

Quarternisasi Kation Pada Selulosa Dengan Metakriloiloksietil-Trimetil Ammonium Klorida Melalui Metode Atom Transfer Radikal Polimerisasi (ATRP)

Supeno dan Johnson Siallagan

Universitas Cenderawasih, Jayapura Papua, Indonesia

Email: supeno_supeno@yahoo.co.id

ABSTRAK

Sintesis tentang kopolimer selulosa kation dari makro-inisiator selulosa (MKS-BiB) dan monomer quarternisasi (METMA) melalui metode atom transfer radikal polimerisasi (ATRP) telah dilakukan. Dengan menggunakan pelarut dimetilformamida (DMF), kondisi optimum sintesis ditemukan pada mol rasio dari (MKS-BiB : katalis : METMA = 1 : 1 : 26), pada 60°C dan selama 4 jam. Rekaveri kopolimer tertinggi adalah 93.2%, pada 60°C dan selama 6 jam. Kopolimer bersifat tidak larut dalam pelarut polar yang lemah seperti DMF dan tetrahidrofuran (THF), akan tetapi ia dapat larut dalam metanol dan air yang merupakan pelarut polar yang kuat. Struktur kimia dari kopolimer ditetapkan dengan infra merah (FTIR) dimana monomer METMA digunakan sebagai referen. Menghilangnya ikatan C=C dalam spektrum SiB-g-METMA menunjukkan bahwa reaksi graf kopolimerisasi dapat berlangsung. TGA termogram menunjukkan bahwa kopolimer lebih tahan panas dari pada monomer METMA.

Kata kunci: Selulosa graf kopolimer; Seng-cecair ion; Pelarut polar; ATRP; polimer kation

PENDAHULUAN

Selulosa yang merupakan materi organik yang melimpah di alam dan sebagai sumber daya alam yang terbarukan telah digunakan secara luas sebagai materi dasar untuk modifikasi kimia untuk menghasilkan materi baru untuk aplikasi-aplikasi seperti serapan, pelapisan, penyaringan dan agen pengeluar obat-obatan (Chang, et al., 2010; Nishio, 2006). Atom transfer radikal polimerisasi (ATRP) yang merupakan salah satu dari metode modifikasi telah dipelajari secara luas untuk graf polimerisasi dari vinil monomer terhadap selulosa dan turunannya (Meng et al., 2009). Metode ini dapat menghasilkan kopolimer dengan graf densiti dan panjang rantai yang terkontrol dan juga polidispersiti indeks yang rendah (Pyun et al., 2003).

Telah banyak publikasi yang menerangkan sintesis dari selulosa-grafkopolimer dalam kondisi heterogen ataupun homogen. Baru-baru ini, selulose-grafkopolimer kation disintesis secara memuaskan

dari serat selulosa melalui metode ATRP di dalam air. Kopolimer ini menunjukkan peningkatan tentang sifat-sifat mekanik dan keterlarutannya di dalam air. Bagian kation juga terikat secara kovalen dengan penyebaran berat molekul yang hampir sama dan terkontrol (Glaied et al., 2009).

Graf-kopolimer ion juga telah dikembangkan untuk isolasi dan pemurnian biomolekul-biomolekul seperti protein, enzim, hormon dan asam nukleat. Konsep dasar tentang aplikasi ini didasarkan pada gejala-gejala absorpsi dimana permukaan dari adsorben padat akan menahan satu atau lebih zat-zat.

Poli(HEMA/EGDMA) mikro padatan anion graf kopolimer berjangkar dengan group asam sulfat telah digunakan dalam aplikasi untuk pemisahan dari gamma globulin (IgG) manusia. IgG molekul-molekul dapat mengalami adsorpsi dan desorpsi secara cepat terhadap graf-kopolimer anion ini tanpa mengurangi kapasitas adsorpsi IgG mereka (Bayramoglu dan Arica, 2009).

Dalam percobaan kami yang terdahulu (Supeno et al. 2014), cecair ion berciri logam seng dapat digunakan untuk mensintesis makro-inisiator dari selulosa pada keadaan suhu kamar. Ini digunakan untuk mensintesis kopolimer kation dari selulosa-graf-metakriloiloksietil-trimetil ammonium klorida melalui metode atom transfer radikal polimerisasi (ATRP).

EKSPERIMEN

Bahan-bahan

Mikrokristal selulosa (Across) (MKS) dikeringkan pada 40 °C dalam vakum selama dua hari. N, N dimetilformamida (99.5%, System) (DMF) and tetrahidrofuran (100%, J.T. Baker) (THF) dikeringkan dengan alumina sebelum digunakan. [2-(metakriloiloksi) etil] trimetilammonium klorida (80%, Aldrich) (METMA) dimurnikan dengan dietil eter untuk menghilangkan inhibitor. Tembaga (I) bromida (98%, Aldrich) (CuBr) dimurnikan dengan asam asetat glasial. Seng klorida (ACS reagent, Merck), kaulina klorida (>99%, Aldrich) (KCl), biperidin (> 99%, Aldrich) (BPD), 2-bromo-isobutiril bromida (98%, Aldrich) (BiBB), dan tabung dialisis (2000 MWCO, Aldrich) digunakan tanpa perlakuan awal.

Penyiapan cecair ion bercirikan seng ([KCl][ZnCl₂])

Cecair ion bercirikan seng dibuat berdasarkan prosedur yang dilaporkan oleh Duan *et al.* (2006) dan diterangkan secara singkat sebagai berikut: kaulina klorida dicampur dengan seng klorida dalam molar rasio 1:2. Campuran ini dipanaskan pada 100 °C dan diaduk sampai cecair tak berwarna diperoleh.

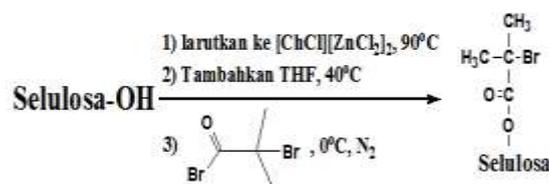
Sintesis untuk mikrokristal selulosa 2-bromoisobutiril (MKS-BiB) makro-inisiator

Persiapan untuk makro-inisiator dilakukan sebagai berikut: MKS (0.5 g) dilarutkan dalam cecair ion berciri logam seng (18 mL) di bawah pengadukan pada 90 °C selama 1.5 jam dalam 100 mL gelas berbentuk tiga-leher beralas bundar. Larutan ini kemudian diencerkan dengan 30 mL THF.

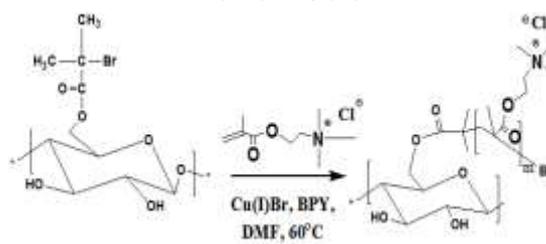
Larutan BiBB encer (2.4 mL dalam 10 mL THF) ditambahkan ke dalam larutan tetes demi tetes dalam keadaan teraduk pada 0°C dan dialiri gas N₂. Larutan kemudian diletakkan dalam minyak silikon bath pada 40 °C selama 24 jam di bawah pengadukan dan aliran gas N₂. Air bebas ion ditambahkan pada larutan untuk mengendapkan makro-inisiator. Produk kemudian disaring dan dicuci dengan air bebas ion sampai pH netral diperoleh. Akhirnya, produk dikeringkan pada 40 °C dalam vakum oven.

Sintesis dari selulosa isobutiril-graf-[2-(metakriloiloksi) etil] tri metil ammonium klorida (SiB-g-METMA)

Penyiapan dari SiB-g-METMA dikerjakan sebagai berikut: MKS-BiB (1.15 g) dilarutkan dalam 25 mL DMF di bawah pengadukan dalam 100 mL gelas berbentuk tiga-leher beralas bundar. Larutan ini kemudian ditambah dengan katalis kompleks 9.84 mmol BPD dan 3.28 mmol CuBr di bawah pengadukan dan aliran gas N₂. 24.67 mmol monomer METMA ditambahkan tetes demi tetes ke dalam larutan di bawah pengadukan dan aliran gas N₂. Larutan kemudian diletakkan dalam minyak silikon bath pada 40 °C selama 6 jam di bawah pengadukan dan aliran gas N₂. SiB-g-METMA dicuci dengan aseton, sebelum ia dilarutkan di dalam air bebas ion. Kemudian larutan sampel aqua ini dimurnikan melalui dialisis. Akhirnya, produk dikeringkan pada 40 °C dalam vakum oven.



Gambar 1 Prosedur sintesis dari MKS-BiB makro-inisiator



Gambar 2 Prosedur sintesis dari SiB-g-METMA

Kopolimer **rekaveri** (%) = $(W_f / W_i) \times 100\%$

Dimana W_f adalah berat dari SiB-g-METMA, W_i adalah jumlah berat dari MKS-BiB and METMA.

Karakterisasi

MKS-BiB makro-inisiator dan SiB-g-METMA kopolimer dikarakterisasi dengan FTIR (Perkin Elmer 2000 FTIR). Degradasi dari SiB-g-METMA dan METMA dianalisis dengan TGA dari SDTA 851 Mettler Toledo pada skala temperatur dari 30 ke 600 °C, laju pemanasan 10 °C/min dan gas nitrogen.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis dari MKS-BiB makroinisiator dan SiB-g-METMA kopolimer

Hasil-hasil dari MKS-BiB makro-inisiator sintesis telah dibahas secara menyeluruh dalam kertas kerja kami yang terdahulu (Supeno *et al.* 2014). Hasil-hasil dari SiB-g-METMA copolimer sintesis disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Rekaveri kopolimer dan kondisi-kondisi reaksi dari graf kopolimerisasi dari MKS-BiB dengan METMA dalam DMF dengan katalis kompleks dari Cu(I)Br dan biperidin

No	Rasio mol			Suhu reaksi (°C)	Waktu reaksi (jam)	Rekaveri kopolimer (%)
	MKS-BiB	katalis CuBr	METMA			
1	1	1	3	40	6	22.1
2	1	1	6	40	6	52.9
3	1	1	9	40	6	72.6
4	1	1	13	40	6	73.8
5	1	1.5	13	40	6	73.5
6	1	2	13	40	6	60.1
7	1	0.5	13	40	6	62.1
8	1	1	13	60	6	88.6
9	1	1	13	80	6	88.3
10	1	1	13	60	1	52.5
11	1	1	13	60	2	76.9
12	1	1	13	60	4	92.7
13	1	1	26	60	6	93.2

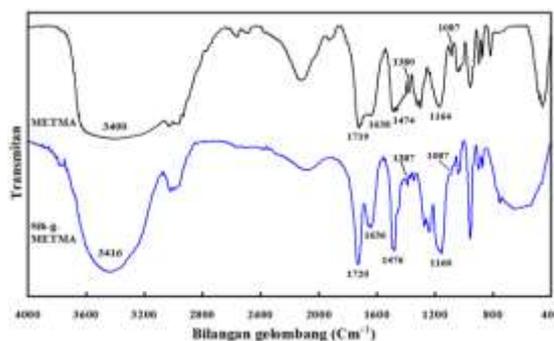
Karakterisasi dari SiB-g-METMA kopolimer

Gambar 3 menyajikan spektrum FTIR dari METMA dan SiB-g-METMA. Puncak melebar dengan intensitas kuat dalam daerah dari 3416 ke 3400 cm^{-1} ditujukan pada vibrasi perenggangan ikatan O-H dari group-group alkohol dan air yang terserap. Puncak pada

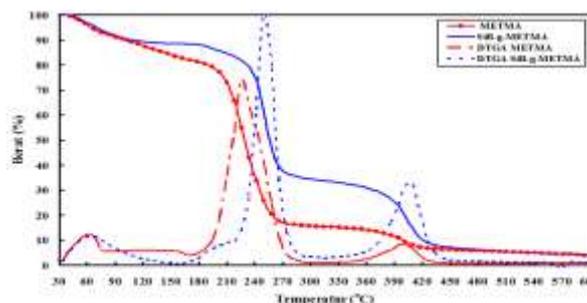
1638 cm^{-1} dalam FTIR dari METMA dihubungkan pada perenggangan ikatan **C=C** dari group alkena, akan tetapi puncak dengan intensitas menengah sekitar 1636 cm^{-1} ditujukan pada air terserap dengan kuat oleh MKS-BiB (Shamsuri and Daik, 2012). Ketidakhadiran puncak C=C dalam FTIR dari SiB-g-METMA menunjukkan bahwa monomer METMA telah mengalami reaksi polimerisasi. Gelombang dari 1720 cm^{-1} ke 1719 cm^{-1} dihubungkan pada vibrasi perenggangan dari ikatan C=O. Vibrasi pembengkokan dari CH₂ ditemukan dalam daerah 1476 ke 1474 cm^{-1} . Vibrasi perenggangan dari C-N untuk ke dua spektrum ditemukan pada 1087 cm^{-1} . Perenggangan ikatan C-O dari group ester ditunjukkan pada 1169 dan 1060 cm^{-1} .

Table 2. Spektrum FTIR dari METMA dan SiB-g-METMA

Materi	Bilangan gelombang (cm^{-1})							
	O-H stretch	C=C stretch	C=O Stretch	Absorbed water	CH ₂ Bend	CH ₃ bend	C-N stretch	C-O stretch
METMA	3400	1638	1719	-	1474	1380	1087	1169
SiB-g-METMA	3416	-	1720	1636	1476	1387	1087	1160



Gambar 3 Spektrum FTIR dari METMA dan SiB-g-METMA

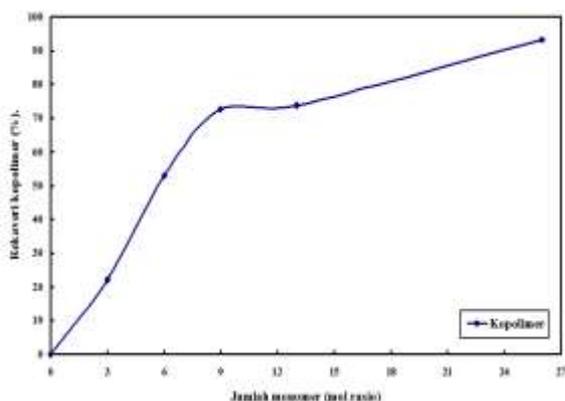


Gambar 4. Termogram TGA dari METMA dan SiB-g-METMA

Gambar 4 menunjukkan termogram TGA dari SiB-g-METMA and METMA. Ke dua termogram menunjukkan penurunan berat yang kecil pada skala suhu yang rendah (sekitar 110°C ke bawah) akibat penguapan dari air yang terserap. Pada suhu yang lebih tinggi, METMA mengalami dua tahap penurunan berat yaitu pada sekitar 230°C dan 400°C.

SiB-g-METMA, mengalami tiga tahap degradasi berat. Tahap pertama terjadi pada 195°C. Penurunan berat ini disebabkan oleh degradasi dari BiB group (Supeno *et al.* 2014). Tahap degradasi ke dua dan ke tiga ditemukan pada 255°C dan 415°C, dimana suhu degradasi ini lebih tinggi daripada suhu degradasi dari METMA. Jadi selulosa graf kopolimer menjadi lebih tahan panas daripada monomer METMA.

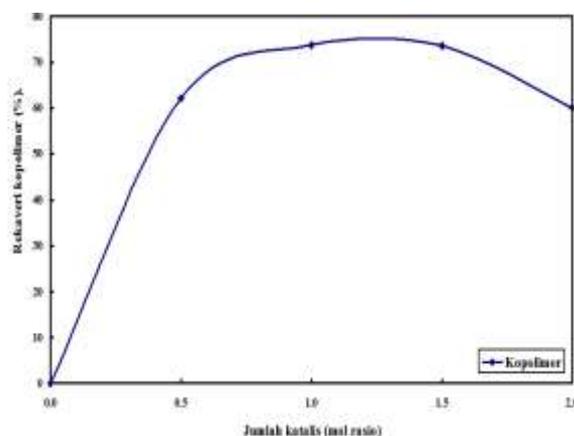
Dampak dari parameter reaksi, seperti suhu, waktu dan rasio molar antara katalis dan MKS-BiB, terhadap pembentukan selulose graf kopolimer dijelaskan sebagai berikut:



Gambar 5. Rekaveri SiB-g-METMA dengan variasi jumlah METMA

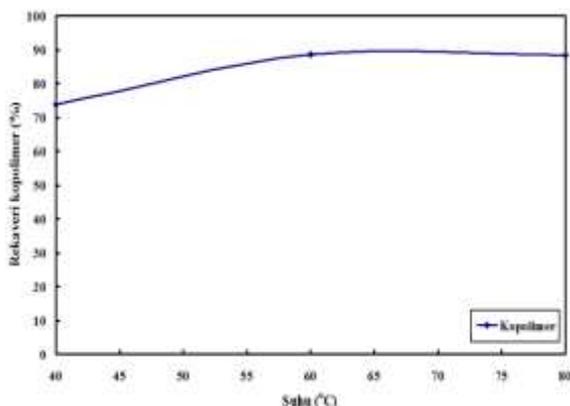
Tabel 1 dan gambar 5 menunjukkan bahwa jumlah dari SiB-g-METMA bertambah dengan tajam ketika jumlah METMA bertambah menuju 9 mol rasio. Hal ini karena ketersediaan molekul monomer METMA lebih banyak di sekitar terjadinya graf reaksi dari makro-inisiator (Mostafa. *et al.*, 2007). Akan tetapi, rekaveri kopolimer bertambah dengan lambat setelah mol rasio lebih dari 9 sebab kopolimer menjadi lebih sukar larut dalam pelarut yang menyebabkan beberapa reaksi terminasi karena beberapa sisi aktif dari kopolimer tersembunyi di dalam padatan yang

liat. Sistem reaksi pada mulanya adalah homogen, tetapi dengan berjalanya waktu sistem reaksi berubah menjadi heterogen, karena padatan liat yang berwarna coklat (kation selulosa kopolimer) terbentuk setelah reaksi berjalan sekitar 40 menit. Hasil kopolimer bersifat tidak larut dalam pelarut polar lemah seperti THF dan DMF, tetapi ia dapat larut dalam metanol dan air. Selulosa graf kopolimer dimurnikan dengan proses dialisis dengan menggunakan membran yang berukuran porinya 2000 Dalton. Hal ini dapat dilakukan karena kopolimer mempunyai berat molekul yang besar, sedangkan zat pengotornya mempunyai berat molekul lebih kecil dari 2000 Dalton yang larut dalam air.



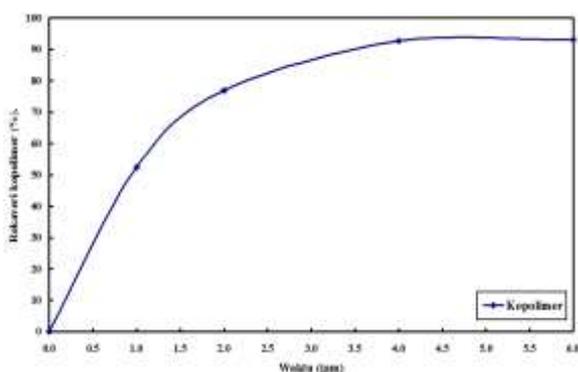
Gambar 6. Rekaveri SiB-g-METMA dengan variasi jumlah katalis

Tabel 1 dan gambar 6 menunjukkan bahwa rekaveri dari SiB-g-METMA bertambah secara signifikan ketika jumlah katalis yang digunakan bertambah menuju 1,5 mol rasio, tetapi ia jumlahnya berkurang ketika jumlah katalis yang digunakan lebih dari 1,5 mol rasio. Hal ini disebabkan oleh lebih tersedianya molekul katalis untuk mengubah lebih banyak makro-inisiator menjadi radikal spesies yang dapat menginisiasi reaksi polimerisasi. Skala mol rasio (1,0 – 1,5) menunjukkan jumlah total dari bromida yang terikat dalam MKS-BiB, seperti yang telah dilaporkan dalam publikasi (Meng *et al.* 2009; Xiao *et al.* 2010). Dan juga, berlebihnya penggunaan jumlah katalis dapat menyebabkan penurunan rekaveri kopolimer.



Gambar 7. Rekaveri SiB-g-METMA dengan variasi temperatur

Seperti yang terlihat dalam tabel 1 dan gambar 7, jumlah SiB-g-METMA bertambah dengan signifikan ketika suhu bertambah dari 40°C ke 60°C, tetapi menjadi relative datar ketika suhu lebih besar dari 60°C. Disamping meningkatnya laju difusi dari METMA ke dalam rangka kopolimer, skala suhu optimum ini dapat meningkatkan jumlah pembentukan radikal bebas pemula pada rangka kopolimer, yang pada gilirannya jumlah sisi aktif pada rangka kopolimer bertambah. Sedangkan relatif tetapnya jumlah rekaveri kopolimer pada suhu di atas 60°C dapat disebabkan oleh terjadinya terminasi lebih awal dari pertumbuhan rantai graf sebagai akibat dari terbentuknya padatan liat yang berwarna coklat.



Gambar 8. Rekaveri SiB-g-METMA dengan variasi waktu

Seperti yang terlihat dalam tabel 1 dan gambar 8, dengan berjalannya waktu, rekaveri kopolimer bertambah dengan tajam dan kemudian relatif mendatar setelah 4 jam. Graf kopolimer bertambah disebabkan oleh

bertambahnya pertumbuhan rantai graf. Sedangkan relatif tetapnya jumlah kopolimer dapat disebabkan oleh terbentuknya padatan liat dari selulosa graf kopolimer. Jadi hanya sisi aktif pada permukaan hasil padatan saja yang masih berpeluang untuk mengalami proses polimerisasi lebih lanjut.

SIMPULAN

Selulosa dapat diquartinisasi dengan METMA melalui metode ATRP dalam DMF. Kondisi optimum dari penelitian ini adalah pada molar rasio (MCC-BiB : katalis : METMA = 1 : 1 : 26), 60°C dan 4 jam. Semakin banyak jumlah monomer digunakan, semakin banyak rekaveri kopolimer didapatkan. Kandungan bromida dalam 1,15 g dari MCC-BiB adalah sekitar 3,28 mmol. Struktur kimia dari selulosa kopolimer ditetapkan dengan FTIR dimana monomer METMA digunakan sebagai referensi. Hilangnya ikatan C=C dalam CiB-g-METMA spektrum FTIR menunjukkan bahwa reaksi kopolimerisasi dapat berlangsung. TGA termogram menunjukkan bahwa selulosa kopolimer lebih tahan panas dibandingkan dengan monomer METMA.

PENGHARGAAN

Diucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi atas bantuan dana dalam pelaksanaan penelitian ini.

REFERENSI

- Bayramoglu, G., and Arica, M. Y. (2009). "Preparation and characterization of comb type polymer coated poly(HEMA/EGDMA) microspheres containing surface-anchored sulfonic acid: Application in gamma globulin separation," *Reactive and Functional Polymer* 189-196.
- Chang, C., Duan, B., Cai, J., and Zhang, L. (2010). "Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery," *European Polymer Journal* 46(1), 92-100.
- Glaied, O., Dube, M., Chabot, B., and Daneault, C. (2009). "Synthesis of cationic

- polymer-grafted cellulose by aqueous ATRP," *Journal of Colloid and Interface Science*, 145-151.
- Meng, T., Gao, X., Zhang, J., Yuan, J., Zhang, Y., and He, J. (2009). "Graft copolymers prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) from cellulose," *Polymer* 50(2), 447-454.
- Mostafa, Kh. M., Samerkandy, A. R., and 3A.A. El-sanabay, A.A. (2007). "Modification of Carbohydrate Polymers. Part 2: Grafting of Methacrylamide onto Pregelled Starch Using Vanadium-mercaptosuccinic Acid Redox Pair," *Journal of Applied Sciences Research* 3(8): 681-689.
- Nishio, Y. (2006). "Material fictionalization of cellulose and related polysaccharides via diverse microcompositions," *Advances in Polymer Science* 205, 97-151. Nurmi, L., Holappa, S., Mikkonen, H., and Seppala, J. (2007). "Controlled grafting of acetylated starch by atom transfer radical polymerization of MMA," *European Polymer Journal* 43(4), 1372-1382.
- Pyun, J., Kowalewski, T., and Matyjaszewski, K. (2003). "Synthesis of polymer brushes using atom transfer radical polymerization," *Macromol Rapid Commun.* 24(18), 1043-1059.
- Shamsuri, A.A., and Daik, R. (2012). "Plasticizing effect of choline chloride/urea eutectic-based ionic liquid on physicochemical properties of agarose films," *BioResources* 7(4), 4760 - 4775.
- Supeno, S., Daik, R., and El-Sheikh, S. M. (2014). "The Synthesis of a Macro-initiator from Cellulose in a Zinc-Based Ionic Liquid," *BioResources* 9(1), 1267 - 1275.
- Xiao, M., Li, S., Chanklin, W., Zheng, A., and Xiao, H. (2011). "Surface-initiated atom transfer radical polymerization of butyl acrylate on cellulose microfibrils," *Carbohydrate Polymers* 83(2), 512-519.