

P3TIR/P.76/2001

TEKNIK HAMBURAN NEUTRON SUDUT
KECIL UNTUK PENENTUAN UKURAN
RANTAI POLIMER

Krisna Lumbanraja

1264

TEHNIK HAMBURAN NEUTRON SUDUT KECIL UNTUK PENENTUAN UKURAN RANTAI POLIMER

Krisna Lumbanraja

Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Isotop dan Radiasi
Badan Tenaga Nuklir Nasional

ABSTRAK

Telah dibahas tehnik hamburan neutron sudut kecil untuk penentuan ukuran rantai polimer. Intensitas hamburan yang diukur berkaitan langsung dengan struktur molekul penghambur yang dirangkum dalam faktor struktur dari formulasi matematik intensitas hamburan. Intensitas hamburan sistim makromolekul padat dijelaskan bertahap dari sistim tidak berinteraksi ke sistim berinteraksi. Faktor struktur diurai menjadi fungsi interferensi intramolekular dan intermolekular. Dalam eksperimen digunakan polimer yang diberi label dengan proses deuterasi pada individu rantai polimer. Hal ini mengingat keadaan menguntungkan yaitu interaksi neutron terhadap inti deuterium cukup berbeda dengan interaksi neutron terhadap inti hidrogen sehingga eksperimen hamburan masih dapat diamati walaupun fraksi spesies yang dideuterasi hanya 1%. Dijelaskan pula dua variasi pemberian label pada polimer. Aplikasi terhadap penentuan ukuran rantai polibutadin-d dijelaskan dalam metode Zimm dan metode RPA (*Random Phase Approximation*). Masing-masing metode mempunyai kelemahan dan kekuatan.

ABSTRACT

Chain dimension determination by small angle neutron scattering technique has been explained. The scattered intensity measured is directly related to the scatter structure expressed in its structure factor of the scattering intensity mathematical formulation. The scattering intensity of solid macromolecule systems are explained from the non-interacting systems to the interacting systems. The structure factors are decomposed into intramolecular and intermolecular interference functions. The experiment needs the labelling by deuterated of individual polymer chains. It is based on the favourite circumstance that the neutron interaction with a deuterium nucleus is quite different from the interaction with a hydrogen nucleus that can make scattering experiment still feasible if the fraction of deuterated species is only 1%. Two variations of the labelling are described. Application to the determination of polybutadyne-d dimension was explained in the Zimm method and the Random Phase Approximation (RPA) method. Each of the two methods has its own weakness and strength.

PENDAHULUAN

Ukuran rantai tunggal suatu polimer pada polimer dengan berat molekul tinggi (*bulk*) sangatlah penting, bukan hanya untuk pengertian dasar statistik rantai tunggal, tetapi juga dalam penghitungan misibilitas campuran polimer serta analisa sifat pemisahan fasa.

Dalam suatu penelitian, seseorang biasanya tidak segera dapat mengaplikasikan suatu teknik pengukuran, misalnya teknik Hamburan Neutron Sudut Kecil (HNSK), sekalipun fasilitas spektrometer HNSK sudah tersedia. Tujuan artikel ini adalah memberikan pembahasan aplikasi teknik HNSK pada polimer sehingga, melalui pendalaman aplikasinya diharapkan para pembaca dapat mendisain suatu eksperimen dengan teknik HNSK terhadap polimer, khususnya untuk penentuan ukuran rantai polimer, dan secara umum untuk pengukuran parameter lain dari polimer.

Untuk tujuan itu, pembahasan diawali dengan teori intensitas hamburan sudut kecil pada penghambur molekul, hingga pada penghambur makromolekul; juga pembahasan pada sampel larutan dan sampel padatan. Maksud uraian ini adalah untuk melihat perkembangan teorinya mulai dari sistim yang sederhana hingga sistim yang lebih rumit.

Selanjutnya dibahas pula polimer yang diberi label (*labelled polymers*), mengingat dalam penentuan ukuran rantai polimer digunakan polimer yang diberi label dengan mengganti inti hidrogen dengan inti deuterium (proses deuterasi). Selain itu pembahasan ini dimaksudkan juga untuk memperkenalkan keunggulan teknik HNSK untuk pengamatan polimer larutan dengan menggunakan polimer yang diberi label khususnya untuk mengamati rantai tunggal.

Bagian akhir dibahas aplikasi HNSK pada penentuan ukuran rantai polimer. Ada dua metode untuk penentuan rantai polimer yang dideuterasi yang akan dibahas yaitu: 1) Metode Zimm, dan 2) Metode *Random Phase Approximation (RPA)*. Masing-masing metode mempunyai kekuatan dan kelemahannya sendiri.

TEORI

1. Sinyal Hamburan

Bila sebuah molekul tunggal terisolasi sebagai penghambur dan diamati sepanjang suatu periode waktu dimana ia mengalami difusi secara rotasi, maka hamburan rata-rata terhadap waktu, $I(q)$, akan diukur dan berkaitan langsung dengan struktur molekulnya yaitu sebagai berikut:

$$I(q) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \quad (1)$$

Di sini $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, di mana θ adalah sudut antara radiasi datang dan radiasi terhambur, λ adalah panjang gelombang radiasi, r_{ij} adalah jarak antara atom ke-i dan ke-j pada

molekul, dan kedua penjumlahan diambil terhadap semua atom; f_i dan f_j adalah panjang hamburan dua atom yang bersesuaian dengan tipe radiasi yang digunakan.

Bila yang digunakan adalah sinar-X, maka $f_i = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)f_i(R)$, di mana $f_i(R)$ adalah faktor struktur atom untuk atom ke i yang dapat dinyatakan sebagai transformasi Fourier dari distribusi kerapatan elektron atom tersebut. Koreksi polarisasi dalam hal ini akan sangat kecil untuk hamburan sudut kecil. Ia dapat diabaikan dalam banyak hal atau dimasukkan dalam $f_i(R)$ sebagai sebuah faktor koreksi kecil.

Bila radiasi yang digunakan adalah neutron, di mana neutron tidak mempunyai ekuivalen lisis untuk kerapatan elektron, maka sifat hamburan atomik oleh neutron ditabelkan secara langsung sebagai panjang hamburan, b_i , yang adalah panjang hamburan dari atom ke i dan karena itu $f_i = b_i$. Maka $I(q)$ adalah banyaknya neutron terhambur oleh sebuah molekul tunggal per sudut kerucut per satuan waktu, pada q tertentu, di mana molekul tadi mengalami fluks radiasi datang dari satu neutron per satuan waktu. Jadi

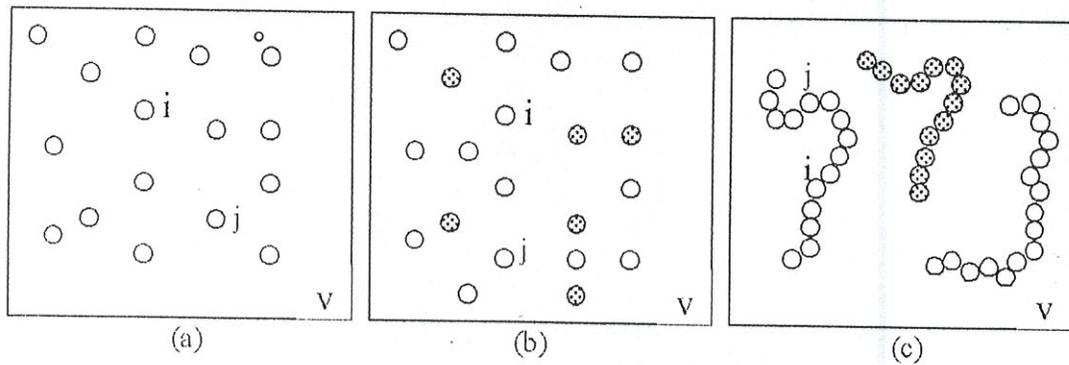
$$I(q) \equiv \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right] = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i,j} b_i b_j \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \right\rangle \quad (2)$$

Di sini Ω adalah sudut kerucut, N adalah banyaknya atom, V adalah volume cuplikan, r_i adalah vektor posisi atom ke- i . Tanda $\langle \dots \rangle$ menyatakan rata-rata. $\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]$ disebut penampang diferensial dan q disebut juga momentum transfer yang merupakan variabel terpenting karena menggambarkan struktur materi.

Persamaan penampang diferensial atau intensitas hamburan terdiri dari dua suku yaitu: suku hamburan koheren dan hamburan inkoheren. Persamaan hamburan neutron juga terdiri dari hamburan elastik dan hamburan inelastik. Namun pembahasan kita di sini difokuskan pada hamburan koheren elastik karena paling berguna dalam pengamatan struktur sistim polimer. Jadi intensitas hamburan koheren diperoleh dari penjumlahan perkalian panjang hamburan, di mana beda fasa gelombang terhambur diperhitungkan.

Untuk memahami teori intensitas pada polimer larutan hingga polimer padatan, ada baiknya ditinjau urutan sistim dari sistim tidak berinteraksi dan sistim berinteraksi. Sistim tidak berinteraksi terdiri dari: (1) sistim satu komponen, (2) sistim dua komponen dan (3) sistim polimer biner. Adapun sistim berinteraksi disebut juga

sistim multikomponen. Gambar (1) memperlihatkan model dari ketiga hal sistim tak berinteraksi tersebut di atas.



Gambar 1: (a) Sistim satu komponen. (b) Sistim dua komponen. (c) Sistim polimer biner.

2. Sistim Tidak Berinteraksi

2.1. Sistim satu komponen.

Intensitas hamburan untuk sistim satu komponen dapat ditulis sebagai berikut

$$I(q) \equiv \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{koh} = \frac{b^2}{V} \sum_{i,j} \langle \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}] \rangle = \frac{b^2}{V} \sum_i \sum_j \langle \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i] \rangle \quad (3)$$

Besar vektor \vec{r}_{ij} diberikan oleh $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$. Perhatikan di sini bahwa molekul diperlakukan sebagai penghambur titik dan $\langle b \rangle^2$ sebagai b^2 karena hanya hamburan koheren yang diperhatikan dan hubungan $\langle b_i b_j \rangle = \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle \equiv \langle b \rangle^2$ diasumsikan untuk $j \neq i$. Selanjutnya didefinisikan faktor struktur $S(q)$ sebagai berikut:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \langle \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i] \rangle \quad (4)$$

Besaran $S(q)$ tidak bergantung pada macam metode hamburan seperti misalnya sinar-X, neutron, atau cahaya; tetapi pada struktur sistim itu sendiri. Karena itu tidak terlalu berlebihan bila dikatakan bahwa tujuan di sini adalah untuk mengevaluasi $S(q)$. Dengan menggunakan $S(q)$, intensitas HNSK, $I(q)$, menjadi

$$I(q) = \frac{b^2}{v_0} S(q) \quad (5)$$

Di mana v_0 adalah voluma segmen (atau molekul) yang didefinisikan sebagai

$$V = v_0 N \quad (6)$$

2.2. Sistim dua komponen.

Persamaan (3) mudah diperluas menjadi kasus campuran dua komponen dengan molekul N_α dari panjang hamburan b_α ($\alpha = 1$ atau 2). Fungsi intensitas hamburan, $I(q)$, untuk sistim biner yang tak dapat dimampatkan yang mempunyai panjang hamburan b_1 dan b_2 diberikan oleh [2]:

$$I(q) = \frac{1}{v_0} (b_1 - b_2)^2 S(q) \quad (7)$$

2.3. Sistim polimer biner.

2.3.1. Interferensi intra dan inter-molekular.

Pada bagian sebelumnya, molekul diperlakukan sebagai titik penghambur. Namun makromolekul tidak dapat diperlakukan sebagai titik penghambur. Ilustrasi ini digambarkan dalam Gambar 1(c). Tipe ukuran makromolekul adalah berorde beberapa puluh nanometer, hal mana adalah jauh lebih besar dari panjang gelombang neutron. Karena itu penting untuk menguraikan faktor struktur menjadi fungsi-fungsi interferensi intra dan inter-molekular.

Mulai dengan sebuah sistim makromolekul satu komponen dari N molekul (atau makromolekul) dalam volume V . Tiap molekul terdiri dari z segmen dengan panjang hamburan b . Segmen dapat berupa sebuah monomer atau sebuah satuan statistik makromolekul. Dalam hal ini faktor struktur dapat diuraikan menjadi interferensi intra dan inter-molekular sebagai berikut [2]:

$$S(q) = zP(q) + NzQ(q) \quad (8)$$

Di mana $P(q)$ dan $Q(q)$ masing-masing adalah fungsi interferensi intra dan inter-molekular normal yang diberikan oleh:

$$P(q) = \frac{1}{z^2} \sum_{\alpha} \sum_j \langle \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{\alpha j}) \rangle$$

dan

$$Q(q) = \frac{1}{z^2} \sum_i \sum_j \langle \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{\alpha i} - \vec{r}_{\beta j})] \rangle \quad (9)$$

2.3.2. Sistem Polimer Biner.

Contoh untuk sistem polimer biner adalah campuran biner isotop polimer identik yaitu satu jenis polimer tapi ada sebagian polimer yang atom Hidrogennya diganti dengan atom Deuterium (deuterasi) dan sebagian sisanya tidak. Dalam hal ini polimer dalam keadaan cair. Untuk sistem seperti ini intensitas hamburannya ternyata dapat dirumuskan hanya dengan fungsi interferensi intramolekular, $P(q)$, yaitu [2]:

$$I(q) = \frac{(b_D - b_H)^2}{v_0} \phi(1 - \phi) zP(q) = \frac{(b_D - b_H)^2 N_A}{\hat{v}_0} \phi(1 - \phi) zP(q) \quad (10)$$

Di mana $\hat{v}_0 = N_A v_0$, N_A adalah bilangan Avogadro, ϕ adalah fraksi komponen yang di deuterasi.

3. Sistem Berinteraksi (Sistem Multikomponen)

Dalam uraian sebelumnya yaitu sistem tidak saling berinteraksi, interaksi antar partikel penghambur atau interaksi di antara rantai-rantai polimer diabaikan. Dalam bagian berikut ini yaitu sistem multikomponen, akan berurusan dengan sistem berinteraksi di mana interaksi antar molekul sangatlah penting dan karena itu perlu diformulasikan faktor struktur untuk sistem berinteraksi tersebut yaitu untuk larutan polimer dan campuran (*blend*) polimer padat.

3.1. Sistem Berinteraksi pada Larutan Polimer.

Dalam sistem berinteraksi khususnya larutan polimer, interaksi 'volume terlarang' (*the excluded volume*) menjadi berarti. Volume terlarang adalah volume di mana setiap pasang segmen yang menduduki ruang sama harus dikurangi dari fungsi struktur hamburan. (Gambar 2).

Fungsi hamburan untuk sebuah larutan polimer dalam istilah teori kontak tunggal untuk efek volume terlarang adalah [2]:

$$\frac{(\frac{b_1 v_0}{v_1} - b_0)^2 N_A c}{I(q) m^2} = \frac{1}{z m P(q)} + \frac{N_A v_{ex}}{m^2} c = \frac{1}{M P(q)} + 2 A_2 c \quad (11)$$

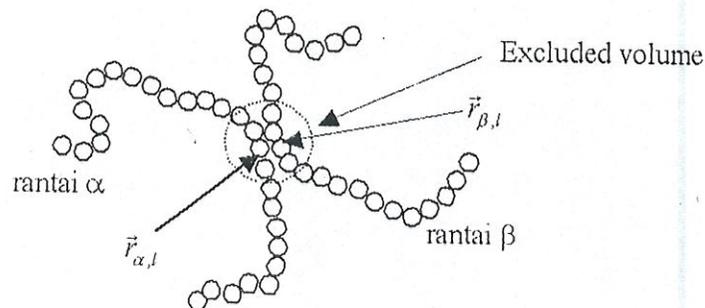
di mana m adalah massa molekular dari satuan monomer suatu polimer, v_1 adalah volume

monomer (segmen), c adalah konsentrasi massa polimer yang diberikan oleh $c = \frac{m\phi}{v_0 N_A} = \frac{m\phi}{\hat{v}_0}$, v_{ex} adalah volume terlarang, v_0 adalah volume acuan (pelarut),

M adalah massa molekular polimer dan A_2 adalah koefisien virial kedua yaitu

$$A_2 = \frac{N_A v_{ex}}{2m^2} = \frac{N_A a^3}{2m^2} (1 - 2\chi) \quad (12)$$

a adalah setengah sumbu elipsoid bila segmen penghambur berbentuk elips, χ adalah parameter yang sangat penting karena menggambarkan afinitas polimer terhadap pelarut, yang disebut parameter interaksi Flory-Huggins.



Gambar 2: Ilustrasi interaksi volume terlarang (the excluded volume) dalam sistem berinteraksi pada larutan polimer.

3.2. Sistem Berinteraksi pada Campuran Biner Polimer Isotop dengan derajat polimerisasi berbeda.

Adapun contoh untuk sistem yang disebut dalam judul sub bab di atas adalah campuran polimer padat. Rantai-rantai polimer dalam campuran polimer biner yang misibel mengalami sedikit gangguan karena keberadaan komponen lainnya. Faktor struktur untuk campuran polimer misibel telah berhasil dikalkulasi berdasarkan *the random phase approximation (RPA)*. Fungsi hamburan untuk campuran polimer (*blend*) diberikan oleh [2]:

$$\frac{(\frac{b_1}{\hat{v}_1} - \frac{b_2}{\hat{v}_2})^2 N_A}{I(q)} = \frac{1}{\hat{v}_1 \phi_1 z_1 g_D(q, z_1)} + \frac{1}{\hat{v}_2 \phi_2 z_2 g_D(q, z_2)} - \frac{2\chi}{\hat{v}_0} \quad (13)$$

di mana \hat{v}_α adalah volume molar segmental dari komponen α , yaitu $\hat{v}_\alpha = N_A \hat{v}_\alpha$. Dalam banyak kasus, \hat{v}_0 didefinisikan sebagai rata-rata geometrik dari \hat{v}_1 dan \hat{v}_2 yaitu $\hat{v}_0 = \sqrt{\hat{v}_1 \hat{v}_2}$. Fungsi $g_D(q, z)$ adalah fungsi Debye yang menggambarkan faktor struktur

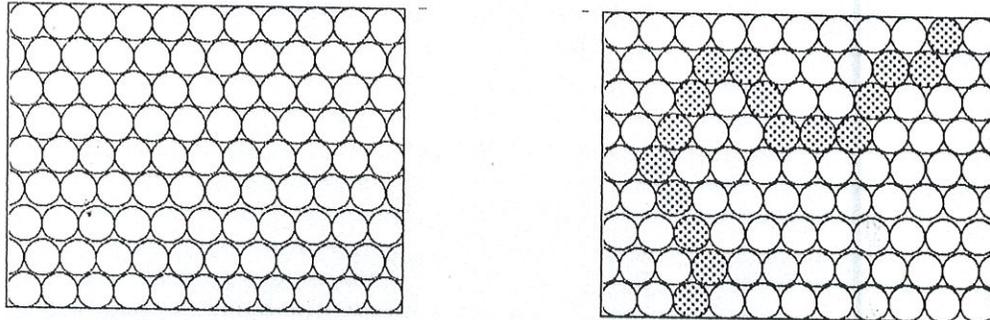
rantai Gaussian tunggal. Contoh rantai Gaussian adalah rantai dalam sistem polimer tidak berinteraksi tanpa memperhitungkan interaksi volume terlarang. Perhatikan bahwa persamaan (13) menjadi persamaan (10) dengan mengganti $z_2 = 1$ (pelarut) dan $\hat{v}_2 = \hat{v}_0 = N_A v_0$.

PEMBERIAN LABEL PADA POLIMER

Sekitar tahun 70-an gagasan memberi label pada molekul polimer dengan deuterasi, atau mengganti inti hidrogen dengan inti deuterium, muncul untuk maksud pengamatan struktur dan dinamika polimer padat melalui teknik hamburan neutron.

Metode pemberian label ini diilustrasikan dalam Gambar 3. Pada bagian kiri Gambar 3, polimer padat misalnya rantai CH_2 dinyatakan dengan lingkaran putih. Orang tidak dapat menjelaskan lingkaran mana yang dimiliki oleh rantai yang sama dan mana yang dimiliki rantai yang lain. Namun perbedaan itu menjadi mungkin bila sebagian kecil dari rantai-rantai diberi lingkaran hitam selain lingkaran putih. Situasi ini diilustrasikan pada bagian kanan Gambar 3 yaitu keadaan di mana sebuah neutron melihat sampel polimer yang sebagian polimernya dideuterasi.

Pemberian label dengan melakukan deuterasi secara individu rantai polimer tidak



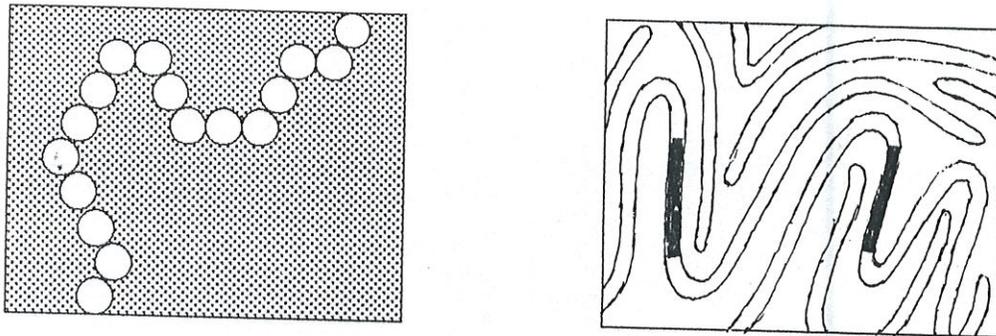
Gambar 3: Skema pemberian tanda molekul-molekul polimer dengan proses deuterasi yaitu mengganti atom hidrogen menjadi deuterium dalam matriks polimer yang tidak dideuterasi. Lingkaran putih dan hitam masing-masing dapat menyatakan monomer CH_2 dan CO_2 dari polietilen.

mengubah sifat kimia molekul-molekulnya, artinya konformasi dan dinamika molekul yang diberi label dan molekul yang tidak diberi label adalah sama. Mengapa pemberian label ini disukai adalah karena interaksi neutron dengan inti deuterium cukup berbeda dengan interaksi neutron dengan inti hidrogen. Secara kuantitatif hasil interaksi

dinyatakan dengan panjang hamburan koheren, untuk inti H yaitu $b_H = -0,37 \cdot 10^{-12}$ cm dan untuk inti D yaitu $b_D = 0,66 \cdot 10^{-12}$ cm.

Sementara itu intensitas hamburan sistem dua komponen yaitu komponen Hidrogen dan Deuterium, adalah sebanding dengan $(b_D - b_H)^2$, sebagaimana terlihat pada persamaan (7). Inilah keadaan yang disukai tersebut yaitu secara alamiah b_D dan b_H berbeda tanda sehingga walaupun fraksi spesies yang di deuterasi hanya 1%, eksperimen hamburan dengan neutron masih tetap dapat diamati. Namun demikian ada juga kerugian metode pemberian label ini yaitu orang harus mensintesa polimer yang hendak di deuterasi. Sementara hanya sedikit polimer yang molekulnya secara komersial telah siap dideuterasi. Polimer lain harus disintesa dengan cara yang 'membosankan' di mana prosesnya dimulai dengan memproduksi monomer deuterasi dari zat kimia terdeuterasi dengan berat molekul rendah.

Berbagai variasi pemberian label dapat dilakukan untuk mengamati problema menarik dalam fisika polimer dengan tehnik hamburan neutron. Diberikan dua variasi sebagaimana ilustrasi Gambar 4. Intensitas hamburan polimer dalam larutan dengan tehnik hamburan sinar-X adalah lemah. Dengan menggunakan pelarut Deuterium intensitas hamburan polimer dalam larutan dengan tehnik HNSK adalah cukup kuat. Jadi HNSK unggul untuk larutan polimer dibanding dengan hamburan sinar-X. Aturan



Gambar 4: Variasi pemberian label dengan proses deuterasi. Kiri: kontras hamburan menguat dengan melarutkan polimer bersifat hidrogen (putih) ke dalam pelarut yang telah diduterasi (hitam). Kanan: bagian tengah molekul-molekul polimer teridentifikasi dengan pemberian label pada bagian tengah setiap rantai polimer dengan proses deuterasi (hitam) sementara bagian luar tetap bersifat hidrogen (putih).

gulungan molekul dalam cairan polimer juga dapat diungkap dengan hamburan neutron setelah molekul polimer dapat disintesa dengan membuat satu bagian pusat di deuterasi dan bagian luar tetap bersifat hidrogen. Dengan pemberian label seperti ini berarti bagian

tengah setiap molekul diberi label. Hasil hamburan menunjukkan munculnya lubang korelasi antara pusat-pusat gulungan yaitu kehadiran sebuah pusat polimer pada satu posisi menghilangkan kemungkinan pusat lainnya berada pada posisi tersebut.

APLIKASI PADA PENENTUAN UKURAN RANTAI POLIMER

Berikut ini akan dibahas cara penentuan ukuran rantai polimer dengan tehnik HNSK. Sebagai contoh akan diuraikan cara pengukuran dimensi rantai polimer deuterasi yaitu Polibutadien-d (*deuterated polybutadiene* - DPB). Eksperimen ini telah dilakukan oleh Sinichi Sakurai *et.al* dengan sampel DPB dalam matrix polibutadien (*protonated polybutadiene* - HPB). [5].

Sebelum dilakukan pengukuran dengan spektrometer HNSK, perlu ditentukan karakteristik sampel dalam hal nilai \bar{M}_n , index $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ dengan GPC dan mikrostrukturnya dengan ^{13}C -NMR. Sebagai contoh lihat Tabel 1: Karakteristik sampel DPB dan HPB. Setelah itu dibuat campuran DPB/HPB dengan variasi konsentrasi DPB yang berjumlah sedikit yaitu 0,00813 ; 0,0175, dan 0,0272 gr cm⁻³ sebab ekstrapolasi menuju konsentrasi nol diperlukan untuk menentukan dimensi rantai dengan metode Zimm maupun metode RPA.

Tabel 1: Karakteristik sampel DPB dan HPB

Sampel	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	% Struktur mikro		
			1,2	<i>Cis</i> -1,4	<i>Trans</i> -1,4
DPB	103	1,01	20	36	44
HPB	281	1,01	40	26	34

Metode Zimm

Metode Zimm umumnya digunakan untuk menentukan berat molekul dan ukuran rantai dengan tehnik hamburan cahaya dan tehnik hamburan sinar-X sudut kecil pada sistim larutan polimer. Dalam halnya HNSK pada polimer, metode Zimm dapat diperluas dari persamaan (11) sistim interaksi atau multikomponen pada larutan polimer dengan mengambil $P(q)$ untuk rantai Gaussian; maka persamaan (11) akan menjadi

$$\frac{k_N c_{DPB}}{S(q)} = \frac{1}{\bar{M}_{wDPB}} \times \frac{1}{S_{DPB}(q)} + 2A_2 c_{DPB} + \dots \quad (14)$$

Di mana c_{DPB} adalah konsentrasi DPB, \bar{M}_{wDPB} adalah rata-rata terhadap berat dari berat molekul DPB. A_2 adalah koefisien virial kedua. Fungsi A_2 menyatakan rata-rata susunan ruang dari partikel kedua polimer selama pendekatan mutual mereka. k_N adalah faktor kontras untuk neutron sebagai:

$$k_N = N_A \left(\frac{b_{DPB}}{v_{DPB}} - \frac{b_{HPB}}{v_{HPB}} \right)^2 \quad (15)$$

Di mana b_i dan v_i adalah masing-masing panjang hamburan dan volume molar dari monomer ke- i ($i = DPB$ atau HPB). $S_{DPB}(q)$ adalah fungsi hamburan Debye dari rantai Gaussian tunggal yang diberikan oleh:

$$S_i(q) = \frac{2}{x_i^2} (e^{-x_i} - 1 + x_i); \quad x_i = q^2 \langle R_{gi}^2 \rangle = \frac{q^2 z_i a_i^2}{6} \quad (16)$$

Di mana R_{gi} adalah jari-jari girasi, z_i adalah derajat polimerisasi dan a_i adalah panjang segmen statistik Kuhn atau panjang rantai polimer yang hendak ditentukan. Untuk $qR_{gDPB} \ll 1$ persamaan (14) dapat ditulis sebagai

$$\frac{k_N c_{DPB}}{S(q)} = \frac{1}{\bar{M}_{wDPB}} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 R_{gDPB}^2 + \dots \right) + 2A_2 c_{DPB} + \dots \quad (17)$$

Bila kita lihat persamaan (17), suku pertama sebelah kanan tanda sama dengan adalah hanya karena interferensi intramolekular, dan suku yang lebih besar menyatakan pengaruh dari interferensi intermolekular. Pada $h \gg \lambda$, nilai $2A_2 c_{DPB}$ cenderung nol, sehingga efek interferensi intermolekular pada konsentrasi tertentu dapat diabaikan. Dengan kata lain, pengaruh proton HPB dapat diabaikan terhadap DPB.

Berdasarkan persamaan (17) selanjutnya dibuat plot Zimm yaitu plot antara $k_N c_{DPB} / S(q)$ terhadap $q^2 + kc_{DPB}$, di mana k adalah konstanta sembarang. Selanjutnya dengan melakukan aproksimasi untuk $q \rightarrow 0$ dan $c_{DPB} \rightarrow 0$ diperoleh dua persamaan linier, masing-masing:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{k_N c_{DPB}}{S(q)} = 2A_2 c_{DPB} + \frac{1}{\bar{M}_{wDPB}} \quad (18)$$

$$\lim_{c_{DPB} \rightarrow 0} \frac{k_N c_{DPB}}{S(q)} = \frac{1}{\bar{M}_{wDPB}} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 R_{gDPB}^2 + \dots \right) \quad (19)$$

Perpotongan garis persamaan (18) pada sumbu tegak $\left(\frac{k_N c_{DPB}}{S(q)}\right)$ memberikan nilai $\frac{1}{\bar{M}_{wDPB}}$. Maka nilai \bar{M}_{wDPB} dapat diperoleh. Selanjutnya masukkan nilai \bar{M}_{wDPB} pada persamaan (19). Slope garis lurus persamaan (19) adalah nilai $\frac{1}{3}R_g^2$. Dari sini nilai R_g^2 dapat diperoleh. Selanjutnya dari nilai R_g dapat dicari nilai a yaitu panjang segment menurut statistik Kuhn atau panjang rantai polimer DPB. Dalam hal ini syarat $qR_g \ll 1$ harus benar-benar dipenuhi. Ini berarti q_{min} dari instrumen HNSK harus cukup kecil untuk dapat memenuhi persyaratan tersebut.

Metode RPA

Dengan metode RPA gunakan persamaan (13) yang untuk sistim kita rumus fungsi hamburannya adalah

$$\frac{k_N}{S(q)} = \frac{1}{\phi_{DPB} z_{DPB} v_{DPB} S_{DPB}(q)} + \frac{1}{\phi_{HPB} z_{HPB} v_{HPB} S_{HPB}(q)} - \frac{2\chi}{v_0} \quad (20)$$

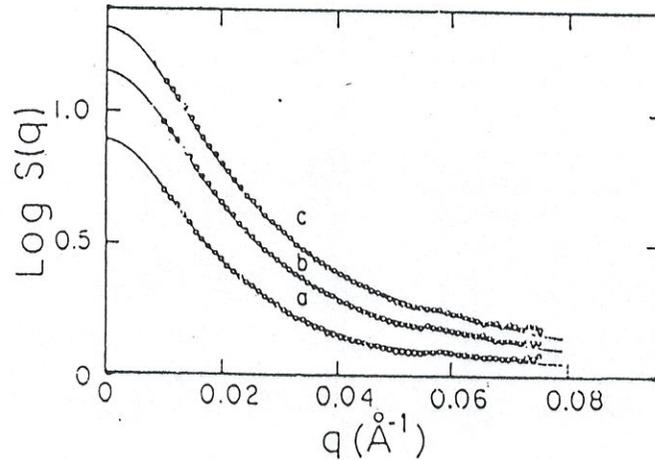
Di mana ϕ_{DPB} atau ϕ_{HPB} adalah fraksi voluma dari DPB atau HPB, χ adalah parameter interaksi biner antara DPB dan HPB dan v_0 adalah voluma molar dari sel acuan.

Adapun beda metode Zimm dengan metode RPA adalah dalam metode RPA profil intensitas untuk seluruh daerah q diperhitungkan, tidak seperti pada metode Zimm hanya mengambil intensitas pada $q \rightarrow 0$, dalam hal persamaan (17) adalah untuk $qR_g \ll 1$. Dengan kata lain perbedaan di atas ialah dalam metode RPA kontribusi ketergantungan terhadap q dari hamburan koheren molekul matrix HPB terhadap intensitas hamburan total harus juga diperhitungkan. Kontribusi ini bisa cukup besar peranannya bila dibandingkan terhadap solvent di mana faktor struktur dari molekul pelarut secara umum dapat diasumsikan mempunyai $S(q) = 1$ untuk seluruh harga q dalam eksperimen HNSK. Jadi dalam metode RPA kontribusi HPB dan DPB diperhitungkan.

Oleh karena itu $S(q)$ bergantung pada $S_{DPB}(q)$, $S_{HPB}(q)$ dan interaksi antara DPB dan HPB, yaitu $S(q)$ bergantung pada a_{DPB} , a_{HPB} dan χ .

Adapun langkah-langkah metode RPA untuk menentukan a_{DPB} adalah:

- 1) Lakukan *routine fitting* regresi non-linier profil HNSK eksperimen dengan a_{DPB} , χ/v_0 dan intensitas latar belakang eksperimen menjadi tiga parameter *floating*, sementara nilai yang lain seperti k_N dan a_{HPB} adalah tetap. Dalam contoh ini fitting terbaik kurva hamburan teori ditunjukkan dalam Gambar 5 bersamaan dengan data HNSK untuk ketiga konsentrasi DPB.



Gambar 5: Profil HNSK untuk campuran DPB/HPB dan kurva hamburan teoritis *fitting* terbaik menggunakan perhitungan RPA (garis tebal) untuk ketiga fraksi volume dari DPB pada suhu 25°C. $\phi_{DPB} =$ (a) 0,00819; (b) 0,0176; (c) 0,0274

- 2) Lakukan pengecekan konsistensi hasil *fitting* dengan cara membuat grafik $S(q=0)$ dan ξ^2 masing-masing terhadap c_{DPB} di mana untuk grafik yang pertama haruslah linier dan grafik yang kedua adalah konstan pada daerah sekitar nilai a_{HPB} yaitu $6 \text{ \AA} \leq a_{HPB} \leq 8 \text{ \AA}$. Adapun rumus yang digunakan adalah:

$$S(q=0) = k_N / [2(\chi_s - \chi) / v_0] \quad (21)$$

dan

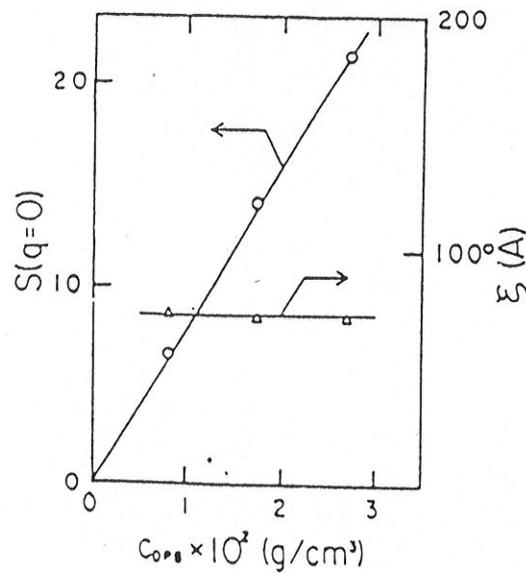
$$\xi^2 = [v_0 / 36(\chi_s - \chi)] \left[(a_{DPB}^2 / v_{DPB} \phi_{DPB}) + (a_{HPB}^2 / v_{HPB} \phi_{HPB}) \right] \quad (22)$$

di mana χ_s adalah nilai χ pada titik *spinodal* yang diberikan oleh

$$\chi_s = (v_0 / 2) \left[(1 / v_{DPB} \phi_{DPB} z_{DPB}) + (1 / v_{HPB} \phi_{HPB} z_{HPB}) \right] \quad (23)$$

Apabila hasil *fitting* konsisten berarti profil intensitas hamburan dapat digunakan untuk menghitung a_{DPB} dengan *fitting* regresi non linier terhadap hasil RPA dari

persamaan (20). Tentu saja nilai α_{HPB} yang diambil adalah α_{HPB} pada nilai ξ konstan. Contoh gambar grafik ini adalah Gambar 6. [5]

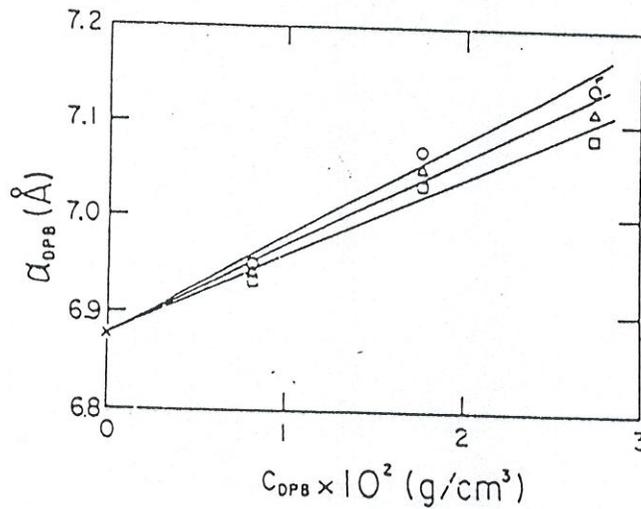


Gambar 6: Plot intensitas hamburan pada bilangan gelombang nol ($S(q=0)$) dan panjang korelasi (ξ) terhadap konsentrasi DPB (c_{DPB}) diperoleh dari hasil *fitting* dengan perhitungan RPA untuk campuran DPB/HPB pada suhu 25°C.

- 3) Selanjutnya hasil α_{DPB} di atas yang diperoleh di plot terhadap c_{DPB} . Dalam contoh ini terlihat pada Gambar 7. Jelas terlihat daripadanya bahwa nilai α_{DPB} bergantung pada nilai tetap α_{HPB} pada konsentrasi tertentu dari DPB, yang menyatakan bahwa kontribusi HPB pada intensitas hamburan keseluruhan tidak dapat diabaikan sebagaimana dibahas di atas.

Semua nilai α_{DPB} yang diekstrapolasi menuju c_{DPB} nol dengan metode *least square* akan identik menunjuk kepada satu nilai yang tidak bergantung pada α_{HPB} . Itulah nilai α_{DPB} yaitu ukuran rantai polimer DPB yang dicari.

Dari pembahasan kedua metode di atas dapat di sarikan kekuatan dan kelemahan masing-masing metode tersebut yaitu: Bila data akurat pada $qR_g \ll 1$ tidak dapat diperoleh, maka metode RPA-lah yang harus digunakan. Tetapi dengan metode ini berat molekul polimer yang dilabel harus ditentukan terpisah dan teliti. Sebaliknya bila data akurat pada $qR_g \ll 1$ dapat diperoleh, maka metode Zimm lebih unggul daripada RPA karena dapat menentukan sekaligus dua parameter berat molekul dan jari-jari girasi dari polimer yang diberi label.



Gambar 7: Plot panjang segmen statistik DPB yang diperoleh (a_{DPB}) terhadap konsentrasi DPB (c_{DPB}) untuk ketiga nilai a_{HPB} yang tetap: O, 6 \AA ; Δ , 7 \AA ; \square , 8 \AA . Ekstrapolasi ketiga nilai a_{DPB} menuju $c_{DPB} = 0$ dengan metode least square memberikan nilai identik yaitu $6,88 \text{ \AA}$.

KESIMPULAN

Dari uraian di atas maka dapat disimpulkan bahwa:

- Aplikasi HNSK untuk penentuan ukuran rantai polimer dapat dilakukan dengan menggunakan teori HNSK sistem multikomponen atau sistem interaksi.
- Polimer yang hendak diukur panjang rantainya dilakukan pemberian label pada polimer sehingga polimer yang tidak diberi label tersebut monodispers dalam larutan atau dalam matriks polimer yang sama yang tidak diberi label.
- Ada dua metode yang dapat digunakan untuk penentuan ukuran rantai polimer dengan teknik HNSK yaitu metode Zimm dan metode RPA. Kedua metode ini mempunyai kekuatan dan kelemahannya masing-masing.
- Kekuatan metode Zimm adalah dapat mengukur sekaligus dua parameter yaitu berat molekul polimer dan jari-jari girasi polimer, sementara kelemahannya adalah instrumen tidak selalu dapat memperoleh data akurat pada sudut yang cukup kecil. Metode RPA kekuatannya adalah dapat mengolah data walaupun tidak dapat memperoleh data pada sudut kecil, sedangkan kelemahannya adalah untuk mengolah

data tersebut berat molekul polimer yang hendak dilabel harus ditentukan terpisah dan teliti.

DAFTAR PUSTAKA

1. D. RICHTER, J. SCHELTER, *Conformation and Dynamic of Polymers*, IFF-Bulletin, Vol **20**, Kernforschungsanlage Julich – Gesellschaft Mit Beschränkter Haftung, (1982).
2. M. SHIBAYAMA, *Small-Angle Neutron Scattering on Polymers*, Handbook of Polymer Sciences, Academic Press.
3. O. GLATTER, O. KRATKY, *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, (1982).
4. PETER B MOORE, *Small Angle Scattering Techniques for the study of Biological Macromolecules and Macromolecular Aggregates*, Methods of Experimental Physics, Academic Press, Vol **20**, p.337, (1982).
5. SHINICHI SAKURAI, HIROKAZU HASEGAWA, TAKEJI HASHIMOTO, CHARLES C HAN, *Polymer Communications*, Vol. **31**, (1990), p.99.