

PENCANGKOKAN POLI (N-ISOPROPILAKRILAMIDA) PADA JARING RASCHEL POLIETILENA MENGGUNAKAN PLASMA LUCUTAN KORONA BERTEKANAN ATMOSFIR

POLY (N-ISOPROPYLACRYLAMIDE) GRAFTING ON POLYETHYLENE RASCHEL NET USING ATMOSPHERIC PRESSURE CORONA DISCHARGE PLASMA

Doni Primadi^{1,2}, Noerati², Mohamad Widodo*²

¹Balai Besar Tekstil, Bandung, 40272, Indonesia

²Politeknik STTT Bandung, Bandung, 40272, Indonesia

*Alamat e-mail penulis korespondensi: mwidodo@stttekstil.ac.id

Tanggal diterima: 31 Januari 2021; direvisi: 30 Maret 2021;
disetujui terbit: 17 April 2021

ABSTRAK

Poli(N-isopropilakrilamida) (PNIPAAm) merupakan polimer responsif yang peka terhadap perubahan temperatur di sekitarnya dan telah banyak dipelajari untuk aplikasi tekstil cerdas. Pada studi ini, plasma lucutan korona bertekanan atmosfer telah digunakan untuk mencangkokkan PNIPAAm pada permukaan jaring polietilena. Pengamatan morfologi permukaan dengan SEM memberikan petunjuk awal pembentukan lapisan pada permukaan pita polietilena. Analisa kimia permukaan dengan FTIR mengkonfirmasi bahwa lapisan tersebut merupakan lapisan PNIPAAm yang telah berhasil dicangkokkan pada permukaan polietilena. Keberadaan PNIPAAm ditunjukkan dari kemunculan puncak-puncak serapan khas polimer tersebut pada frekuensi 1541 cm^{-1} dan 3428 cm^{-1} untuk regangan NH amida sekunder, 1639 cm^{-1} untuk regangan amida sekunder C=O, dan 2934 cm^{-1} untuk regangan asimetris -CH₃. Puncak-puncak tersebut ditemukan pada semua spektra hasil pencangkokan yang belum maupun yang sudah dicuci dengan air ataupun detergen yang membuktikan bahwa NIPAAm telah berikatan kimia dan tercangkok dengan baik pada permukaan jaring polietilena. Hasil perhitungan penambahan berat pada sampel yang sudah dicuci menunjukkan jumlah pencangkokan NIPAAm bertambah sesuai dengan lamanya waktu iradiasi, yaitu 2,83%, 4,82% dan 5,37% pada perlakuan plasma selama 5, 10 dan 15 menit. Semakin lama waktu iradiasi plasma semakin banyak radikal bebas yang terbentuk pada permukaan polietilena dan menjadi pusat-pusat reaksi sehingga semakin banyak pula PNIPAAm yang berikatan dan berhasil dicangkokkan.

Kata kunci: Jaring raschel polietilena, PNIPAAm, iradiasi plasma, polimerisasi cangkok dengan bantuan plasma

ABSTRACT

Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) is one of the most studied thermoresponsive polymers that can be used for smart textile applications. Its particular responsiveness to temperature change can be uti to make a smart water harvesting net that can

capture water from air and release it autonomously. In this study, an atmospheric pressure corona discharge plasma was used to graft NIPAAm to the surface of polyethylene net. SEM observation revealed the presence of grafted PNIPAAm layer. Further, FTIR analysis showed the emergence of new peaks at the wavenumbers of 1541 cm^{-1} and 3428 cm^{-1} for the stretching NH in the secondary amide, 1639 cm^{-1} for the stretching vibration of C=O in the secondary amide, and the asymmetric stretching of terminal groups of $-\text{CH}_3$ at 2934 cm^{-1} . The peaks remained in the spectra after washing with detergent, which proved that PNIPAAm has been successfully chemically grafted to the surface of polyethylene. The grafting yield increases with the irradiation time from 2.83% to 4.82% and 5.37% with the plasma treatment of 5, 10, and 15 minutes respectively. The longer the time of irradiation the more surface free radicals that were formed on the surface of polyethylene, hence more reaction sites for the grafting of PNIPAAm.

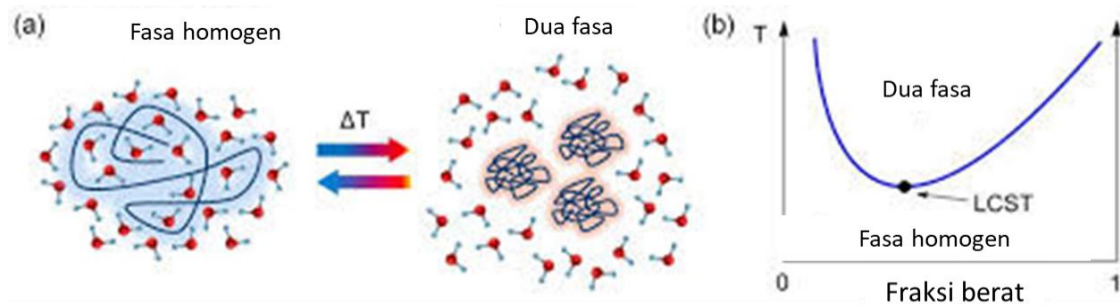
Key words: Polyethylene raschel net, PNIPAAm, plasma irradiation, plasma-assisted graft polymerization

PENDAHULUAN

Stimuli responsive polymers atau polimer peka rangsangan adalah sekelompok polimer yang memiliki kemampuan merespon kondisi lingkungan di sekitarnya. Bahan-bahan polimer ini dapat berubah bentuk, warna dan sifat-sifat fisik ataupun kimia lainnya akibat respon dari rangsangan eksternal yang dialami dari interaksi dengan kondisi lingkungan di sekitarnya seperti temperatur, pH, cahaya dll^{1,2} sehingga polimer ini juga disebut sebagai 'polimer cerdas'. Respon dari polimer cerdas ini dapat digunakan untuk mengatur aktivitas di berbagai aplikasi yang diinginkan termasuk di bidang teknologi tekstil, khususnya pada wilayah tekstil teknik (*technical textiles*) dan tekstil cerdas (*smart textiles*).

Salah satu jenis polimer cerdas dan peka terhadap lingkungan adalah polimer termoresponsif. Polimer ini berubah sifatnya dari hidrofilik ke hidrofobik dan sebaliknya secara mandiri mengikuti suatu siklus perubahan temperatur tertentu

melewati titik yang disebut sebagai *low critical solution temperature* (LCST) yang merupakan suatu sifat khusus pada polimer termoresponsif. *Lower critical solution temperature* (LCST) merupakan titik transisi perubahan fase polimer di dalam larutan. Pada temperatur di bawah titik LCST seluruh komponen senyawa polimer berada pada satu fasa dengan larutan dan dalam kondisi terlarut (Gambar 1). Sebaliknya, pada temperatur di atas titik LCST seluruh komponen senyawa polimer dalam larutan akan mengalami pemisahan fasa di mana polimer akan keluar dari fase larutan dan mengalami pemisahan menjadi tidak terlarut³. Titik LCST poli (N-isopropilakrilamida) (PNIPAAm) berada pada temperature 32°C^{4,5} dan dekat dengan temperatur tubuh sehingga banyak dipelajari pemanfaatannya untuk aplikasi yang berhubungan dengan fungsi fisiologis tubuh. Polimer ini berubah sifatnya dari hidrofobik pada saat temperatur di atas titik LCST menjadi hidrofilik di saat temperatur lingkungan turun hingga di bawah titik LCST⁴.



b. Diagram fasa polimer termoresponsif

Gambar 1. Diagram fasa dan perubahan konformasi serta kelarutan polimer termoresponsif akibat perubahan suhu melewati titik LCST-nya.

Salah satu pemanfaatan PNIPAAm pada bidang tekstil yang belakangan ini cukup mendapat perhatian adalah untuk memberikan sifat cerdas responsif pada aplikasi penangkapan air (*water harvesting*)⁴. Bahan yang biasa digunakan untuk penangkapan air dan telah banyak dipelajari antara lain terbuat dari jaring raschel polietilena^{6,7}. Jaring semacam ini banyak digunakan pada bidang pertanian untuk mengurangi intensitas matahari dan air hujan yang mengenai tanaman⁸ dan mudah diperoleh di Indonesia dengan harga yang relatif murah. Modifikasi permukaan bahan tekstil penangkap air, termasuk dengan polimer termoresponsif, telah terbukti mampu meningkatkan kemampuan penangkapan dan pengumpulan air menjadi lebih besar^{4,6}. Pada studi yang dilakukan oleh Yang dkk.⁴, kain kapas dicangkokkan dengan NIPAAm melalui serangkaian prosedur kimia yang cukup panjang dan rumit serta memakan waktu lama yang dikenal sebagai *surface-initiated atom transfer radical polymerization* (SI-ATRP) atau polimerisasi radikal perpindahan atom pada permukaan. Kain kapas yang telah dicangkokkan dan dipolimerisasi dengan PNIPAAm memperlihatkan penangkapan dan pelepasan air secara mandiri mengikuti siklus perubahan temperatur di sekitar LCST-nya, yaitu pada temperatur 32 °C.

Mekanisme penangkapan dan pelepasan air tersebut diduga dapat meningkatkan pengumpulan air dengan cara memaksimalkan penangkapan pada temperatur rendah yang mengandung lebih banyak uap air, sementara pelepasan dimaksimalkan pada temperatur yang lebih tinggi di mana kandungan uap air di udara pada umumnya lebih sedikit.

Selain dengan SI-ATRP yang relatif panjang dan rumit prosedurnya, polimerisasi cangkok pada permukaan bahan dapat dilakukan dengan iradiasi ultraviolet (UV), ozon dan plasma¹. Dengan iradiasi UV dan plasma, permukaan bahan diaktivasi terlebih dulu untuk menghasilkan spesi aktif permukaan yang nantinya menjadi titik untuk inisiasi pencangkokan. Plasma telah banyak digunakan untuk polimerisasi cangkok, termasuk juga pencangkokan PNIPAAm pada permukaan polipropilena⁹, membran polietilena¹⁰ dan film nilon 6.6, kapas serta polistirena¹

Plasma adalah sebetuk energi radiasi hasil ionisasi parsial gas dan merupakan campuran berbagai macam spesi aktif yang terdiri dari elektron, radikal bebas, ion-ion positif dan negatif, atom dan molekul netral, serta foton. Interaksi antara unsur-unsur spesi aktif tersebut dengan permukaan bahan dapat menghasilkan kombinasi berbagai macam efek permukaan yang

berguna seperti pembentukan radikal bebas dan gugus-gugus reaktif permukaan yang dapat dimanfaatkan untuk modifikasi kimia permukaan bahan melalui polimerisasi cangkok. Plasma lucutan korona merupakan salah satu jenis plasma yang paling banyak digunakan dan dijadikan sebagai bahan studi karena desainnya tergolong sederhana dan dapat menghasilkan plasma yang relatif stabil dengan mudah. Hingga sejauh ini belum ada studi yang mempelajari penggunaan plasma untuk polimerisasi cangkok PNIPAAm pada jaring raschel polietilena, terutama dalam konteks pemanfaatannya untuk bahan penangkap air dari udara.

Tujuan dari studi ini adalah mempelajari penggunaan plasma lucutan korona bertekanan atmosfer dengan elektroda berkonfigurasi multititik-bidang dalam proses polimerisasi cangkok PNIPAAm, khususnya pengaruh waktu iradiasi terhadap efisiensi pencangkokan.

BAHAN DAN METODA

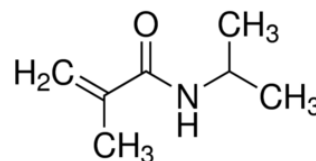
BAHAN DAN ALAT

Bahan tekstil yang digunakan dalam penelitian ini adalah jaring raschel polietilen yang biasa digunakan pada sektor pertanian dan mudah ditemukan di Indonesia (Gambar 2). Jaring tersebut dibeli dari toko alat pertanian



Gambar 2. Jaring raschel berbahan polietilena.

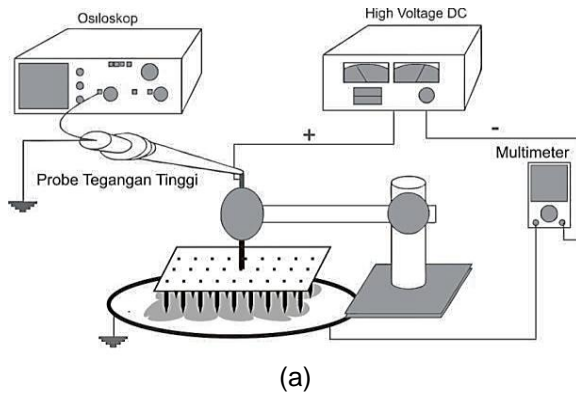
lokal.



Gambar 3. N-isopropilakrilamida

Monomer N-isopropilakrilamida (NIPAAm, BM = 113,16 g/mol) 97% diperoleh dari Sigma Aldrich Singapura (CAS Number [2210-25-5](#)) (Gambar 3), sedangkan pelarut 2-propanol/Isopropil alkohol 100% untuk melarutkan NIPAAm didapatkan dari PT. Bratachem Bandung.

Peralatan yang digunakan untuk pencangkokan dan karakteristiknya adalah sebagai berikut : (1) mesin plasma lucutan korona bertekanan atmosfer titik-bidang yang digunakan pada studi ini adalah hasil rancangan dan milik Balai Besar Tekstil (BBT) bekerja sama dengan Jurusan Kimia Tekstil Politeknik STTT Bandung dan Departemen Fisika Universitas Diponegoro (Gambar 4); mesin tersebut memiliki sumber daya bertegangan tinggi arus searah (DC) sebesar 20 kV dan 100 mA; (2) *Scanning Electron Microscope* (SEM) JEOL JSM-6510LV untuk analisa morfologi permukaan bahan; dan (3) *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Spectroscopie buatan Shimadzu model IRPrestige-21 untuk analisa sifat kimia permukaan dan gugus fungsional pada permukaan bahan.



- Skema rangkaian plasma lucutan korona memperlihatkan sumber daya DC dan elektroda titik-bidang.
- Mesin plasma lucutan korona
- Elektroda multitik-bidang memancarkan plasma

Gambar 4. Mesin plasma lucutan korona bertekanan atmosfer.

METODE

Jaring berukuran 2 x 30 cm disiapkan sesuai dengan ukuran elektroda titik dan diletakkan pada elektroda bidang tepat di antara elektroda titik dan bidang. Kedua elektroda tersebut diatur berjarak tetap sejauh 20 mm. Setelah melalui rangkaian percobaan pendahuluan dan pengaturan parameter, plasma stabil diperoleh pada tegangan sebesar 20 kV dan arus sebesar 25 mA. Iradiasi dilakukan selama 5, 10 dan 15 menit di mana masing-masing variasi waktu terdiri dari 3 kelompok sampel, yaitu (1) tanpa pencucian, (2) dicuci dengan air mengalir, (3) dicuci dengan air mengalir dan penyabunan dengan deterjen. Semua sampel yang telah selesai diberi perlakuan plasma disimpan di dalam kantong plastik tertutup agar tidak mengalami kontak dengan udara dan hanya dikeluarkan tepat sebelum

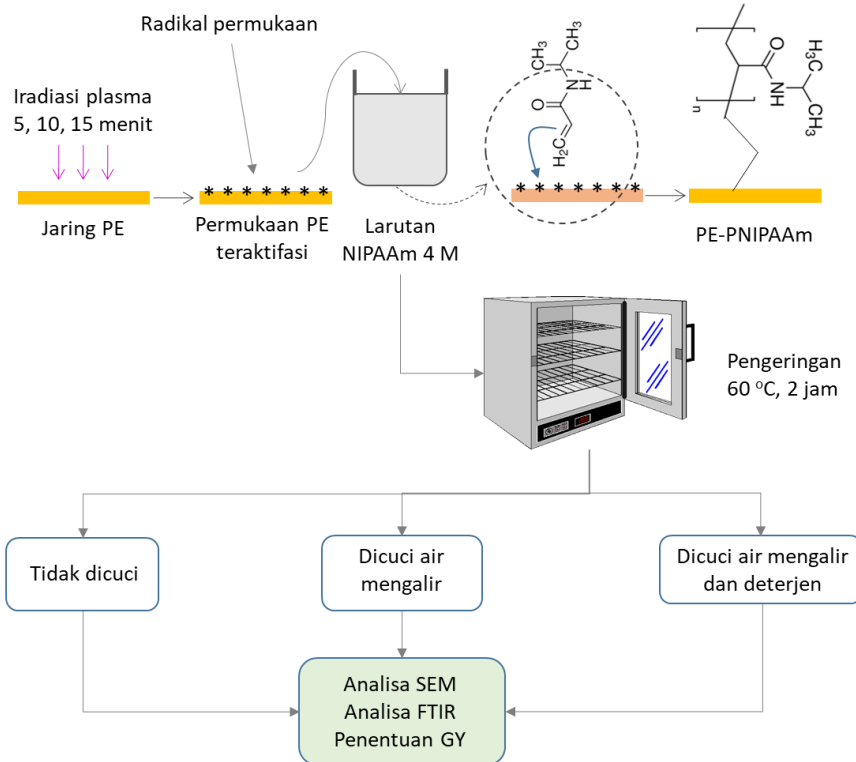
proses pencangkakan dengan NIPAAm.

Gambar 5 di bawah ini memperlihatkan diagram alir percobaan. Larutan NIPAAm 4 M disiapkan dengan melarutkan 5 g NIPAAm di dalam 11 mL isopropil alkohol 100% pada temperatur kamar. Selanjutnya, sampel hasil proses plasma direndam di dalam larutan NIPAAm selama 5 menit. Sampel dikeluarkan dan dikeringkan perlahan di dalam oven pengering pada temperatur 60 °C selama 2 jam. Sebagian sampel disimpan tanpa pencucian (1), sebagian lainnya dicuci dengan air mengalir (2) dan diikuti dengan penyabunan (3) untuk menguji pembentukan ikatan dan pencangkakan. Masing-masing sampel tersebut dan sampel tanpa perlakuan selanjutnya ditimbang dan dicatat beratnya untuk menentukan kadar pencangkakan ($GY = \text{grafting yield}$)

menggunakan perhitungan sebagai berikut:

$$GY = 100\% \times (W_1 - W_0)/W_0$$

W_0 = berat kain tanpa perlakuan
 W_1 = berat setelah perlakuan



Gambar 5. Prosedur pelaksanaan percobaan pencangkokan PNIPAAm pada jaring raschel polietilena dengan menggunakan metode *plasma-assisted graft polymerization* atau polimerisasi cangkok dengan bantuan plasma.

Untuk mengkonfirmasi keberadaan PNIPAAm pada permukaan polietilena dan keberhasilan pencangkokan dilakukan analisa FTIR. Keberadaan puncak-puncak penciri gugus khas NIPAAm pada spektra hasil proses pada sampel tanpa dan dengan pencucian air maupun deterjen akan menjadi bukti keberadaan dan pencangkokan PNIPAAm pada permukaan polietilena.

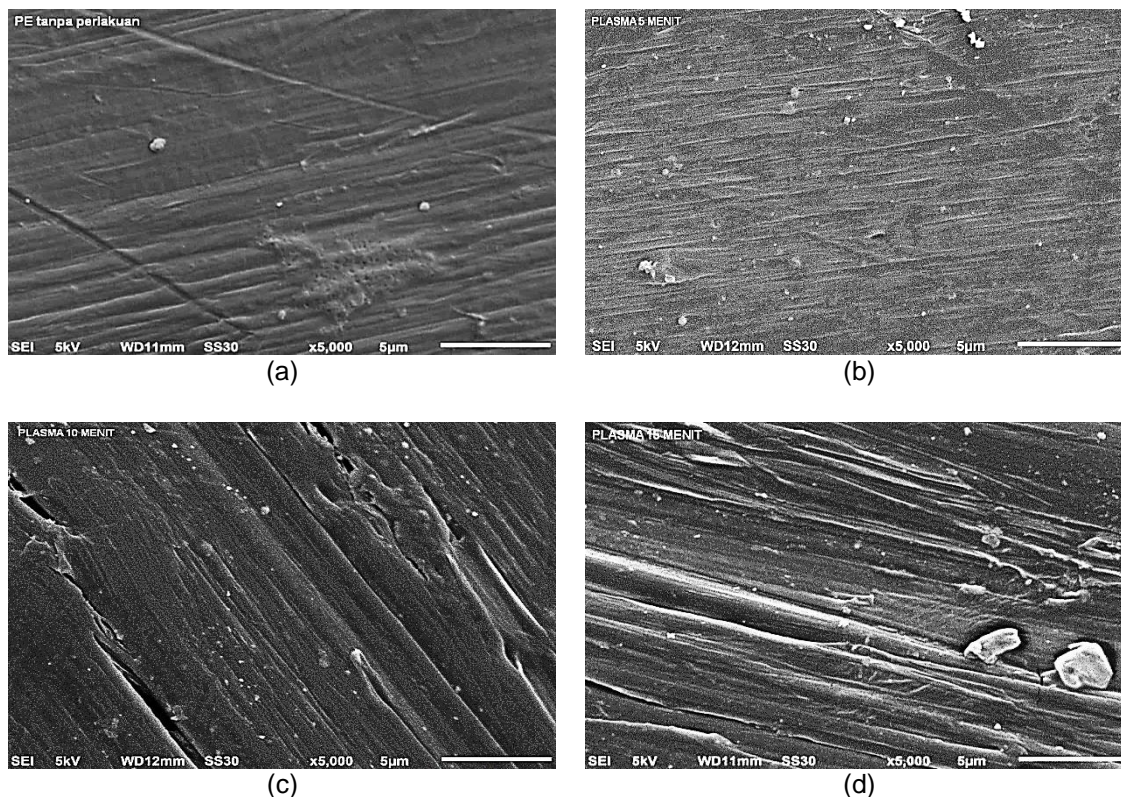
HASIL DAN DISKUSI

Modifikasi Kimia dan Fisik Polietilena oleh Plasma

Hasil pengujian titik leleh jaring polietilena menunjukkan temperatur 131 °C yang menunjukkan bahwa jaring tersebut memang terbuat dari polietilena, sesuai dengan data yang dipublikasikan pada literatur ¹¹. Gambar 6 berikut di bawah ini memperlihatkan

hasil pencitraan *scanning electron microscope* (SEM) dari permukaan polietilena hasil perlakuan plasma dengan waktu yang berbeda. Dapat diamati pada Gambar 6a-d bahwa iradiasi plasma telah mengubah morfologi permukaan polietilena. Permukaan polietilena yang telah diiradiasi selama 5 menit nampak mengalami pengelupasan, lalu pada waktu iradiasi selama 10 menit tampak adanya retakan-retakan. Pada jaring yang diiradiasi selama 15 menit terlihat permukaan serat juga mengalami retakan seperti jaring yang telah diiradiasi selama 10 menit, namun terlihat permukaannya lebih kasar jika dibandingkan dengan permukaan jaring yang telah diiradiasi selama 5 dan 10 menit. Semakin lama waktu iradiasi plasma maka permukaan serat menjadi

semakin kasar karena etsa atau pengelupasan kulit permukaan polietilena.



Gambar 6. Citra SEM permukaan polietilena sebelum (a) dan sesudah iradiasi plasma selama (b) 5 menit, (c) 10 menit dan (d) 15 menit.

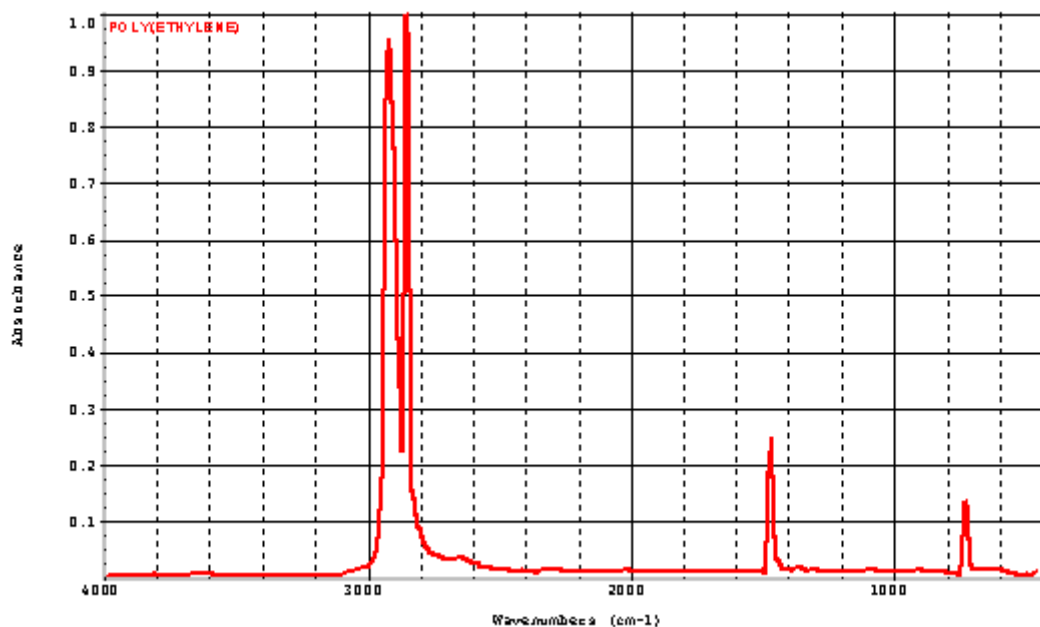
Berbeda dengan serat kapas ataupun poliamida yang kaya dengan gugus reaktif di sepanjang rantai molekulnya, polietilena sama seperti poli(etilena tereftalat) tidak memiliki gugus-gugus reaktif yang mampu membentuk ikatan dengan senyawa lain, sehingga proses modifikasinya biasanya memerlukan prosedur kimia relatif yang panjang dan rumit. Plasma telah banyak dipelajari dan digunakan untuk memodifikasi permukaan bahan tekstil secara kimia dan fisik serta telah banyak dimanfaatkan untuk membantu pencangkakan senyawa ataupun polimerisasi cangkak, termasuk dengan NIPAAm. Plasma lucutan korona bertekanan atmosfer telah digunakan dalam studi ini untuk mengaktifkan permukaan polietilena melalui pembentukan gugus-gugus reaktif

dan/atau radikal bebas permukaan sebagai titik pembentukan ikatan dan/atau inisiasi kopolimerisasi dengan NIPAAm. Pada perlakuan plasma dengan tekanan atmosfer tanpa asupan gas khusus terdapat unsur-unsur oksigen (21%) dan nitrogen (78%) yang terkandung di dalam udara bebas yang dapat berinteraksi bebas dengan plasma dan bahan, sehingga besar kemungkinan dapat menjadi sumber pembentukan gugus-gugus reaktif pembawa nitrogen dan oksigen pada permukaan serat.

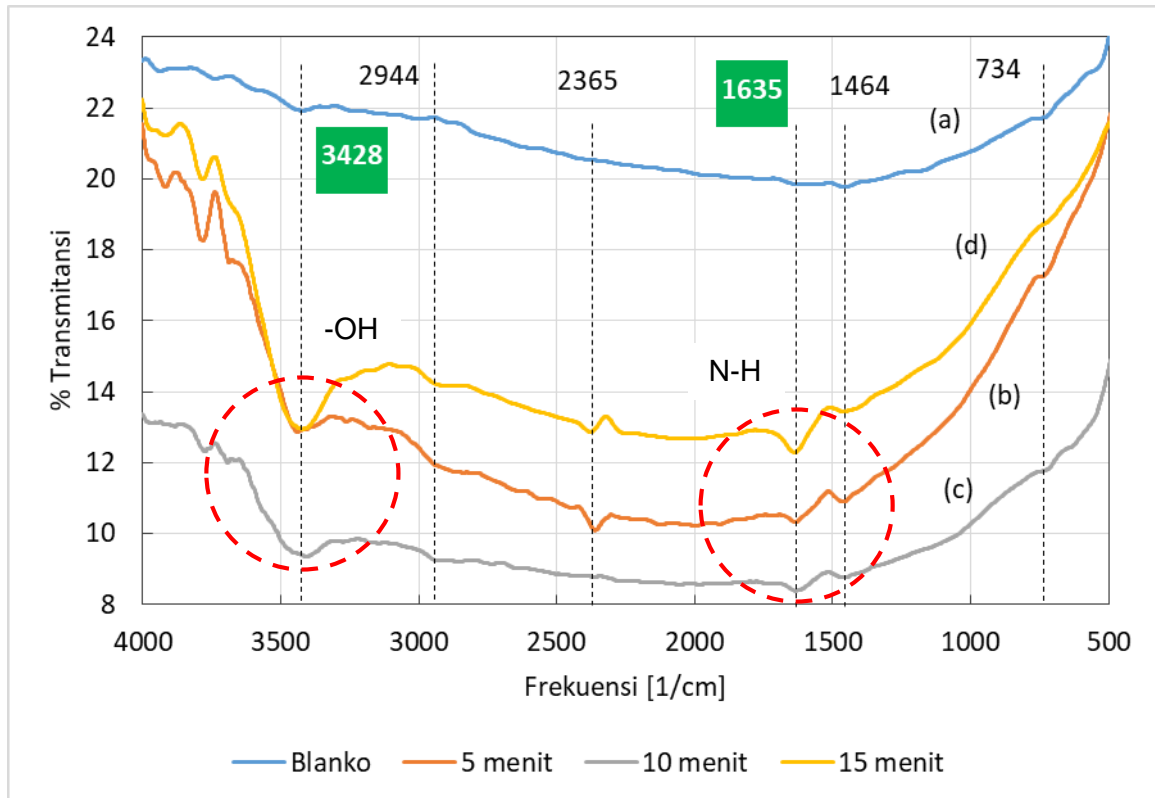
Gambar 7 memperlihatkan spektra polietilena yang diperoleh dari pangkalan data komersial spektra FTIR sebagai referensi. Pada spektra tersebut terdapat puncak-puncak serapan khas polietilena pada frekuensi 2914 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} dan

718 cm^{-1} . Masing-masing puncak tersebut secara berturut-turut merupakan karakteristik dari regangan asimetrik dan simetrik CH_2 , *bending* asimetrik CH_2 , dan *rocking* CH_2 . Selanjutnya, pada Gambar 8 disajikan spektra polietilena dari jaring raschel sebelum dan sesudah iradiasi plasma dengan waktu pemajanan 5, 10 dan 15 menit. Spektra polietilena sebelum diiradiasi plasma (a) tidak menampilkan puncak-puncak serapan yang khas seperti spektra polietilena pada Gambar 7. Meski demikian, pengamatan lebih dekat dengan perbesaran pada daerah frekuensi 2800–3000 cm^{-1} menunjukkan adanya puncak serapan lemah pada 2994 cm^{-1} dan 2891 cm^{-1} yang cukup dekat dengan spektra polietilena standar pada Gambar 7. Meskipun tidak terlalu kentara, puncak serapan *bending* asimetrik dan *rocking* CH_2 dapat diamati pada 1464 cm^{-1} dan 734 cm^{-1} . Puncak-puncak tersebut

mengkonfirmasi struktur kimia bahan jaring raschel dan masih dapat diamati dengan cukup jelas pada spektra sesudah iradiasi plasma (b, c, d). Pada ketiga spektra tersebut didapati puncak-puncak serapan baru pada 3428 cm^{-1} dan 1635 cm^{-1} yang menunjukkan *stretching* O-H dan/atau N-H serta *bending* N-H. Hal tersebut sesuai dengan dugaan sebelumnya mengenai kemungkinan interaksi dengan unsur-unsur O_2 dan N_2 di udara. Gugus-gugus hidrofilik –OH dan –NH tersebut memiliki peran penting dan dapat ikut membantu proses pencangkakan NIPAAm pada polietilena. Pada spektra (b) dan (d) didapati puncak serapan yang cukup menonjol namun tidak ditemui pada spektra (c), yaitu pada 2365 cm^{-1} . Karena tidak konsisten teramati pada ketiga spektra, maka dalam konteks batasan studi ini puncak tersebut untuk sementara dapat diabaikan.



Gambar 7. Spektra polietilena dengan puncak-puncak serapan khasnya. (Sumber: <http://www.ftir-polymers.com/soon.htm>)



Gambar 8. Spektra FTIR dari jaring polietilena (a) sebelum iradiasi plasma dan sesudah iradiasi selama (b) 5, (c) 10 dan (d) 15 menit.

Satu hal yang menarik dan sebetulnya perlu dilakukan adalah analisa pembentukan dan kepadatan radikal permukaan pada polietilena setelah diiradiasi plasma. Di samping gugus-gugus hidrofilik $-OH$ dan $-NH$, sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, radikal bebas permukaan yang terbentuk akibat abstraksi atom hidrogen pada rantai alkil $-CH_2$ oleh plasma menjadi pusat inisiasi yang kuat untuk kopolimerisasi cangkang NIPAAm. Semakin lama waktu iradiasi tentunya akan semakin banyak pula radikal dan pusat-pusat reaksi yang terbentuk pada permukaan polietilena. Pendeteksian dan analisa kuantitatif radikal bebas permukaan dapat dilakukan dengan bantuan spektroskop ESR (*electron spin paramagnetic resonance*) Pendeteksian dan analisa kuantitatif radikal bebas permukaan dapat dilakukan dengan bantuan ESR (*electron spin paramagnetic resonance*) spektroskopi. Metode alternatif yang

lebih mudah tersedia adalah menggunakan senyawa kimia penangkap radikal (*radical scavenger*), yaitu 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH). Namun demikian, keduanya terpaksa tidak dilakukan karena keterbatasan dan direncanakan untuk dipelajari pada studi lanjutan.

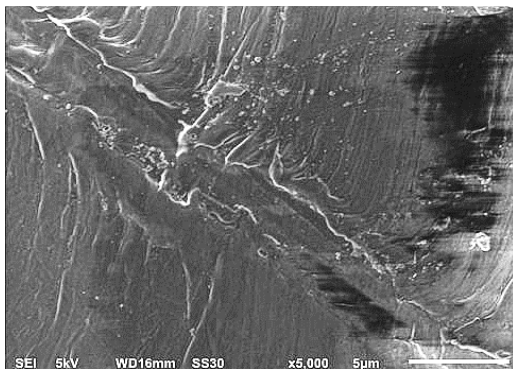
Pencangkakan PNIPAAm

Gambar 9 berikut di bawah ini memperlihatkan citra SEM permukaan polietilena yang sudah melalui proses aktivasi dengan plasma dan reaksi pencangkakan dengan NIPAAm. Jika dibandingkan dengan citra SEM polietilena pada Gambar 6 nampak jelas perbedaannya. Pada Gambar 9 dapat diamati dengan jelas ada semacam lapisan yang menutupi permukaan polietilena. Keberadaan lapisan tersebut nampak lebih jelas pada Gambar 9c-d yang memperlihatkan lapisan di dekat

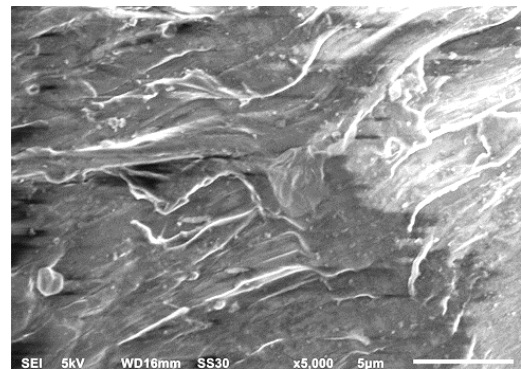
daerah retakan pada permukaan bahan.

Interaksi unsur-unsur plasma dengan permukaan substrat akan menghasilkan radikal bebas permukaan. Radikal tersebut selanjutnya dapat menginduksi reaksi pencangkakan polimer¹ ataupun reaksi-reaksi kimia permukaan lainnya. Dengan strategi ini, polimerisasi NIPAAm menjadi PNIPAAm berlangsung sesudah inisiasi oleh radikal permukaan dan pencangkakan secara *grafting from* dan tumbuh melalui mekanisme polimerisasi radikal bebas. Gambar 10 memperlihatkan gambaran reaksi pencangkakan dan polimerisasi NIPAAm yang diyakini berlangsung pada permukaan jaring berbahan polietilen. Pada Gambar 10 dapat dilihat radikal bebas yang terbentuk oleh iradiasi plasma pada rantai polimer

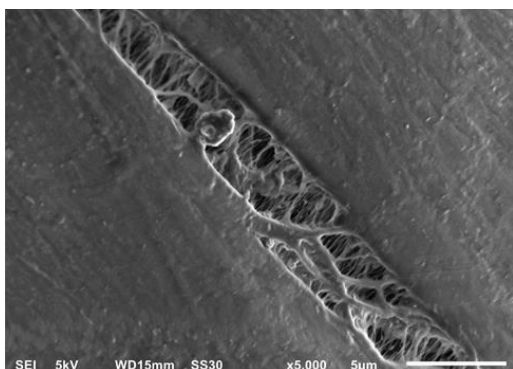
polietilena (1) bereaksi dengan oksigen dan air yang terdapat di udara membentuk peroksida dan gugus-gugus reaktif lain yang mengandung oksigen termasuk pula karboksilat. Hal tersebut sesuai dengan pengamatan hasil analisa FTIR terhadap jaring yang sudah diberi perlakuan plasma (Gambar 8). Pada pemanasan, peroksida tersebut terdekomposisi dan berubah menjadi radikal (2) yang menyediakan pusat reaksi bagi pencangkakan. Kopolimerisasi juga dapat berlangsung melalui reaksi antara radikal bebas permukaan pada polietilena dengan NIPAAm dan nampaknya inilah yang terjadi karena proses pencangkakan di sini hanya dilakukan dengan cara merendam sampel hasil iradiasi plasma selama 30 menit pada suhu kamar.



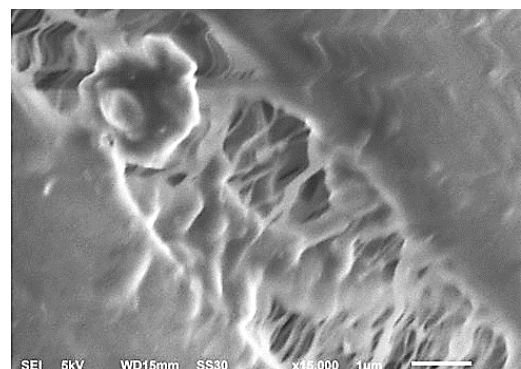
(a)



(b)

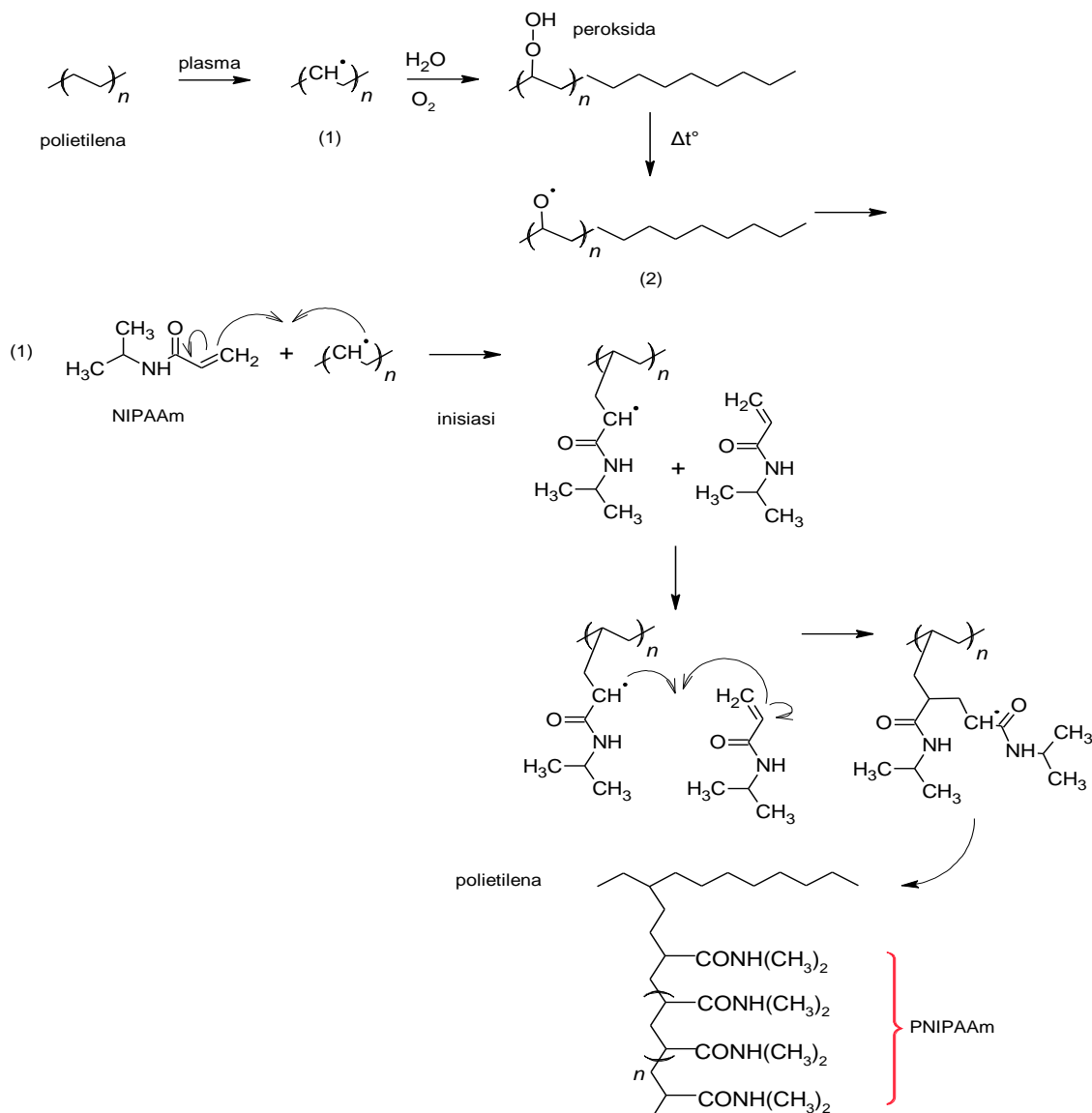


(c)



(d)

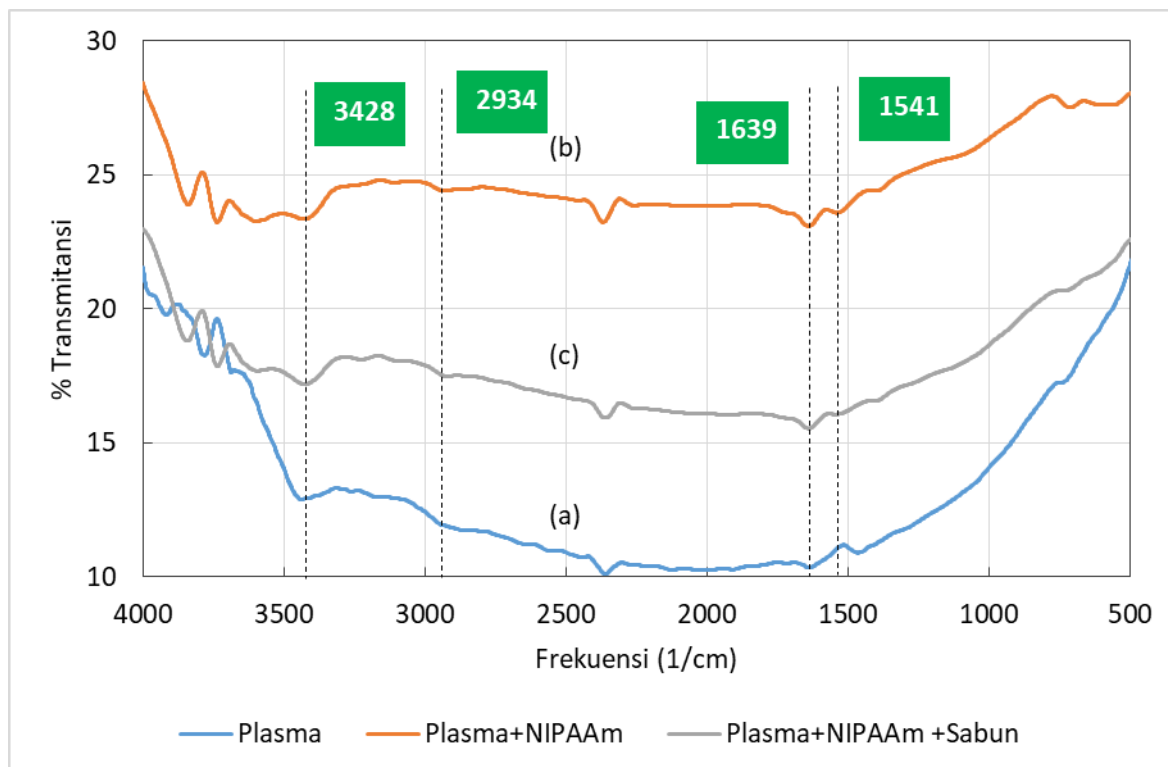
Gambar 9. Citra SEM permukaan polietilena yang telah diiradiasi plasma selama (a) 5 dan (b) 10 menit dan direaksikan dengan NIPAAm. Pembentukan lapisan dapat dilihat jelas pada sekitar daerah retakan (c) dan (d).



Gambar 10. Reaksi pencangkakan dan polimerisasi NIPAAm pada rantai alkil dari polietilena melalui iradiasi plasma.

Sebagaimana tampak pada Gambar 10, NIPAAm memiliki gugus C=O, NH, dan gugus terminal CH₃, sehingga keberhasilan pencangkakan NIPAAm dapat dideteksi dengan keberadaan gugus-gugus tersebut pada hasil analisa FTIR. Meskipun demikian, teknik analisa ini tidak dapat mengidentifikasi apakah telah terjadi polimerisasi sebagaimana digambarkan pada Gambar 10. Wang dan McCord ¹

dalam studinya mengenai pencangkakan NIPAAm pada nilon melaporkan adanya puncak-puncak baru pada spektra FTIR kain nilon yang sudah direaksikan dengan NIPAAm, yaitu pada frekuensi 1540 cm⁻¹ (regangan NH amida sekunder), 1650 cm⁻¹ (regangan amida sekunder C = O), 2970 cm⁻¹ (regangan asimetris -CH₃), dan 3301 cm⁻¹ (regangan NH amida sekunder).



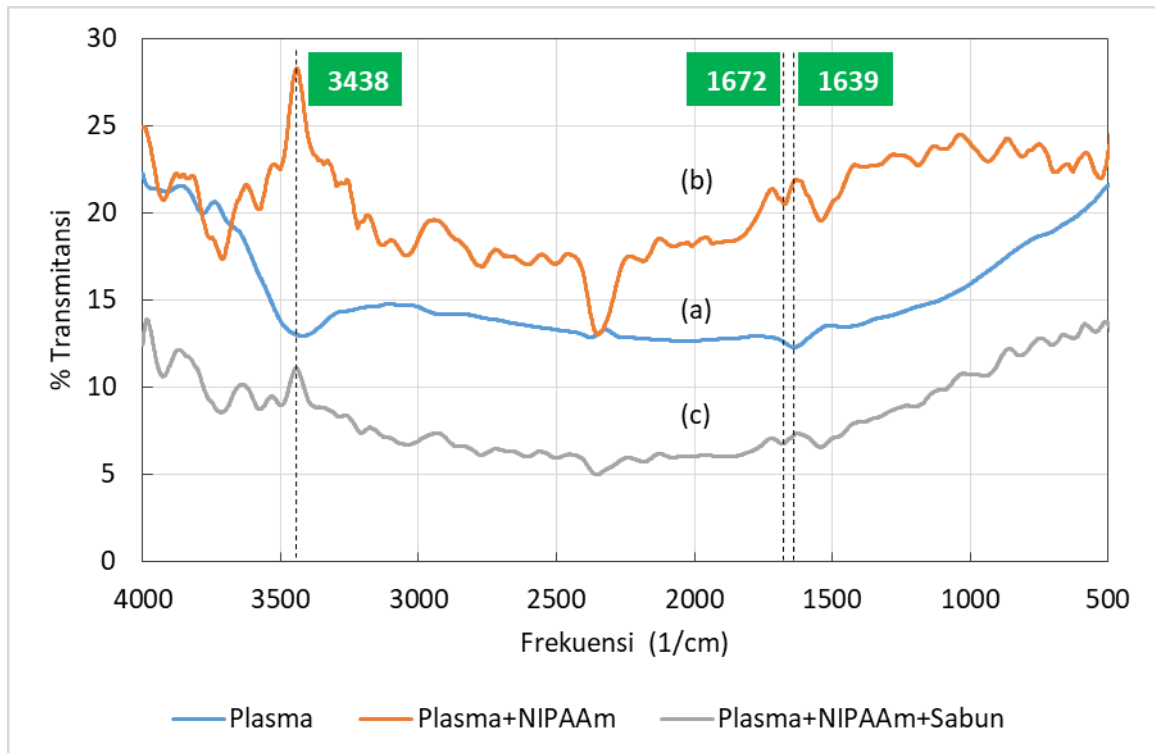
Gambar 11. Spektra polietilena hasil perlakuan dengan (a) plasma selama 5 menit, dan diikuti dengan perendaman dalam NIPAAm selama 30 menit (b) tanpa pencucian dan (c) dengan pencucian.

Gambar 11 memperlihatkan spektra hasil FTIR jaring polietilena yang sudah diiradiasi plasma selama 5 menit dan direaksikan dengan NIPAAm. Dapat dilihat perlakuan dengan NIPAAm memunculkan dua puncak baru pada 1541 cm^{-1} yang mengindikasikan regangan NH amida sekunder, 1639 cm^{-1} yang menunjukkan regangan amida sekunder C=O, 2934 cm^{-1} yang mengindikasikan regangan asimetris -CH₃, dan 3428 cm^{-1} yang menunjukkan adanya regangan NH amida sekunder. Puncak-puncak baru tersebut dapat diamati dengan jelas pada semua spektra hasil pencangkakan dengan NIPAAm sebelum dan sesudah pencucian dengan air maupun detergen. Hal tersebut menunjukkan bahwa NIPAAm memang telah berikatan kimia dan terancang dengan baik pada permukaan jaring polietilena. Pengamatan yang sama juga dapat dilihat terutama pada hasil perlakuan dengan plasma selama 15 menit

(Gambar 12). Pada Gambar 12, puncak serapan pada 1639 cm^{-1} yang ada pada spektra (a) tidak ditemukan pada spektra (b) dan (c) dan sebagai gantinya muncul puncak baru pada 1672 cm^{-1} . Di samping itu puncak serapan pada 3438 cm^{-1} yang semula ada pada spektra (a) dan merupakan indikasi keberadaan -OH dan/atau -NH juga tidak ditemukan pada spektra (b) dan (c). Hal tersebut mengindikasikan dengan jelas kemungkinan sangat besar bahwa gugus amina dan hidroksil telah menjadi pusat reaksi kopolimerisasi dengan NIPAAm karena puncak-puncak serapannya hilang dan berganti dengan puncak serapan khas NIPAAm, yaitu C=O pada 1672 cm^{-1} . Sebelumnya, yaitu pada Gambar 11, hal ini sulit untuk disimpulkan karena keberadaan NIPAAm dengan puncak serapan 1639 cm^{-1} bertumpang tindih dengan *bending* N-H pada puncak serapan yang sama. Perlu diperhatikan pula bahwa puncak serapan pada 3438 cm^{-1}

cm^{-1} yang menjadi indikasi keberadaan N-H (dan/atau O-H) pada polietilena hasil perlakuan plasma (spektra a) juga hilang dan tidak didapati pada spektra hasil perendaman dalam NIPAAm (b dan c) serta berganti menjadi minima.

Hal tersebut memperjelas dugaan mengenai keterlibatan gugus-gugus baru –OH dan –NH dalam proses kopolimerisasi NIPAAm pada polietilena dengan plasma.



Gambar 12. Spektra polietilena hasil perlakuan dengan (a) plasma selama **15 menit**, dan diikuti dengan perendaman dalam NIPAAm selama 30 menit (b) tanpa pencucian dan (c) dengan pencucian.

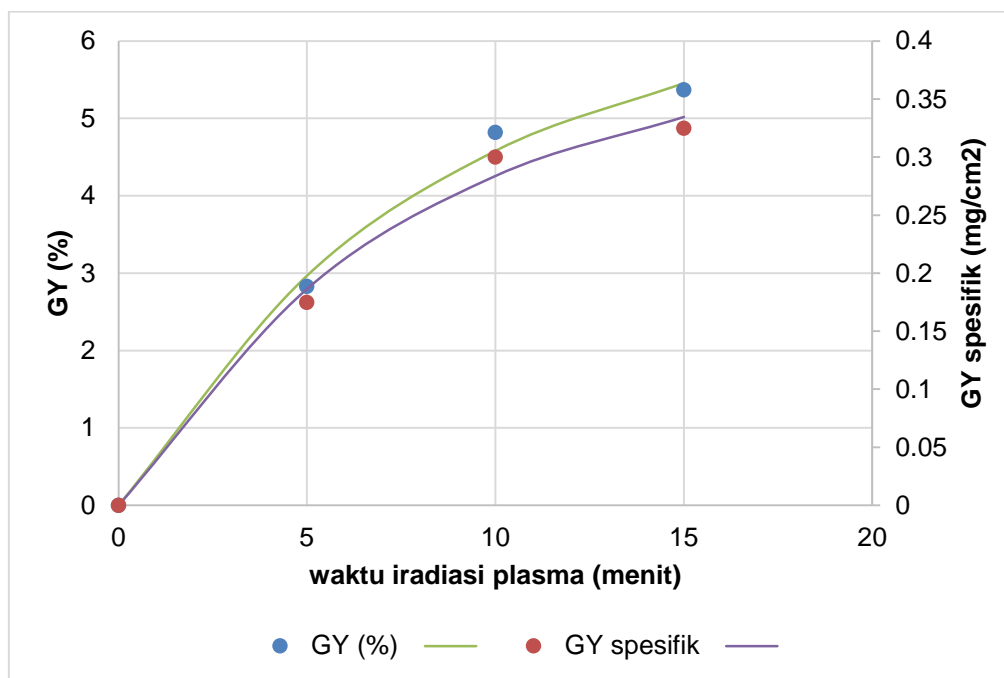
Berkaitan dengan hal tersebut, menarik pula untuk dicatat bahwa puncak serapan O-H dan/atau N-H pada Gambar 11 masih dapat teramati pada spektra hasil perendaman dengan NIPAAm (b dan c), sedangkan pada Gambar 12 puncak serapan yang mewakili keberadaan O-H maupun N-H sudah tidak ada. Dapat disimpulkan bahwa pencangkokan NIPAAm pada iradiasi plasma 15 menit telah berlangsung lebih ekstensif daripada iradiasi plasma 5 menit sehingga jumlah NIPAAm yang berhasil dicangkokkan pun lebih banyak di mana seluruh bagian permukaan polietilena tertutup oleh PNIPAAm. Kesimpulan ini dapat dikonfirmasi

dengan data kadar pencangkokan (*grafting yield/GY*) melalui perhitungan penambahan berat.

Kadar pencangkokan (GY) dapat ditentukan dengan membandingkan berat sebelum dan sesudah pencangkokan pada sampel yang sudah dicuci. Hasil perhitungan kadar pencangkokan pada jaring polietilena yang diradiasi plasma selama 5 menit memperlihatkan kadar pencangkokan sebesar 2,83% atau $0,1750 \text{ mg/cm}^2$, sedangkan pada iradiasi plasma dengan waktu 10 menit dihasilkan GY sebesar 0,3000 mg/cm^2 atau sebesar 4,82%, kemudian pada waktu iradiasi plasma selama 15 menit diperoleh GY sebesar $0,3250 \text{ mg/cm}^2$ atau 5,37%

(Gambar 13). Hasil tersebut sejalan dengan kesimpulan pada paragraf sebelumnya dan pemikiran bahwa semakin lama waktu iradiasi plasma semakin banyak radikal permukaan

yang terbentuk pada jaring polietilena, sehingga semakin banyak pula NIPAAm yang dapat dicangkokkan dan terpre-sentasikan pada semakin besarnya kadar pencangkokan (GY).



Gambar 13. Kadar pencangkokan NIPAAm pada jaring polietilena raschel sesuai dengan waktu iradiasi plasma.

Pada Gambar 13 dapat diamati bahwa kenaikan kadar pencangkokan mengikuti suatu tren perilaku eksponensial dengan persamaan umum:

$$GY = a(1 - e^{-bt})$$

di mana t adalah waktu iradiasi plasma, sedangkan a dan b adalah konstanta yang berhubungan dengan jenis bahan dan parameter plasma. Kurva yang melandai pada waktu iradiasi yang lebih lama menunjukkan bahwa penambahan radikal permukaan sebagai pusat-pusat reaksi semakin berkurang seiring dengan bertambah banyaknya radikal yang terbentuk. Hal tersebut sangat wajar jika diingat bahwa permukaan yang terpopulasi oleh radikal semakin luas sehingga permukaan yang tersisa dan masih tersedia untuk pembentukan radikal

pun berkurang hingga sampai pada satu titik dimana perlakuan plasma yang lebih lama tidak lagi menghasilkan pembentukan radikal permukaan.

KESIMPULAN

Pada penelitian ini terbukti bahwa iradiasi jaring raschel dari polietilena oleh plasma dapat mengaktivasi permukaannya dengan membentuk radikal bebas. Radikal bebas yang terbentuk oleh iradiasi plasma pada rantai polimer polietilena bereaksi dengan oksigen dan nitrogen yang terdapat di udara membentuk gugus-gugus reaktif yang mengandung oksigen dan nitrogen. NIPAAm telah berhasil dicangkokkan pada polietilena sesuai dengan hasil pengamatan dengan SEM dan analisa gugus-gugus

fungsional kimia NIPAAm dengan FTIR serta penambahan berat. Semakin lama waktu radiasi plasma semakin banyak NIPAAm yang berhasil dicangkokkan pada bahan mengikuti suatu model pertumbuhan dengan pengurangan laju secara eksponensial dan ditentukan oleh ketersediaan permukaan untuk diaktifasi. Untuk studi selanjutnya akan dipelajari pengaruh parameter proses plasma terhadap pembentukan dan kepadatan radikal bebas permukaan pada bahan (*radical density*) dan juga pertumbuhan PNIPAAm (ketebalan lapisan polimer).

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Politeknik STTT Bandung yang telah membiayai penelitian ini melalui program Penelitian Dosen Tahun Anggaran 2020 yang dikelola oleh Unit Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat. Hasil penelitian telah dipresentasikan dalam seminar Hasil Penelitian Dosen Tahun 2020.

DAFTAR PUSTAKA

1. Wang, X. & McCord, M. G. Grafting of poly(N-isopropylacrylamide) onto nylon and polystyrene surfaces by atmospheric plasma treatment followed with free radical graft copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science* 104, 3614–3621 (2007).
2. Lubben, J. F. et al. Functionalization of Textiles with Thermo-responsive Polymers. *Journal of Fashion Technology & Textile Engineering* s4, (2018).
3. Teotia, A. K., Sami, H. & Kumar, A. Thermo-responsive polymers: Structure and design of smart materials. in *Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications* 3–43 (Elsevier Inc., 2015). doi:10.1016/B978-0-85709-713-2.00001-8.
4. Yang, H. et al. Temperature-Triggered Collection and Release of Water from Fogs by a Sponge-Like Cotton Fabric. *Advanced Materials* 25, 1150–1154 (2013).
5. Wei, M., Gao, Y., Li, X. & Serpe, M. J. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polymer Chemistry* vol. 8 127–143 (2017).
6. Rajaram, M., Heng, X., Oza, M. & Luo, C. Enhancement of fog-collection efficiency of a Raschel mesh using surface coatings and local geometric changes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 508, 218–229 (2016).
7. Azad, Md. A. K. *Fog Collection on Plant Surfaces and Biomimetic Applications*. (Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, 2016).
8. Ramadhan, A. F. & Hariyono, D. Pengaruh Pemberian Naungan Terhadap Pertumbuhan dan Hasil Pada Tiga Varietas Tanaman Stroberi (*Fragaria chiloensis* L.). *Jurnal Produksi Tanaman* 7, (2019).
9. Lanzalaco, S., Turon, P., Weis, C., Alemán, C. & Armelin, E. The mechanism of adhesion and graft polymerization of a PNIPAAm thermo-responsive hydrogel to polypropylene meshes. *Soft Matter* 15, 3432–3442 (2019).
10. Wang, X. L., Huang, J., Chen, X. Z. & Yu, X. H. Graft polymerization of N-isopropylacrylamide into a microporous polyethylene membrane by the plasma method: Technique and morphology. *Desalination* 146, 337–343 (2002).
11. *Polymer Data Handbook*. (Oxford University Press, 2009).