

## DEUTERISASI, HIDROGENASI DAN ANALISIS KOPOLIMER AKRILONITRIL BUTADIEN MENGUNAKAN *NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE PROTON*

Tri Darwinto

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN  
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

### ABSTRAK

**DEUTERISASI, HIDROGENASI DAN ANALISIS KOPOLIMER AKRILONITRIL BUTADIEN MENGGUNAKAN *NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE PROTON*.** Kopolimer akrilonitril butadien mempunyai struktur molekul yang rumit, karena tersusun dari unit akrilonitril, vinil butadien dan cis/trans butadien. Untuk mempermudah analisis telah dilakukan deuterisasi terhadap monomer akrilonitril dan butadien, serta hidrogenasi terhadap kopolimer akrilonitril-butadien. Selanjutnya struktur molekul sebelum dan setelah deuterisasi maupun hidrogenasi ditentukan dengan spektrometri *nuclear magnetic resonance* proton (NMR <sup>1</sup>H). Analisis dilakukan dengan cara membandingkan struktur molekul sebelum dan setelah deuterisasi maupun hidrogenasi. Baik sebelum deuterisasi maupun hidrogenasi ada dua macam signal NMR <sup>1</sup>H, yaitu signal dari proton methilena (H<sub>2</sub>C=) dan methin (=CH-), tetapi setelah deuterisasi maupun hidrogenasi masing-masing hanya ada satu signal NMR <sup>1</sup>H. Dari hasil analisis menunjukkan, bahwa setelah deuterisasi terhadap butadien terjadi substitusi atom H dari =CH<sub>2</sub> oleh deuterium dan berubah menjadi =CD<sub>2</sub>-, sedangkan untuk akrilonitril substitusi terjadi pada atom H dari =CH- dan berubah menjadi =CD-, sehingga keduanya tidak nampak pada spektra NMR <sup>1</sup>H. Untuk hidrogenasi terhadap kopolimer terjadi adisi atom H pada =CH- dan berubah menjadi -CH<sub>2</sub>-, sehingga =CH- tidak nampak pada spektra NMR <sup>1</sup>H. Dari spektra NMR <sup>1</sup>H hasil deuterisasi maupun hidrogenasi menunjukkan, bahwa besarnya pergeseran kimia pada spektra NMR <sup>1</sup>H tidak dipengaruhi oleh besarnya elektronegativitas.

**Kata kunci :** Deuterisasi, Hidrogenasi, Akrilonitril, Butadien, Kopolimer Akrilonitril-Butadien, NMR <sup>1</sup>H, Metilen, Metin, Substitusi, Adisi

### ABSTRACT

**DEUTERITATION, HYDROGENATION AND ANALYSIS OF ACRYLONITRILE-BUTADIENE COPOLYMER BY USING PROTON NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE.** Acrylonitrile butadiene copolymer have a complicated structure, because of a various units of acrylonitrile, vinyl butadiene and cis/trans butadiene. The deuteritation of acrylonitrile and butadiene monomers, and hydrogenation of acrylonitrile-butadiene copolymer has been carried out for simplifying analysis methods. The molecular structures before and after deuteritation as well as hydrogenation were determined and compared by proton nuclear magnetic resonance spectrometry (<sup>1</sup>H NMR). Before deuteritation as well as hydrogenation have two signals of <sup>1</sup>H NMR, it showed the signal of methylene proton (H<sub>2</sub>C=) and methine proton (=CH-), however after deuteritation as well as hydrogenation only one signal of <sup>1</sup>H NMR was observed respectively. According to spectrum analysis, after deuteritation of butadiene, the H atomic of =CH<sub>2</sub> was substituted by deuterium and converted to =CD<sub>2</sub>-, and for acrylonitrile substitution occurred on H atomic from =CH- then converted to =CD-, which either was not appeared at <sup>1</sup>H NMR spectra. For hydrogenation of copolymer the addition of H atomic attached to =CH- and converted to =CH<sub>2</sub>-, therefore =CH- was not appeared in the spectra of <sup>1</sup>H NMR. From <sup>1</sup>H NMR spectra of deuterated and hydrogenated result shown, that the chemical shift in NMR spectra was not affected by its nearest atomic electronegativity.

**Key words :** Deuteritation, Hydrogenation, Acrylonitrile, Butadiene, Acrylonitrile-Butadiene Copolymer, <sup>1</sup>H NMR, Methylene, Methin, Substitution, Addition

### PENDAHULUAN

Kopolimer akrilonitril butadien atau lebih dikenal dengan nama *Nitrile Butadiene Rubber (NBR)* meskipun bersifat elastomerik namun karena mengandung polimer

akrilonitril mempunyai kekuatan dan ketahanan terhadap minyak dan pelumas yang sangat baik. Untuk itu *NBR* banyak digunakan untuk selang dan tangki bahan bakar,



perekat, *seal*, *packing* dan bahan lain yang dalam pemakaiannya sering bersinggungan dengan minyak atau pelumas.

Disamping akrilonitril struktur karet *NBR* terdiri dari berbagai polimer lain yang membentuknya, yaitu: etilen, *cis*-/*trans*-butadien dan vinil butadien. Dimana masing-masing fraksi pembentuk kopolimer *NBR* tersebut mempunyai sumbangan masing-masing terhadap sifat karet *NBR*.

Adapun sifat dari fraksi penyusun tersebut adalah fraksi akrilonitril menyebabkan karet menjadi tahan minyak, tahan pelumas dan tegangan tariknya tinggi, fraksi etilen menyebabkan karet *NBR* tahan panas, tahan bahan kimia, tahan ozon dan sifatnya pada suhu rendah menjadi lebih baik, fraksi *cis*/*trans* butadien memberikan sifat elastisitas yang tinggi, dan menyebabkan *NBR* dapat divulkanisasi dan fraksi vinil butadien dapat mengurangi sifat mengkristal, sehingga menyebabkan karet lebih plastis.

Karena sifat kopolimer *NBR* secara keseluruhan dipengaruhi oleh komponen penyusun tersebut, maka untuk melakukan analisis terhadap struktur molekul akrilonitril, butadien dan kopolimer akrilonitril-butadien, karena struktur molekul bahan akan mempengaruhi sifat bahan yang bersangkutan [2,3]. Hingga sekarang salah satu cara untuk mempermudah analisis struktur molekul, maupun untuk mengubah atau memperbaiki sifat bahan adalah dengan cara deuterisasi maupun hidrogenasi [4-9].

Untuk itu tujuan dari penelitian ini adalah analisis terhadap struktur molekul monomer akrilonitril dan butadien, serta kopolimer akrilonitril butadien menggunakan spektrometer NMR <sup>1</sup>H dengan cara deuterisasi terhadap akrilonitril dan butadien, serta hidrogenasi terhadap kopolimer *NBR*. Analisis dilakukan dengan cara membandingkan struktur molekul sebelum dan setelah deuterisasi maupun hidrogenasi.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan

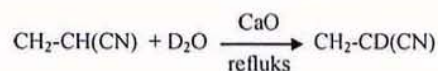
Akrilonitril diperoleh dari *Kanto Chemical Co.* (Tokyo) dimurnikan dengan cara distilasi dalam gas argon. Kopolimer akrilonitril butadien diperoleh dari *Japan Synthetic Rubber Co.* dimurnikan dengan melarutkan dalam toluen kemudian pengendapan dalam metanol berlebih diikuti dengan pengeringan dalam gas argon. Pelarut untuk deuterisasi maupun hidrogenasi diperoleh dari *Kishida Chemical Co., Ltd.* dimurnikan dengan distilasi biasa. Katalis dan deuterium oksida diperoleh dari Aldrich digunakan langsung.

### Deuterisasi

Deuterisasi terhadap akrilonitril dilakukan dengan cara refluks campuran akrilonitril, deuterium oksida dan

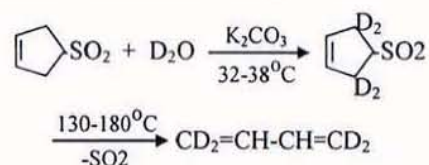
kalsium oksida pada suhu sekitar 100 °C, sedangkan deuterium butadien diperoleh dengan cara mereaksikan butadien sulfon dengan deuterium oksida dalam kalium karbonat pada suhu 32 °C hingga 38 °C diikuti dengan dekomposisi *thermal* pada suhu 130 °C hingga 180 °C.

Reaksi deuterisasi terhadap akrilonitril dan butadien secara umum sebagai berikut :



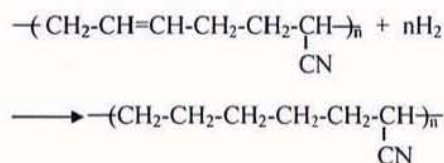
### Hidrogenasi

Hidrogenasi terhadap kopolimer akrilonitril butadien (*NBR*) dilakukan dalam larutan 2-butanon menggunakan katalis  $\text{RhCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$  dalam lingkungan gas hidrogen pada suhu kamar. Reaksi hidrogenasi terhadap *NBR* secara umum sebagai berikut :



### Cara Pengujian

Struktur molekul monomer akrilonitril dan butadien, serta kopolimer akrilonitril butadien baik sebelum maupun setelah deuterisasi atau hidrogenasi ditentukan dengan spektrometer FT NMR JNM-GSX 400 MHz buatan Jeol, Jepang dengan frekuensi observasi untuk inti proton (<sup>1</sup>H) 400,10 MHz dan intensitas medan 9,39 tesla. Dimana sekitar 3% (berat/volume) sampel dilarutkan dalam deuterio kloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), kemudian ditambah sekitar tiga tetes *Tetra Methil Silana (TMS)*. Pergeseran kimia *TMS* diseting pada 0,0 ppm.  $\text{CDCl}_3$  dan *TMS* digunakan langsung tanpa pemurnian.

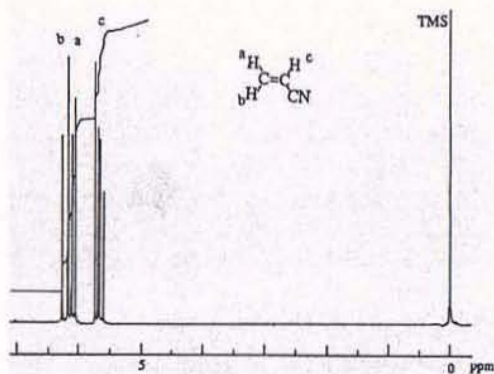


## HASIL DAN PEMBAHASAN

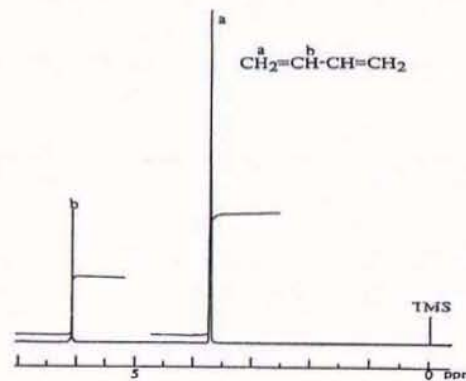
Gambar 1 menunjukkan spektra *nuclear magnetic resonance* proton (NMR <sup>1</sup>H) akrilonitril dan Gambar 2 merupakan spektra NMR <sup>1</sup>H akrilonitril setelah deuterisasi yang diukur dalam *deuterokloroform (CDCl<sub>3</sub>)* sebagai pelarut dan *TMS* sebagai standar internal yang diseting pada pergeseran kimia 0,00 ppm.

Akrilonitril mempunyai struktur molekul  $\text{CH}_2=\text{CH(CN)}$ , dimana mempunyai dua jenis proton, yaitu proton methilena ( $\text{CH}_2=$ ) dan proton methin ( $=\text{CH-}$ ). Dari spektra NMR <sup>1</sup>H akrilonitril (Gambar 1) mempunyai dua kumpulan signal pada 5,7 ppm dan 6,3 ppm, juga merupakan signal dari proton metilen dan metin.

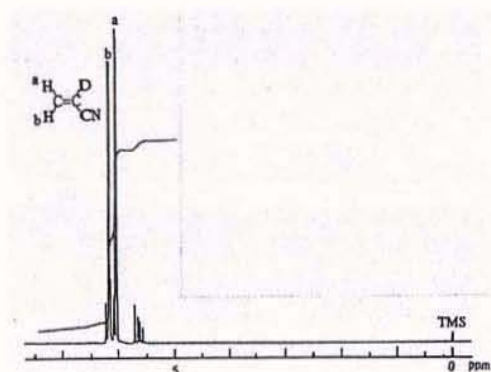




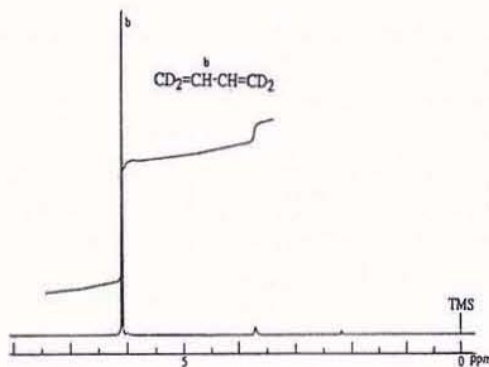
Gambar 1. Spektra NMR <sup>1</sup>H akrilonitril



Gambar 3. Spektra NMR <sup>1</sup>H Butadiena



Gambar 2. Spektra NMR <sup>1</sup>H α-deuteroakrilonitril



Gambar 4. Spektra NMR <sup>1</sup>H 1,1,4,4-tetra deuterobutadiena.

Gambar 2 menunjukkan spektra NMR <sup>1</sup>H akrilonitril setelah dilakukan deuterisasi. Pada deuterisasi terhadap akrilonitril, atom H dari karbon metin (=CH-) yang berada pada posisi α terhadap karbon nitril (CN) lebih reaktif dan mudah disubstitusi oleh atom D dan berubah menjadi α-deuteroakrilonitril dengan struktur molekul CH<sub>2</sub>=CD(CN), sehingga pada spektra NMR <sup>1</sup>H deuterium metin (=CD-) tidak kelihatan.

Pada Gambar 2 ternyata juga hanya ada satu kumpulan signal pada 6,3 ppm. Dengan membandingkan kedua gambar ini dapat dengan mudah dianalisis, bahwa kumpulan signal pada 5,7 ppm yang tidak nampak pada spektra α-deuteroakrilonitril (Gambar 2) merupakan puncak dari proton metin (=CH-), sedangkan puncak pada 6,3 ppm merupakan puncak dari proton metilen (H<sub>2</sub>C=).

Gambar 3 menunjukkan spektra NMR <sup>1</sup>H dari 1,4-butadien, sedangkan Gambar 4 merupakan spektra NMR <sup>1</sup>H dari 1,4-butadien setelah deuterisasi yang diukur menggunakan larutan standar internal TMS. Monomer 1,4-butadien mempunyai struktur molekul CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub>, sedangkan setelah deuterisasi berubah menjadi 1,1,4,4-tetra deuterobutadien dengan struktur molekul CD<sub>2</sub>=CH-CH=CD<sub>2</sub>.

Pada Gambar 3 terlihat ada dua signal, pada 3,7 ppm dan 6,1 ppm, sedangkan pada Gambar 4 hanya ada satu signal pada 6,1 ppm. Dengan membandingkan kedua gambar tersebut dapat diketahui, bahwa puncak pada 3,7 ppm yang tidak nampak pada spektra

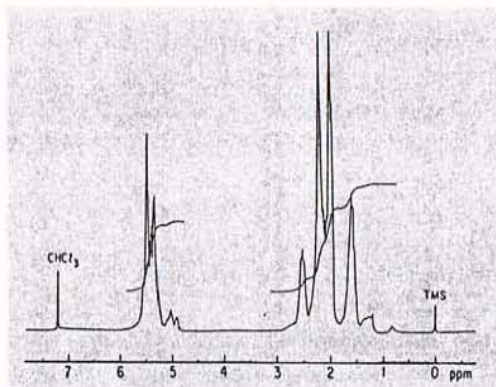
1,1,4,4-tetra-deuteronbutadien (Gambar 4) merupakan puncak dari proton metilen (=CH<sub>2</sub>), sedangkan puncak pada 6,1 ppm merupakan puncak dari proton metin (-CH=), karena deuterium metilen (=CD<sub>2</sub>) dari 1,1,4,4-tetradeuterobutadien tidak nampak pada spektra NMR <sup>1</sup>H.

Dari kedua analisis diatas dapat diketahui, bahwa H<sub>2</sub>C= pada akrilonitril mempunyai pergeseran kimia yang lebih besar (6,3 ppm) dibanding dengan =CH- (5,7 ppm), sedangkan pada butadien H<sub>2</sub>C= mempunyai pergeseran kimia yang lebih kecil (3,7 ppm) dibanding dengan =CH- (6,1 ppm). Hal ini menunjukkan, bahwa atom yang mempunyai elektronegativitas yang lebih rendah tidak selalu mempunyai pergeseran kimia yang lebih rendah dan sebaliknya. Seperti telah dilaporkan pada penelitian sebelumnya, bahwa besar kecilnya pergeseran kimia suatu atom tidak dipengaruhi oleh besar kecilnya elektronegativitas atom yang bersangkutan [10].

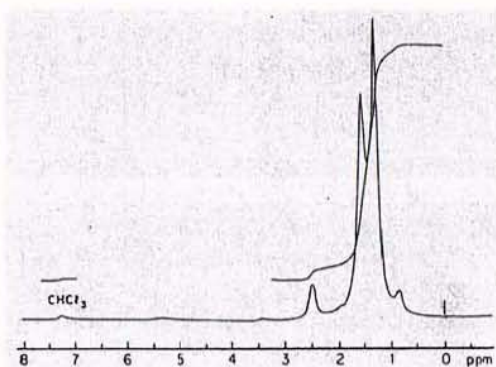
Gambar 5 dan Gambar 6 masing-masing menunjukkan spektra NMR <sup>1</sup>H dari kopolimer akrilonitril butadien sebelum (Gambar 5) dan setelah (Gambar 6) hidrogenasi yang diukur menggunakan pelarut deuterokloroform (CDCl<sub>3</sub>) dan larutan standar TMS yang diseting pada 0,00 ppm.

Dapat dilihat pada gambar, bahwa sebelum dilakukan hidrogenasi (Gambar 5) ada dua kelompok signal NMR <sup>1</sup>H, yaitu antara 1,0 ppm hingga 2,6 ppm. (kelompok 1) dan antara 4,8 ppm hingga 5,7 ppm





Gambar 5. Spektra NMR <sup>1</sup>H NBR



Gambar 6. Spektra NMR <sup>1</sup>H NBR setelah hidrogenasi

(kelompok II), sedangkan setelah dilakukan hidrogenasi terhadap NBR (Gambar 6) hanya ada satu kelompok signal antara 0,8 ppm hingga 2,6 ppm. Dengan demikian dua kelompok signal NMR <sup>1</sup>H pada kopolimer akrilonitril butadien sebelum dilakukan hidrogenasi, masing-masing merupakan signal dari proton metilen dan metin. Sedangkan satu kelompok signal NMR <sup>1</sup>H yang nampak setelah dilakukan hidrogenasi merupakan signal dari proton metilen (CH<sub>2</sub>=), sebab setelah dilakukan hidrogenasi, maka proton metin berubah menjadi proton metilen, sehingga tidak nampak dalam spektra NMR <sup>1</sup>H.

## KESIMPULAN

Dengan melakukan deuterisasi dan analisis menggunakan spektrometri NMR <sup>1</sup>H terhadap akrilonitril dan butadien dapat disimpulkan, bahwa besarnya pergeseran kimia suatu atom pada spektra NMR tidak dipengaruhi oleh besaran elektronegativitas atom yang bersangkutan.

Pada hidrogenasi terhadap NBR dan analisis menggunakan NMR <sup>1</sup>H menunjukkan bahwa proton metilen pada NBR mempunyai pergeseran kimia lebih kecil dibanding pergeseran kimia proton metin.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. *Info Karet*, **54** (V) (1997) 4
- [2]. SATO H., TAKEBAYASHI K. and TANAKA Y., *Macromolecules*, **20** (10) (1987) 2418-2423
- [3]. WANG H. T., BETHEA T. W. and HARWOOD H. J., *Macromolecules*, **26** (4) (1993) 715-720
- [4]. MAO T. F. and REMPEL G. L., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **153** (2000) 63-73
- [5]. OHHARA T., HARADA J., OHASHI Y., TANAKA I., KUMAZAWA S. and NIIMURA N., *Acta Cryst.*, **B56** (2000) 245-253
- [6]. YUE D. M. and SHEN Z. M., *Journal of Elastomers and Plastics*, **34** (3) (2002) 225-237
- [7]. ZHOU S., BAI H. and WANG J., *Journal of Applied Polym. Sci.*, **91** (2003) 2072-2078
- [8]. HOSOYA T., UEKUSA H., OHHARA T., OHASHI Y., TANAKA I. and NIIMURA N., *Acta Cryst.*, **B62** (2006) 153-260
- [9]. WOOD M. E., LOWE C. and WINDEATT K. M., *Org. Biomol. Chem.*, **6** (2008) 3048-3051
- [10]. TRI DARWINTO, SUDIRMAN and ALOMA KARO KARO, *Prosiding Simposium Nasional Polimer II*, HPI, (1998) 22