

## KAJIAN TENTANG SELF-HEALING RUBBER

### *Self Healing Rubber Review*

Mili Purbaya dan Didin Suwardin  
Balai Penelitian Sembawa, Pusat Penelitian Karet  
Jl. Raya Palembang – Betung Km. 29. | Po.Box 1127 Palembang 30001  
Email : mp\_plazoe2000@yahoo.com

Diterima tanggal 18 Februari 2015/Direvisi tanggal 24 Juni 2015/Disetujui tanggal 6 Agustus 2015

#### **Abstrak**

Barang jadi karet selama masa pemakaiannya dapat mengalami *cracking*. Untuk mengatasi masalah ini maka konsep *self-healing* dapat digunakan. *Self-healing* merupakan kemampuan dari suatu material untuk dapat memperbaiki dirinya sendiri setelah mengalami kerusakan. Konsep ini dapat digunakan untuk menambah umur pemakaian suatu produk. Strategi yang dapat digunakan dalam pembuatan material *self-healing* adalah : 1) pembentukan ikatan silang pada polimer, 2) pelepasan *healing agent* pada saat memproduksi polimer, dan 3) menggunakan teknologi khusus seperti konduktiviti, *electro-fluid-dynamic* (EFD), migrasi nano partikel, efek *shape* memori dan *co-deposition*. Salah satu supramolekular polimer yang memiliki sifat elastis dan *healing ability* adalah *self-healing rubber*. *Self-healing rubber* disintesis melalui dua tahap sintesis, yaitu 1) pembuatan oligoamide, dan 2) mereaksikan oligoamide yang diperoleh dari tahap pertama reaksi dengan urea untuk menghasilkan *self-healing rubber*. Karet yang diperoleh memiliki sifat elastis dan sifat *healing ability* setelah mengalami kerusakan. Sifat ini tidak ditemukan dalam karet alam maupun karet sintesis. Jenis karet baru ini sangat menarik untuk dipelajari dan diaplikasikan untuk teknologi karet.

Kata Kunci : *cracking*, karet, *self-healing*, elastis

#### **Abstract**

*Rubber product can undergo cracking during its lifetime using. To overcome this problem, the self-healing concept can be used. Self - healing is the ability of a material to be able to repair itself after damaging. This concept can be used to increase the service life of products. The strategies that can be used in the manufacture of self-healing materials are : 1) the formation of crosslinking in the polymer, 2) releasing healing agent at the time of producing the polymer , and 3) Using special technologies such as conductivity, electro-fluid-dynamics (EFD), migrate of nanoparticle, effect of shape memory and co-deposition. One of the supramolecular polymer that had elastic properties and healing ability was self-healing rubber. Self - healing rubber was synthesized through a two-step synthesis, preparation of oligoamide and reacting oligoamide with urea to produce self-healing rubber. The obtained rubber had elastic properties and has ability to repair after damaging. This ability was not found in natural rubber and synthetic rubber. This new type of rubber is very interesting to be learned and applied to the rubber technology.*

*Key words : cracking, rubber, self-healing, elastic*

#### **Pendahuluan**

Karet alam akan memiliki sifat elastis setelah divulkanisasi. Tanpa proses vulkanisasi, karet alam akan lengket pada suhu yang terlalu tinggi (lebih dari suhu kamar) dan bersifat keras, rapuh dan mudah retak pada

suhu terlalu dingin (suhu transisi gelas/Tg). Setelah divulkanisasi, karet alam memiliki sifat elastis dan dapat digunakan untuk pembuatan berbagai macam produk barang jadi karet seperti ban, sabuk, *gasket*, *seals* dan sebagainya. Permasalahan dalam barang jadi karet adalah *cracking* atau keretakan, terutama pada ban kendaraan. Ban kendaraan memiliki garansi selama 4 tahun untuk perlindungan terhadap masalah ini, tetapi *cracking* dapat terjadi jika perawatan ban tidak dilakukan dengan rutin dan tepat. Ketika terjadi *cracking*, ban tersebut harus diganti dengan ban baru (Baldwin dan Bauer, 2008).

*Cracking* juga dapat terjadi pada produk barang jadi karet lainnya seperti pada *gasket*, *o-rings*, *hoses* dan *bearing*. *Cracking* pada pipa bahan bakar sangat berbahaya karena akan menyebabkan kebocoran pipa tersebut. Bahaya yang sama juga dapat terjadi pada *diaphragm seals* yang digunakan untuk kontrol *pneumatic* pada pesawat. Jika terjadi *cracking*, semua fungsi dari sistem akan terhenti (Lewis dan Hainsworth, 2005).

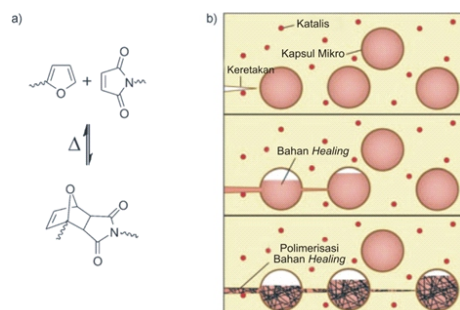
Barang jadi karet akan mengalami *failure* dan *fatigue* selama umur pemakaian barang. Ide untuk mengeliminasi *failure* melalui konsep *self-healing* dapat dilakukan untuk menambah umur pemakaian barang. Penelitian tentang *self-healing* material mulai berkembang sejak tahun 1970an, tetapi umumnya mengenai *self-healing* polimer dan polimer komposit. Sedangkan untuk *self-healing* elastomer hanya baru satu kelompok penelitian yaitu kelompok peneliti Cordier *et al.* (2008) yang telah berhasil menemukan *self-healing rubber*.

Tulisan ini akan membahas mengenai konsep *self-healing*, supramolekuler polimer dan *self-healing rubber*. Tulisan ini diharapkan dapat memberi informasi bagi industri karet di Indonesia mengenai perkembangan penelitian *self-healing rubber*.

### Konsep Self-Healing

Sifat "*Healing ability*" adalah kemampuan suatu material untuk dapat memulihkan atau memperbaiki keretakan secara otomatis atau secara mandiri. *Self-Healing* memiliki dua tipe, yaitu *autonomic* (tanpa intervensi dari luar ataupun manusia) dan *non autonomic healing* (dengan intervensi dari luar atau bantuan manusia).

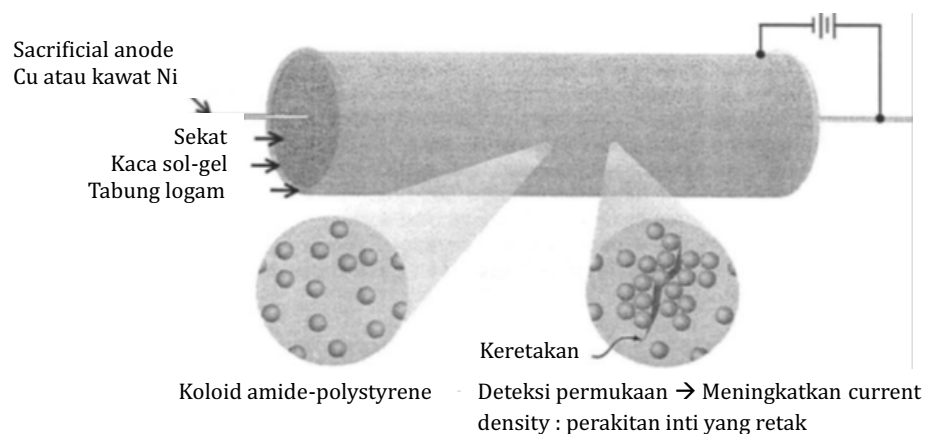
*Self-healing* material dapat dihasilkan dengan menggunakan salah satu dari tiga macam strategi. Strategi pertama adalah pembentukan ikatan silang *reversible* pada polimer. Kelebihan dari ikatan silang yang bersifat *reversible* adalah *re-fabrication* dan dapat di-*recycle*, serta dapat memiliki sifat *self-healing*. Ikatan silang pada material polimer dapat diubah menjadi *reversible* melalui reaksi Diels-Alder (DA)/*retro* DA, ionomer dan polimer supramolekuler. Proses ini merupakan *non-autonomic healing* karena memerlukan intervensi dari luar seperti panas, foto dan aktivasi menggunakan bahan kimia (Ghosh, 2009). Chen *et al.* (2002) telah menggunakan reaksi *reversible* Diels-Alder dalam sintesis polimer 3M4F (3 Maleimide 4 Furan) dimana polimer ini memiliki *strength recovery* 53% (Gambar 1a).



Gambar 1. Skema yang menampilkan konsep *self-healing*, a) Ikatan silang *reversible* melalui reaksi Diels-Alder (Chen *et al.*, 2002), dan b) *Embedment* kapsul mikro (White *et al.*, 2001)

Strategi kedua adalah menambahkan *healing agent* ke dalam suatu sistem polimer ketika memproduksi polimer. Proses ini tidak memerlukan intervensi dari luar (*autonomic*). Bahan *healing* dapat berupa monomer, *dyes*, katalis dan *hardener* yang dimasukkan di dalam kapsul mikro, *hollow fibers* atau *channels*. Penggerak utama proses ini adalah *propagation of cracks* (permulaan keretakan) (Ghosh, 2009). Konsep ini telah diterapkan oleh White *et al.* (2001), Keller *et al.* (2009) dan Kritzer (2009) dalam sintesis elastomer *self-healing*. Ketika terjadi keretakan, tempat penampung bahan *healing* akan pecah dan bahan *healing* akan mengalir ke posisi keretakan dengan gaya kapiler (Gambar 1b). Katalis akan mengeras dan memulihkan keretakan.

Strategi ketiga adalah menggunakan teknologi khusus yang dapat memperbaiki keretakan atau kerusakan dari suatu material, teknologi tersebut diantaranya konduktiviti, *electro-fluid-dynamics (EFD)*, *migrate of nanoparticle*, *effect of shape memory* dan *co-deposition*. Konduktiviti dan EFD diaplikasikan untuk listrik. Co-deposition untuk pelapisan (*coatings*). Migrasi partikel nano untuk polimer dan *shape memory effect* untuk campuran logam. Gambar 2 merupakan skema dari material *self-healing* yang menggunakan prinsip *electrohydrodynamic (EHD)* yang telah dilakukan oleh Ristenpart *et al.* (2007).



Gambar 2. Skema yang menunjukkan *electrohydrodynamic aggregation* partikel. Ketika terjadi keretakan pada lapisan *insulating*, *current density* pada bagian terjadinya keretakan akan meningkat yang menyebabkan terjadinya agglomerasi partikel koloid melalui aliran EHD (Ghosh, 2009)

### Supramolekular Polimer

Supramolekular polimer tersusun dari monomer yang terhubung dengan ikatan non kovalen seperti ikatan hidrogen, interaksi elektrostatik, interaksi, dan interaksi *metal-ligand*. Polimer ini dapat kembali menjadi monomer atau oligomernya sehingga supramolekular polimer ini bersifat *reversible* (Lehn (2002), Bouteiller (2007), Shimizu (2007) dan Weck (2007)). Karena sifat *reversible* ini, supramolekular polimer memiliki

beberapa kelebihan dibandingkan polimer murni, kelebihan tersebut diantaranya : 1) memiliki sifat yang dapat berubah sesuai dengan kondisi lingkungan (karena bersifat *reversible*), 2) mempermudah proses pengolahan material, dan 3) memiliki sifat *healing ability* (Ghosh, 2009).

Metode yang paling umum digunakan dalam pembuatan supramolekular polimer adalah dengan menggunakan ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen memiliki beberapa kelebihan yang tidak dimiliki oleh ikatan kimia lain

seperti ikatan kovalen dan ikatan ion. Kelebihan ikatan hidrogen adalah susunan dan fleksibilitas dari ikatan hidrogen sehingga dapat digunakan untuk membuat supramolekular polimer (Mes, 2011). Selain itu interaksi pada ikatan hidrogen dapat dikontrol melalui kontrol temperatur, pelarut dan tekanan (Weck, 2007).

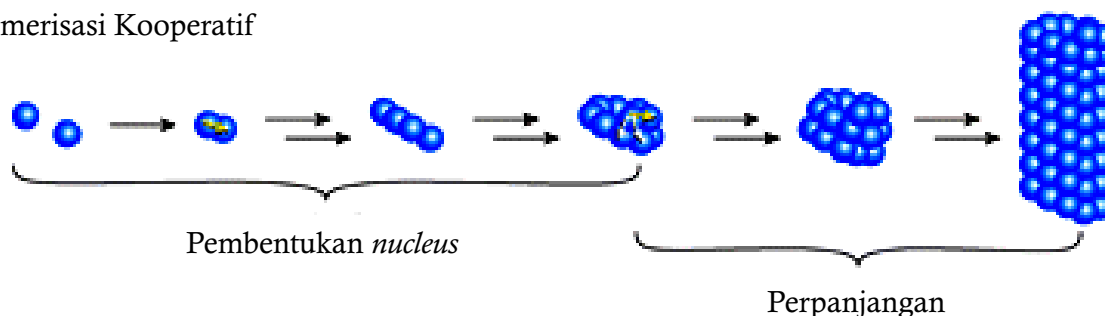
Mekanisme pembentukan supramolekular polimer terdiri dari dua mekanisme, yaitu isodesmik dan kooperatif polimerisasi (Gambar 3). Mekanisme isodesmik polimerisasi menyerupai *step-growth polymeri-*

*zation* (polimerisasi bertahap/kondensasi), dimana panjang ikatan polimer dapat ditingkatkan dengan meningkatkan konsentrasi dari monomer atau dengan menurunkan temperatur. Mekanisme kooperatif polimerisasi memiliki dua tahap dalam proses pembentukannya, yaitu 1) pembentukan *nucleus* atau inti yang stabil dan 2) perpanjangan dari *nucleus* tersebut. Panjang ikatan polimer dapat diperoleh pada konsentrasi monomer kritis atau dibawah temperatur kritis (Mes, 2011).

#### Polimerisasi Isodesmik



#### Polimerisasi Kooperatif



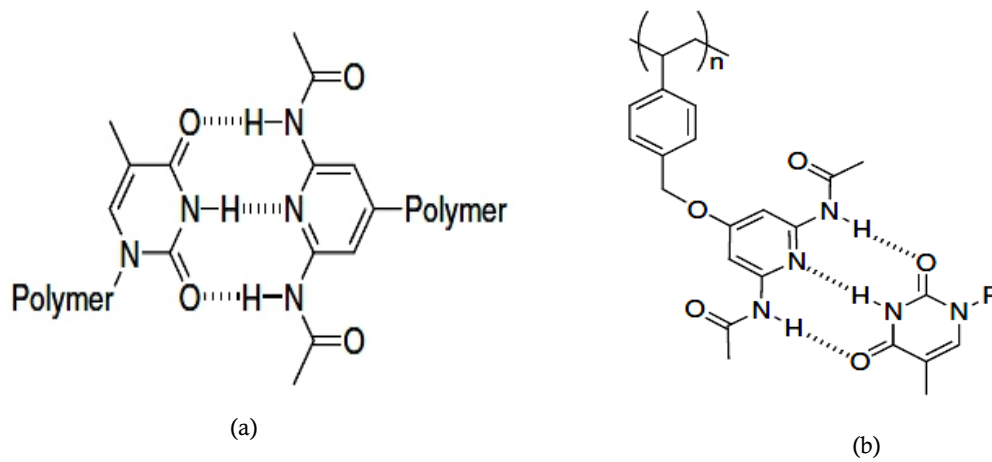
Gambar 3. Mekanisme supramolekular polimer (Zhao and Moore, 2003)

Umumnya supramolekular polimer terdiri dari dua tipe, yaitu supramolekular polimer rantai utama dan supramolekular polimer rantai samping (Gambar 4). Supramolekular polimer rantai utama dibuat dari interaksi kimia sekunder seperti ikatan hidrogen. Supramolekular polimer rantai samping merupakan ikatan kovalen pada rantai utama polimer tetapi rantai sampingnya tidak berfungsi seperti ikatan kovalen umumnya.

Supramolekular polimer yang terbentuk dari ikatan hidrogen pertama kali diperkenalkan oleh Lehn (1988) dengan melakukan sintesis diaminopyridine dengan gugus fungsi uracil melalui tiga ikatan rangkap. Polimer ini kemudian disintesis

membentuk *liquid crystalline* supramolekular polimer. Kato *et al.* (1995) juga melakukan sintesis *liquid crystalline* polimer dari reaksi antara asam benzoate dan 2-aminopyridines melalui satu atau dua ikatan hidrogen. Sedangkan Lee *et al.* (1994) menggunakan dipyridine dan asam dikarboksilat untuk membuat *liquid crystalline* polimer.

Supramolekular polimer yang terbentuk melalui empat ikatan hidrogen telah diteliti oleh Beijer *et al.* (1998) dalam sintesis ureidopyrimidone (Upy). Sedangkan supramolekular polimer yang memiliki kemampuan untuk memperbaiki diri sendiri setelah mengalami kerusakan adalah *self-healing rubber*.



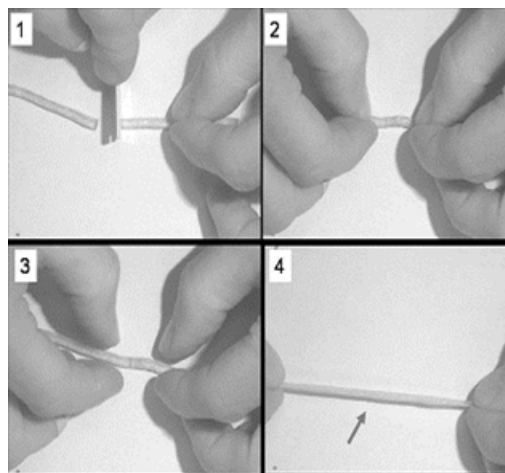
Gambar 4. Dua tipe supramolekular polimer, a) rantai utama, and b) rantai samping (Ghosh, 2009)

### Self-Healing Rubber

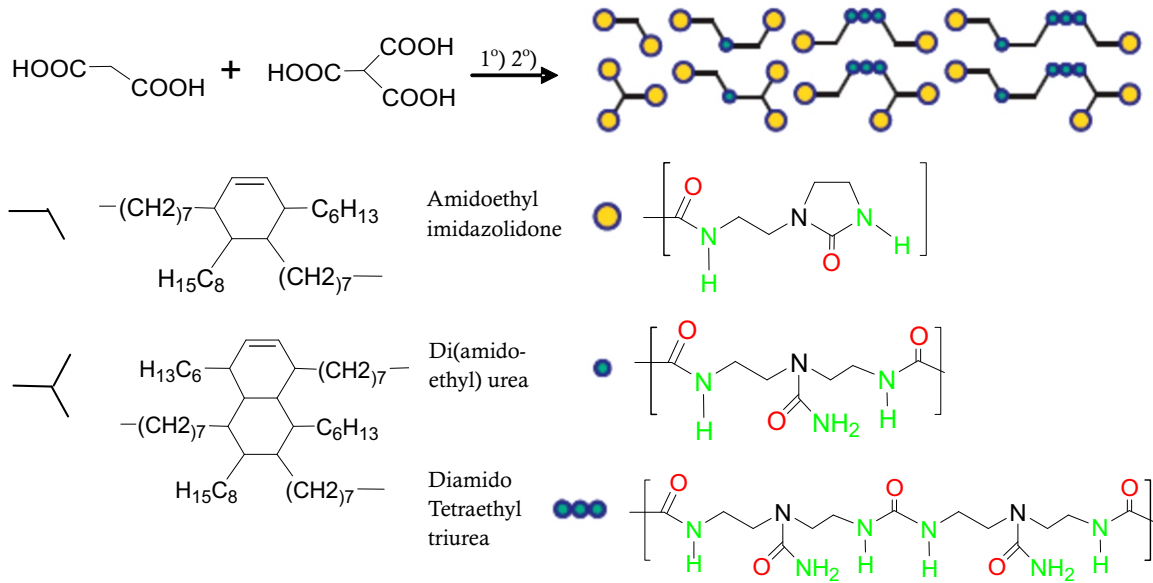
Salah satu *self-healing* material yang disintesis menggunakan konsep supra-molekular polimer adalah *self-healing rubber* yang telah ditemukan oleh Cordier *et al.* (2008). *Self-healing rubber* ini memiliki sifat elastis seperti karet pada umumnya tetapi material ini memiliki kelebihan dibandingkan karet alam maupun karet sintesis, yaitu memiliki sifat *healing ability* atau sifat yang dapat memperbaiki diri sendiri setelah mengalami kerusakan. Karet ini dapat disatukan kembali setelah dipotong menjadi dua bagian (Gambar 5). *Self-healing rubber* disintesis dari asam lemak

diacids dan triacids yang bersumber dari turunan minyak sayur (*vegetable oil*) melalui dua tahap sintesis (Gambar 6).

Stoikiometri bahan dalam sintesis *self-healing rubber* dapat dilihat pada Tabel 1. Pada reaksi tahap pertama, diacid dan triacid dikondensasikan dengan diethylenetriamine berlebih untuk memperoleh oligoamide. Oligoamide kemudian direaksikan dengan urea untuk memperoleh *self-healing rubber* yang mengandung senyawa-senyawa kimia, diantaranya *amidoethyl imidazolidone*, *di(amidoethyl) urea* dan *diamido tetraethyl triurea* (Gambar 6).



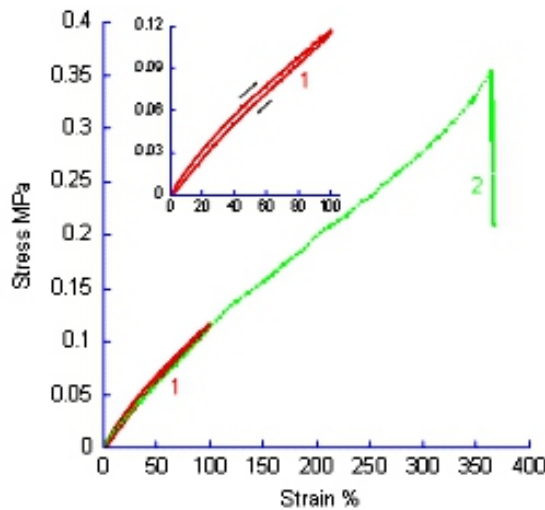
Gambar 5. *Self-healing rubber*, 1) memotong, 2) menyatukan, 3) memperbaiki, dan 4) meregangkan. (Zhang dan Rong, 2011)



Gambar 6. Dua tahap sintesis *self-healing rubber* (Cordier *et al.*, 2008)

Produk yang dihasilkan berbentuk seperti plastik transparan. Ketika produk ini dipanaskan pada suhu 90 °C, produk ini memiliki sifat seperti karet dengan perpanjangan putus mencapai 350%. Material ini akan kembali ke posisi semula setelah mengalami regangan 100% (Gambar 7). Pada temperatur yang lebih tinggi yaitu di atas 160

°C, material ini dapat mengalir seperti cairan viskoelastik dan dapat dicetak, diekstrusi dan dibentuk seperti plastik. Material ini memiliki temperatur transisi gelas ( $T_g$ ) 28 °C dan  $T_g$  dapat diturunkan nilainya dengan menambahkan 11% w/w dodecane sebagai *plasticizer* (Cordier *et al.*, 2008).



Gambar 7. Kurva tegangan-regangan dari *self-healing rubber* pada 90 °C. Garis merah (1) menunjukkan deformasi *cycle* pada regangan di atas 100 %. Gambar ini menunjukkan recovery yang sangat bagus dan hysteresis yang rendah. Perpanjangan putus (garis hijau/2) pada 350%. (Cordier *et al.*, 2008)

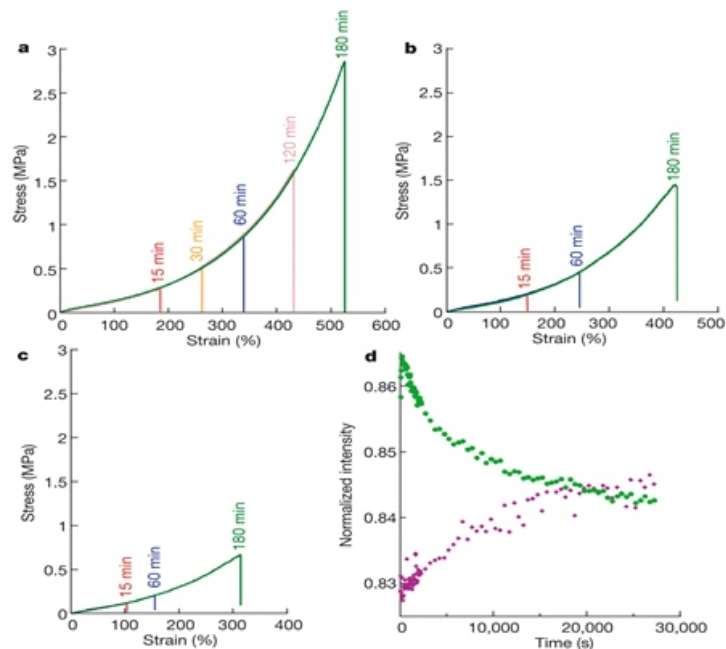
Sifat *healing ability* dari material yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 8. Gambar 8a menunjukkan bahwa semakin lama *healing time* semakin baik *healing ability*, walaupun waktu kontak *healing* hanya 15 menit, sampel yang telah menyatu dapat mengalami deformasi hingga regangan 200 % tanpa mengalami putus. Untuk semua *healing time*, kurva tegangan-regangan hanya menunjukkan perpanjangan putus yang berbeda. Walaupun bekas potongan yang telah melekat kembali tidak terlihat, tetapi sampel akan putus kembali pada bekas potongan yang sama kecuali untuk waktu *healing* yang lama. Rotasi regangan-putus-disambung kembali dapat dilakukan berulang kali (Cordier *et al.*, 2008).

Supramolekular polimer dibuat dari molekul-molekul kecil yang berikatan dan tidak berikatan. Pada kondisi kesetimbangan jumlah molekul yang tidak terikat sedikit. Ketika sampel dipotong, molekul yang tidak berikatan akan berada di permukaan yang terpotong. Ketika sampel disatukan kembali,

maka molekul-molekul ini akan berikatan kembali dan menyatukan potongan tersebut. Pada *healing time* yang pendek, hanya beberapa ikatan yang terbentuk sehingga perpanjangan putusnya rendah.

Sampel yang tidak langsung disatukan kembali segera setelah dipotong, memiliki jumlah molekul - molekul yang tidak berikatan lebih sedikit sehingga *healing ability*-nya berkurang. Gambar 8b dan c menunjukkan bahwa material masih memiliki sifat *healing ability* walaupun potongan sampel telah dipisahkan selama 18 jam (Cordier *et al.*, 2008).

Gambar 8d menunjukkan kurva hubungan spektrum inframerah dengan waktu. Sampel dipanaskan pada suhu 125 °C selama 10 menit dan kemudian didinginkan sampai suhu 25 °C kemudian dilakukan analisa infra merah. Warna hijau pada kurva merupakan karakteristik dari *free N-H bending*, dimana intensitasnya yaitu 1.524 cm<sup>-1</sup> mengalami penurunan dengan bertambahnya waktu. Sedangkan warna ungu merupakan



Gambar 8. Kurva tegangan-regangan sampel setelah disatukan kembali yang diukur pada suhu 40 °C dan pada waktu pemulihan (*healing time*) yang berbeda. (a) penyatuan potongan yang terputus dilakukan pada suhu 20 °C segera setelah dipotong (kurang dari lima menit). (b) Potongan sampel dipisahkan selama 6 jam dan kemudian disatukan kembali pada suhu 20 °C. (c) seperti (b) tetapi potongan sampel dipisahkan selama 18 jam. (d) Kurva infra merah-waktu. (Cordier *et al.*, 2008)

karakteristik dari *associated N-H bending*, dimana intensitasnya yaitu  $1.561\text{ cm}^{-1}$  mengalami peningkatan dengan bertambahnya waktu. Ini menunjukkan bahwa semakin lama proses sintesis maka semakin banyak ikatan hidrogen yang terbentuk (Cordier *et al.*, 2008).

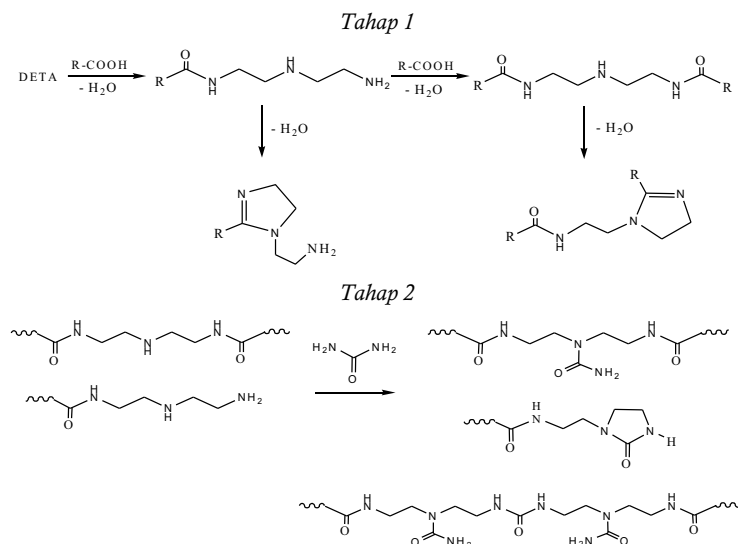
Hasil pengujian dengan metode reologi menunjukkan bahwa material *self-healing rubber* memiliki sifat seperti karet dengan nilai *storage shear modulus* sebesar 30 kPa dan *relaxation time* tidak kurang dari  $3 \times 10^6$  detik pada suhu  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Hasil pengukuran *creep* menunjukkan bahwa material dapat kembali ke bentuk semula tanpa *creep* pada saat diberikan beban sebesar 5 kPa selama 22 jam. Sedangkan pada beban yang lebih besar atau *stress* bernilai 20 kPa, material ini bersifat *slow creep* (Tournilhac *et al.*, 2010).

Montarnal *et al.* (2008) mengulangi penelitian yang sama tetapi menggunakan stokiometri yang berbeda (Tabel 2) dengan skema reaksi yang lebih lengkap (Gambar 9). Hasil analisis inframerah pada tahap pertama reaksi menunjukkan *trend* yang sama untuk setiap stokiometri yang digunakan. Puncak serapan asam karboksilat timbul pada  $1394\text{ cm}^{-1}$  dan puncak serapan NH pada  $1550\text{ cm}^{-1}$  terlihat berkurang sedangkan vibrasi CO amide pada  $1645\text{ cm}^{-1}$  meningkat (Gambar 10). Hasil analisa NMR juga menunjukkan puncak amides pada 3,27 ppm (CONH-CH<sub>2</sub>) dan 2,69 ppm (CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH). Pada tahap kedua reaksi, puncak baru timbul pada 3,23 ppm yang mewakili alkil urea (CH<sub>2</sub>-BH-CO-NH<sub>2</sub> dan CH<sub>2</sub>-NH-COR).

Tabel 2. Stoikiometri dua tahap sintesis *self-healing rubber*

Tahap pertama	E1016 (g)	DETA (g)	Tahap kedua	Oligoamida (g)	Urea (g)
PA2.3/400	172,0	69,7	KS2.3/400	71,8	16,6
PA2.3/200	82,9	33,8	KS2.3/200	78,8	16,7
PA10/200	80,9	144,4	KS10/200	36,0	8,5

<sup>†</sup>E1016 = Empol 1016 (asam dimer), PA = Poli Amida, KS = Karet Supramolekular  
Sumber: (Montarnal, *et al.*, 2008)



Gambar 9. Sintesis *self-healing rubber* oleh Montarnal *et al.* (2008). Tahap 1) reaksi antara DETA dan asam karboksilat menghasilkan 1-acyl, 1,7-diacyl dan turunan imidazoline. Tahap 2) reaksi antaran oligoamide dengan urea untuk menghasilkan karet supramolekular. (Montarnal, *et al.*, 2008)

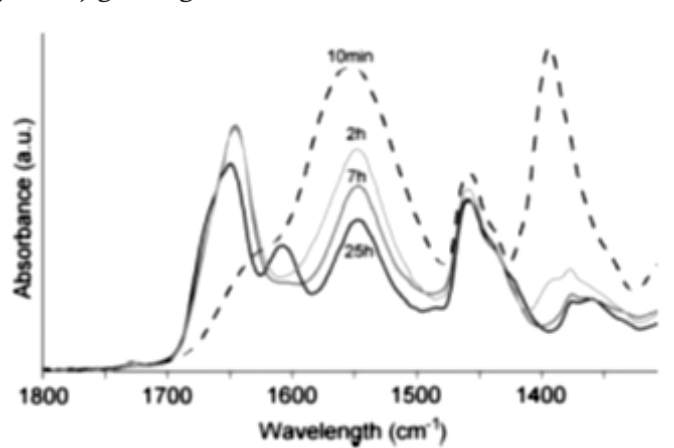


Berdasarkan hasil pengujian, stokiometri KS2.3/200 merupakan yang terbaik karena menghasilkan material yang bersifat elastik dengan sifat *healing ability*. Hasil penelitian ini juga menunjukkan bahwa supramolekular polimer terbentuk dari berbagai macam oligomer yang berikatan dengan ikatan hidrogen. Karena *random braching*, maka material ini tidak mengalami kristalisasi dan tidak ada pemisahan fase.

Sementara itu pada tahun 2009, Montarnal melaporkan *one-pot* sintesis *self-healing rubber* dengan mengkombinasikan rantai utama pada ikatan supramolekular elastomer. Stokiometri *reaktan* dapat dilihat pada Tabel 3. Stoikiometri ini menentukan berat molekul, derajat dari *branching* (cabang) dan jumlah ikatan hidrogen. Berbeda dengan penelitian sebelumnya, sintesis ini dilakukan dalam tiga tahap (Gambar 11), yaitu 1) grafting UDETA

ke dalam asam dimer, 2) penambahan DETA ke dalam campuran, dan 3) mereaksikan urea dengan secondary amines dari DETA untuk menghasilkan 1,1 dialkyl urea.

Material yang diperoleh memiliki berat molekul yang besar dan mempunyai sifat *healing ability*. Material A mempunyai karakteristik seperti *semi-crystalline* dimana berbentuk padatan ketika dilakukan pengukuran *creep*. Sedangkan material B, C dan D bersifat *amorphous* dengan  $T_g$  antara 10–20 °C (Montarnal *et al.*, 2009). Material C dapat kembali ke bentuk semula (*recover*) lebih dari 88% deformasi setelah di tarik 40 % dengan menggunakan alat *tensile testing*. Material D memiliki sifat seperti elastomer yang berikatan silang, dimana *strain recovery* lebih dari 94 % setelah 40% *strain*. Material-material ini dapat diproses pada suhu tinggi,

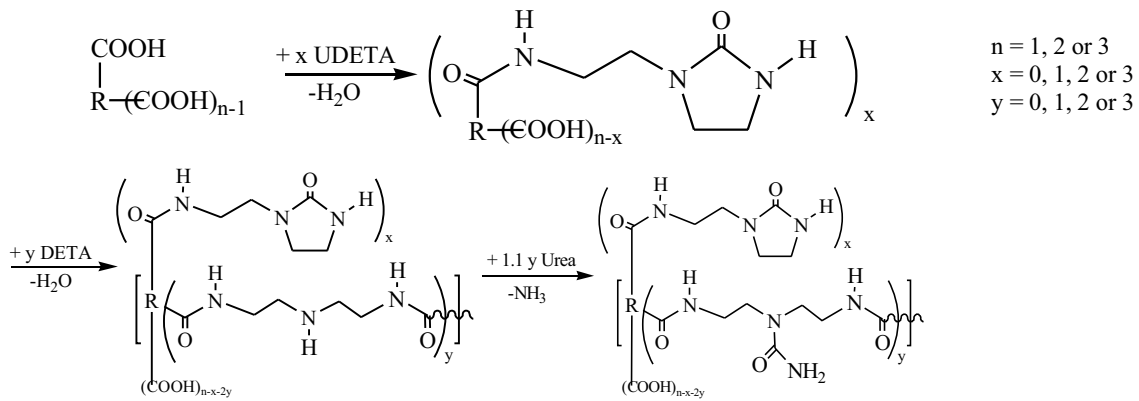


Gambar 10. Spektrum inframerah pada sintesis PA2.3/400 setelah bereaksi selama 10 menit, 2 jam, 7 jam dan 25 jam (Montarnal *et al.*, 2008)

Tabel 3. Stoikiometri sintesis *self-healing rubber*

Material (UDETA/DETA)	P1017		UDETA		DETA		Urea	
	G	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol
A (100/0)	70,81	245	31,91	247	-	-	-	-
B (30/70)	73	253	9,77	75,7	9,1	88	5,84	97
C (20/80)	145,5	503	12,9	100	20,8	202	13,3	221
D (15/85)	75,48	261	5,07	39	11,36	110	7,23	120

UDETA : 2-aminoethylimidazolidone, DETA : diethylenetriamine, P1017 : Pripol 1017 dimer acid  
Sumber:(Montarnal *et al.*, 2009)

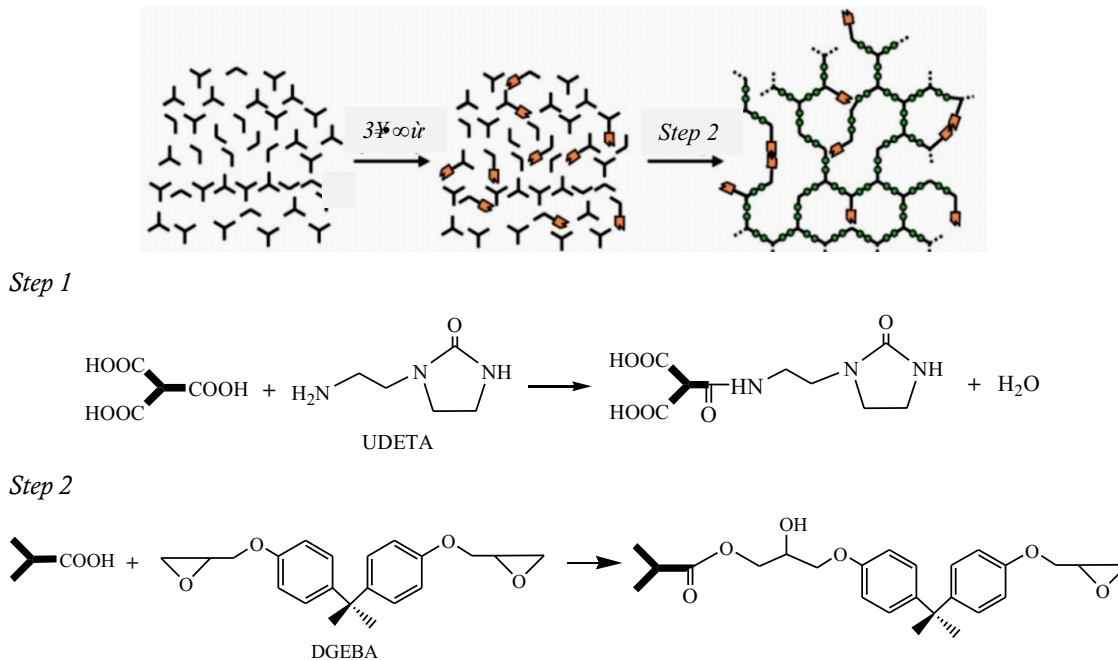


Gambar 11. Tiga tahap sintesis *self-healing rubber* (Montarnal *et al.*, 2009)

dimana material A dan B pada suhu 90 °C dan material C dan D pada suhu 130 °C (Montarnal *et al.*, 2009).

Pada tahun 2010, Montarnal kembali melakukan penelitian *self-healing rubber* tetapi berbeda dengan penelitian sebelumnya. Pada penelitian ini, diperoleh material melalui *hybrid network* dengan mengkombinasikan supramolekular *heterocyclic urea* dengan epoxy resin. Sistem ini memiliki ikatan hidrogen dan ikatan kovalen.

Sintesis dilakukan dalam dua tahap (Gambar 12), yaitu 1) asam karboksilat bereaksi dengan UDETA (aminoethyl-imidazolidone) untuk menghasilkan ikatan hidrogen, 2) hasil reaksi pertama dicampur dengan DGEBA (diglycidylether of bisphenol A) dan katalis 2 MI (2-methylimidazole) untuk menghasilkan material yang bersifat seperti elastomer atau termoset dengan kontrol stoikiometri dan reaksi samping.



Gambar 12. Dua tahap sintesis *hybrid networks*. Tahap 1 : proses amidasi parsial dari campuran asam dikarboksilat dan trikarboksilat dengan UDETA. Tahap 2 : Cure epoxy resin dengan sisa asam karboksilat (Montarnal *et al.*, 2010)

## Peluang Aplikasi *Self-Healing Rubber*

Komersialisasi produk di dalam industri biasanya melalui beberapa tahapan : 1) ide penelitian (level awal), 2) tes laboratorium (level produk), 3) scale up produk (level proses) dan 4) aplikasi industri (level marketing) (Ghosh, 2009). Hingga saat ini, perkembangan *self-healing rubber* baru dalam tahap 1 dan 2 yaitu level awal dan level produk. Sehingga *self-healing rubber* belum sampai pada tingkat komersialisasi dan belum dapat diaplikasikan untuk industri barang jadi karet.

Karena sifat *healing ability*-nya, material ini diharapkan dapat mengatasi permasalahan *cracking* yang sering dijumpai dalam industri barang jadi karet khususnya ban kendaraan, tetapi perlu dilakukan penelitian-penelitian yang mendalam dan lebih intensif untuk mendapatkan *self-healing rubber* yang dapat diaplikasikan untuk mengatasi permasalahan tersebut.

Untuk dapat dikembangkan dalam industri barang jadi karet, terutama untuk mengatasi permasalahan *cracking* pada ban kendaraan, maka perlu diperhatikan beberapa faktor yang berpengaruh dalam pembuatan *self-healing rubber*. Faktor pertama adalah ketersediaan bahan baku. Bahan utama pembuatan *self-healing rubber* adalah empol 1016 merupakan asam dimer dan trimer yang diperoleh dari turunan asam lemak. Bahan ini tidak tersedia di Indonesia, sehingga untuk pengembangan produk itu, bahan baku harus diimpor dari luar negeri. Tetapi permasalahan ini dapat diselesaikan dengan melakukan penelitian-penelitian pembuatan asam dimer dari minyak nabati seperti minyak kelapa sawit yang tersedia melimpah di Indonesia.

Faktor lain yang perlu dipertimbangkan adalah faktor teknis. Secara teknis teknologi pembuatan *self-healing rubber* dapat dikembangkan di Indonesia dengan menggunakan teknologi dari Cordier dan Montarnal.

## Kesimpulan

*Self-healing rubber* yang berasal dari asam lemak diacid dan triacid diperoleh melalui sintesis supramolekular polimer yang tersusun melalui ikatan hidrogen. Secara umum, tahapan dalam pembuatan *self-healing rubber* adalah 2 tahap, yaitu 1) mereaksikan asam dikarboksilat (asam dimer) dengan diethylenetriamine (DETA) untuk menghasilkan oligoamide, dan 2) mereaksikan oligoamide dengan urea untuk menghasilkan supramolekular polimer yang memiliki *healing ability*. Karet ini memiliki sifat *healing ability* karena memiliki ikatan hidrogen yang bersifat reversible.

*Self-healing rubber* yang telah ditemukan belum sampai pada tahap komersialisasi produk sehingga belum dapat diaplikasikan untuk industri barang jadi karet. Padahal konsep *healing ability* ini dapat digunakan untuk mengatasi permasalahan *cracking* pada produk barang jadi karet.

## Daftar Pustaka

- Baldwin, J. M., and Bauer, D. R. (2008). Rubber oxidation and tire aging - A Review. *Rubber Chemistry and Technology*. 81 (2),338-358.
- Beijer, F. H., Sijbesma, R. P., Kooijman, H., Spek, A. L., and Meijer, E. W. (1998). Strong dimerization of ureidopyrimidones via quadruple hydrogen bonding. *Journal of the American chemical society*. 120 (27),6761-6769.
- Bouteiller, L. (2007). Assembly via hydrogen bonds of low molar mass compounds into supramolecular polymers. *Advances in polymer science*. 207, 79-112.
- Cordier, P., Tournilhac, F., Soulié-Ziakovic, C., and Leibler, L. (2008). Self-Healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly. *Nature*. 451, 977-980.
- Chen, X., Dam, M. A., Ono, K., Mal, A., Shen, H., Nutt, S.R., Sheran, K., and Wudl, F. (2002). A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science* 1. 295 (5560), 1698-1702.

- Chen, X., Wudl, F., Mal. A. K., Shen, H., and Nutt, S.R. (2003). New thermally remendable highly cross-linked polymeric material. *Macromolecules*. 36, 1802–1807.
- Ghosh, S. K. (Ed.). (2009). *Self-Healing Materials : Fundamentals, design strategies, and spplications*. Weinheim : Wiley-VCH.
- Kato, T., Fukumasa, M., and Frechet, J. M. J. (1995). Supramolecular liquid-crystalline complexes exhibiting room-temperature mesophases and electrooptic effects. Hydrogen-bonded mesogens derived from alkylpyridines and benzoic acids. *Chemistry of Materials*. 7(2), 368-372.
- Keller, M. W., Sottos, N. R., and White, S. R. (2009). U.S. Patent No. 7,569,625. Washinton DC : U.S. Patent and Trademark Office.
- Kritzer, P., and Traber, B. (2009). U.S. Patent No.2009/0247694 A1. Washinton DC : U.S. Patent and Trademark Office.
- Lee, C. M., Jariwala, C. P., and Griffin, A. C. (1994). Heteromeric liquid-crystalline association chain polymers : structur and properties. *Polymer*. 35(21), 4550-4554.
- Lehn, J. M. (1988). Supramolecular chemistry-scope and perspective molecules supermolecules and molecular devices (Nobel lecture). *Angewandte cheme international edition in English*. 27(1), 89-112.
- Lehn, J. M. (2002). Supramolecular polymer chemistry – scope and perspectives. *Polymer International*. 51(10), 825-839.
- Lewis, P. R., and Hainsworth, S. V. (2005). Ozone cracking of seals in microchip production. *Proceeding of The Annual Technical Conference and Exhibition of The Society of Plastic Engineers*. 1-5 May. Boston, Massachusetts, 3452-3459.
- Mes, T. (2011). *Hydrogen bonding induced order in supramolecular Polymers*. (Doctoral dissertation, The Eindhoven University of Technology). Eindhoven.
- Montarnal, D., Cordier, P., Soulié-Ziakovic, C., Tournilhac, F., and Leibler, L. (2008). Synthesis of self-healing Supramolecular Rubbers from Fatty Acid Derivatives, Diethylene Triamine, and Urea. *Journal of Polymer Science. Part A : Polymer Chemistry*. 46(24), 7925-7936.
- Montarnal, D., Tournilhac, F., Hidalgo, M., Couturier, J. L., and Leibler, L. (2009). Versatile one-pot synthesis of supramolecular plastics and self-healing rubbers. *Journal of The American Chemical Society*. 131(23), 7966-7967.
- Montarnal, D., Tournilhac, F., Hidalgo, m., and leibler, l. (2010). epoxy-based networks combining chemical and supramolecular hydrogen-bonding crosslinks. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*. 48(5), 1133-1141.
- Ristenpart, W. D., Aksay, I. A., and Saville, D. A. (2007). Electrically driven flow near a colloidal particle close to an electrode with a faradaic current. *Langmuir*, 23(7), 4071-4080.
- Shimizu, L.S. (2007). Perspective on main-chain hydrogen bonded supramolecular polymers. *Polymer International*, 56(4), 444-452.
- Tournilhac, F., Cordier, P., Montarnal, D., Ziakovic, C. S., and Leibler, L. (2010). Self-healing supramolecular networks. *Macromolecular Symposia*, 291-292(1), 84-88.
- Weck, M. (2007). Mini review side-chain functionalized supramolecular polymers. *Polymer International*, 56(4), 453-460.
- White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., Brown, E. N., and Viswanathan, S. (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409, 794-797.
- Zao, D., and Moore, J. S. (2003). Nucleation-elongation : a mechanism for cooperative supramolecular polymerization. *Organic and Biomolecular Chemistry*. 1, 3471.
- Zhang, M. Q., and Min Zhi Rong. (2011). Self-healing polymers and polymer composites. New Jersey. John Wiley and Sons, Inc. Hal 27, illus.