STABILITAS EMULSI KOPOLIMER S-GMA (STIRENA-GLISIDIL METAKRILAT)

Isnananto Winursito

ABSTRACT

Epoxy groups in glycidyl methacrylate (GMA) units have been available for the reaction with amine of proteins or other biological active substrates to prepare biomaterials and hybrid devices. Soap-free copolymerization of GMA with styrene (S) result the formation of stable latex. Hydrolysis of epoxy groups in copolymer particles increased emulsion stability. The effect of pH, temperature and reaction time in the hydrolysis of S-GMA copolymer have been investigated.

INTISARI

Gugus epoksi dalam glisidil metakrilat (GMA) dapat digunakan untuk mengikat gugus amina pada protein atau substrat aktif biologi untuk menyiapkan suatu biomaterial dan peralatan hibrida. Kopolimerisasi GMA dengan stirena (S) tanpa menggunakan pengemulsi dapat menghasilkan lateks yang stabil. Hidrolisa gugus epoksi dalam partikel kopolimer ini menaikkan stabilitas emulsi. Pada penelitian ini telah dipelajari pengaruh pH, suhu dan waktu reaksi dalam hidrolisa kopolimer S-GMA.

I. PENDAHULUAN

Polimerisasi dari suatu emulsi dikerjakan dengan cara : emulsi monomer dipolimerisasi sehingga menghasilkan dispersi senyawa dengan berat molekul tinggi di dalam air. Hasil akhir dari polimerisasi emulsi disebut lateks, sering langsung digunakan sebagai emulsi tanpa dilakukan pemisahan antara polimer dengan air dan komponen yang lain.¹⁾

Pembuatan lateks dari polimer monodispersi dengan tanpa penambahan pengemulsi telah secara luas digunakan sejak publikasi yang dilakukan oleh Matsumoto²⁾. Adanya pengemulsi menyebabkan beberapa masalah dalam penggunaan polimer emulsi, misalnya dalam kalibrasi alat, penentuan ukuran, pori dan penggunaannya dalam biokimia³⁾. Polimerisasi emulsi tanpa pengemulsi merupakan cara yang baik untuk memecahkan hal ini, meskipun menimbulkan masalah dalam kestabilan lateksnya.

Penelitian dasar dalam reaksi biologi dengan menggunakan bahan sintesis menjadi semakin menarik akhir-akhir ini. Sintesis polimer juga terus berkembang, menghasilkan polimer-polimer baru dengan aplikasinya dalam bidang biologi⁴⁾. Partikel lateks yang mempunyai gugus epoksi dapat digunakan untuk mengikat gugus amina pada protein atau substrat aktif biologi untuk membuat biomaterial dan peralatan hibrida (hybrid devices).

Lateks yang mengandung epoksi dapat dimodifikasi dengan beberapa reaksi, misalnya hidrolisa, ammonolisa, aminolisa, reaksi dengan hidrogen sulfida atau oksidasi dengan asam periyodat dalam bentuk larutan, sehingga memperluas kemungkinan pengikatan senyawa biologis. Modifikasi gugus epoksi dengan heparin dan antibodi dilaporkan oleh Allmer dkk⁵⁾ setelah senyawa dengan gugus epoksi dilapiskan pada film polietilen⁴⁾.

Hidrolisa gugus epoksi menghasilkan gugus fungsional 2,3 dihidroksi-propil yang menaikkan hidrofilisitas permukaan partikel lateks^{1,6,7)}. Dalam penelitian ini, poli-GMA kopolimer lateks dihidrolisa dengan beberapa kondisi, kemudian dipelajari sifat-sifatnya.

II. BAHAN DAN METODA

BAHAN

1. MONOMER

Glisidil metakrilat dan stirena diperoleh dari Wako Pure Chemical Industries Ltd. Sebelum digunakan, kedua monomer ini dimurnikan dengan distilasi vakum (33°C / 2 mmHg dan 46°C / 21,5 mmHg) kemudian disimpan dalam almari es.

2. INISIATOR

2,2'-Azobis (2-admidinopropane) dihydrochloride (V50), diperoleh dari Wako Pure Chemical Industries Ltd., digunakan sebagai inisiator tanpa perlakuan pemurnian.

3. BAHAN KIMIA LAIN

larutan 0,1 N HCL kualitas analisa diperoleh dari Wako Pure Chemical Industries Ltd. HCL pekat, CaCl₂ dan KCL didapat dari Junsei Chemical Co. Ltd.

METODA

1. POLIMERISASI

Seluruh polimerisasi dikerjakan dalam labu bulat empat-leher dengan kapasitas 300 ml. Untuk S-GMA (3:7) dicampurkan 3 gram stirena, 7 gram GMA, 180 gram air dan 0,125 gram V50 dalam labu. Campuran ini diaduk dengan batang gelas pengaduk yang dimasukkan melalui pusat leher labu. Kecepatan pengadukan diatur 300 rpm dan diperiksa dengan stroboscope. Dua leher labu masing-masing digunakan untuk kondenser (air pendingin) dan jalan masuk gas nitrogen. Gas nitrogen ini digunakan untuk mengusir oksigen yang terdapat dalam labu, dialirkan selama 30 menit sebelum polimerisasi dimulai. Polimerisasi dilakukan pada suhu 70°C selama 5 jam. Labu dijaga supaya mempunyai suhu yang konstan dengan sebuah waterbath.

Untuk penentuan prosentase konversi, sedikit sampel (0,5ml) diambil dari tempat reaksi dengan interval waktu tertentu. Sampel dituang ke dalam piring aluminium-foil yang telah diberi hidroquinon untuk menghentikan.

4.2. SPEKTROSKOPI KORELASI FOTON (PHOTON CORRELATION SPECTROSCOPY = PCS)

Seperti halnya pada TEM, lateks diencerkan sampai kurang lebih 10 ppm di dalam sebuah sel gelas (glass cell) berpenutup. LPA 3000 Photon Correlator dan LPA 3100 Laser Particle Analyzer digunakan untuk menentukan diameter hidrodinamis dan 'uniformity ratio' dari partikel lateks dalam air.

5. HIDROLISA

Pada 10 gram S-GMA (kandungan pada 10%) ditambahkan HCL sampai pH lateks mencapai 2,0 dan 1,5 kemudian dilakukan pengaturan suhu 30 dan 60°C , untuk menghidrolisa gugus epoksi pada partikel S-GMA menjadi gugus hidroksil. Setelah waktu yang ditentukan, reaksi dihentikan dengan menetralkannya menggunakan larutan NaOH. Kemudian dilakukan pencucian/pemurnian dengan cara sentrifugasi, dekantasi dan pendispersian kembali yang dilakukan berulang kali.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

1. POLIMERISASI

Inisiator yang termal dan dapat terdisosiasi homolitik banyak digunakan dalam pembentukan radikal untuk memulai polimerisasi. Penelitian ini menggunakan 2,2'-azobis (2-amidinopropana) dihidroklorida (=V 50) sebagai inisiator, merupakan inisiator yang larut dalam air dan terdekomposisi karena panas.

Stirena banyak sekali digunakan untuk kopolirimesasi emulsi tanpa pengemulsi bersama dengan monomer hidrofobik karena menghasilkan bentuk yang monodispersi.

Tabel 1. Diameter partikel dari beberapa komposisi Lateks S-GMA

Komposisi S:GMA	diameter partikel (nm)	
	TEM	PCS
3 : 7	365	435
5 : 5	333	401
7 : 3	320	381

Dari penelitian dengan beberapa komposisi S-GMA (gambar1) dapat diamati bahwa ternyata kecepatan polimerisasi menurun dengan bertambahnya jumlah stirena dalam kopolimer S-GMA. Diameter dari partikel kering yang diukur dengan TEM dan diameter hidrodinamik yang diukur dengan PCS, seperti yang tercantum pada tabel 1, menurun dengan bertambahnya jumlah stirena dalam kopolimer S-GMA.

Sifat polimerisasi ini menunjukkan bahwa polimerisasi diperkirakan terbentuk dengan mekanisme pembentukan nuklei homogen seperti yang dikemukakan oleh Fitch dan Song⁹⁾. Inisiasi radikal bebas pada inisiator V50 terbentuk secara termolisis di dalam air. Radikal penginisiasi adalah amidino-kation radikal. Pada awalnya, monomer stirena masuk ke air, bereaksi dengan radikal penginisiasi membentuk rantai oligomer. Ketika telah menjadi 'surface active' dan mencapai konsentrasi kritisnya, maka akan berbentuk misel. Kemudian GMA masuk ke dalam inti partikel, dan proses selanjutnya berlangsung seperti polimerisasi emulsi pada umumnya. Menurut Kawaguchi¹⁰⁾, ini merupakan hal yang biasa terjadi pada kopolimerisasi emulsi tanpa pengemulsi untuk monomer yang hidrofobik dengan monomer yang agak hidrofilik.

2. PENENTUAN GUGUS EPOKSI DALAM PARTIKEL LATEKS S-GMA

Karena rendahnya efisiensi reaksi dalam penentuan gugus epoksi, maka metoda HCL-CaCl₂ yang berasal dari Okubo,⁷⁾ dilakukan sedikit modifikasi. Jumlah asam klorida pekat dan air yang digunakan sama, tetapi jumlah CaCl₂ berbeda dengan metoda Okubo. Pada Metoda Okubo, CaCl₂ yang digunakan hanya satu mol, tetapi pada penelitian ini, terhadap larutan HCl (HCL pekat 47,5 ml dan 300 ml air) ditambahkan CaCl₂ sampai jenuh. Reaksi dengan reagen ini pada suhu 40°C selama 3 jam memberikan hasil yang baik.

Kalal¹¹⁾ melaporkan adanya metoda yang lain dalam penentuan gugus epoksi. Gugus epoksi dalam polimer ditentukan dengan spektroskopi infra

merah dan reaksi HCl dalam dioksana. Dia menunjukkan bahwa % gugus epoksi dalam polimer sama dengan monomer yang digunakan. Hal ini menunjukkan bahwa semua gugus epoksi yang ada telah dapat dibuka.

3. HIDROLISA GUGUS EPOKSI

Pada penelitian ini dilakukan hidrolisa gugus epoksi dan pengamatan secara kuantitatif terhadap stabilitasnya. Semua perhitungan pada penentuan jumlah gugus epoksi didasarkan pada jumlah monomer yang digunakan pada polimerisasi.

Gugus epoksi yang terdapat dalam lateks dapat dimodifikasi dengan sejumlah reaksi seperti hidrolisa, aminolisa, ammonolisa, reaksi dengan hidrogen sulfat, atau oksidasi dengan asam peryodat dalam larutan. kemungkinan berlangsungnya reaksi pembukaan ring epoksi, seperti yang dijelaskan oleh Warshawsky⁽²⁾ terdapat dalam gambar 2.

Hidrolisa gugus epoksi menghasilkan gugus fungsional 2,3-dihidroksi propil (turunan dari gliserol), merupakan tingkat pertengahan yang penting dalam penggabungannya dengan substrat yang reaktif. Hidrolisa gugus epoksi juga menaikkan hidrofilisitas dari partikel lateks.

Seperti tampak pada gambar 3, hidrolisa lateks S-GMA (3:7) pada suhu 30°C, pH 2,0 selama 24 jam didapat hasil bahwa 12 mol % gugus epoksi dapat dibuka, dan menaikkan CFC menjadi $6,15 \times 10^{-2}$ mol/l. Peningkatan suhu reaksi sampai 60°C pada pH yang sama menaikkan jumlah gugus epoksi yang dapat dibuka dengan CFC-nya, seperti yang terlihat pada gambar 4. CFC naik sampai $6,3 \times 10^{-2}$ mol/l setelah dilakukan hidrolisa selama 24 jam.

Hidrolisa gugus epoksi pada lateks S-GMA (3:7) dengan pH yang lebih rendah (pH = 1,5) menaikkan pembukaan gugus epoksi dan CFC. Dari percobaan juga diketahui bahwa suhu hidrolisa mempengaruhi keberhasilan reaksi dan harga CFC. Hasil percobaan pada suhu 30 dan 60°C terdapat pada gambar 5 dan 6. Pertambahan jumlah gugus epoksi yang berhasil di buka hampir tidak berbeda, tetapi kenaikan stabilitas cukup besar, CFC mencapai $6,75 \times 10^{-2}$ mol/l. Polimerisasi, kemudian dikeringkan di atas plat panas (hot plate) sepanjang malam.

Segera setelah polimerisasi selesai, polimer dipisahkan dari kontaminan (monomer atau initiator, yang tersisa, polimer yang larut dalam air, dsb.) dengan sentrifugasi, menggunakan alat pemusing (centrifuge) Kokus H-502 pada kecepatan 15.00 rpm. Serum dibuang dan endapan didispersikan kembali dalam air. Dengan cara yang sama, perlakuan diulang sebanyak tiga kali.

2. PENENTUAN JUMLAH GUGUS EPOKSI

Gugus epoksi dalam partikel lateks ditentukan dengan metoda HCl-CaCl₂ seperti yang dikemukakan oleh Okubo⁽⁷⁾. Satu gram masing-masing lateks dengan konsentrasi padatan 10 % dimasukkan ke dalam labu 50 ml,

ditutup dan dipanaskan pada suhu 40°C. Reagen HCl-CaCl₂ ditambahkan ke lateks dengan jumlah HCl sebanyak dua kali dari jumlah gugus epoksi yang ada. Labu digoyang dengan vibrator dan dijaga pada suhu konstan 40°C selama 3 jam. Untuk menentukan jumlah HCL yang bereaksi, dilakukan penambahan 4 ml 0,5 N larutan KOH dan indikator phenolphthalein (pp) kemudian dilakukan titrasi kembali (back-titration) menggunakan larutan standar 0,1 N HCL. jumlah gugus epoksi yang bereaksi dalam lateks adalah sama dengan selisih jumlah HCL yang bereaksi jika dibandingkan terhadap blank (waktu reaksi = 0).

3. KONSENTRASI FLOKULASI KRITIS (CRITICAL FLOCCULATION CONCENTRATION = CFC)

konsentrasi flokulasi ditentukan dengan cara : 2 ml larutan KCl dari berbagai konsentrasi (0,01-1 mol/l) dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan 3 ml lateks yang mengandung padatan 0,1 %. Tabung-tabung reaksi ini dijaga pada suhu konstan 30°C selama 2 jam di dalam water-bath. 0,3 ml larutan bagian atas lateks diambil, kemudian diencerkan 10 kali dengan air distilasi. Pengukuran transmittance pada masing-masing larutan dilakukan dengan menggunakan spectrophotometer Hitachi U-2000, dengan panjang gelombang 700 nm (I/I₀). Konsentrasi KCL dimana harga I/I₀ berada di tengah batas antara batas atas I/I₀ (lateks yang terflokulasi) dan batas bawah I/I₀ (lateks yang stabil) didefinisikan sebagai CFC⁽⁸⁾.

4. MIKROSKOPI

4.1 TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM)

Untuk transmission electron microscopy (TEM), lateks diencerkan sampai konsentrasinya sekitar 10 ppm. Satu tetes lateks ditempatkan pada sheet-mesh yang telah dilapisi collodion membran, kemudian dimasukkan ke dalam desikator agar kering udara (kering pada suhu kamar). Biasanya ini dikerjakan dua kali dan pengambilan gambar dilakukan pada daerah yang berbeda, menggunakan kamera elektron mikroskop Hitachi Hu-12 AF. Pengukuran partikel lateks dalam foto dilakukan secara hati-hati menggunakan mikrometer dengan mengukur sekitar 100 partikel dari daerah yang berbeda di dalam foto. Diameter rata-rata dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad N_i = \text{jumlah partikel dengan diameter } D_i$$

IV. KESIMPULAN

Waktu, pH dan suhu hidrolisa mempengaruhi jumlah gugus epoksi yang dapat dibuka dan kestabilan emulsi lateks kopolimer S-GMA. Pada hidrolisa S-GMA (3 : 7) dengan pH = 2 selama 24 jam dan suhu 30°C, sisa gugus epoksi adalah 78 mol %; sedangkan pada suhu 60°C sisa gugus epoksi 65

Gambar 4 : Pengaruh waktu hidrolisis terhadap sisa gugus epoksi dan CFC lateks, pada hidrolisis S-GMA (3:7).
Kondisi hidrolisis : pH = 2, suhu = 60 °C

Waktu hidrolisis, menit

Waktu hidrolisis, menit

Gambar 3 : Pengaruh waktu hidrolisis terhadap sisa gugus epoksi dan CFC lateks, pada hidrolisis S-GMA (3:7).
Kondisi hidrolisis : pH = 2, suhu = 30 °C

Waktu hidrolisis, menit

Gambar 6 : Pengaruh waktu hidrolisis terhadap sisa gugus epoksi dan CFC lateks, pada hidrolisis S-GMA (3:7).
Kondisi hidrolisis : pH = 1.5, suhu = 60 °C

Waktu hidrolisis, menit

Gambar 5 : Pengaruh waktu hidrolisis terhadap sisa gugus epoksi dan CFC lateks, pada hidrolisis S-GMA (3:7).
Kondisi hidrolisis : pH = 1.5, suhu = 30 °C