

PENENTUAN URUTAN MONOMER KOPOLIMER AKRILONITRIL-BUTADIENA DENGAN NMR C-13

T. Darwinto, Sudirman dan A. Karo Karo

Pusat Penelitian Sains Materi, BATAN, PUSPIPTEK, Serpong 15314

ABSTRAK

PENENTUAN URUTAN MONOMER KOPOLIMER AKRILONITRIL-BUTADIEN DENGAN NMR C-13. Telah dianalisis distribusi triad monomer dengan pusat triad, unit-unit butadien cis-1,4; trans-1,4 dan -1,2, maupun unit akrilonitril dalam kopolimer *random* dan *alternating* akrilonitril-butadien dengan teknik ^1H - ^1H *homonuclear*- dan ^{13}C - ^1H *heteronuclear shift-correlated two dimensional* (^1H - ^1H dan ^{13}C - ^1H *COSY 2D*) maupun *incredible natural abundance double-quantum transfer experiment two dimensional (2D INADEQUATE)* NMR. Analisis dilakukan terhadap kopolimer sebelum dan setelah isomerisasi. Kopolimer *random* dan *alternating* akrilonitril-butadien, masing-masing disintesis dengan polimerisasi *bulk* dan larutan, sedangkan isomerisasi cis-trans dari kopolimer dilakukan dengan teknik iradiasi menggunakan sinar uv. Dari spektrum ^1H NMR diperoleh kandungan akrilonitril dalam kopolimer *random* masing-masing 18, 33, 42 dan 50 % mol. Setelah isomerisasi kandungan unit cis-1,4 naik dari 6 % menjadi 14 % untuk kopolimer *random* (33 % mol) dan dari 2 % menjadi 9 % untuk kopolimer *alternating*.

ABSTRACT

MONOMER SEQUENCE DETERMINATION OF ACRYLONITRILE-BUTADIENE COPOLYMER BY ^{13}C NMR. The monomer triad distribution of cis-1,4; trans-1,4 and 1,2-butadien units as well as acrylonitrile unit centred triads in acrylonitrile-butadiene random and alternating copolymers have been analyzed by using ^1H - ^1H *homonuclear*- and ^{13}C - ^1H *heteronuclear shift-correlated two dimensional* (^1H - ^1H and ^{13}C - ^1H *COSY 2D*) as well as *incredible natural abundance double-quantum transfer experiment two dimensional (2D INADEQUATE)* NMR technique. The analyses were done for copolymer before and after isomerization. Acrylonitrile-butadiene random and alternating copolymers synthesized by bulk and solution polymerization, respectively, while the cis-trans isomerization of copolymers were carried out by irradiation technique using uv ray. From ^1H NMR spectra obtained the acrylonitrile content in the random copolymers are 18, 33, 42 and 50 mol-%, respectively. The content of cis-1,4 unit increased from 6 % to 14 % for random copolymer (33 mol %) and from 2 % to 9 % for alternating copolymer after isomerization.

KATA KUNCI

Kopolimer, Akrilonitril-Butadiena, NMR, Isomerisasi

1. PENDAHULUAN

Kopolimer akrilonitril butadien (nitrile butadiene rubber, NBR) mempunyai ketahanan terhadap minyak dan pelarut yang sangat baik dan banyak digunakan untuk slang dan tangki bahan bakar, perekat, *seal*,

packing dan bahan lain yang memerlukan ketahanan terhadap minyak maupun pelarut. NBR adalah kopolimer yang tersusun dari unit akrilonitril, unit butadien cis-1,4; trans-1,4 dan -1,2, sehingga NBR mempunyai struktur yang sangat rumit dan mempunyai

sifat yang dipengaruhi baik oleh kandungan dan urutan akrilonitril, maupun mikrostruktur butadien (urutan dan perbandingan cis/trans/1,2-butadien). Ada beberapa cara untuk analisis struktur NBR, namun yang paling banyak dilakukan adalah menggunakan resonansi magnet inti C-13 atau lebih dikenal dengan ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C NMR), karena akurat, efisien dan dapat digunakan untuk analisis baik secara kualitatif maupun kuantitatif.

Hingga sekarang ada dua peneliti yang telah menganalisis struktur NBR dengan menggunakan NMR C-13, yaitu A.R. Katritzky [1] dan T. Fang [2], namun analisis yang dilakukan oleh Katritzky tidak lengkap dan tidak menentukan unit isomerik dari butadien, serta tidak menentukan distribusi urutan dari unit-unit cis-1,4, trans-1,4 dan 1,2-butadien, sedangkan Fang tidak menganalisis jenis atom karbon. Untuk analisis urutan monomer NBR secara tepat dan akurat, maka dalam penelitian ini telah ditentukan distribusi triad monomer dalam kopolimer akrilonitril butadien dengan cara:

1. Isomerisasi kopolimer akrilonitril butadien *random* dan *alternating*
2. Teknik NMR 2D dari korelasi pergeseran ^1H - ^1H , ^{13}C - ^1H dan ^{13}C - ^{13}C

2. METODE

2.1 Bahan-bahan

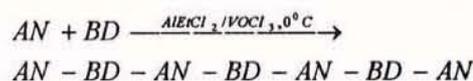
Butadiena (BD) diperoleh dari *Japan Synthetic Rubber Co.* dimurnikan dengan dikeringkan dengan *molecular sieves* 4 Å. Akrilonitril (AN) diperoleh dari *Kanto Chemical Co.* (Tokyo) dimurnikan dengan destilasi fraksinasi. Etilaluminium diklorida (EtAlCl_2) dimurnikan dengan destilasi dibawah pengurangan tekanan dan digunakan dalam larutan n-heksana. Vanadil khlorida (VOCl_3) digunakan dalam larutan toluen. Benzoil peroksida (BPO) diperoleh dari *Aldrich* langsung digunakan tanpa pemurnian sebelumnya. Pelarut untuk kopolimerisasi diperoleh dari *Kishida Chemi-*

cal Co., Ltd. dimurnikan dengan distilasi biasa, sedang pelarut-pelarut untuk pengendapan dan pemurnian kopolimer digunakan tanpa pemurnian terlebih dahulu.

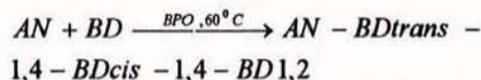
2.2 Kopolimerisasi

Kopolimer *alternating* akrilonitril butadien disintesis pada 0°C dalam larutan toluen menggunakan katalis $\text{EtAlCl}_2/\text{VOCl}_3$, sedangkan kopolimer *random* akrilonitril butadien disintesis pada 60°C dengan polimerisasi *bulk* menggunakan benzoil peroksida sebagai inisiator. Untuk kopolimer *alternating* jumlah mol masing-masing monomer dalam umpan dibuat sama, sedang kopolimer *random* jumlah mol akrilonitril dalam umpan dibuat masing-masing 20, 30, 40 dan 50 % mol.

Reaksi kopolimerisasi *random* secara umum dapat digambarkan sebagai berikut:



Reaksi kopolimerisasi *alternating* adalah sebagai berikut:



2.3 Isomerisasi kopolimer

Isomerisasi cis-trans dari kopolimer dilakukan dengan teknik irradiasi menggunakan sinar uv selama 180 menit dengan difenil disulfida (2 % berat dari kopolimer) sebagai katalis, dibawah nitrogen pada 25°C dalam larutan benzen (2 %w).

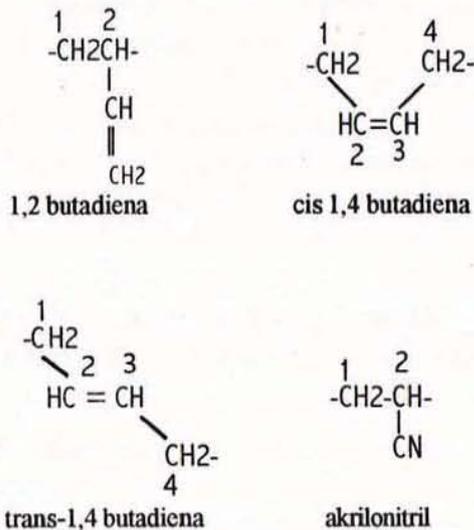
2.4 Spektrometer NMR

Spektrum NMR diperoleh dengan menggunakan spektrometer JEOL JNM GX-400-NMR pada 100.53 MHz, dimana kopolimer 20-30 % (w/v) dilarutkan dalam deuterio khloroform dengan tetrametilsilan sebagai standard internal. Luas puncak ditentukan dengan memotong peak dari spektrum kemudian menimbanginya.

3. HASIL DAN DISKUSI

3.1 Analisis spektrum NMR C-13 daerah olefinik

Gambar 1 dan 2 masing-masing menunjukkan spektrum NMR C-13 daerah olefinik dari NBR *random* (akrilonitril = 33 % mol) dan NBR *alternating*. Atom karbon ditandai sebagai berikut:



3.1.1 Resonansi karbon nitril

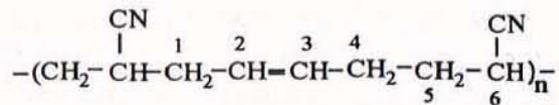
Adanya atom karbon nitril (-CN) dari unit akrilonitril (A) ditunjukkan oleh tiga set puncak sekitar 119,0, 120,1 dan 121,4 ppm. Naiknya kandungan akrilonitril dalam kopo-

limer, naik pula intensitas puncak pada medan atas (*up field*), sedangkan intensitas puncak pada medan rendah (*down field*) berkurang. Oleh karena itu puncak ini menunjukkan karbon nitril dari unit A dalam triad-triad AAA, AAB/BAA dan BAB dari medan tinggi ke medan rendah.

3.1.2 Resonansi karbon metin

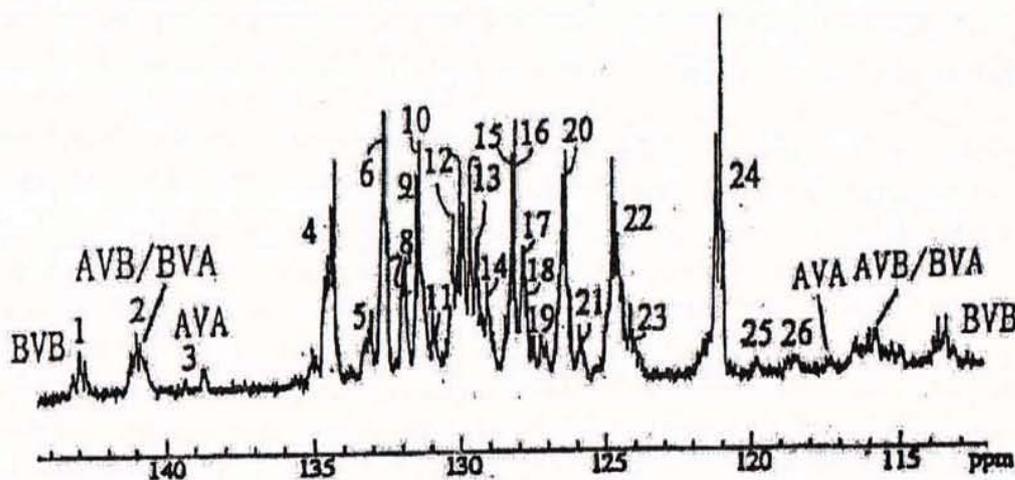
3.1.2.1 NBR *alternating*

NBR *alternating* mempunyai formula dasar sebagai berikut:



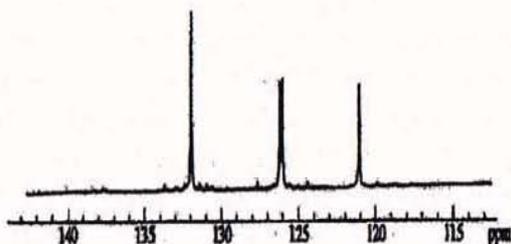
Spektrum NMR ¹³C(¹H) dari kopolimer *alternating* (Gambar 2) menunjukkan hanya tiga set puncak dalam daerah 132,3, 126,4 dan 121,4 ppm. Karena itu puncak-puncak ini harus menggambarkan dua karbon olefinik (-CH=, C-2 dan =CH-, C-3) dari unit butadien trans-1,4 dalam triad ATA dan karbon nitril (-CN) dari akrilonitril dalam triad BAB, dimana resonansi karbon olefinik masing-masing nampak pada 132,3 dan 126,4 ppm, sedangkan karbon nitril nampak pada 121,4 ppm.

Analisis detail dari resonansi karbon dilakukan menggunakan ¹H-¹H *homonuclear* dan ¹³C-¹H *heteronuclear shift-correlated two*



Gambar 1. Spektrum NMR ¹³C dari NBR *random* (akrilonitril=33% mol). A = akrilonitril, B = butadiena, V = vinil

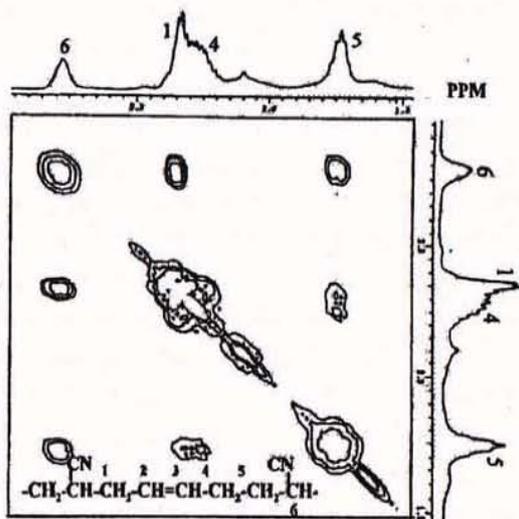
dimensional (^1H - ^1H dan ^{13}C - ^1H COSY 2D) maupun *incredible natural abundance double-quantum transfer experiment two dimensional (2D INADEQUATE)* NMR berikut ini:



Gambar 2. Spektrum NMR ^{13}C dari NBR *alternating*

3.1.2.1.1 NMR ^1H - ^1H COSY 2D

Gambar 3 menunjukkan spektra NMR ^1H - ^1H COSY 2D dari NBR *alternating*. Disini ada empat group puncak (puncak 1, 4, 5 dan 6) pada daerah 2,35, 2,25, 1,75 dan 2,80 ppm. Sebagaimana telah dilaporkan oleh beberapa peneliti [3,4], bahwa puncak-puncak ini menunjukkan proton metilen dari unit butadien dan proton metin maupun metilen dari

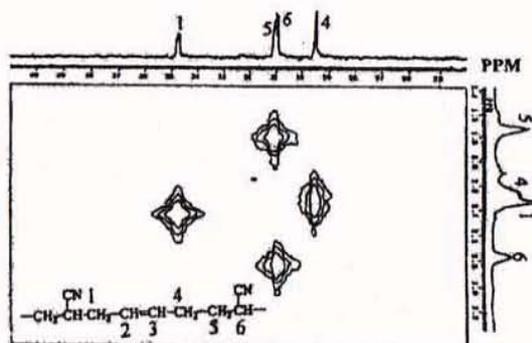


Gambar 3. Spektrum ^1H - ^1H COSY 2D NMR dari NBR *alternating*

unit akrilonitril dalam kopolimer, sedangkan proton olefin dari unit butadien muncul pada daerah sekitar 5,55 ppm (resonansi ini tidak ditampilkan disini). Dari interaksi dalam gambar 3 terlihat bahwa puncak 5 terinteraksi dengan puncak 4 dan 6, puncak 4 hanya terinteraksi dengan puncak 5, sedang puncak 6 terinteraksi dengan puncak 5 dan 1 dan puncak 1 hanya terinteraksi dengan puncak 6. Dari interaksi ini dapat dianalisis, bahwa puncak 5, sekitar 1,75 ppm adalah proton b-metilen dari triad A pusat dalam BAB berdekatan dengan puncak 4 sekitar 2,25 ppm yang selanjutnya menunjukkan proton metilen C-4 dari triad butadien pusat dalam ABA triad dan juga berdekatan dengan puncak 6, sekitar 2,80 ppm yang selanjutnya menunjukkan proton a-metilen dari triad A pusat dalam BAB. Sedangkan puncak 1 pada daerah sekitar 2,35 ppm yang hanya berdekatan dengan proton a-metilen dari unit A (puncak 6) karena itu harus menunjukkan proton metilen C-1 dari butadien pusat triad dalam ABA.

3.1.2.1.2 NMR ^{13}C - ^1H COSY 2D dan NMR 2D INADEQUATE

Gambar 4 menunjukkan NMR ^{13}C - ^1H COSY 2D dari NBR *alternating* diukur pada 80°C dalam $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$. Dari interaksi seperti ditunjukkan dalam gambar 4 dapat dianalisis sebagai berikut: Puncak 5 terinteraksi dengan puncak 5, puncak 6 terinteraksi dengan puncak 6, puncak 4 dan 1 masing-masing terinteraksi dengan puncak 4 dan 1. Dari



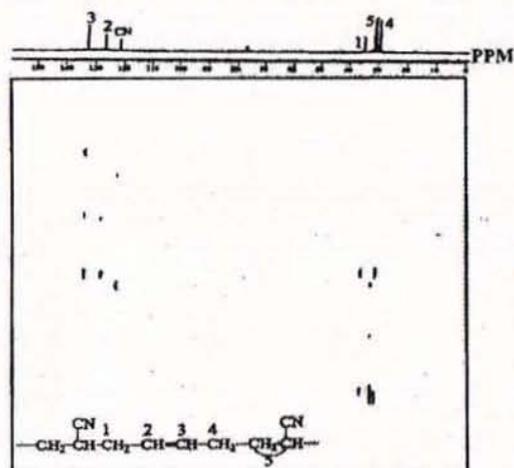
Gambar 4. Spektrum NMR ^{13}C - ^1H COSY 2D dari NBR *alternating*

analisis ^1H - ^1H COSY (Gambar 3) diatas dan dari intereksi ini, maka dapat dianalisis bahwa puncak 5 dan 6 (bertindih satu sama lain) pada daerah sekitar 30,8 ppm adalah masing-masing karbon b-metilen dan a-metin dari unit A dalam *triad* BAB. Puncak 4 pada daerah sekitar 29,5 ppm adalah karbon metilen C-4 dari unit butadien dalam *triad* ABA, sedangkan karbon metilen C-1 dari unit butadien dalam *triad* ABA nampak sebagai sinyal 1 pada daerah sekitar 34,5 ppm.

Gambar 5 menunjukkan spektra NMR 2D INADEQUATE dari NBR *alternating* direkam pada 50°C dalam CDCl_3 . Disini ditunjukkan bahwa puncak 1 terinteraksi dengan puncak 2 dan puncak 4 terinteraksi dengan puncak 3, sedangkan puncak 5 dan 6 terinteraksi dengan puncak 7 (-CN). Dari interaksi ini dan dari hasil analisis diatas, maka dapat dianalisis bahwa puncak 7 sekitar 121,4 ppm adalah karbon nitril (-CN) dari unit A dalam *triad* BAB, sedangkan sinyal 2 dan 3 sekitar 126,4 dan 132,3 ppm adalah masing - masing karbon metin C-2 (-CH=) dan C-3 (=CH-) dari *triad* ABA.

3.1.2.2 NBR random

Hasil analisis kopolimer *alternating* menunjukkan, bahwa *triad* ABA nampak sebagai puncak pada 132,3 ppm (=CH-, C-3) dan pada 126,4 ppm (-CH=, C-2) ppm.



Gambar 5. Spektrum NMR 2D INADEQUATE dari NBR *alternating*

Penambahan butadien ke triad pusat T (=CH-, C-3) pada 132,3 ppm menyebabkan pergeseran medan rendah dalam posisi ATB (=CH-, C-3) pada 134,6 ppm dan bergeser ke medan tinggi dalam posisi ATB (-CH=, C-2) pada 131,6 ppm, sedang penambahan butadien ke triad pusat T (-CH=, C-2) pada 126,4 ppm menyebabkan pergeseran medan rendah dalam posisi BTA (=CH-, C-3) pada 127,6 ppm dan bergeser ke medan tinggi dalam posisi BTA (-CH=, C-2) pada 124,7 ppm. Puncak sekitar 130,0 ppm yang tidak nampak pada 50 % mol akrilonitril (disini gambarnya tidak ditampilkan), maupun kopolimer *alternating* harus berasal dari puncak triad BBB. Juga puncak sekitar 131,8, 131,3, 128,4 dan 127,8 ppm yang tidak nampak pada 50 %-mol akrilonitril maupun kopolimer *alternating* juga berasal dari puncak *triad* BBB. Puncak ini masing-masing berasal dari puncak V-T-V, C/T-T-V, V-C/T-V dan V-C/T-C/T. Analisis ini sesuai dengan hasil analisis Velden [5] dari spektra NMR ^{13}C polibutadien.

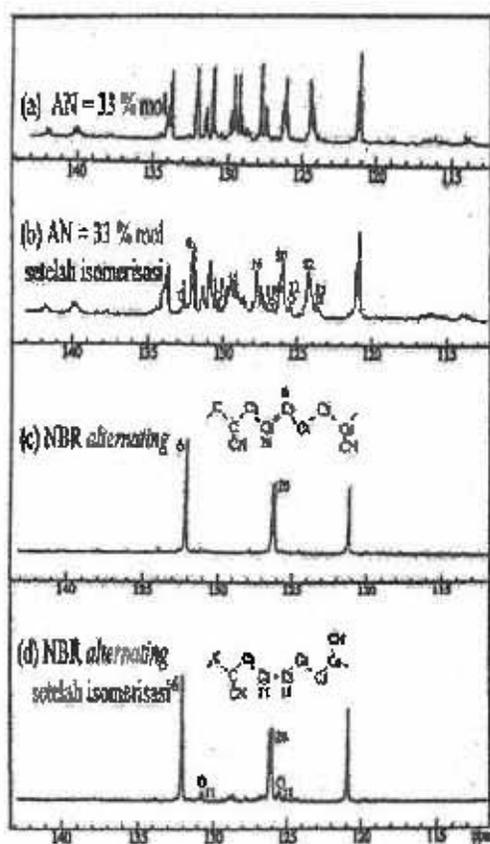
3.1.3 Resonansi unit-1,2 vinil

Atom karbon metin (-CH=) dari *triad* pusat unit-1,2 nampak sebagai tiga set puncak sekitar 142,1, 140,5 dan 138,3 ppm. Naiknya konsentrasi akrilonitril dalam kopolimer mengakibatkan berkurangnya intensitas puncak sekitar 142,1 ppm, sedangkan puncak sekitar 140,5 ppm naik kemudian turun. Juga puncak pada daerah sekitar 138,3 ppm intensitasnya naik dengan bertambahnya konsentrasi akrilonitril dalam kopolimer. Tiga set puncak ini yang intensitasnya berubah dengan berubahnya komposisi kopolimer, adalah karbon metin dari unit-1,2 dalam *triad* BVB, AVB (BVA) dan AVA dari medan rendah ke medan tinggi. Karbon metilen (=CH₂) dari *triad* dengan pusat unit-1,2 nampak tiga set puncak sekitar 114,5, 116,5 dan 118,0 ppm. Naiknya konsentrasi akrilonitril dalam kopolimer juga mengakibatkan berkurangnya intensitas puncak pada daerah sekitar 114,5 ppm, sedangkan

pusat puncak sekitar 116,5 ppm naik kemudian turun. Puncak sekitar 118,0 ppm naik intensitasnya dengan bertambahnya konsentrasi akrilonitril dalam kopolimer. Tiga set puncak yang intensitasnya berubah dengan perubahan komposisi kopolimer adalah karbon metilen dari unit-1,2 dalam B-V-B, A-V-B (B-V-A) dan A-V-A dari medan tinggi ke rendah.

3.2 Analisis NMR C-13 daerah olefinik kopolimer terisomerisasi

Gambar 6 menunjukkan spektrum NMR C-13 100,53 MHz dari NBR *random* terisomerisasi yang mengandung 33 % mol akrilonitril (Gambar 6b), maupun NBR *alternating* terisomerisasi (Gambar 6d) direkam dalam CDCl_3 pada 50°C. Dengan isomerisasi hanya puncak karbon olefinik *triad* pusat dari butadien *cis*-1,4 yang naik intensitasnya.



Gambar 6. Spektrum NMR ^{13}C dari NBR daerah olefinik

Sinyal 11 dan 21 (Gambar 6d) sekitar 130,7 dan 125,7 ppm yang tidak nampak dalam gambar 6c naik intensitasnya relatif terhadap puncak 6 sekitar 132,3 ppm dan puncak 20 sekitar 126,4 ppm (keduanya ATA), menunjukkan puncak ini dari butadien *cis*-1,4 dari *triad* ACA. Puncak 11 adalah $=\text{CH}$, C-3 dari *triad* ACA, sedang puncak 21 adalah $\text{CH}=\text{C}$, C-2 dari ACA. Puncak 5, 11, 19, 21 dan 23 (Gambar 6b) juga naik setelah isomerisasi. Hal ini menunjukkan bahwa puncak-puncak ini juga berasal dari *triad* pusat *cis*-1,4 butadien. Puncak 5 sekitar 133,4 ppm adalah puncak dari *triad* pusat *cis*-1,4 dari ACB yang meng-gambarkan isomerisasi geometrik dari *triad* AHB (puncak 4) sekitar 134,1 ppm. Puncak 19 dan 23 pada Gambar 6b adalah masing-masing $=\text{CH}$, C-3 dan $-\text{CH}-$, C-2. Puncak 19 menggantikan isomer geometri dari puncak 16 dan puncak 23 merupakan gambaran isomer geometri puncak 22 dari BTA. Puncak 11 dan 21 adalah *triad* ACA sebagaimana dilukiskan diatas dalam hal NBR *alternating* terisomerisasi.

Kandungan unit *cis*-1,4 naik dari 6 % ke 14 % untuk kopolimer *random* (33 % mol) dan dari 2 % ke 9 % untuk *alternating* setelah isomerisasi. Sebaliknya unit *trans*-1,4 turun dari 85 % ke 77 % untuk kopolimer *random* dan dari 96 % ke 89 % untuk *alternating*, sedang kandungan unit-1,2 tidak mengalami perubahan. Hasil analisis puncak NMR C-13 dari NBR ditunjukkan dalam Tabel 1.

4. KESIMPULAN

Telah berhasil dianalisis secara akurat urutan *triad* monomer dalam NBR menggunakan teknik $^1\text{H}-^1\text{H}$ dan $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ COSY 2D NMR dan 2D INADEQUATE NMR. Setelah isomerisasi kandungan unit *cis*-1,4 naik dari 6 % menjadi 14 % untuk kopolimer *random* (A = 33 % mol) dan dari 2 % menjadi 9 % untuk kopolimer *alternating*.

DAFTAR PUSTAKA

1. A. R. KATRITZKY dan D. E. WEISS, *J. C. S. Perkin II*, 1542, (1974)

2. T. FANG, *Macromolecules* **23**, 2145, (1990)
3. T. SUZUKI dan Y. TAKEGAMI, *Polymer J.* **4**, 657, (1973)
4. J. FURUKAWA, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **8**, 147, (1970)
5. G. V. D. VELDEN et al., *Macromolecules* **20**, 1252, (1987)
6. A. D. H. CLAGUE et al., *Macromolecules* **7**, 348, (1974)
7. K. F. ELGERT et al., *Polymer* **16**, 154, (1975)
8. H. SATO et al., *Macromolecules* **22**, 1748 (1989)
9. J. I. CUNNEEN et al., *J. Polym. Sci.* **40**, 1, (1959)

Tabel 1 Analisis puncak ¹³C NMR dari NBR

| Sinyal | Pergeseran Kimia (ppm) | Urutan ¹ | | Karbon ⁴ | | Urutan ¹ Fang ³ |
|--------|------------------------|---|---|-------------------------|------------------------|---|
| | | Studi ini | Katritzky ² | Studi ini | Katritzky ² | |
| 1 | 142,4-141,8 | B-V-B | --- | 3 | --- | V-C/V-T |
| 2 | 140,6-139,7 | A-V-B B-V-A | --- | 3 | --- | V-A |
| 3 | 138,7-137,9 | A-V-A | --- | 3 | --- | --- |
| 4 | 134,4-133,8 | A-T-B | A-B-B | 3 | 2 | T-T-A |
| 5 | 132,2-132,7 | A-C-B | --- | 3 | --- | T-V-A |
| 6 | 132,7-132,0 | A-T-A | A-B-A | 3 | 2 | A-T-A |
| 7 | 131,9-131,7 | V-T-V | --- | 2 | --- | --- |
| 8 | 131,7-131,4 | A-T-B | A-B-B | 2 | 3 | TT-T-A |
| 9 | 131,4-131,2 | C/T-T-V | --- | 2 | --- | --- |
| 10 | 131,2-130,9 | A-T-B | --- | 2 | --- | AT-T-A |
| 11 | 130,9-130,6 | A-C-A | --- | 3 | --- | --- |
| 12 | 130,6-130,0 | V-C-V V-T-C/T C/T-C-V V-C-C/T C/T-T-C/T | B-B-B B-B-B B-B-B B-B-B B-B-B | 2 2 2 2 2,3 | 3 3 3 3 3 | C-T-T V-T-T T-T-V T-V-T T-T-T |
| 13 | 130,0-129,7 | C/T-C-C/T C/T-C/T-V | B-B-B B-B-B | 2,3 3 | 3 2 | T-C-T T-C-V |
| 14 | 129,6-128,7 | Unknown | --- | --- | --- | --- |
| 15 | 128,6-128,1 | V-C/T-V | --- | 3 | --- | --- |
| 16 | 128,0 | C/T-T-A | B-B-A | 3 | 2 | TT-T-A |
| 17 | 127,9-127,7 | V-C/T-C/T | --- | 3 | --- | --- |
| 18 | 127,7-127,5 | B-T-A | --- | 3 | --- | AT-T-A |
| 19 | 127,5-127,2 | B-C-A | --- | 3 | --- | --- |
| 20 | 126,7-126,1 | A-T-A | A-B-A | 2 | 3 | A-T-A |
| 21 | 125,9-125,5 | A-C-A | --- | 2 | --- | --- |
| 22 | 125,1-124,3 | B-T-A | B-B-A | 2 | 3 | T-T-T |
| 23 | 124,3-123,8 | B-C-A | --- | 2 | --- | --- |
| 24 | 121,7-121,2 | B-A-B | B-A-B | CN | CN | T-A-T |
| 25 | 120,3-119,9 | B-A-A A-A-B | --- | CN CN | --- | A-T --- |
| 26 | 119,3-118,7 | A-A-A | --- | CN | --- | A-A |

(1) A menunjukkan unit akrilonitril, B menunjukkan unit butadien

(2) A. R. Katritzky et al., *J. C. S. Perkin Trans. 2*, 1974, 1542

(3) Tfang, *Macromolecules*, **23**, 1990, 2145

(4) C dan T: -CH₂-CH=CH-CH₂-, V: -CH₂-CH(CH=CH₂)-, A: -CH₂-CH(CN)-

1 2 3 4 1 2 3 4