MODIFIKASI KARET ALAM VULKANISASI RADIASI MENJADI POLIMER HIDROGEL DENGAN TEKNIK RADIASI

Zainuddin[1], A. Sudradjat[1] dan Mirzan T. Razzak[2]
[1]Puslitbang Teknologi Isotop dan Radiasi (P3TIR) - BATAN
Jl. Cinere Pasar Jumat, Jakarta 12440
[2]Pusat Pendayagunaan Iptek Nuklir (PPIN), BATAN
Jl. Kuningan Barat Mampang Prapatan, Jakarta 12710

ABSTRAK

MODIFIKASI KARET ALAM VULKANISASI RADIASI MENJADI POLIMER HIDROGEL DENGAN TEKNIK RADIASI. Untuk meningkatkan sifat hidrofilik karet alam sehingga dapat dikategorikan sebagai polimer hidrogel, telah dilakukan percobaan *grafting* monomer hidrofilik, yaitu dimetilaminopropilakrilamida, N-vinilpirolidon, dimetilakrilamida dan hidroksietilmetakrilat dengan komonomer metilmetakrilat dan stirena pada film karet alam vulkanisasi radiasi dengan teknik radiasi simultan. Film karet dimasukkan ke dalam ampul gelas khusus yang berisi campuran monomer dan komonomer. Udara dalam ampul dikeluarkan dengan teknik vakum beku-leleh hingga tekanan berkisar 10^{-4} torr. Selanjutnya sampel diiradiasi dengan sinar gamma dari sumber Co-60 dan persentase *grafting* ditentukan secara gravimetri. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa persentase *grafting* meningkat dengan bertambahnya konsentrasi monomer dan dosis iradiasi, tetapi menurun dengan bertambahnya laju dosis. Kenaikan persentase *grafting* secara tajam pada tahap awal proses yang kemudian diikuti kenaikan secara perlahan dan akhirnya mendatar menunjukkan bahwa kinetika radiasi *grafting* dikontrol oleh difusi monomer ke dalam polimer karet, disamping kompetisi antara reaksi *grafting*, rekombinasi dan disproporsionasi. Berdasarkan sifat hidrofiliknya, ada dua film karet yang telah di*grafting* dapat dianggap sebagai polimer hidrogel, yaitu film karet yang telah di*grafting* dengan N-vinilpirolidon dan dimetilakrilamida dengan komonomer metilmetakrilat.

Kata kunci : Monomer, karet alam, radiasi, *grafting*, hidrogel

ABSTRACT

MODIFICATION OF RADIATION VULCANIZED NATURAL RUBBER INTO POLYMER HYDROGEL BY RADIATION TECHNIQUE. To improve the hydrophilicity of natural rubber to a state of being categorized as polymer hydrogel, experiment on grafting hydrophilic monomer that is dimethylaminopropylacrylamide, N-vinylpyrrolidone, dimethylacrylamide and hydroxyethylmethacrylate with methyl-methacrylate and styrene as co-monomer onto radiation vulcanized natural rubber film by mutual irradiation technique have been done. The rubber film was put into special glass ampoule, which contains mixture of monomer and co-monomer. The air was evacuated by freeze thaw technique till the pressure of approximately 10^{-4} torr was achieved. The sample was then irradiated by gamma rays from a Co-60 source, and the percentage of grafting was determined gravimetrically. The obtained results show that the percentage of grafting increased with increasing both irradiation dose and monomer concentration, but decreased as the dose rate increased. A rapid rise in the percentage of grafting at the early stage of the process followed by gradual increase and eventually level off suggest that a part from competition between grafting, recombination, and disprotionation, the kinetics of radiation grafting was monomer diffusion-controlled. Based on the hydrophilicity of the grafted films, two of them may be though as polymer hydrogel, i.e. the films grafted with N-vinylpyrrolidone and dimethylacrylamide with methylmethacrylate as co-monomer.

Key words : Monomer, natural rubber, radiation, grafting, hydrogel

PENDAHULUAN

Pemakain karet alam iradiasi sebagai bahan dasar dalam pembuatan alat/produk kesehatan dan kedokteran seperti kondom, sarung tangan dan dot bayi semakin perlu dipertimbangkan. Hal ini karena produk karet alam iradiasi memiliki beberapa keunggulan dibandingkan produk karet alam yang divulkanisasi dengan belerang, benzoil peroksida atau peroksida lainnya. Diantaranya adalah bebas sulfur dan nitrosamin, kandungan protein rendah, begitu pula kadar abu dan emisi SO_2 nya juga rendah jika produk tersebut dibakar [1]. Disamping itu,

Vol. 2 No. 2, Februari 2001, hal : 1 - 6
ISSN : 1411-1098

sejalan dengan perkembangan bidang kedokteran yang begitu pesat ternyata diperlukan pula suatu bahan atau alat yang bila berhubungan atau kontak langsung dengan jaringan tubuh atau darah seperti alat cuci darah, kantong darah, kateter, dan selang darah tidak menyebabkan reaksi atau penggumpalan (biokompatibel) [2,3].

Hasil pengujian di laboratorium belakangan ini menunjukkan bahwa beberapa alat kedokteran yang dibuat dari karet alam ataupun karet alam iradiasi seperti kateter dan selang darah relatif banyak menimbulkan reaksi pada jaringan tubuh dan lebih cepat menyebabkan penggumpalan darah terutama jika dibandingkan dengan alat yang sama tetapi dibuat dari polimer sintetik karet silikon dan poliuretan [4-6]. Berdasarkan fakta ini dan untuk lebih mendayagunakan karet alam iradiasi, khususnya dalam upaya mendapatkan bahan biomaterial baru, maka perlu dilakukan penelitian untuk memodifikasi karet alam, sehingga bersifat biokompatibel.

Dari literatur [7,8] diketahui bahwa diantara bahan yang mempunyai sifat biokompatibel adalah polimer hidrofilik (polimer hidrogel). Sifat ini dimiliki terutama karena hidrogel mempunyai kandungan air tinggi (>20%), dapat menyerap sejumlah air tetapi tidak larut di dalam air, lunak dan elastis sehingga mendekati sifat fisik jaringan tubuh.

Atas dasar itu pula, beberapa peneliti [4,13,14] telah melakukan percobaan untuk meningkatkan sifat hidrofilik karet alam dengan men*grafting*kan monomer hidrofilik pada film karet. Namun demikian hasil yang diperoleh sejauh ini belum dapat langsung diuji dan diaplikasikan sebagai bahan biokompatibel karena masih harus mengalami perbaikan mendasar, terutama kekuatan fisik dan mekanik karet alam hasil *grafting*.

Oleh karena itu, dalam makalah ini akan dilaporkan hasil penelitian untuk meningkatkan sifat hidrofilik polimer dasar tanpa merubah sifat fisik dan mekanik secara nyata dengan pemilihan pasangan monomer-komonomer dan metoda yang tepat. Diharapkan diantara pasangan monomer yang memiliki hidrofilisitas tinggi yaitu N,N-dimetil aminopropilakrilamida (DMAPAA), N-vinilpirolidon (NVP), N,N-dimetilakrilamida (DMAA) dan 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) dengan komonomer metilmetakrilat (MMA) atau stirena (St) dapat dihasilkan produk yang diinginkan.

TATA KERJA

Bahan

Film karet dengan tebal sekitar 0,7 mm dibuat dari lateks karet alam (produksi PTP XI Pasir Waringin) yang telah divulkanisasi secara radiasi, dengan cara menuangkan lateks tersebut pada cetakan gelas. Setelah kering, film karet dilepas, dicuci dan direndam dalam akuades selama ± 24 jam, setelah itu dikeringkan. Film karet ini kemudian dipotong-potong dalam ukuran 2 x 2 cm^2. Monomer hidrofilik dimetilamino-propilakrilamida (DMAPAA) dan dimetilakrilamida (DMAA), dibeli dari Kohjin Co., Ltd. (Jepang), sedangkan N-vinilpirolidon (NVP) dan hidroksietilmetakrilat (HEMA) dibeli dari Merck (Jerman). Komonomer metilmetakrilat (MMA) dan stirena (St), serta aseton juga dibeli dari Merck. Semua monomer dan komonomer digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut. Untuk memberikan gambaran hidrofilisitas/ hidrofobisitas monomer dan komonomer yang digunakan berikut ini adalah rumus kimia masing-masing bahan: DMAPAA: H_2=CHCON$(CH_2)_3$N$(CH_3)_2$, DMAA: H_2C=CHCON$(CH_3)_2$, NVP: C_6H_9NO, HEMA: H_2C=C$(CH_3)CO_2CH_2CH_2OH$, MMA: H_2C=C$(CH_3)CO_2CH_3$ dan St: C_6H_5CH=CH_2.

Metoda

Penempelan monomer hidrofilik pada film karet dilakukan dengan menggunakan teknik radiasi simultan, yaitu: film karet yang sebelumnya telah dikeringkan lagi dalam oven vakum pada suhu ± 60 °C hingga beratnya konstan (sekitar 0,3 gram, W_0), dimasukkan ke dalam ampul gelas khusus yang berisi campuran monomer dan komonomer dengan perbandingan tertentu (volume total 15 ml), kemudian udara dalam ampul dikeluarkan dengan teknik vakum beku-leleh hingga tekanan berkisar 10^{-4} torr. Selanjutnya sampel diiradiasi dengan dengan sinar gamma dari sumber Co-60 pada laju dosis dan dosis radiasi tertentu. Setelah iradiasi, film karet dikeluarkan dan dicuci dengan akuades sampai bersih, kemudian direndam dalam akuades selama ± 24 jam dan dididihkan dalam akuades selama ± 7 jam. Untuk menghilangkan sisa komonomer MMA atau St dalam film karet yang telah digrafting, film tersebut lebih lanjut diekstraksi dengan aseton pada suhu ± 60 °C selama ± 7 jam dan dikeringkan hingga beratnya konstan (W_g). Persentase *grafting* dihitung dengan menggunakan persamaan :

$$\text{Grafting (\%)} = \frac{(W_g - W_0)}{W_0} \times 100\%$$

Untuk menentukan besarnya kemampuan menyerap air film karet yang telah di*grafting*, film tersebut direndam dalam air pada suhu kamar (± 30 °C) sampai mencapai kesetimbangan *swelling*. Banyaknya air yang diserap dihitung dengan persamaan berikut:

$$\text{Absorpsi Air (\%)} = \frac{(W_s - W_g)}{W_g} \times 100\%$$

dimana: W_s adalah berat film karet yang telah di*grafting* dan di*swelling* dalam air.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh komonomer

Mengingat monomer hidrofilik tidak dapat berdifusi langsung masuk ke dalam molekul karet, karena

karet bersifat hidrofobik, maka supaya dapat berdifusi diperlukan suatu *carrier* atau pembawa dari jenis monomer hidrofobik. Monomer pembawa ini atau lebih dikenal sebagai komonomer mempunyai peranan yang sangat penting dalam proses *grafting*, khususnya dalam menciptakan kondisi dimana radikal polimer yang terbentuk dapat tepat menginduksi reaksi *grafting*. Dari Tabel 1 dapat dilihat bagaimana peranan komonomer MMA dan St pada radiasi *grafting* monomer.

Tabel 1. Pengaruh komonomer terhadap persentase *grafting* beberapa monomer hidrofilik pada karet alam vulkanisasi radiasi. Konsentrasi monomer dalam komonomer 50% v/v dosis 3 kGy dan laju dosis 3 kGy/jam

Komonomer	Persentase grafting (%)			
	DMAPAA	NVP	DMAA	HEMA
MMA	43,6	124,7	132,4	homopolimer
St	3,5	0,6	8,9	60,7

DMAPAA, NVP, DMAA, atau HEMA pada film karet alam. Didapatkan bahwa komonomer MMA merupakan komonomer yang baik untuk mendapatkan persentase *grafting* yang tinggi, sedangkan St termasuk komonomer yang dapat digunakan untuk keempat jenis monomer hidrofilik tersebut, meskipun hasil *grafting*nya relatif lebih rendah. Perbedaan hasil *grafting* dari kedua komonomer tersebut, terutama disebabkan oleh beberapa faktor seperti kemampuan komonomer men*swelling* karet alam, kelarutan komonomer dalam monomer hidrofilik, jumlah radikal komonomer yang terbentuk terutama kaitannya dengan induksi polimerisasi monomer atau pembentukan radikal karet alam. Peranan komonomer tersebut untuk lebih jelasnya mungkin dapat diidentikkan dengan peranan pelarut di dalam iradiasi *grafting*, kecuali keterlibatan komonomer ikut ter*grafting* bersama-sama monomer. Seperti telah dijelaskan oleh CHAPIRO [9], PAUL dan GARNETT [10], bahwa pelarut berfungsi mengendalikan atau memperbesar daya difusi monomer ke dalam bangunan molekul polimer yang akan di*grafting*. Difusi monomer ini sangat penting karena pada dasarnya mekanisme radiasi *grafting* terutama berawal dari pembentukan radikal polimer yang kemudian diikuti dengan reaksi dengan monomer yang ada disekitar, dan selanjutnya dalam tahap propagasi radikal polimer yang telah bereaksi tersebut lebih lanjut bereaksi lagi dengan monomer berikutnya (karena biasanya energinya masih cukup besar) hingga sampai pada akhirnya reaksi radikal tersebut berhenti (tahap terminasi). Secara sederhana mekanisme reaksi *grafting* tersebut dapat dituliskan sebagai berikut (P: polimer dan M:monomer):

$$P \xrightarrow{\wedge\wedge\wedge} P\bullet \text{ (radikal P)} \quad (1)$$

$$P\bullet + M \rightarrow PM\bullet \text{ (inisiasi)} \quad (2)$$

$$PM\bullet + M \rightarrow PMM\bullet \text{ (propagasi)} \quad (3)$$

$$PMM\bullet + M \rightarrow PMn \text{ (terminasi)} \quad (4)$$

Pengaruh konsentrasi monomer

Dari Table 2 dapat diketahui bahwa dengan bertambahnya konsentrasi monomer sampai pada suatu nilai maksimum (tergantung jenis monomernya) persentase total *grafting* juga meningkat. Untuk monomer DMAPAA konsentrasi maksimumnya adalah berkisar 30%, sedangkan DMAA, NVP, dan HEMA masing-masing adalah berkisar 50%, 70% dan 50% v/v. Di atas konsentarsi maksimum, persentase total *grafting* cenderung menurun. Hal ini karena pada konsentrasi monomer yang relatif tinggi kemungkinan terjadinya kompetisi reaksi antara rekombinasi sesama radikal monomer dan reaksi radikal monomer dengan radikal polimer karet cukup besar. Dalam hal ini, bilamana konsentrasi radikal monomer jumlahnya relatif jauh lebih besar dari pada radikal polimer karet, maka rekombinasi sesama radikal monomer akan lebih dominan. Akibatnya lebih banyak terbentuk homopolimer dari pada *grafting*. Meskipun demikian perlu dicatat disini bahwa sekalipun total *grafting* menurun di atas konsentrasi maksimum tidak berarti polimer hidrofilik yang ter*grafting* juga menurun, bahkan bisa sebaliknya bertambah, sebagaimana ditandai dengan meningkatnya kemampuan absorpsi air. Peningkatan absorbsi air ini tidak lain karena dengan bertambahnya monomer hidrofilik yang ter*grafting* maka semakin banyak pula gugus fungsi yang bersifat hidrofilik (gugus amida dan hidroksil).

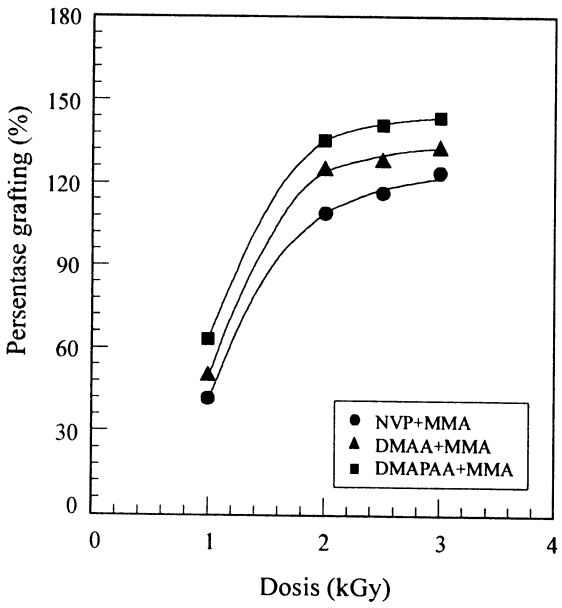
Tabel 2. Pengaruh konsentrasi monomer terhadap persentase *grafting* dan absorpsi air film karet setelah di*grafting*. Dosis 2 kGy (kecuali HEMA 3 kGy) dan laju dosis 3 kGy/jam.

Kopolimer grafting	Persentase grafting (%)	Absorpsi air
KA-g-PNVP/PMMA		
30 : 70	75,0	0,8
50 : 50	112,7	4,0
70 : 30	153,3	16,5
80 :20	141,7	46,3
KA-g-PDMAA/PMMA		
20 : 80	40,6	4,4
30 : 70	101,1	7,0
50 : 50	125,4	12,1
70 : 30	73,3	40,5
80 :20	homopolimer	-
KA-g-PDMAPAA/PMMA		
10 : 90	28,0	1,4
20 : 80	81,3	6,5
30 : 70	71,4	9,8
50 : 50	134,5	13,1
70 : 30	homopolimer	-
KA-g-PHEMA/PSt		
30 : 70	10,8	2,5
50 : 50	60,7	2,0
70 : 30	48,0	4,9
80 : 20	36,5	4,8

Vol. 2 No. 2, Februari 2001, hal : 1 - 6
ISSN : 1411-1098

Pengaruh dosis iradiasi

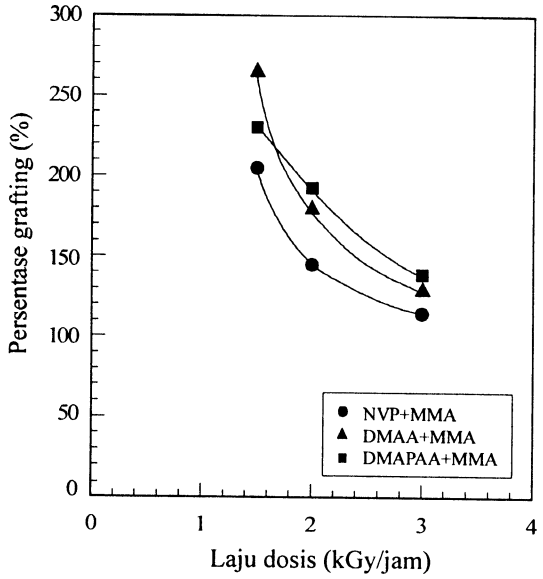
Pada Gambar 1 ditunjukkan hubungan antara persentase *grafting* dan dosis iradiasi. Jelas terlihat bahwa pada tahap awal proses *grafting*, persentase *grafting* meningkat tajam dengan bertambahnya dosis iradiasi yang kemudian diikuti dengan pertambahan yang relatif kecil dan akhirnya menjadi datar, meskipun dosis iradiasi terus ditingkatkan. Fenomena ini mengisyaratkan bahwa proses terjadinya *grafting* dikontrol oleh difusi monomer ke dalam matriks [11] dimana pada tahap awal proses, monomer belum mendapat hambatan yang berarti sehingga dengan mudah berdifusi menuju ke bagian aktif/ radikal polimer karet alam. Namun demikian, proses difusi ini akan mengalami perlambatan bilamana di bagian dalam polimer sudah terbentuk monomer *grafting* yang cukup merata (yang berakibat semakin rendahnya perbedaan tekanan osmosi) sehingga pertambahan persentase *grafting* juga menjadi semakin kecil. Selain itu, adanya kompetisi antara reaksi *grafting*, rekombinasi sesama momomer dan disproporsionasi [12] juga turut menyebabkan penurunan persentase *grafting*, yang akhirnya pada suatu titik kesetimbangan reaksi tidak ada lagi *grafting* yang terjadi, sekalipun dosis iradiasi terus dinaikkan. Kinetika reaksi dari keseluruhan proses tersebut sudah barang tentu sangatlah kompleks, tidak semudah yang digambarkan seperti pada reaksi (1) – (4). Dan untuk mempelajari hal ini perlu dilakukan penelitian tersendiri.



Gambar 1. Hubungan antara persentase *grafting* dan dosis iradiasi. Konsentrasi monomer dalam komonomer 50% v/v dan laju dosis 3 kGy/jam.

Pengaruh laju dosis

Oleh karena laju inisiasi polimerisasi monomer sebelum ter*grafting* pada polimer dasar (pada iradiasi simultan) sangat ditentukan oleh laju dosis, maka penggunaan laju dosis yang tepat diperlukan untuk mendapatkan hasil *grafting* yang diinginkan. Pada Gambar 2 dapat dilihat hubungan antara persentase *grafting* dan laju dosis. Dapat diamati bahwa persentase *grafting* menurun dengan bertambahnya laju dosis. Hal ini karena pada laju dosis tinggi jumlah radikal yang terbentuk persatuan waktu, terutama pada monomer dan komonomer adalah lebih besar, sehingga kemungkinan terjadinya kompetisi antara homopolimerisasi/ kopolimerisasi dan *grafting* semakin tinggi. Disamping itu sebagai akibat dari semakin tingginya konsentrasi radikal monomer yang terbentuk persatuan waktu menyebabkan *grafting* yang terjadi lebih banyak berupa polimer dengan rantai pendek dari pada polimer rantai panjang. Panjang pendeknya rantai cabang hasil *grafting* ini dapat diidentifikasi dengan mengukur berat molekul polimer *grafting* setelah terlebih dahulu dipisahkan dari polimer dasar dengan pelarut tertentu.

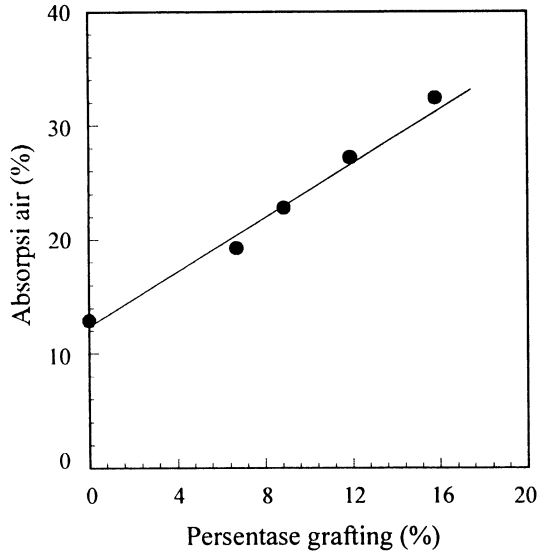


Gambar 2. Hubungan antara persentase *grafting* dan laju dosis. Konsentrasi monomer dalam komonomer 50% v/v dan dosis iradiasi 2 kGy.

Absorpsi air

Salah satu sifat fisika yang dapat digunakan sebagai indikator bahwa monomer hidrofilik telah ter*grafting* pada film karet alam adalah sifat hidrofilik yang dimiliki film karet tersebut, yaitu kemampuan menyerap air sampai pada kesetimbangan *swelling*. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya dari data Tabel 2 bahwa dengan bertambahnya konsentrasi monomer kemampuan menyerap air film karet juga bertambah. Meskipun untuk konsentrasi monomer yang relatif terlalu tinggi justru yang terjadi adalah sebaliknya, yaitu absorpsi air menjadi menurun. Hal ini jelas menggambarkan bahwa reaksi yang terjadi adalah lebih banyak homopolimerisasi dari pada *grafting*. Atas dasar ini pula maka telah dilakukan upaya *grafting* pada lateks karet alam (yang telah divulkanisasi secara radiasi) sedemikian rupa sehingga didapatkan

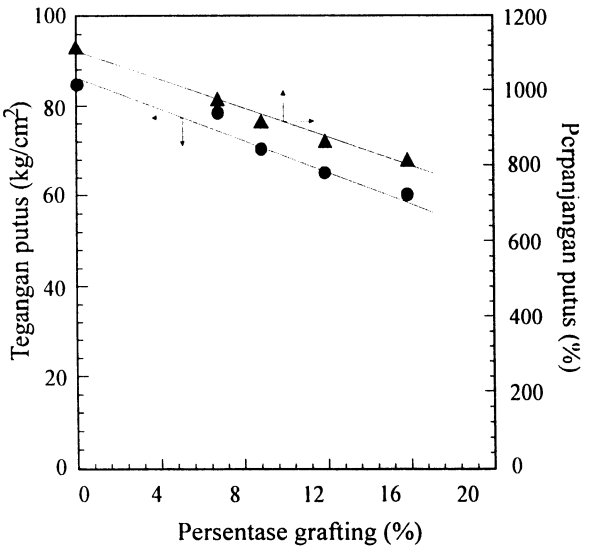
persentase total *grafting* serendah mungkin tetapi dengan absorpsi air yang cukup memadai (>20%). Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 3. Tampak dengan jelas bahwa hanya dengan total persentase *grafting* sekitar 16% sudah didapatkan film karet dengan kemampuan absorpsi air sekitar 33%. Konsep ini penting, terutama jika tidak dikehendaki terjadinya perubahan yang berarti pada sifat fisik dan mekanik bahan dasar.



Gambar 3. Pengaruh persentase *grafting* terhadap absorpsi air. NVP:MMA = 70:30, dosis 3 k Gy dan laju dosis 0,4 kGy.

Sifat mekanik

Tegangan putus dan perpanjangan putus film karet yang telah digrafting dengan monomer hidrofilik (sebagai contoh monomer NVP dengan komonomer MMA) dapat dilihat pada Gambar 4. Terlihat bahwa tegangan putus dan perpanjangan putus menurun secara bertahap dengan bertambahnya persentase *grafting*. Untuk tidak menyebabkan penurunan sifat mekanik yang drastis, persentase grafting monomer hidrofilik haruslah diusahakan tidak terlalu tinggi, sehingga absorpsi air yang sifatnya dapat menurunkan kekuatan mekanik tidak berlebihan. Upaya ini diantaranya dapat dilakukan dengan pemilihan laju dosis yang tepat sebagaimana telah dibahas sebelumnya.



Gambar 4. Pengaruh persentase *grafting* terhadap tegangan putus dan perpanjangan putus. NVP:MMA = 70:30, dosis 3 kGy dan laju dosis 0,4 kGy/jam.

KESIMPULAN

Dengan teknik radiasi simultan dan penggunaan komonomer yang tepat, monomer hidrofilik DMAPAA, NVP, DMAA dan HEMA dapat di*grafting* pada karet alam vulkanisasi radiasi. Dari hasil ini beberapa kesimpulan dapat diambil:

1. Komonomer MMA adalah *carrier* yang baik untuk monomer DMAPAA, NVP, DMAA, terutama untuk mendapatkan persentase *grafting* yang tinggi pada karet alam.Sedangkan St lebih sesuai untuk monomer HEMA meskipun persentase *grafting* yang diberikan relatif lebih rendah.
2. Berdasarkan fakta bahwa pada tahap awal proses *grafting*, persentase *grafting* meningkat tajam dengan bertambahnya dosis iradiasi yang kemudian diikuti dengan pertambahan yang relatif kecil dan akhirnya menjadi datar, maka reaksi *grafting* monomer DMAPAA, NVP, DMAA dan HEMA dengan komonomer MMA atau St pada film karet alam dikontrol oleh difusi monomer ke dalam polimer karet.
3. Film karet alam setelah di*grafting* dengan monomer NVP atau DMAA mempunyai kemampuan menyerap air di atas 20% sehingga material ini dapat disebut sebagai polimer hidrogel.

DAFTAR ACUAN

[1]. IKADA, Y., IWATA, H., HORII, F., MATSUNAGA, T., TANIGUCHI, M., SUZUKI, M., TAKI, W., AMAGATA, S., YONEKAWA, Y. and HANDA, H., "Blood compati-bility of hydrophilic polymers", *J. Biomater. Res.*, **15** (1981) 697

[2]. RATNER, B.D. and HOFFMAN, A.S., "Hydrogels for medical and related applications", *ACS Symp. Series*, **31** (1976) 1

[3]. HOFFMAN, A.S., "Application of radiation processing on biomedical engineering, A review of the preparation and properties of novel biomaterials", *Radiat. Phys. Chem.*, **9** (1977) 207

[4]. MIRZAN, T.R., OTSUHATA, K., TABATA, Y., OHASHI, F. and AKEUCHI, A., "Modification of natural rubber tube for biometrials I. Radiation-induced grafting of acrylamide onto natural rubber tubes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **36** (1988) 645