

EFEK RADIASI PADA BEBERAPA BIODEGRADABLE POLIESTER

Meri Suhartini

Puslitbang Teknologi Isotop dan Radiasi - Batan

ABSTRAK

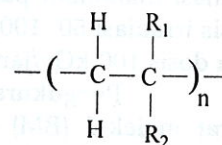
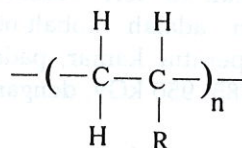
EFEK RADIASI PADA BEBERAPA BIODEGRADABLE POLIESTER. Beberapa alipatik biodegradable poliester mempunyai titik leleh dan berat molekul rendah serta pemrosesan yang terbatas, sehingga hal tersebut menghambat pengaplikasiannya pada industri. Tujuan studi ini adalah untuk mendapatkan metode, yang dapat meningkatkan sifat-sifat termomekanik, stabilitas panas dan kemampuan pemrosesan dari alipatik biodegradable poliester. Sembilan macam alipatik biodegradable poliester [Poli(4-hidroksibutirat), Poli(3-hidroksibutirat), Poli(1,3-propilen suksinat), Poli(etilen suksinat), Poli(1,3-propilen adipat), Poli(1,4-butilen adipat), Poli(etilen adipat), poli(1,4-butilen adipat-co-1,4-butilen suksinat), 1,6-diisocyanatoheksane, Poli(1,6-heksametilen adipat)] digunakan dalam studi ini. Berat molekul contoh dianalisa setelah sampel diiradiasi pada kondisi vakum dan udara bebas masing-masing. Hasil menunjukkan bahwa sampel dengan BM diatas seratus ribu terdegradasi secara nyata (80%) pada dosis iradiasi 45 kGy. Sebaliknya sampel dengan BM dibawah seratus ribu sampai puluhan ribu terdegradasi secara tidak begitu nyata (10%). Gel terjadi pada Poli(4-hidroksi butirat) yang diiradiasi dengan dosis 105 kGy pada kondisi vakum.

ABSTRACT

RADIATION EFFECT ON BIODEGRADABLE POLYESTERS. Some aliphatic biodegradable polyesters have relatively low melting point, low molecular weight and poor processability, which limit the industrial applications. The main aim of the study is to obtain a method in order to improve thermomechanical properties, heat stability and processability of aliphatic biodegradable polyesters, also to obtain other uses possibility. Nine kinds of aliphatic biodegradable polyesters [Poly(4-hydroxybutyrate), Poly(3-hydroxybutyrate), Poly(1,3-propylene succinate), Poly(ethylene succinate), Poly(1,3-propylene adipate), Poly(1,4-butylene adipate), Poly(ethylene adipate), poly(1,4-butylene adipate-co-1,4-butylene succinate), extended with 1,6-diisocyanatohexane, Poly(1,6-hexamethylene adipate)] were used in this experiment. The molecular weight of samples were analysed after irradiated in air and vacuum conditions at various dose. These results imply that the biodegradable polyesters with molecular weight of more than one hundred thousand decreased very significantly (about 80%) at low dose irradiation (45 kGy), on the contrary the biodegradable polyesters with molecular weight less than one hundred thousand decreased insignificantly (about 10%). Gelation occurred on Poly(4-hydroxy butyrate) irradiated in vacuum condition at dose up to 105 kGy.

PENDAHULUAN

Perubahan kimia terpenting yang terjadi selama iradiasi polimer adalah ikatan silang dan degradasi. Ketika polimer padat di iradiasi, akan terjadi ikatan silang atau degradasi tergantung pada ikatan kimia dari polimer tersebut dan kondisi iradiasi. Kedua proses yaitu proses ikatan silang dan proses degradasi terjadi secara simultant pada kebanyakan polimer. Proses yang paling dominan terjadi akan menentukan hasil akhir.^{1,2-5} Beberapa tahun yang lalu, Miller dan kawan-kawan.⁶ mengajukan pendapat bahwa untuk memperkirakan keadaan polimer-polimer vinil selama iradiasi, adalah sebagai berikut: Polimer cenderung untuk berikatan silang bila masing-masing atom karbon pada rantai utama mempunyai sekurang kurangnya satu atom hidrogen (Gambar 1a). Sedangkan degradasi akan dominan terjadi pada polimer bila karbon berikatan dengan 4 karbon lainnya (gambar 1b).



Gambar 1a. *Crosslinking* polimer

Gambar 1b. *Degrading* polimer

Untuk beberapa polimer [poli(vinil klorid), polipropilen, poli(etilen tereftalat)] transformasi ke kedua arah mungkin terjadi. Sebagai contoh, polivinil alkohol biasanya terdegradasi ketika diiradiasi begitu saja, tetapi ia menjadi berikatan silang bila di iradiasi didalam air. Polikarbonat berperilaku sebagai crosslinking polimer pada dosis rendah dan sebagai degrading polimer pada dosis tinggi (100 kGy) karena pada dosis tinggi terdapat radikal yang cukup untuk terjadinya reaksi propagasi dan terminasi sehingga terjadi ikatan silang. Pada tahun 1920 saat Carothers memulai studi tentang poliester, linear alipatik poliester dianggap tidak menarik

secara komersial karena titik leleh rendah. Tetapi 15 tahun kemudian Whinfield menemukan poli(etilen tereftalat) (PET). Jenis poliester yang kemudian secara luas digunakan sebagai fiber dan film. Beberapa tahun kemudian dibuat PET berberat molekul tinggi yang cocok untuk botol minuman.⁷ Berdasarkan rumus kimianya beberapa poliester mempunyai kecenderungan untuk berikatan silang setelah diiradiasi pada dosis yang tepat. Tujuan studi ini adalah untuk mengetahui sampai sejauh mana kaitan berat molekul dengan sifat degradable alipatik poliester. Sedangkan hipotesa yang akan dibuktikan adalah bahwa alipatik poliester yang mempunyai berat molekul lebih besar, lebih mudah terdegradasi dibandingkan alipatik poliester yang berberat molekul lebih rendah.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Poli(4-hidroksibutirat) berbentuk serbuk, dibuat sendiri di laboratorium biologi dan kimia teknik, Universitas Gunma-Jepang. Poli(3-hidroksibutirat) dari ICI Co.Ltd., Jepang. Poli(1,3-propilen suksinat), Poli(etilen suksinat), Poli(1,3-propilen adipat), Poli(1,4-butilen adipat), Poli(etilen adipat), poli(1,4-butilen adipat-co-1,4-butilen suksinat) 1,6-diisosiatoheksan, Poli(1,6-heksametilen adipat) produksi Aldrich Chemical Company, Inc.

Iradiasi

Sampel poliester dimasukkan dalam tabung gelas kemudian diiradiasi pada kondisi udara bebas dan vakum pada tekanan 10^{-3} torr. Sumber iradiasi yang dipergunakan adalah kobalt-60 iradiasi dilakukan pada temperatur kamar, pada dosis iradiasi 50, 100, 200, 485, 950 kGy, dengan laju dosis 100 kGy/jam.

Pengukuran berat molekul

Berat molekul (BM) diukur menggunakan GPC (HLC-862A, Tosoh Co.Ltd., Japan), sebagai pelarut dipergunakan kloroform dengan kecepatan alir 1 ml/min. Konsentrasi polimer 1 mg/ml. Berat molekul rata-rata dikalibrasi menggunakan polistiren standard.

Kandungan Gel

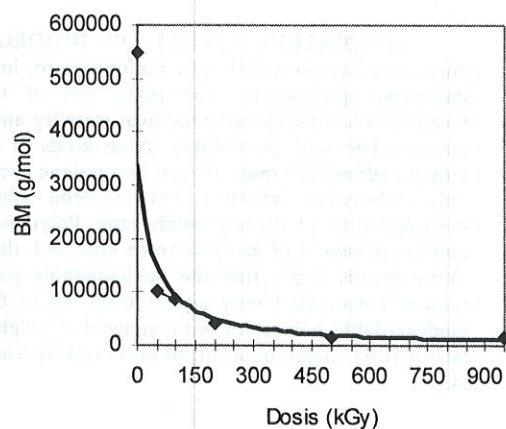
Kandungan gel dari sampel yang diiradiasi diukur berdasarkan bagian yang tidak larut setelah direndam dalam kloroform selama 48 jam. Fraksi gel dihitung sebagai perbandingan berat gel kering terhadap berat awal polimer.

HASIL DAN DISKUSI

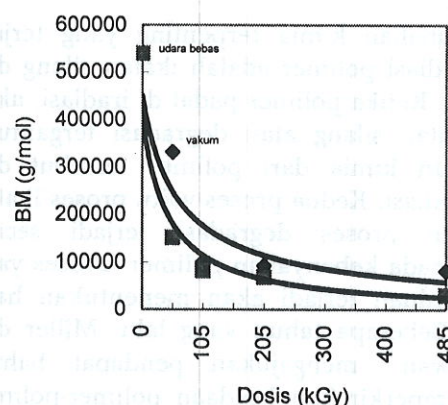
Degradasi

Dari hasil iradiasi sampel beberapa jenis poliester tersebut dapat diuraikan sebagai

berikut. Gambar 2 memperlihatkan reduksi pada berat molekul sampel-sampel yang telah diiradiasi, seperti pada Poli(3-hidroksibutirat) Gambar 2a, dan Poli(4-hidroksibutirat) Gambar 2b, terlihat bahwa sampel tereduksi dengan cukup ekstrim pada tahap awal iradiasi dibandingkan dengan sampel poliester yang lain. Degradasi berangsur-angsur bertambah dengan adanya peningkatan dosis. Dari gambar 2h dapat dilihat bahwa BM Poli(4- hidroksibutirat) yang diiradiasi dalam kondisi vakum pada dosis 45kGy terdegradasi sebesar 56,78% sedangkan pada kondisi udara bebas sampel terdegradasi sampai 80,27%. Oksigen dapat menjadi radikal selama waktu iradiasi, radikal ini menyebabkan reaksi oksidasi pada sampel yang akhirnya menghasilkan reaksi degradasi ketika sampel diiradiasi pada kondisi udara bebas.



Gambar 2a. Poli(3-hidroksi butirat)



Gambar 2b. Poli(4-hidroksi butirat)

Gambar 2c;d;e;f;g;h;i. Memperlihatkan penurunan BM yang berangsur-angsur karena degradasi yang disebabkan oleh peningkatan dosis iradiasi pada sampel poliester seperti poli(1,4-butilen adipat-co-1,4-butilen suksinat) (1,6-diisosiatoheksan), Poli(etilen adipat), Poli(1,3-propilen suksinat), Poli(1,6-heksametilen

adipat), Poli(1,3-propilen adipat), Poli(1,4-butilen adipat), Poli(etilen suksinat). Jelaslah bahwa iradiasi yang dilakukan pada sampel poliester tersebut diatas cenderung terdegradasi. Terjadi perubahan warna dari putih ke coklat pada sampel Poli(etilen suksinat), hal ini terjadi karena adanya degradasi yang disebabkan oleh masuknya oksigen kedalam bagian amorphous membentuk keton dan peroksida. Dari Gambar 2. dapat disimpulkan bahwa poliester yang mempunyai BM lebih besar dari 100.000 terdegradasi secara ekstrim dibandingkan dengan sampel yang mempunyai BM lebih rendah dari 100.000. Sehingga dapat juga dinyatakan bahwa poliester yang mempunyai BM yang tinggi atau rantai panjang lebih mudah terdegradasi, dimana rantai panjang tersebut terpotong-potong menjadi bagian bagian kecil pada waktu iradiasi. Poliester yang mempunyai BM rendah, karena rantainya pendek maka pergerakan rantai tidak terlalu kuat sehingga degradasi yang ekstrim pada BM tidak terjadi.

Degradasi pada poliester mudah terjadi walaupun pada dosis iradiasi rendah, karena efek radiasi pada linear poliester tergantung pada struktur kimia dan ratio metil/ester group. Contohnya biodegradable poliester : poli(glikolik acid) (PGA), Poli caprolactone (PCL), dan Poli(lactic acid) (PLA) mempunyai perbedaan sensitivitas radiasi.⁸

Pada dosis iradiasi rendah, poliester terdegradasi dengan pemotongan pada grup ester. Pada degradasi selama iradiasi terbentuk karboksilat, keton dan alkohol. Pada dosis iradiasi yang lebih tinggi, degradasi terjadi dengan pemutusan pada rantai utama. Eksitasi dan ionisasi yang terjadi pada poliester yang diiradiasi kebanyakan membentuk radikal bebas yang menyebabkan terjadinya ikatan silang dan atau degradasi pada rantai utama.⁸

Untuk semua tipe distribusi berat molekul, Ikatan C-C yang putus walau dalam jumlah kecil akan menghasilkan polimer dengan BM rendah, jika ikatan silang dan pemutusan rantai terjadi secara simultan, perubahan rata rata pada berat molekul diberikan sebagai berikut:

$$M_n/M_{n,0} = 1/[1 + u(y-x)] \quad (1)$$

Untuk distribusi random

$$M_w/M_{w,0} = 1/[1 + u(y-4x)] \quad (2)$$

Untuk distribusi Schulz-Zimm

$$M_w/M_{w,0} = \frac{2 \{uy - 1 + [1 + (uy/\sigma)]^{-a}\}}{(ux)^2 - 4 \{uy - 1 + [1 + (uy/\sigma)]^{-a}\} ux} \quad (3)$$

Dimana, M_n, M_w adalah jumlah dan berat, rata-rata berat molekul. $M_{n,0}, M_{w,0}$ adalah nilai awal; u adalah jumlah rata-rata derajat

polimerisasi; x adalah jumlah pemutusan rantai per unit struktural ($x = X/N$, X = total jumlah ikatan silang, N = total jumlah unit struktural); dan y adalah jumlah pemotongan rantai utama ($y = Y/N$, Y = total jumlah pemotongan rantai utama); $\sigma = M_n / (M_w - M_n)$.⁹

Pengikatan silang

Sampel poli(4-hidroksibutirat) dengan berat molekul lebih besar dari 500.000, diiradiasi pada kondisi vakum. Gambar 3. fraksi gel poli(4-hidroksibutirat) sebagai fungsi dari dosis iradiasi. Dapat dilihat bahwa pada dosis iradiasi 105 kGy kondisi vakum, terbentuk gel sebanyak 5,92% dan berangsur-angsur meningkat karena peningkatan dosis iradiasi. Pada dosis 485 kGy, terbentuk gel sebanyak 39,83%. Sedangkan iradiasi dengan kondisi udara bebas pada temperatur ruangan tidak terbentuk gel. Poliester terdiri dari bagian kristalin dan amorphous, ikatan silang sulit terbentuk pada phase kristalin jika iradiasi dilakukan pada temperatur ruangan. Pada temperature diatas titik leleh, bagian kristalin pada poliester dikonversikan menjadi amorphous, oleh karena itu lebih mudah berikatan silang pada waktu di iradiasi. Kenaikan temperatur pada iradiasi dalam kondisi vakum lebih tinggi dibandingkan pada kondisi udara bebas hal ini disebabkan karena pada kondisi vakum, temperatur mudah meningkat mengikuti hukum yang berkaitan dengan tekanan dan temperatur ($P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$). Disamping itu pada kondisi vakum tidak terjadi reaksi oksidasi yang menyebabkan degradasi. Ikatan silang dan pemutusan rantai adalah efek-efek yang terjadi jika polimer diiradiasi. Proses tersebut menyebabkan terjadinya gel bila proses ikatan silang lebih dominan daripada pemutusan rantai. Dari semua sampel poliester yang diiradiasi diketahui bahwa P4HB dengan berat molekul lebih besar dari 500.000, adalah polimer yang dapat berikatan silang bila diiradiasi, ini dibuktikan dengan pembentukan gel setelah diiradiasi dengan sinar gamma.

KESIMPULAN

Dari uraian tersebut dapat disimpulkan bahwa pada dosis rendah sampel poliester yang mempunyai bobot molekul lebih dari 100.000 (Poli(4-hidroksibutirat), Poli(3-hidroksibutirat)) terdegradasi secara lebih nyata dibandingkan sampel yang mempunyai BM lebih rendah dari 100.000 ((Poli(1,3-propilen suksinat), Poli(etilen suksinat), Poli(1,3-propilen adipat), Poli(1,4-butilen adipat), Poli(etilen adipat), poli(1,4-butilen adipat-co-1,4-butilen suksinat)1,6-diisocyanatoheksan, Poli(1,6-heksametilen adipat)). Iradiasi poli(4-hidroksibutirat) pada

kondisi vakum dan dosis tinggi akan menghasilkan gel, akan tetapi tidak terbentuk gel pada iradiasi dalam temperatur ruangan dan udara bebas.

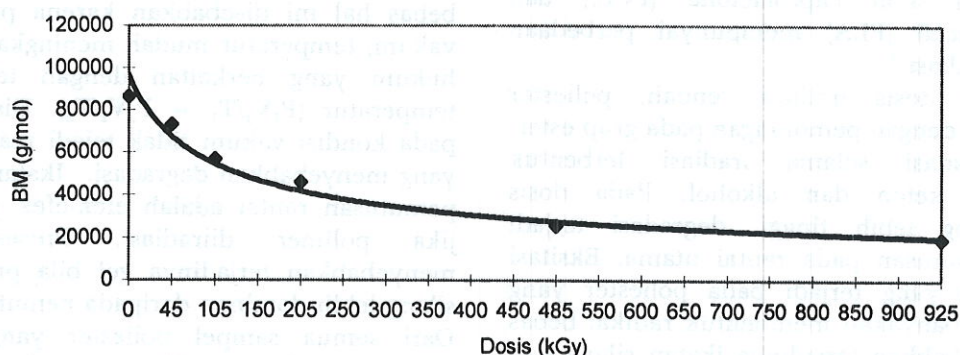
UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih pada Gunma University dan Japan Atomic Energy Research Institute yang telah memberikan fasilitas sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan lancar. Selain itu penulis mengucapkan terimakasih kepada Prof. H. Mitomo dari Gunma University dan Dr. F. Yoshii dari JAERI atas saran dan diskusinya.

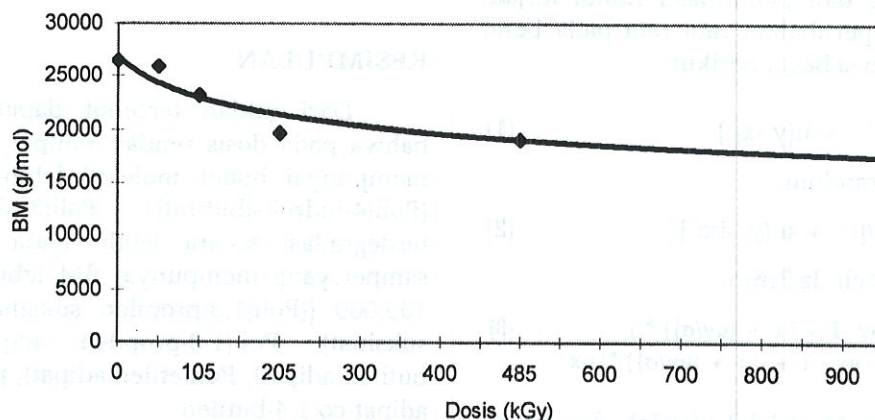
DAFTAR PUSTAKA

1. CHAPIRO A., Radiation Chemistry of Polymeric Systems, John Wiley & Sons, New York, 1962, p.1.
2. OLEJNICZAK J., ROSIAK J., and CHARLESBY A., Radiat.Phys. Chem, 38 (1991) 113.

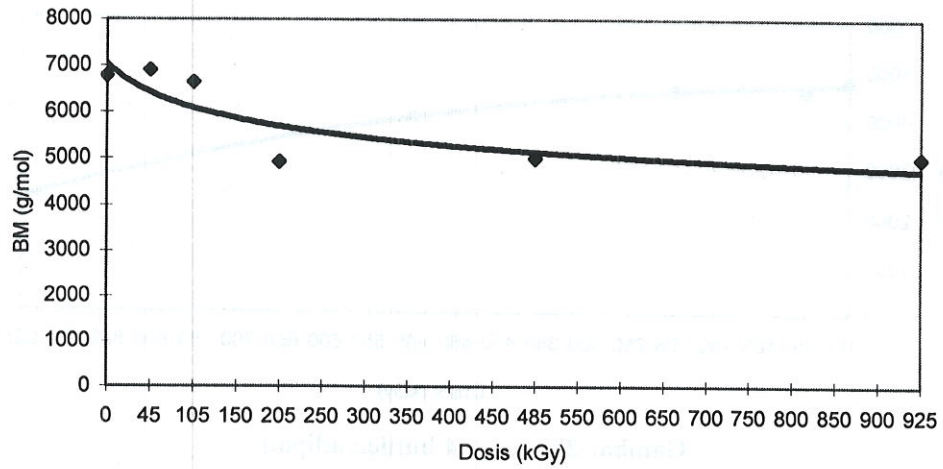
3. YAMAOKA H., in, UNDP/IAEA/RCA regional Training Course on Radiation Chemistry, Takasaki, Japan, 13 - 24 May 1991.
4. WALL L. A., J. Polym.Sci., 17 (1955) 141.
5. COLLINSON E. and SWALLOW A. J., Chem.Rev., 56 (1956) 471.
6. MILLER A. A., E. J. LAWTON, and BALWIT J.S., J. Polym. Sci., 14 (1954) 503.
7. PILATI F., Comp. Polymer science, 17 (1992) 275.
8. KUCHANOV S. I., Comp.Polymer science, 2 (1992) 23.
9. TABATA Y., ITO Y., TAGAWA S., Handbook of Radiation Chemistry, XIV (1991) 739.



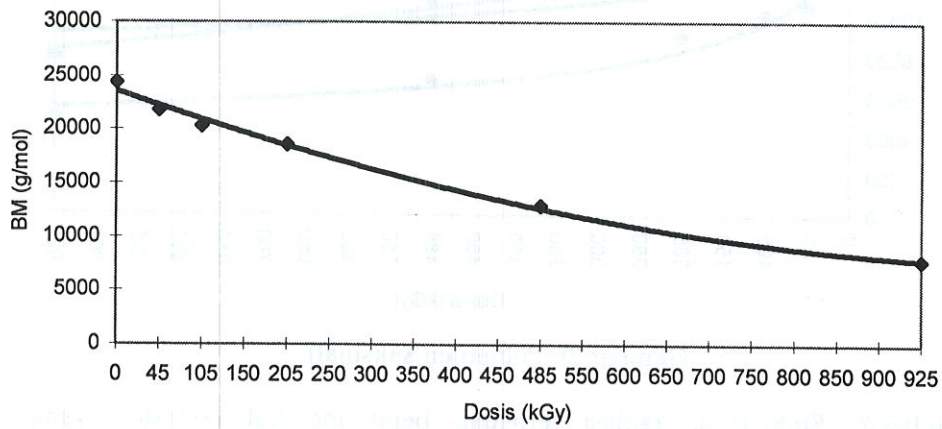
Gambar 2c. Poli(1,4-butilen adipat-co-1,4-butilen suksinat)1,6-diisosianatoheksan



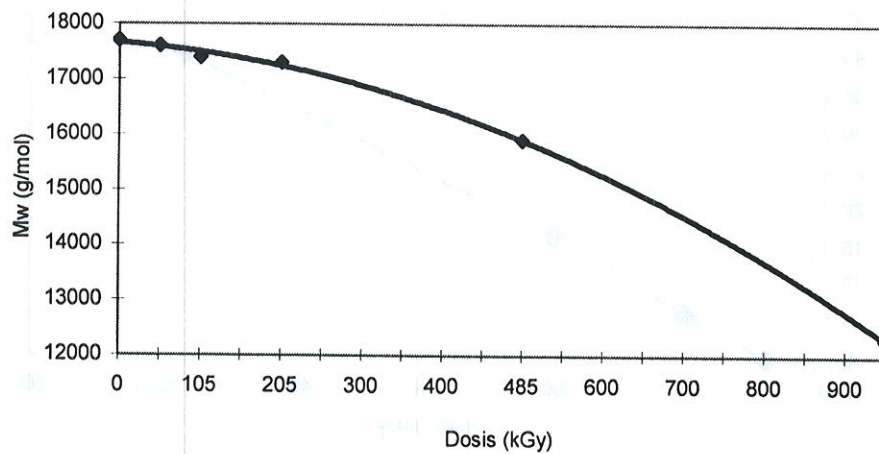
Gambar 2d. Poli etilen adipat



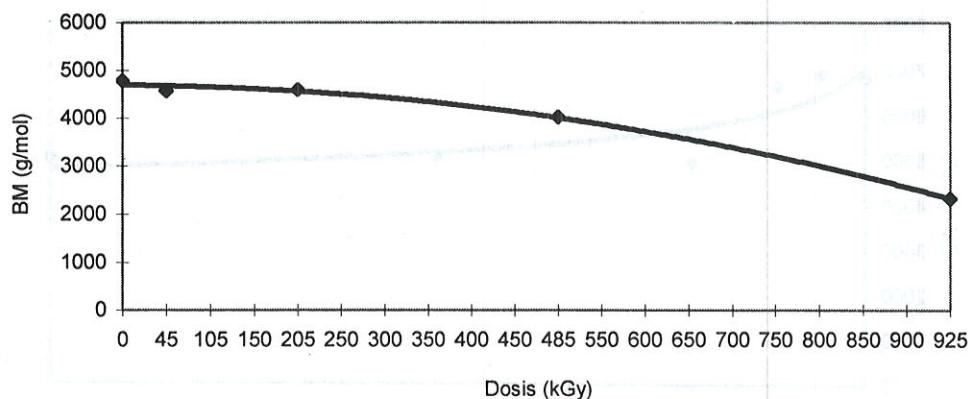
Gambar 2e. Poli propilen suksinat



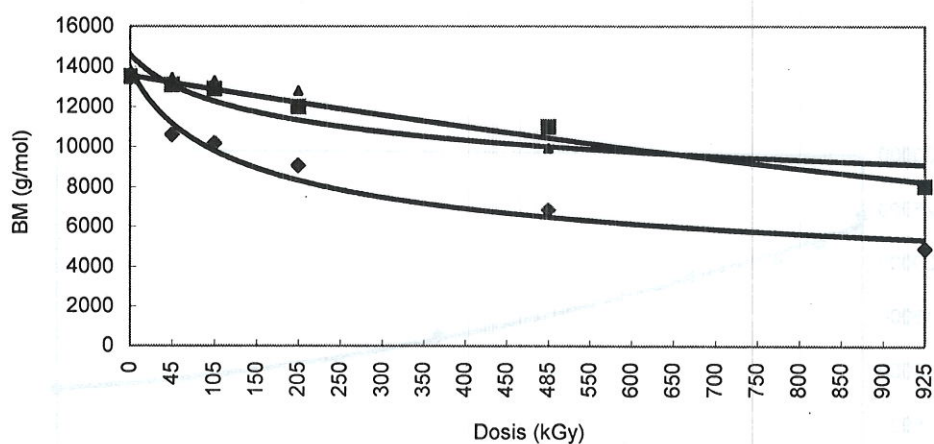
Gambar 2f. Poli(1,6-heksametilen adipat)



Gambar 2g. Poli propilen adipat

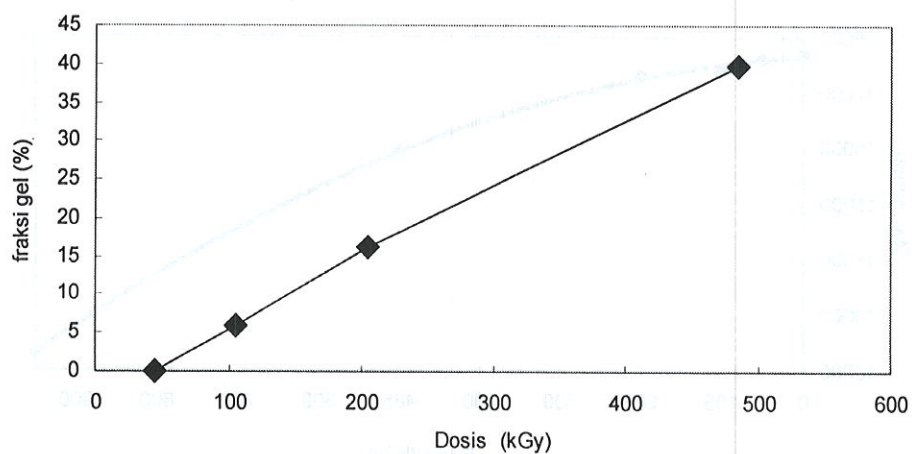


Gambar 2h. Poli(1,4-butilen adipat)



Gambar 2i. Poli(etilen suksinat)

Gambar 2. Efek dosis radiasi terhadap berat molekul poliester, yang diiradiasi dengan $\gamma^{60}\text{Co}$.



Gambar 3. Pengaruh dosis radiasi terhadap fraksi gel Poli(4-hidroksi butirat).

DISKUSI

TRI RETNO

Mengapa sampel terdegradasi pada waktu diiradiasi pada udara bebas, dan menghasilkan gel atau berkroslinking pada waktu diiradiasi pada kondisi vakum.

MERI.S

Karena Poliester terdiri dari bagian kristalin dan amorphous, ikatan silang sulit terbentuk pada phase kristalin jika iradiasi dilakukan pada temperatur ruangan. Pada temperature diatas titik leleh, bagian kristalin pada poliester dikonversikan menjadi amorphous, oleh karena itu lebih mudah berikatan silang pada waktu di iradiasi. Kenaikan temperatur pada iradiasi dalam kondisi vakum lebih tinggi dibandingkan pada kondisi udara bebas hal ini disebabkan karena pada kondisi vakum, temperatur mudah meningkat mengikuti hukum yang berkaitan dengan tekanan dan temperatur ($P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$). Disamping itu pada kondisi vakum tidak terjadi reaksi oksidasi yang menyebabkan degradasi.

KRISNA LUMBAN RAJA

Mengapa sampel yang lebih besar BM nya, turun dengan drastis BM nya bila diiradiasi pada kondisi ruangan?

MERI.S

Karena alipatik poliester yang mempunyai berat molekul lebih besar, lebih mudah terdegradasi dibandingkan alipatik poliester yang berberat molekul lebih rendah.

NOVI MUKTIARI

Apa kegunaan dari P3HB tersebut

MERI.S

Film, botol kosmetik, merilis pupuk pada petani an, kantong pembungkus dll.