

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Polimer Emulsi

2.1.1 Definisi Polimer Emulsi

Polimer emulsi adalah polimerisasi adisi terinisiasi radikal bebas dimana suatu monomer atau campuran monomer dipolimerisasikan didalam air dengan perubahan surfaktan untuk membentuk suatu produk polimer emulsi yang bisa disebut lateks^[3]. Lateks didefinisikan sebagai dispersi koloidal dari partikel polimer dalam medium air^[4]. Dalam polimerisasi emulsi digunakan air yang bersifat polar dan monomer yang bersifat nonpolar, sehingga dibutuhkan surfaktan yang berperan sebagai penstabil. Polimerisasi emulsi adalah *products by process*, yang artinya produk polimer yang dihasilkan dipengaruhi proses polimerisasinya.

2.1.2 Komponen dalam Polimerisasi Emulsi


Ada empat komponen dalam polimer emulsi yakni monomer, air, surfaktan dan inisiator.

1. Monomer

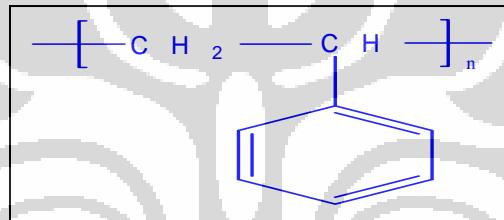
Banyak monomer yang dapat dipergunakan dalam polimerisasi emulsi dan penggunaannya dapat berupa homopolimer ataupun kopolimer.

Pemilihan monomer berdasarkan hasil akhir yang diinginkan. Pada penelitian kali ini ingin didapatkan kondisi optimum dari monomer stirena yang merupakan monomer keras dan nantinya akan dipakai untuk pembuatan *core-shell* pada penelitian selanjutnya. Dikatakan monomer keras karena ketika dipolimerisasikan membentuk homopolimer dengan suhu transisi gelas yang tinggi yakni 100°C sehingga polimer yang dihasilkan bersifat keras dan memiliki sifat mekanik yang baik^[5]. Berikut ini merupakan spesifikasi dan gambar struktur dari monomer stirena.

Tabel 2.1 Spesifikasi dan gambar struktur stirena^[6]

| | |
|-------------------------------|--|
| Struktur |  |
| Rumus Molekul | C_8H_8 |
| Penampilan | Cairan minyak tidak berwarna |
| Mr relatif | $104,15 \text{ g mol}^{-1}$ |
| Densitas (pada 25°) | $0,909 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Titik didih | 145°C |
| Titik leleh | -30°C |
| Titik nyala | 31°C |
| Kelarutan dalam air | 0.027 g L^{-1} |

Polimer yang dihasilkan pada penelitian ini merupakan homopolimer polistirena. Polistirena merupakan hasil polimerisasi monomer-monomer stirena, dimana monomer stirenanya didapat dari proses dehidrogenasi dari etil benzena (dengan bantuan katalis), sedangkan etil benzenanya sendiri merupakan hasil reaksi antara etilena dengan benzena (dengan bantuan katalis). Gambar 2.1 merupakan struktur dari polistirena.



Gambar 2.1 Homopolimer polistirena^[7]

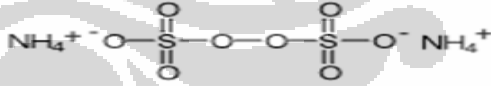
2. Air

Air adalah salah satu bahan utama dalam polimerisasi emulsi. Sebagai fasa kontinu, sekalipun bersifat inert, air menjaga agar proses berlangsung dalam viskositas rendah dan sebagai sarana transfer panas yang baik. Air bertindak juga sebagai medium untuk mengubah monomer dari bentuk tetesan monomer menjadi partikel polimer, tempat dekomposisi inisiator dan pembentukan oligomer^[4]. Penggunaan air dalam polimerisasi emulsi ini biasanya berkisar antara 35%-65%. Supaya tidak mengganggu proses polimerisasi maka dibutuhkan kualitas air yang baik oleh karena itu pada penelitian ini digunakan air demineral.

3. Inisiator

Inisiator merupakan sumber radikal bebas dalam polimerisasi emulsi. Inisiator yang umum dipakai dalam polimerisasi emulsi adalah inisiator yang mudah larut dalam air. Selama terjadi tahap nukleasi pada polimerisasi emulsi, konsentrasi inisiator mempengaruhi jumlah partikel polimer yang terbentuk. Semakin cepat inisiasi terjadi maka semakin banyak jumlah partikel polimer yang terbentuk sebelum misel surfaktan habis dipergunakan. Jumlah partikel ini sebanding dengan laju polimerisasi, sehingga laju polimerisasi juga dipengaruhi oleh konsentrasi inisiator. Inisiator yang dipergunakan pada penelitian ini adalah inisiator termal APS. Tabel 2.3 merupakan spesifikasi dari inisiator APS.

Tabel 2.3 Spesifikasi dari inisiator APS^[6] :

| | |
|------------------------------------|--|
| Struktur |  |
| Rumus Molekul | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ |
| Berat molekul (g/mol) | 228.18 |
| Wujud fisik | Serbuk putih higroskopis |
| Titik leleh ($^{\circ}\text{C}$) | 120 |

4. Surfaktan

Surface Active Agent atau secara umum biasa disebut surfaktan sangat mempengaruhi hasil akhir polimer emulsi. Surfaktan merupakan zat

aktif permukaan yang dapat menurunkan tegangan permukaan. Surfaktan memiliki gugus liofobik maupun liofilik. Gugus liofobik merupakan gugus yang memiliki daya tarik sangat lemah terhadap pelarut, sedangkan gugus liofilik memiliki gaya tarik yang besar terhadap pelarut. Bila air yang digunakan sebagai pelarut, maka gugus-gugus tersebut biasa disebut dengan gugus hidrofobik dan gugus hidrofilik. Surfaktan memiliki beberapa fungsi diantaranya sebagai tempat terjadinya reaksi polimerisasi, surfaktan juga dapat digunakan untuk membantu melarutkan monomer non-polar kedalam misel serta menstabilkan pertumbuhan partikel polimer.


Berdasarkan dari gugus hidrofiliknya, surfaktan dikelompokkan menjadi ^[8] :

1. Surfaktan anionik, bila bagian aktif permukaannya bermuatan negatif.
Contoh : gugus karboksilat ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$), sulfat ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$), dan sulfonat ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$).
2. Surfaktan kationik, bila bagian aktif permukaannya bermuatan positif.
Contoh: garam dari amina rantai panjang ($\text{RNH}_3^+ \text{X}^-$), dan garam amina kuarterner ($\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$).
3. Surfaktan non ionik, bila bagian aktif permukaannya tidak bermuatan.
Contoh : alkohol rantai panjang polioksietilena ($-\text{O}-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O}-$), gula atau alkil fenol.

4. Surfaktan Zwitter ion, bagian aktif permukaan memiliki sifat muatan positif dan negatif. Surfaktan jenis ini dapat menjadi kationik pada pH di bawah titik isoelektriknya, dan menjadi anionik pada pH di atas titik isoelektriknya. Contoh : asam amino rantai panjang ($R_2NH_2^+CH_2COO^-$), dan sulfobetain ($R_2N^+SO_3^-$).

Pada penelitian ini, jenis surfaktan yang digunakan adalah *sodium lauril sulfat* yang merupakan surfaktan anionik. Pada Tabel 2.2 dapat dilihat spesifikasi dari SLS:

Tabel 2.2 Spesifikasi dari SLS^[6]

| | | |
|-----------------------|--|-----------------------|
| Nama | <i>Sodium Lauryl Sulphate</i> | |
| Struktur |  | |
| Rumus molekul | $NaC_{12}H_{25}SO_4$ | |
| Penampilan | Padat (kristal), berwarna putih | |
| Massa molekul relatif | 288,38 g mol ⁻¹ | |
| Fase | Padatan | |
| Densitas | 1,01 g cm ⁻³ | |
| Titik leleh | 206 ⁰ C | |
| Titik didih | - | |
| CMC | (pada 25 ⁰ C) | 2,2 g L ⁻¹ |
| | (pada 35-60 ⁰ C) | 2,6 g L ⁻¹ |

2.2 Teknik Polimerisasi Emulsi

Dalam polimerisasi emulsi ada empat macam teknik yang dapat digunakan yakni *batch*, kontinu, *seeding* dan semikontinu dimana setiap teknik memiliki keunggulan dan kelemahannya masing-masing.

1. Teknik *Batch*

Pada teknik *batch*, komponen-komponen seperti monomer, surfaktan, air dan inisiator dimasukkan secara bersamaan pada awal reaksi. Kelebihan dari teknik ini adalah teknik ini sederhana dan menghasilkan polimer dengan berat molekul tinggi sedangkan kekurangannya, polimer yang dihasilkan memiliki ukuran yang tidak seragam atau polidispers.

2. Teknik Semikontinu

Pada teknik semikontinu, sebagian dari air, surfaktan, monomer dan inisiator dimasukkan terlebih dahulu ke dalam reaktor, kemudian sisa air, surfaktan dan monomer atau biasa disebut larutan pre-emulsi dimasukkan secara terus-menerus atau kontinu ke dalam reaktor. Kelebihan dari teknik ini adalah ukuran partikel yang dihasilkan seragam atau monodispers.

3. Teknik Kontinu

Pada teknik kontinu, monomer, air, surfaktan dan inisiator ditambahkan secara bersamaan dan terus-menerus ke dalam reaktor. Kelebihan dari

teknik ini adalah pengontrolan suhu karena monomer ditambahkan sedikit demi sedikit sedangkan kekurangannya, hanya cocok untuk dispersi yang stabil terhadap tegangan, viskositas dispersi rendah dan berat molekul yang rendah.

4. Teknik *Seeding*

Pada teknik *seeding*, larutan yang berisi campuran air, surfaktan dan sejumlah monomer dimasukkan kedalam reaktor yang kemudian diaduk selama kurun waktu tertentu. Tahap yang kedua adalah penambahan larutan yang berisi campuran air dan inisiator secara langsung atau biasa dikenal dengan sebutan *shot*. Tahap yang ketiga adalah dilakukan *feeding* yakni penambahan larutan pre-emulsi yang merupakan campuran air, monomer dan surfaktan secara terus-menerus selama kurun waktu tertentu. Teknik *seeding* memiliki keunggulan yakni dapat menghasilkan ukuran partikel yang relatif besar. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dilakukan polimerisasi menggunakan teknik *seeding* sehingga diharapkan ukuran partikel yang dihasilkan juga besar dan monodispers.

2.3 Karakteristik Polimer Emulsi

Polimer emulsi yang dihasilkan setelah proses polimerisasi harus dilakukan karakteristik untuk mengetahui kesempurnaan dari proses

polimerisasi serta untuk mengetahui ukuran dan distribusi ukuran partikel dari polimer yang terbentuk. Untuk itu dilakukan karakteristik yang meliputi *solid content* atau biasa dinyatakan sebagai persen konversi, viskositas, ukuran dan distribusi ukuran partikel serta suhu transisi gelas (T_g).

1. Solid Content

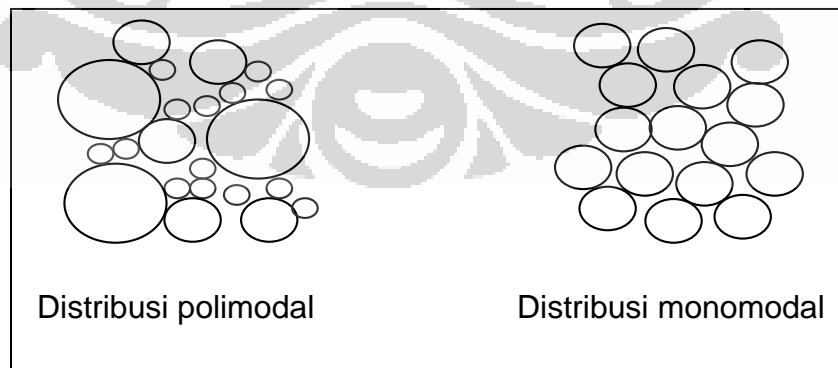
Pengukuran solid content merupakan karakterisasi paling awal untuk polimer emulsi. Solid content menggambarkan perbandingan antara berat polimer setelah dikeringkan dengan berat total formulasi kecuali air. Dari pengukuran ini akan didapatkan nilai solid content percobaan yang nantinya akan dibandingkan dengan nilai solid content teoritis sehingga nantinya dapat diketahui jumlah monomer yang terkonversi menjadi polimer yang dinyatakan dalam bentuk persen. Nilai solid content dapat digunakan untuk mengetahui sempurna tidaknya suatu proses polimerisasi.

2. Viskositas

Viskositas pada polimer emulsi menunjukkan kekentalan dan kemampuan emulsi dalam mengalir. Umumnya terdapat hubungan antara nilai viskositas dengan besarnya ukuran partikel yang dihasilkan dimana umumnya dengan semakin meningkatnya ukuran partikel maka nilai viskositas pun akan semakin meningkat.

3. Ukuran dan Distribusi Ukuran Partikel

Besar kecilnya ukuran partikel yang dihasilkan polimer emulsi pada proses polimerisasi dapat beragam dikarenakan ukuran partikel yang dihasilkan bergantung kepada konsentrasi monomer, surfaktan, inisiator dan teknik polimerisasi yang dipergunakan. Distribusi ukuran partikel pun dapat beragam. Umumnya distribusi ukuran partikel terbagi menjadi dua yakni polimodal dan monomodal. Polimer emulsi yang dihasilkan dikatakan baik apabila distribusi ukuran partikel yang dihasilkan bersifat monomodal. Hal ini dikarenakan polimer dengan distribusi polimodal mempunyai ukuran partikel yang bervariasi dengan perbedaan yang cukup besar sehingga sulit dipakai untuk aplikasi seperti *coating* sedang polimer emulsi dengan distribusi monomodal mempunyai ukuran partikel yang lebih seragam sehingga lebih sesuai untuk aplikasi *coating*.



Gambar 2.2 Distribusi partikel polimodal dan monomodal^[9]

4. Temperatur Transisi Gelas (Tg)

Temperatur transisi gelas (Tg) merupakan temperatur dimana polimer berubah dari keadaan gelas menjadi material elastis. Pengukuran temperatur transisi gelas (Tg) dilakukan untuk membuktikan telah terjadinya polimerisasi. Temperatur transisi gelas berbeda-beda untuk setiap macam monomer dan polimer. Dengan pengukuran nilai Tg maka dapat diketahui jenis polimer emulsi yang dihasilkan. Nilai Tg bergantung kepada berat molekul dan taksisitas struktur dari polimer emulsi yang dihasilkan.

2.3 Mekanisme Polimerisasi Emulsi^[5,7]

Mekanisme reaksi polimerisasi emulsi adalah reaksi berantai radikal bebas. Reaksi berantai disebut juga reaksi adisi. Polimerisasi berlangsung dengan penambahan monomer satu-persatu. Proses awal terjadinya reaksi rantai karena adanya suatu radikal yang ditambahkan dalam sistem.

Tahapan reaksi berantai ada tiga yaitu :

1. Inisiasi



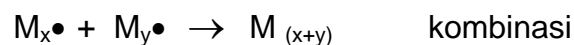
Tahap inisiasi merupakan tahap dimana terjadi dekomposisi inisiator dan adisi radikal inisiator ke monomer. Pada tahap ini radikal yang bersifat anionik menyerang monomer yang berada di fasa air. Tahap inisiasi menghasilkan suatu gabungan monomer-inisiator dengan posisi radikal berada pada monomer.

2. Propagasi



Tahap propagasi merupakan tahap perpanjangan rantai atau tahap penggabungan monomer-monomer membentuk suatu rantai yang lebih panjang yang disebut dengan oligomer. Oligomer yang dihasilkan pada tahap propagasi bersifat hidrofob dibandingkan monomer sehingga dapat masuk kedalam inti misel dan selanjutnya akan mengalami propagasi didalam misel.

3. Terminasi



Propagasi berhenti ketika monomer telah habis, atau akibat terjadinya reaksi yang mengakibatkan tidak aktifnya radikal di ujung rantai, yang biasa

disebut terminasi. Tahap terminasi dapat terjadi melalui dua cara yakni kombinasi dan disproporsionasi. Proses kombinasi terjadi akibat adanya penggabungan dua radikal polimer atau oligomer menghasilkan suatu rantai polimer yang lebih panjang dengan fragmen-fragmen inisiator berada pada kedua ujung rantai polimer. Pada terminasi jenis ini, ukuran partikel yang dihasilkan cenderung lebih besar. Terminasi pada disproporsionasi, terjadi transfer suatu atom biasanya hidrogen dari satu ujung rantai ke ujung rantai lainnya^[6]. Pada terminasi jenis ini dihasilkan fragmen inisiator hanya pada satu ujung rantai polimer. Selain itu pada terminasi jenis ini ukuran partikel yang dihasilkan cenderung lebih kecil.