

PEMBUATAN KOMPOSIT POLIKAPROLAKTON-KITOSAN-HIDROKSIAPATIT IRADIASI UNTUK APLIKASI BIOMATERIAL

Yessy Warastuti, Basril Abbas dan Nani Suryani

Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi (PATIR) – BATAN

Jl. Lebak Bulus Raya, Pasar Jumat Jakarta Selatan

E-mail : yessyw@batan.go.id; warastuti79@gmail.com

Masuk tanggal : 09-04-2013, revisi tanggal : 02-07-2013, diterima untuk diterbitkan tanggal : 17-07-2013

Intisari

PEMBUATAN KOMPOSIT POLIKAPROLAKTON-KITOSAN-HIDROKSIAPATIT IRADIASI UNTUK APLIKASI BIOMATERIAL. Biokompatibel komposit polikaprolakton-kitosan-hidroksiapatit dengan berbagai komposisi telah dibuat menggunakan pelarut asam asetat glasial dan menggunakan metode *film casting* pada suhu kamar. Dilakukan proses iradiasi dengan mesin berkas elektron pada dosis 10-50 kGy. Membran komposit tersebut diuji kemampuannya untuk mengabsorpsi air, uji sifat mekanik, identifikasi gugus fungsi dengan *fourier transform infra red spectroscopy* (FTIR) dan analisa pola difraksi dengan *x-ray diffraction* (XRD). Uji absorpsi air menunjukkan peningkatan seiring dengan bertambahnya konsentrasi kitosan dan hidroksiapatit karena sifat hidrofilisitas dari keduanya. Uji sifat mekanik menunjukkan kenaikan nilai kekuatan tarik maksimum dan penurunan elongasi seiring dengan kenaikan dosis iradiasi. Pita serapan FTIR dari membran komposit I - IV menunjukkan gabungan puncak-puncak yang khas dari bahan penyusunnya. Analisa pola difraksi dengan XRD menunjukkan tidak teramatinya perubahan struktur kristal pada membran komposit. Penelitian ini menghasilkan komposisi membran yang prospektif untuk dikembangkan lebih lanjut sebagai bahan biomaterial untuk aplikasi klinis.

Kata kunci : Komposit, Polikaprolakton, Hidroksiapatit, Iradiasi berkas elektron

Abstract

PREPARATION OF IRRADIATED POLYCAPROLACTONE-CHITOSAN-HYDROXYAPATITE FOR BIOMATERIAL APPLICATION. Biocompatible polycaprolactone-chitosan-hydroxyapatite composite with various composition were prepared using glacial acetic acid solvent and film casting method at room temperature. Irradiation process was done using electron beam machine at the dose of 10-50 kGy. These membranes were investigated for its ability to absorb water, mechanical properties, identification of functional group with *fourier transform infra red spectroscopy* (FTIR) and diffraction pattern analysis with *x-ray diffraction* (XRD). Water absorption increased with the increasing of chitosan and hydroxyapatite because of their hydrophilicity. Mechanical properties test shows the increased of tensile strength and decreased of elongation as the irradiation dose rises. FTIR absorbed bands composite membrane I to IV shows association of specific peaks of polycaprolactone, chitosan and hydroxyapatite. Diffraction pattern analysis by using XRD shows unchanged of crystal structures in composite membranes. The results of this study show the composition of membranes is prospective for the further development of biomaterial for clinical application.

Key words : Composite, Polycaprolactone, Hydroxyapatite, Electron beam irradiation

PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir ini telah dikembangkan polimer yang bersifat biodegradabel untuk aplikasi biomaterial. Salah satunya adalah pemakaian polimer sebagai membran *guided tissue regeneration* (GTR) atau *guided bone*

regeneration (GBR) pada aplikasi periodontal. GBR adalah suatu teknik dimana pertumbuhan tulang diperoleh dengan mempertahankan ruang dan mencegah pertumbuhan jaringan lunak ke daerah yang akan dikembangkan dengan menggunakan membran sebagai penutup pada tulang yang akan direkonstruksi^[1].

Beberapa kelompok peneliti di berbagai negara telah mengembangkan membran GTR/GBR dengan menggabungkan polimer alam (kolagen atau kitosan) dan polimer sintetik seperti *poly caprolactone* (PCL), *poly(glycolic acid)* (PGA), atau *poly(lactic acid)* (PLA). Pengembangan bahan dengan sifat mekanik, degradasi dan sifat biologi masih diperlukan untuk menghasilkan komposisi membran yang paling baik untuk aplikasi *in vivo*^[2].

Polikaprolakton (PCL) merupakan polyester yang bersifat biodegradabel dan biokompatibel. PCL merupakan salah satu jenis bahan yang ideal karena bersifat non toksik, dapat diresorpsi setelah diimplantasi dan memiliki sifat mekanik yang bagus. Selain itu PCL juga dapat digabung dengan polimer lain karena memiliki titik leleh yang cukup rendah yaitu 60 °C. PCL telah banyak digunakan untuk aplikasi biomedis seperti kateter, benang operasi dan untuk *drug delivery*^[3]. PCL memiliki beberapa kekurangan yaitu bersifat sangat hidrofobik, proses biodegradasi yang agak lambat, dan memiliki kepekaan terhadap aktivitas mikroba. Akan tetapi, kemampuan PCL untuk bercampur dengan polimer lain melalui proses modifikasi mampu mengatasi kekurangan-kekurangan tersebut^[4]. Mencampur dua polimer merupakan pengembangan biomaterial baru dengan kombinasi sifat yang tidak dapat dicapai oleh individual polimer.

Kitosan adalah produk deasetilasi dari kitin. Beberapa keunggulan dari kitosan antara lain biodegradabel, biokompatibel, hidrofilik, non toksik, dan memiliki sifat anti mikroba^[5-6]. Selain itu kitosan dapat larut di dalam asam lemah (pH < 6,3) dan mudah diproses menjadi bentuk film dan scaffold. Kitosan memiliki kekurangan sifat mekanik yaitu kurang fleksibel dan rapuh pada kondisi basah^[5]. Untuk mengatasi kekurangan tersebut, perlu dilakukan modifikasi dengan menambahkan polimer sintetik yaitu polikaprolakton. Campuran antara kitosan dan polikaprolakton menunjukkan sifat

biokompatibel yang baik satu dengan yang lain karena titik lelehnya yang rendah. Selain itu, proses degradasi PCL yang lambat dapat dipercepat dengan menambahkan polimer alam (kitosan) untuk mengurangi kristalinitas dan sifat hidrofobitasnya^[3].

Saat ini, penggunaan komposit membran PCL/kitosan terbatas karena tidak adanya sifat bioaktifitas dan rendahnya sifat mekanik^[7]. Oleh karena itu dilakukan pengembangan lebih lanjut dengan membuat komposit keramik/polimer, dimana sifat bioaktif dari partikel keramik dapat menempel pada matriks biodegradabel polimer. Komposit tersebut diketahui memiliki bioaktifitas dan bisa memperbaiki sifat mekanik membran jika dibandingkan dengan individual polimer^[7]. Hidroksiapatit telah digunakan secara luas sebagai bahan keramik yang bersifat kompatibel karena memiliki sifat osteokonduksi dan resorpsi yang baik. Hidroksiapatit memiliki sifat biokompatibilitas yang sangat baik dengan tulang, gigi, kulit dan otot baik secara *in vivo* dan *in vitro*. Bentuknya dapat berasal dari jaringan biologi maupun sintetik. Selain bioaktif dan osteokonduktif, hidroksiapatit juga tidak toksik dan tidak imunogenik sehingga senyawa ini paling banyak digunakan untuk bahan pengganti tulang^[8-10]. Pencampuran antara polikaprolakton, kitosan dan hidroksiapatit diharapkan dapat menghasilkan komposit dengan sifat fisik dan mekanik yang ideal untuk dijadikan membran GBR.

Pada penelitian ini dilakukan penggabungan antara polikaprolakton, kitosan dan hidroksiapatit yang dicampur secara homogen melalui pengadukan. Komposit yang terbentuk diproses menjadi membran tipis dengan metode penuangan dan penguapan pelarut pada suhu kamar. Dilakukan iradiasi mesin berkas elektron dengan variasi dosis iradiasi untuk melihat pengaruh radiasi terhadap sifat fisik membran komposit. Karakterisasi yang dilakukan adalah uji absorpsi air, uji sifat mekanik, identifikasi gugus fungsi dengan

fourier transform infra red spectroscopy (FTIR) dan analisa pola difraksi dengan *x-ray diffraction* (XRD).

PROSEDUR PERCOBAAN

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan antara lain polikaprolakton produksi Daicel Chemical Industry Ltd, Jepang, kitosan *medical grade* produksi PT Biotech Surindo, Cirebon, kalsium nitrat, diammonium hidrogen fosfat, larutan amoniak 25%, larutan natrium hidroksida dan asam asetat glasial produksi Merck.

Peralatan yang digunakan antara lain mesin berkas elektron (MBE) GJ-2 buatan Cina, Spektrometer FTIR Shimadzu buatan Jepang, Shimadzu X-Ray Diffractometer 7000 buatan Jepang, Toyoseiki Stograph-RI buatan Jepang, Sanyo *freezer, lyophilizer* Christ Beta I, timbangan analitik Acculab BL 210 S Sartorius, IKA C-Mag HS 7 *hot plate stirrer*, peralatan gelas (gelas ukur, Erlenmeyer, dan gelas piala) dan cetakan plastik polipropilena.

Pembuatan Komposit Membran Polikaprolakton

Serbuk hidroksiapatit dibuat dengan cara mencampur kalsium nitrat, diammonium hidrogen fosfat dan amoniak 25% dengan menggunakan metode yang dilakukan oleh Mobasherpour^[11].

Butiran polikaprolakton dilarutkan dalam asam asetat glasial 100% pada suhu 60 °C menggunakan *hot plate stirrer*. Setelah polikaprolakton larut, ditambahkan serbuk kitosan dan hidroksiapatit, dengan komposisi perbandingan berat seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi membran komposit sesuai dengan perbandingan berat unsur penyusunnya

Komposit	Polikaprolakton (% berat)	Kitosan (% berat)	Hidroksiapatit (% berat)
I	50	25	25
II	45	35	20
III	25	50	25
IV	-	70	30

Campuran polikaprolakton, kitosan dan hidroksiapatit diaduk selama enam jam pada suhu 40 °C sampai homogen. Kemudian dituang ke dalam cetakan plastik polipropilena berukuran 12 cm x 7,5 cm. Komposit tersebut dikeringkan pada suhu kamar. Setelah kering, membran direndam dalam 1% larutan natrium hidroksida selama satu malam. Membran dicuci dengan akuadest sampai bersih dari sisa larutan natrium hidroksida. Membran dibekukan pada suhu -20 °C selama satu malam, kemudian dikeringbekukan selama 48 jam. Membran dikemas dalam plastik, kemudian diiradiasi dengan menggunakan mesin berkas elektron (MBE). Dosis iradiasi yang digunakan yaitu 10 kGy, 20 kGy, 30 kGy, 40 kGy, dan 50 kGy dengan tegangan 1,5 MeV, arus 2 mA, dan kecepatan konveyor 11,7 Hz.

Uji Absorpsi Air Membran Komposit

Membran komposit iradiasi dan non iradiasi dipotong berukuran 15 mm x 20 mm. Kemudian membran dikeringkan dalam oven pada suhu 40 °C selama 24 jam, didinginkan dalam desikator, lalu ditimbang sebagai berat awal (W_0).

Membran dicelup dalam aquadest volume 50 ml pada suhu 25 °C dan direndam dengan variasi waktu perendaman antara dua menit sampai enam puluh menit. Setelah itu, sampel diletakkan pada kertas saring untuk menghilangkan air di atas permukaan membran dan langsung ditimbang (sebagai W_1). Persentase kenaikan absorpsi air dihitung sebagai :

$$\% \text{ Absorpsi} = 100 \times (W_1 - W_0) / W_0$$

dimana :

W_0 = berat awal membran

W_1 = berat membran setelah mengabsorpsi air

Uji Sifat Mekanik Membran Komposit

Pengujian sifat mekanik membran komposit dilakukan dengan cara mengukur kekuatan tarik maksimum dan elongasi.

Pengujian dilakukan berdasarkan SNI 06-4209-1996 dengan menggunakan alat uji tarik Stograph-RI Toyoseiki dengan kecepatan 50 mm/menit. Kekuatan tarik maksimum dan elongasi dihitung sebagai :

$$\text{Kekuatan tarik maksimum (kg/cm}^2\text{)} = P/A$$

dimana :

P = beban (kg) dan

A (kg/cm²) = lebar sampel (cm) x tebal sampel (cm)

$$\text{Elongasi (\%)} = [(L_1 - L_0)/L_0] \times 100$$

dimana

L₁ = perpanjangan ketika putus dan

L₀ = panjang area sampel sebelum putus

Analisis Gugus Fungsi Menggunakan Spektrofotometer FTIR

Membran komposit iradiasi dan non iradiasi dicetak dengan ketebalan 0,01 sampai 0,02 mm. Potongan kecil sampel berukuran 0,2 mm x 0,2 mm diletakkan di atas serbuk KBr, kemudian dianalisis dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 4000 cm⁻¹ hingga 500 cm⁻¹. Serbuk polikaprolakton, kitosan dan hidroksiapatit diukur pula serapannya.

Karakterisasi Membran Komposit Menggunakan XRD

Membran komposit iradiasi dan non iradiasi dipotong berukuran 20 mm x 20 mm. Sampel dikarakterisasi menggunakan alat X-Ray Diffractometer 7000, Shimadzu dengan kondisi pengukuran target X-Ray adalah Cu, diukur pada tegangan 40 kV dan kuat arus 30 mA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji Absorpsi Air Membran Komposit

Sampel membran komposit polikaprolakton-kitosan-hidroksiapatit disajikan pada Gambar 1. Gambar 1(a) adalah membran komposit yang diiradiasi menggunakan mesin berkas elektron, sedangkan gambar 1 (b) dan (c) berturut-

turut adalah membran komposit dalam kondisi basah setelah dicelup dalam air dan membran komposit yang diregangkan.



(a)



(b)

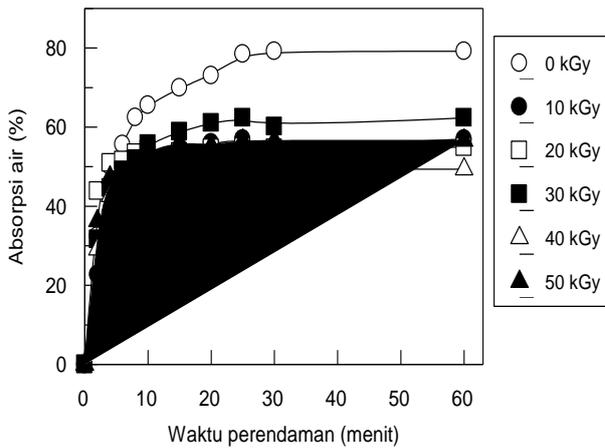


(c)

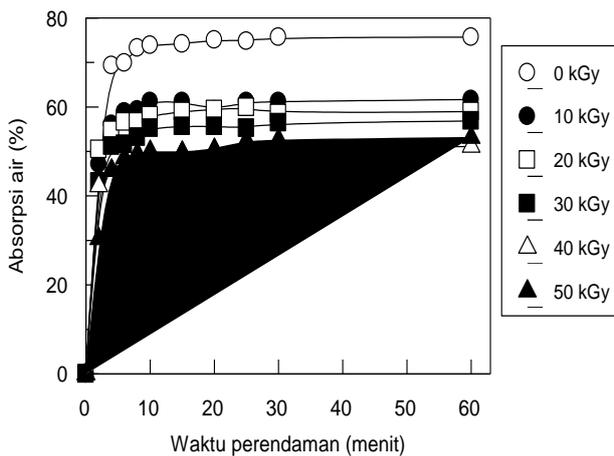
Gambar 1. (a) Sampel membran komposit polikaprolakton-kitosan-hidroksiapatit iradiasi, (b) sampel membran komposit dalam kondisi basah, dan (c) sampel membran komposit yang diregangkan

Secara visual, membran komposit iradiasi dan non iradiasi terlihat berwarna putih dan homogen, tidak terlihat adanya sisa serbuk atau gumpalan dari hidroksiapatit maupun kitosan. Kondisi pengadukan terus-menerus pada suhu 40 °C selama enam jam cukup untuk membuat komposit yang homogen. Membran setelah dikeringkan direndam dalam larutan natrium hidroksida untuk menetralkan pH yang bersifat asam karena penggunaan larutan asam asetat. Selain itu, NaOH berperan pula pada proses gelasi (pembentukan gel) sehingga dihasilkan membran dengan permukaan yang lebih

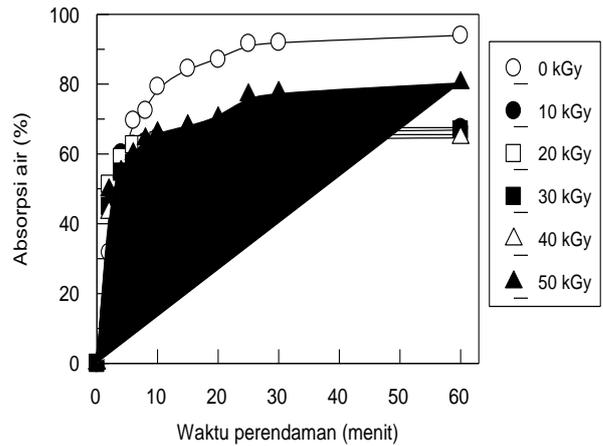
halus dan rapat. Membran komposit pada kondisi kering bersifat keras dan kaku tetapi setelah dicelup dalam air, membran menjadi lentur, dapat diregangkan dan tidak mudah sobek. Membran komposit non iradiasi dan membran iradiasi 10 kGy sampai 50 kGy diukur kemampuannya untuk mengabsorpsi air. Hasil pengukuran absorpsi air ditampilkan pada Gambar 2 sampai dengan Gambar 5.



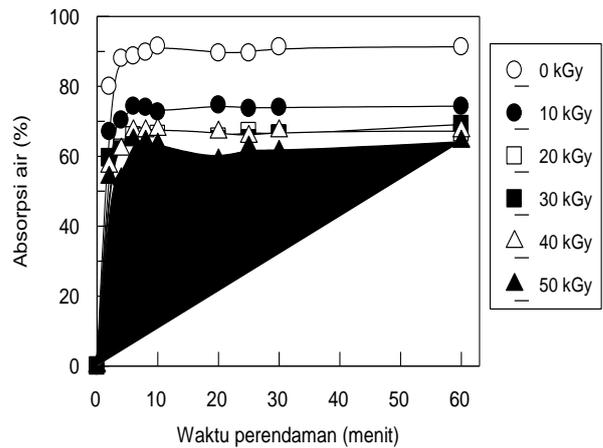
Gambar 2. Grafik hasil pengukuran absorpsi air membran komposit I



Gambar 3. Grafik hasil pengukuran absorpsi air membran komposit II



Gambar 4. Grafik hasil pengukuran absorpsi air membran komposit III



Gambar 5. Grafik hasil pengukuran absorpsi air membran komposit IV

Grafik absorpsi air komposit I sampai IV disajikan pada Gambar 2 sampai dengan Gambar 5. Pada grafik keempat membran komposit menunjukkan kenaikan yang tajam pada proses awal absorpsi air dan cenderung mendatar seiring dengan bertambahnya waktu perendaman serta tercapainya kesetimbangan (Gambar 5).

Secara umum, kesetimbangan absorpsi air dicapai pada waktu perendaman kurang dari 30 menit. Setelah dilakukan perhitungan rata-rata absorpsi air diperoleh data absorpsi air komposit I, II, III, dan IV berturut turut adalah 52,7%, 56,1%, 64,3% dan 69,4%. Komposit I menunjukkan absorpsi air yang paling kecil, sedangkan komposit IV menunjukkan absorpsi paling besar diantara komposit lain. Hal ini disebabkan karena persentase kandungan

polikaprolakton pada komposit I paling besar dibanding yang lain, yaitu sekitar 50%. Selain itu, kandungan kitosan pada komposit I juga paling kecil diantara komposit lain, yaitu sekitar 25%.

Kandungan kitosan pada komposit I, II, III, dan IV berturut-turut adalah 25%, 35%, 50% dan 70%. Polikaprolakton bersifat hidrofobik sedangkan kitosan dan hidroksiapatit bersifat hidrofilik, sehingga komposit dengan kandungan polikaprolakton paling besar dan kitosan paling kecil menunjukkan absorpsi air yang kecil. Semakin besar kandungan kitosan menunjukkan semakin besar pula absorpsi air. Kenaikan absorpsi air kemungkinan disebabkan karena bertambahnya tingkat kesulitan pada pembentukan susunan rantai polimer karena kitosan menghalangi pergerakan polimer dan sifat hidrofilik dari kitosan menyebabkan lemahnya perlekatan dengan polikaprolakton yang bersifat hidrofobik^[12].

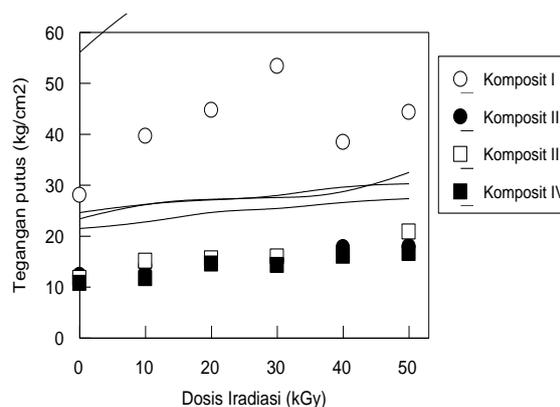
Adanya bahan pengisi seperti hidroksiapatit juga mempengaruhi absorpsi air. Komposit IV memiliki kandungan hidroksiapatit sekitar 30%. Absorpsi air meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah hidroksiapatit. Hal ini disebabkan karena dua faktor, yaitu sifat hidrofilik dari hidroksiapatit dan adanya rongga diantara matriks (polikaprolakton – kitosan) dengan bahan pengisi (hidroksiapatit). Gugus fungsi –OH bebas pada hidroksiapatit menyebabkan absorpsi air karena terbentuk ikatan hidrogen dengan molekul air, sehingga absorpsi air meningkat seiring dengan meningkatnya bahan pengisi karena semakin banyak pula air yang masuk kedalam rongga^[7,13]. Dari keempat grafik pada Gambar 2 – 5 terlihat pula bahwa absorpsi air terbesar adalah pada membran komposit yang tidak diiradiasi, kemampuan membran untuk mengabsorpsi air menurun seiring dengan kenaikan dosis iradiasi. Absorpsi air terkecil terjadi pada membran yang diiradiasi dosis 40 kGy sampai 50 kGy. Penurunan absorpsi air pada membran komposit iradiasi dosis

tinggi kemungkinan disebabkan karena terjadinya degradasi pada kitosan, sehingga kemampuan absorpsinya menjadi berkurang.

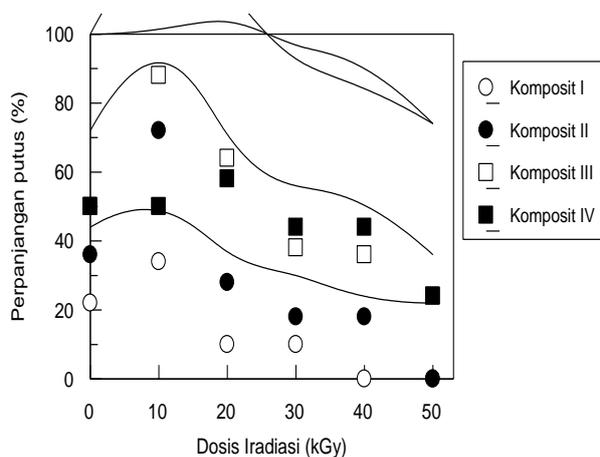
Uji Sifat Mekanik Membran Komposit

Komposit dengan sifat mekanik yang baik dapat diperoleh jika bahan pengisi dapat terdispersi dengan baik di dalam matriks. Bahan pengisi dan matriks harus bersifat kompatibel atau sesuai satu sama lain^[14]. Dalam penelitian ini, bahan pengisi yang digunakan adalah hidroksiapatit dan matriksnya adalah polikaprolakton dan kitosan. Uji sifat mekanik penting dilakukan untuk memperoleh gambaran sifat membran yang akan digunakan sebagai membran *guided bone regeneration* (GBR).

Kekuatan tarik maksimum (*tensile strength*) adalah kemampuan suatu bahan untuk menahan beban tanpa membuat bahan tersebut putus. Sifat mekanik sangat penting diuji untuk polimer yang pada pemakaiannya akan diregangkan, contohnya seperti membran. Perpanjangan (*elongation*) adalah suatu deformasi, atau perubahan bentuk yang dialami oleh suatu bahan karena adanya tekanan, sampel mengalami regangan sehingga lebih panjang. Elongasi adalah tegangan yang dialami suatu bahan ketika putus^[15]. Hubungan pengaruh iradiasi terhadap kekuatan tarik maksimum dan elongasi empat komposisi membran ditunjukkan pada Gambar 6 dan Gambar 7.



Gambar 6. Grafik pengaruh iradiasi terhadap kekuatan tarik maksimum membran komposit I - IV



Gambar 7. Grafik pengaruh iradiasi terhadap elongasi membran komposit I-IV

Pada Gambar 6 terlihat bahwa kekuatan tarik maksimum membran komposit sebagai fungsi dari dosis iradiasi pada komposisi I sampai IV berbeda-beda. Dengan bertambahnya dosis iradiasi, kekuatan tarik maksimum komposit I sampai IV cenderung bertambah. Pada komposit I, kekuatan tarik maksimum dicapai pada dosis iradiasi 30 kGy, kemudian berkurang dengan bertambahnya dosis. Ada dua mekanisme interaksi radiasi pada polimer, yaitu pemutusan rantai yang mengakibatkan menurunnya kekuatan tarik maksimum dan elongasi, dan ikatan silang yang menaikkan kekuatan tarik maksimum tetapi menurunkan nilai elongasi sampai dengan putus. Kedua reaksi tersebut terjadi bersamaan, tetapi salah satu reaksi bersifat lebih dominan tergantung pada jenis polimer dan bahan tambahan yang digunakan^[16].

Pada penelitian ini, reaksi yang bersifat dominan adalah ikatan silang, hal tersebut dapat diamati dari semakin bertambahnya nilai kekuatan tarik maksimum seiring dengan pertambahan dosis iradiasi. Komposit I menunjukkan nilai kekuatan tarik maksimum yang paling tinggi karena memiliki konsentrasi polikaprolakton paling tinggi, yaitu 50% yang dapat dilihat pada Gambar 6. Seperti halnya terlihat pada Gambar 6, komposit IV memiliki nilai kekuatan tarik paling rendah karena matriksnya tidak mengandung polikaprolakton, hanya kitosan saja

sehingga nilainya kecil. Hal tersebut sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Narkis dkk. dan Cottam dkk^[17-18] bahwa kekuatan tarik maksimum membran komposit menurun seiring dengan meningkatnya kandungan hidroksiapatit.

Komposit IV dengan kandungan hidroksiapatit paling besar yaitu 30% memiliki kekuatan tarik maksimum yang paling rendah jika dibanding dengan kekuatan tarik maksimum komposit I, II, dan III yang memiliki kandungan hidroksiapatit lebih kecil. Penurunan tersebut disebabkan karena adanya sifat adhesi atau perlekatan antarmuka antara matriks dan bahan pengisi dan kemampuannya untuk memindahkan tekanan melewati antarmuka tersebut. Ketiadaan perlekatan menyebabkan terbentuknya pori yang ada kaitannya dengan lepasnya ikatan serat polimer.

Ketika komposit mendapatkan tekanan, kekosongan perlekatan antara polimer dan hidroksiapatit membuat terbatasnya proses pemindahan tekanan. Semakin rendah perlekatan antara hidroksiapatit dan matriks, semakin rendah pula tekanan yang menyebabkan ikatan terlepas sehingga serat polimer kurang mampu menguatkan komposit. Semakin bertambahnya hidroksiapatit maka semakin rendah pula perlekatan antarmuka, sehingga rantai molekul komposit terputus dan menyebabkan berkurangnya kekuatan tarik maksimum membran komposit^[7]. Selain itu, kitosan relatif rapuh karena memiliki struktur kristal yang *rigid* atau kaku. Adanya penambahan hidroksiapatit yang memiliki sifat yang lebih rapuh dari pada kitosan akan meningkatkan sifat kerapuhan dari membran komposit sehingga mengakibatkan menurunnya kekuatan tarik maksimum^[19].

Keberadaan bahan pengisi pada matriks polikaprolakton dan kitosan iradiasi juga menyebabkan terjadinya perubahan sifat elongasi membran komposit. Semakin bertambahnya dosis iradiasi, berakibat pada semakin berkurangnya nilai elongasi. Elongasi maksimum diperoleh pada dosis

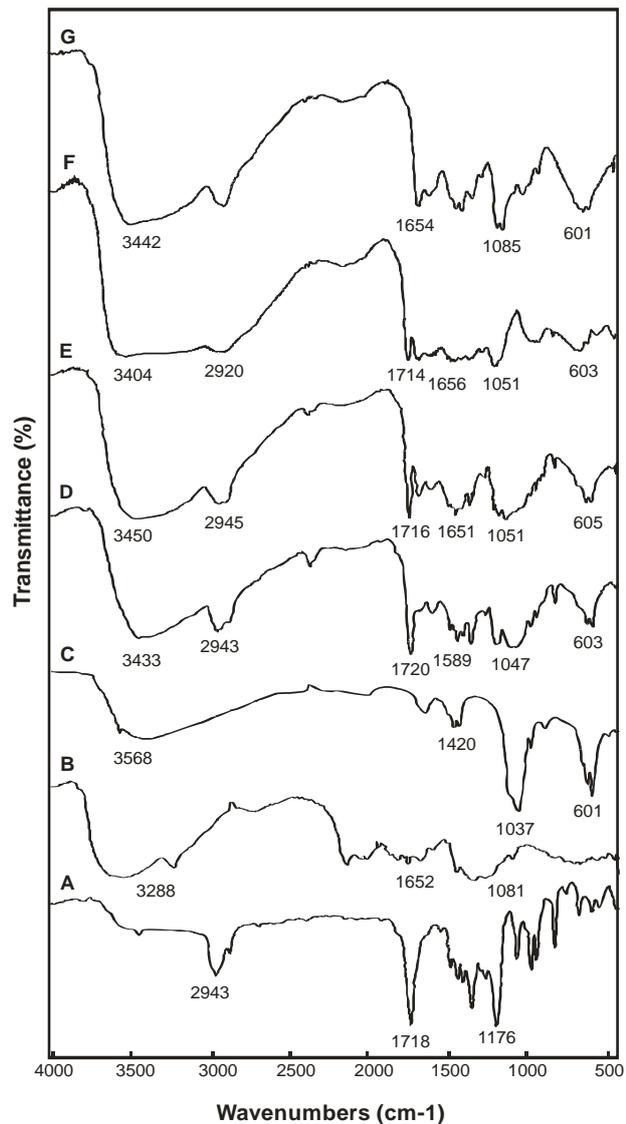
iradiasi 10 kGy, penambahan dosis selanjutnya menyebabkan menurunnya nilai elongasi. Iradiasi dapat memperbaiki sifat kekakuan dan kekuatan membran karena dapat menyebabkan perlekatan yang kuat antara bahan pengisi dan matriks polimer. Sebagai konsekuensi, ketahanan dari membran komposit berkurang sehingga nilai elongasi juga berkurang^[13].

Komposit III memiliki elongasi yang relatif lebih besar dibandingkan dengan komposit lain. Perbandingan komposisi polikaprolakton (25%): kitosan (50%): hidroksiapatit (25%) menghasilkan membran dengan sifat kelenturan atau elastisitas yang cukup baik jika dibandingkan dengan komposit I yang memiliki komposisi polikaprolakton (50%) : kitosan (25%) : hidroksiapatit (25%). Komposit IV tidak memiliki pola elongasi yang sama dengan tiga komposit lain karena pada komposit tersebut tidak terdapat polikaprolakton pada matriksnya.

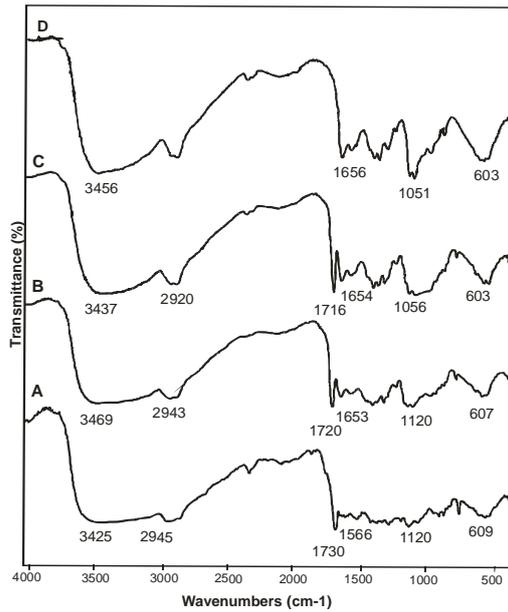
Dari hasil pengujian kekuatan tarik maksimum dan elongasi terlihat bahwa komposit III memiliki sifat mekanik yang prospektif untuk dijadikan membran. Hal ini disebabkan karena komposit tersebut memiliki kekuatan tarik maksimum yang cukup baik dan elastisitas paling baik yang dapat dilihat dari nilai elongasi-nya.

Analisis Gugus Fungsi Menggunakan Spektrofotometer FTIR

Spektroskopi FTIR digunakan untuk mengetahui karakteristik gugus fungsi yang terbentuk dari membran komposit. Spektrum FTIR dari membran komposit non iradiasi dan iradiasi disajikan pada Gambar 8 dan 9.



Gambar 8. (a) Spektrum FTIR polikaprolakton ,(b) kitosan, (c) hidroksiapatit, (d) membran komposit I, (e) membran komposit II , (f) membran komposit III, dan (g) membran komposit IV



Gambar 9. (a) Spektrum FTIR membran iradiasi 50 kGy komposit I, (b) komposit II, (c) komposit III, dan (d) komposit IV

Spektrum FTIR dari polikaprolakton terdapat pada Gambar 8(a). Spektrum yang khas dari struktur polikaprolakton terdiri :

- 1) Vibrasi regang dan tekuk dari $-(CH_2)-$ pada bilangan gelombang $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ dan $1250-1480\text{ cm}^{-1}$;
- 2) Ikatan $C=O$ pada daerah di sekitar bilangan gelombang $1700-1750\text{ cm}^{-1}$
- 3) Vibrasi regang $C-O$ pada daerah sekitar $1050-1250\text{ cm}^{-1}$. Absorpsi yang kuat di sekitar daerah 1750 cm^{-1} mengindikasikan gugus ester alifatik^[20].

Gambar 8(b) adalah spektrum FTIR dari kitosan. Spektrum khas dari kitosan yaitu vibrasi regang $H-NH$ terdapat pada panjang gelombang $3288-3103\text{ cm}^{-1}$, vibrasi regang $C-H$ alifatik atau $O-CH_3$ pada 2878 cm^{-1} , vibrasi regang NH_2 pada bilangan 1652 cm^{-1} , dan vibrasi tekuk $C-H$ dari CH_2 pada bilangan gelombang 1419 cm^{-1} . Gambar 8(c) adalah spektrum dari hidroksiapatit. Panjang gelombang dari vibrasi regang OH (ikatan H intermolekular) terdapat pada $3568-3388\text{ cm}^{-1}$, serapan khas dari karbonat (CO_3^{2-}) pada 1420 cm^{-1} dan 874 cm^{-1} kemudian serapan fosfat (PO_4^{3-}) pada $1037, 601,$ dan 569 cm^{-1} . Unsur karbonat yang ada pada

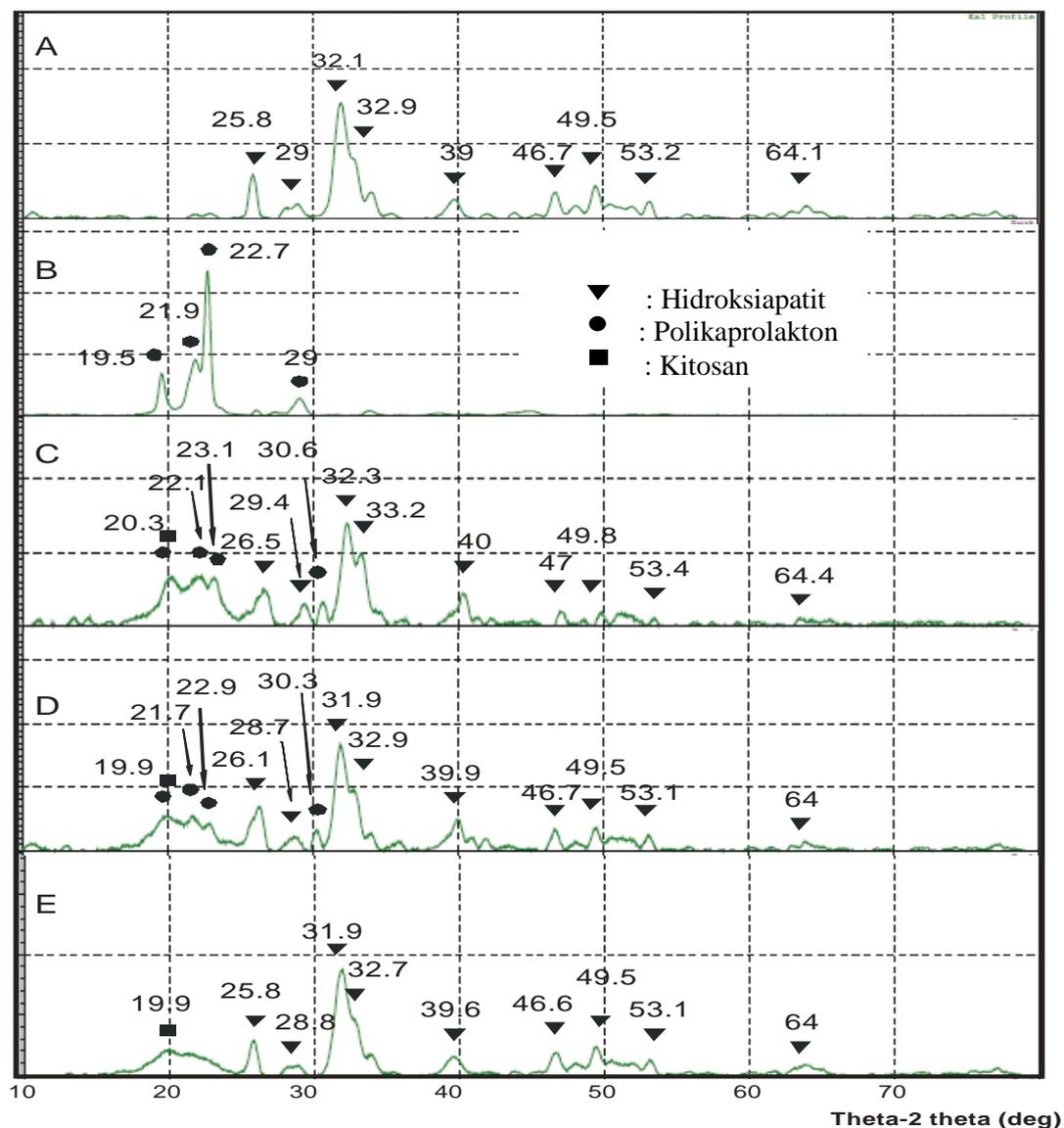
hidroksiapatit menunjukkan bahwa senyawa tersebut memiliki kristalinitas rendah sehingga memiliki sifat bioaktifitas yang baik^[7]. Spektum FTIR dari membran komposit I sampai IV terdapat pada

Gambar 8 (d, e, f, dan g). Keempat spektrum FTIR membran komposit tersebut, menunjukkan gabungan puncak-puncak yang khas dari bahan penyusunnya. Misalnya pada komposit I menunjukkan gabungan spektrum polikaprolakton, kitosan dan hidroksiapatit ($3500-3300, 2864, 1720, 1091, 875-1389,$ dan $567-1047\text{ cm}^{-1}$)^[21]. Gugus amin pada kitosan berpotensi membentuk ikatan amida dengan gugus karbonil dari polikaprolakton. Pada kasus tersebut, panjang gelombang gugus karbonil di sekitar $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ akan bergeser ke panjang gelombang yang lebih rendah (sekitar $1630-1680\text{ cm}^{-1}$). Perubahan ini tidak teramati pada komposit, sehingga dapat disimpulkan bahwa tidak terjadi ikatan kimia antara kitosan dan polikaprolakton, hanya bercampur bersama^[22].

Gambar 9 adalah spektrum FTIR membran komposit iradiasi. Terlihat bahwa ada sedikit pergeseran puncak panjang gelombang $C=O$ pada membran komposit iradiasi dibandingkan pada membran non iradiasi. Pada komposit I, terjadi pergeseran dari panjang gelombang 1720 cm^{-1} menjadi 1730 cm^{-1} , begitu pula halnya dengan komposit II, III, dan IV. Hal tersebut mengindikasikan bahwa kemungkinan terjadi reaksi pada gugus karbonil^[13].

Karakterisasi Membran Komposit Menggunakan XRD

Karakterisasi ini bertujuan untuk melihat pola difraksi dari membran komposit dan melakukan perbandingan dengan pola difraksi unsur penyusunnya yaitu polikaprolakton, hidroksiapatit dan kitosan. Spektrum difraksi membran komposit dan unsur penyusunnya disajikan pada Gambar 10.



Gambar 10. (a) Spektrum difraksi XRD hidroksiapatit, (b) polikarolakton, (c) membran komposit II, (d) membran komposit III, dan (e) membran komposit IV

Spektrum difraksi dari hidroksiapatit terdapat pada Gambar 10(a). Sekurangnya terdapat 9 puncak difraksi pada sudut 2θ $25,8^\circ$ sampai $64,1^\circ$ dan puncak dengan intensitas kuat pada 2θ $25,8^\circ$, $32,1^\circ$ dan $32,9^\circ$. Puncak yang agak melebar dan kurang tajam menunjukkan bahwa hidroksiapatit berada dalam fase semi kristalin. Gambar 10(b) adalah pola difraksi dari polikaprolakton. Ada 4 puncak difraksi yang menunjukkan pola karakteristik dari polikaprolakton pada sudut 2θ $19,5^\circ$ sampai 29° . Puncak dengan intensitas kuat terdapat pada sudut 2θ $19,5^\circ$; $21,9^\circ$; dan $22,7^\circ$. Puncak yang agak melebar menunjukkan bahwa

polikaprolakton juga berada pada fase semi kristalin. Gambar 10(c) dan 10(d) berturut-turut adalah pola difraksi membran komposit II dan III. Terlihat bahwa spektrum difraksinya menunjukkan pola difraksi gabungan dari hidroksiapatit, polikaprolakton dan kitosan. Terdapat 9 puncak difraksi dari hidroksiapatit dan 4 puncak difraksi dari polikaprolakton dengan sudut 2θ yang hampir sama atau terjadi sedikit pergeseran. Misalnya salah satu sudut 2θ pada polikaprolakton adalah 29° , sementara pada membran komposit II bergeser menjadi $30,6^\circ$ dan pada membran komposit III menjadi $30,3^\circ$. Intensitas dan tinggi puncak difraksi polikaprolakton

pada membran komposit II sedikit lebih tinggi daripada membran komposit III. Hal tersebut terjadi disebabkan karena persentase jumlah polikaprolakton lebih kecil dan persentase jumlah hidroksiapatit lebih besar pada membran komposit III. Dengan bertambahnya hidroksiapatit, polikaprolakton melekat pada rongga mikro dari hidroksiapatit atau terabsorpsi pada permukaan komposit, membuat polikaprolakton terkristalisasi sebagian. Sifat tersebut ada kaitannya dengan penurunan jumlah polikaprolakton pada komposit^[7]. Selain itu, terdapat penggabungan puncak serapan antara kitosan dan polikaprolakton diantara sudut 2θ 19° sampai 23° . Pada membran komposit II dan III, puncak difraksi khas dari polikaprolakton di sudut 2θ $19,5^\circ$ sampai $22,7^\circ$ yang semula memiliki puncak yang tajam, berubah menjadi melebar karena adanya penggabungan dengan puncak difraksi kitosan. Hal tersebut diperkuat dengan analisa pola difraksi Gambar 10(e), yaitu pada membran komposit IV. Membran komposit tersebut hanya terdiri dari kitosan dan hidroksiapatit saja, tanpa adanya polikaprolakton. Terlihat puncak difraksi yang khas dari kitosan pada sudut 2θ $19,9^\circ$.

Puncak yang melebar menunjukkan bahwa kitosan berada pada fase amorf. Tidak terbentuknya puncak difraksi baru dan tidak terjadinya pergeseran sudut difraksi secara signifikan pada membran komposit menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan struktur kristal pada campuran polikaprolakton, kitosan dan hidroksiapatit.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa membran komposit polikaprolakton-kitosan-hidroksiapatit dapat dibuat dengan menggunakan teknik iradiasi berkas elektron. Dosis iradiasi maksimum dicapai pada dosis 30 kGy, jika dosis iradiasi lebih

dari dosis tersebut menunjukkan adanya perubahan sifat fisik dan mekanik.

Berdasarkan uji absorpsi air, sifat mekanik, analisa gugus fungsi dengan FTIR dan analisa pola difraksi dengan XRD pada empat membran komposit dapat disimpulkan bahwa membran komposit III dengan komposisi polikaprolakton : kitosan : hidroksiapatit 25% : 50% : 25% prospektif dijadikan membran untuk aplikasi biomaterial.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Yang Fang, K.B Sanne et al. 2009., *Development of an electrospun nano-apatite/PCL composite membrane for GTR/GBR application*". Acta Biomat 5.:3295-3304
- [2] Bottini M.C, T.Vinoy et al. 2012., *Recent advances in the development of GTR/GBR membranes for periodontal regeneration-A materials perspective*". Dental Materials XXX
- [3] Sarasam A, R.K Krisnashwamy et al. 2006., *Blending Chitosan with Polycaprolactone: Effects on physicochemical and antibacterial properties*". Biomacromolecules 7.:1131-1138
- [4] Sarasam A, V.M.Sudararajan. 2005., *Characterization of chitosan-polycaprolactone blends for tissue engineering applications*". Biomaterials 26.:5500-5508
- [5] Wan Ying, Wu Hua et al. 2008., *Compressive mechanical properties and biodegradability of porous poly(caprolactone)/chitosan scaffolds*". Polymer DegradStab 93.:1736-1741
- [6] Wan Ying, Lu Xiaoling, et al. 2009., *Thermophysical properties of polycaprolactone/chitosan blend membranes*". Thermochimica Acta 487.:33-38
- [7] Xiufeng Xiao, Rongfang Liu et all. 2009., *Preparation and*

- characterization of hydroxyapatite/polycaprolactone-chitosan composites". *J Mater Sci:Mater Med* 20.:2375-2383
- [8] Armentano I., Dottori M, et al. 2010.,, *Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review*". *J.polymdegradstab* 95.:2126-2146
- [9] Nayak, K.A. 2010.,, *Hydroxyapatite synthesis methodologies: An overview*". *Int.J. Chem. Tech.Res.*, 2 (2):. 903-907
- [10] Cengiz B, Yavuz G et al. 2008.,, *Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocomposite*". *Colloids and Surface A:Physicochem.Eng.Aspects*, 322.: 29-33
- [11] Mobasherpor, Heshajin M.S et al. 2007.,, *Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method*". *J.Alloys and Compounds* 430.: 330–333
- [12] Chin-San Wu. 2005.,, *A comparison of the structure, thermal properties, and biodegradability of polycaprolactone/chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone/chitosan*". *Polymer* 46 .:147-155
- [13] Chang S.Y, Ismail H, Ahsan Q. 2012.,, *Effect of maleic anhydride of kenaf dust filled polycaprolactone-thermoplastic sago starch composites*". *BioResources* 7 (2):.1594-1616
- [14] Ibrahim N.A, Ahmad S.N.A, et al. 2009.,, *Effect of electron beam irradiation and poly(vinylpyrrolidone) addition on mechanical properties of polycaprolactone with empty fruit bunch fibre (OPEFB) composite*". *eXPRESS Polymer Letters* 3, No.4.: 226-234
- [15] Bhattacharya Amit, Ray Paramit et al. 2009. *Polymer Grafting and Crosslinking*. New Jersey : John ley & Sons.Inc.
- [16] Arshak Khalil, Korostynska Olga. 2006.,, *Advanced Materials and Techniques for Radiation Dosimetry*. Portland: Artech House.Book News.Inc.
- [17] Narkis M, S.Sibony-Chaouat, et al.,, *Irradiation effects on polycaprolactone*. *Polymer* 26
- [18] Cottam E, W.L.H David, et al. 2009.,, *Effect of sterilization by gamma irradiation on the ability of polycaprolactone (PCL) to act as a scaffold material*" *Medical Engineering & Physics* 31.: 221-226
- [19] Teng Shu-Hua, Lee eun-Jung, et al. 2008.,, *Chitosan/nanohydroxyapatite composite membranes via dynamic filtration for guided bone regeneration*". *J.Biomedical Material Research Part A* 27.:570-581
- [20] Johari N, Fathi M.H, Golozar M.A. 2012.,, *Fabrication, characterization and evaluation of the mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)/nano-fluoridated hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering*". *Composite:Part B* 43.:1671-1675
- [21] Sahoo S, Sasmal A, et al.2010.,, *Synthesis of chitosan-polycaprolactone blend for control delivery of ofloxacin drug*". *Carbohydrate Polymers* 79 .:106-113
- [22] Sarasam A. 2006. "Chitosan-Polycaprolactone mixtures as biomaterials-influence of surface morphology on cellular activity". Online dissertation Oklahoma state university.(<http://digital.library.okstate.edu/etd/umi-okstate>, diakses 16 Juli 2012)

RIWAYAT PENULIS

Yessy Warastuti, lahir di Jakarta, 29 Maret 1979. Lulus Sarjana Kimia di Universitas Indonesia pada tahun 2002. Bekerja sebagai peneliti di Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radas (BATAN).