

SIFAT POLIMER DAN KEMAMPUAN TERBIODEGRADASI BLEND BIODEGRADABLE POLYMER POLI (L-ASAM LAKTAT) (PLLA)

Johner Sitompul^{*)}, Rizki Insyani, Daniel Prasetyo, Hermawan Prajitno, dan
Hyung Woo Lee^{*)}

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Bandung, 40132
Telp: (022) 2500989, Fax: (022) 2501438

^{*)}Penulis korespondensi: sitompul@che.itb.ac.id dan leehw@che.itb.ac.id

Abstract

POLYMER PROPERTIES AND BIODEGRADABILITY OF BLEND BIODEGRADABLE POLYMER POLY (L-ASAM LAKTAT) (PLLA). *This paper concerns on blending method of Poly(D,L-lactic acid) (PDLLA) and poly(ethylene glycol) (PEG) to modify mechanical and biodegradability properties of poly(L-lactic acid) (PLLA) through solution blending method using solvent mixture of dichloromethane-ethanol. Polymer samples were then characterized using FTIR, DSC, UTM, and enzymatic degradation test. FTIR spectrum of pure PLLA showed specific IR absorption peaks at respective wave number. Further, polymer blend samples showed absorption peak shifts at 1755 cm^{-1} and 1382 cm^{-1} for PLLA/PDLLA due to stereocomplex interaction and at 3429 cm^{-1} due to hydrogen bond interaction. DSC results showed that there was melting temperature depression for all polymer blend samples compared to pure PLLA with increasing of either PDLLA or PEG composition. In PLLA/PDLLA, two melting points were found because of homocrystallite and stereocomplex phase formation. While PLLA/PEG samples showed increasing crystallinity to 69% at 20%-wt PEG composition. Mechanical analysis showed that 10%-wt of PDLLA addition in PLLA produced better mechanical performance than pure PLLA while 20%-wt of PEG addition showed highest elongation at break with the value of 89%. Polymer blend samples were degradable during enzymatic degradation test represented by percent weight loss with maximum value of 21% for PLLA/PEG sample.*

Keywords : enzymatic degradation; Poly(lactic acid); polymer blend; polymer properties; solution-blending

Abstrak

Makalah ini membahas metoda blending Poli(D,L-asam laktat) (PDLLA) and poli(etilen glikol) (PEG) dalam upaya modifikasi sifat mekanik, sifat termal dan sifat terbiodegradasi dari poli(L-asam laktat) (PLLA) melalui suatu metoda solution blending dengan solven berupa campuran dichlorometan-etanol. Sampel-sampel dari polimer dikarakterisasi menggunakan FTIR, DSC, UTM dan uji degradasi enzimatik. Spektrum FTIR dari PLLA murni menghasilkan puncak absorpsi spesifik IR pada panjang gelombang tertentu. Lebih jauh, sampel dari polymer blend PLLA/PDLLA menghasilkan pergeseran puncak absorpsi pada panjang gelombang 1755 cm^{-1} dan 1382 cm^{-1} karena terbentuknya interaksi stereocomplex dan pada 3429 cm^{-1} karena interaksi melalui ikatan hidrogen. Hasil analisa DSC menunjukkan terjadinya perubahan temperatur leleh untuk seluruh sampel-sampel polymer blend dibandingkan PLLA murni, khususnya dengan meningkatnya komposisi PDLLA atau PEG dalam polymer blend. Untuk blend PLLA/PDLLA, terbentuk dua temperatur leleh dikarenakan pembentukan fasa homocrystallite dan stereocomplex. Sementara itu, sampel-sampel PLLA/PEG menghasilkan peningkatan konsentrasi kristalinitas menjadi 69% pada komposisi 20%-b PEG. Hasil analisa pengukuran sifat mekanik menunjukkan bahwa penambahan sebesar 10%-b PDLLA ke PLLA murni akan memberikan sifat mekanik yang lebih baik dari PLLA murni, sedangkan penambahan 20%-b PEG menghasilkan sifat elongation at break tertinggi sampai peningkatan nilainya sebesar 89%. Untuk sifat terbiodegradasi, sampel-sampel polymer blend terbiodegradasi secara enzimatik dengan prosentase kehilangan maximum sampai sebesar 21% untuk blend sampel PLLA/PEG.

Kata kunci : degradasi enzimatik; Poli(asam laktat); polymer blend; sifat-sifat polimer; solution-blending

How to Cite This Article: Sitompul, J., Insyani, R., Prasetyo, D., Prajitno, H., dan Lee, H.W., (2014), Sifat Polimer dan Kemampuan Terbiodegradasi *Blend Biodegradable* Polymer Poli(L-Asam Laktat) (PLLA), Reaktor, 15(2), 79-86, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.15.2.79-86>

PENDAHULUAN

Konsumsi plastik berbasis *petro-based polymer* sebagai bahan baku produk komersial akan semakin meningkat dari tahun ke tahun seiring dengan meningkatnya populasi dan kebutuhan manusia serta perkembangan teknologi. Produksi plastik konvensional berkontribusi pada dampak lingkungan yaitu penggunaan minyak bumi, emisi gas CO₂ dan limbah plastik yang tidak terdegradasi. Untuk mengurangi resiko kerusakan lingkungan yang diakibatkan oleh hal tersebut, kini telah banyak diproduksi material ramah lingkungan berbahan baku plastik yang berasal dari biomassa dan memiliki kemampuan terdegradasi secara alamiah. Upaya untuk produksi asam laktat sebagai *platform chemical* (kimia dasar) dari biomassa (sangat gencar dilakukan karena Poli(asam laktat) (PLA) dari LA terbarukan akan membuat PLA akan reaktif mudah sekali terbiodegradasi sebagai suatu *life cycle* yang hampir sempurna (Sitompul dkk., 2014). PLA merupakan poliester termoplastik yang memiliki atom C asimetrik atau kiral sehingga memiliki tiga jenis struktur polimer yang berbeda yaitu poli(L-asam laktat) (PLLA), poli(D-asam laktat) (PDLA), dan poli(D,L-asam laktat) (PDLLA) (Auras dkk., 2010; Rein, 2010). Poli(L-asam laktat) (PLLA) telah diketahui sebagai *biodegradable polymer* sejak tahun 1960 (Park dkk., 1999) dan telah banyak digunakan sebagai biomaterial dalam aplikasi biomedis seperti material implant, jahitan operasi, dan sistem penghantar obat terkontrol karena memiliki sifat biokompatibilitas dan biodegradabilitas yang baik (Tsuji, 2005; Pan dkk., 2009; Park dkk., 1999)

Poli (L-asam laktat) (PLLA) merupakan bioplastik yang memiliki potensi sebagai alternatif substitusi polimer berbasis minyak bumi karena PLLA memiliki sifat fisik polimer termoplastik, modulus elastisitas yang tinggi serta dapat diproses (Pan dkk., 2009; Hirata dan Kimura, 2010). Penggunaan PLLA sebagai bahan mentah dalam industri polimer juga menjadi solusi untuk mengatasi beberapa masalah lingkungan terutama dalam hal limbah plastik yang tidak dapat terdegradasi di alam dengan mudah. Bagaimanapun juga, PLLA memiliki kekurangan yang membatasi penggunaannya dalam beberapa aplikasi tertentu. Pada aplikasi komersial, dalam proses produksi material pembungkus skala besar (*film and sheet casting, stretch blow molding dan injection molding*), PLLA memiliki masalah karena sifatnya yang kaku, mudah patah, dan laju kristalisasi yang rendah (Tsuji, 2005). Walaupun kekuatan tensil/luluh (*tensile strength*) dan modulus elastiknya sebanding dengan plastik berbasis minyak bumi, nilai *toughness* yang rendah akan membatasi penggunaannya dalam aplikasi komersial yang membutuhkan ketahanan

terhadap deformasi pada level aplikasi beban yang tinggi (*high stress level*) (Gui dkk., 2012).

Untuk mengatasi masalah tersebut, beberapa penelitian telah dilakukan untuk memodifikasi sifat fisik PLLA melalui beberapa metode umum yaitu *blending*, kopolimerisasi, dan proses pembuatan komposit (Pan dkk., 2009). *Blending* dua jenis polimer atau lebih merupakan proses modifikasi PLLA yang umum dan ekonomis karena hanya memanfaatkan interaksi fisik antara kedua jenis polimer yang digabungkan (Auras dkk., 2010). Modifikasi PLLA dengan polimer lain menggunakan metode *solution blending* telah terbukti dapat meningkatkan elastisitas dan biodegradabilitas PLLA. Pada umumnya, *plasticizer* seperti poli(etilen glikol) (PEG) dapat meningkatkan nilai *elongation at break* PLLA dari 1% hingga 10% (Sheth dkk., 1997; Hassouna dkk., 2011). Younes and Cohn (1998) melaporkan bahwa poli(L-asam laktat) (PLLA) dan PEG dapat membentuk larutan campuran yang *miscible* pada saat komposisi PEG sebesar 0-20% berat.

METODE PENELITIAN

Metoda Eksperimen dan Metoda Karakterisasi Polimer Blend

Modifikasi sifat fisik poli(L-asam laktat) (PLLA) dilakukan dengan *solution blending* (pencampuran larutan) terhadap kelompok poli(asam laktat) (PLA) untuk meningkatkan sifat polimer dan sifat kemampuan terbiodegradasi. Dalam penelitian ini, PLLA komersial akan dimodifikasi sifatnya dengan PDLLA, yang merupakan hasil polikondensasi langsung dari monomer asam laktat campuran (Lee dkk., 2013). Metode modifikasi menggunakan metode *solution blending*. Hasil polimer *blend* PLLA/PDLLA kemudian dianalisis gugus fungsi, sifat termal, mekanik, dan kemampuan terbiodegradasinya dan dibandingkan dengan polimer *blend* PLA/PEG pada komposisi yang sama.

Bahan dan Alat

Bahan terdiri dari poli(D,L-asam laktat) (PDLLA) hasil sintesis melalui polikondensasi langsung pada temperatur 180°C dan tekanan 10 torr selama 30 jam dan memiliki berat molekul (M_v) sebesar 79.000 gram/mol. Biji plastik komersial PLLA (M_n = 148.000 gram/mol) sebagai matriks polimer disuplai oleh *LG Chemical Company, South Korea* dan merupakan hasil polimerisasi bahan baku LA yang berasal dari biomassa yang bersifat *biodegradable*. PEG 400 komersial sebagai *plasticizer* dibeli dari Merck, diklorometana teknis dan etanol 96% dari PT. Bratachem, enzim proteinase K (*lipophylic*) yang diproduksi oleh Sigma-Aldrich, sedangkan buffer karbonat (NaHCO₃-Na₂CO₃) pH 8,5, aqua bidistilasi, dan natrium azida, dibeli dari Merck.

Produksi Polimer *Blend* PLA (Insyani, 2014)

Polimer (PLLA, PDLLA, dan PEG), dengan masing-masing berat 1,25 gram, dilarutkan terlebih dahulu dengan pelarut campuran diklorometana-etanol volume 25 ml. Kedua larutan polimer dicampurkan (PLLA/PDLLA dan PLLA/PEG) melalui metode *solution-blending* selama dua sampai tiga jam pada kondisi temperatur 25°C di dalam *water bath* yang dilengkapi dengan pengendali temperatur dan tekanan atmosferik. Komposisi PDLLA dan PEG terhadap PLLA divariasikan dengan rasio 0-20%-berat. Kemudian larutan polimer hasil *blending* dicetak dengan metode *solvent-casting* (Auras dkk., 2010) di atas cetakan dan dikeringkan selama 24 jam pada temperatur 25°C. Semua film polimer *blend* PLLA/PDLLA dan PLLA/PEG kemudian dianalisis gugus fungsi, sifat termal, sifat mekanis dan kemampuan biodegradasinya, yang dijelaskan dalam paragraf berikut.

Metoda Karakterisasi Polimer *Blend* PLA

Analisis gugus fungsi dengan spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR)

Film PLLA dan PLLA/PDLLA dan PLLA/PEG dimasukkan ke dalam tempat sampel pada peralatan FTIR (IRPrestige-21 Shimadzu). Spektra infra merahnya direkam pada bilangan gelombang 500 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} .

Analisis sifat mekanis dengan universal testing machine (UTM).

Film polimer-*blend* dibentuk dengan ukuran yang seragam, yaitu panjang 100 mm dan lebar 28 mm. Uji tarik dilakukan dengan alat UTM (TESTONE, TO-101) pada kecepatan tarik 12,5 mm/detik. Pengukuran dilakukan dengan menguji 4 spesimen untuk setiap sampelnya.

Analisis sifat termal dengan *differential scanning calorimetry* (DSC)

Sampel diuji dengan peralatan DSC (TA Instruments, DSC 2010) pada rentang suhu 25-250°C dengan kecepatan pemanasan 10°C/menit. Data yang diperoleh berupa termogram pola laju alir panas (*heat flow*) ketika dipanaskan dari suhu 25-250°C pada pemanasan kedua (*second heating*). Sebagai catatan, pemakaian pemanasan pertama (scan pertama) pada umumnya tidak dapat langsung digunakan untuk mendeteksi temperatur kristalisasi (T_c).

Analisis degradasi enzimatik dengan enzim Proteinase K

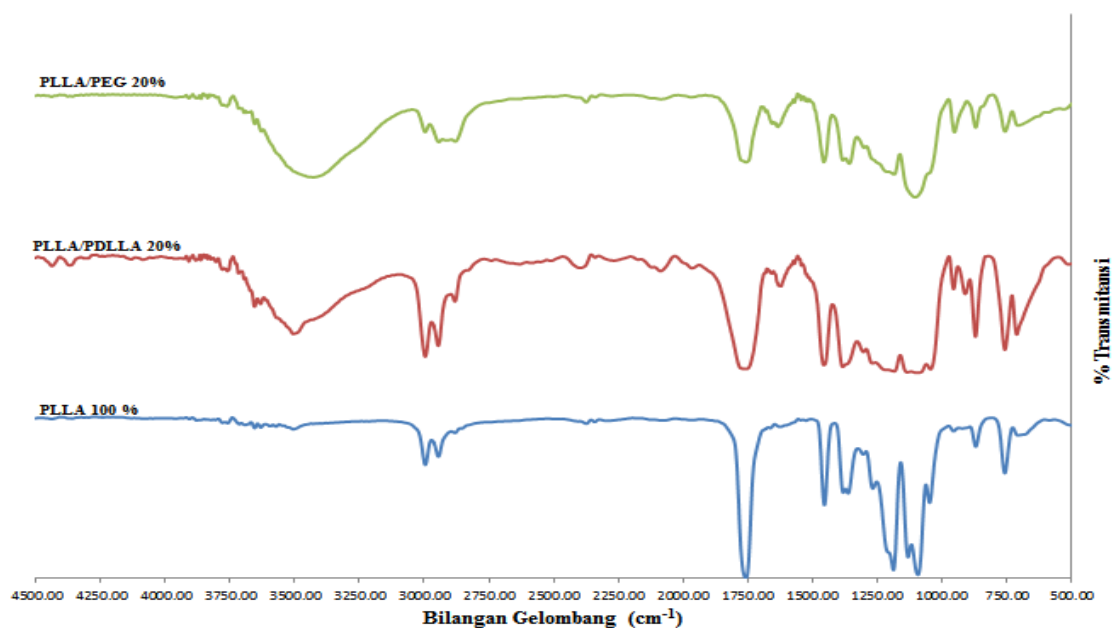
Semua sampel film polimer-*blend* dipotong dengan ukuran 20 mm × 10 mm dimasukkan ke dalam *vial* yang mengandung 5 ml buffer karbonat ($\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$) dengan pH 8,5; 0,25 mg Proteinase K; dan 1 mg natrium azida.

Uji degradasi dilakukan pada suhu 37°C dalam *shaking incubator* dengan kecepatan 140 rpm. Uji degradasi dilakukan pada setiap sampel selama 48 jam. Sampel diambil secara periodik, dicuci dengan air destilasi, dan dikeringkan dalam oven 30°C pada temperatur ruang selama 24 jam. Sampel kering setelah degradasi kemudian ditimbang untuk menghitung persen berat hilang selama uji degradasi.

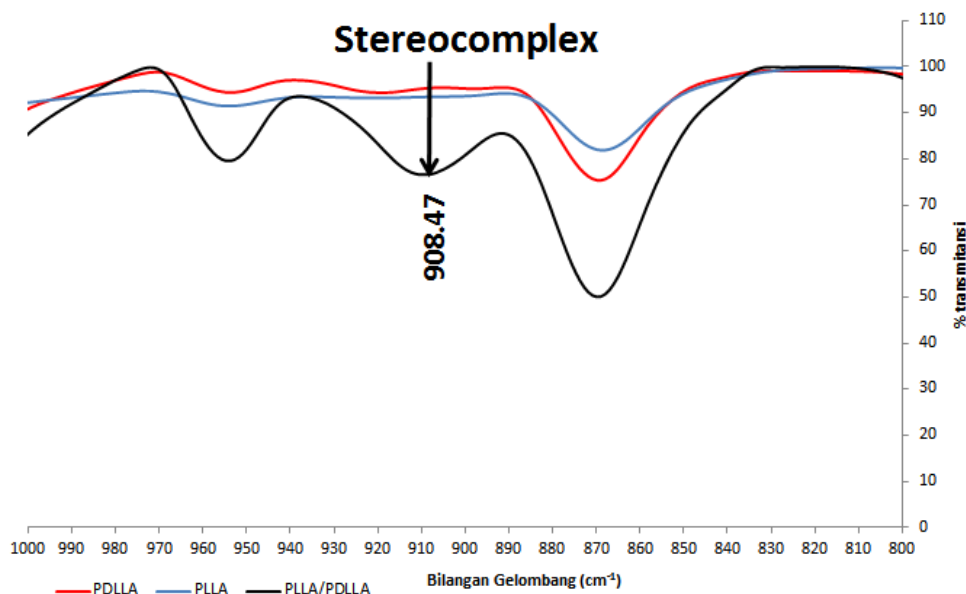
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Penambahan PDLLA dan PEG pada Struktur PLLA

Gambar 1 dan Gambar 2 berturut-turut menunjukkan hasil spektra FT-IR dari polimer dan polimer *blend* dan spectra FT-IR pada bilangan gelombang 1000 – 800 cm^{-1} . Hasil analisa gambar-gambar, terhadap spectra tersebut diberikan dalam bentuk Tabel 1.



Gambar 1. Spektra FT-IR sampel PLLA, PLLA/PDLLA 20% dan PLLA/PEG 20%



Gambar 2. Spektra FTIR PLLA, PDLA, dan PLLA/PDLA 20% pada bilangan gelombang 1000 – 800 cm^{-1}

Tabel 1. Data puncak serapan IR khas untuk polimer *blend* PLA

Gugus Fungsi	PLLA	PLLA/PDLA 20%	PLLA/PEG 20%
Hidroksil (-OH)	3504	3504	3429
Karbonil (-C=O)	1757	1755	1757
Metil Simetrik (-CH ₃)	1381	1382	1381

Sedangkan pada sampel polimer-*blend* PLLA/PEG, menunjukkan pola interaksi berbeda. Interaksi antar rantai PLLA dan PEG terjadi pada daerah vibrasi gugus hidroksil yang ditandai dengan pergeseran besar puncak serapan hidroksil dari 3504 cm^{-1} menjadi 3429 cm^{-1} . Sedangkan serapan vibrasi karbonilnya tidak teramati adanya perubahan. Hal ini membuktikan bahwa terdapat interaksi kuat gugus -OH pada ujung rantai PLLA dengan -OH pada PEG membentuk ikatan hidrogen dan kemungkinan tidak terjadi interaksi pada gugus fungsi karbonil.

Pergeseran puncak serapan hidroksil juga telah disampaikan oleh Kister dkk. (1998). Mereka melaporkan bahwa terdapat pergeseran puncak serapan spektra IR dan Raman pada PLA stereokompleks. Lebih lanjut, Zhang dkk. (2005) melaporkan bahwa pada spektra FTIR PLA teramati pergeseran puncak serapan sangat kecil sebesar 1 cm^{-1} pada vibrasi gugus fungsi CH₃ asimetrik dari 2995 cm^{-1} menjadi 2994 cm^{-1} dan vibrasi gugus fungsi karbonil (C=O) dari 1754 cm^{-1} menjadi 1749 cm^{-1} pada saat kristalisasi stereokompleks PLA. Pergeseran ini dapat dijelaskan secara detail sebagai berikut. Adanya interaksi antara CH₃...O=C akan membentuk ikatan hidrogen (Tsuji, 2005; Zhang dkk., 2005) dan juga adanya interaksi van der Waals antara hidrogen dari gugus CH₃ dan oksigen dari gugus O=C. Lebih jauh, ikatan hidrogen antara CH₃...O=C merupakan *driving force* (gaya pendorong) terjadinya nukleasi dari kristalit PLA

stereokompleks (Tsuji, 2005; Zhang dkk., 2005; Brizzolaro dkk., 1996).

Pada penelitian ini, diperoleh hasil struktur stereokompleks yang terbentuk pada polimer *blend* yang mengandung komponen PDLA (Gambar 2). Untuk sampel polimer *blend* PLLA/PDLA terdapat pergeseran kecil pada puncak serapan gugus fungsi karbonil dari 1757 cm^{-1} menjadi 1755 cm^{-1} dan pergeseran sangat kecil pada puncak serapan gugus fungsi deformasi CH₃ simetrik dari bilangan gelombang 1381 cm^{-1} (PLLA) menjadi 1382 cm^{-1} (PLLA/PDLA 20%-berat). Zhang dkk. (2005) melaporkan bahwa analisis stereokompleks PLLA/PDLA dapat diobservasi pada rentang bilangan gelombang 1500-1300 cm^{-1} , lebih spesifik puncak pita serapan pada mode CH₃ asimetrik (1455 cm^{-1}) dan deformasi CH₃ simetrik (1383 cm^{-1}).

Selain itu, analisis spektra FTIR pada bilangan gelombang 1000-800 cm^{-1} menunjukkan temuan yang sangat mirip dengan literatur yang disampaikan oleh Zhang dkk. (2005) yang menunjukkan adanya karakteristik pita serapan PLLA/PDLA stereokompleks dalam bentuk kristal β yaitu pada bilangan gelombang 908,47. Hal ini membuktikan bahwa terdapat interaksi antara gugus fungsi metil simetrik dengan gugus fungsi karbonil berupa ikatan hidrogen CH₃...O=C yang memungkinkan terbentuknya struktur stereokompleks (Tsuji, 2005).

Pengaruh Penambahan PDLA dan PEG pada Sifat Termal PLLA

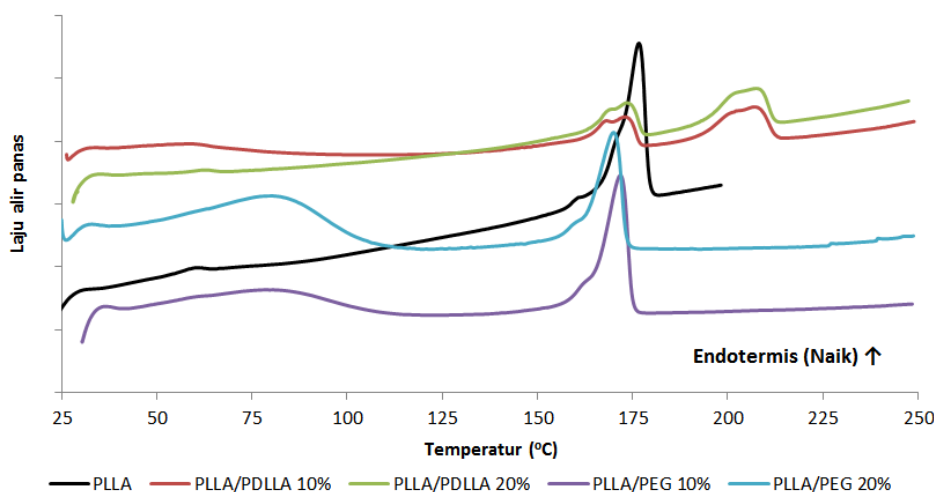
Gambar 3 menunjukkan termogram dari *Differential Scanning Chromatography* (DSC) dan hasil analisis terhadap data DSC ini diberikan secara singkat di Tabel 2. Dari Tabel 2 diperoleh Homopolimer PLLA T_m sebesar $176,65^\circ\text{C}$ dan ΔH_m sebesar $57,92 \text{ J/g}$. Kristalinitas film polimer PLLA diperoleh sebesar $62,28\%$. Untuk semua polimer-*blend* PLLA, terjadi penurunan titik leleh (T_m dan ΔH_m), untuk semua polimer-*blend* dibandingkan PLLA murni. Menurut Park dkk. (1999) menjelaskan bahwa fenomena ini umum terjadi pada sistem yang *blend miscible* dan *compatible* (Pan dkk., 2009).

Pada polimer-*blend* PLLA/PDLA, muncul dua puncak temperatur leleh dimana T_{m2} (206°C) nilainya lebih tinggi dibandingkan T_{m1} ($172,79^\circ\text{C}$) dan T_m PLLA murni ($176,65^\circ\text{C}$). Nilai T_{m2} meningkat dengan peningkatan komposisi PDLA dari 10–20%-berat. Puncak T_m pada sekitar 170°C merupakan temperatur pelelehan homokristalit PLLA sedangkan puncak T_m yang berada pada 206°C merupakan puncak khas dari stereokompleks (Tsuji, 2005). Peningkatan komposisi PDLA menyebabkan T_m stereokompleks polimer *blend* semakin meningkat, hal ini menunjukkan bahwa pembentukan struktur stereokompleks semakin mudah hingga

mencapai nilai maksimum pada rasio equimolar PLLA dan PDLA.

Polimer *blend* PLLA/PDLA, kristalinitas sampel terbagi menjadi dua jenis yaitu, kristalinitas homokristalit PLLA (X_{HC}) dan kristalinitas stereokompleks kristalit (X_{SC}). Hasil perhitungan menunjukkan penurunan persen kristalinitas homokristalit PLLA (X_{HC}) hingga $27,18\%$ pada komposisi PDLA sebesar 20%-berat, sedangkan kristalinitas stereokompleksnya meningkat dengan nilai maksimum $17,63\%$ pada komposisi PDLA sebesar 20%-berat.

Pada polimer *blend* PLLA/PEG, perilaku puncak pelelehan (T_m dan ΔH_m) tunggal. Puncak tunggal ini disebabkan karena adanya satu daerah fasa kristalin yang terbentuk pada saat *blending* PLLA/PEG 10%. Selain itu puncak T_g tunggal polimer *blend* PLLA/PEG menunjukkan bahwa polimer *blend* bersifat *miscible*. Terjadi penurunan puncak temperatur leleh pada peningkatan komposisi PEG dari 10-20%-berat dan peningkatan kristalinitas (X_{HC}). Tidak muncul puncak pelelehan baru (T_{m2} dan ΔH_{m2}) pada temperatur sekitar 200°C karena tidak terjadi pembentukan struktur stereokompleks, didukung dengan spektrum FTIR yang tidak menunjukkan pergeseran puncak serapan akibat interaksi stereokompleks.



Gambar 3. Termogram DSC sampel PLLA dan polimer *blend*-nya

Tabel 2. Temperatur leleh dan kristalinitas polimer *blend* PLA

Sampel	Temperatur ($^\circ\text{C}$)		Entalpi (J/g)		Kristalinitas (%)	
	T_{m1}	T_{m2}	ΔH_{m1}	ΔH_{m2}	X_{HC}	X_{SC}
PDLA*	-	-	-	-	-	-
PLLA	176,65	-	57,92	-	62,28	-
PLLA 90%/PDLA 10%	172,79	206,39	25,53	23,70	30,50	16,69
PLLA 80%/PDLA 20%	173,24	206,96	20,22	25,03	27,18	17,63
PLLA 90%/PEG 10%	171,84	-	55,31	-	66,08	-
PLLA 80%/PEG 20%	170,02	-	51,72	-	69,52	-

keterangan:

*) tidak diperoleh data karena polimer amorf

Peningkatan kristalinitas (X_{HC}) dijelaskan dengan spektrum FTIR mendeteksi adanya interaksi antara PLLA dan PEG pada bagian hidroksil pada ujung terminal rantai PLLA membentuk ikatan hidrogen yang dapat menginduksi proses kristalisasi PLLA sehingga dapat meningkatkan derajat kristalinitas PLA (Park dkk., 1999; Pan dkk., 2009). Kristalinitas maksimum dicapai pada komposisi PEG 20%-berat sebesar 69,52%.

Pengaruh Penambahan PDLA dan PEG pada Sifat Mekanis PLLA

Tabel 3 menunjukkan hasil uji mekanis homopolimer PLLA dan polimer *blend* PLLA/PDLA dan PLLA/PEG. PLLA memiliki sifat getas/ *brittle* yang direpresentasikan dengan modulus elastisitas (E) yang tinggi dimana ketahanan terhadap beban yang tinggi namun elongasinya rendah (Martin dkk., 2001; Pan dkk., 2009; Gui dkk., 2012). Pada penelitian ini, hasil uji mekanis dari film PLLA menunjukkan sifat yang serupa yaitu *stress at break* (σ_B) (642,95 kPa) dan modulus elastisitas (E) (314,60 kPa) yang tinggi sedangkan nilai *elongation at break* nya (ϵ_B) sangat rendah (1%). Modifikasi PLLA dengan polimer *biodegradable* lain ternyata dapat menurunkan nilai modulus elastisitas (E) yang disertai dengan peningkatan nilai *elongation at break* (ϵ_B).

Nilai modulus elastisitas (E) pada Tabel 3 diperoleh dari perbandingan antara *yield stress* (σ_y) dengan *yield strain* (ϵ_y) dimana masing-masing nilai tersebut berada pada daerah linier kurva *stress-strain*. Sedangkan nilai *stress* (σ_B) dan *elongation at break* (ϵ_B), diperoleh dari perhitungan pada term *peak load* dan *peak elongation*. Dalam hal ini, istilah *peak* adalah keadaan ketika sampel tidak lagi mampu menahan beban sehingga sampel rusak atau patah. *Peak load* dikonversi menjadi *peak stress* atau *stress at break* (σ_B).

Tabel 3. Hasil uji mekanis polimer *blend* PLA

Sampel	σ_B (kPa)	ϵ_B (%)	E (kPa)
PLLA	642,95	1,00	314,60
PLLA 90%/PDLA 10%	746,36	2,75	349,77
PLLA 80%/PDLA 20%	537,61	6,25	237,77
PLLA 90%/PEG 10%	589,22	29,50	280,77
PLLA 80%/PEG 20%	330,10	89,00	228,35

Pada sampel polimer-*blend* PLLA/PDLA, peningkatan komposisi PDLA ke dalam matriks PLLA dapat mengubah sifat mekanis PLLA. Hasil uji mekanis menunjukkan bahwa penambahan 10%-berat PDLA memiliki nilai yang lebih besar dari semua bagian kekuatan mekanis dibandingkan dengan PLLA murni, yaitu $\sigma_B = 746,36$ kPa, $\epsilon_B = 2,75\%$, dan $E = 349,77$ kPa. Sehingga dapat disimpulkan bahwa secara keseluruhan *term* kekuatan mekanis PLLA/PDLA 10%-berat sedikit lebih kuat dibandingkan dengan PLLA murni. Hal ini disebabkan adanya komponen PDLA memberi kontribusi dalam pembentukan stereokompleks (Tsuji, 2005; Liu dkk., 2014).

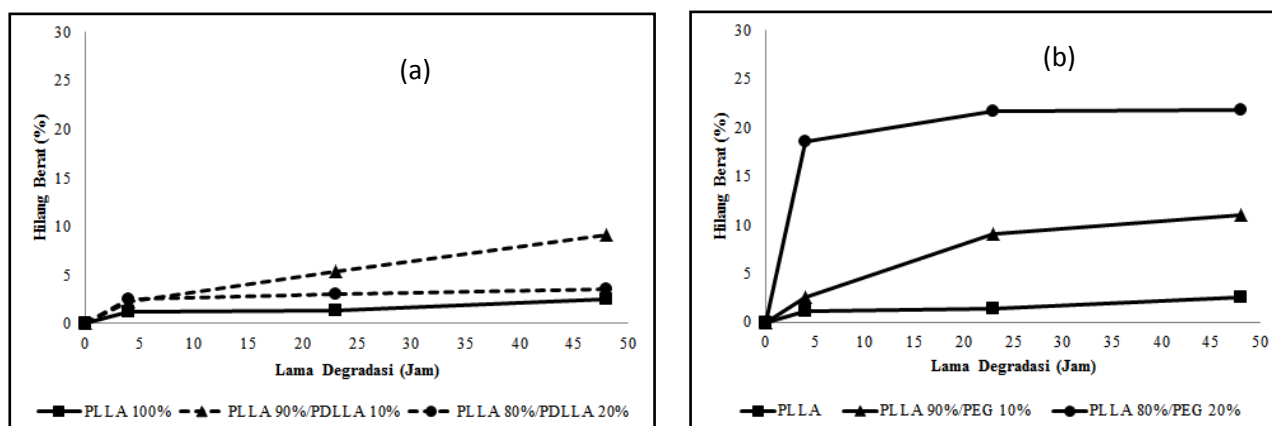
Pola sifat mekanik polimer *blend* PLLA/PEG menunjukkan penurunan σ_B dan E, hal ini disebabkan PEG memiliki *tensile strength* yang lebih rendah dibandingkan PLLA murni (Pan dkk., 2009). Peningkatan komposisi PEG menghasilkan peningkatan nilai ϵ_B , hal ini lebih disebabkan bahwa PEG selain berperan sebagai agen nukleasi yang dapat meningkatkan kristalinitas PLLA namun pada saat bersamaan PEG berperan sebagai *plasticizer* (memberikan sifat plastik).

Pengaruh Penambahan PDLA dan PEG pada Biodegradabilitas PLLA

Penambahan PDLA atau PEG melalui *solution-blending* dapat meningkatkan kemampuan terbiodegradasi PLLA. Gambar 4 menunjukkan persen hilang berat semua sampel polimer-*blend* PLLA/PDLA dan PLLA/PEG. Dari Gambar 4(a), untuk *blend* PLLA/PDLA, penurunan persen hilang berat tertinggi dicapai pada komposisi PDLA sebesar 20%-berat. Dari grafik pada Gambar 4(b) tersebut, sampel PLLA memiliki persen hilang berat terendah pada selang waktu degradasi sampai 48 jam. Sedangkan, sampel polimer-*blend* memiliki persen hilang berat sampel lebih besar dibandingkan PLLA murni. Hal ini disebabkan karena PLLA merupakan polimer dengan kristalinitas lebih tinggi dibandingkan PLLA/PDLA (Tsuji dkk., 2001).

Pada sampel PLLA/PDLA, peningkatan komposisi PDLA menghasilkan persen hilang berat sampel lebih besar dibandingkan PLLA murni karena memiliki daerah fasa amorf lebih besar yang ditunjukkan dengan penurunan kristalinitas homokristalit PLLA (X_{HC}). Sedangkan terjadi penurunan persen hilang berat pada komposisi PDLA sebesar 20%-berat yang disebabkan adanya peningkatan kristalinitas stereokompleks (X_{SC}). Selain itu, penambahan PDLA dapat meningkatkan fraksi komposisi unit D (X_D) yang tidak dapat dihidrolisis oleh enzim proteinase K akibat perbedaan struktur substrat dengan bagian situs katalitik (*binding site*) enzim. Penurunan persen hilang maksimum mencapai 21% untuk *blend* PLLA-PEG.

Pada sampel PLLA/PEG, peningkatan persen komposisi PEG dalam matriks PLLA menunjukkan persen hilang berat terbesar dibandingkan polimer lainnya. Sedangkan data DSC menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi PEG menghasilkan peningkatan kristalinitas homokristalit (X_{HC}). Hal ini kemungkinan disebabkan oleh pelarutan sebagian fraksi PEG media degradasi dapat meningkatkan porositas *blend* sehingga akan menghasilkan area permukaan film yang lebih besar untuk diakses oleh enzim proteinase K (Sheth dkk., 1997). Lebih jauh, terdapat kemungkinan peningkatan hidrofilisitas pada permukaan film polimer, yang dapat mempercepat degradasi dan juga meningkatkan mobilitas rantai molekul PLA sehingga memberikan kemudahan akses degradasi enzimatik.



Gambar 4. Grafik hilang berat (%) (a) sampel PLLA/PDLLA dan (b) sampel PLLA/PEG

KESIMPULAN

Sifat polimer, khususnya sifat mekanis dan kemampuan terbiodegradasi poli(L-asam laktat) (PLLA) berhasil dimodifikasi dengan *biodegradable polymer* lain yaitu PDLLA dan PEG dengan metode *solution-blending*. Penambahan PDLLA dalam matriks PLLA menyebabkan terbentuknya struktur stereokompleks yang dapat meningkatkan properti mekanis PLLA sedangkan penambahan PEG berperan sebagai *plasticizer* dan agen nukleasi pada homokristalit PLLA. Hasil uji mekanik menunjukkan bahwa penambahan 10%-berat PDLLA memberikan nilai yang lebih besar dari semua bagian kekuatan mekanis dibandingkan dengan PLLA murni. Lebih jauh, Penambahan PDLLA atau PEG melalui *solution-blending* dapat meningkatkan kemampuan terbiodegradasi PLLA. Untuk *blend* PLLA/PDLLA, penurunan persen hilang berat tertinggi dicapai pada komposisi PDLLA sebesar 20%-berat dan untuk *blend* PLLA-PEG penurunan persen hilang maksimum mencapai 21%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi atas pendanaan melalui program Insentif Riset Sistem Inovasi Nasional (SiNas) dan kepada PT Garuda Twin Jaya, Tangerang, untuk pemakaian UTM serta Prof. Won Sun Ryoo, Department of Chemical Engineering, University of Hongik untuk memberikan hasil DSC dalam tulisan ini. Dr. HWL mengucapkan terima kasih atas pendanaan dari *National Research Foundation* (NRF) Korea Selatan sebagai *visiting scholar* di program studi Teknik Kimia-FTI ITB.

DAFTAR SIMBOL

ΔH_m	= entalpi leleh (J/g)
T_m	= temperatur leleh ($^{\circ}\text{C}$)
E	= modulus elastisitas (kPa)
X_{HC}	= fraksi kristalinitas homokristalit (%)
X_{SC}	= fraksi kristalinitas stereokompleks kristalit (%)
X	= fraksi/ komposisi (%)
σ	= <i>peak stress</i> (kPa)

σ_B	= <i>stress at break</i> (kPa)
σ_y	= <i>yield stress</i> (kPa)
ε_y	= <i>yield strain</i> (kPa)

DAFTAR PUSTAKA

- Auras, R., Lim, L.K., Selke, S.M., and Tsuji, H., (2010), *POLY(LACTIC ACID): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Brizzolara, D., Cantow, H.J., Mulhaupt, R., and Domb, A.J., (1996), Novel Materials through Stereocomplexation, *Journal of Computer-Aided Material Design*, 3, pp. 341-350.
- Gui, Y., Xu, Y., Gao, Y., Lu, C., and Cheng, S., (2012), Novel Poly(ethylene glycol)-based Polyester-toughened Polylactide, *Materials Letters*, 71, pp. 63-65.
- Hassouna, F., Raquez, J.M., Addiego, F., Dubois, P., Toniazzi, V., and Ruch, D., (2011) New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion, *European Polymer Journal*, 47, pp. 2134-2144.
- Hirata, M. and Kimura, Y., (2010), *Structure and Properties of Stereocomplex-Type Poly(lactic acid)*, in *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* (eds R. Auras, L.T. Lim, S.E.M. Selke and H. Tsuji), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 59-65.
- Insyani, R., (2014), Sintesis dan Karakterisasi Polimer Blend PLA/ PEG Berbahan Baku Asam Laktat, *Tesis Magister*, Program Studi Teknik Kimia-Fakultas Teknologi Industri, ITB, Bandung.
- Kister, G., Cassanas, G., and Vert, M., (1998), Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s, *Polymer*, 39(2), pp. 267-273.

- Lee, H.W., Insyani, R., Prasetyo, D., Prajitno, H., Rasrendra, C.B., and Sitompul, J.P., (2013), Polycondensation of Biodegradable PLA Synthesis over Al₂O₃ and ZnO Catalyst, paper # BM-12, *Proc. Int'l Seminar on Chemical Engineering 2013*, 9-11 October 2013, Bandung, Indonesia (best paper).
- Liu, Y., Shao, J., Sun, J., Bian, X., Feng, L., Xiang, S., Sun, B., Chen, Z., Li, G., and Chen, X., (2014) Improved Mechanical and Thermal Properties of PLLA by Solvent Blending with PDLA-b-PEG-b-PDLA, *Polymer Degradation and Stability*, 101, pp. 10-17.
- Martin, O. and Avrous, L., (2001), Poly (Lactic acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems, *Polymer*, 42(14), pp. 6209-6219.
- Pan, P., Liang, Z., Zhu, B., Dong, T., and Inoue, Y., (2009), Blending Effects on Polymorphic Crystallization of Poly(L-lactide), *Macromolecules*, 42, pp. 3374-3380.
- Park, J.W., Lee, D.J., Yoo, W.J., Yoo, E.S., and Im, S.S., (1999), Biodegradable Polymer Blends of Poly(lactic acid) and Starch, *Korean Polymer Journal*, 7(2), pp. 93-101.
- Rein, J., (2010), *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, Springer Heidelberg Dordrecht, London.
- Sheth, M., Kumar, R.A., Dave, V., Gross, R.A., and McCarthy, S.P., (1997), Biodegradable Polymer Blends of Poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol), *Journal of Applied Polymer Science*, 66, pp. 1495-1505.
- Sitompul, J.P., Simangunsong, R.F., Asrizal, A.A., Alisyahbana, H., Lee, H.W., and Rasrendra, C.B., (2014), Catalytic Conversion of Empty Fruit Bunch of Palm Oil for Producing Lactic Acid, *Procedia Chemistry*, 9, pp. 82-89.
- Tsuji, H. and Miyauchi, S., (2001), Enzymatic hydrolysis of poly(lactide)s: effects of molecular weight, L-lactide content, and enantiomeric and diastereoisomeric polymer blending, *Biomacromolecules*, 2, pp. 597-604.
- Tsuji, H., (2005) Poly(lactide) Stereocomplex: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Application, *Macromolecular Bioscience*, 5, pp. 569-597.
- Younes, H. and Cohn, D., (1988), Phase Separation in Poly(ethylene glycol)/Poly(lactic acid) Blends, *European Polymer Journal*, 24(8), 765-773.
- Zhang, J., Sato, H., Tsuji, H., Noda, I., and Ozaki, Y., (2005) Infrared Spectroscopic study of CH₃...O=C interaction during poly(L-lactide)/poly(D-lactide) stereocomplex formation, *Macromolecules*, 38, pp. 1822-1828.