

## STUDI SELF-ASSEMBLY KOPOLIMER BLOK $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$ DALAM LARUTAN DENGAN TEKNIK HAMBURAN NEUTRON SUDUT KECIL (SANS)

Edy Giri R. Putra<sup>1</sup>, Abarrul Ikram<sup>1</sup>, Prem S. Goyal<sup>2</sup> dan Vinod K. Aswal<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pusat Penelitian Ilmu dan Teknologi Bahan - BATAN

Kawasan Puspippek Serpong, Indonesia

<sup>2</sup>UGC - DAE Consortium for Scientific Researc - (BARC)

Trombay, Mumbai, India

<sup>3</sup>Solid State Physics Division - (BARC)

Trombay, Mumbai, India

### ABSTRAK

STUDI SELF-ASSEMBLY KOPOLIMER BLOK  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  DALAM LARUTAN DENGAN TEKNIK HAMBURAN NEUTRON SUDUT KECIL (SANS). Teknik hamburan neutron sudut kecil telah terbukti menjadi teknik yang penting dalam mempelajari termodinamika dan karakteristik struktur dari terjadinya *self-assembly* kopolimer blok  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  dalam air. Percobaan secara *in situ* dilakukan dengan menggunakan spektrometer SANS-BATAN dalam mempelajari bentuk dan ukuran terjadinya agregasi *misel* berdasarkan parameter termodinamika yang diberikan seperti suhu, dari suhu kamar hingga 70 °C. Interaksi inter-partikel atau *misel* yang menjadi dasar terbentuknya keteraturan struktur sistem koloid dalam skala nano-meter dibahas dalam makalah ini. Jari-jari bagian inti atau *core* *misel* yang merupakan blok rantai PPO meningkat dari 43 Å menjadi 51 Å dengan kenaikan suhu, sedangkan jari-jari lapisan kulit atau *corona* yang merupakan blok rantai PEO relatif tidak mengalami perubahan, yaitu sekitar 96 Å hingga 100 Å. Struktur *Gaussian coil* dengan jari-jari *girasi* sebesar 30 Å terbentuk pada suhu kamar hingga 30 °C.

**Kata kunci** : SANS, *self-assembly*, kopolimer blok, *misel*

### ABSTRACT

A STUDY OF SELF-ASSEMBLY BLOCK COPOLYMER  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  IN SOLUTION BY USING SMALL ANGLE NEUTRON SCATTERING (SANS) TECHNIQUE. Small angle neutron scattering (SANS) technique has been proven to be important technique in studying the thermodynamics and the structural characteristics of self-assembled block copolymer  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  system in water. For the first time, *in situ* experiment by using SANS-BATAN spectrometer has been carried out to study the size and shape of micellar aggregation depending on thermodynamic parameter, i.e. temperature which varies from room temperature up to 70 °C. The inter-micellar interaction is also discussed in this paper which shows to be the basis for ordered colloidal like-structure on nano-meter length scale. The core radius of micelles formed of PPO chain-block increases from 43 Å up to 51 Å by increasing temperature. Meanwhile, the radius of corona formed of PEO chain-block is relatively constant with the range of 96 Å up to 100 Å. A Gaussian coil structure with a gyration radius of 30 Å is formed at room temperature and up to 30 °C.

**key words** : SANS, *self-assembly*, kopolimer blok, *misel*

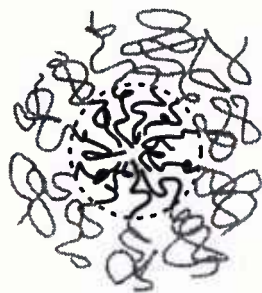
### PENDAHULUAN

Kopolimer blok tersusun dari dua rantai polimer yang berbeda dan terikat secara kovalen. Bila polimer blok tersebut memiliki keterlarutan (*miscibility*) yang baik dalam suatu pelarut tertentu (*good solvent*) untuk salah satu blok rantai dan keterlarutan yang

rendah untuk blok rantai lainnya (*poor solvent*), maka polimer tersebut beragregasi membentuk *misel*. *Misel* tersebut akan terdiri dari bagian inti (*core*) yang rapat dan merupakan bagian yang tidak larut, serta bagian luar atau kulit yang tak beraturan (*corona*) dan merupakan

bagian yang larut di dalam sistem pelarut tertentu [1]. Secara skematik struktur misel inti-kulit (*core-shell*) dapat dilihat pada Gambar 1.

Salah satu kopolimer blok yang sangat luas aplikasinya adalah kopolimer blok berbasis *poly(ethylene oxide)*, PEO dengan *poly(propylene oxide)*, PPO [2, 3]. Blok rantai PEO bersifat lebih mudah larut dalam air dibanding blok rantai PPO (hidrofobik). Dengan demikian, pada kondisi tertentu maka kopolimer diblok PEO-PPO, maupun triblok PEO-PPO-PEO akan membentuk *misel* dalam air, Gambar 1. Blok PPO akan menjadi bagian inti, sedangkan blok PEO akan menjadi bagian kulit bila polimer tersebut dilarutkan di dalam air. Berdasarkan sifat kopolimer blok non-ionik seperti PEO-PPO memiliki sifat toksik yang rendah dan tidak memberikan efek buruk terhadap tubuh manusia, maka PEO-PPO merupakan bahan polimer yang secara luas diaplikasikan dalam bidang kedokteran maupun farmasi. Salah satu aplikasi yang paling menarik dari kopolimer blok, seperti kopolimer triblok PEO-PPO-PEO yaitu digunakan dalam sistem *drug-delivery* berbasis koloid seperti *liposome*, *microspheres*, *nanospheres*, maupun emulsi [2].



Gambar 1. Skematik struktur misel dari kopolimer blok terdiri dari bagian inti (*core*) dan lapisan luar atau kulit (*corona*).

Di samping pengembangan aplikasi dari kopolimer blok yang sangat intensif, penelitian mengenai struktur sistem misel juga menjadi perhatian para peneliti baik secara teoritik maupun eksperimental. Aspek termodinamika, seperti konsentrasi, temperatur, tekanan, dan mekanika-statistik polimer larutan menjadi dasar pembentukan struktur *misel* yang kompleks [1, 2, 3]. Teknik hamburan sudut kecil, baik neutron (SANS) dan sinar-X (SAXS)

merupakan teknik yang tepat untuk mempelajari struktur *misel*, keteraturannya secara alami (*self-assembly* atau *self-organize*), serta interaksinya. Percobaan secara *in-situ* dalam mempelajari pengaruh suhu terhadap struktur misel serat interaksinya dapat dilakukan dengan kedua teknik hamburan tersebut di atas. Informasi mengenai struktur *misel* seperti ukuran bagian inti dan ketebalan lapisan kulit dapat diperoleh lebih detail hanya menggunakan teknik SANS. Hal ini menunjukkan pentingnya mempelajari struktur *misel* dengan teknik SANS.

Kopolimer blok PEO-PPO-PEO, tipe  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  yang digunakan dalam percobaan ini memiliki kelarutan dalam air yang cukup baik serta membentuk larutan ideal pada suhu ruang dan dalam konsentrasi rendah. Kopolimer ini akan teragregasi membentuk *misel* dengan konsentrasi di atas 20% pada suhu ruang [1]. Agregasi ini kemungkinan dapat terjadi dengan meningkatkan suhu pada konsentrasi rendah < 5% seperti halnya kopolimer blok  $(EO)_{25}-(PO)_{39}-(EO)_{25}$  yang memiliki ukuran jari-jari *core* 40 Å pada 20°C menjadi 50 Å pada 50°C [3]. Kedua tipe kopolimer blok PEO-PPO-PEO berbeda pada panjang rantai dari blok PEO, sehingga dengan berdasarkan data hasil penelitian kopolimer blok  $(EO)_{25}-(PO)_{39}-(EO)_{25}$ , akan dipelajari struktur *misel* dari kopolimer blok  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  yang terbentuk secara *self-assembly* sebagai fungsi suhu menggunakan peralatan SANS - BATAN di Serpong.

## TEORI

Hamburan sudut kecil dengan neutron merupakan bentuk teknik difraksi untuk mempelajari inhomogenitas dalam skala 1 Å sampai dengan 10000 Å dalam medium, seperti struktur sistem polimer dan koloid, termasuk pula kristal cair, dan biomaterial. Interaksi antara radiasi neutron dengan materi memberikan hamburan yang merupakan hasil interaksi neutron dengan inti atom. Interaksi neutron dengan dua isotop hidrogen,  $^1\text{H}$  dengan  $^2\text{H}$  atau Deuterium sangat berbeda, karena panjang hamburan koheren ( $b_c$ ) Hidrogen adalah  $-0,374 \times 10^{-12}$  cm

sedangkan Deuterium adalah  $0,667 \times 10^{-12}$  cm. Penggantian Hidrogen dengan Deuterium merupakan teknik penandaan untuk mendapatkan kontras antara obyek yang menjadi perhatian dengan mediumnya.

Dalam percobaan hamburan neutron sudut kecil, rapat panjang hamburan  $\rho(\bar{r})$  dinyatakan sebagai nilai rata-rata per volume, seperti volume per satu unit monomer :

$$\rho = \sum \frac{b_i}{V}$$

Kemudian, amplitudo berkas radiasi neutron yang dihamburkan dari obyek penghambur (partikel) atau sampel dengan vektor jarak  $\bar{r}$  dan memiliki rapat panjang hamburan  $\rho(\bar{r})$ . Hasil integralnya untuk seluruh pusat hamburan yang ada dalam sampel dinyatakan dengan:

$$f(\bar{Q}) = \int \rho(\bar{r}) \cdot \exp[i(\bar{Q} \cdot \bar{r})] d\bar{r} \quad \dots\dots (1)$$

di mana  $\bar{Q}$  adalah momentum transfer yang besarnya dinyatakan sebagai:

$$|\bar{Q}| = Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad \dots\dots\dots (2)$$

dengan  $\lambda$  adalah panjang gelombang radiasi neutron dan  $2\theta$  adalah sudut hamburan. Fungsi Hamburan (*scattering function*) adalah kuadrat dari persamaan (1) dan kemudian digunakan bentuk integralnya menjadi:

$$\frac{d\Sigma(Q)}{d\Omega} = (\Delta\rho)^2 \int \gamma(\bar{r}) \cdot \exp[i(\bar{Q} \cdot \bar{r})] d\bar{r} \quad \dots\dots (3)$$

di mana  $\gamma(\bar{r}) = \rho(\bar{r}) \cdot \rho(\bar{r}')$  adalah fungsi korelasi pasangan (*pair correlation function*). Integrasi persamaan (3) dilakukan untuk seluruh volume sampel. Sedangkan untuk hal monomer yang dapat beragregasi seperti *misel*, bentuk integrasi pada persamaan (3) dapat dibuat secara terpisah menjadi fungsi korelasi intra-*misel* dan inter-*misel*. Hasil dari Transformasi *Fourier* terhadap fungsi korelasi intra-*misel* disebut dengan faktor bentuk, *form factor*  $P(Q)$ , sedangkan terhadap fungsi korelasi inter-*misel* disebut faktor struktur, *structure factor*  $S(Q)$ :

$$\frac{d\Sigma(Q)}{d\Omega} = (\Delta\rho)^2 P(Q) S(Q) \quad \dots\dots\dots (4)$$

Faktor  $\Delta\rho$  adalah perbedaan rapat panjang hamburan antara obyek yang menjadi perhatian, dalam hal ini adalah *misel* dengan mediumnya, seperti larutan.

Beberapa model untuk menganalisis data hamburan yang dihasilkan untuk memperoleh informasi mengenai struktur *misel*, seperti ukuran bagian inti dan ketebalan lapisan kulit telah dikembangkan berdasarkan perhitungan simulasi Monte Carlo [4]. Informasi mengenai lebih detail menggunakan teknik SANS dengan menerapkan teknik penandaan (*labelling*) dan variasi kontras. Dua isotop hidrogen, <sup>1</sup>H dan <sup>2</sup>H atau deuterium bila berinteraksi dengan neutron, akan dihamburkan dengan fasa dan amplitudo yang berbeda, sehingga larutan yang digunakan umumnya adalah air berat (D<sub>2</sub>O).

## METODE PERCOBAAN

### Bahan

Sampel kolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub>, F88 Pluronic, diperoleh oleh penulis dari PS Goyal dan VK Aswal, Bhabha Atomic Research Center, India. Sampel dilarutkan satu malam dalam air berat, D<sub>2</sub>O konsentrasi 5% (w/w). Larutan yang diperoleh bening dan memiliki viskositas yang rendah. Konsentrasi 5% ini diambil berdasarkan diagram fasa kopolimer blok (EO)<sub>25</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>25</sub> sebagai perbandingan yang masih merupakan larutan pada temperatur ruang. [1-3] Di atas konsentrasi 5%, telah terjadi agregasi *monodisphere* atau unimer (EO)<sub>25</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>25</sub> membentuk *misel* pada temperatur ruang. Dengan demikian, variasi temperatur sebagai salah satu parameter termodinamika dapat diterapkan pada sampel kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> untuk mempelajari struktur *misel* yang terbentuk.

### Alat

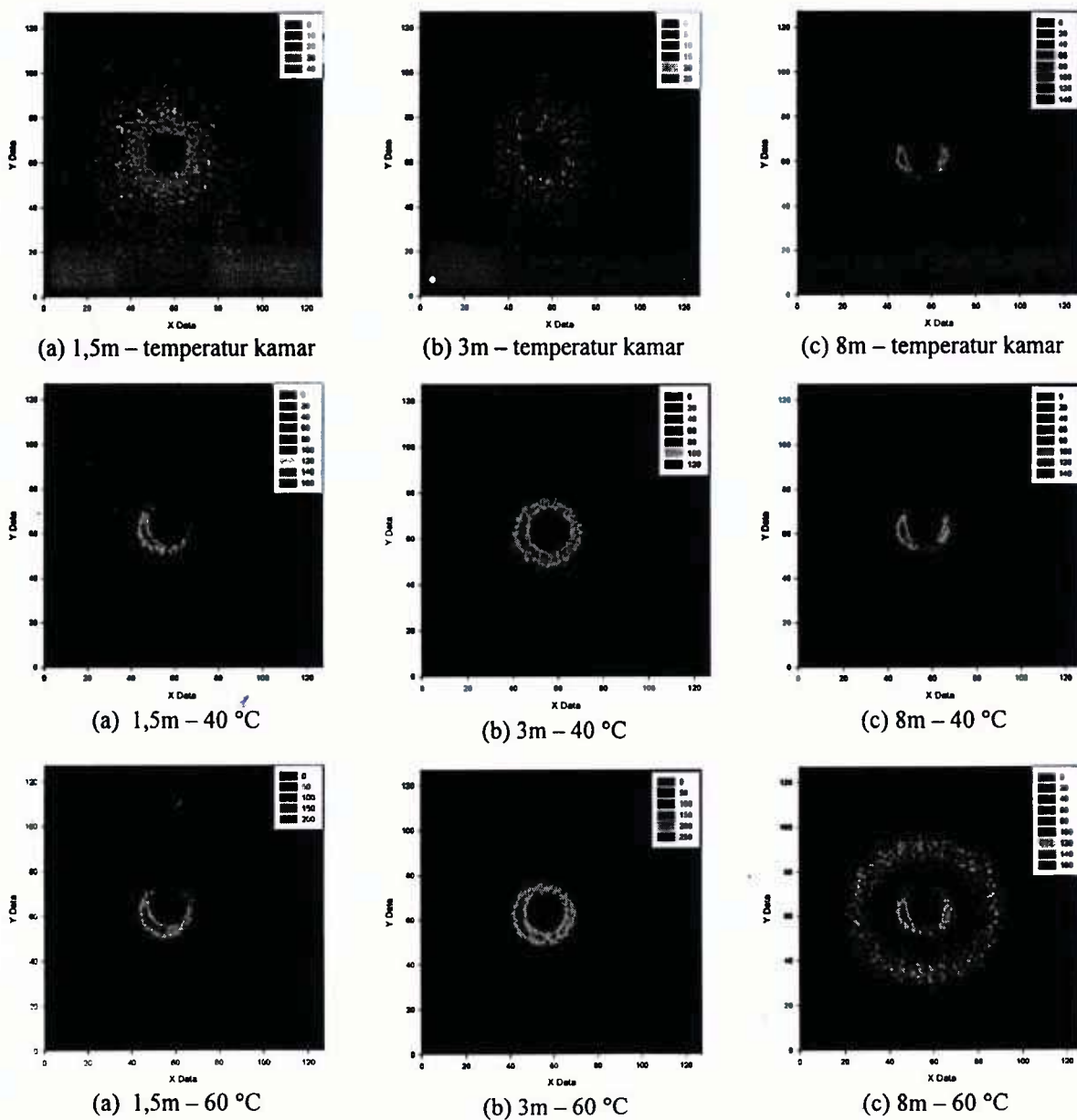
Peralatan SANS BATAN yang dilengkapi dengan detektor dua dimensi (*Two-Dimensional Position Sensitive Detector* atau 2D PSD), telah dikalibrasi menggunakan sampel standar AgBE (*Silver Behenate*) yang memberikan satu puncak *Bragg* yang tajam pada  $Q = 0,108 \text{ \AA}^{-1}$ . Hasil ini kemudian dibandingkan dengan hasil pengukuran

yang diperoleh menggunakan SANS ANSTO, Australia dan SANS JAERI, Jepang dan memberikan hasil yang sama. Dengan demikian, panjang gelombang ( $\lambda$ ) SANS BATAN yang digunakan dalam percobaan ini adalah 4,3 Å. Detail peralatan SANS BATAN dijelaskan pada makalah lainnya [5-7].

**Cara Kerja**

Salah satu keunggulan teknik SANS dibanding teknik konvensional lainnya adalah dapat melakukan percobaan secara *in situ*. Heater atau pemanas kecil telah didesain

dan dibuat untuk melihat perubahan atau transisi dari molekul unimer kopolimer-blok  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  menjadi *misel* sebagai fungsi suhu. Detail desain dan pembuatan heater serta kalibrasinya dijelaskan pada artikel lainnya [8]. Dalam percobaan ini, sampel dimasukan ke dalam *cuvet quartz* dengan ketebalan sampel 1mm dan kemudian dilakukan pengukuran pada suhu kamar, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, dan 70 °C. Jarak sampel ke detektor (*sample-to-detector distance*) dilakukan pada 1,5 m, 3 m dan 8 m yang mencakup daerah momentum transfer sebesar



**Gambar 2.** Profil hamburan 2-dimensi dari sampel 5% larutan kopolimer blok  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  pada jarak (a) 1,5 m (b) 3 m dan (c) 8 m untuk setiap suhu yang ditunjukkan pada gambar.

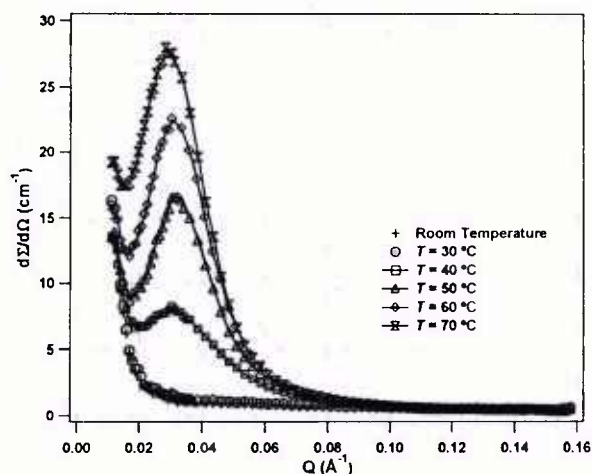
$0,01 < Q (\text{\AA}^{-1}) < 0,3$  atau yang berkaitan dengan dimensi ukuran sebesar  $20 < d (\text{\AA}) < 620$ . Lama pengukuran setiap sampel adalah 3 jam untuk jarak detektor 1,5 m dan 3 m serta 5 jam untuk jarak detektor 8m. Pengukuran latar belakang yang menggunakan Cadmium dan *cuvet quartz* kosong dilakukan masing-masing selama 12 jam dan 6 jam untuk setiap jarak detektor 1,5 m, 3 m dan 8 m. Pengukuran latar belakang ini dilakukan untuk mengkoreksi hamburan yang dihasilkan dari sampel yang berada di dalam *cuvet*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 2a menampilkan profil hamburan dalam 2-dimensi pada jarak 1,5 m untuk suhu kamar, 40 °C dan 60 °C tidak menunjukkan adanya hamburan isotropik pada daerah  $0,056 < Q (\text{\AA}^{-1}) < 0,3$ . Intensitas yang lebih tinggi di tengah detektor, lebih disebabkan pada adanya efek divergensi berkas neutron yang tidak mengalami hamburan atau berkas langsung (*direct beam*). Profil hamburan yang dihasilkan oleh berkas neutron langsung, identik dengan profil hamburan tanpa sampel atau dari *cuvet*. Namun, demikian intensitas dari hamburan pada berkas langsung semakin tinggi bila sampel dengan kenaikan suhu. Ini menunjukkan bahwa hamburan isotropik yang dihasilkan masih bercampur dengan berkas langsung dan tidak dapat dianalisis untuk jarak detektor 1,5 m.

Profil hamburan akan terlihat berbeda ketika suhu dinaikkan dan diamati pada jarak detektor 3 m dan 8 m. Hamburan isotropik berbentuk lingkaran terlihat dengan jelas pada suhu 60 °C untuk jarak 8 m. Pada suhu 40 °C untuk jarak 8m profil hamburan tidak tampak jelas, namun setelah dilakukan koreksi data hamburan dengan hamburan latar belakang akan memberikan suatu puncak hamburan seperti terlihat pada Gambar 3. Profil hamburan isotropik juga terlihat untuk jarak detektor 3 m, pada suhu 40 °C dan 60 °C, sekalipun hamburannya berdekatan dengan berkas langsung. Berbeda untuk sampel yang diukur pada suhu kamar dengan jarak detektor 8 m. Profil hamburannya identik dengan hamburan berkas langsung, seperti juga terlihat untuk sampel pada suhu 40 °C dan 60 °C.

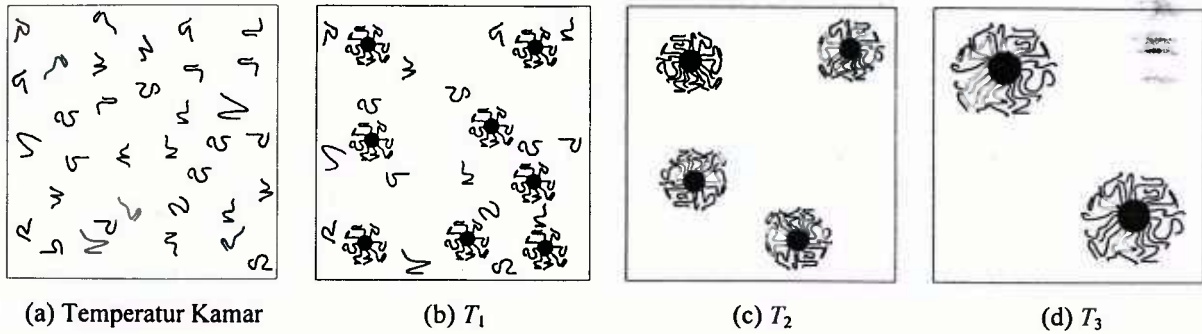
Adanya profil fungsi hamburan, yaitu hamburan isotropik menunjukkan adanya interaksi antara neutron dengan partikel penghambur di dalam sampel pada suatu nilai momentum transfer tertentu. Dengan melakukan analisis data hamburan yang diperoleh, maka profil hamburan yang merupakan fungsi intensitas atau penampang lintang hamburan ( $\partial\Sigma/\partial\Omega$ ) terhadap momentum transfer,  $Q$  ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Profil fungsi hamburan dari 5% larutan kopolimer blok  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  pada beberapa suhu seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.

Gambar 3 adalah profil fungsi hamburan dari 5% larutan kopolimer blok  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  yang diamati pada temperatur kamar hingga 70 °C. Pola hamburan yang diberikan menunjukkan adanya beberapa fasa atau keadaan. Pada suhu kamar dan 30 °C, profil fungsi hamburan tidak memberikan adanya puncak hamburan pada momentum transfer tertentu. Pada suhu ini, hamburan yang dihasilkan berasal dari masing-masing molekul, yaitu satu rantai kopolimer blok  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  atau *unimer* yang mempunyai struktur *Gaussian coil* di dalam larutan (Gambar 4a). Jari-jari girasi dari kopolimer blok  $(EO)_{103}-(PO)_{39}-(EO)_{103}$  yang terlarut dalam air pada suhu kamar dan 30 °C dapat ditentukan dengan memfitting profil fungsi hamburannya dengan menggunakan persamaan (4) dengan  $S(Q) = 1$  dan  $P(Q)$  diberikan sebagai fungsi *Debye* untuk rantai *Gaussian* yaitu: [3]

$$P(Q) \approx x^{-2} \exp[(-x) + x - 1] \quad \dots\dots\dots (5)$$



**Gambar 4.** Model skematik fasa serta struktur *misel* yang ada pada 5% larutan kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> dalam air sebagai fungsi suhu dengan suhu kamar < T<sub>1</sub> < T<sub>2</sub> < T<sub>3</sub>.

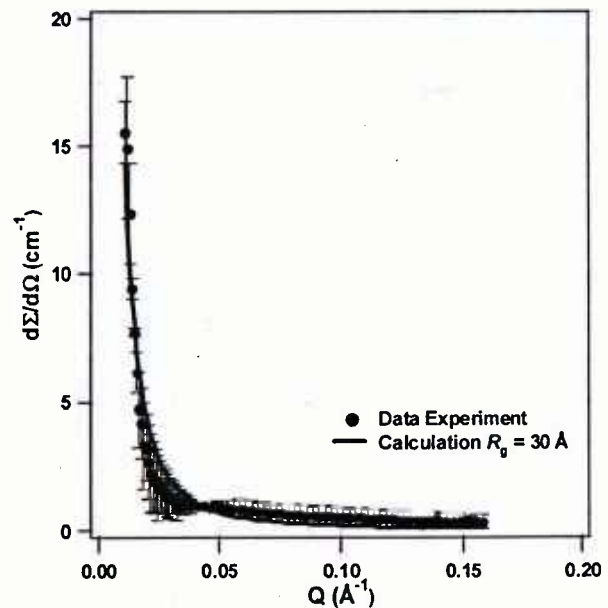
di mana  $x = (QR_g)^2$ . Data dianalisis untuk mendapatkan *fitting* yang terbaik terhadap data percobaan dalam menentukan jari-jari girasi,  $R_g$  (Gambar 5). Berdasarkan hasil analisis data, diperoleh jari-jari girasi kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> sebesar 30 Å pada suhu kamar. Hasil yang sama juga diperoleh untuk suhu 30 °C. Kedua hasil perhitungan ini masih sebanding dengan hasil yang diberikan untuk jari-jari girasi *core* 5% larutan kopolimer blok (EO)<sub>99</sub>-(PO)<sub>65</sub>-(EO)<sub>99</sub>, yaitu 22 Å pada suhu 5°C.[3] Kelarutan antara blok rantai PEO dan PPO berbeda dalam air pada suhu kamar. PEO memiliki kelarutan yang tinggi, sedangkan PPO hanya sekitar 40,5% (w-%). Maka, ketika suhu dinaikkan di atas 30 °C menyebabkan perbedaan rasio kelarutan antara blok rantai PEO dan PPO dalam air semakin tinggi. Molekul air tidak lagi berada dekat dengan satuan unit dari blok rantai PPO. Akibatnya blok rantai PPO menjadi lebih bersifat hidrofobik sehingga lebih mudah berinteraksi dengan blok rantai PPO lainnya, baik dari rantai polimer yang sama maupun rantai polimer lainnya, bila suhu terus dinaikkan. Fenomena mulai berinteraksinya blok rantai PPO baik dalam rantai polimer yang sama maupun rantai polimer lainnya, merupakan awal terjadinya *self-assembly* unimer kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> membentuk struktur *misel* (Gambar 4b).

*Self-assembly* kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> membentuk *misel* terjadi setelah mencapai suhu kritisnya atau *cmt* (*critical micellation temperature*) dengan blok rantai PPO sebagai *core* dan blok rantai PEO sebagai

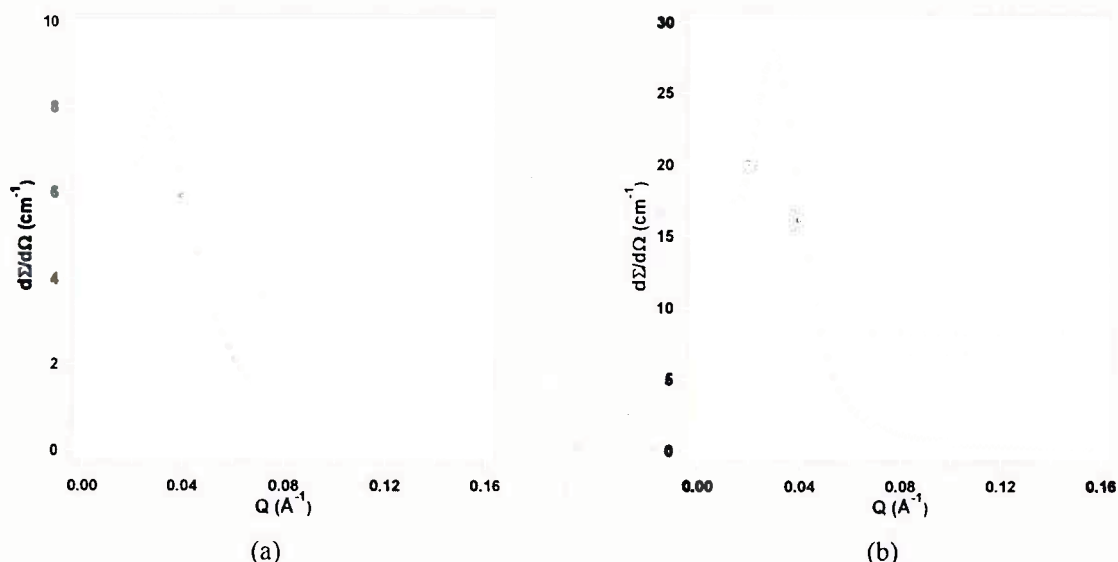
*corona* (Gambar 4b). Pembentukan struktur *misel* ini menyebabkan puncak fungsi hamburan korelasi interaksi antar-*misel* atau dikenal dengan *inter-micellar correlations* semakin kuat. Persamaan (4) di atas dapat pula dinyatakan dengan:

$$\frac{d\Sigma(Q)}{d\Omega} = nV^2(\Delta\rho)^2 P(Q) S(Q) \dots\dots (6)$$

di mana  $n$  adalah jumlah partikel per unit volume dan  $V$  adalah volume rata-rata satu partikel. Keadaan ini ditunjukkan dengan model pada Gambar 4b-d, di mana jumlah dan ukuran *misel* sangat mempengaruhi intensitas demikian pula dengan jarak antar partikel yang dinyatakan sebagai fungsi korelasi inter-partikel.



**Gambar 5.** Kurva fungsi hamburan 5% larutan kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> pada suhu kamar yang difitting dengan fungsi *Debye*.



Gambar 6. Kurva hasil data percobaan yang difitting menggunakan program data analisis BARC-India 5% larutan kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> pada suhu (a) 40 °C dan (b) 70 °C.

Data-data hasil percobaan kemudian dianalisis menggunakan program data analisis yang diperoleh dari PS Goyal dan VK Aswal. Besaran atau parameter yang dapat diperoleh antara lain, ukuran partikel, jumlah molekul kopolimer blok yang membentuk partikel atau misel, jarak *inter*-partikel yang dinyatakan dengan posisi puncak fungsi hamburan,  $Q_{max}$ . Salah satu contoh hasil data analisis dapat dilihat pada Gambar 6.

Nilai besaran atau parameter hasil *fitting* data percobaan 5% larutan kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> dalam air menggunakan program data analisis, ditunjukkan pada Tabel 1. Radius atau jari-jari *core* yang merupakan blok rantai PPO meningkat dengan kenaikan suhu, sedangkan jari-jari *corona* yang merupakan blok rantai PEO relatif konstan terhadap kenaikan suhu. Kelarutan blok rantai PEO dalam air, dalam kasus ini adalah air berat, semakin tinggi dengan

kenaikan suhu menyebabkan molekul air dengan mudah berinteraksi dengan blok rantai PEO. Hal ini memungkinkan molekul air terinterusi ke dalam lapisan kulit *misel* yang merupakan blok rantai PEO sehingga jari-jari *corona* relatif tetap dengan menerapkan model bola-keras (*hard-sphere model*) dalam data analisisnya.

Kenaikan jumlah rantai polimer yang menyusun *misel*, dinyatakan dengan besaran *aggregation number* tidak mempengaruhi jari-jari lapisan kulit *misel*. Dengan demikian, peningkatan jumlah rantai polimer yang menyusun *misel* hanya akan meningkatkan volume bagian inti *misel* yang merupakan blok rantai PPO sehingga dapat diisi dengan bahan lain yang bersifat hidrofobik seperti, bahan obat, partikel magnetik dan lainnya.

Besaran lain yang penting adalah posisi puncak fungsi hamburan,  $Q_{max}$  yang merupakan

Tabel 1. Parameter hasil *fitting* data percobaan dengan program data analisis BARC – India, sampel 5% (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> dalam air sebagai fungsi suhu.

Parameter	T = 40 °C	T = 50 °C	T = 60 °C	T = 70 °C
Radius <i>core</i>	43 Å	45 Å	48 Å	51 Å
Radius <i>corona</i>	96 Å	100 Å	99 Å	100 Å
Aggregation number	336	392	450	688
Linier parameter	0,53	0,60	0,74	0,79
Background	1,05	0,95	0,77	0,55
$Q_{max}$	0,030 Å <sup>-1</sup>	0,032 Å <sup>-1</sup>	0,031 Å <sup>-1</sup>	0,029 Å <sup>-1</sup>

fungsi korelasi inter-partikel atau misel dalam percobaan ini. Dari Tabel 1 ditunjukkan  $Q_{max}$  pada suhu 40 °C lebih kecil dibanding 50 °C, dan kemudian  $Q_{max}$  akan menjadi lebih kecil dengan kenaikan suhu lebih lanjut. Dari Gambar 3 dapat dilihat kurva fungsi hamburan pada suhu 40 °C memiliki puncak yang lemah. Hal ini menjelaskan jumlah partikel penghambur atau misel masih relatif sedikit dan jarak inter-partikel yang cukup besar. Ketika suhu dinaikkan, jumlah molekul kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> semakin banyak yang beragregasi sehingga jumlah dan ukuran partikel penghambur meningkat. Hal ini ditandai dengan peningkatan intensitas serta pergeseran posisi puncak fungsi hamburan. Kenaikan  $Q_{max}$  dengan kenaikan suhu dapat dipahami sebagai semakin meningkatnya jumlah serta ukuran partikel penghambur yang terbentuk serta memperkecil jarak antar partikel. Sebagai akibatnya  $Q_{max}$  menjadi lebih besar (Gambar 4b). Namun, ketika suhu dinaikkan lebih lanjut, yaitu lebih besar dari 50 °C,  $Q_{max}$  menjadi kecil yang bersesuaian dengan semakin jauhnya jarak antar partikel. Fenomena ini dapat dijelaskan sebagai terjadinya disosiasi molekul-molekul unimer kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> dalam misel untuk kemudian bergabung dengan misel lainnya membentuk misel yang lebih besar, digambarkan seperti model yang ditunjukkan pada Gambar 4c. Jumlah partikel penghambur akan berkurang seiring dengan peningkatan jumlah molekul yang beragregasi menjadi partikel penghambur yang lebih besar (Tabel 1) dan gambaran sederhananya ditunjukkan pada (Gambar 4d).

## KESIMPULAN

*Self-assembly* molekul dari 5% larutan kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> dalam air terjadi dengan kenaikan suhu karena terbentuknya misel dan ditandai dengan peningkatan intensitas korelasi inter-partikel fungsi hamburan pada nilai momentum transfer sekitar 0,03 Å<sup>-1</sup>.

Struktur kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> dalam air dengan konsentrasi 5% pada suhu kamar hingga 30 °C adalah *Gaussian coil* dengan jari-jari girasi sekitar 30 Å. Sedangkan

pada suhu di atas 30 °C terbentuk misel yang berbentuk bola (*spherical*). Ukuran atau jari-jari *core misel* dari blok rantai PPO semakin meningkat dari 43 Å hingga 51 Å dengan kenaikan suhu, sedangkan jari-jari lapisan kulit atau *corona* dari blok rantai PEO relatif tetap, yaitu antara 96 Å hingga 100 Å. Kenaikan suhu, di atas 40 °C, menyebabkan terjadinya disosiasi molekul unimer kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> dalam misel untuk bergabung dengan misel lainnya yang ditandai dengan peningkatan jumlah molekul yang beragregasi dan jarak inter-misel sebagai konsekuensi dari penurunan fungsi korelasi inter-misel.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Dr. P. S. Goyal dan Dr. V. K. Aswal dari Bhabha Atomic Research Center (BARC), India yang telah menyediakan sampel kopolimer blok (EO)<sub>103</sub>-(PO)<sub>39</sub>-(EO)<sub>103</sub> serta program data analisis hamburan neutron sudut kecil. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Eddy Santoso dan Sairun, Balai Spektrometri, Pusat Penelitian Ilmu dan Teknologi Bahan, Badan Tenaga Nuklir Nasional yang telah mendesain serta membuat *heater* sehingga memungkinkan untuk dilakukan percobaan secara *in situ* menggunakan spektrometer SANS BATAN yang ada di Serpong.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1]. MORTENSEN, K., *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, (1996) 103-124
- [2]. MORTENSEN, K., *Colloid Surf A*, **183**, (2001) 277-292
- [3]. MORTENSEN, K., *Polym. Adv Technol*, **12**, (2001) 2-22
- [4]. PEDERSEN, J. S., SVANEBOG, C., *Curr Opinion Coll Interface Sci.*, **7**, (2002) 158-166
- [5]. SUTIASO, GUNAWAN, UTOMO, I. P., *Progress Report Hamburan Neutron*,
- [6]. GUNAWAN, ASIH, A, MUJAMILAH, KENCONO, AW, *Progress Report Hamburan Neutron*, **1**, (1996) 18 – 22