

KARAKTERISTIK TERMAL POLIESTER MIKROBIAL POLI(HIDROKSIBUTIRAT)

Meri Suhartini dan Rahmawati

Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi (PATIR) - BATAN
Jl. Cinere Pasar Jum'at, Jakarta 12720

ABSTRAK

KARAKTERISTIK TERMAL POLIESTER MIKROBIAL POLI(HIDROKSIBUTIRAT).

Karakteristik Termal Poliester Mikrobal Poli(hidroksibutirat). Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik termal dan pengaruh radiasi pada poliester poli(hidroksibutirat). Karakterisasi yang dilakukan meliputi suhu leleh, densitas, kristalinitas, entalpi penggabungan, distribusi rangkaian dan pengaruh radiasi pada kopolimer poli(hidroksibutirat). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa karakteristik termal kopolimer mengalami perubahan signifikan dengan berubahnya komposisi kopolimer. Densitas kopolimer meningkat secara linier dengan naiknya kandungan 4HB. Entalpi penggabungan kopolimer, ΔH_u P(3HB-ko-4HB), sebesar 76 Jg^{-1} . Rangkaian 4HB terpanjang yang tergabung dalam kopolimer P(3HB-ko-4HB) adalah pada komposisi 4HB 68 %mol hingga 78 %mol. Radiasi P(4HB) pada kondisi vakum dan udara bebas menyebabkan degradasi yang cukup nyata, yaitu lebih dari 50%. Ikatan silang yang ditandai dengan pembentukan gel terjadi pada P(4HB) yang diradiasi dengan dosis lebih dari 105 kGy pada kondisi vakum.

Kata kunci: Poliester, Poli(hidroksibutirat), Radiasi, Entalpi Penggabungan, Kopolimer, P(3HB-ko-4HB), Ikatan silang

ABSTRACT

THERMAL CHARACTERISTIC OF MICROBIAL POLYESTER POLY(HYDROXYBUTYRATE).

The purpose of this research is to obtain thermal characteristic and radiation effect on polyester poly(hydroxybutyrate). The characterization includes melting temperature, density, crystallinity, heats of fusion, sequence distribution and radiation effect on poly(hydroxybutyrate) copolymer. The results show that thermal characteristics of copolymer were significantly changed by the composition of the copolymer. The density of copolymer increased linearly by increasing the 4HB content. The heat of fusion, ΔH_u value of P(3HB-co-4HB) copolymer was 76 Jg^{-1} . The P(3HB-co-4HB) copolymer includes a long continuous sequence of 4HB on the composition of 4HB 68-78 %mol. The molecular weight of P(4HB) decreased significantly above 50%, after irradiated in air and vacuum condition. Crosslinking which shown by gelation occurred on P(4HB) irradiated in vacuum condition at dose up to 105 kGy.

Key words : Polyester, Poly(hydroxybutyrate), Radiation, Heats of fusion, Copolymer, P(3HB-co-4HB), Crosslinking

PENDAHULUAN

Asam poli(hidroksialkanoat) PHA, dihasilkan oleh beberapa mikroorganisme sebagai cadangan energi. Poliester mikrobal ini merupakan termoplastik yang mempunyai sifat *biodegradable* dan *biocompatible*. Polimer PHA menarik perhatian kalangan peneliti dan industri sebagai termoplastik yang ramah lingkungan serta memiliki manfaat luas dalam bidang pertanian, kelautan dan medis [1].

Sifat fisik dan kemampuan suatu kopolimer terbiodegradasi sangat dipengaruhi oleh struktur kimia, misalnya terdapatnya ikatan silang, gugus samping, hidrofilisitas dan morfologi polimer yang meliputi struktur kristal, ukuran kristal, kristalinitas dan orientasi. Struktur

polimer ini tidak hanya berpengaruh pada mekanisme pertumbuhan polimer, tetapi juga pada mekanisme degradasi polimer tersebut [2].

Sifat ketahanan panas suatu polimer sangat penting dalam memperluas wilayah aplikasinya. Karena itu dilakukan beberapa teknik seperti kopolimerisasi dan *blending* untuk mengembangkan sifat termal polimer [3].

Proses radiasi telah diakui sebagai suatu teknologi yang paling penting dalam proses pengikatan silang polimer. Radiasi merupakan cara yang tepat untuk modifikasi bahan polimer melalui ikatan silang, *grafting* dan degradasi. Radiasi pengikatan silang polimer alami menghasilkan plastik yang *biodegradable*. Melalui

pengikatan silang, sifat kimia, fisik dan mekanik polimer dapat dikembangkan menjadi lebih luas.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik termal dan pengaruh radiasi pada poliester poli(hidroksibutirat).

METODE PERCOBAAN

Bahan

Poli(4-hidroksibutirat), P(4HB), berbentuk serbuk dan kopolimer poli(3-hidroksibutirat-ko-4-hidroksibutirat), P(3HB-ko-4HB), berbentuk film dibuat sendiri di laboratorium biologi dan kimia teknik, universitas Gunma-Jepang. Poli(3-hidroksibutirat), P(3HB) diperoleh dari ICI Co. Ltd., Jepang.

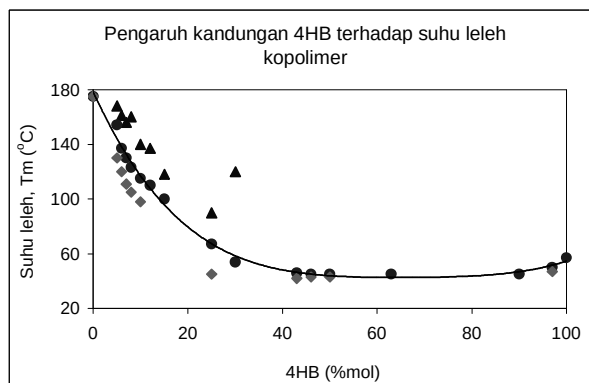
Cara Kerja

Analisis yang dilakukan meliputi *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, penentuan densitas kopolimer, penentuan komposisi kopolimer, distribusi rangkaian kopolimer, penentuan berat molekul kopolimer, *X-Ray Scattering (XRS)*, radiasi dan penentuan kandungan gel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Termal

Titik leleh kopolimer poli(hidroksibutirat) dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Grafik pengaruh kandungan 4HB terhadap suhu leleh kopolimer.

Kopolimer yang memiliki komposisi 4HB lebih kecil dari 40 %mol menunjukkan beberapa tipe sifat leleh. Berdasarkan literatur diketahui bahwa komponen 4HB sulit bergabung dalam kisi kristal 3HB karena dapat mengubah kisi kristal 3HB secara signifikan dan memperlihatkan rangkaian 4HB yang sebagian besar keluar dari kisi kristal P(3HB) [4]. Pada kondisi ini kopolimer menunjukkan nilai T_m yang hanya mengalami sedikit penurunan akibat keluarnya komponen 4HB. Keluarnya unit 4HB dari kisi kristal P(3HB) ditunjukkan pula dengan kisi

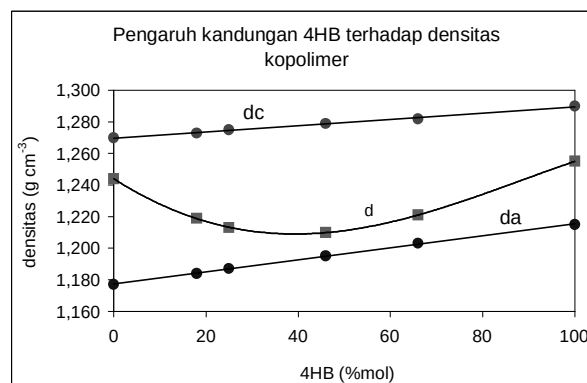
kristal utama yang tidak mengalami perubahan pada semua komposisi [4].

Garis tegas pada gambar 1 menunjukkan kurva T_m 4HB yang khas dari kopolimer P(3HB-ko-4HB). Diperkirakan penurunan T_m yang tajam bukan disebabkan komponen 4HB memenuhi kisi kristal P(3HB), tetapi karena ketidakaturan akibat keluarnya komponen 4HB.

Pada saat komponen 4HB dalam jumlah kecil masuk ke dalam kristal P(3HB), nilai T_m akan menurun sangat tajam karena terjadi ketidakaturan yang tinggi dan mencapai nilai T_m terendah. Nilai T_m terendah tiap kopolimer berada dibawah garis tegas, yang diasumsikan mendekati nilai T_m kristal P(3HB) pada komposisi 4HB 0 %mol hingga 10%mol. Hal yang sama juga berlaku untuk penurunan tajam pada komposisi 4HB 95 %mol hingga 100 %mol. Penurunan nilai T_m dibawah garis tegas lebih tajam dibandingkan kopolimer P(3HB-ko-3HV), yang menunjukkan terjadinya ko-kristalisasi [4].

Densitas dan Entalpi Penggabungan

Gambar 2 menunjukkan densitas P(3HB-ko-4HB) kristalin, amorf dan hasil pengamatan yang diplot terhadap komposisi 4HB.



Gambar 2. Grafik pengaruh kandungan 4HB terhadap densitas kopolimer

Pada umumnya kopolimer menunjukkan pola difraksi sinar x kedua komponen kristal. Untuk densitas kristalin P(3HB) digunakan $a = 0,576$ nm, $b = 1,320$ nm dan c (fiber period) = $0,596$ nm [5]. Sedangkan untuk P(4HB) digunakan $a = 0,775$ nm, $b = 0,479$ nm dan $c = 1,194$ nm [6]. Densitas kristalin kopolimer (DC), dapat ditentukan menggunakan data diatas. Densitas amorf (DA), ditentukan dalam waktu 1 menit dengan metode *floating* dalam larutan KBr-air, dan dilakukan *quenching* setelah meleleh sempurna. Densitas pengamatan (D), ditentukan menggunakan kolom gradien densitas pada suhu 25 °C. Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa densitas amorf P(3HB) sebesar 1,179 dan P(4HB) sebesar 1,213 dan densitas kopolimer meningkat secara linier dengan naiknya kandungan 4HB. Berdasarkan data tersebut dapat dihitung kristalinitas kopolimer, X (%) sebagai berikut :

Tabel 1. Berat molekul dan karakteristik termal P(3HB-ko-4HB)

Sampel	Fraksi 4HB (%mol)	Berat molekul		Karakteristik termal				ΔH_m^b (J/g)	Kristalinitas ^c X (%)
		Mnx10 ⁻⁴	Mw/Mn	T _g (°C)	T _m ^a (°C)				
1	0	5,8	3,4	4		176		90	72
2	19	6,6	3,1	-4	(55)	(112)	158	45	40
3	38	3,7	2,3	-6	54	(118)	(157)	6	18
4	65	9,1	3,1	-40	52	(115)	(156)	11	27
5	74	5,2	3,0	-43	53	(156)		22	33
6	94	4,2	2,8	-46	(44)	54		39	54

a. Nilai dalam tanda kurung () menunjukkan nilai T_m yang mempunyai puncak minor

b. ΔH_m dihitung berdasarkan jumlah semua T_m

c. Dihitung berdasarkan densitas kristalin dan amorf

$$X = DC(D - DA) / D(DC - DA) \dots\dots\dots (1)$$

Kristalinitas kopolimer tertera pada Tabel 1. Kristalinitas P(3HB), X P(3HB), mengalami penurunan tajam dari 72 % menjadi 18 % dengan penambahan fraksi 4HB hingga 38 %mol. Penambahan fraksi 4HB lebih lanjut akan meningkatkan kristalinitas kopolimer dan pada komposisi 4HB 94 %mol kristalinitas kopolimer menjadi 54 %mol.

Berdasarkan kristalinitas yang diketahui dan nilai ΔH_m sebesar 42 Jg^{-1} dari DSC, dapat diperkirakan entalpi penggabungan, ΔH_u , sebesar 76 Jg^{-1} atau hampir setengah dari ΔH_u P(3HB) yaitu 146 Jg^{-1} [7]. Nilai ΔH_u kopolimer mendekati ΔH_u poli(*caprolactone*), yang mempunyai 5 gugus CH_2 pada rantai utama per monomer, yaitu sebesar $78,1 \text{ Jg}^{-1}$ [8]. Nilai ΔH_u P(3HB) yang tidak muncul pada proses pemanasan DSC dapat pula dihitung. Jika rekristalisasi terjadi selama proses pemanasan, nilai ΔH_u menjadi lebih kecil daripada nilai diatas.

Suhu Leleh dan Distribusi Rangkaian P(3HB-ko-4HB)

Hubungan antara suhu leleh dan distribusi rangkaian kopolimer P(3HB-ko-4HB) ditentukan menggunakan NMR. Entalpi pembentukan P(3HB-ko-4HB) diestimasi dengan persamaan *Flory* [9] menggunakan suhu leleh (T_m) sampel yang telah difraksionasi. Distribusi rangkaian *dyad* juga dihitung dengan persamaan *Flory* menggunakan entalpi pembentukan P(3HB-ko-4HB). Nilai distribusi rangkaian *dyad* dibandingkan dengan perhitungan berdasarkan NMR, dengan koreksi terhadap ketidakteraturan komonomer pada rantai polimer.

Data distribusi rangkaian *dyad* dapat dijelaskan menggunakan statistik *Bernoullian* dengan mengasumsikan sampel merupakan jenis kopolimer acak. Pada model *Bernoullian*, fraksi *dyad* F_{33} , F_{34} , F_{43} , F_{44} dapat dinyatakan sebagai fraksi mol unit 4HB dalam polimer, yaitu F_{44} , sebagai berikut :

Tabel 2. Distribusi rangkaian *dyad* kopolimer P(3HB-ko-4HB) yang difraksionasi

Komposisi ^a (%mol)		Distribusi rangkaian <i>dyad</i> ^b (%)					Probabilitas kombinasi		p ^c
3HB	4HB		F_{33}	F_{34}	F_{43}	F_{44}	P_{34}	P_{43}	
92	8	(obs.)	86	5	6	3	0,06	0,69	0,75
		(cal.)	85	7	7	1	0,08	0,88	0,96
82	18	(obs.)	72	10	12	6	0,13	0,61	0,74
		(cal.)	67	15	15	3	0,18	0,83	1,01
71	29	(obs.)	56	14	17	13	0,22	0,53	0,75
		(cal.)	50	21	21	8	0,30	0,72	1,02
57	43	(obs.)	37	15	16	32	0,27	0,36	0,63
		(cal.)	32	25	25	18	0,44	0,58	1,02
32	68	(obs.)	8	21	24	47	0,70	0,33	1,03
		(cal.)	10	22	22	46	0,69	0,32	1,01
22	78	(obs.)	6	18	16	60	0,77	0,22	0,99
		(cal.)	5	17	17	61	0,77	0,22	0,99
19	81	(obs.)	6	14	15	71	0,76	0,18	0,94
		(cal.)	4	15	15	65	0,79	0,19	0,98
16	84	(obs.)	3	14	13	72	0,84	0,16	1,00
		(cal.)	3	13	13	71	0,81	0,16	0,97

a. Ditentukan menggunakan NMR-1H

b. Ditentukan menggunakan NMR-13C dan model Bernoullian

c. $P = P_{34} + P_{43}$

$$\begin{aligned} F_{33} &= F_3^2 = 1 - (F_4)^2 \\ F_{34} &= F_{43} = F_4(1 - F_4) \\ F_{44} &= (F_4)^2 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Jika unit sepanjang rantai kopolimer diperiksa, kemungkinan menemukan unit 3HB setelah unit 4HB atau sebaliknya adalah :

$$\begin{aligned} P_{34} &= (F_{34} + F_{43}) / 2 F_3 \\ P_{43} &= (F_{34} + F_{43}) / 2 F_4 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (3)$$

Derajat ketidakteraturan ditetapkan sebagai berikut :

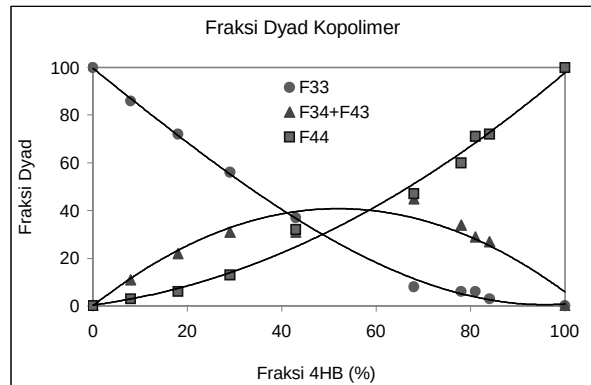
$$P = P_{34} + P_{43} \quad \dots\dots\dots (4)$$

Pada Tabel 2 ditunjukkan komposisi kopolimer P(3HB-ko-4HB), probabilitas kombinasi dengan distribusi rangkaian dyad dan nilai parameter *P*.

Nilai *P* untuk kopolimer acak mendekati 1,0. Nilai *P* pengamatan sangat berbeda dengan nilai *P* perhitungan dan nilainya kurang dari 1 pada kandungan 4HB 8 %mol hingga 43 %mol. Sedangkan pada saat kandungan 4HB 68 %mol hingga 84 %mol, nilai *P* pengamatan mendekati nilai *P* perhitungan, hal ini disebabkan distribusi rangkaian P(3HB-ko-4HB) pada sisi yang mengandung 4HB tinggi lebih mendekati jenis kopolimer acak dibandingkan sisi yang mengandung 4HB rendah.

Gambar 3 menunjukkan fraksi *dyad* yang diperoleh dari spektrum NMR C-13 sampel P(3HB-ko-4HB) yang difraksionasi.

Garis tegas mewakili model Bernoullian yang dihitung menggunakan Persamaan (1). Dengan memperhitungkan eksperimental error pada fraksi *dyad* pengamatan, sampel yang difraksionasi menunjukkan nilai yang berdekatan dengan hasil perhitungan.



Gambar 3. Grafik fraksi *dyad* kopolimer

Hal ini berarti sampel yang difraksionasi adalah tipe kopolimer acak.

Suhu leleh (T_m) kopolimer P(3HB-co-4HB) yang difraksionasi ditunjukkan pada Tabel 3.

Suhu leleh kopolimer mengalami penurunan dari 161 menjadi 41 °C dengan bertambahnya kandungan 4HB dari 8 %mol menjadi 68 %mol, kemudian terjadi kenaikan dari 41 hingga 53 °C dengan bertambahnya kandungan 4HB hingga 84 %mol. Suhu leleh P(3HB-ko-4HB) tidak hanya dipengaruhi oleh kandungan 4HB tetapi juga dipengaruhi oleh kristalinitas. Kristalinitas dapat ditentukan menggunakan densitas amorf dan kristalin [10]. Kristalinitas P(3HB-ko-4HB) minimum pada komposisi 4HB 40 %mol hingga 60 %mol, sebesar 20 %. Suhu leleh P(3HB-ko-4HB) juga minimum pada komposisi 4HB 40 %mol hingga 60 %mol, yang berarti kristalinitas pada komposisi 4HB 40 %mol hingga 60 %mol paling rendah namun tetap terbentuk 20 % kristalin.

Suhu leleh kopolimer mengalami penurunan pada kandungan 4HB 0 %mol hingga 40 %mol, sedangkan pada kandungan 4HB 40 %mol hingga 100 %mol suhu leleh cenderung konstan. Penurunan suhu leleh diperkirakan bukan karena komponen 4HB memenuhi kisi kristal 3HB, tetapi karena adanya ketidakteraturan pada

Tabel 3. Perbandingan nilai *P* dan panjang rangkaian rata-rata kopolimer yang dihitung berdasarkan DSC dan NMR

Komposisi (%mol)		T_m	P^a	P^b	Panjang rangkaian rata-rata ^c		Panjang rangkaian rata-rata ^d	
3HB	4HB	(°C)	(NMR)	(DSC)	Ln_{3HB}	Ln_{4HB}	Ln_{3HB}	Ln_{4HB}
92	8	161	0,75	0,88	16,67	1,45	12,5	1,09
82	18	159	0,74	0,87	7,46	1,64	5,56	1,22
71	29	144	0,75	0,78	4,59	1,87	3,45	1,41
57	43	43	0,63	0,90	3,68	2,78	2,33	1,75
32	68	41	1,03	0,89	1,42	3,02	1,47	3,13
22	78	48	0,99	0,94	1,29	4,59	1,28	4,55
19	81	51	0,94	0,96	1,31	5,59	1,23	5,26
16	84	53	1,00	1,03	1,18	6,21	1,19	6,25

a. $P = P_{34} + P_{43}$

b. Dihitung menggunakan persamaan Flory

c. $Ln_{3HB} = 1/P_{34}$ dan $Ln_{4HB} = 1/P_{43}$

d. $Ln_{3HB} = 1/(1-X_{3HB})$ dan $Ln_{4HB} = 1/(1-X_{4HB})$

permukaan kristal. Dalam hal ini diasumsikan entalpi penggabungan kopolimer P(3HB-ko-4HB) dapat dihitung menggunakan persamaan Flory :

$$1/T_m - 1/T_m^0 = (-R/\Delta H_u) \ln X_A \quad \dots\dots\dots (5)$$

dimana ΔH_u merupakan entalpi penggabungan per mol unit pengulangan, R adalah konstanta gas universal, T_m dan T_m^0 adalah suhu leleh kopolimer dan homopolimer. T_m homopolimer P(3HB) adalah 178°C dan T_m homopolimer P(4HB) adalah 57°C dan X_A adalah fraksi mol 3HB atau 4HB dalam kopolimer [10]. ΔH_u diperoleh dari plot $1/T_m$ terhadap $-\ln X_A$ untuk sampel P(3HB-ko-4HB). Dengan menggunakan Persamaan (6), entalpi penggabungan P(3HB) dan P(4HB) dapat dihitung dari nilai eksperimen pada Tabel 3, yaitu 72,5 Jg⁻¹ dan 120,8 Jg⁻¹. Entalpi penggabungan P(3HB) dan P(4HB) yang diperoleh dari entalpi pelelehan adalah 125 Jg⁻¹ dan 76 Jg⁻¹ [10]. Entalpi penggabungan kristal P(3HB) dan P(4HB) diperoleh dari puncak leleh (dengan asumsi rekristalisasi sampel tidak terjadi selama proses pemanasan DSC) dan dari kristalinitas yang diestimasi berdasarkan densitas pada literatur [10].

Apabila terjadi rekristalisasi sampel P(3HB) pada proses pemanasan DSC, entalpi penggabungan P(3HB) diperkirakan menjadi lebih kecil dibandingkan pada literatur [10]. Suhu leleh P(3HB-ko-4HB) mendekati konstan saat kandungan 4HB lebih dari 43 %mol, yang menunjukkan terjadinya pemisahan fase pada kedua komposisi. Ketika persamaan Flory digunakan untuk daerah kristal P(4HB), diperoleh nilai yang sangat besar dibandingkan literatur [10], yang berarti persamaan Flory tidak dapat digunakan untuk daerah kristal P(4HB).

Kopolimer yang dihasilkan dari polimerisasi kondensasi seperti kopoliester dan kopoliamida, dapat dikarakterisasi dengan parameter probabilitas kombinasi rangkaian, P , yang tidak tergantung pada komposisi kopolimer. Pada material tertentu, penggabungan kopolimer berlangsung pada range suhu yang luas dan kurva pelelehan berbentuk V [11]. Nilai parameter P kopolimer acak juga mendekati 1. Kopoliester yang terbentuk melalui biosintesis menunjukkan kecenderungan yang sama dengan yang dihasilkan melalui polimerisasi kondensasi [12].

Jika kondisi persamaan Flory terpenuhi, ketergantungan suhu leleh pada kandungan unit yang dapat mengkristal adalah pada hubungan antara probabilitas kombinasi rangkaian, P , dan komposisi keseluruhan. Untuk kopolimer acak, probabilitas kombinasi P dapat disamakan dengan fraksi mol unit yang dapat mengkristal dalam kopolimer, sehingga P dapat ditulis sebagai X_A . Jika kopolimer merupakan jenis kopolimer acak, kristalinitas kopolimer akan rendah pada jangkauan yang luas. Pada P(3HB-ko-4HB), kristalinitas terendah sebesar 20 %, pada range kandungan 4HB 40 %mol hingga 60 %mol. Pada Tabel 3 terlihat bahwa T_m kopolimer tidak menunjukkan perubahan yang berarti pada saat komposisi 4HB lebih dari 40 %mol. Hal ini

menunjukkan terbentuknya 2 fasa yang terpisah yaitu pada komposisi 4HB kurang dari 40 %mol dan lebih dari 40 %mol.

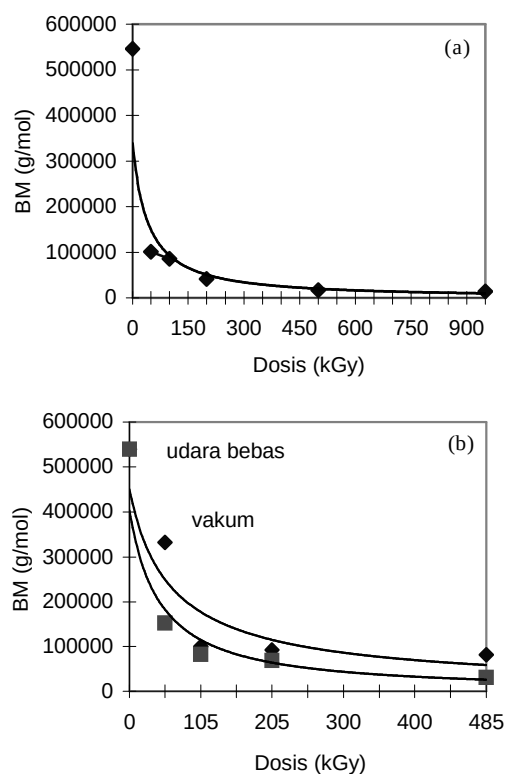
Apabila rangkaian 4HB yang tergabung dalam kopolimer P(3HB-ko-4HB) relatif panjang, tidak akan terjadi penurunan kristalinitas, bahkan pada kopolimer P(3HB-ko-4HB) yang difraksionasi.

Nilai parameter P yang dihitung berdasarkan data NMR hampir sama dengan yang dihitung berdasarkan data DSC, yang berarti nilai keacakan suatu kopolimer dapat diestimasi menggunakan temperatur leleh. Panjang rangkaian rata-rata yang dihitung dari NMR dan DSC menunjukkan nilai pertambahan terbesar pada komposisi 4HB 68 %mol hingga 78 %mol, yang berarti rangkaian 4HB terpanjang yang tergabung dalam kopolimer P(3HB-ko-4HB) adalah pada komposisi 4HB 68 %mol sampai dengan 78 %mol.

Pengaruh Radiasi pada P(3HB) dan P(4HB)

Gambar 4 menunjukkan penurunan berat molekul poli(hidroksibutirat) yang telah diradiasi. Penurunan berat molekul cukup signifikan pada tahap awal radiasi, dan mendekati konstan dengan penambahan dosis radiasi.

Pada Gambar 4(b) dapat dilihat bahwa berat molekul P(4HB) yang diradiasi dalam kondisi vakum dengan dosis 45 kGy mengalami degradasi sebesar 56,78 % sedangkan pada kondisi udara bebas sampel terdegradasi hingga 80,27%. Ketika sampel diradiasi pada



Gambar 4. Grafik pengaruh dosis radiasi terhadap berat molekul. (a).P(3HB), (b).P(4HB)

kondisi udara bebas, oksigen dapat menjadi radikal selama proses radiasi, radikal inilah yang menyebabkan reaksi oksidasi pada sampel yang kemudian menyebabkan degradasi berat molekul.

Poliester yang mempunyai berat molekul lebih besar dari 100.000 atau rantai panjang lebih mudah terdegradasi, dimana rantai panjang tersebut terputus menjadi bagian kecil pada waktu radiasi. Poliester dengan berat molekul rendah, karena rantainya pendek maka pergerakan rantai tidak terlalu kuat sehingga degradasi berat molekul tidak signifikan.

Degradasi pada poliester mudah terjadi walaupun pada dosis radiasi rendah, karena efek radiasi pada poliester linier tergantung pada struktur kimia dan perbandingan gugus metil/ester. Contohnya poliester *biodegradable* seperti poli(glikolik acid) (PGA), poli(*caprolactone*) (PCL), dan poli(*lactic acid*) (PLA) mempunyai perbedaan sensitivitas radiasi [13].

Pada dosis radiasi rendah, poliester terdegradasi dengan pemotongan pada gugus ester. Pada degradasi selama radiasi terbentuk karboksilat, keton dan alkohol. Pada dosis radiasi lebih tinggi, degradasi terjadi dengan pemutusan pada rantai utama. Eksitasi dan ionisasi yang terjadi pada poliester yang diradiasi umumnya membentuk radikal bebas yang menyebabkan terjadinya ikatan silang dan atau degradasi pada rantai utama [13].

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

$$M_n/M_{n,0} = 1/[1 + u(y-x)] \quad \text{..... (6)}$$

Untuk distribusi random :

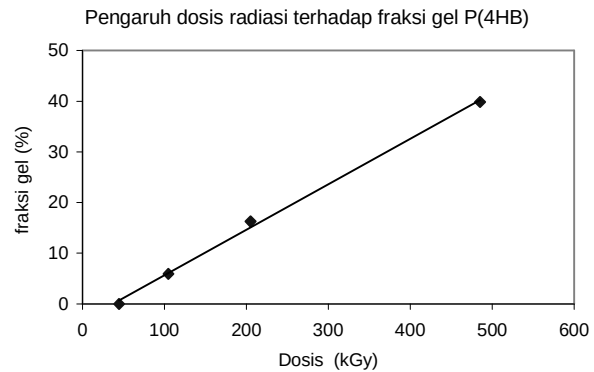
$$M_w/M_{w,0} = 1/[1 + u(y-4x)] \quad \text{..... (7)}$$

Untuk distribusi *Schulz-Zimm* :

$$M_w/M_{w,0} = \frac{2 \{uy - 1 + [1 + (uy/\sigma)]^{-a}\}}{(ux)^2 - 4\{uy - 1 + [1 + (uy/\sigma)]^{-a}\}ux} \quad \text{..(8)}$$

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); $\sigma = M_n/(M_w - M_n)$ [14].

P(4HB) dengan berat molekul lebih besar dari 500.000 diradiasi pada kondisi vakum. Gambar 5 menunjukkan fraksi gel P(4HB) sebagai fungsi dosis radiasi. Dapat dilihat bahwa pada dosis radiasi 105 kGy kondisi vakum, terbentuk gel sebanyak 5,92 % dan berangsur-angsur meningkat karena peningkatan dosis



Gambar 5. Pengaruh dosis radiasi terhadap fraksi gel P(4HB).

radiasi. Pada dosis 485 kGy, terbentuk gel sebanyak 39,83 %. Sedangkan radiasi dengan kondisi udara bebas pada suhu ruang tidak terbentuk gel. Poliester terdiri dari bagian kristalin dan amorf, ikatan silang sulit terbentuk pada fase kristalin jika radiasi dilakukan pada suhu ruang. Pada suhu diatas titik leleh, bagian kristalin pada poliester dikonversikan menjadi amorf, karena itu lebih mudah berikatan silang pada waktu diradiasi. Kenaikan suhu pada radiasi dalam kondisi vakum lebih tinggi dibandingkan pada kondisi udara bebas hal ini disebabkan pada kondisi vakum suhu mudah meningkat mengikuti hukum yang berkaitan dengan tekanan dan temperatur ($P_1 V_1/T_1 = P_2 V_2/T_2$).

Disamping itu pada kondisi vakum tidak terjadi reaksi oksidasi yang menyebabkan degradasi. Ikatan silang dan pemutusan rantai adalah efek yang terjadi jika polimer diradiasi. Proses tersebut menyebabkan terjadinya gel bila ikatan silang lebih dominan daripada pemutusan rantai. Pada sampel poliester yang diradiasi diketahui bahwa P(4HB) dengan berat molekul lebih besar dari 500.000 adalah polimer yang dapat berikatan silang bila diradiasi, yang dibuktikan dengan pembentukan gel setelah diradiasi dengan sinar gamma.

KESIMPULAN

Dari hasil percobaan yang dilakukan diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Karakteristik termal kopolimer P(3HB-ko-4HB) mengalami perubahan signifikan dengan berubahnya komposisi kopolimer.
2. Densitas kopolimer meningkat secara linier dengan naiknya kandungan 4HB. Kristalinitas kopolimer menurun tajam dari 72 % menjadi 18 % dengan penambahan fraksi 4HB hingga 38 %mol. Penambahan fraksi 4HB lebih lanjut akan meningkatkan kristalinitas kopolimer dan pada komposisi 4HB 94 %mol kristalinitas kopolimer menjadi 54 %. Entalpi penggabungan kopolimer, ΔH_u P(3HB-ko-4HB) sebesar 76 Jg⁻¹.
3. Suhu leleh kopolimer mengalami penurunan dari suhu 161°C menjadi 41°C dengan bertambahnya kandungan 4HB dari 8 %mol menjadi 68 %mol,

kemudian mengalami kenaikan dari suhu 41°C hingga 53 °C dengan bertambahnya kandungan 4HB hingga 84 %mol. Rangkaian 4HB terpanjang yang tergabung dalam kopolimer P(3HB-ko-4HB) adalah pada komposisi 4HB 68 %mol hingga 78 %mol.

4. Berat molekul P(4HB) yang diradiasi dalam kondisi vakum dengan dosis 45 kGy mengalami degradasi sebesar 56,78 % sedangkan pada kondisi udara bebas sampel terdegradasi hingga 80,27 %. P(4HB) dengan berat molekul lebih besar dari 500.000 adalah polimer yang dapat berikatan silang bila diradiasi, yang dibuktikan dengan pembentukan gel setelah diradiasi dengan sinar gamma.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Dr. Fumio Yoshii, Dr. N. Nagasawa dari TRCRE-JAERI, Prof. Dr. Hiroshi Mitomo dan Dr. Hsieh Wen-Chuan dari Universitas Gunma, Jepang. Atas bantuan, bimbingan dan diskusinya sehingga penelitian ini dapat dilaksanakan.

DAFTARACUAN

- [1]. Y. DOI, *Microbial Polyesters*, VCH Publisher, New York (1990)
- [2]. T. IWATA, Y. DOI, S.I. NAKAYAMA, H. SASATSUKI and S. TERAMACHI, *Int. J. Biol. Macromol.*, **25** (1999) 169
- [3]. N. YOSHIE, Y. AZUMA, M. SAKURAI and Y. INOUE, *J. Appl. Sci.*, **56** (1995) 17
- [4]. H. MITOMO and Y. DOI, *Int. J. Biol. Macromol.*, **25** (1999) 201
- [5]. M. YOKOUCHI, Y. CHATANI, H. TADOKORO, K. TERANISHI and H. TANI, *Polymer.*, **14** (1973) 267
- [6]. H. MITOMO, S. KOBAYASHI, N. MORISHITA and Y. DOI, *Polymer preprints Japan*, **44** (1995) 3156
- [7]. P.J. BARHAM, A. KELLER, E.L. OTUN and P.A. HOLMES, *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) 2781
- [8]. J. HUANG, K. MIN and J.L. WHITE, *Polym. Engin. Sci.*, **28** (1988) 1590
- [9]. P.J. FLORY, *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 848
- [10]. H. MITOMO, W. C. HSIEH, K. NISHIWAKI, K. KASUYA and Y. DOI, *Polymer.*, **42** (2001) 3455
- [11]. M. MURANO, *Polymer J.*, **1** (1970) 660
- [12]. H. MITOMO, T. TAKAHASHI, H. ITO and T. SAITO, *Int. J. Biol. Macromol.*, **24** (1999) 311
- [13]. S.I. KUCHANOV, *Comp. Polym. Sci.*, **2** (1992) 23
- [14]. Y. TABATA, Y. ITO, S. TAGAWA, *Handbook of Radiation Chemistry*, XIV (1991) 739