

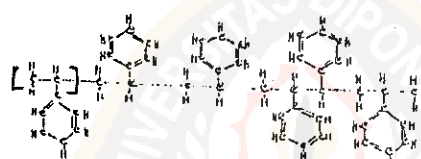
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

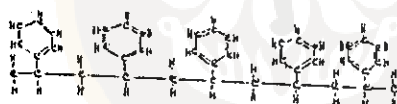
#### 2.1 Berat molekul polimer

Berat molekul merupakan salah satu faktor yang sangat penting dalam sintesa dan aplikasi polimer. Oleh karena itu berat molekul perlu ditetapkan dengan tepat.

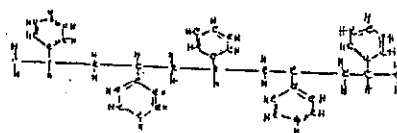
Dalam proses polimerisasi khususnya polimer sintesis tersusun atas gabungan dari monomer monomer sehingga membentuk rantai yang panjang. Karena itu polimer mempunyai berat molekul yang cukup tinggi.



a) Polystyrene atactic



b) Polystyrene isotactic



c) Polystyrene syndiotactic

Gambar (1) Proses penggabungan monomer menjadi polimer pada polimer polystyrene

Panjang rantai dalam proses polimerisasi ditandai dengan istilah derajat polimerisasi (DP), yang menyatakan banyaknya monomer yang membentuk rantai molekul. Secara umum kaitan antara berat molekul dan derajat polimerisasi adalah

$$B_m = DP \times (B_m)_u$$

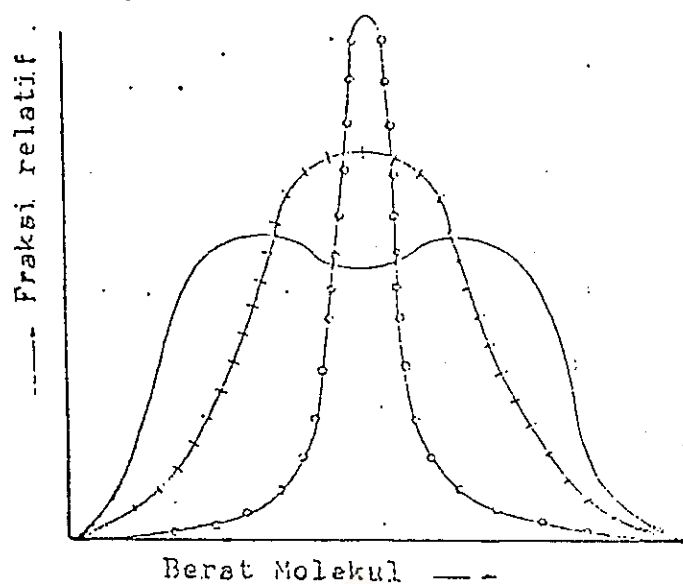
dengan  $(B_m)_u$  adalah berat molekul monomer.

Sebagai contoh : Polystyrene yang merupakan bahan termoplastik yang diperoleh dari hasil polimerisasi adisi mempunyai unit monomer 1000, berat molekul unit monomer 104 berarti  $D_p = 1000$  dan  $(B_m)_u = 104$ , maka berat molekul polimer tersebut adalah

$$B_m = 1000 \times 104 = 104000$$

Ukuran yang penting dari konfigurasi molekul tersebut adalah panjang rantai dan garis tengah molekul. Hal ini kelak akan berguna untuk menentukan berat molekul berdasarkan ukuran molekul.

Dalam kenyataannya polimer terbentuk atas berbagai derajat polimerisasi yang beragam, serta berat molekul yang berbeda untuk kopolimer, sehingga setiap menentukan berat molekul akan hanya diperoleh nilai berat molekul rata-rata. Disamping itu distribusi berat molekul akan ikut berbeda pula.



Gambar (2) Kurva perbedaan distribusi berat molekul

Berbagai macam istilah berat molekul rata-rata dari hasil pengukuran berbagai metoda dapat dikelompokkan menjadi :

1. Berat molekul rata rata jumlah ( $M_n$ )
2. Berat molekul rata rata berat ( $M_w$ )
3. Berat molekul rata rata -Z ( $M_z$ )
4. Berat molekul rata rata viskositas ( $M_v$ )

Berat molekul rata-rata tersebut dapat ditentukan diantaranya dengan metoda GPC dan LALLS.

## 2.2 Metoda Gel Permeation Chromatography (GPC)

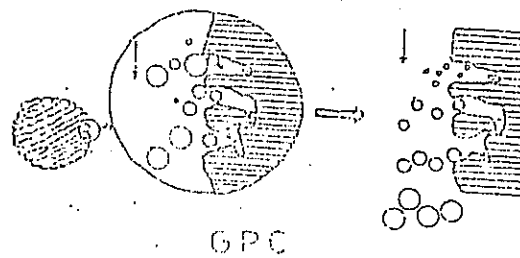
Kromatografi secara umum dapat didefinisikan sebagai metoda pemisahan molekul yang mempunyai perbedaan gugus fungsi, muatan ion, sifat kelarutan atau perbedaan molekul dalam larutan.

Gel Permeation Chromatography (GPC) merupakan metoda pemisahan yang didasarkan atas perbedaan ukuran molekul polimer. GPC disebut juga SEC atau Size Exclusion Chromatography. Teknik ini cukup sederhana hanya membutuhkan persyaratan adanya pelarut yang dapat melarutkan polimer secara sempurna dan kompetibel terhadap bahan pengisi kolom yang digunakan. Bahan tersebut dapat dianggap sebagai spons (karet busa) yang mempunyai pori berbentuk bola dengan ukuran yang spesifik. Karena itu GPC dapat digunakan untuk menentukan berat molekul dari bahan polimer.

### 2.2.1 Mekanisme pemisahan

Dalam mekanisme pemisahan larutan polimer bersama sama fase gerak akan mengalir ke fase diam berupa rigid partikel yang berpori yang dipadatkan dalam kolom. Ukuran pori dapat bervariasi mulai kecil sampai besar. Apabila larutan melewati gel maka molekul rendah akan masuk lebih dalam ke pori-pori dibandingkan molekul dengan effective size yang lebih besar. Oleh karena itu molekul—molekul yang lebih besar akan muncul dari

kolom lebih awal, sedangkan molekul kecil terelusi berikutnya dengan menempuh waktu yang lebih lama.



Gambar (3) mekanisme pemisahan

Bila ukuran pori dari gel memenuhi rongga ukuran molekul yang dianalisa, maka akan diperoleh pemisahan dengan ukuran molekul terbesar muncul lebih dahulu. Sedangkan ukuran pori yang dipilih begitu besar, sehingga semua molekul polimer dapat menembus pori-pori maka molekul polimer akan mengalami permeasi total. Sebaliknya jika ukuran pori terlalu kecil sehingga semua molekul tak ada yang masuk ke pori-pori akan mengalami eksklusi total. Untuk itu supaya terjadi permeasi dengan baik (permeasi selektif) maka rongga ukuran pori dari gel harus sesuai dengan berat molekul yang dianalisa.

Selama mekanisme pemisahan dalam kolom, molekul memerlukan waktu tertentu yang disebut dengan

waktu retensi. Besarnya waktu retensi (Sewells,1987)

$$t_r = t_m \left( 1 + K \frac{V_s}{V_m} \right) \dots \dots \dots (1)$$

$t_r$  : waktu retensi

$t_m$  : dead time (  $\frac{L}{1,5U_m}$  )

$K$  : koefisien distribusi

$V_s$  : volume fase stationer

$V_m$  : volume fase gerak

harga inilah yang berhubungan langsung berat molekul sehingga besaran ini harus ditentukan dengan tepat.

Dari persamaan diatas dapat dicatat bahwa waktu retensi sebagai petunjuk terjadinya mekanisme pemisahan tergantung faktor utama  $U_m$  flow rate, dan  $K$  koefisien distribusi yang tergantung pada temperatur. Disamping itu waktu retensi masih dipengaruhi perubahan konsentrasi.

## 2.2.2 Parameter yang berpengaruh terhadap mekanisme pemisahan

### 2.2.2.1 Konsentrasi

Keadaan polimer dalam larutan sangat ditentukan oleh pelarut yang digunakan. Dalam pelarut yang baik keadaan rantai polimer akan mengalami ekspansi (pengembangan) dari ukuran semula.

Menurut Stadinger (1930) ada hubungan antara viskositas intrinsik larutan dengan berat molekul.

Pendapat tersebut dikembangkan oleh Mark Hauwink Sakurada yang mencoba mencari hubungan secara empiris antara kedua besaran tersebut. Persamaan yang berhasil dirumuskan hubungan antara viskositas dan berat molekul adalah :

$$(\eta) = K (Mv)^\alpha \dots \dots \dots (2)$$

sedangkan viskositas intrinsik didefinisikan;

$$(\eta) = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\ln \eta_r}{C} \right) \dots \dots \dots (3)$$

$(\eta)$  : viskositas intrinsik

$K, \alpha$  : konstanta tertentu untuk sistim dan pelarut tertentu.

$Mv$  : Viscosity average molecular weight

$(\eta_r)$  : viskositas relatif

Dari persamaan diatas dapat dilihat bahwa dengan naiknya konsentrasi larutan akan berakibat menurunnya viskositas intrinsik larutan. Karena viskositas berbanding lurus dengan berat molekul maka dengan naiknya konsentrasi menyebabkan menurunnya berat molekul yang terukur.

Disisi lain hubungan yang mengaitkan antara waktu

retensi dan viskositas larutan dapat diturunkan dari persamaan :

$$V_r = V_0 + V(\eta) \dots\dots\dots(4)$$

dengan mengambil harga

$$V_r = t_r \times U_m \dots\dots\dots(5)$$

maka diperoleh hubungan antara waktu retensi dan viskositas intrinsik

$$t_r = \frac{V_0 + V(\eta)}{U_m} \dots\dots\dots(6)$$

$t_r$  : waktu retensi

$v_0$  : volume mati

$V(\eta)$ : Volume harganya tergantung viskositas

$U_m$  : kecepatan linier

dari persamaan (6) dapat ditafsirkan bahwa  $t_r$  (waktu retensi) berbanding lurus dengan volume yang nilainya tergantung pada viskositas larutan sehingga dengan naiknya konsentrasi menyebabkan sedikit menurunnya harga waktu retensi.

#### 2.2.2.2 Temperatur

Ketergantungan waktu retensi terhadap temperatur



menurut Kohn berkaitan dengan koefisien distribusi larutan yang berbeda oleh persamaan :

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots (7)$$

dengan                    K : koefisien distribusi  
                               R : konstanta yang harganya tertentu  
                               T : temperatur  
                                $\Delta H$  : entalpi larutan

Harga koefisien distribusi sebanding dengan harga faktor kapasitas, sehingga persamaan (7) dapat ditulis kembali menjadi persamaan :

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots (8)$$

k : faktor kapasitas  
 T : temperatur  
 R : konstanta  
 $\Delta H$  : entalpi larutan

sedangkan kaitan antara waktu retensi dan faktor

kapasitas (Sewells, 1987)

$$t_r = t_m (1 + k) \dots\dots\dots(9)$$

Dari persamaan (7), (8) dan (9) dapat dilihat bahwa koefisien distribusi dan faktor kapasitas berbanding terbalik dengan dengan kwadrat dari temperatur, sehingga dengan naiknya temperatur menyebabkan menurunnya faktor kapasitas akibatnya waktu retensi ikut menurun.

### 2.2.2.3 Flow rate

Hubungan antara flow rate dengan waktu retensi dapat diturunkan dari persamaan :

$$\frac{L}{t_r} (1+k) = \frac{L}{t_m} \dots\dots\dots(10)$$

dengan mengambil

$$\frac{L}{t_m} = U_m \dots\dots\dots(11)$$

diperoleh hubungan antara waktu retensi dan flow rate

$$t_r = \frac{L}{U_m} \left( 1 + K \frac{V_s}{V_m} \right) \dots\dots\dots(12)$$

$t_r$  : waktu retensi

$U_m$  : flow rate

$K$  : koefisien distribusi

$V_s$  : volume fase stationer

$V_m$  : Volume fase gerak

Dari persamaan (12) akibat kenaikan flow rate dapat menimbulkan penurunan waktu retensi.

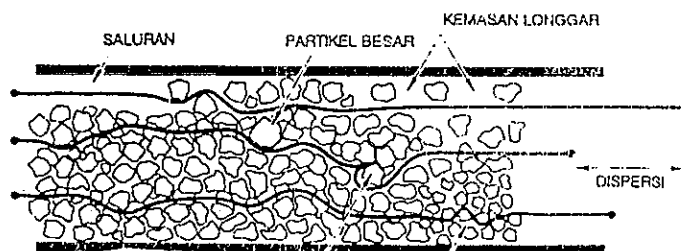
### 2.2.3 Proses pelebaran kurva

Bagian yang terpenting dalam mekanisme pemisahan adalah kolom. Mekanisme pemisahan akan baik jika efisiensi kolom maksimum. Menurunnya efisiensi kolom akan berakibat terjadinya pelebaran pada kurva kromatogram.

Beberapa faktor yang berpengaruh terhadap proses pelebaran adalah arus eddy, difusi longitudinal dan efek transfer massa.

#### 2.2.3.1 Difusi Arus Eddy

Difusi arus eddy disebabkan oleh jarak yang ditempuh oleh sejumlah molekul dalam larutan yang melalui kolom tidak selalu sama, akibatnya molekul terlarut yang keluar dari kolom tidak dalam waktu yang sama (gambar 4).



Gambar (4) Keragaman kecepatan aliran

Besarnya pengaruh arus eddy terhadap tinggi plat teori dapat dituliskan :

$$A = 2 \alpha dp \dots \dots \dots (13)$$

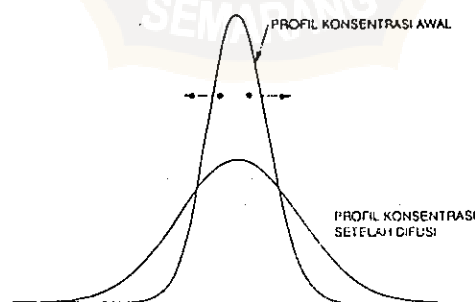
A : faktor arus eddy

$\alpha$  : konstanta tertentu

dp : diameter partikel

#### 2.2.3.2 Difusi Longitudinal

Difusi terjadi pada saat molekul-molekul komponen bergerak dalam kolom, gaya gaya difusi pada molekul menyebabkan molekul-molekul bergerak dari bagian tengah ke tepi menuju konsentrasi lebih rendah. Pada flow rate tertentu efek difusi longitudinal akan minimum.



Gambar (5) Profil akibat difusi longitudinal

Besarnya sumbangan difusi longitudinal terhadap tinggi plat teori dapat dituliskan :

$$B = 2 \gamma D_m \dots\dots\dots(14)$$

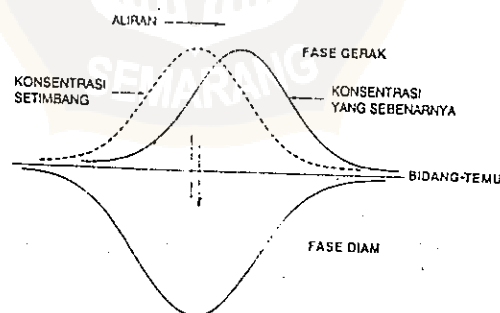
B : faktor difusi longitudinal

$\gamma$  : faktor struktur

$D_m$  : koefisien difusi

### 2.2.3.3 Efek Transfer Massa

Perpindahan massa merupakan komponen partisi antara fase diam dan fase gerak. Bila kecepatan alir semakin besar maka tidak cukup waktu untuk mencapai kesetimbangan partisi. Hal ini berakibat pada efisiensi kolom tak terpenuhi.



Gambar (6) Pelebaran akibat pengaruh perpindahan massa

Besarnya sumbangan akibat perpindahan massa pada tinggi plat teori dapat dituliskan sebagai berikut :

$$H_s = \frac{Q R d^2 v}{D_s} \dots\dots\dots(15)$$

Q : faktor konfigurasi

R : ketetapan yang tergantung laju perpindahan massa nisbi larutan antara fase gerak

d : tebal lapisan fase stationer

v : kecepatan aliran zat alir

D<sub>m</sub> : koefisien difusi linarut

Dengan demikian sumbangan ke tiga pengaruh diatas terhadap tinggi plat teori dapat dituliskan :

$$HETP = 2x d_p + 2\gamma D_m/v + Qrd^2v/D_s \dots\dots\dots(16)$$

#### 2.2.4 Optimasi pemisahan

Karena adanya pengaruh pengaruh diatas dalam menentukan berat molekul maka perlu optimasi dalam hal flow rate, konsentrasi dan temperatur. Salah satu cara mengatasi hal tersebut adalah meningkatkan efisiensi dari kolom sehingga pengaruh diatas menjadi minimum. Efisiensi kolom dapat diukur dengan menghitung jumlah

plat teori atau tinggi plat teori. Besarnya jumlah plat teori (Sewells, 1987)

$$N = \left( \frac{t_r}{\tau} \right)^2 \dots \dots \dots (17)$$

atau

$$N = 16 \left( \frac{t_r}{w} \right)^2 \dots \dots \dots (18)$$

N : jumlah plat teori

$t_r$  : waktu retensi

w : lebar kurva kromatogram

Sedangkan hubungan antara jumlah plat teori dan tinggi plat teori dapat dituliskan :

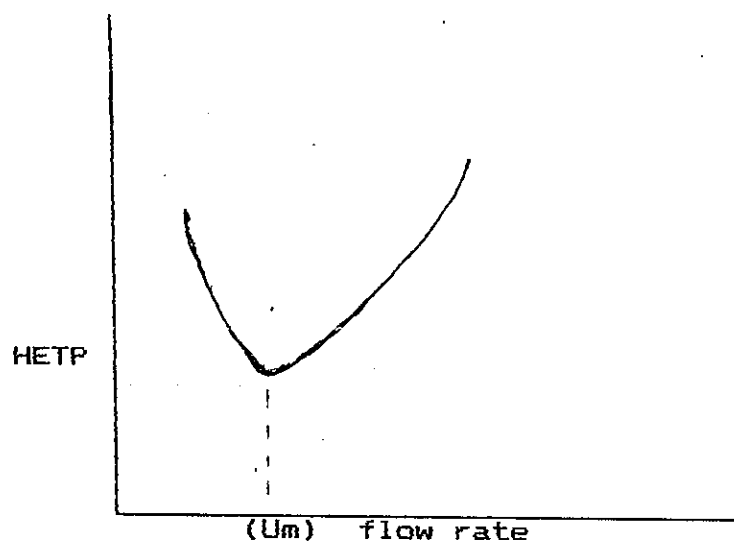
$$\text{HETP} = \frac{L}{N} \dots \dots \dots (19)$$

L : panjang kolom

N : jumlah plat teori

HETP : tinggi plat teori

Efisiensi kolom akan maksimum jika HETP paling kecil sehingga faktor pelebaran dari kurva dapat dikurangi. Gambar (7) menunjukkan hubungan antara HETP dan salah satu efek pemisahan (flow rate).



Gambar (7) Hubungan antara HETP dan flow rate

Pada  $U_m$  merupakan kecepatan yang paling optimum sehingga efisiensi dari kolom akan baik.

Dengan analogi diatas dimungkinkan untuk mendapatkan kondisi optimum dari pengaruh konsentrasi dan teperatur.

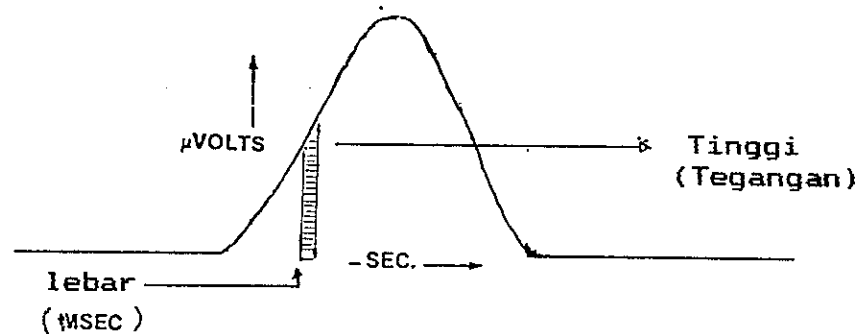
#### 2.2.5 Prinsip Data Module dalam menentukan berat molekul

##### 2.2.5.1 Konversi sinyal tegangan -luas

Data Module merupakan bagian dari sistim GPC yang berfungsi untuk merubah sinyal tegangan dari detektor dalam bentuk bilangan digit. Data Module mempunyai batas kemampuan merubah sinyal tegangan dari  $-10\text{mV}$  sampai  $2\text{V}$ . Ketentuan lain besarnya tegangan  $0\text{ mV}$ , sebanding dengan  $5000$  satuan luas dan  $2\text{V}$  setara dengan  $1005000$  satuan luas dan  $1$  satuas luas sebanding dengan  $0.2\text{ uV.detik}$



Gambar (5) menunjukkan proses perhitungan luas konversi dari sinyal tegangan untuk setiap slice.



Gambar(8) metoda konversi tegangan -luas

Besarnya luas yang dihitung untuk tiap slice konversi tegangan - luas ( Watters, 1986)

$$A_i = [ L_s ] [ T_s ] \dots\dots\dots(20)$$

dengan

- $A_i$  : luas tiap slice
- $L_s$  : Lebar slice
- $T_s$  : Tinggi slice

Selanjutnya Data Module akan menyimpan hasil tersebut beserta waktu retensi yang terukur.

### 2.2.5.2 Kurva kalibrasi

Kurva kalibrasi merupakan kurva yang disusun berdasarkan hubungan antara log berat molekul dan volume retensi atau waktu retensi.

Untuk menentukan nilai dari berat molekul dan distribusi berat molekul sampel dibutuhkan adanya kurva kalibrasi. Untuk membuat kurva kalibrasi yang baik dibutuhkan persyaratan

1. Indek polidispersi sama atau lebih besar 1
2. Trayek  $M_r$  yang lebar

Dengan menggunakan prosedur regresi linier dan proses extrapolasi dapat ditentukan besarnya titik potong berdasarkan persamaan :

$$D_0 = \frac{\sum M_{pi} \sum R_{tpi}^2 - \sum M_{pi} \sum R_{tpi}}{m \sum M_{pi}^2 - (\sum R_{tpi})^2} \dots\dots\dots (21)$$

dan kemiringan garis

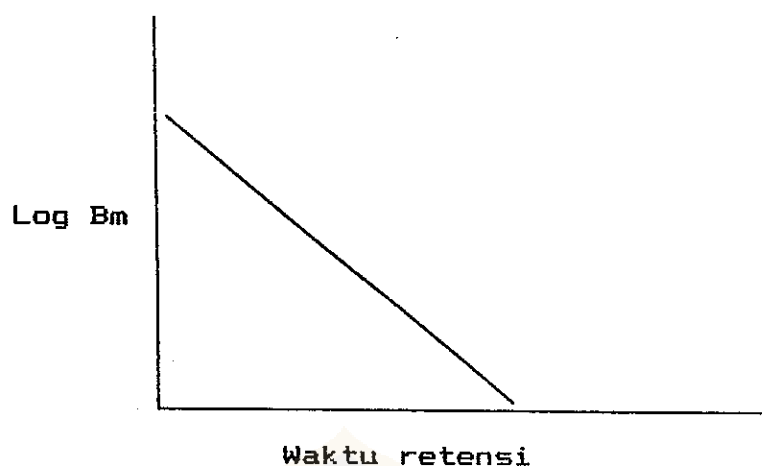
$$D_1 = \frac{m \sum R_{tpi} M_{pi} - \sum M_{pi} \sum R_{tpi}}{m \sum R_{tpi}^2 - (\sum R_{tpi})^2} \dots\dots\dots (22)$$

$M_{pi}$  : berat molekul puncak standar

$R_{tpi}$  : waktu retensi puncak standar

$D_0, D_i$  : konstanta koefisien

Dengan menggunakan persamaan 21 dan 22 dapat disusun kurva kalibrasi.



Gambar (9) kurva kalibrasi

Kurva kalibrasi akan baik jika kurva tersebut mempunyai tingkat kelinieran yang tinggi untuk ordo satu dan untuk membuat kurva tersebut, minimal dibutuhkan tiga titik untuk ordo satu dan lima titik untuk ordo dua.

Bila kurva kalibrasi mengalami penggeseran dan tidak sejajar terhadap kurva kalibrasi sebelumnya maka akan didapatkan nilai berat molekul yang berbeda dan distribusi berat molekul yang berbeda pula.

### 2.2.5.3 Menentukan berat molekul dan distribusi berat molekul

Untuk mendapatkan nilai berat molekul sampel maka

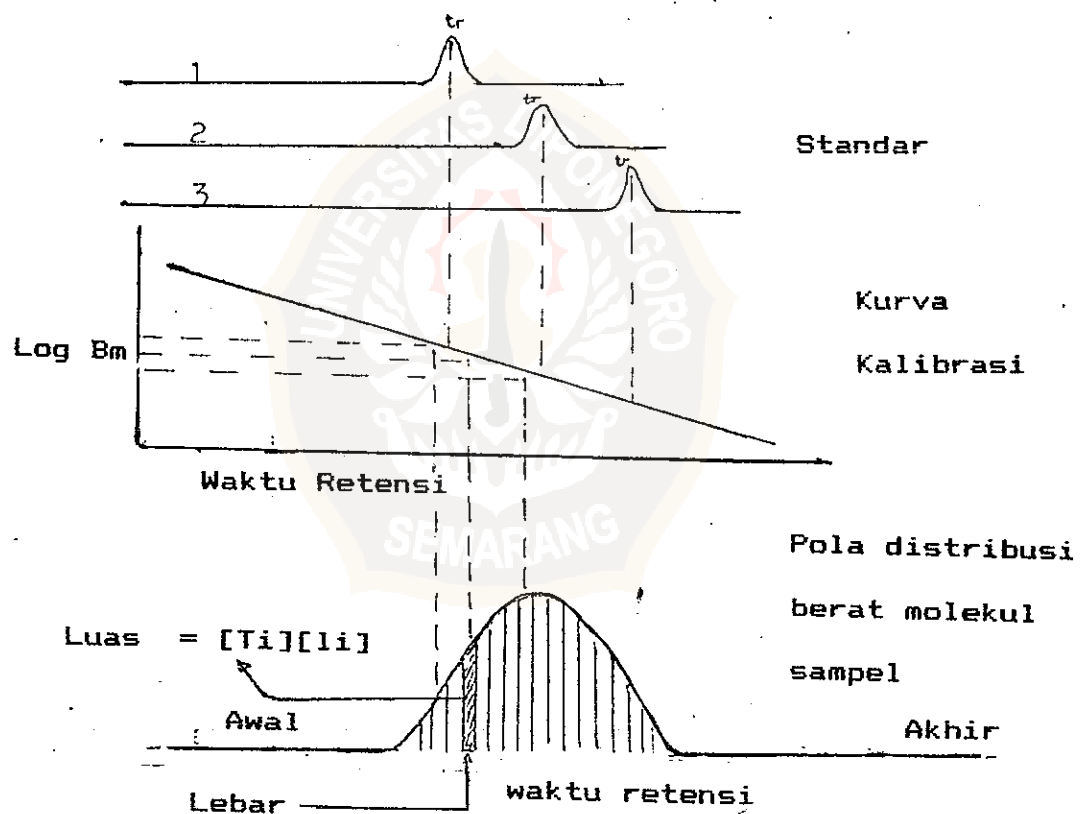
waktu retensi yang terukur akan dibandingkan dengan kurva kalibrasi, dengan demikian berat molekul akan dapat ditentukan berdasarkan persamaan :

$$\text{Log } B_{mi} = D_o + D_i(R_t) \dots\dots\dots(23)$$

dengan  $B_{mi}$  : berat molekul fraksi ke  $i$

$D_o, D_i$ : Konstanta koefisien

$R_{ti}$  : waktu retensi sampel



Gambar (10) Menentukan berat molekul dan distribusi berat molekul

Dari perhitungan luas pada persamaan (20) dan berat molekul pada persamaan(23), maka pola perhitungan berat molekul rata-rata (Watters, 1986)

$$M_n = \frac{\sum A_i}{\sum (A_i/m_i)} \dots\dots\dots(24)$$

$$M_w = \frac{\sum A_i m_i}{\sum A_i} \dots\dots\dots(25)$$

$$M_z = \frac{\sum (A_i) m_i^2}{\sum A_i m_i} \dots\dots\dots(26)$$

$$M_v = \left[ \frac{\sum A_i (m_i)^\alpha}{\sum A_i} \right]^{1/\alpha} \dots\dots(27)$$

$A_i$  : luas fraksi mol yang sebanding dengan konsentrasi ke  $i$

$m_i$  : berat molekul fraksi ke  $i$

## 2.3 LOW ANGLE LASER LIGHT SCATTERING (LALLS)

### 2.3.1 Hamburan cahaya

Jika cahaya jatuh mengenai materi maka medan listrik dari cahaya menyebabkan polarisasi osilasi dari elektron dalam molekul, selanjutnya molekul tersebut menyumbangkan sumber cahaya yang kedua berupa hamburan cahaya sebagaimana yang ditunjukkan oleh Raylight ( 1871 ). Perubahan intensitas dari cahaya terhambur ditentukan oleh ukuran, bentuk dan interaksi cahaya dengan molekul dalam bahan penghambur. Dari keadaan ini dimungkinkan untuk mendapatkan informasi mengenai medium penghambur.

### 2.3.2 Hamburan cahaya dari larutan polimer

Hamburan cahaya dari larutan polimer didasarkan atas prinsip:

1. Partikel penghambur berbentuk bola dengan ukuran lebih kecil bila dibandingkan panjang gelombang datang.
2. Larutan haruslah sangat encer sehingga partikel terdistribusi tanpa interaksi dengan yang lainnya.

Jika sumber cahaya datang terpolarisasi secara vertikal maka amplitudo sesaat  $E$  didefinisikan

$$E = E_{0,z} \cos \frac{2\pi}{\lambda} (vt - nx) \dots\dots\dots (28)$$

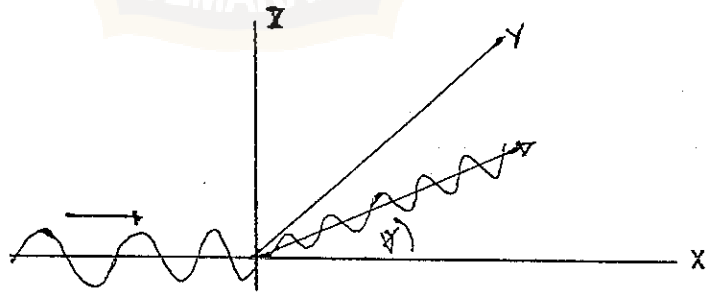
dengan  $v$ ,  $n$ ,  $t$ ,  $\lambda$  dan  $x$  berturut-turut adalah

kecepatan, indeks bias, waktu, panjang gelombang serta jarak dari asal. Cahaya ini selanjutnya akan menginduksi momen dipole  $P$  yang sebanding dengan amplitudo dan polarisasinya. Untuk kejadian penyederhanaan molekul dianggap berbentuk bola dan juga dalam hal ini momen dipole induksi dianggap paralel terhadap medan listrik yang dikenakan sehingga persamaan dapat dituliskan

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos \left( \frac{2\pi}{\lambda} ct \right) \dots\dots\dots ( 29 )$$

dengan  $\alpha$  adalah kuantitas skalar. Untuk molekul berbentuk bola maka dipenuhi  $\alpha_{xy} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha$  dan semua elemen diagonal adalah nol.

Dengan asumsi pertama maka semua partikel dihindarkan dari ukuran bentuk sehingga dapat ditempatkan pada keadaan awal  $x=0$  seperti dalam gambar.



Gambar (11) : Skema dari hamburan cahaya

Dipole induksi akan berosilasi dengan frekuensi yang sama dengan cahaya datang dan memancarkan cahaya dengan panjang gelombang yang sama. Cahaya yang terhambur akan terpolarisasi dan intensitas terhambur sangat tergantung sudut antara pengamatan dan sumbu polarisasi asal.

Pengukuran intensitas pada jarak  $r$  dari partikel dapat ditunjukkan oleh persamaan

$$I = \frac{8 \pi^4 I_0^2 (1 + \cos^2 \phi)}{r^2 \lambda^4} \dots\dots\dots(30)$$

dengan  $I_0$  adalah intensitas datang. Jika semua partikel menyumbangkan secara terpisah, maka intensitas terhambur  $N/V$  partikel persatuan volum adalah:

$$I_0 = \frac{I_0 N 8 \pi^4 \alpha^2 (1 + \cos^2 \phi)}{V r^2 \lambda^4} \dots\dots\dots(31)$$

Akan tetapi kelebihan polarisasi dapat dihubungkan dengan indek bias dari pelarut  $n$  dan penambahan larutan  $(dn/dc)$ , akan diperoleh persamaan berikut

$$\alpha = \frac{nc}{2\pi N_0} (dn/dc) \dots\dots\dots(32)$$

dengan  $c$  adalah bobot konsentrasi.



Dengan mensubstitusikan  $c$  kedalam berat molekul  $M$  dan bilangan avogadro  $N_0$ , maka besarnya rasio dari intensitas terhambur dan datang adalah:

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi n^2}{N_0 \lambda^4 r^2} (dn/dc)^2 (1 + \cos^2 \phi) Mc \dots (33)$$

sedangkan Rayleigh faktor dengan mengambil harga  $K$

$$K = \frac{2\pi n^2}{\lambda^4 N_0} (dn/dc)^2 (1 + \cos^2 \phi) \dots (34)$$

adalah  $R_{\theta} = MKc \dots (35)$

Karena untuk partikel tertentu bervariasi bobot molekulnya, dan menyumbangkan secara terpisah serta  $dn/dc$  berhubungan langsung dengan bobot molekul, persamaan (35) dapat dituliskan

$$R_{\theta} = K \sum m_i c_i \dots (36)$$

dengan mengambil  $\bar{M}_w = \sum m_i c_i / c$  persamaan (36) dapat disederhanakan menjadi :

$$R_{\theta} = \bar{M}_w K C \dots (37)$$

Jadi dalam hamburan cahaya laser pada sampel yang

bersifat polidispersi memberikan bobot molekul rata rata berat.

Pengukuran berat molekul dengan hamburan cahaya laser yang mengenai volume  $V$  didefinisikan sebagai

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{I_0} \dots\dots\dots(38)$$

Melalui pendekatan tekanan osmotik yang diperluas dengan memandang kondisi non ideal dari larutan yang dinyatakan dengan koefisien virialnya pada konsentrasi rendah, Debye (1940) berhasil merumuskan hubungan antara Rayleigh faktor dan karakteristik fisis dari partikel penghambur dalam bentuk persamaan empiris

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w p_{\theta}} + \frac{2A_2c}{P_{\theta}} + \frac{2A_3c^2}{P_{\theta}} \dots\dots\dots(39)$$

$A_2, A_3$  : koefisien virial

$P_{\theta}$  : faktor bentuk

$R_{\theta}$  :  $R_{\theta}$ larutan -  $R_{\theta}$  pelarut

Untuk sudut kecil faktor bentuk  $P_{\theta}$  dapat dinyatakan

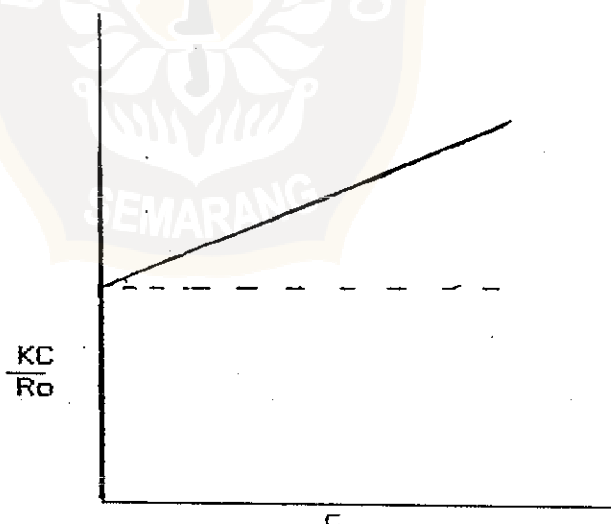
$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P_{\theta} = 1 - \frac{(16\pi^2)}{3\lambda^2} R^2 g \sin^2(\theta/2) \dots\dots\dots(40)$$

dengan  $Rg$  adalah jari-jari girasi dari molekul.

Dalam kondisi batas untuk sudut kecil maka harga  $R_{\theta}$  dapat dibawa ke deret pangkat, harganya mendekati 1 dan hanya perlu memperhatikan koefisien virial kedua sehingga persamaan diatas dapat ditulis kembali

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C \quad \dots\dots\dots(41)$$

Dengan mengukur  $R_{\theta}$  pada beberapa konsentrasi larutan dan extrapolasi  $\frac{Kc}{R_{\theta}}$  terhadap konsentrasi nol, dimungkinkan untuk mendapatkan nilai  $M_w$ . Adapun koefisien virial kedua, secara fisis menunjukkan interaksi antara polimer dan pelarut (Dubin, 1980).



Gambar (12): Kurva untuk menentukan berat molekul