

## PENGARUH ANTIOKSIDAN DAN CARBON BLACK TERHADAP PEMBENTUKAN IKATAN SILANG PADA LDPE YANG DIRADIASI BERKAS ELEKTRON

Wiwik S. Subowo\*, Anik Sumarni\*\*, Isni Marlijanti\*\*

\*Pusat Penelitian dan Pengembangan Fisika Terapan, LIPI Bandung  
\*\*Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi - Badan Tenaga Atom Nasional

### ABSTRAK

PENGARUH ANTIOKSIDAN DAN CARBON BLACK TERHADAP PEMBENTUKAN IKATAN SILANG PADA LDPE YANG DIRADIASI BERKAS ELEKTRON. Antioksidan sebagai aditif pada LDPE dimaksudkan untuk menghambat proses fotooksidasi yang dapat terjadi pada polimer karena iradiasi UV. LDPE dengan aditif antioksidan santowhite, dengan dosis 0,1%; 0,2%; 0,3%; 0,4% dan 0,5% diiradiasi dengan berkas elektron dengan variasi dosis 0,50, 100, 200 dan 300 kGY. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pembentukan ikatan silang menurun dengan bertambahnya persentase antioksidan, yang terlihat untuk semua dosis radiasi. Fenomena tersebut akan diterangkan melalui mekanisme stabilisasi antioksidan serta mekanisme proses pembentukan ikatan silang, dimana keduanya melibatkan proses rekombinasi antioksidan maupun radikal. Dengan terjadinya proses rekombinasi antioksidan maupun radikal polimer, dapat diantisipasi bahwa setelah proses iradiasi efektifitas antioksidan sebagai penstabil UV menjadi menurun. Dengan penambahan penyaring UV *carbon black* ternyata pembentukan ikatan silang tidak terganggu. Diharapkan pula setelah iradiasi, fungsi *carbon black* sebagai penyaring UV tidak berkurang.

### ABSTRACT

THE INFLUENCE OF ANTIOXIDANT ON LPDE CROSS LINKING FORMATION AFTER ELECTRON BEAM IRRADIATION. The antioxidant added in LPDE is aimed to hinder the photooxidation process which may occur on UV irradiated polymers. The LPDE with antioxidant santowhite with the dosage variation of 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4% and 0.5% were irradiated by electron beam. The variation of irradiation dosage were 50, 100, 200 and 300 kGy. The result show that the cross linking formation decrease with the increasing of antioxidant percentage, for all the irradiation dosage. This phenomena will be explained through the mechanism of antioxidant stabilization and the mechanism of the cross linking, where both of them involved the recombination of radicals. The recombination process of either antioxidant radicals or polymer radicals, unable to anticipate that after irradiation process the effectiveness of the antioxidant as UV stabilizer will be decreased. By the addition of UV screener, carbon black, it is expected that carbon black still work as UV screener in electron beam irradiated LPDE.

### PENDAHULUAN

Antioksidan sebagai aditif pada Low Density Polyethylene (LDPE), biasanya dimaksudkan untuk menghambat proses fotooksidasi yang dapat terjadi pada polimer oleh iradiasi sinar Ultra Violet (UV) dari matahari. Antioksidan ini merupakan salah satu penstabil UV (UV stabilizer).

Bila antioksidan ini dicampurkan pada LDPE yang akan diiradiasi berkas elektron ternyata dapat mengganggu proses pembentukan ikatan silang (cross linking). Hal ini ditunjukkan pada eksperimen dimana LDPE dengan aditif (tambahan) antioksidan, dalam hal ini digunakan Santowhite, dengan prosentase tambahan bervariasi yaitu, 0,1%, 0,2%; 0,3%, 0,4% dan 0,5%, serta dosis iradiasi yang bervariasi

pula, yaitu 50, 100, 200 dan 300 kGY. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pembentukan ikatan silang, yang diidentifikasi dengan prosen fraksi gel, menurun dengan bertambahnya prosentase antioksidan, yang terlihat untuk seluruh dosis iradiasi. Hal ini dapat diterangkan melalui mekanisme stabilisasi antioksidan serta mekanisme proses pembentukan ikatan silang pada iradiasi berkas elektron pada LDPE, dimana keduanya melibatkan proses rekombinasi radikal.

Dengan terjadinya proses rekombinasi radikal yang terjadi juga pada radikal antioksidan, maka dapat diantisipasi bahwa setelah proses iradiasi elektron, efektifitas antioksidan tersebut sudah sangat menurun bahkan mung-

kin sudah tidak berfungsi sebagai penghambat proses fotooksidasi lagi.

Guna mendapatkan ikatan silang yang lebih baik, serta dapat terlindungnya LDPE yang telah diiradiasi berkas elektron oleh iradiasi UV, maka dicoba menggunakan penstabil UV yang tidak bersifat menyapu radikal, tetapi dapat menahan UV agar tidak diserap oleh khromofor. Untuk itu dapat digunakan penyaring UV (UV Screener) ataupun penyerap UV (UV absorber). Dengan demikian proses pembentukan ikatan silang dengan iradiasi berkas elektron pada LDPE tidak akan terganggu dan perlindungan terhadap UV dapat tercapai.

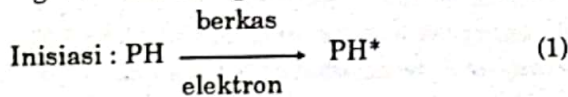
Dalam percobaan lebih lanjut digunakan aditif carbon black, yang merupakan salah satu jenis penyaring UV yang cukup efektif. Hasilnya menunjukkan kenaikan prosentase fraksi gel, yang berarti pula kenaikan pembentukan ikatan silang.

## TINJAUAN PUSTAKA

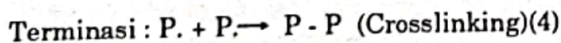
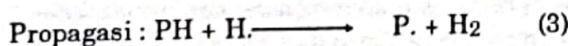
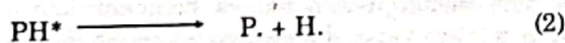
### Pembentukan ikatan silang (Crosslinking)

Reaksi *crosslinking* dapat terjadi apabila pada polimer terdapat gugus fungsi atau pun karena terbentuknya radikal polimer. Radikal polimer dapat terbentuk dengan berbagai cara, misalnya oleh iradiasi UV, iradiasi  $\gamma$ , iradiasi berkas elektron atau penambahan peroksid pada proses termal. Sedang gugus fungsi dapat dibentuk dengan menambahkan suatu reagen misalnya silen. Setelah terbentuk radikal polimer, reaksi *crosslink* (net working) dapat terjadi karena rekombinasi dua radikal.

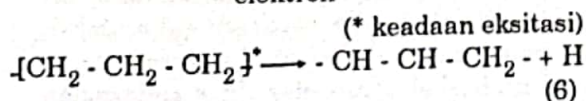
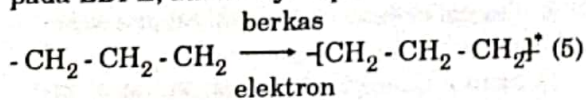
Dalam hal pembentukan ikatan silang oleh iradiasi berkas elektron mekanismenya dapat digambarkan sebagai berikut :



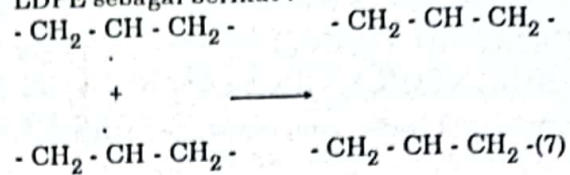
(\* = keadaan eksitasi)



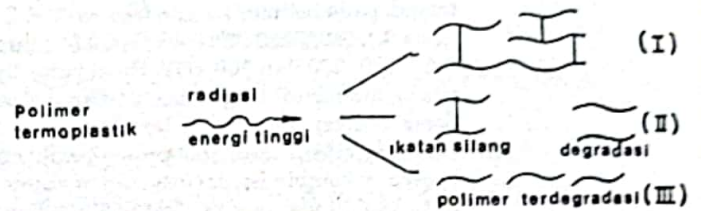
Jadi jika iradiasi berkas elektron dilakukan pada LDPE, akan terjadi proses berikut :



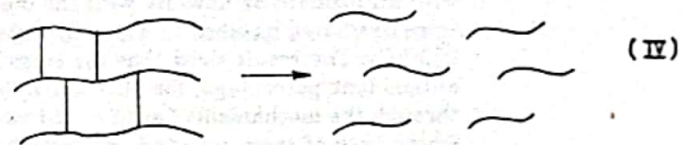
Selanjutnya terjadi rekombinasi dua radikal LDPE sebagai berikut :



Pada polimer termoplastik, jika diiradiasi dengan energi yang cukup tinggi, selain terjadi *crosslinking* mungkin juga terjadi pemotongan rantai (chain scission) sehingga polimer terdegradasi atau dapat pula terjadi kombinasi keduanya. Secara skematis digambarkan sebagai berikut :



Ikatan silang yang telah terbentuk jika diiradiasi terus dengan radiasi energi tinggi yang akan terdegradasi :



Terjadinya ikatan silang ini dapat diidentifikasi dengan pembentukan gel pada polimer, terutama didaerah amorf. Karena itu fraksi gel merupakan ukuran dari pembentukan ikatan silang.

### Fotoooksidasi

Fotoooksidasi pada polimer dapat terjadi karena iradiasi ultra violet (UV) dari matahari. Oleh iradiasi UV tersebut polimer akan tereksitasi kemudian terbentuk radikal polimer (P.), yang dengan adanya oksigen di udara terbentuk radikal peroksi (POO.) dan selanjutnya terjadi reaksi rantai yang menuju proses degradasi.

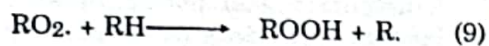
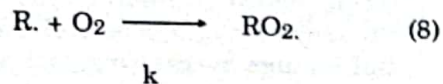
Proses fotodegradasi ini dapat dihambat dengan berbagai cara misalnya dengan menambahkan antioksidan pada polimer, dapat juga dengan menambahkan penyaring UV (UV screener) ataupun penyerap UV (UV-absorber).

Ketiganya dapat menghambat proses fotodegradasi (dan disebut sebagai UV stabilizer), dengan mekanisme yang berbeda.

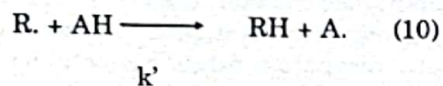
#### Antioksidan

Antioksidan dimaksudkan untuk mencegah proses propagasi, melalui mekanisme penyapu radikal (radical scavenger) atau dengan mendekomposisi hidroperoksid melalui proses gelap (dark reaction).

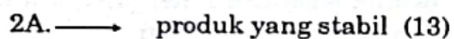
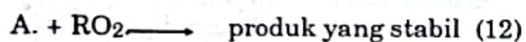
Adapun mekanisme oksidasi radikal bebas R. adalah sebagai berikut :



Dengan memberikan antioksidan AH akan terjadi, pemindahan rantai :



Terminasi :



Reaksi antioksidan dengan  $RO_2.$  lebih cepat daripada reaksi dengan R.. Jadi efisiensi antioksidan ditentukan oleh perbandingan  $k'/k$ .

#### Penyaring UV dan penyerap UV

Fungsi penyaring UV merefleksikan cahaya UV yang merusak sehingga membatasi penetrasinya ke polimer material. Cara pemakaiannya bisa dengan *coating*, bisa juga dengan pencampuran zat-zat pewarna seperti  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$  dan cadmium sulfides. Selain itu banyak digunakan juga berbagai jenis pigmen organik seperti phtalocyanine blues, phtalocyanine greens, quinacridone reds, carbazole violet dan ultramarine blue. Tetapi secara keseluruhan pigmen berwarna kurang merefleksikan UV dibandingkan dengan pigmen putih.

Selain berbagai jenis pigmen di atas, carbon black juga merupakan penyaring UV yang paling baik. Efektivitasnya sebagai penyaring UV tergantung pada beberapa faktor yaitu ukuran partikel, konsentrasi dan dispersi. Ukuran partikel dan konsentrasi juga akan mempengaruhi dispersi pigmen dalam matrik polimer. Dispersi ini akan menentukan efisiensi penyaringan. Ukuran partikel yang optimum adalah 15-25 nm, dengan konsentrasi antara 2-5%. Bila

konsentrasi carbon black ini lebih tinggi memang lebih efektif, tetapi akan ada dampak yang kurang baik pada sifat fisis, misalnya pada kekuatan tarik dan kekuatan impact (impact strength).

Penyerap UV fungsinya serupa dengan penyaring UV, yaitu mencegah UV agar tidak diserap oleh impuriti yang bersifat fotoaktif. Perbedaan dengan penyaring UV adalah mekanismenya. Penstabil ini langsung menyerap UV kemudian melepaskan energinya dengan cara non radiatif, misalnya dengan konversi internal atau melakukan reaksi sebelum mencapai kondisi dasar. Beberapa contoh penyerap UV adalah 2-hydrobenzophenones, 2-hydroxyphenyl- benzotriazoles dan sebagainya.

#### BAHAN DAN TATA KERJA

Polimer yang digunakan dalam penelitian ini adalah Low Density Polyethylene (LDPE) produk Polandia dalam bentuk pelet. Pelet LDPE diberi aditif antioksidan Santowhite dengan kadar bervariasi, yaitu 0,1; 0,2; 0,3; 0,4, dan 0,5 % berat. Kemudian dicampur dalam laboplastomil pada suhu  $130^\circ C$  selama 8 menit. Kemudian untuk mendapatkan bentuk film campuran tersebut dipres-panas pada suhu  $130^\circ C$  selama 1 menit, dengan tekanan  $150 \text{ kg/cm}^2$ . Pendinginan dilakukan dengan cara *quenching* pada suhu ruang. Ketebalan film yang diperoleh adalah 0,15 mm, dipotong-potong dengan ukuran  $15 \times 15 \text{ cm}$ . Iradiasi berkas elektron dilakukan dengan sumber berkas elektron berkapasitas 300 keV, 10 mA. dengan variasi dosis 50, 100, 200 dan 300 kGY. Iradiasi pada dosis 100, 200 dan 300 kGY tersebut dilakukan dengan cara pengulangan iradiasi 50 kGY, jadi tidak langsung dengan dosis 100, 200 atau 300 kGY. Hal ini dilakukan karena sumber yang tersedia pada waktu percobaan ini hanyalah 50 kGY.

Percobaan selanjutnya dilakukan dengan aditif carbon black dengan variasi prosentase 0-10%, dan variasi dosis iradiasi seperti yang tersebut di atas. Carbon black yang digunakan adalah produk Union Carbide.

Hasil iradiasi berkas elektron yang diharapkan adalah terbentuknya ikatan silang, yang diidentifikasi dengan prosentase fraksi gel.

Pengukuran fraksi gel dengan cara ekstraksi film LDPE dengan pelarut silen selama 24 jam pada suhu  $140^\circ C$ . Setelah diekstraksi, sisanya dicuci dengan metanol, dikeringkan dengan oven pada suhu  $50^\circ C$  selama 3 jam.

$$\text{Fraksi gel} = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \%$$

$W_1$  - berat sisa film sesudah ekstraksi

$W_0$  - berat film sebelum ekstraksi

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada Tabel 1 tertera nilai prosentase fraksi gel yang terbentuk pada LDPE dengan aditif santowhite yang diiradiasi berkas elektron dengan variasi dosis iradiasi.

Tabel 1. Pengaruh dosis *santowhite* dan dosis iradiasi pada pembentukan fraksi gel

Dosis iradiasi (kGY)	Fraksi gel (%)					
	0%. SW	0,1% SW	0,2% SW	0,3% SW	0,4% SW	0,5% SW
0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0	0
100	26	22	21	18	16	13
200	51	50	48	48	44	39
300	61	58	57	55	54	53

Dari Tabel 1 terlihat bahwa fraksi gel naik dengan kenaikan dosis iradiasi; Untuk dosis iradiasi 100, 200 dan 300 kGy, fraksi gel menurun dengan naiknya dosis antioksidan (SW = *santowhite*).

Hal ini dapat diterangkan sebagai berikut :

a. Dengan dosis radiasi yang semakin tinggi pembentukan radikal bebas semakin banyak sehingga kemungkinan rekombinasi yang membentuk ikatan silang juga semakin besar [mekanisme (1) - (4)]. Namun apabila dosis iradiasi diberikan lebih tinggi pembentukan ikatan silang mengalami kejenuhan karena kemungkinan terjadi degradasi molekul polimer (skema II). Bahkan dapat pula terjadi pemutusan polimer atau pemutusan ikatan silang yang telah terbentuk (skema III dan IV).

Dalam penelitian ini iradiasi dilakukan dengan pengulangan dari dosis 50 kGY beberapa kali. Agaknya hal ini juga mempengaruhi efektifitas pembentukan radikal bebas. Sehingga untuk LDPE tanpa aditif, pada dosis radiasi 300 kGY (6 x pengulangan dari dosis 50 kGY) hanya terbentuk sekitar 60% fraksi gel, sedangkan dari acuan dijumpai pada dosis 80 kGY fraksi gel mencapai 70%. Namun juga

harus diingat prosentase bagian amorf dari sampel LDPE yang diiradiasi.

b. Menurunnya fraksi gel dengan penambahan dosis antioksidan, mungkin karena sebagian radikal bebas yang telah terbentuk mengalami pemindahan rantai reaksi dengan antioksidan seperti yang tertera pada reaksi (10) - (13), sehingga kemungkinan pembentukan ikatan silang menjadi berkurang. Di lain pihak antioksidan yang telah bereaksi dengan radikal bebas akan membentuk produk yang stabil [reaksi (12) dan (13)] sehingga efektifitasnya sebagai penstabil UV berkurang. Hal ini juga bergantung dari perbandingan konstanta reaksi pembentukan ikatan silang dan konstanta reaksi pemindahan rantai antioksidan.

Agar efektifitas pembentukan ikatan silang oleh iradiasi berkas elektron tidak terganggu dan efektifitas penstabilan terhadap UV dapat dicapai akan dipilih penstabil UV yang tidak bersifat menyapu radikal. Misalnya digunakan penyaring UV ataupun penyerap UV. Sebagai yang telah diketengahkan pada Bab 2.4. Carbon black merupakan penyerap UV yang efektif.

Pada Tabel 2 tertera fraksi gel yang terbentuk pada LDPE dengan aditif carbon black dan variasi dosis radiasi.

Tabel 2. Pengaruh carbon black dan variasi dosis radiasi terhadap pembentukan fraksi gel.

Dosis iradiasi (kGY)	Fraksi gel (%)					
	0%. Cb	2,5% Cb	5% Cb	8% Cb	9% Cb	10% Cb
0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0	0
100	25	29	28	30	31	30
200	51	50	52	54	54	52
300	61	61	62	64	64	64

Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa fraksi gel naik dengan kenaikan dosis iradiasi, dan penambahan carbon black tidak mengganggu pembentukan ikatan silang. Naiknya angka fraksi gel pada penambahan carbon black diduga bukan karena adanya penambahan ikatan silang tetapi merupakan bagian dari aditif yang tidak terekstraksi.

Diharapkan setelah iradiasi carbon black masih dapat berfungsi sebagai penyaring UV.

## KESIMPULAN

- Antioksidan dapat mengganggu pembentukan ikatan silang pada proses iradiasi berkas elektron pada LDPE.

- Setelah iradiasi, antioksidan diduga akan berkurang efektivitasnya sebagai penstabil UV.

- Konstanta reaksi pembentukan ikatan silang dan pemindahan rantai reaksi antioksidan sangat berpengaruh pada kedua hal tersebut di atas.

- Penggunaan carbon black tidak mengganggu pembentukan ikatan silang dan

diharapkan setelah iradiasi masih berfungsi sebagai penyangkal UV.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Pimpinan BATAN-PAIR Jakarta, atas kesempatan penelitian yang diberikan. Penulis juga menyampaikan penghargaan kepada Dr. Mirzan R. Razzak beserta rekan-rekan dalam kelompok RUT Isolasi Kabel, atas kerjasamanya serta saran-sarannya sehingga penulisan ini menjadi lebih baik.

## DAFTAR PUSTAKA :

1. Bae Hun Jai, Crosslinked Polymer Insulation In Wire And Cable Industry And Formulation Development, Cold Star Cable Co. Ltd., Korea, Appear in UNDP/IAEA/RCA Regional Training Course on Radiation Crosslinking Technology Changchun, China (Sept. 1990).
2. Sun Zia Zhen, Properties of Crosslinked Polymers, Changchun Inst. of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Appear in UNDP/IAEA/RCA Regional Training Course on Radiation Crosslinking Technology, Changchun, China (Sept. 1990).
3. Zhang He-Kang, Degradation and Stabilization of Polymers, Dept. of App. Chem., Shanghai, Appear in UNDP/IAEA/RCA Regional Training Course on Radiation Crosslinking Technology, Changchun, China (Sept. 1990).
4. Mc. Kellar, J. F. and Allen, N. S., Photochemistry of Man - Made Polymer, Applied Science Publishers LTD, London (1979).

## DISKUSI

### Sugiarto D.:

Santowhite adalah nama dagang suatu bahan kimia antioksidan. Termasuk senyawa apakah santowhite tersebut, karena pada umumnya ada syarat - syarat tertentu suatu bahan kimia agar dapat dipakai sebagai antioksidan ?

### Wiwik S. Subowo:

- Santowhite adalah suatu kondensat dari 3 - metil - 6 - t - butil fenol dan butiraldehid (terutama 4,4' - b - butilidin - bis - (2 - t - butil - 5 - metilfenol)

- Syarat - syarat antioksidan atau penstabil UV pada umumnya:

1. Penstabil harus kompatibel dengan polimer matriks.
2. Penstabil UV harus stabil terhadap cahaya.
3. Penstabil harus stabil terhadap temperatur tinggi sesuai dengan kondisi proses untuk periode yang cukup lama.
4. Penstabil harus tidak bereaksi secara kimia dengan polimer matriks.

### Saeful Yusuf:

Bagaimana mengidentifikasi terbentuknya ikatan silang dan bagaimana hubungannya dengan penambahan antioksidan?

### Wiwik S. Subowo:

Ikatan silang diidentifikasi dengan mengukur fraksi gel, dengan cara ekstraksi film LDPE dalam pelarut silen selama 24 jam pada temperatur 140 °C. Setelah diekstraksi, sisanya dicuci dengan metanol, dikeringkan pada temperatur 50 °C selama 3 jam.

$$\text{Fraksi gel} = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \%,$$

$W_1$  = berat sisa film sesudah ekstraksi

$W_0$  = berat film sebelum ekstraksi