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah monomer styrene, maleic anhydride (MA), benzoyl peroksida (BPO), NaOH, toluen, aseton, H₂SO₄ dan akuades.

Peralatan yang digunakan adalah reaktor gelas, vakum oven, *Differential Scanning Calorimeter (DSC)* merk Mettler Toledo tipe DSC821, *Fourier Transform Infra Red (FTIR)* merk Shimadzu tipe 8300, viskometer Ubbelohde, dan alat-alat gelas lainnya.

Metode

Sintesis PSMA

Sebelum digunakan, monomer styrene dimurnikan terlebih dahulu dengan cara mengekstrak inhibitor yang terdapat pada

monomer styrene dengan menggunakan larutan NaOH 10%. dan setelah itu dicuci dengan menggunakan akuades. Proses selanjutnya adalah dengan mendistilasi monomer styrene yang telah dicuci pada temperatur 80 C.

Sintesis PSMA dilakukan dengan tahapan yaitu MA dan BPO dimasukkan ke dalam reaktor gelas dan kemudian ditambahkan 100 mL toluen. Selanjutnya campuran tersebut diaduk pada temperatur ruang selama 30 menit dan dilanjutkan dengan pemanasan pada temperatur 90 C pada atmosfer gas N₂ selama 30 menit. Kemudian ke dalam campuran tersebut ditambahkan monomer styrene tetes demi tetes dan pemanasan dilanjutkan selama 30 menit. Endapan PSMA yang dihasilkan disaring lalu dikeringkan dalam vakum oven pada temperatur 50 C selama 24 jam. Pada sintesis PSMA, dilakukan variasi komposisi styrene dan MA dengan perbandingan mol yaitu 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; dan 2,5 serta variasi konsentrasi BPO yaitu 0,21 mmol; 0,42 mmol; 0,63 mmol; 0,84 mmol, dan 1,05 mmol.

Analisa PSMA

Analisa terhadap PSMA yang dihasilkan dilakukan meliputi pengukuran berat molekul dengan menggunakan viscometer Ubbelohde, pengukuran bilangan asam dengan teknik titrimetri, analisa dengan menggunakan FTIR, serta analisa sifat termal dengan menggunakan DSC.

Analisa Berat Molekul

Pengukuran berat molekul dilakukan dengan mengukur viskositas larutan PSMA dengan menggunakan viscometer Ubbelohde. Larutan PSMA dengan konsentrasi 1 gram/100 mL aseton diukur viskositasnya pada temperatur 25 C. Berat molekul PSMA dihitung dengan menggunakan persamaan (Atici, *et al.* 2001) :

$$M_n = \left(\frac{|\eta|}{8,69 \times 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{0,74}} \quad (1)$$

$$|\eta| = \frac{\eta_{sp}}{1 + 0,28 \times \eta_{sp}} \quad (2)$$

Dengan M_n adalah berat molekul, |η| adalah viskositas intrinsik, dan η_{sp} adalah viskositas spesifik.

Analisa Bilangan Asam

Banyaknya MA yang bereaksi membentuk PSMA dapat diketahui dari semakin tingginya bilangan asam dari PSMA.

Pengukuran bilangan asam dilakukan dengan metode titrimetri. Sebanyak 0,1 gram sampel dilarutkan dalam 100 mL aseton. Ke dalam larutan tersebut ditambahkan 5 tetes indikator fenolftalein. Larutan tersebut dititrasi dengan menggunakan larutan NaOH 0,1N sampai terjadi perubahan warna pada larutan sampel. Setelah itu, sebanyak 2 mL larutan NaOH 0,1N ditambahkan dan dibiarkan selama 10 menit. Volume NaOH yang dibutuhkan kemudian dicatat. Titrasi balik dilakukan dengan menggunakan larutan H₂SO₄ 0,1N sampai larutan menjadi tidak berwarna. Volume H₂SO₄ yang dibutuhkan kemudian dicatat. Hal yang sama dilakukan pada blanko namun dengan komposisi 100 mL aseton dan 5 mL akuades. Bilangan asam dari sampel dihitung dengan persamaan :

$$A_s = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH} - (V_{H_2SO_4} \times N_{H_2SO_4} + blanko)) \times 56,1}{M} \dots(3)$$

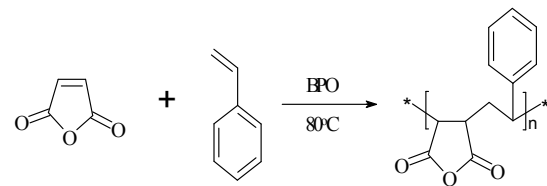
$$Blanko = (V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - (V_{H_2SO_4} \times N_{H_2SO_4}) \dots(4)$$

Sintesis PSMA

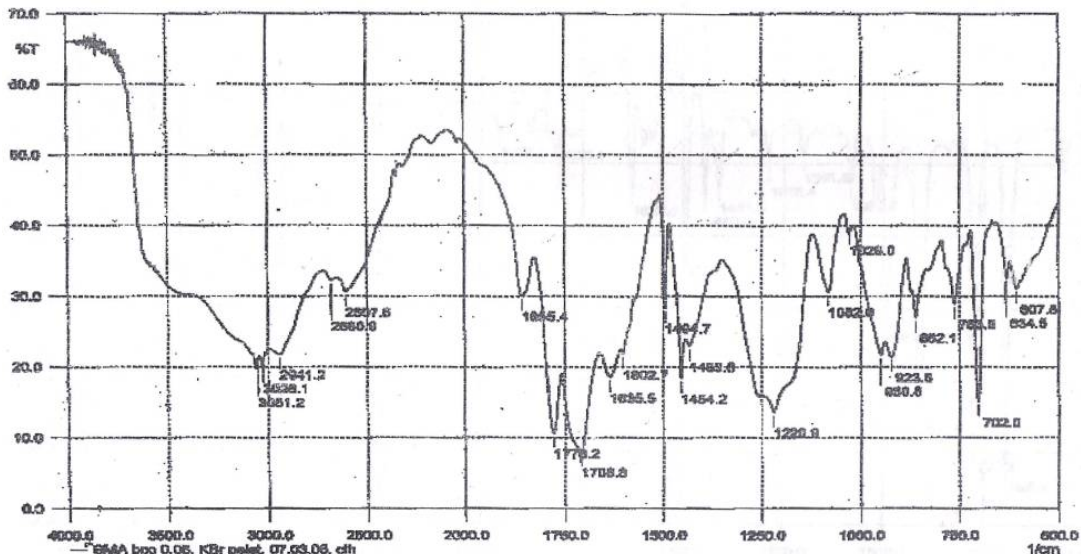
Polimerisasi PSMA dapat terjadi dengan mekanisme radikal bebas. Polimerisasi radikal bebas diawali dengan terbentuknya radikal pada inisiator dan selanjutnya terjadi adisi radikal inisiator ke monomer. Gambar 1 menunjukkan reaksi polimerisasi styrene dengan maleic anhydride.

Dari hasil analisa dengan menggunakan FTIR terlihat adanya puncak pada bilangan gelombang 1855,4 cm⁻¹ dan 1778,2 cm⁻¹. Puncak ini merupakan puncak yang berasal dari ikatan C=O pada siklus anhydride. Adanya puncak tersebut menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi antara monomer styrene dengan MA. Selain itu, pada spektrum PSMA yang dihasilkan juga terlihat adanya serapan vibrasi stretching C=O pada 1708,8 cm⁻¹, vibrasi bending pada 1220,9 cm⁻¹, dan bandwidth pada 3000 cm⁻¹ sampai dengan 2500 cm⁻¹. Puncak-puncak ini menunjukkan bahwa sebagian PSMA telah mengalami hidrosilis (Gambar .2).

HASIL DAN PEMBAHASAN



Gambar 1. Reaksi polimerisasi PSMA



Gambar 2. Spektra FTIR dari PSMA

Analisa Berat Molekul

Pada penelitian ini, pengukuran berat molekul dilakukan dengan mengukur viskositas larutan *PSMA* dalam aseton. Dari hasil perhitungan berat molekul terlihat bahwa berat molekul *PSMA* semakin tinggi seiring dengan semakin tingginya perbandingan monomer *styrene* dengan *MA* seperti yang terlihat pada Gambar 3. Peningkatan berat molekul ini terutama disebabkan karena semakin panjangnya rantai *PSMA* yang terbentuk sebagai akibat bertambahnya molekul *styrene*. Pada penelitian ini, berat molekul tertinggi diperoleh pada perbandingan *styrene* dengan *MA* sebesar 1 : 1.

Pada Gambar 4 menunjukkan pengaruh konsentrasi inisiator BPO yang digunakan terhadap berat molekul *PSMA*. Dari hasil penelitian ini, berat molekul *PSMA* tertinggi diperoleh dengan menggunakan inisiator sebanyak 0,21 mmol. Peningkatan konsentrasi inisiator menyebabkan terjadinya penurunan berat molekul *PSMA*. Hal ini disebabkan karena pada konsentrasi inisiator yang tinggi terjadi terminasi yang melibatkan kombinasi radikal inisiator dengan radikal ujung rantai. Terminasi ini hanya terjadi pada konsentrasi inisiator yang relatif tinggi. Akibat dari terminasi ini adalah rantai polimer yang terbentuk menjadi pendek namun jumlah molekulnya semakin banyak.

Analisa Bilangan Asam

Bilangan asam pada *PSMA* menunjukkan banyaknya *MA* yang terdapat pada rantai *PSMA*. Adanya *MA* dapat memperbaiki hidrofilitas dari *PSMA*. Hal ini akan berguna pada proses pencampuran atau pembuatan komposit karena dapat meningkatkan sifat adhesi antara dua material sehingga kekuatan mekanik menjadi meningkat.

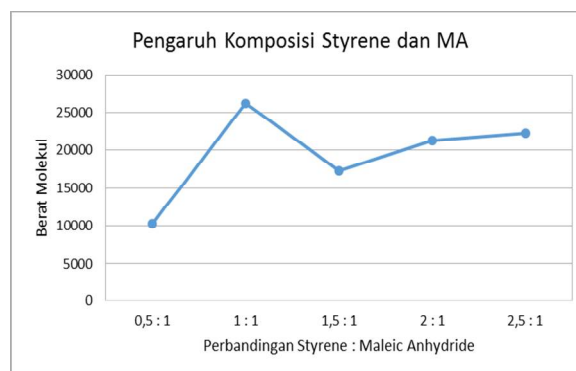
Gambar 5 menunjukkan hubungan antara bilangan asam dengan komposisi *styrene* dan *MA*. Bilangan asam *PSMA* relatif stabil pada perbandingan *styrene* dan *MA* sampai sebesar 1,5:1. Namun penurunan bilangan asam mulai terjadi pada perbandingan *styrene* dan *MA* sebesar 2:1. Hal ini menunjukkan bahwa *MA* yang terikat pada *PSMA* menjadi lebih sedikit atau hanya berikatan pada ujung rantai *PSMA*.

Analisa Termal

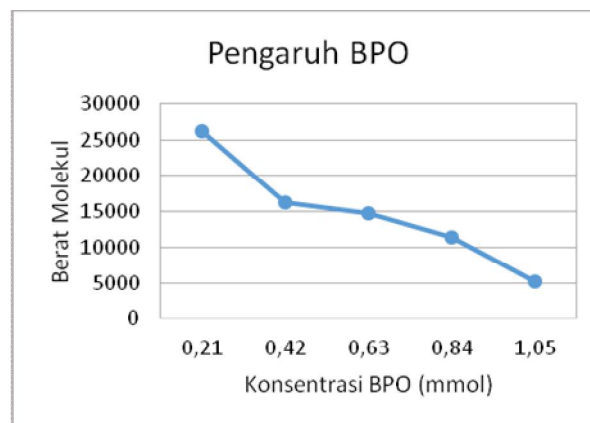
Temperatur transisi gelas (T_g) merupakan suatu fenomena dimana suatu polimer mulai melepaskan sifat-sifat gelas dan mulai melunak. Pada saat itu, gerakan

molekul dengan daerah yang lebih panjang terjadi sehingga terjadi pertambahan volume spesifik. Salah satu faktor yang menentukan nilai T_g suatu polimer adalah struktur kimianya.

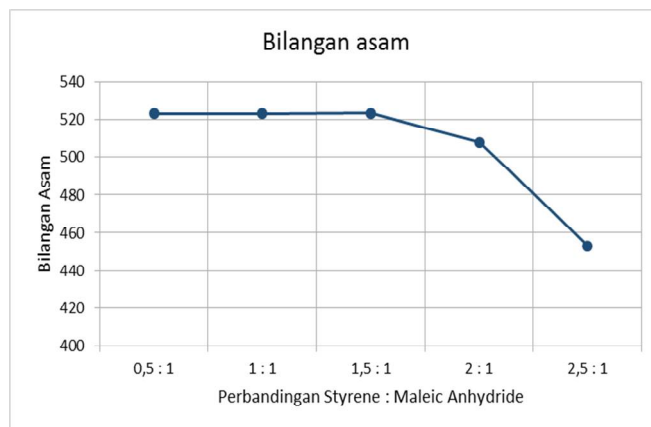
Pada Gambar 6 terlihat nilai T_g dari *PSMA* sebesar $135,30^\circ\text{C}$. Bila dibandingkan dengan polystyrene (*PS*) maka telah terjadi peningkatan nilai T_g . Bila dilihat dari struktur molekulnya maka struktur dari *PSMA* lebih kaku dibandingkan *PS* yang disebabkan karena adanya gugus *MA* pada rantai polimernya. Perubahan struktur ini menyebabkan kebebasan rotasi dari molekul *PSMA* menjadi lebih rendah sehingga dibutuhkan energi yang lebih tinggi untuk dapat menggerakkan molekul *PSMA* tersebut. Peningkatan energi tersebut ditunjukkan dengan meningkatnya nilai T_g .



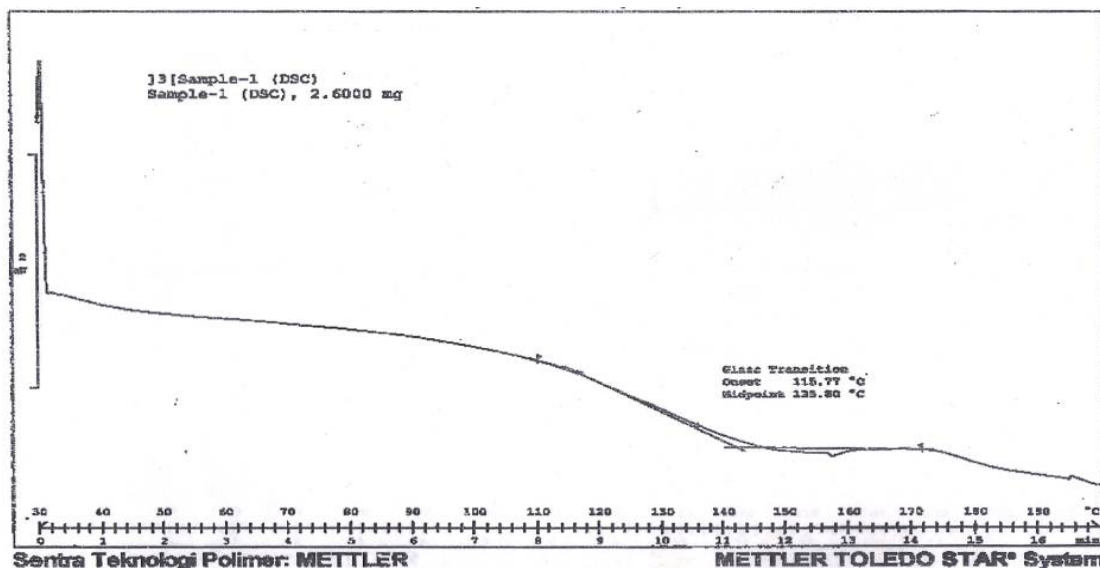
Gambar 3. Pengaruh komposisi *styrene* dan *MA* terhadap berat molekul *PSMA*



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi BPO terhadap berat molekul *PSMA*



Gambar 5. Hasil pengukuran bilangan asam PSMA



Gambar 6. Termograf PSMA

KESIMPULAN

Peningkatan konsentrasi inisiator menyebabkan berat molekul PSMA yang dihasilkan menjadi semakin rendah. Komposisi monomer yang memberikan berat molekul tertinggi adalah pada perbandingan styrene : maleic anhydride = 1:1. PSMA yang dihasilkan memiliki nilai Tg sebesar 135 C.

DAFTAR PUSTAKA

Atici, O.G., A. Akar, A. Rahimian. 2001. Modification of poly (maleic anhydride-co-styrene) with hydroxyl containing compounds. *Turkish Journal of Chemistry* 25 : 259-266.

Chung, T. C. 2002. *Functionalization of Poly olefins*. California : Academic Press

Lebaron, P.C., Z.Wang and T.J. Pinnavaia. 1999. Polymer-layered silicate nano composites : An overview. *Applied Clay Science* 15 : 11-29.

Mcclain, A.R. and Y.L Hsieh. 2004. Synthesis and metal complexation of dihydroxyphosphino-functionalized crosslinked styrene/maleic anhydride copolymers. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* 42 : 92-101.

Nguyen, Q.T. and D.G. Baird. 2006. Preparation of polymer- clay nanocomposites and their properties. *Advances in Polymer Technology* 25 : 270-285.

- O'shaughnessy, B. and U.Sawhney. 1996. Polymer Reaction Kinetics at Interfaces. *Physical Review Letters* 76 (18) : 3444-3447.
- Park. E. S., M.N. Kim, I.M. Lee, H.S. Lee, J.S. Yoon. 2000. Living radical copolymerization of styrene/maleic anhydride. *Journal of Polymer Science: Polymer* 38 (part A) : 2239-2244.
- Retno, A. 2010. Pengaruh Penambahan Organoclay Terhadap Sifat Mekanik dan Thermal Pada High Density Polyethylene–Organoclay Nano Komposit. Skripsi. Universitas Indonesia. Depok.
- Rohman, S. 2009. Fabrikasi Nanokomposit Nanoclay-Polipropilen Menggunakan Mesin Pencampur Twin Screw Extruder. Tesis .Universitas Indonesia. Depok.
- Sari, E.P., S. Rohman dan Aziz, I. 2013. Optimasi pembuatan komposit dari nanoclay polistiren. *Valensi* 3 (2) : 122-128.
- Simonsen. R., R. Jacobson and R. Rowell. 1998. Properties of styrene-maleic anhydride copolymers containing wood-based fillers. *Forest Products Journal* 48 : 89-92.
- Turi, E.A.,. 1997. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Vol. 1. California : Academic Press
- Wongthong, P., C. Nakason, Q. Pan, Q.Rempel, L. S. Kiatkamjornwong. 2013. Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride. *European Polymer Journal* 49 (12) : 4035-4046.