



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI HIDROGEL POLI (N-VINIL
KAPROLAKTAM) TERIKAT SILANG DENGAN TEKNIK
POLIMERISASI RADIKAL BEBAS**

SKRIPSI

**ADI FADHLI
0806452702**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI S1 KIMIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

SINTESIS DAN KARAKTERISASI HIDROGEL POLI (N-VINIL KAPROLAKTAM) TERIKAT SILANG DENGAN TEKNIK POLIMERISASI RADIKAL BEBAS

SKRIPSI


Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana


**ADI FADHLI
0806452702**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI S1 KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.



Nama : **Adi Fadhli**
NPM : **0806452702**
Tanda Tangan : ... 
Tanggal : **3 Juli 2012**

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Adi Fadhli
NPM : 0806452702
Program Studi : S1 Kimia
Judul Skripsi : Sintesis dan Karakterisasi Hidrogel Poli (N-vinil kaprolaktam) Terikat Silang dengan Teknik Polimerisasi Radikal Bebas

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Emil Budianto

(.....)

Penguji : Dr. Widajanti Wibowo, M.Si

(.....)

Penguji : Dra. Tresye Utari, M.Si

(.....)

Penguji : Drs. Riswiyanto Siswoyo, M.Si

(.....)

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 3 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur saya panjatkan atas kehadiran Tuhan Yang Maha Esa, karena hanya atas izin-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Sintesis dan Karakterisasi Hidrogel Poli (N-vinil kaprolaktam) Terikat Silang dengan Teknik Polimerisasi Radikal Bebas” tepat pada waktunya. Skripsi ini dibuat untuk memenuhi salah satu syarat dalam memperoleh gelar Sarjana Sains Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Pada kesempatan ini, saya ingin mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah membantu saya dalam penelitian dan penyusunan skripsi ini, yaitu kepada:

1. Allah SWT.
2. Bapak Dr. Emil Budianto selaku pembimbing dan ketua KBI Organik yang senantiasa membantu saya dalam melakukan penelitian, membuka jalan pikiran saya untuk berpikir lebih kritis, dan menuntun saya dalam berbagai hal.
3. Bapak Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA UI.
4. Ibu Ir. Widyastuti Samadi selaku Koordinator Pendidikan dan Pembimbing Akademis, Ibu Dra. Tresye Utari selaku Koordinator Penelitian, Bapak Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana selaku Manajer Laboratorium Penelitian, dan Bapak Drs. Sunardi selaku Manajer Instrumentasi yang telah memberikan bantuan selama penelitian.
5. Ibu Dr. Widajanti Wibowo, Ibu Dra. Tresye Utari, dan Bapak Riswiyanto Siswoyo selaku penguji yang telah memberikan masukan dalam perbaikan skripsi.
6. Bapak dan Ibu dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberikan banyak ilmu yang bermanfaat selama perkuliahan.
7. Kedua orang tua dan keluarga saya yang telah memberikan dukungan lahir dan batin.

8. Ka Noverra Mardhatillah sebagai asisten dosen Pak Emil yang senantiasa membantu dalam diskusi dan koreksi mengenai penelitian.
9. Teman satu grup penelitian, Esti Wijayanti dan teman-teman penelitian bidang polimer, Prily, Hafidz, Dea, Jessica yang telah membantu dalam berbagai hal mengenai penelitian.
10. Mba Ina, Mba Cucu, Pak Hedi, Babeh Sutrisno, Bapak Marji, Mba Ema, Mba Tri, Mba Elva, Pak Amin, Pak Kiri dan Pak Soleh, atas bantuannya selama ini.
11. Bimo, vina k., mika, dan ahmad b. yang telah membantu dalam memudahkan jalannya penelitian.
12. Teman-teman penelitian yang telah membantu dalam meminjamkan alat-alatnya dan teman-teman penelitian lab organik serta lab analisis & fisik.
13. Pak Maykel atas bantuannya dalam instrumentasi.
14. Ka Daniel atas bantuannya dalam instrumentasi FTIR.
15. Teman-teman dan pihak terkait yang tidak bisa saya sebutkan satu per satu yang telah membantu dalam proses penelitian dan penulisan skripsi.

Saya menyadari bahwa skripsi ini masih memiliki kekurangan. Oleh karena itu, setiap kritik dan saran, dari para pembaca pada umumnya, sangat saya harapkan untuk bahan evaluasi diri dan demi penyempurnaan materi skripsi ini di kemudian hari. Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Penulis

2012

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Adi Fadhli
NPM : 0806452702
Program Studi : S1 Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis Karya : Skripsi

demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

“Sintesis dan Karakterisasi Hidrogel Poli (N-vinil kaprolaktam) Terikat Silang dengan Teknik Polimerisasi Radikal Bebas”

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 3 Juli 2012

Yang menyatakan



(Adi Fadhli)

ABSTRAK

Nama : Adi Fadhli
Program Studi : Kimia
Judul : Sintesis dan Karakterisasi Hidrogel Poli (N-vinil kaprolaktam) Terikat Silang dengan Teknik Polimerisasi Radikal Bebas

Hidrogel termosensitif N-vinil kaprolaktam (NVCL) disintesis dengan metode polimerisasi radikal bebas ikat silang. Agen pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) dan N,N'-metilen bis akrilamida (MBA) digunakan untuk menentukan pengaruh dari jenis dan konsentrasi pengikat silang pada nilai persen fraksi gel dan *swelling* saat setimbang. Spektrum *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR) membuktikan pemutusan dari ikatan C=C untuk berpolimerisasi sebagai hidrogel. Hasil menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi pengikat silang, semakin tinggi fraksi gel namun rasio *swelling* semakin rendah. Ditemukan bahwa MBA merupakan agen pengikat silang yang lebih efektif dari EGDMA dengan nilai fraksi gel 35,72% pada MBA 5%. Kondisi optimal yang diperoleh yaitu waktu reaksi 24 jam dengan nilai persen *gelation* sebesar 14,29%.

Kata Kunci : hidrogel, radikal bebas, N-vinil kaprolaktam
pengikat silang, fraksi gel, *swelling*
xiii + 57 halaman : 22 Gambar; 2 Tabel; 5 Lampiran
Daftar Pustaka : 66 (1943-2012)

ABSTRACT

Name : Adi Fadhli
Study Program : Chemistry
Title : Synthesis and Characterization Crosslinking Poly
(N-vinyl caprolactam) Hydrogel with Free Radical
Polymerization Technique

Thermosensitive N-vinyl caprolactam (NVCL) hydrogels were synthesized by a free radical crosslinking polymerization. Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and N,N'-methylene bisacrylamide (MBA) crosslinking agents were employed in order to determine the effects of crosslinker type and concentration in percentage of gel fraction and equilibrium swelling value (ESV). Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR) spectrum confirmed the breaking bond of C=C to polymerize as hydrogel. Results showed that higher concentration of crosslinking agent, higher fraction gel but swelling ratio decreased. It was found that MBA more effective than EGDMA in synthesis PNVCL hydrogel with 35,72% gel fraction at 5% MBA. Optimum condition was 24 hour reaction time with percentage of gelation 14,29%.

Keywords : hydrogel, free radical, N-vinyl caprolactam
crosslinking agent, gel fraction, swelling
xiii + 57 pages : 22 Figures; 2 Tables; 5 Appendix
Bibliography : 66 (1943-2012)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS.....	vi
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Hipotesis.....	3
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Polimerisasi Radikal Bebas.....	4
2.2 Hidrogel.....	6
2.2.1 Poli (N-vinil kaprolaktam).....	8
2.2.2 Inisiator.....	10
2.2.3 Agen Pengikat Silang.....	10
2.2.4 Pelarut.....	11
2.3 Rasio <i>Swelling</i>	12
BAB 3 METODE PENELITIAN	
3.1 Alat.....	13
3.2 Bahan.....	13
3.3 Prosedur Pembuatan Hidrogel Poli (N-vinil kaprolaktam).....	14
3.4 Karakterisasi Polimer.....	15
3.4.1 Penentuan Derajat Ikatan Silang, Persen Konversi dan Persen <i>Gelation</i>	15
3.4.2 Penentuan Rasio <i>Swelling</i> dengan Gravimetri.....	15
3.4.3 Penentuan Struktur Poli (N-vinil kaprolaktam) dengan FTIR.....	16
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Sintesis Hidrogel PNVCL.....	17
4.2 Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Pengikat Silang terhadap Persen Konversi.....	26
4.3 Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Pengikat Silang terhadap Fraksi Gel.....	27

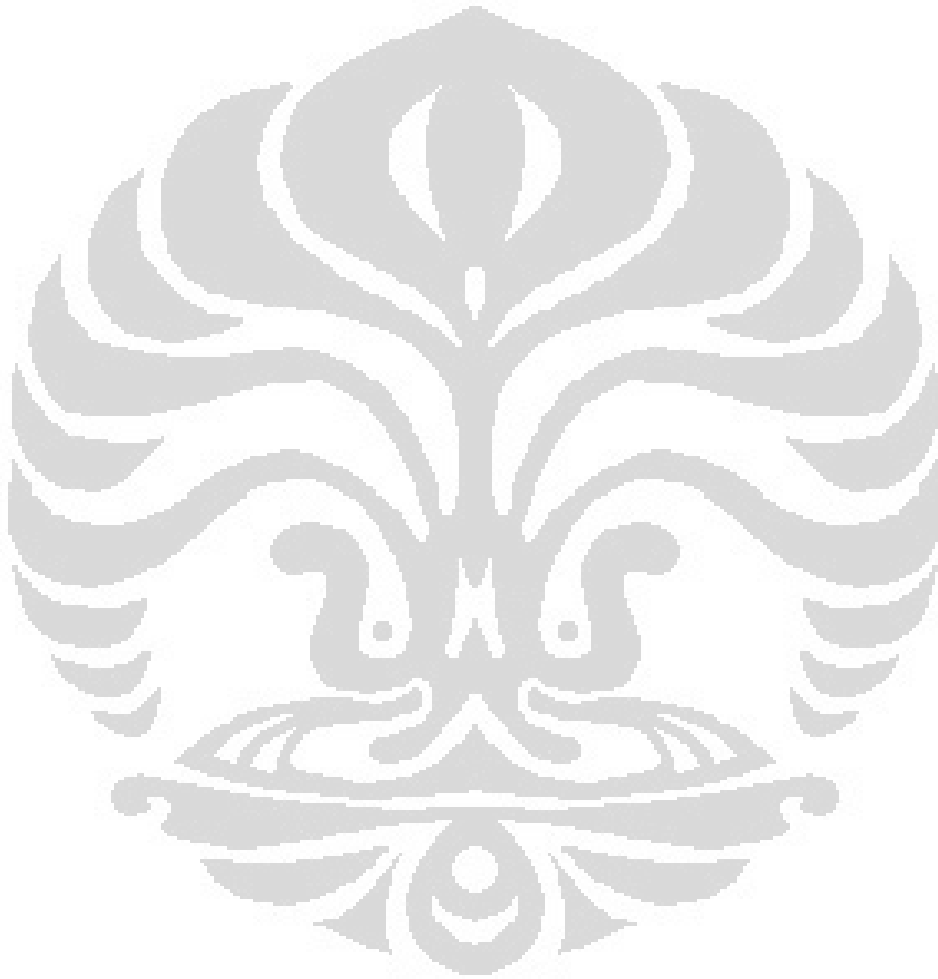
4.4 Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Pengikat Silang terhadap Rasio <i>Swelling</i>	31
4.5 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Fraksi Gel	34
4.6 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Persen <i>Gelation</i>	37

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan.....	39
5.2 Saran.....	39

DAFTAR PUSTAKA 40

LAMPIRAN 48

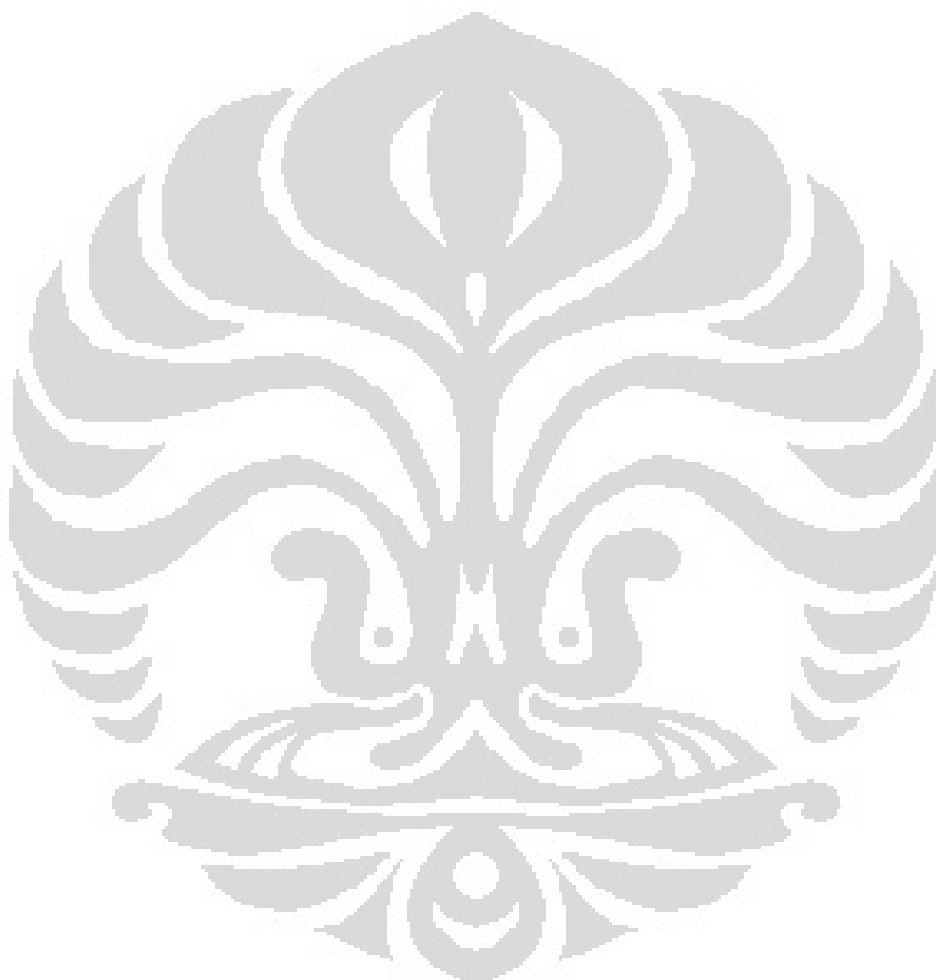


DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Proses Dekomposisi Inisiator dan Inisiasi	4
Gambar 2.2	Tahap Propagasi.....	5
Gambar 2.3	Reaksi Kombinasi.....	5
Gambar 2.4	Reaksi Disproporsionasi	5
Gambar 2.5	Berbagai Cara dalam Sintesis Hidrogel “telah diolah kembali”	8
Gambar 2.6	Struktur NVCL (N-vinil kaprolaktam) dan PNVCL “telah diolah kembali”	9
Gambar 2.7	Proses Dekomposisi Inisiator Benzoil Peroksida	10
Gambar 2.8	Struktur (a) N,N'-Metilen Bisakrilamida (MBA) dan (b) Etilen Glikol Dimetakrilat (EGDMA).....	11
Gambar 4.1	Hidrogel PNVCL	18
Gambar 4.2	Mekanisme Reaksi Pembentukan Hidrogel PNVCL dengan Agen Pengikat Silang MBA	20
Gambar 4.3	Mekanisme Reaksi Pembentukan Hidrogel PNVCL dengan Agen Pengikat Silang EGDMA	21
Gambar 4.4	Reaksi Disproporsionasi Hidrogel PNVCL.....	22
Gambar 4.5	Spektrum FTIR Monomer NVCL dan PNVCL MBA 3% 8 jam ..	24
Gambar 4.6	Spektrum FTIR PNVCL EGDMA 5% 8 jam	26
Gambar 4.7	Grafik Pengaruh Konsentrasi Pengikat Silang MBA dan EGDMA terhadap Persen Konversi.....	27
Gambar 4.8	Grafik Pengaruh Konsentrasi Pengikat Silang MBA dan EGDMA terhadap Persen Fraksi Gel.....	28
Gambar 4.9	Tahap Adisi Elektrofilik pada Ikatan Rangkap dengan Pengikat Silang (a) MBA dan (b) EGDMA.....	30
Gambar 4.10	Cacat (a) <i>Entanglement</i> dan (b) Ujung Bebas dari Rantai Hidrogel “telah diolah kembali”	31
Gambar 4.11	Grafik Pengaruh Konsentrasi Pengikat Silang MBA dan EGDMA terhadap Rasio <i>Swelling</i>	32
Gambar 4.12	Grafik Pengaruh Konsentrasi Pengikat Silang MBA terhadap Fraksi Gel dan Rasio <i>Swelling</i>	33
Gambar 4.13	Grafik Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Fraksi Gel dan Rasio <i>Swelling</i> pada Pengikat Silang MBA.....	35
Gambar 4.14	Grafik Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Persen <i>Gelation</i>	37

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1	Tabel Komposisi dan Variasi Komponen pada Polimerisasi NVCL.....	14
Tabel 4.1	Analisis Kualitatif Puncak FTIR pada Monomer dan Polimer	23



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Bagan Alur Kerja Penelitian.....	48
Lampiran 2	Gambar Rangkaian Reaktor Polimerisasi Hidrogel PNVCL.....	49
Lampiran 3	Data Persen Fraksi Gel, Konversi, dan <i>Gelation</i> PNVCL.....	50
Lampiran 4	Data <i>Swelling</i> Hidrogel PNVCL.....	51
Lampiran 5	Data Karakterisasi PNVCL dengan <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR).....	53



BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sejak pembuatan hidrogel sintetik pertama kali oleh Wichterle dan Lim pada tahun 1954, perkembangan teknologi hidrogel semakin berkembang (Lim, & Wichterle, 1960). Hidrogel merupakan struktur polimer terikat silang yang membentuk jaringan, dapat menyerap dan menahan sejumlah besar air karena hidrofilisitas dari hidrogel. Karena sifatnya yang dapat menyerap air, hidrogel menjadi material yang menarik dan memiliki aplikasi yang beragam seperti penggunaan dalam kontak lensa, rekayasa jaringan (Nguyen, & West, 2002), sistem pengantar obat dan organ buatan (Chen *et al.*, 2009). Pada sistem pengantar obat, hal yang diharapkan dalam pengeluaran obat yaitu kesesuaian kebutuhan dari pasien pada waktu dan tempat yang tepat. Hal ini yang membuat ketertarikan pada pengembangan sistem pengantar obat terkontrol (Cao *et al.*, 2004).

Permukaan hidrofilik dari hidrogel membuat energi bebas antar muka rendah dalam kontak dengan cairan tubuh yang mengakibatkan kecenderungan rendah untuk protein dan sel untuk terikat pada permukaan tersebut. Selain itu, sifat halus dan elastis dari hidrogel dapat meminimalkan iritasi terhadap jaringan di dalam tubuh. Jika dibandingkan dengan material sintetik lainnya, hidrogel lebih unggul karena memiliki kemiripan dengan jaringan hidup alam yang dapat menyerap kandungan air yang tinggi dan sifat halus juga berkontribusi pada biodegradabilitas dan biokompatibilitas (Banthia *et al.*, 2008).

Polimer *biodegradable* memiliki aplikasi biomedis yang luas seperti bahan pada benang bedah, sistem pengantar obat dan benang penjahit luka. Biodegradasi polimer adalah konsep yang luas dengan berbagai mekanisme seperti fotodegradasi, hidrolisis, degradasi enzimatis dan degradasi termooksidatif. Hidrolisis merupakan salah satu mekanisme degradasi yang umum. Polimer mengalami degradasi hidrolitik karena adanya ikatan yang tidak stabil secara hidrolitik. Di dalam proses degradasi di lingkungan berair seperti tubuh

manusia, material polimer mengalami hidrasi, kehilangan kekuatan, dan kehilangan beratnya (Fadeeva, & Ottenbrite, 1994). Aplikasi hidrogel digunakan dalam sistem pengantar obat ataupun bidang medis karena polimer dapat terdegradasi karena adanya ikatan labil secara hidrolitik atau enzimatik. Ketika polimer mulai terdegradasi, maka obat dikeluarkan. Keuntungan dari sistem *biodegradable* ini adalah tidak perlunya pemindahan material dalam pembedahan, ukurannya yang kecil dan harganya relatif rendah (Bajpai *et al.*, 2008).

Hidrogel bisa disusun oleh homopolimer atau kopolimer dan tidak larut karena adanya ikat silang secara kimia (ikatan kovalen) ataupun ikat silang secara fisik seperti ikatan hidrogen (Devine, & Higginbotham, 2005). Polimer hidrogel terdiri dari polimer yang sensitif dan tidak sensitif terhadap beberapa perubahan. Polimer dapat sensitif terhadap keadaan luar seperti pH, suhu, kekuatan ion dan medan listrik (Galaev, & Mattiason, 1999). Variabel-variabel tersebut dapat memicu dan menggeser kesetimbangan *swelling* bergantung pada gaya intermolekular alami yang ada di jaringan gel (Schild, 1992).

Salah satu dari polimer hidrogel adalah poli (N-vinil kaprolaktam) atau biasa disingkat PNVCL. Polimer ini memiliki sifat larut dalam air, *biodegradable*, dan polimer yang responsif terhadap suhu. Sekarang ini, mulai munculnya ketertarikan terhadap polimer sensitif seperti PNVCL yang memiliki LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) mendekati suhu tubuh (32-34 °C) (Kalninsh *et al.*, 1999). Pada suhu tersebut, PNVCL menunjukkan transisi larut dan mengendap di dalam air yang membuatnya aplikatif dalam bidang biokimia dan kedokteran. Keadaan transisi yang dialami PNVCL dikarenakan berubahnya keadaan hidrofilik menjadi hidrofobik dengan meningkatnya suhu (Forcada, & Imaz, 2009). LCST merupakan suatu keadaan dimana polimer menjadi tidak larut dan mengendap di larutan ketika dipanaskan. PNVCL pun menarik karena stabil terhadap hidrolisis. Karena stabilitasnya, diharapkan dapat menjadi polimer yang *biocompatible* (Hirvonena *et al.*; 2002).

1.2 Perumusan Masalah

Derajat ikat silang dari hidrogel PNVCL ditentukan dari jenis dan konsentrasi pengikat silangnya. Oleh karena itu, perlu dilakukan penentuan kondisi optimum pengikat silang yang memiliki derajat ikat silang yang baik dan pengaruhnya terhadap penyerapan air (*swelling*), karena peran dari hidrogel. Selain itu, penentuan kondisi optimum dari variasi waktu reaksi akan mempengaruhi derajat ikat silang. Polimerisasi *bulk* memiliki waktu polimerisasi yang cepat, akan tetapi memiliki transfer panas yang rendah sehingga reaksi polimerisasi sulit dikontrol. Oleh karena itu dibutuhkan transfer panas yang baik dengan menggunakan pelarut (polimerisasi larutan).

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menghasilkan hidrogel PNVCL terikat silang dengan teknik polimerisasi radikal bebas menggunakan pelarut etanol dan mengetahui pengaruh variasi dari konsentrasi pengikat silang (1, 3, dan 5%) jenis pengikat silang MBA (N,N'-metilen bis akrilamida) dan EGDMA (etilen glikol dimetakrilat), dan waktu reaksi (8, 16, dan 24 jam) agar dapat diketahui hasil yang optimal seperti derajat ikat silang, derajat *swelling*, persen konversi, dan persen *gelation*.

1.4 Hipotesis

Hipotesis dari penelitian ini adalah sintesis PNVCL terikat silang sebagai hidrogel dengan teknik polimerisasi radikal bebas dapat menyerap sejumlah air (*swelling*). Jumlah agen pengikat silang yang semakin banyak akan membuat derajat ikat silangnya menjadi tinggi, akan tetapi jumlah air yang dapat diserap oleh hidrogel menjadi berkurang. Waktu reaksi akan mempengaruhi derajat ikat silang dan persen *gelation*.

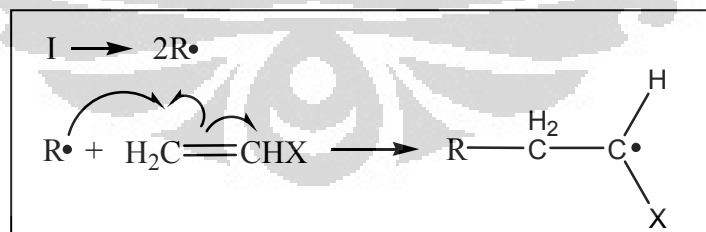
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Polimerisasi Radikal Bebas

Polimerisasi radikal bebas merupakan tipe umum dari mekanisme polimerisasi rantai yang diinisiasi oleh radikal bebas. Radikal bebas merupakan molekul dengan elektron tak berpasangan. Radikal bebas biasanya sangat reaktif. Stabilitas radikal bergantung pada kecenderungan molekul untuk bereaksi dengan senyawa lain. Radikal yang tidak stabil akan bereaksi dengan banyak molekul yang berbeda. Bagaimanapun, radikal stabil tidak akan mudah bereaksi dengan zat-zat kimia lainnya. Stabilitas dari radikal bebas dapat bergantung dari sifat-sifat molekul tersebut (Billmeyer, 1961).

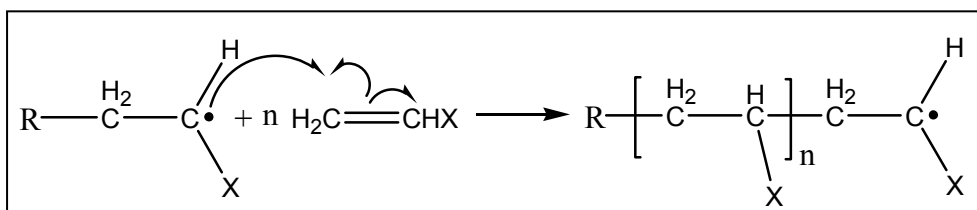
Dalam polimerisasi radikal bebas, radikal menyerang satu monomer dan elektron bermigrasi ke bagian molekul lainnya. Radikal baru yang terbentuk ini menyerang monomer lain dan proses diulangi dengan penambahan sejumlah monomer. Polimerisasi rantai radikal bebas meliputi tahap dekomposisi inisiator, inisiasi, propagasi, dan terminasi (Billmeyer, 1961; Stevens, 1999)

Tahap pertama merupakan disosiasi dari inisiator yang digunakan membentuk radikal. Kemudian radikal tersebut akan bereaksi dengan monomer seperti digambarkan pada Gambar 2.1.



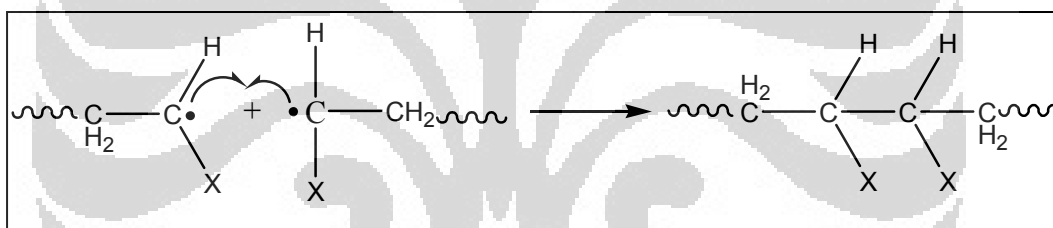
Gambar 2.1 Proses Dekomposisi Inisiator dan Inisiasi

Pada tahap propagasi, reaksi melibatkan radikal bebas pada ujung polimer yang tumbuh dan bereaksi dengan monomer untuk meningkatkan panjang rantai polimer. Tahap propagasi dapat dilihat pada Gambar 2.2.



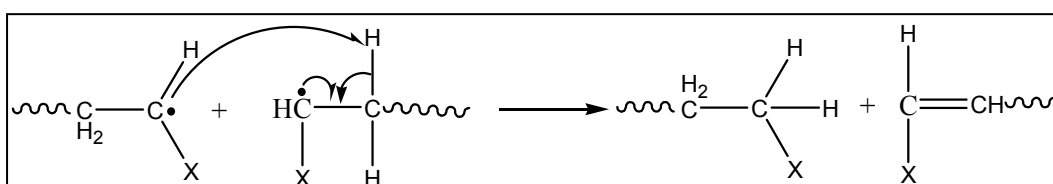
Gambar 2.2 Tahap Propagasi

Dalam teori, reaksi propagasi akan berlanjut hingga monomer habis. Akan tetapi, pertumbuhan dari rantai polimer terhenti oleh reaksi terminasi. Terminasi biasanya terjadi dengan dua cara yaitu kombinasi dan disproporsionasi. Kombinasi terjadi ketika pertumbuhan polimer dihentikan oleh elektron bebas dari dua rantai yang tumbuh bergabung dan membentuk rantai tunggal seperti Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Reaksi Kombinasi

Disproporsionasi menghentikan reaksi propagasi ketika radikal bebas mentransfer atom hidrogen dari rantai aktif. Ikatan rangkap karbon menggantikan hidrogen yang hilang. Reaksi disproporsionasi terlihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Reaksi Disproporsionasi

2.2 Hidrogel

Hidrogel adalah jaringan polimer hidrofilik yang menyerap air dari 10-20% hingga ribuan kali berat kering. Jumlah air yang ada di matriks polimer setidaknya 20% (Park, & Park, 1996) dan dapat mencapai 99% berat. Hidrogel yang mengandung lebih dari 95% air disebut sebagai superabsorben dan memiliki biokompatibilitas yang tinggi karena derajat retensi air yang tinggi. Hidrogel memiliki aplikasi yang luas seperti kontak lens (Makeev *et al.*, 2003), organ buatan dan sistem pengantar obat (Darwis *et al.*, 2001). Hidrogel dapat diklasifikasikan menjadi beberapa kelompok:

- Struktur fisik : amorf, semikristalin, terikat secara hidrogen
- Muatan listrik : ionik (bermuatan) dan netral
- Ikat silang: terikat silang secara fisik atau kimia
- Respon terhadap efek luar : sensitif terhadap stimulus dan tidak sensitif
- Asal : Sintetik dan alami

Hidrogel dapat dibentuk melalui ikat silang secara fisik atau kimia dari homopolimer atau kopolimer sehingga terbentuk struktur tiga dimensi. Ikat silang dapat dibentuk dengan interaksi kovalen atau non kovalen (Bosch *et al.*, 2001). Hidrogel yang terikat silang secara kovalen disebut gel kimia sedangkan secara non kovalen disebut gel fisik. Ikat silang dapat dilakukan setelah atau pada waktu yang sama dengan homopolimerisasi ataupun kopolimerisasi. Hidrogel kimia memberikan kekuatan mekanik yang kuat, akan tetapi rentan terhadap efek samping (Hennink, & Nostrum, 2002).

Gel fisik adalah jaringan tiga dimensi dimana ikatan rantai polimernya memiliki interaksi non kovalen. Cara untuk membentuk ikat silang secara fisik yaitu dengan interaksi hidrofobik, interaksi muatan, atau dengan membentuk ikatan hidrogen. Interaksi muatan dapat terjadi antara polimer dan molekul kecil atau antara dua muatan polimer yang berbeda. Hidrogen dan ikatan non kovalen lainnya lebih lemah daripada ikatan kovalen (Berg *et al.*, 2010).

Interaksi kovalen yang lebih kuat dari non kovalen memiliki stabilitas mekanik yang lebih kuat. Metode ikat silang kimia meliputi polimerisasi radikal, energi tinggi irradiasi dan penggunaan enzim. Pada ikat silang kimia,

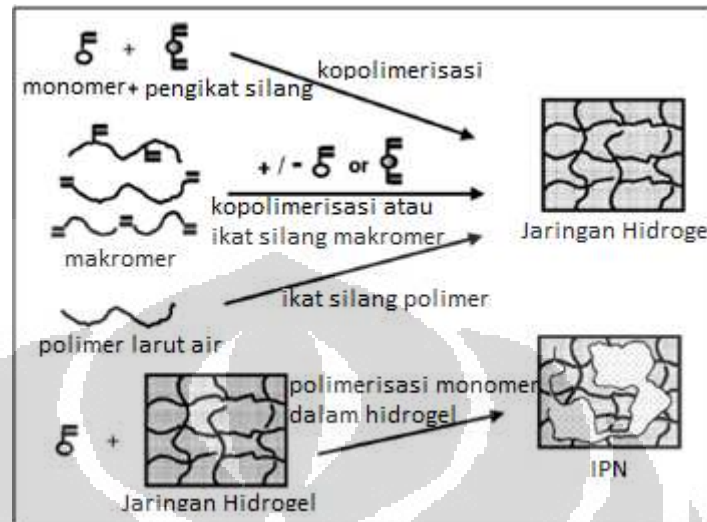
dibutuhkan pengikat silang yang mungkin dapat bereaksi dengan zat-zat lainnya (Berg *et al.*, 2010). Hidrogel kimia bisa dihasilkan dari ikat silang polimer larut air atau dengan konversi polimer hidrofobik menjadi polimer hidrofilik kemudian di ikat silang untuk membentuk polimer jaringan. Pada keadaan terikat silang, hidrogel mencapai kesetimbangan *swelling* di larutan berair bergantung pada densitas ikat silang. Pada proses pembentukan hidrogel, gel yang terbentuk dapat mengalami cacat. Rantai ujung bebas atau *loop* rantai menunjukkan cacat jaringan pada hidrogel. Cacat tersebut mengakibatkan kurangnya elastisitas dari hidrogel (Hoffman, 2002).

Hidrogel merupakan material polimer yang tidak larut dalam air pada suhu dan pH fisiologis. Gel memperlihatkan transisi fasa dalam respon dengan perubahan eksternal seperti pH, kekuatan ion, suhu, dan arus listrik yang dikenal sebagai responsif-stimulus atau *smart gel* (Lingyun *et al.*, 2004). Karena sifatnya yang tidak larut, jaringan hidrofilik tiga dimensi ini dapat menahan sejumlah air yang tidak hanya berkontribusi pada kompatibilitas baik dengan darah, tetapi juga mengatur derajat struktural dan elastisitas. Gugus fungsi hidrofilik seperti $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, and $-SO_3H$ yang ada pada hidrogel, dapat menyerap air tanpa larut (Bajpai *et al.*, 2008).

Hidrogel dapat dibuat dari polimer alam atau sintetik. Hidrogel yang dibuat dari polimer alam, tidak memiliki kekuatan mekanik yang cukup kuat dan mungkin mengandung patogen. Akan tetapi, hidrogel alam memiliki beberapa keuntungan seperti biokompatibilitas dan biodegradabilitas. Sedangkan pada hidrogel sintetik tidak memiliki sifat bioaktif tersebut. Keunggulan dari polimer sintetik yaitu memiliki struktur yang dapat dimodifikasi untuk menghasilkan struktur yang memiliki degradabilitas dan fungsionalitas (Andrew, & Chien, 2006).

Sintetik polimer memiliki fungsi yang baik dalam sistem pengantar obat. Polimer memiliki waktu sirkulasi yang lebih panjang dibandingkan dengan obat biasa dan memiliki potensi dalam target jaringan tertentu. Sintetik polimer yang digunakan bisa dalam bentuk obat itu sendiri atau kombinasi dengan obat. Jika polimer bukan sebagai obat, polimer tersebut akan memberikan fungsi pasif sebagai pembawa obat. Oleh karena itu, polimer

tersebut harus larut air, tidak beracun, dan harus aman pada semua tahap dari proses pengantar obat. (Schmaljohann, 2006).



Gambar 2.5 Berbagai Cara dalam Sintesis Hidrogel “telah diolah kembali”

[Sumber: Hoffman, 2002]

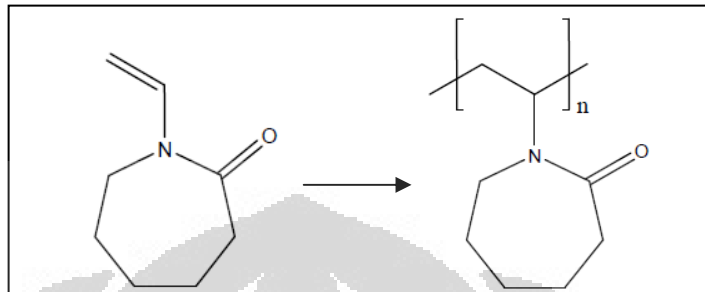
Hidrogel dapat dibentuk dengan berbagai macam cara. Seperti terlihat pada Gambar 2.5, jaringan hidrogel dapat dibentuk dari monomer dan pengikat silang yang dikopolimerisasi. Cara lainnya yaitu dengan mengkopolimerisasi makromer ataupun bisa dengan mengubah polimer yang larut dengan air, diikat silang dan dapat membentuk jaringan hidrogel. Sedangkan pada pembentukan IPN (*Interpenetrating Network*), biasanya dilakukan dengan polimerisasi monomer pada jaringan hidrogel yang sudah terbentuk (Hoffman, 2002).

2.2.1 Poli (N-vinil kaprolaktam)

PNVCL merupakan polimer non ionik, larut dalam air, tidak lengket, non toksik, sensitif terhadap suhu, dan termasuk dalam gugus polimer poli (N-vinil amida) (Cheng *et al.*, 2002). Polimer ini memiliki aplikasi yang luas seperti teknologi, kedokteran, dan pertanian (Bouchal *et al.*, 1999). PNVCL memiliki sifat yang menarik untuk aplikasi medis dan bioteknologi karena kelarutannya dalam air dan pelarut organik, biokompatibilitas, kemampuan absorpsi yang

Universitas Indonesia

tinggi dan suhu transisi yang cocok untuk aplikasi tersebut (sekitar 33 °C) (Schmaljohann, 2006). Struktur NVCL dan PNVCL dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur NVCL (N-vinil kaprolaktam) dan PNVCL “telah diolah kembali”

[Sumber: Kozanoglu, 2008; Vihola, 2007]

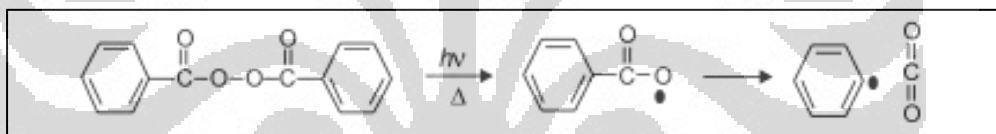
PNVCL merupakan polimer yang sensitif terhadap perubahan suhu. Proses terpisahnya polimer larut air dari larutannya ketika pemanasan disebut polimer yang sensitif terhadap suhu. Terjadi transisi fasa pada suhu tertentu yang membuat perubahan dari konformasi, kelarutan dan keseimbangan hidrofilik-hirofobik pada polimer (Schmaljohann, 2006). Polimer yang larut ketika dipanaskan memiliki *Upper Critical Solution Temperature* (UCST). Polimer yang tidak larut dan mengendap di larutan ketika dipanaskan memiliki *Lower Critical Solution Temperature* (LCST) (Vihola, 2007).

N-vinil kaprolaktam merupakan salah satu gugus penting dari senyawa vinil. NVCL biasanya digunakan untuk mensintesis PNVCL atau kopolimer larut air lainnya. PNVCL mengandung gugus karboksilat dan amida yang hidrofilik, dimana gugus amida langsung terhubung ke rantai karbon yang hidrofob yang membuat hidrolisisnya tidak akan menghasilkan senyawa amida kecil yang biasanya berbahaya dalam aplikasi biomedis. LCST dari PNVCL memiliki range pada suhu 30-40 °C yang memiliki karakteristik larut air, sensitif suhu dan *biocompatible* serta dapat digunakan dalam bahan biomedis seperti pengikatan dan pengeluaran obat (Cunfeng *et al.*, 2009).

2.2.2 Inisiator

Peran utama dari inisiator adalah menginisiasi proses polimerisasi. Pada polimerisasi radikal bebas, dapat dikelompokkan empat tipe inisiator yaitu peroksida dan hidroperoksida, senyawa azo, inisiator redoks, dan senyawa yang membentuk radikal-radikal di bawah pengaruh cahaya (fotoinisiator). Inisiator peroksida, hidroperoksida, dan azo merupakan inisiator yang tidak stabil terhadap suhu (Stevens, 1999).

Pada penelitian ini digunakan inisiator benzoil peroksida. Benzoil peroksida merupakan jenis peroksida yang paling umum digunakan dalam menginisiasi suatu polimerisasi. Benzoil peroksida mengalami homolisis termal untuk membentuk radikal-radikal benzoiloksi. Radikal benzoiloksi dapat terdekomposisi menjadi fenil dan dapat mengalami adisi ke monomer sehingga menginisiasi proses polimerisasi. Proses dekomposisi dari benzoil peroksida dapat dilihat pada Gambar 2.7.



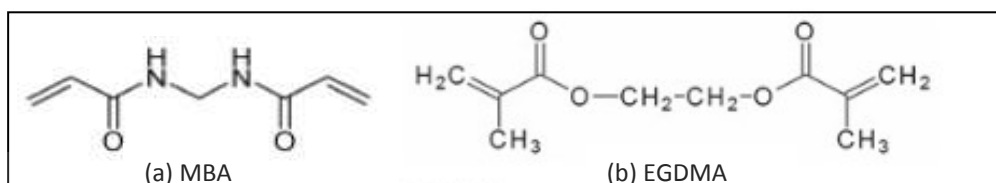
Gambar 2.7 Proses Dekomposisi Inisiator Benzoil Peroksida

[Sumber: Bhattacharya *et al.*, 2009]

2.2.3 Agen Pengikat Silang

Agen pengikat silang dibutuhkan dalam membuat polimer jaringan hidrogel karena struktur jaringan ini yang dapat menentukan penyerapan air (*swelling*) dalam hidrogel. Perubahan dari derajat ikat silang dimanfaatkan untuk memperoleh sifat mekanik yang diinginkan. Peningkatan derajat ikat silang dari sistem akan menghasilkan gel yang lebih kuat. Namun, derajat ikat silang yang lebih tinggi akan membuat struktur menjadi lebih rapuh. Oleh karena itu, perlu dicari derajat ikat silang optimum yang memiliki sifat relatif kuat dan cukup elastis. Kopolimerisasi pun telah dimanfaatkan untuk memperoleh sifat mekanik yang diinginkan dari hidrogel (Devine, & Higginbotham, 2005).

Pada penelitian ini digunakan dua jenis pengikat silang yaitu N,N'-metilen bis akrilamida (MBA) dan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA). Struktur dari pengikat silang tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Struktur (a) N,N'-Metilen Bisakrilamida (MBA) dan (b) Etilen Glikol Dimetakrilat (EGDMA)
[Sumber: Adler *et al.*, 2006]

2.2.4 Pelarut

NVCL merupakan senyawa amfifilik yang larut dalam senyawa organik. NVCL larut dalam zat organik polar dan non polar, tapi memiliki kelarutan yang rendah pada zat berair. Pelarut seperti benzena, heksana, isobutanol, isopropanol bisa digunakan pada polimerisasi N-vinil kaprolaktam (Galaev *et al.*, 2000). Selain itu, polimerisasi hidrogel NVCL dapat dilakukan dengan pelarut etanol (Cakal, & Cavus, 2010; Cakal, & Cavus, 2012).

Pada polimerisasi larutan, reaksi polimerisasi dilakukan pada pelarut yang cocok. Kehadiran pelarut dapat mengurangi viskositas. Oleh karena itu, proses pengadukan lebih mudah dilakukan dalam polimerisasi larutan daripada polimerisasi *bulk*. Terlebih lagi, transfer panas lebih mudah dikontrol dengan pelarut. Polimerisasi larutan memiliki beberapa kelemahan yaitu laju polimerisasi dari reaksi ini terbatas karena suhu reaksi harus dilakukan dengan pertimbangan titik didih pelarut yang digunakan.

Pada polimerisasi NVCL, dapat digunakan pelarut organik, tetapi pelarut organik harus dihilangkan sebelum proses lebih lanjut dari polimer. Jika tidak, dapat terjadi reaksi transfer rantai dengan polimer yang mengakibatkan keterbatasan berat molekul dari produk. Polimerisasi *bulk* dari NVCL kurang efisien karena sulit dalam mengontrol campuran reaksi dari polimerisasi ini. Karena dengan berlangsungnya polimerisasi, viskositas dari campuran reaksi

meningkat secara cepat. Oleh karena itu, sulit untuk memperoleh campuran secara sempurna di dalam reaksi (Kozanoglu, 2008).

2.3 Rasio *Swelling*

Swelling dalam media berair bergantung pada hidrofilisitas polimer, struktur dari jaringan hidrogel yang dibentuk, dan jumlah gugus yang dapat diionisasi di dalam sistem. Dalam sistem pengantar obat, *swelling* dari hidrogel penting dalam pemasukan obat ke dalam sistem dan ketika obat dikeluarkan (Fadeeva, & Ottenbrite, 1994).

Studi teoritis dari jaringan hidrogel memiliki tujuan dalam menentukan struktur dan konfigurasi dari rantai serta menganalisis kinetika hidrogel. Salah satu studi teoritis yang terkenal yaitu teori kesetimbangan *swelling* (Flory, & Rehner, 1943). Dalam analisis Flory-Rehner, *swelling* dari jaringan polimer bergantung pada gaya elastis dari rantai polimer dan kompatibilitas termodinamik polimer dan molekul air.

Kesetimbangan berat rasio *swelling* dapat digunakan untuk menggambarkan derajat *swelling* dan dapat diukur dengan teknik gravimetrik (Berg *et al.*, 2010). Hidrogel dicelupkan pada air destilasi hingga mencapai keadaan kesetimbangan. Lalu diambil dan setelah sisa air dihilangkan, kemudian ditimbang. Pengukuran persen rasio *swelling* dapat ditentukan dengan rumus berikut:

$$Q_{eq} (\%) = \left[\frac{W_t - W_0}{W_0} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

Dimana, W_t = berat hidrogel yang *swelling* saat setimbang, dan W_0 = berat kering dari hidrogel

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat

- Alat-alat gelas
- Kertas saring
- Termometer
- *Hot plate, magnetic stirrer dan stirrer bar*
- Kondensor
- Balon
- Oven
- *Fourier Transform Infra Red (FTIR) IR Prestige-21 Shimadzu*
- Wadah minyak
- Labu bulat
- Alat timbang (Adam)
- Cawan petri
- *Syringe*

3.2 Bahan

- N-vinil kaprolaktam (NVCL) (Sigma Aldrich, 98%)
- Benzoil Peroksida (Sigma Aldrich, 75%, *remainder water*)
- N,N'-metilen bis akrilamida (MBA) (Sigma Aldrich, 99%)
- Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Sigma Aldrich, 98%)
- Etanol (Merck, *absolute for analysis*)
- Gas N₂
- Aquades

3.3 Prosedur Pembuatan Hidrogel Poli (N-vinil kaprolaktam)

Polimerisasi PNVCL dilakukan dengan polimerisasi radikal bebas (Boyko, 2004; Galaev *et al.*, 2000) menggunakan inisiator termal yaitu benzoil peroksida. Teknik polimerisasi yang dilakukan yaitu polimerisasi larutan dengan menggunakan pelarut etanol. Bahan-bahan digunakan tanpa pemurnian. Sejumlah monomer NVCL (5% w/v), pelarut etanol (20 ml), dan pengikat silang (EGDMA atau MBA) dimasukkan ke dalam labu. Kemudian dimasukkan inisiator benzoil peroksida (1% berat monomer) untuk memulai reaksi. Labu dicelupkan ke dalam wadah minyak, ditaruh labu di atas *hot plate* dan diaduk dengan *stirrer bar* selama reaksi berlangsung. Dialiri gas nitrogen ke dalam labu sebelum reaksi polimerisasi dilakukan untuk menghilangkan gas oksigen dan ditiupkan balon yang berisi gas N₂ lalu dipasang di atas kondensor. Keadaan reaksi tetap berisi gas N₂ hingga reaksi polimerisasi selesai. Setelah polimerisasi selesai, hasil polimerisasi tersebut ditaruh dalam wadah. Kemudian dikeringkan pada suhu ruang selama 1 hari dan dikeringkan kembali di dalam oven pada suhu 80 °C selama 2 hari hingga memiliki berat yang konstan. Tabel berikut menunjukkan komposisi dan variasi yang digunakan selama polimerisasi:

Tabel 3.1. Tabel Komposisi dan Variasi Komponen pada Polimerisasi NVCL

Sampel	Jenis pengikat silang	Konsentrasi pengikat silang (%)	Waktu reaksi (jam)	Benzoil peroksida (gr)	Suhu (°C)	NVCL (gr)
A1	EGDMA	1	8	0,01	70	1
A2	EGDMA	3				
A3	EGDMA	5				
B1	MBA	1				
B2	MBA	3				
B3	MBA	5				
B4	MBA	5				
B5	MBA	5	24			

Pada kedua pengikat silang (EGDMA dan MBA), digunakan variasi komposisi yang sama agar dapat dibandingkan pengikat silang yang paling efektif. Kemudian dilakukan variasi waktu yaitu 8, 16, dan 24 jam untuk menentukan waktu polimerisasi yang optimal.

3.4 Karakterisasi Polimer

3.4.1 Penentuan Derajat Ikatan Silang, Persen Konversi dan Persen *Gelation*

Penentuan persen konversi (Ishihara *et al.*, 2007) dilakukan dengan mengeringkan polimer dan dihitung dengan rumus berikut:

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{Berat polimer kering}}{\text{Berat monomer awal}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Derajat ikatan silang (Darwis *et al.*, 2001; Jovanovic *et al.*, 2011) dan persen *gelation* (Cakal, & Cavus, 2010) dapat dihitung dengan merendam polimer menggunakan etanol panas selama 24 jam dan etanol diganti 2 kali untuk menghilangkan komponen seperti monomer, inisiator dan pengikat silang yang tidak bereaksi. Kemudian gel dikeringkan dan ditimbang.

Persen *gelation* dapat dihitung dengan:

$$\% \text{ Gelation} = \frac{\text{Berat gel kering}}{\text{Berat monomer awal}} \times 100\% \quad (3.2)$$

Berat gel kering sebelum dan sesudah di rendam, diukur untuk menentukan persen derajat ikatan silang atau fraksi gel.

$$\% \text{ Fraksi Gel} = \frac{W_g}{W_0} \times 100\% \quad (3.3)$$

Dimana W_g = berat gel setelah direndam, dan W_0 = berat gel sebelum direndam dalam etanol.

3.4.2 Penentuan Rasio *Swelling* dengan Gravimetri

Ditimbang berat hidrogel kering. Sampel hidrogel tersebut dimasukkan ke cawan petri dan direndam dengan air selama 3 hari pada suhu ruang. Setelah itu, air yang berlebih pada permukaan hidrogel

dihilangkan dengan kertas saring (*blotting*) dan berat hidrogel yang telah *swelling* ditimbang (Chen *et al.*, 2009). Pengukuran persen rasio *swelling* dapat ditentukan dengan rumus berikut:

$$ESV \text{ (Equilibrium Swelling Value)} = \left[\frac{W_t - W_0}{W_0} \right] \times 100\% \quad (3.4)$$

Dimana, W_t = berat hidrogel yang *swelling* saat setimbang, dan W_0 = berat kering dari hidrogel

3.4.3 Penentuan Struktur Poli (N-vinil kaprolaktam) dengan FTIR

Alat dikalibrasi dengan menggunakan film polistiren pada tempat sampel. Posisi bilangan gelombang pada 4000 cm^{-1} , rekorder dibiarkan berjalan hingga 400 cm^{-1} dan akan berhenti secara otomatis. Spektra yang diperoleh dibandingkan dengan spektra standar polistiren. Setelah kalibrasi sesuai, dapat dimulai pembuatan spektra dari senyawa sampel.

KBr yang sudah digerus, dimasukkan ke dalam wadah sampel untuk *scanning background*. Sampel polimer padatan dihaluskan terlebih dahulu dengan cara digerus dengan KBr kemudian dimasukkan ke dalam wadah sampel. Wadah sampel yang telah berisi sampel, diletakkan pada tempat sel yang dilalui berkas sinar. Rekorder dijalankan dari bilangan gelombang 4000 cm^{-1} hingga 400 cm^{-1} dan spektra sampel dianalisis dengan membandingkan spektra gugus fungsinya.

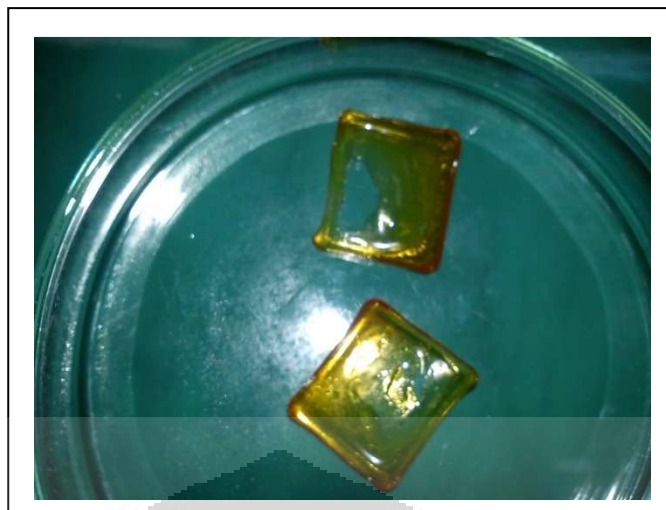
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Hidrogel PNVCL

Pembuatan hidrogel poli (N-vinil kaprolaktam) dilakukan dengan polimerisasi radikal bebas dengan teknik polimerisasi larutan. Polimerisasi radikal bebas adalah proses yang terkontrol secara kinetik (Moad, & Solomon, 1995) dimana reaksi penambahan ikatan rangkap monomer selama pertumbuhan rantai adalah reaksi eksotermik. Hidrogel bisa memiliki berbagai macam bentuk fisik, diantaranya cairan yang dapat membentuk gel ketika dipanaskan atau didinginkan (Hoffman, 2002). Dalam sistem polimerisasi radikal bebas NVCL, diperlukan panas untuk menguapkan pelarut sehingga dapat diperoleh gel.

Pada teknik polimerisasi larutan ini, digunakan etanol sebagai pelarut karena dapat melarutkan inisiator, monomer dan pengikat silang dimana sistem yang diterapkan pada teknik larutan merupakan sistem homogen. Etanol memiliki titik didih dan titik leleh sesuai dengan kondisi suhu polimerisasi yang digunakan yaitu suhu 70 °C. Penggunaan pelarut dapat memberikan transfer panas yang baik sehingga panas akan terdistribusi dan terhindar dari proses *autoacceleration* yaitu proses tidak terkontrolnya laju polimerisasi yang cepat.

Semakin tinggi suhu reaksi yang digunakan, akan mempercepat reaksi sehingga konversi menjadi lebih besar. Hal ini dikarenakan laju dekomposisi yang lebih tinggi dari inisiator benzoil peroksida dengan meningkatnya suhu reaksi. Suhu 70 °C merupakan suhu yang sesuai pada reaksi polimerisasi NVCL karena memiliki laju polimerisasi yang relatif lebih cepat (Forcada, & Imaz, 2009). Gambar 4.1 memperlihatkan hidrogel PNVCL yang berwarna kuning pucat, transparan, elastis dan dapat menyerap sejumlah air (Kozanoglu, 2008).



Gambar 4.1 Hidrogel PNVCL

Komponen dari sistem polimerisasi larutan dapat membentuk larutan homogen dan transparan. Ketika kandungan polimer meningkat lebih banyak, campuran larut, memiliki viskositas tinggi dan bentuk seperti gel karena meningkatnya interaksi secara fisik dari polimer-polimer di dalam sistem (Chen *et al.*, 2010).

Viskositas yang tinggi dapat menghambat pergerakan dari radikal. Hal ini membuat laju polimerisasi menjadi lambat dan pembentukan jaringan yang terintegrasi membutuhkan waktu yang lebih lama (Chen *et al.*, 2010). Oleh karena itu, dibutuhkan pelarut yang dapat meminimalisir viskositas tinggi yang terjadi dalam larutan serta memiliki transfer panas yang baik. Peningkatan viskositas berhubungan langsung dengan permulaan pembentukan gel di dalam campuran reaksi.

Pada penelitian ini, konsentrasi inisiator yang digunakan yaitu 1% karena jika terlalu tinggi konsentrasi inisiator dapat mempercepat konsumsi dari monomer dan diperoleh berat molekul yang rendah. Konsentrasi yang semakin tinggi dari inisiator akan menuju pada pembentukan konsentrasi radikal aktif dari inisiator dan alhasil, laju polimerisasi yang lebih tinggi akan didapatkan. Sedangkan pada konsentrasi inisiator yang terlalu rendah dapat memperlambat laju polimerisasi dan diperoleh berat molekul yang lebih tinggi (Forcada, & Imaz, 2009).

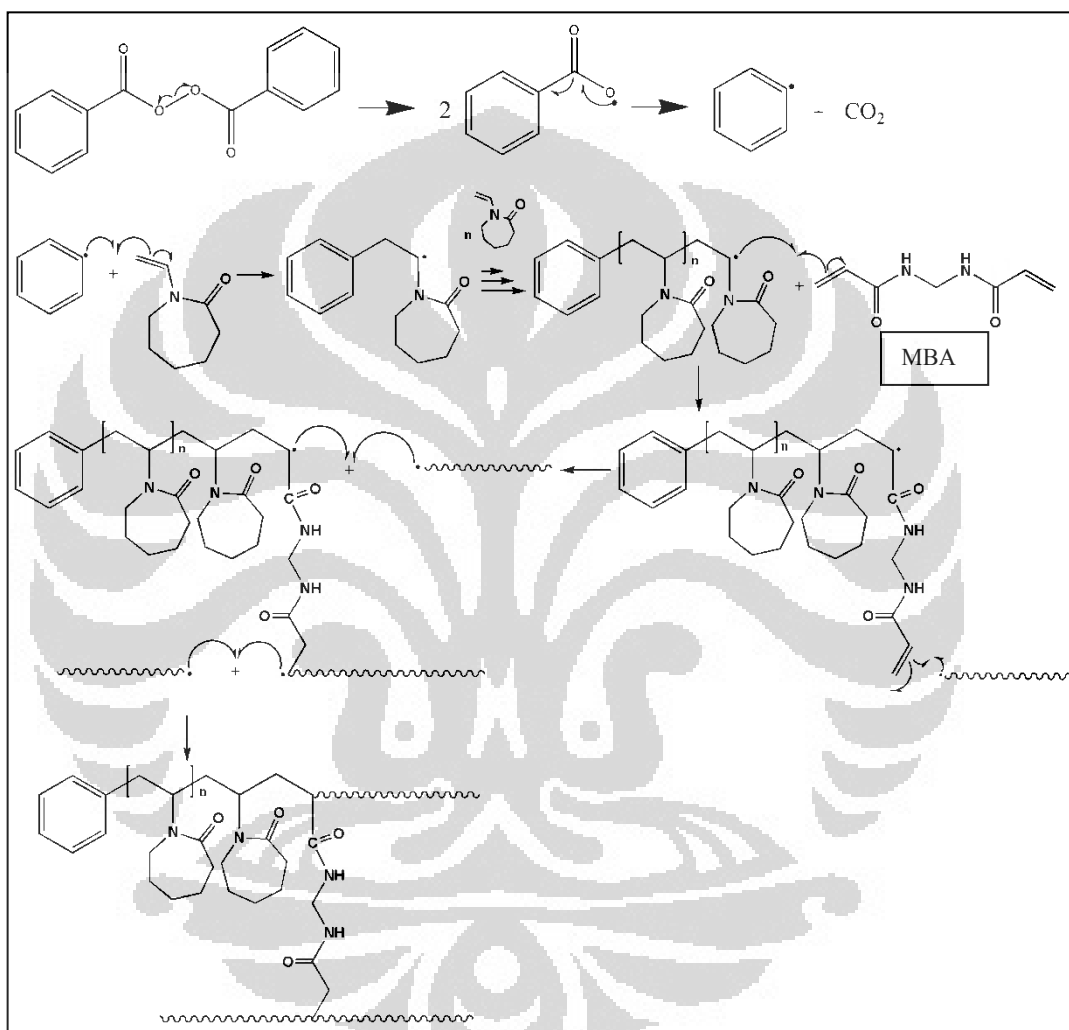
Sintesis dilakukan dengan memvariasikan penggunaan agen pengikat silang. EGDMA dan MBA dapat digunakan sebagai agen pengikat silang karena mengandung dua ikatan rangkap C=C, yang dapat bereaksi dengan monomer vinil kaprolaktam untuk membentuk gel. Sistem dialiri dengan gas nitrogen karena dengan adanya oksigen dalam media reaksi akan memperpanjang periode induksi (Sajjadi, 2001). Walaupun medium dibersihkan dengan nitrogen sebelum dimulainya reaksi polimerisasi, kehadiran sedikit oksigen terlarut pun sebagai inhibitor akan memperlambat mulainya reaksi (Forcada, & Imaz, 2009).

Sifat hidrofobik dan hidrofilik memberikan keistimewaan baru dalam gel vinil kaprolaktam dengan perilaku sensitif terhadap suhu (Qiu, & Sukhishvili, 2006). Sudah dilaporkan bahwa polimer biokompatibel dan sensitif terhadap suhu dari monomer vinil kaprolaktam merupakan kandidat penting dari sistem pengantar obat yang terkontrol (Bochu *et al.*, 2006).

Penampilan dari gel sangat bergantung pada suhu polimerisasi. Gel yang dibuat pada suhu lebih rendah akan terlihat transparan dan gel yang dibuat pada suhu lebih tinggi berwarna putih dan keruh/buram (Goodrich *et al.*, 1995). Sintesis hidrogel PNVCL yang dilakukan pada suhu 70⁰C dapat menghasilkan warna gel yang transparan. Ketika waktu reaksi sudah selesai, polimerisasi dapat dihentikan. Pembukaan sistem ke ruang yang mengandung oksigen akan menterminasi rantai polimer dan menghentikan reaksi (Kozanoglu, 2008).

Radikal bebas terbentuk dari molekul dengan pemutusan ikatan secara homolitik dimana setiap pecahan molekul memiliki satu elektron. Energi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan salah satunya dengan cara pemutusan secara termal. Benzoil peroksida merupakan senyawa yang tidak stabil terhadap panas dan terurai menjadi radikal-radikal pada suatu suhu dan laju yang bergantung pada strukturnya. Oleh karena itu, pada reaksi radikal bebas ini dilakukan pada suhu cukup tinggi yaitu 70⁰C. Ketika molekul mengandung ikatan dengan kekuatan ikatan yang rendah seperti peroksida, pemutusan homolitik dapat terjadi. Benzoil peroksida mengalami pemutusan ikatan menjadi radikal benzoiloksi. Radikal bebas juga dapat membentuk

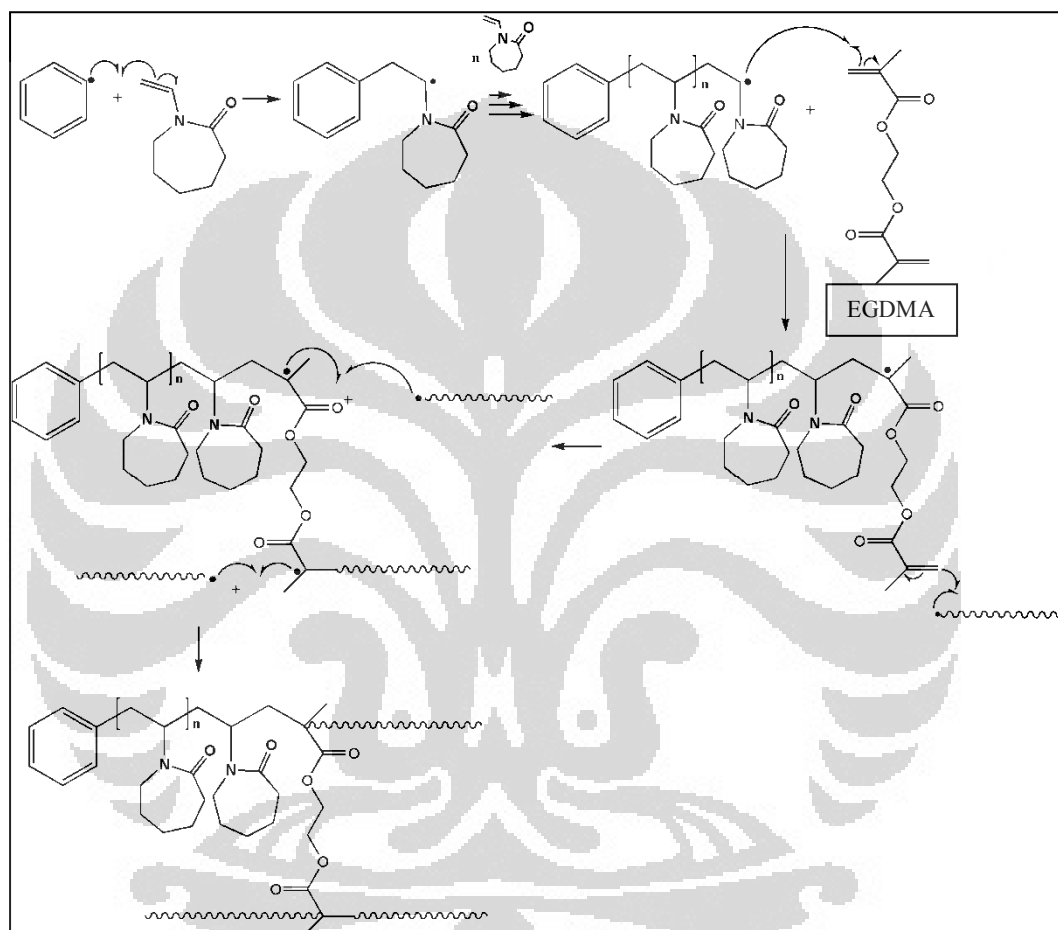
radikal bebas lainnya seperti pembentukan radikal fenil dari radikal benzoiloksi (Gambar 4.2). Tahap ini disebut dekomposisi inisiator (March, & Smith, 2007). Radikal bebas pun dapat mengalami tahap adisi ke monomer. Keadaan yang ideal yaitu inisiator harus relatif stabil pada suhu pemrosesan polimer untuk menjamin laju reaksi yang sesuai (Stevens, 1999).



Gambar 4.2 Mekanisme Reaksi Pembentukan Hidrogel PNVCCL dengan Agen Pengikat Silang MBA

Pada Gambar 4.2, dijelaskan mekanisme reaksi pembentukan gel PNVCCL dengan agen pengikat silang MBA. Setelah proses inisiasi, terjadi reaksi propagasi, dimana adisi radikal monomer NVCL ke molekul monomer NVCL lainnya diikuti oleh adisi berantai radikal-radikal oligomer dan polimer ke monomer yang tersedia. Pada tahap adisi biasanya mengikuti orientasi kepala

ke ekor seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.2. Ini sebagai akibat dari suatu kombinasi antara efek-efek sterik dan elektronik. Tolakan sterik mendukung serangan oleh radikal pada karbon ikatan rangkap dua yang kurang terintang dan stabilisasi resonansi mendukung pembentukan radikal bebas yang lebih stabil (Stevens, 1999).

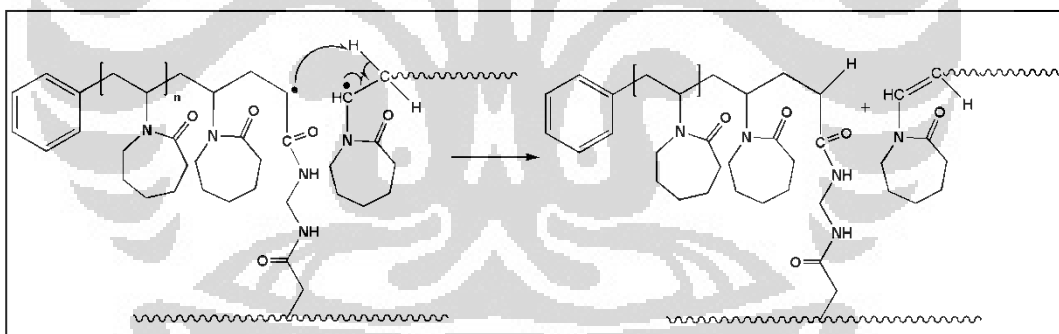


Gambar 4.3 Mekanisme Reaksi Pembentukan Hidrogel PNVCL dengan Agen Pengikat Silang EGDMA

Ketika agen pengikat silang yang memiliki dua ikatan rangkap melekat pada rantai polimer, maka dapat terbentuk polimer jaringan sehingga membentuk gel. Hanya setelah ikatan rangkap yang kedua dari agen pengikat silang bereaksi, ikat silang terbentuk untuk pertama kalinya. Pada waktu tertentu dari proses ikat silang, konsentrasi polimer-polimer cukup tinggi untuk menginduksi ikat silang intermolekular (Boyko, 2004). Pada Gambar

4.3, dijelaskan mekanisme reaksi pembentukan gel PNVCL dengan agen pengikat silang EGDMA.

Propagasi terus berlangsung hingga monomer habis atau terjadi beberapa reaksi yang dapat menghentikannya. Terminasi dapat terjadi dengan cara yaitu kombinasi atau disproporsionasi. Kemungkinan terjadinya terminasi bergantung pada struktur radikal ujung rantai walaupun secara umum kedua proses terminasi tersebut dapat terjadi. Faktor yang mempengaruhi terminasi secara kombinasi atau disproporsionasi yaitu tolakan sterik dan elektrostatik. Kombinasi radikal dengan penggabungan molekul yang sterik akan sulit terjadi. Sedangkan faktor elektrostatik terjadi ketika adanya gugus polar ester yang terdapat pada agen pengikat silang EGDMA dapat menaikkan energi pengaktifan untuk kombinasi. Selain itu, ketersediaan hidrogen-hidrogen alfa untuk transfer hidrogen dapat mempermudah reaksi disproporsionasi (Stevens, 1999). Kemungkinan reaksi disproporsionasi dengan agen pengikat silang MBA, dapat dilihat pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Reaksi Disproporsionasi Hidrogel PNVCL

Pada Gambar 4.2 dan 4.3, diperlihatkan proses terminasi secara kombinasi dengan menggambarkan oligomer (digambarkan dengan ikatan bergelombang) bertemu dengan radikal bebas dari rantai polimer. Hal yang tidak lazim ketika proses inisiasi langsung diikuti oleh proses terminasi. Hal ini dikarenakan radikal bebas yang reaktif akan bereaksi dengan senyawa yang kontak pertama kali dengan radikal bebas. Pada keadaan konsentrasi radikal

rendah, kemungkinan radikal bebas akan bereaksi dengan molekul, bukan bereaksi dengan radikal lagi (March, & Smith, 2007).

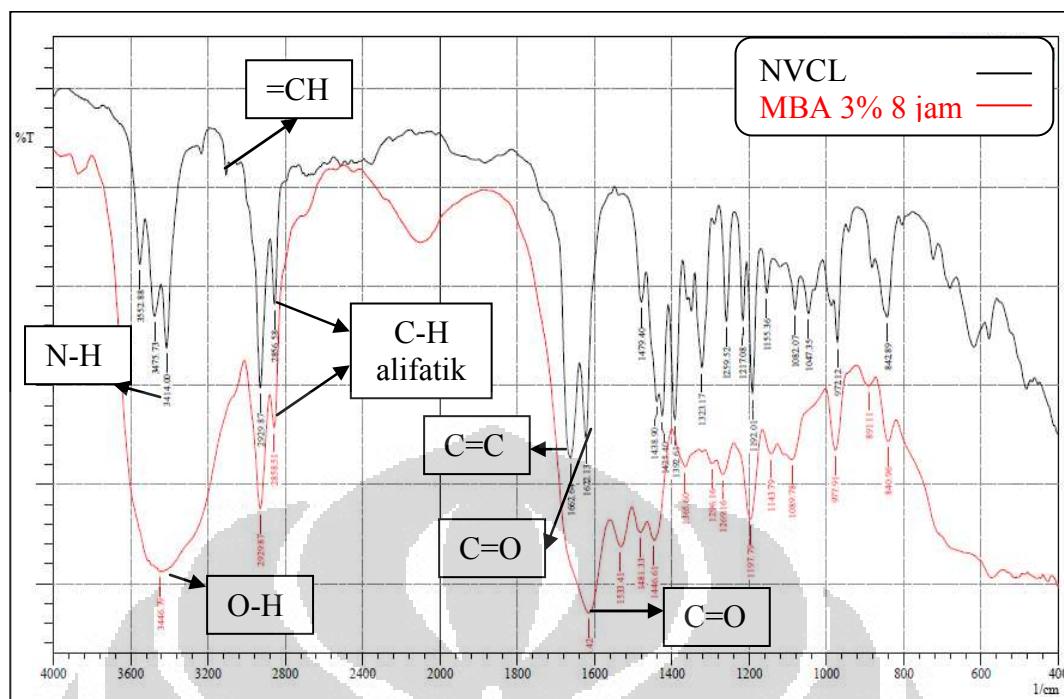
Reaksi terminasi mungkin melibatkan kombinasi radikal inisiator dengan radikal ujung rantai atau biasa disebut terminasi radikal primer. Hal ini hanya terjadi pada konsentrasi inisiator yang relatif tinggi atau ketika viskositas yang sangat tinggi dapat membatasi difusi radikal-radikal ujung rantai yang berat molekulnya tinggi (Stevens, 1999).

NVCL telah berhasil dipolimerisasi menjadi PNVCL. Hal ini dapat dibuktikan dari spektrum FTIR pada Gambar 4.5. Spektrum FTIR yang ditampilkan yaitu monomer NVCL dan PNVCL MBA 3% dengan waktu reaksi 8 jam agar bisa dibandingkan puncak-puncak yang muncul. Analisis kualitatif dari puncak-puncak yang muncul dirangkum pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Analisis Kualitatif Puncak FTIR pada Monomer dan Polimer

Gugus Fungsi	Shift (cm^{-1})	
	NVCL	MBA 3% 8 jam
N-H	3414	3414
Alifatik C-H	2929 dan 2856	2929 dan 2858
C=O	1622	1614
C-N	1479	1481
C=C	1662	-
=CH	3100	-
O-H	-	3446

Puncak ikatan karbon rangkap dua yang terlihat pada spektrum monomer pada 1662 cm^{-1} , hilang di spektrum polimer. Puncak (=C-H) yang ada pada spektrum di 3100 cm^{-1} (Cunfeng *et al.*, 2009), tidak ditemukan pada spektrum polimer. Hal ini membuktikan bahwa NVCL telah berhasil dipolimerisasi menjadi PNVCL. Dapat disimpulkan dari spektra FTIR bahwa PNVCL dengan pengikat silang, berhasil diperoleh dan polimerisasi dimulai dengan pembukaan ikatan rangkap karbon-karbon tanpa perubahan apapun di cincin kaprolaktam (Kozanoglu, 2008).



Gambar 4.5 Spektrum FTIR Monomer NVCL dan PNVCL MBA 3% 8 jam

Semua gugus amida akan memunculkan pita absorpsi C=O, yang diketahui sebagai pita amida I. Pada spektrum IR monomer NVCL, puncak karbonil (regangan C=O, pita amida I) berada pada 1622 cm^{-1} (Qiu, & Sukhishvili, 2006; Bozorov *et al.*, 2004). Sedangkan pada spektrum PNVCL, puncak karbonil terlihat pada 1614 cm^{-1} . Puncak di bilangan gelombang 2929 cm^{-1} dan 2856 cm^{-1} sesuai dengan regangan C-H alifatik.

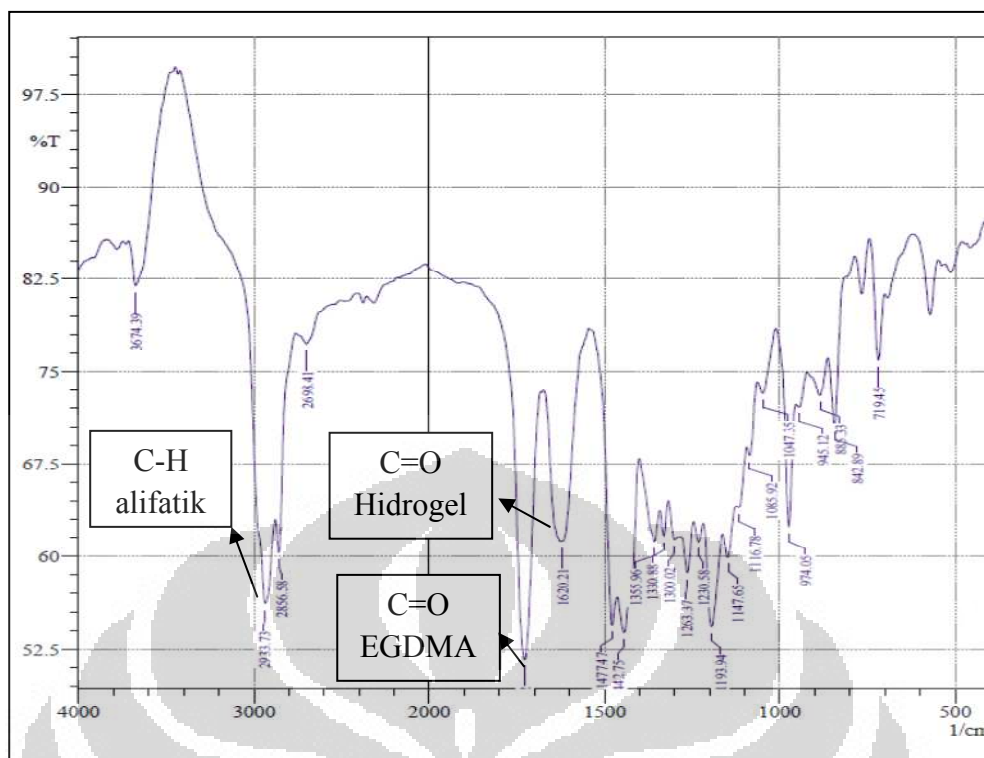
Tidak ada perubahan posisi yang signifikan dari puncak vibrasi regangan C-N (1479 cm^{-1}) pada polimer jika dibandingkan dengan monomer (1481 cm^{-1}). Karena N-vinil kaprolaktam merupakan homolog dari N-vinilpirolidon (Khokhlov *et al.*, 1996), pita di sekitar 1425, 1438, dan 1479 (triplet) merupakan ciri khas vibrasi dari cincin laktam (Ekici, & Saraydin, 2007). Walaupun lokasi puncak vibrasi regangan N-H (3414 cm^{-1}) tidak berubah, puncak menjadi lebar pada spektrum PNVCL. Hal ini dikarenakan perubahan pada konformasi molekul dan interaksi molekul pada polimerisasi. Puncak baru yang muncul pada spektrum polimer di 3446 cm^{-1} , sesuai dengan regangan O-H karena PNVCL mudah menyerap uap air di udara. Hal ini bisa dijelaskan oleh sifat alami hidrofilik dan struktur molekul yang longgar dari

gel yang kaya akan kandungan N-vinil kaprolaktam karena nilai fraksi gel dari gel ini rendah, jadi pelarut dapat diabsorpsi dengan mudah (Cakal, & Cavus, 2010). PNVCL di dalam larutan berair dengan struktur yang terikat air, dipengaruhi oleh perilaku polarisasi dari gugus amida yang sangat polar karena konformasi dan konfigurasi spesifik dari struktur polimer (Devi *et al.*, 2010).

Spektrum IR dari sampel gel yang terikat silang MBA terlihat pada puncak 1614 cm^{-1} yang berasosiasi dengan gugus karbonil PNVCL (Almeida *et al.*, 2009), hal ini mengindikasikan pengikat silang yang berperan sebagai pengatur jarak yang tidak membiarkan terjadinya ikatan intermolekular. (Devine, & Higginbotham, 2005). Puncak dari gugus C=O yang semakin kuat ini membuktikan terikatnya pengikat silang MBA pada polimer.

Bilangan gelombang pada gugus karbonil bergeser dari wilayah frekuensi tinggi ke frekuensi rendah (1622 cm^{-1} menjadi 1614 cm^{-1}) dapat dihubungkan dengan kenyataan bahwa ketika reaksi ikat silang terjadi, panjang ikatan akan meningkat yang akhirnya akan menghasilkan pengurangan dari frekuensi regangan (frekuensi regangan dan bilangan gelombang berbanding lurus $\nu = c/\lambda$ or $\nu = c\lambda^{-1}$, dimana λ^{-1} adalah bilangan gelombang) dan pergeseran bilangan gelombang terjadi seperti yang sudah dijelaskan di atas (Chennazhi *et al.*, 2011).

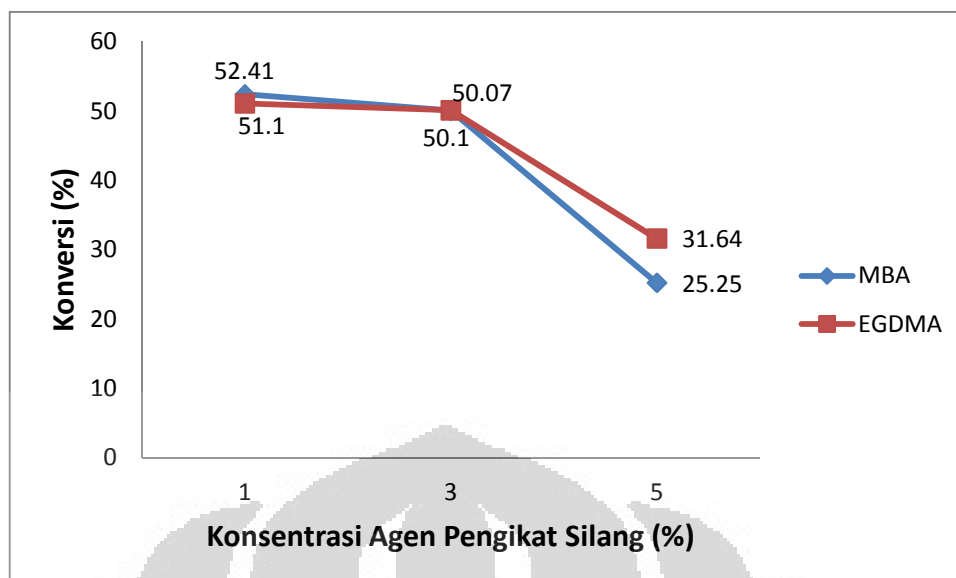
Dalam spektrum gel PNVCL EGDMA 5% pada Gambar 4.6 dengan waktu reaksi 8 jam, di samping pita regangan C=O dari NVCL (Qiu, & Sukhishvili, 2006; Bozorov *et al.*, 2004), pita regangan C=O lainnya terlihat pada 1728 cm^{-1} yang mungkin dimiliki oleh EGDMA karena persentasi pembentukan gel yang rendah (Cakal, & Cavus, 2010). Sinyal puncak CH= di dalam monomer NVCL menghilang untuk gel polimer dengan kehadiran EGDMA yang mengindikasikan pembukaan ikatan rangkap.



Gambar 4.6 Spektrum FTIR PNVCLEGDMA 5% 8 jam

4.2 Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Pengikat Silang terhadap Persen Konversi

Dengan menganalisis konversi dari fungsi konsentrasi agen pengikat silang, dapat terlihat pada konsentrasi agen pengikat silang 1% dan 3%, terjadi konversi yang lebih besar dari 5%. Hal ini terlihat pada Gambar 4.7, konversi polimer dengan agen pengikat silang 1% dan 3% memiliki nilai yang tidak berbeda secara signifikan. Kemudian terjadi penurunan konversi ketika digunakan 5% agen pengikat silang. Ketika 5% MBA ataupun EGDMA yang digunakan, partikel awalnya lebih terikat silang daripada 1% maupun 3%. Akibatnya, pertumbuhan dari partikel akan lebih sulit pada pengikat silang 5%. Oleh karena itu, agen pengikat silang dengan konsentrasi 5% memiliki laju polimerisasi yang lebih lambat daripada menggunakan 1% atau 3% pengikat silang (Forcada, & Imaz, 2009). Sehingga membuat konversi dengan agen pengikat silang 5%, menjadi paling rendah diantara yang lainnya.

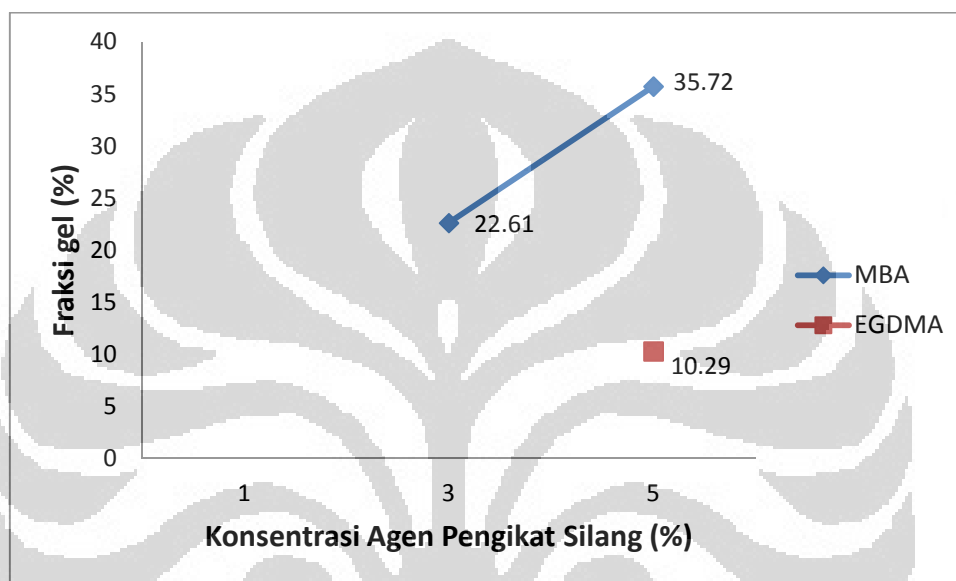


Gambar 4.7 Grafik Pengaruh Konsentrasi Pengikat Silang MBA dan EGDMA terhadap Persen Konversi

4.3 Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Pengikat Silang terhadap Fraksi Gel

Homopolimer poli (N-vinil kaprolaktam) yang tidak terikat silang dapat larut dalam pelarut air/organik (Schmaljohann, 2006). Larutnya gel PNVCL ini terjadi pada sampel dengan pengikat silang EGDMA pada konsentrasi 1 dan 3%, juga terjadi pada pengikat silang MBA pada konsentrasi 1%. Secara praktik tidak mungkin untuk memperoleh jaringan absorben yang secara keseluruhan tidak larut. Hal ini mengapa superabsorben komersial mengandung sedikit komponen yang larut air (contoh oligomer atau rantai yang sedikit terikat silang dan residu monomer) yang didefinisikan sebagai kandungan sol. Polimer superabsorben mengandung rantai jaringan dan rantai bebas. Rantai jaringan secara umum terdiri dari jaringan karena pengikat silang. Sedangkan pembentukan rantai bebas terjadi karena kemungkinan kecil dari bereaksinya molekul pengikat silang pada rantai yang sedang berpropagasi, pada konsentrasi pengikat silang yang rendah. Sebagai hasil, rantai yang sedikit atau tidak terikat silang terbentuk. Rantai ini terpisah dari jaringan ketika superabsorben dimasukkan ke dalam media cair (Hashemi *et al.*, 2003). Informasi rinci mengenai gel yang larut ataupun tidak, dapat terlihat pada Gambar 4.8. Gel yang larut berarti tidak memiliki nilai persen fraksi gel.

Kecepatan pembentukan gel bergantung pada pelarut yang digunakan. Reaktivitas dari polimerisasi dalam etanol dapat menentukan kecepatan pembentukan gel (Ishihara *et al.*, 2007). Dalam sintesis dengan EGDMA 1% dan 3% serta MBA 1%, waktu reaksi 8 jam dengan reaktivitas yang dimiliki etanol, belum bisa menghasilkan gel yang sempurna sehingga larut ketika direndam dalam etanol.



Gambar 4.8 Grafik Pengaruh Konsentrasi Pengikat Silang MBA dan EGDMA terhadap Persen Fraksi Gel

Efisiensi dari ikat silang dapat diketahui dari penentuan kuantitas fraksi yang tidak larut (analisis sol-gel). Analisis kandungan gel ini dapat menentukan efisiensi ikat silang. Terlihat dari Gambar 4.8, sintesis dengan konsentrasi pengikat silang MBA 3% menghasilkan kandungan gel sebesar 22,61%. Sedangkan pada sintesis dengan konsentrasi pengikat silang 5% menghasilkan kandungan gel sebesar 35,72%. Dapat disimpulkan bahwa semakin banyak jumlah agen pengikat silang yang digunakan, kandungan gel pun akan semakin tinggi (Boyko, 2004).

Pada konsentrasi agen pengikat silang yang lebih tinggi, pembentukan gel terjadi lebih cepat daripada agen pengikat silang yang memiliki konsentrasi lebih rendah. Sehingga jumlah gel yang terbentuk akan lebih banyak pada

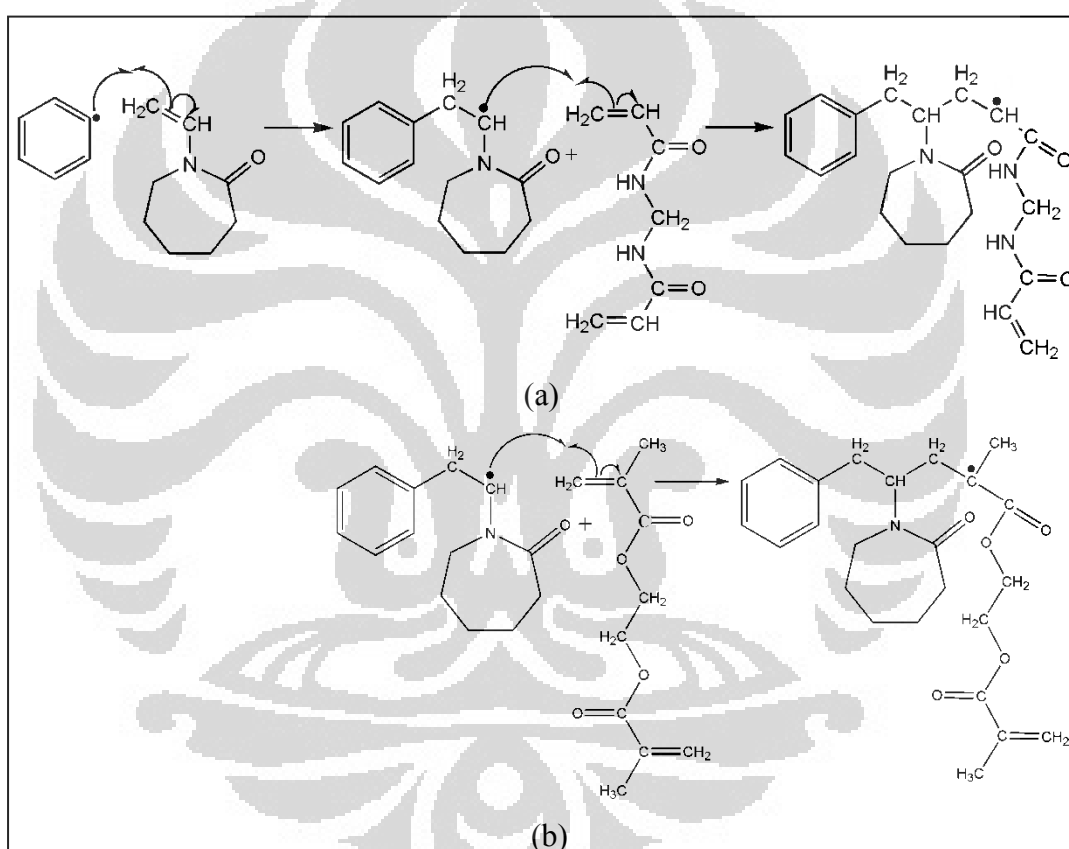
konsentrasi agen pengikat silang yang lebih tinggi. Peningkatan kandungan agen pengikat silang akan mempercepat tercapainya titik gel dan kandungan gel, akan tetapi dapat mengurangi stabilitas mekanik dari hidrogel. Perilaku ini dapat dijelaskan karena jumlah rantai-rantai polimer meningkat pada proses pembentukan gel dengan meningkatnya jumlah agen pengikat silang. Sedangkan proses pembentukan gel lebih lambat pada konsentrasi agen pengikat silang yang paling rendah dan viskositasnya meningkat secara perlahan. Proses pengadukan yang kontinu dilakukan pada sistem karena larutan yang semakin tinggi viskositasnya (Boyko, 2004).

Perubahan dari derajat ikat silang dimanfaatkan untuk memperoleh sifat mekanik yang diinginkan dari hidrogel. Meningkatnya derajat ikat silang dari sistem akan menghasilkan gel yang lebih kuat (Anseth *et al.*, 1996). Namun, semakin tinggi derajat ikat silang akan membuat struktur menjadi rapuh (Devine, & Higginbotham, 2005).

Agen pengikat silang kimia minimal harus memiliki dua gugus fungsi (Chen *et al.*, 2005). EGDMA memiliki dua gugus fungsi yang sama pada ujungnya ($2 \times \text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{-CO-}$), sedangkan MBA memiliki dua gugus fungsi ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-CO-NH-}$). Pada polimerisasi dengan menggunakan EGDMA maupun MBA, nilai fraksi gel yang berkisar antara 10,29% - 35,72% masih jauh dari kandungan gel yang optimal (90%) dan seharusnya dapat diperoleh dengan polimerisasi radikal ikat silang. Jika dilihat dari analisis sol-gel, kandungan sol dari polimer yang dihasilkan berkisar antara 64,28 – 89,71 %. Dengan kandungan sol tersebut, mengindikasikan masih banyaknya homopolimer atau komponen yang tidak bereaksi.

Gel dengan MBA memiliki persentase pembentukan gel yang lebih tinggi dari gel dengan EGDMA. MBA merupakan agen pengikat silang yang lebih efisien untuk hidrogel yang disintesis dari vinil kaprolaktam karena reaktivitasnya (March, & Smith, 2007). Adisi radikal bebas pada ikatan rangkap termasuk adisi elektrofilik dalam polimerisasi radikal bebas. Gugus pendonor elektron meningkatkan reaktivitas terhadap adisi elektrofilik sedangkan gugus penarik elektron akan mengurangi reaktivitasnya. Gugus penarik elektron menghambat adisi elektrofilik karena dapat menurunkan

densitas elektron dari ikatan rangkap. Pengikat silang EGDMA memiliki gugus penarik elektron yang lebih kuat dari MBA, EGDMA memiliki gugus karboksilat (-COO-) sedangkan MBA memiliki gugus amida (-CONH-). Jadi, MBA memiliki reaktivitas yang lebih besar dari EGDMA sehingga adisi elektrofilik lebih mudah terjadi pada MBA daripada EGDMA. Hal ini membuat pembentukan polimer jaringan lebih cepat pada pengikat silang MBA. Tahap adisi elektrofilik pada ikatan rangkap dapat dilihat pada Gambar 4.9.



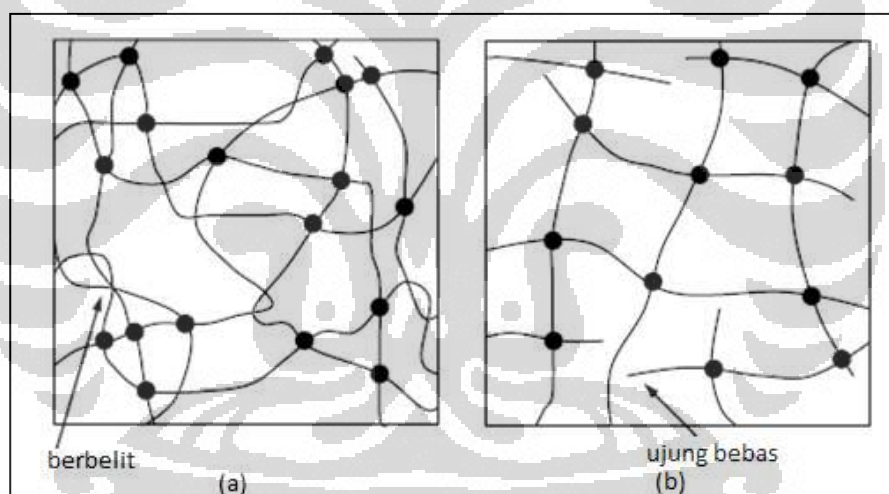
Gambar 4.9 Tahap Adisi Elektrofilik pada Ikatan Rangkap dengan Pengikat Silang (a) MBA dan (b) EGDMA

Karena kecenderungannya yang kurang reaktif, EGDMA merupakan agen pengikat silang yang cocok dalam pembentukan gel metakrilat seperti DEAEMA (N-Dietilaminoetil metakrilat) karena memiliki reaktivitas yang lebih besar dari N-vinilamida (NVP dan NVCL) (Qiu, & Sukhishvili, 2006).

Sedangkan pada monomer N-vinil kaprolaktam, diperlukan agen pengikat silang yang memiliki reaktivitas cukup tinggi seperti MBA (Cakal, & Cavus, 2010). Reaktivitas monomer dapat dipengaruhi oleh dua faktor yaitu kestabilan monomer terhadap adisi radikal bebas dan kestabilan radikal monomer yang kemudian terbentuk (Stevens, 1999).

4.4 Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Pengikat Silang terhadap Rasio *Swelling*

Hidrogel dapat mengalami *swelling*, dengan penampilan transparan dan memiliki permukaan yang halus, agak keras tapi fleksibel. Pengamatan ini merupakan karakteristik atau ciri khas dari hidrogel yang terikat silang secara homogen dan tidak kehilangan material dengan pemisahan dari rantai polimer (Alvarez *et al.*, 2003). Gambar 4.10 menunjukkan cacat pada hidrogel.



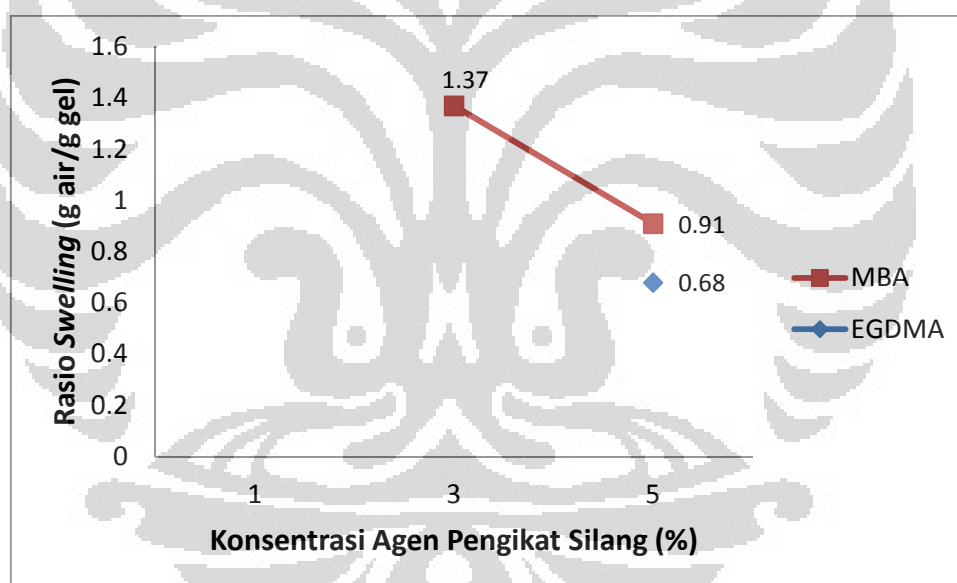
Gambar 4.10 Cacat (a) *Entanglement* dan (b) Ujung Bebas dari Rantai Hidrogel “telah diolah kembali”

[Sumber: Ishihara *et al.*, 2007]

Sifat *swelling* dan elastis dari hidrogel dipengaruhi dari pelarut yang digunakan dalam sintesis. Sintesis di dalam air memiliki nilai *swelling* yang rendah daripada di dalam pelarut amfifilik karena ukuran diameter *swelling*. Hidrogel disintesis di dalam air dapat memiliki jaringan yang tidak homogen karena *entanglement* dari rantai polimer. Hidrogel yang tidak homogen mengandung bagian yang memiliki *swelling* rendah dan densitas ikat silang

yang tinggi yang biasa disebut *cluster*, terdispersi dalam bagian swelling tinggi dan densitas ikat silang rendah. Sedangkan hidrogel yang disintesis di pelarut ampifilik seperti etanol dapat memiliki jaringan homogen karena konsentrasi polimer yang lebih rendah dari larutan pada komposisi awal (Ishihara *et al.*, 2007).

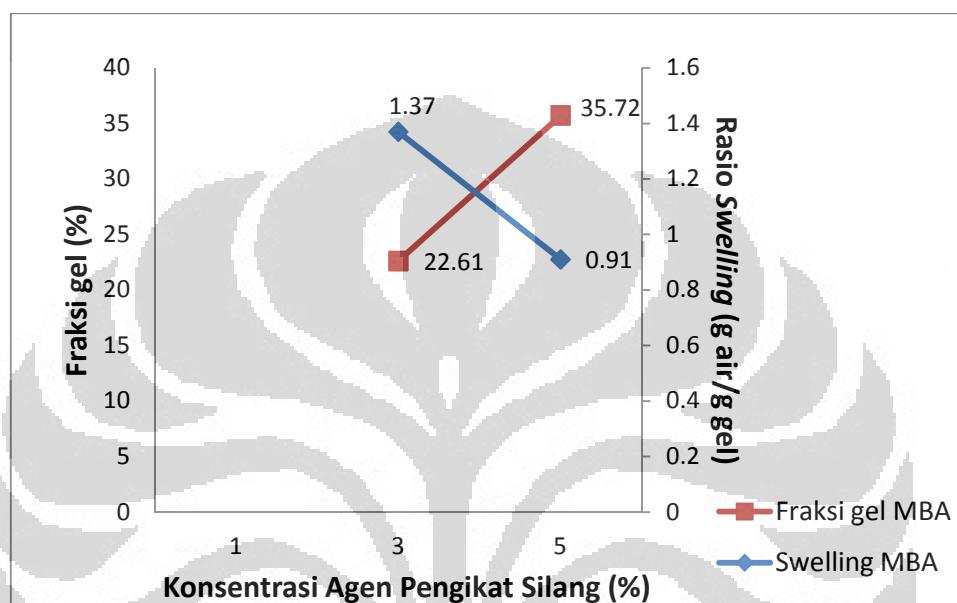
Ketika bagian polar dan hidrofobik hidrogel berinteraksi dengan molekul air, jaringan akan mengandung air karena gaya osmosis dari rantai jaringan. Penambahan rasio *swelling* akan dihambat oleh ikat silang kovalen atau fisik, membuat gaya tolak dari jaringan yang elastis. Oleh karena itu, hidrogel akan mencapai kesetimbangan *swelling* (Hoffman, 2002). Hidrogel sintetik pada umumnya mengalami kesetimbangan *swelling* dalam waktu 2 hingga 3 hari (Chiu, & Lee, 2002; Chen *et al.*, 2009).



Gambar 4.11 Grafik Pengaruh Konsentrasi Pengikat Silang MBA dan EGDMA terhadap Rasio *Swelling*

Kemampuan untuk *swelling* berkurang dengan meningkatnya jumlah MBA dan EGDMA di dalam reaksi. Hal ini dikarenakan dua hal yaitu EGDMA ataupun MBA yang digunakan sebagai pengikat silang, pada konsentrasi yang semakin tinggi dapat membuat densitas dari ikat silangnya tinggi dan kemampuan *swelling* yang lebih rendah. Kedua, berkurangnya

komposisi NVCL dengan meningkatnya rasio pengikat silang/NVCL, dapat menurunkan kemampuan *swelling* karena hidrofilisitas yang dimiliki NVCL (Kesenci *et al.*, 1996). Selain itu, jaringan polimer yang rapat terbentuk akan mengurangi volume bebas dari struktur jaringan hidrogel (Corrigan, & Coughlan, 2008). Fenomena ini dapat terlihat pada Gambar 4.11.



Gambar 4.12 Grafik Pengaruh Konsentrasi Pengikat Silang MBA terhadap Fraksi Gel dan Rasio *Swelling*

Peningkatan konsentrasi pengikat silang akan menghasilkan peningkatan dari densitas ikat silang dan membuat kapasitas *swelling* berkurang. Dari Gambar 4.12, peningkatan konsentrasi pengikat silang dari 3% hingga 5%, menghasilkan pengurangan yang cukup signifikan dari *swelling* dalam air destilasi dari 1,37 hingga 0,91 g air/g gel. Fraksi gel yang dihasilkan akan berbanding lurus dengan konsentrasi agen pengikat silang. Oleh karena itu, semakin besar fraksi gel akan membuat rasio *swelling*nya semakin rendah (Ishihara *et al.*, 2007). Jumlah persen agen pengikat silang terhadap monomer menentukan kapasitas kesetimbangan air dari absorben (Kiatkamjornwong, & Phunchareon, 1999). Jika jaringan polimer berperan hanya sebagai penghalang terhadap difusi air, sedikit molekul air akan berdifusi ke jaringan yang terikat

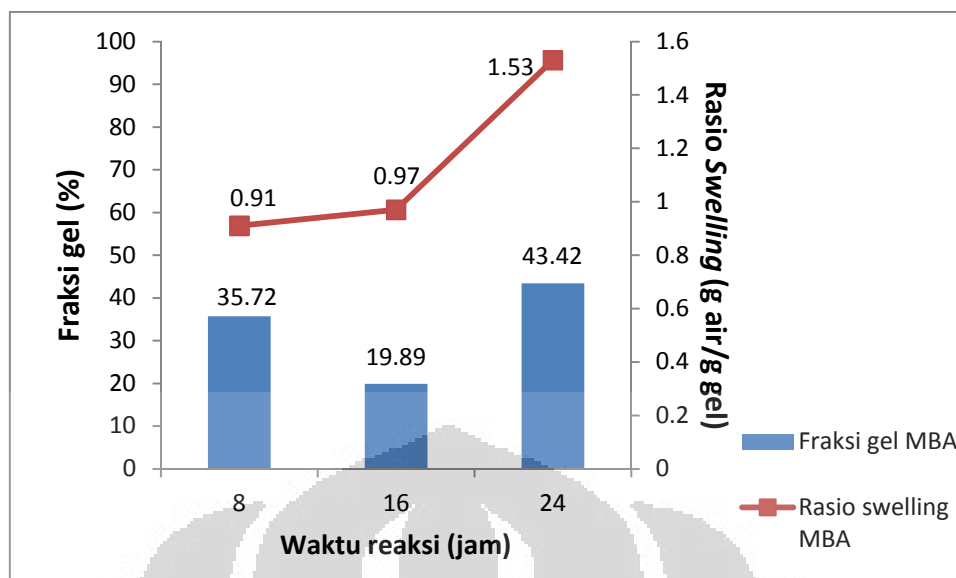
silang secara kuat. Dengan demikian, peningkatan densitas ikat silang akan menurunkan laju penyerapan air (Hashemi *et al.*, 2003).

Etanol sebagai media sintesis dapat membuat struktur yang berpori pada gel. Karena struktur yang berpori dari gel, difusi cairan lebih mudah terjadi, yang membuat nilai *swelling* tinggi pada gel (Cakal, & Cavus, 2010). Walaupun gel tidak larut ketika direndam dalam etanol, gel tersebut memiliki integritas gel yang lemah. Integritas gel yang lemah ini dapat disebabkan karena polimer mengabsorpsi lebih banyak air dari kemampuan struktur untuk menahannya. Polimer yang tidak terikat silang hampir melarut secara total. Sedangkan pada polimer yang terikat silang, dapat memperlambat proses pelarutan (Devine, & Higginbotham, 2005).

Distribusi zat terlarut diantara jaringan dan fasa terlarut pada akhir polimerisasi akan menentukan total porositas dari polimer yang terbentuk dan rasio *swelling* di dalam pelarut. Penggunaan pelarut dengan kemampuan melarutkan yang tinggi (pelarut yang baik untuk polimer) akan menghasilkan matriks yang relatif homogen. Sedangkan pada polimerisasi dengan kehadiran pelarut yang buruk (kelarutan rendah) akan membuat pemisahan fasa dan pembentukan struktur dengan pori-pori besar (Kesenci *et al.*, 1996). Oleh karena itu, dipilih pelarut etanol yang dapat melarutkan dengan baik semua komponen hingga diperoleh sistem dan matriks yang relatif homogen.

4.5 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Fraksi Gel

Kemudian dipilih keadaan optimal pengikat silang MBA 5% dengan waktu reaksi 8 jam karena memiliki fraksi gel yang paling besar (Gambar 4.12), setelah itu dilakukan variasi terhadap waktu reaksi. Memperpanjang waktu reaksi dapat membuat fraksi gel yang dihasilkan menjadi lebih besar. Walaupun kandungan gel yang semakin tinggi dapat membuat *swelling* rendah, dari Gambar 4.13 ditemukan bahwa rasio *swelling* dari hidrogel secara bertahap meningkat dengan meningkatnya fraksi gel NVCL di dalam hasil polimerisasi. Monomer hidrofilik seperti NVCL akan meningkatkan hidrofilisitas dari jaringan hidrogel (Chen *et al.*, 2009).



Gambar 4.13 Grafik Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Fraksi Gel dan Rasio *Swelling* pada Pengikat Silang MBA

Fraksi gel dengan mereaksikan hidrogel dari 8 hingga 24 jam, terjadi kenaikan dari 35,72% hingga 43,42%. Rasio *swelling* dengan waktu reaksi 8 hingga 24 jam, meningkat dari 0,91 g air/g gel hingga 1,53 g air/g gel. Akan tetapi terjadi penurunan fraksi gel yang dimiliki MBA 5% dengan waktu reaksi 16 jam. Hal ini mungkin disebabkan karena homopolimer yang sedang berpropagasi, kurang terikat silang, sehingga lebih banyak homopolimer yang terbentuk dan membuat nilai fraksi gel menjadi rendah. Kemungkinan lainnya yaitu terjadi cacat pada pembentukan hidrogel sehingga membuat reaksi ikat silang menjadi tidak sempurna.

Pada densitas ikat silang yang rendah, hidrogel mengandung sedikit gugus hidrofilik dan volume bebas yang membatasi sedikit. Sedangkan pada densitas ikat silang yang tinggi, jumlah gugus hidrofilik yang membatasinya tinggi, memperbesar kekakuan rantai polimer dan meningkatkan retensi air yang terikat (Coleman *et al.*, 2008). Selain itu, densitas ikat silang yang tinggi dapat meningkatkan kekakuan dari jaringan, yang dapat menghalangi penyusutan (Gu, & Yu, 2009). Densitas ikat silang yang tinggi mungkin menyebabkan gaya termodinamik yang kuat dan membuat air untuk berdifusi dengan cepat.

Sebagai hasil, seperti yang diharapkan bahwa jaringan yang rapat membuat laju absorpsi air menjadi semakin cepat (Hashemi *et al.*, 2003).

Karakteristik *swelling* dari hidrogel termosensitif dapat dimodifikasi/diubah tidak hanya dengan kopolimerisasi tetapi juga dengan mengubah struktur internal dari hidrogel. Pemilihan suhu *swelling* pada suhu ruang karena suhu tersebut berada di bawah LCST, keadaan dimana gel lebih mudah untuk *swelling* (Jin *et al.*, 1995).

Tiga tahap yang diusulkan terjadi dalam rangkaian selama *swelling* dari gel kering di dalam air (Bae *et al.*, 1994): (1) molekul air berdifusi ke dalam jaringan polimer; (2) rantai polimer yang terhidrasi mengalami relaksasi; (3) jaringan polimer berekspansi/mengembang ke cairan di sekitar. Ikatan hidrogen terbentuk antara rantai polimer selama proses pengeringan, yang semakin kuat dengan jumlah monomer NVCL yang semakin tinggi. Interaksi ikatan hidrogen akan membatasi pergerakan atau relaksasi dari rantai jaringan gel. Oleh karena itu, laju *swelling* yang rendah dari hidrogel dapat dihubungkan dengan pembentukan ikatan hidrogen di dalam jaringan (Feng *et al.*, 2002).

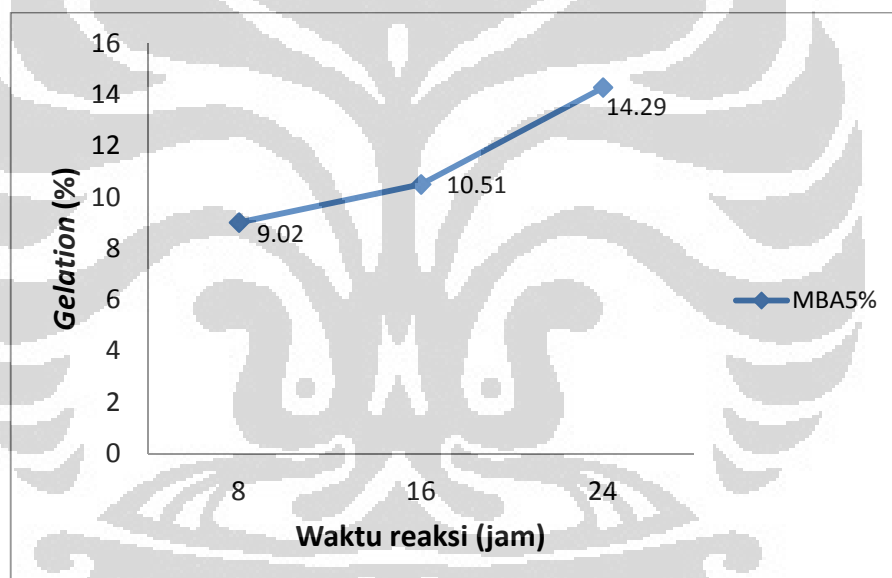
Karena jumlah pori yang saling berhubungan di dalam jaringan hidrogel, molekul air dapat dengan mudah berdifusi. Hidrogel yang berpori dan termosensitif seperti PNVCL memiliki aplikasi yang berpotensi dalam pengontrolan pengeluaran obat karena jaringan yang berpori dapat menyediakan cukup ruang untuk memasukkan dan mengeluarkan obat dan juga dapat bermanfaat di dalam cairan ketika digunakan sebagai biomaterial. Struktur pori yang besar dan saling berikatan dari hidrogel memainkan peranan penting dalam laju *swelling* yang cepat, karena dapat membuat transfer molekul air menjadi mudah antara jaringan hidrogel dan fasa cair di bagian luar (Chen *et al.*, 2010).

Rasio *swelling* dari hidrogel dihubungkan dengan 2 alasan yaitu karena hidrofilisitas dan ukuran pori dari hidrogel. Dapat diketahui bahwa terdapat gugus hidrofilik ($-\text{CONR}_2$) dan gugus hidrofobik ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) dalam monomer NVCL, sesuai dengan bagian hidrofilik dan hidrofobik dalam jaringan PNVCL. Pada suhu di bawah LSCT, gugus hidrofilik dari hidrogel PNVCL

terikat pada molekul air melalui ikatan hidrogen, dan ikatan hidrogen ini berperilaku secara kooperatif untuk membentuk lapisan yang stabil di sekitar gugus hidrofobik. Oleh karena itu, hidrogel PNVCL menunjukkan penyerapan air yang besar. Terlebih lagi, gugus hidrofilik di dalam jaringan polimer memiliki dampak yang signifikan pada perilaku *swelling*, dan memainkan peranan penting pada rasio *swelling* (Chen *et al.*, 2010).

4.6 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Persen *Gelation*

Dari Gambar 4.14, persen pembentukan gel terhadap waktu polimerisasi NVCL, dapat dilihat bahwa persen pembentukan gel NVCL meningkat dengan meningkatnya waktu polimerisasi (Kozanoglu, 2008).



Gambar 4.14 Grafik Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Persen *Gelation*

Ketika persen pembentukan gel rendah, struktur jaringan yang kurang terikat silang mungkin terbentuk. Terlebih lagi, semua ikatan rangkap yang ada di dalam struktur pengikat silang tidak bereaksi secara sempurna (Bajpai, & Singh, 2006). Hal ini bisa terlihat bahwa hanya 9,02 - 14,29 % saja komponen dari sistem yang membentuk gel, sisanya mungkin membentuk oligomer, homopolimer ataupun tidak bereaksi sama sekali.

Waktu pembentukan gel memiliki peran penting dalam efektivitas dari pembentukan pori dalam prosedur sintetik. Hal ini dipengaruhi oleh konsentrasi agen pengikat silang. Konsentrasi MBA atau EGDMA yang rendah menghasilkan waktu pembentukan gel yang lebih lama (Hashemi *et al.*, 2003).



BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat di ambil dari penelitian yang telah dilakukan adalah:

- Hidrogel PNVCL berhasil disintesis dengan teknik polimerisasi radikal bebas larutan.
- Dalam sintesis dengan waktu reaksi 8 jam menggunakan EGDMA 1% dan 3% serta MBA 1%, belum bisa menghasilkan gel yang sempurna.
- Semakin banyak konsentrasi pengikat silang yang digunakan, fraksi gel akan semakin tinggi namun rasio *swelling* semakin rendah. Fraksi gel meningkat dari 22,61 hingga 35,72%, sedangkan rasio *swelling* menurun dari 1,37 hingga 0,91 g air/g gel pada konsentrasi MBA 3 dan 5%.
- Pengikat silang yang efektif digunakan untuk mensintesis hidrogel PNVCL yaitu MBA. Jenis dan konsentrasi pengikat silang yang optimal yaitu pada MBA 5% dengan nilai fraksi gel 35,72%.
- Jumlah gel PNVCL yang terbentuk semakin banyak dengan meningkatnya waktu reaksi. Kondisi optimal yang diperoleh yaitu waktu reaksi 24 jam dengan nilai persen *gelation* sebesar 14,29%.
- Perpanjangan waktu reaksi cenderung membuat fraksi gel semakin tinggi dan rasio *swelling* yang tinggi pula.

5.2 Saran

Saran-saran yang diperlukan untuk penelitian selanjutnya yaitu:

- Perlu dicari teknik polimerisasi yang lebih baik dalam membuat hidrogel PNVCL.
- Perlu dicoba sintesis hidrogel dengan cara mengkopolimerisasikan NVCL dengan monomer lainnya agar sifat material yang dihasilkan menjadi lebih unggul.
- Perlu diterapkan aplikasi yang sesuai dengan hidrogel PNVCL misalkan sebagai superabsorben atau sistem pengantar obat.

DAFTAR PUSTAKA

- Adler, H.P., Boyko, V., Lu, Y., Pich, A., & Tessier, A. (2006). Synthesis and Characterization of Poly(vinylcaprolactam)-Based Microgels Exhibiting Temperature and pH-Sensitive Properties. *Journal of Macromolecules*, 39, 7701-7707.
- Almeida, E.A.M.S., Guilherme, M.R., Muniz, E.C., Paulino, A.T., Pereira, A.G.B., & Tambourgi, E.B. (2009). One-pot Synthesis of a Chitosan-based Hydrogel as a Potential Device for Magnetic Biomaterial. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 2636-2642.
- Alvarez, L.C., Concheiro, A., & Rodriguez, R. (2003). Cationic Cellulose Hydrogels: Kinetics of the Cross-linking Process and Characterization as pH-/ion-Sensitive Drug Delivery Systems. *J. Control. Rel.*, 86, 253-265.
- Andrew, T.M., & Chien, C. L. (2006). Hydrogels in Controlled Release Formulation Network Design and Mathematical Modeling. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 58, 1379-1408.
- Anseth, K.S., Bowman, C.N., & Brannon-Peppas, L. (1996). Mechanical Properties of Hydrogels and Their Experimental Determination. *Biomaterials*, 17, 1647-1657.
- Bae, Y.H., Kaneko, Y., Kim, S.W., Okano, T., Sakai, K., Sakurai, Y., & Yoshida, R. (1994). Positive Thermosensitive Pulsatile Drug Release Using Negative Thermosensitive Hydrogels. *J. Control. Rel.*, 32, 97-102.
- Bajpai, A.K., Bhanu, S., Kankane, S., & Shukla, S.K. (2008). Responsive Polymers in Controlled Drug Delivery. *Progress in Polymer Science*, 33, 1088-1118.

- Bajpai, S. K., & Singh, S. (2006). Analysis of Swelling Behavior of Poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) Hydrogels and Effect of Synthesis Conditions on Water Uptake. *React. Funct. Polym.*, 66, 431-440.
- Banthia A. K.; Datt M.; Mishra R.K. (2008). Synthesis and Characterization of Pectin/PVP Hydrogel Membranes for Drug Delivery System. *AAPS Pharm. Sci. Tech*, 9, 2.
- Berg, A., Deligkaris, K., Olthuis, W., & Tadele, T.S. (2010). Hydrogel-based Devices for Biomedical Applications. *Sensors and Actuators B*, 147, 765-774.
- Bhattacharya, A., Rawlins, J.W., & Ray, P. (2009). *Polymer Grafting and Crosslinking*. John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey.
- Billmeyer, F. W. (1961). *Textbook of Polymer Chemistry*. Interscience Publisher: New York.
- Bochu, W., Jun, L., & Yazhou, W. (2006). Thermo-sensitive Polymers for Controlled-release Drug Delivery Systems. *Int. J. Pharmacol.*, 2, 513-519.
- Bosch, J.J., Eerdenbrugh, B., Hennink, W.E., Jong, S.J., & Nostrum, C.F. (2001). Physically Crosslinked Dextran Hydrogels by Stereocomplex Formation of Lactic Acid Oligomers: Degradation and Protein Release Behavior. *J. Control. Rel.*, 71, 261-275.
- Bouchal, K., Ilavsky, M., & Mamytbekov, G. (1999). Phase Transition in Swollen Gels 26. Effect of Charge Concentration on Temperature Dependence of Swelling and Mechanical Behaviour of Poly(N-vinylcaprolactam) Gels. *European Polymer Journal*, 35, 1925-1933.
- Boyko. (2004). *N-Vinylcaprolactam based Bulk and Microgels: Synthesis, Structural Formation and Characterization by Dynamic Light Scattering*. Dissertation Dresden University of Technology: Germany.

- Bozorov, N.I., Kogan, G., Kudyskin, V.O., Rashidova, S.SH., Ruban, I.N., Sidorenko, O.E., & Voropaeva, N.L. (2004). Radical Polymerization of N-Vinylcaprolactam in the Presence of Chain-Transfer Agents. *Chem. Pap.*, 58, 286-291.
- Cakal, E., & Cavus, S. (2010). Novel Poly(N-vinylcaprolactam-co-2-(diethylamino)ethyl methacrylate) Gels: Characterization and Detailed Investigation on Their Stimuli-Sensitive Behaviors and Network Structure. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 11741-11751.
- Cakal, E., & Cavus, S. (2012). Synthesis and Characterization of Novel Poly (N-vinylcaprolactam-co-itaconic Acid) Gels and Analysis of pH and Temperature Sensitivity. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 1218-1226.
- Cao, X., He, H., & James, L.L. (2004). Design of a Novel Hydrogel-based Intelligent System for Controlled Drug Release. *Journal of Controlled Release*, 95, 391-402.
- Chen, K.S., Chen, T.M., Ku, Y.A., Lin, F.H., Lin, H.R., Sheu, D.C., & Yan, T.R. (2005). Preparation and Characterization of pH Sensitive Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) Copolymer Hydrogels. *Mater. Chem. Phys.* 91, 484-489.
- Chen, J., Gao, C., Liu, H., Liu, M., Ma, L., Zhang, S., & Zhu S. (2010). Synthesis and Properties of Thermo- and pH-sensitive Poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(N,N diethylacrylamide) Semi-IPN Hydrogel. *Chemical Engineering Journal*, 159, 247-256.
- Chen, J., Liu, M., Liu, H., & Ma, L. (2009). Synthesis, Swelling dan Drug Release Behavior of Poly (N,N-dimethylacrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide) Hydrogel. *Materials Science and Engineering C*, 29, 2116-2123.

- Cheng, S.C., Deng, H.C., Feng, W., Pashikin, I.I., Yuan, L.H., & Zhou, Y. (2002). Radiation Polymerization of Thermo-sensitive Poly(N-vinylcaprolactam). *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 517-519.
- Chennazhi, K.P., Jayakumar, R., Nair, S.V., Rejinold, N.S., & Tamura, H. (2011). Biodegradable and Thermo-sensitive Chitosan-g-poly(N-vinylcaprolactam) Nanoparticles as a 5-fluorouracil Carrier. *Carbohydrate Polymers*, 83, 776-786.
- Chiu, R.J., & Lee, W.F. (2002). Investigation of Charge Effects on Drug Release Behavior for Ionic Thermo-sensitive Hydrogels. *Material Science and Engineering*, 20, 161-166.
- Coleman, M.R., Iyer, G., Nadarajah, A., & Tillekeratne, L.M.V. (2008). Equilibrium Swelling Behavior of Thermally Responsive Metal Affinity Hydrogels: I. Compositional Effects. *Polymer*, 49, 3737-3743.
- Corrigan, O.I., & Coughlan, D.C. (2008). Release Kinetics of Benzoic Acid and its Sodium Salt from a Series of Poly(N-isopropylacrylamide) Matrices with Various Percentage Crosslinking. *J. Pharm. Sci.*, 97, 318-330.
- Cunfeng, H., Erli, Z., Shubo, F., Shuyuan, L., & Xinliang, T. (2009). Synthesis of N-vinyl caprolactam. *Catalysis Today*, 140, 169-173.
- Darwis, D., Razzak, M.T., Sukirno, & Zainuddin. (2001). Irradiation of Polyvinyl Alcohol and Polyvinyl Pyrrolidone Blended Hydrogel for Wound Dressing. *Radiation Physics and Chemistry*, 62, 107-113.
- Devi, S., Gude, R., Pal, A., & Shah, S. (2010). Synthesis and Characterization of Thermo-Responsive Copolymeric Nanoparticles of poly(methyl methacrylate-co-N-vinylcaprolactam). *European Polymer Journal*, 46, 958-967.
- Devine, D.M., & Higginbotham, C.L. (2005). Synthesis and Characterisation of Chemically Crosslinked N-vinyl Pyrrolidinone (NVP) based Hydrogels. *European Polymer Journal*, 41, 1272-1279.

- Ekici, S., & Saraydın, D. (2007). Interpenetrating Polymeric Network Hydrogels for Potential Gastrointestinal Drug Release. *Polym. Int.*, 56, 1371-1377.
- Fadeeva, N., & Ottenbrite, R.M. (1994). Polymer Systems for Biomedical Applications. *ACS Symposium Series Polymeric Drugs and Drug Administration*, 1, 1-14.
- Feng, W., Li, H.Q., Ruckenstein, E., & Wang, X.D. (2002). Optimum Toughening via a Bicontinuous Blending: Toughening of PPO with SEBS and SEBS-g-maleic anhydride. *Polymer*, 43, 37-43.
- Flory, P.J., & Rehner, J. (1943). Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.*, 11, 521-526.
- Forcada, J., & Imaz, A. (2009). Optimized Buffered Polymerizations to Produce N-vinylcaprolactam-based Microgels. *European Polymer Journal*, 45, 3164-3175.
- Galaev, I.Y., Grinber, N.V., Grinberg, V.Y., Khoklov, A.R., Kulakova, V.K., Kurskaya, E.A., Lozinsky, V.I., Mattiasson, B., & Simenel, I.A. (2000). Synthesis of N-vinylcaprolactam Polymers in Water-Containing Media. *Polymer*, 41, 6507-6518.
- Galaev, I.Y., & Mattiasson, B. (1999). Smart Polymers and What They Could Do in Biotechnology and Medicine. *Trends Biotechnology*, 17, 335.
- Goodrich, P.R., Park, C.H., & Rathjen, C.M. (1995). The Effect of Preparation Temperature on Some Properties of a Temperature-Sensitive Hydrogel. *Polymer Gels and Networks*, 3, 101-115.
- Gu, L., & Yu, L. (2009). Effects of Microstructure, Crosslinking Density, Temperature and Exterior Load on Dynamic pH-response of Hydrolyzed Polyacrylonitrile Blend-gelatin Hydrogel Fibers. *European Polymer Journal*, 45, 1706-1715.

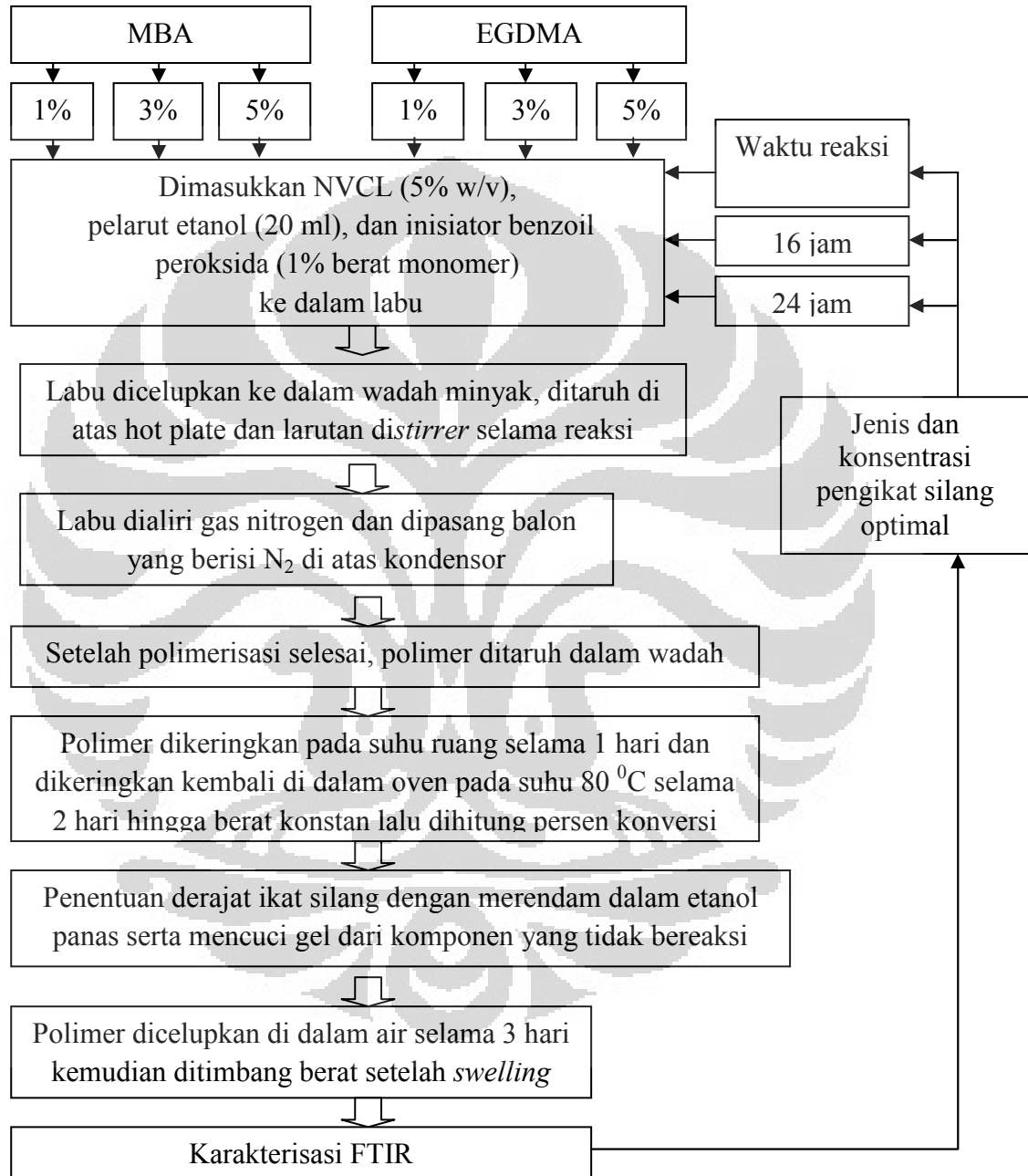
- Hashemi, S.H., Kabiri, K., Omidian, H., & Zohuriaan-Mehr, M.J. (2003). Synthesis of Fast-swelling Superabsorbent Hydrogels: Effect of Crosslinker Type and Concentration on Porosity and Absorption Rate. *European Polymer Journal*, 39, 1341-1348.
- Hennink, W.E., & Nostrum, C.F. (2002). Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 54, 13-36.
- Hirvonen, J., Laukkanen, A., Tenhu, H., Vihola, H. (2002). Binding and Release of Drugs into and from Thermosensitive Poly(N-vinyl caprolactam) Nanoparticles. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 16, 69–74.
- Hoffman, A.S. (2002). Hydrogels for Biomedical Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43, 3-12.
- Ishihara, N., Sakohara, S., & Tokuyama, H. (2007). Effects of Synthesis-solvent on Swelling and Elastic Properties of Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels. *European Polymer Journal*, 43, 4975-4982.
- Jin, M.R., Wang, S. C., Wang, Y.X., & Zhong, X. (1995). The Swelling Behaviour of Poly(N-n-propylacrylamide) Hydrogel. *Polymer*, 36, 221-222.
- Jovanovic, Z., Kacarevic-Popovic, Z., Krkljes, A., Miskovic-Stankovic, V., Obradovic, B., Stojkovska, J., Tomic, S. (2011). Synthesis and Characterization of silver/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Hydrogel Nanocomposite Obtained by In Situ Radiolytic Method. *Radiation Physics and Chemistry*, 80, 1208–1215.
- Kalninch, K.K., Kirsh, Y.E., & Yanul, N.A. (1999). Structural Transformations, Water Associate Interactions in Poly-N-vinylcaprolactam–water System. *Eur. Polym. J.*, 35, 305.
- Kesenci, K., Piskin, E., & Tuncel, A. (1996). Swellable Ethylene Glycol Dimethacrylate-Hydroxyethylmethacrylate Copolymer Beads. *Reactive & Functional Polymers*, 31, 137-147.

- Khokhlov, A.R., Makhaeva, E.E., Starodoubtsev, S.G., & Thanh, L.T.M. (1996). Thermoshrinking Behavior of Polyvinylcaprolactam Gels in Aqueous Solution. *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 1973-1982.
- Kiatkamjornwong, S., & Phunchareon, P. (1999). Influence of Reaction Parameters on Water Absorption of Neutralized Poly(acrylic acid-co-acrylamide) Synthesized by Inverse Suspension Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 1349.
- Kozanoglu, Selin. (2008). *Polymerization and Characterization of N-Vinyl Caprolactam*. Thesis Department of Polymer Science and Technology: Middle East Technical University.
- Lim, D., & Wichterle, O. (1960). Hydrophilic Gels for Biological Use. *Nature*, 185, 117-118.
- Lingyun, C., Yumin, D., & Zhigang, T. (2004). Synthesis and pH Sensitivity of Carboxymethyl Chitosan based Polyampholyte Hydrogel for Protein Carrier Matrices. *Biomaterials*, 25, 3725-32.
- Makeev, A.V., Shamtsian, M.M., & Ostrovidova, G.U. (2003). Polyfunctional Film Coatings for Medical Use. *J. Mater. Sci. Eng.*, 23, 545-550.
- March, J., Smith, M.B. (2007). *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (6th ed). John Wiley & Sons: New Jersey.
- Moad, G., & Solomon, D.H. (1995). *The Chemistry of Free Radical Polymerization*. Oxford: Pergamon.
- Nguyen, K.T., & West, J.L. (2002). Photopolymerizable Hydrogels for Tissue Engineering Applications. *Biomaterials*, 23, 4307-4314.
- Park, H., & Park, K. (1996). Hydrogels in Bioapplications. *ACS Symposium Series Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications*, 1, 2-10.

- Qiu, X., & Sukhishvili, S.A. (2006). Copolymerization of N-vinylcaprolactam and Glycidyl Methacrylate: Reactivity Ratio and Composition Control. *J. Polym. Sci. A*, 44, 183-191.
- Sajjadi, S. (2001). Study of Different Types of Monomer Emulsion Feedings to Semibatch Emulsion Polymerization Reactors. *J. Appl. Polym. Sci*, 82, 2472-2477.
- Schild, H.G. (1992). Poly (N-isopropylacrylamide) Experiment, Theory and Application. *Prog. Polym. Sci.*, 17, 163.
- Schmaljohann, Dirk. (2006). Thermo- and pH-responsive Polymers in Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58, 1655-1670.
- Stevens, Malcolm. (1999). *Polymer Chemistry* (3rd ed.). Oxford University Press: New York.
- Vihola, H. (2007). *Studies on Thermosensitive Poly (N-vinylcaprolactam) Based Polymers for Pharmaceutical Applications*. Dissertation Faculty of Pharmacy University of Helsinki: Finland.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Alur Kerja Penelitian



Lampiran 2. Gambar Rangkaian Reaktor Polimerisasi Hidrogel PNVCL



Lampiran 3. Data Persen Fraksi Gel, Konversi, dan *Gelation* PNVCL

Sampel	Waktu reaksi (jam)	Massa polimer kering (g)	Massa gel kering (g)	Fraksi gel (%)	Konversi (%)	<i>Gelation</i> (%)
MBA 1%	8	0,5241	-	-	52,41	-
MBA 3%	8	0,5007	0,1132	22,61	50,07	11,32
MBA 5%	8	0,2525	0,0902	35,72	25,25	9,02
EGDMA 1%	8	0,5110	-	-	51,10	-
EGDMA 3%	8	0,5010	-	-	50,10	-
EGDMA 5%	8	0,3146	0,0324	10,29	31,46	3,24
MBA 5%	16	0,5282	0,1051	19,89	52,82	10,51
MBA 5%	24	0,3291	0,1429	43,42	32,91	14,29

$$\text{Fraksi gel (\%)} = \frac{\text{massa gel kering}}{\text{massa polimer kering}} \times 100\%$$

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{\text{massa polimer kering}}{\text{massa monomer}} \times 100\%$$

$$\text{Gelation (\%)} = \frac{\text{massa gel kering}}{\text{massa monomer}} \times 100\%$$

Lampiran 4. Data *Swelling* Hidrogel PNVCL

a. Data *Swelling* PNVCL MBA 3%

Massa gel kering	Massa gel <i>swelling</i>	Rasio <i>swelling</i>
0,0034	0,0087	1,56
0,0022	0,0053	1,41
0,0054	0,0138	1,56
0,0016	0,0035	1,19
0,0028	0,0060	1,14

$$\text{Rasio Swelling} = \frac{\text{massa gel swelling} - \text{massa gel kering}}{\text{massa gel kering}}$$

$$\bar{X} = \frac{1,56 + 1,41 + 1,56 + 1,19 + 1,14}{5} = 1,37$$

b. Data *Swelling* PNVCL MBA 5%

Massa gel kering	Massa gel <i>swelling</i>	Rasio <i>swelling</i>
0,0096	0,0197	1,08
0,0044	0,0074	0,68
0,0066	0,0135	1,04
0,0066	0,0122	0,85
0,0145	0,0281	0,94

$$\bar{X} = \frac{1,08 + 0,68 + 1,04 + 0,85 + 0,94}{5} = 1,05$$

(lanjutan)

c. Data *Swelling* PNVCL EGDMA 5%

Massa gel kering	Massa gel <i>swelling</i>	Rasio <i>swelling</i>
0,0053	0,0090	0,69
0,0076	0,0129	0,69
0,0089	0,0154	0,73
0,0140	0,0225	0,61

$$\bar{X} = \frac{0,69 + 0,69 + 0,73 + 0,61}{4} = 0,68$$

d. Data *Swelling* PNVCL MBA 5% 16 jam

Massa gel kering	Massa gel <i>swelling</i>	Rasio <i>swelling</i>
0,0143	0,0284	0,99
0,0375	0,0770	1,05
0,0100	0,0188	0,88
0,0122	0,0248	1,03
0,0145	0,0277	0,91

$$\bar{X} = \frac{0,99 + 1,05 + 0,88 + 1,03 + 0,91}{5} = 0,97$$

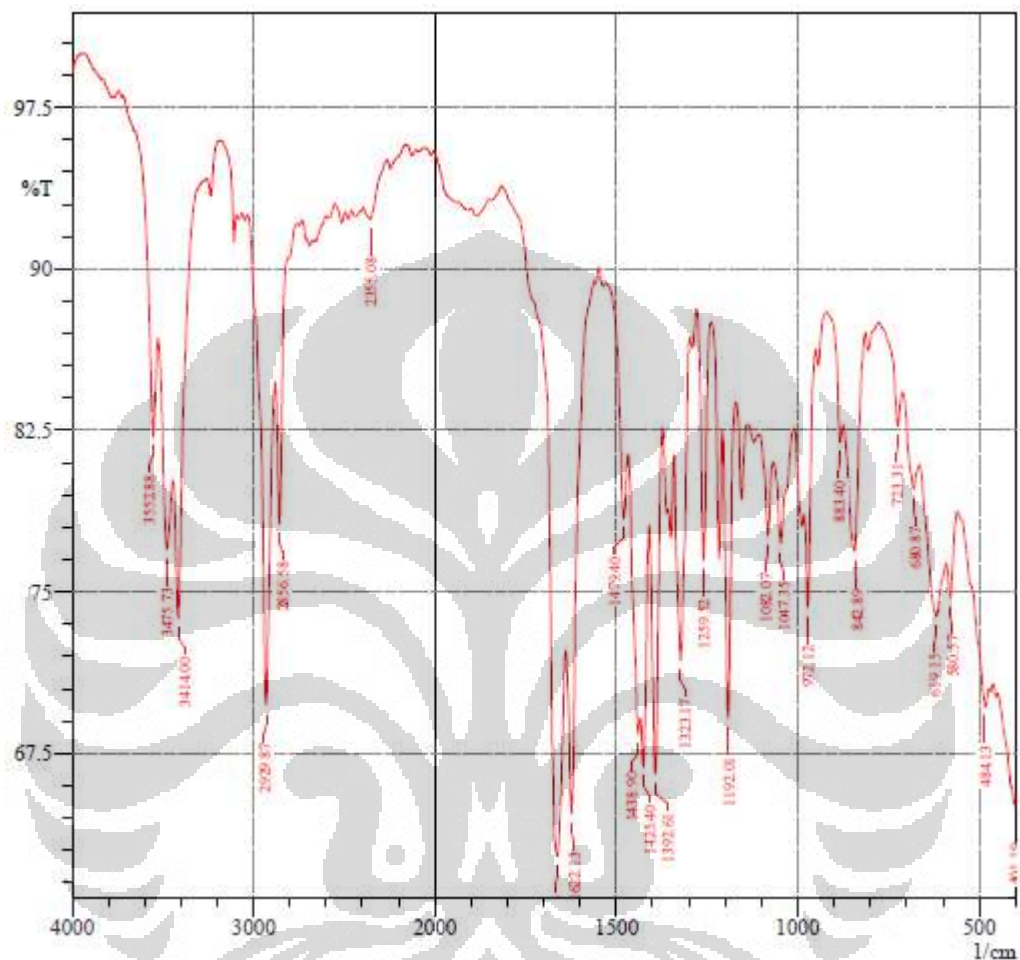
e. Data *Swelling* PNVCL MBA 5% 24 jam

Massa gel kering	Massa gel <i>swelling</i>	Rasio <i>swelling</i>
0,0303	0,0747	1,46
0,0140	0,0324	1,31
0,0271	0,0715	1,64
0,0157	0,0425	1,71
0,0215	0,0543	1,53

$$\bar{X} = \frac{1,46 + 1,31 + 1,64 + 1,71 + 1,53}{5} = 1,53$$

Lampiran 5. Data Karakterisasi PNVCL dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

a) Monomer NVCL 

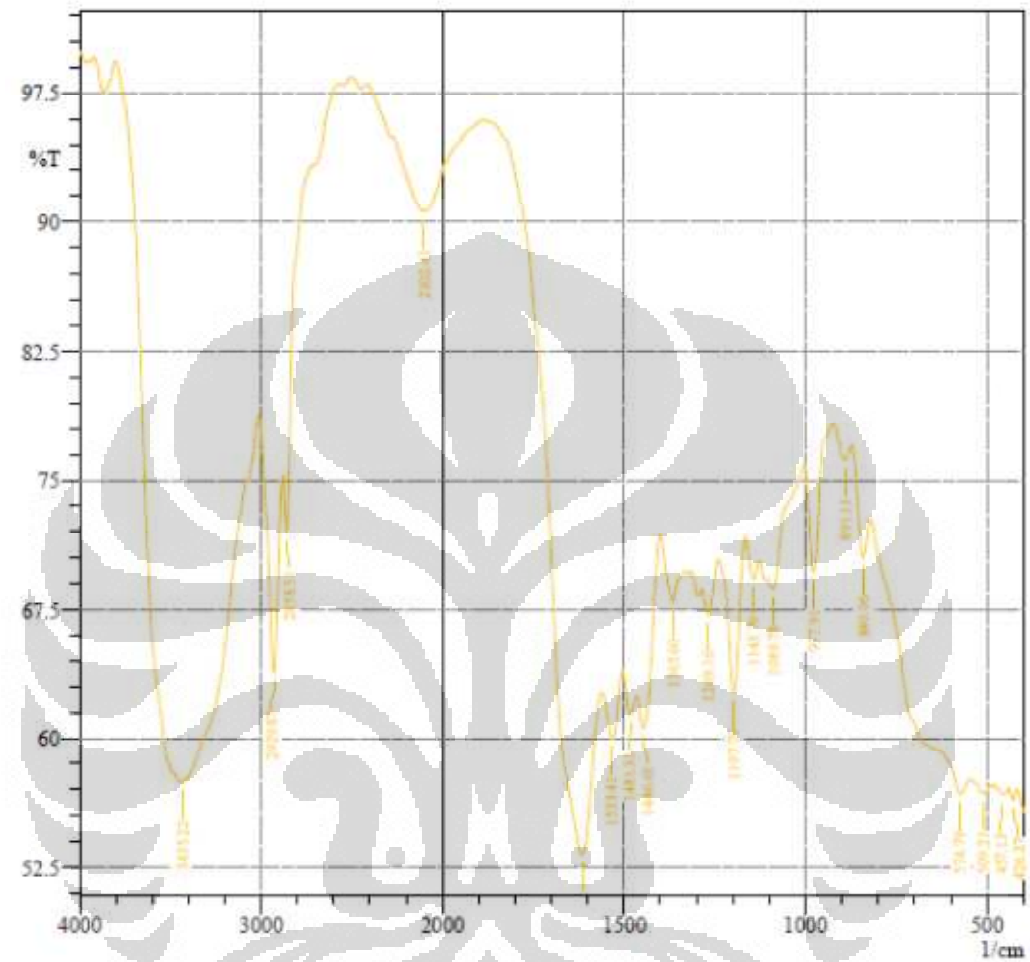


Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are	
1	401.19	85.079	0.211	447.49	399.26	8.258	0.048
2	484.13	69.653	2.118	545.85	472.60	9.839	0.354
3	580.57	74.731	2.423	590.22	561.29	3.363	0.18
4	619.15	73.88	4.158	663.51	592.15	8.401	0.698
5	680.87	79.773	2.232	711.73	665.44	4.141	0.274
6	723.31	82.714	2.012	775.38	713.68	4.166	0.125
7	842.89	76.891	8.072	873.75	813.96	6.437	1.196
8	883.4	81.93	1.76	920.05	875.68	2.998	0.076
9	972.12	74.27	6.76	981.77	959.91	2.995	0.396
10	1047.35	77.251	2.881	1066.84	1035.77	3.153	0.206
11	1082.07	77.622	3.899	1103.28	1068.56	3.361	0.3
12	1192.01	69.111	13.653	1206.51	1170.79	3.943	1.132
13	1259.52	76.441	11.4	1278.81	1240.23	3.099	0.923
14	1323.17	71.786	11.815	1340.53	1298.09	4.662	1.487
15	1392.61	66.509	13.463	1408.04	1373.32	4.823	1.321
16	1425.4	66.853	5.295	1433.11	1409.96	3.409	0.37
17	1438.9	68.398	2.234	1466.9	1435.04	4.209	0.286
18	1479.4	78.391	4.608	1525.69	1487.83	4.236	0.362
19	1622.13	64.681	10.964	1637.56	1562.34	7.58	1.001
20	1662.64	62.896	12.437	1815.02	1639.49	13.922	2.087
21	2355.08	92.305	1.215	2393.66	2264.43	3.782	0.293
22	2856.58	78.154	8.203	2877.79	2802.57	6.194	1.002
23	2929.87	69.728	17.623	3030.17	2879.72	12.789	4.819
24	3414	73.749	8.817	3442.94	3273.2	10.552	1.436
25	3475.73	76.954	5.756	3525.88	3444.87	7.822	1.218
26	3552.88	82.212	6.464	3653.18	3527.8	6.643	1.005

Universitas Indonesia

(lanjutan)

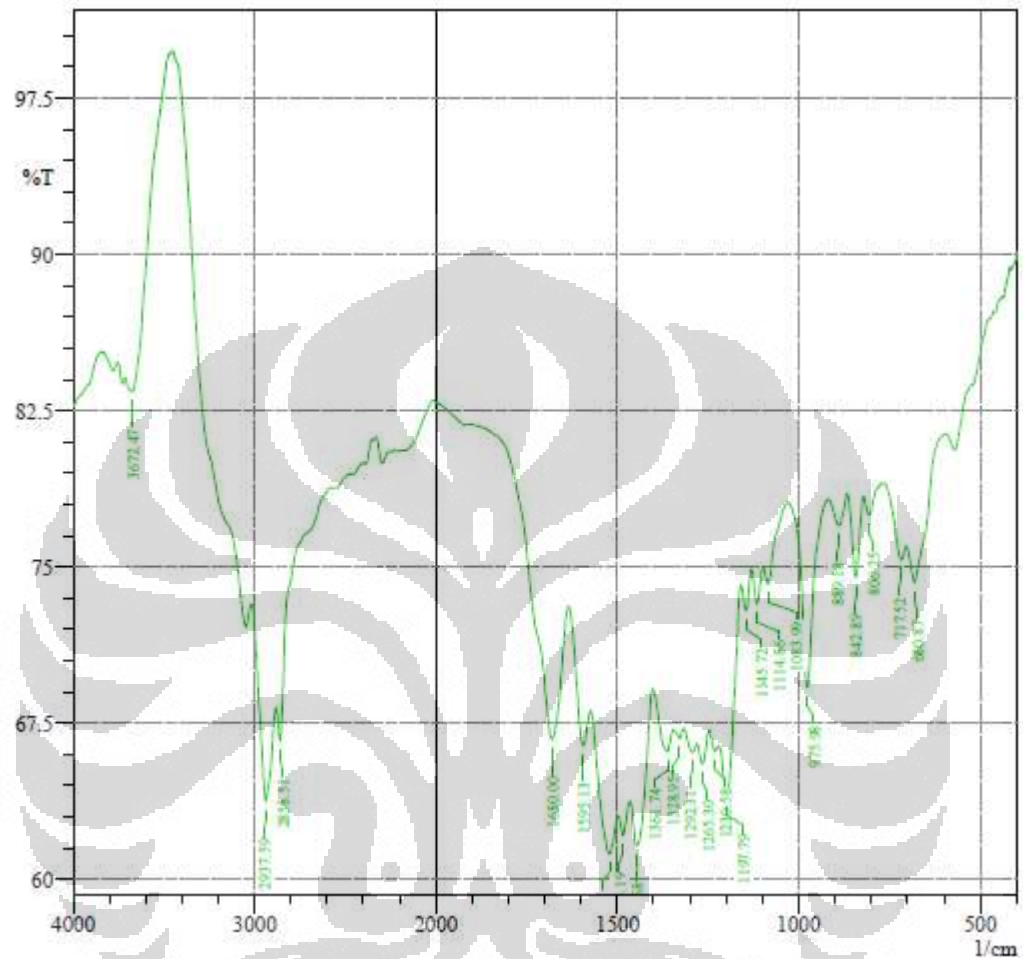
b) PNVCL dengan MBA 3% waktu reaksi 8 jam



Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are	
1	426.27	56.432	0.61	439.77	418.55	5.227	0.055
2	457.13	56.736	0.155	478.35	451.34	6.608	0.021
3	509.21	56.787	0.537	540.07	495.71	10.804	0.106
4	574.79	56.8	1.336	636.51	547.78	20.997	0.315
5	840.96	70.533	3.928	871.82	819.75	7.189	0.807
6	891.11	76.152	1.294	921.97	873.75	5.504	0.192
7	977.91	69.69	6.87	1001.06	923.9	9.832	1.103
8	1089.78	68.722	1.527	1105.21	1002.95	14.268	0.215
9	1143.79	69.309	1.584	1165	1128.36	5.663	0.204
10	1197.79	62.699	8.476	1240.23	1186.93	12.633	1.789
11	1269.16	67.214	2.067	1284.59	1242.16	7.007	0.314
12	1365.6	67.985	2.795	1400.32	1330.88	11.022	0.585
13	1446.61	60.578	4.516	1463.97	1402.25	11.824	1.134
14	1481.33	61.373	1.709	1502.55	1465.9	7.572	0.257
15	1533.41	59.968	3.276	1558.48	1504.48	11.401	0.68
16	1614.42	53.269	14.964	1670.95	1562.34	41.554	10.264
17	2102.41	90.615	6.177	2416.81	1888.31	14.603	7.559
18	2858.51	71.962	5.65	2879.72	2717.7	10.855	0.785
19	2929.87	63.818	12.719	3010.88	2881.65	19.315	4.595
20	3435.22	57.416	0.324	3441.01	3012.81	79.119	5.499

(lanjutan)

c) PNVCL dengan MBA 5% waktu reaksi 8 jam

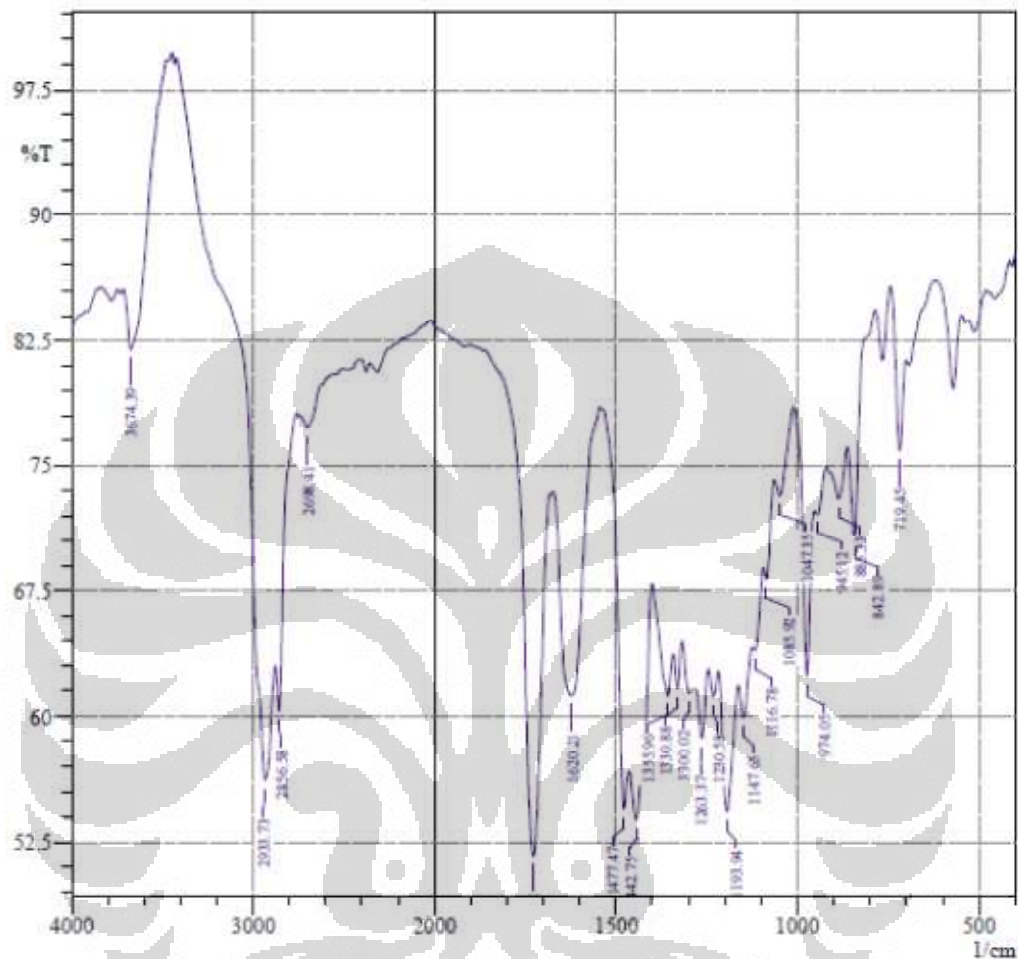


Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are	
1	680.87	74.254	2.815	702.09	597.93	11.444	0.68
2	717.52	75.346	1.313	765.74	704.02	7.009	0.176
3	806.25	77.493	1.038	819.75	767.67	5.529	0.113
4	842.89	74.504	3.024	864.11	821.63	4.952	0.474
5	889.18	76.968	1.388	916.16	866.04	5.517	0.209
6	975.98	69.216	8.935	1028.06	918.12	13.62	1.252
7	1083.99	74.193	1.449	1097.5	1029.99	7.953	0.154
8	1114.86	73.233	1.701	1128.96	1099.43	3.781	0.158
9	1145.72	72.907	1.536	1157.29	1130.29	3.58	0.132
10	1197.79	63.959	5.201	1219.01	1159.22	10.214	1.067
11	1230.58	66.163	0.543	1246.02	1220.94	4.455	0.055
12	1265.3	65.551	1.227	1278.81	1247.94	5.537	0.138
13	1292.31	66.118	0.612	1315.45	1280.73	6.164	0.088
14	1328.95	68.784	0.435	1344.38	1317.38	4.696	0.037
15	1361.74	66.136	1.594	1400.32	1346.31	9.356	0.344
16	1444.68	61.647	3.762	1463.97	1402.25	11.875	0.922
17	1485.19	62.127	1.184	1496.76	1465.9	6.23	0.127
18	1519.91	61.222	3.28	1571.99	1498.69	14.535	1.039
19	1595.13	66.419	3.456	1633.71	1573.91	9.711	0.628
20	1680	66.731	7.802	1903.74	1635.64	32.004	3.069
21	2658.51	66.64	2.349	2879.72	2573.04	37.849	0.32
22	2937.59	63.745	6.545	3018.6	2881.65	23.38	2.737
23	3672.47	83.428	1.817	3695.61	3466.01	9.341	0.316

Universitas Indonesia

(lanjutan)

d) PNVCL dengan EGDMA 5% waktu reaksi 8 jam

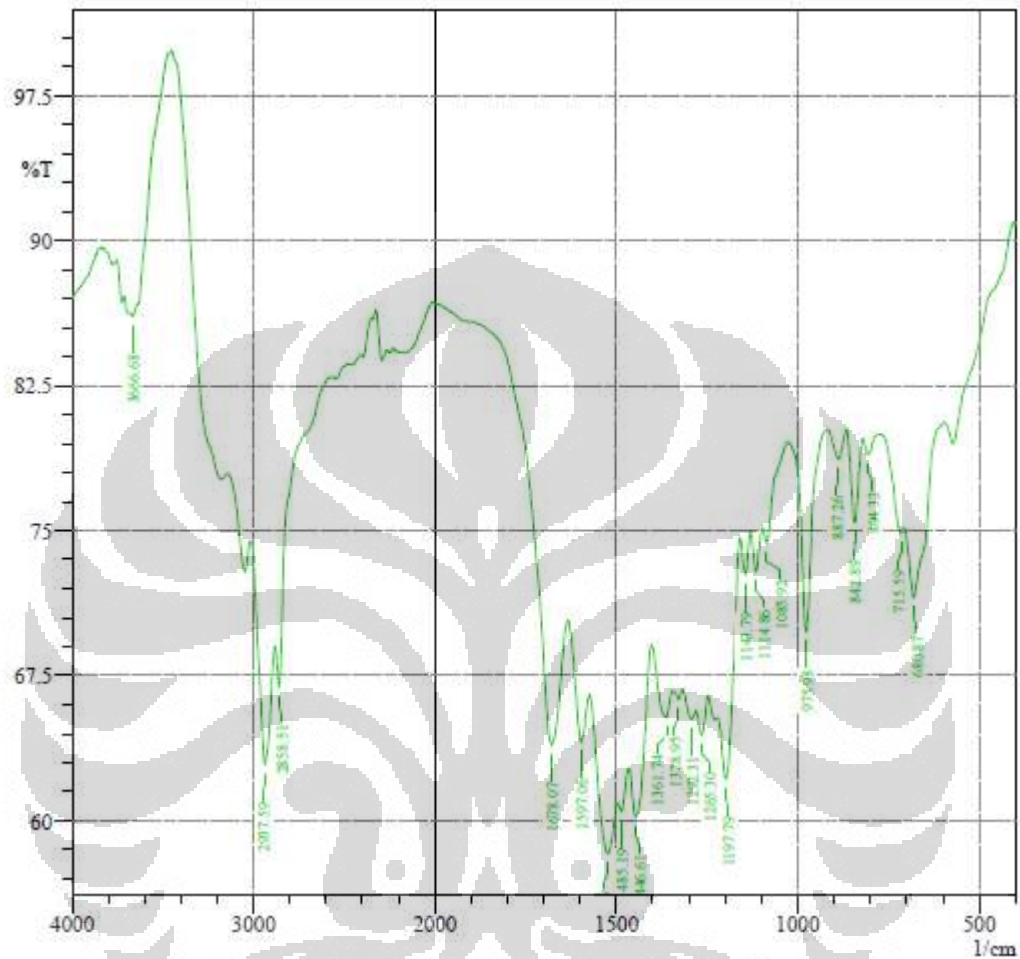


Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are	
1	719.45	75.905	7.248	742.59	702.09	3.946	0.74
2	842.59	70.588	7.62	862.18	786.96	7.685	0.813
3	885.33	73.019	2.596	920.05	864.11	7.248	0.419
4	945.12	72.1	0.875	952.84	921.97	4.183	0.095
5	974.05	62.32	12.13	1010.7	954.76	8.374	1.47
6	1047.35	73.198	2.276	1062.78	1012.63	6.233	0.356
7	1085.92	68.187	2.083	1093.64	1064.71	4.389	0.2
8	1116.78	63.93	1.147	1122.57	1095.57	4.932	0.158
9	1147.65	59.927	2.868	1161.15	1124.5	7.697	0.331
10	1193.94	54.308	8.002	1217.08	1163.08	12.775	1.65
11	1230.58	61.175	1.531	1244.09	1219.01	5.236	0.153
12	1283.37	58.695	3.52	1280.73	1246.02	7.571	0.422
13	1300.02	61.382	1.258	1317.38	1290.38	5.568	0.139
14	1330.88	61.63	2.35	1340.53	1319.31	4.288	0.183
15	1355.96	61.204	3.455	1400.32	1342.46	11.316	0.761
16	1442.75	53.831	6.447	1462.04	1402.25	14.234	1.905
17	1477.47	54.457	5.899	1544.98	1483.97	13.761	0.7
18	1620.21	61.24	14.305	1672.28	1546.91	20.698	5.731
19	1728.22	51.668	23.895	1859.38	1681.93	27.099	7.545
20	2698.41	77.247	1.187	2735.06	2549.89	18.96	0.36
21	2856.58	60.278	5.224	2875.86	2760.14	17.524	0.82
22	2933.73	56.186	10.547	3421.72	2877.79	52.163	5.049
23	3674.39	81.95	5.963	3714.9	3477.66	11.93	3.527

Universitas Indonesia

(lanjutan)

e) PNVCL dengan MBA 5% waktu reaksi 16 jam

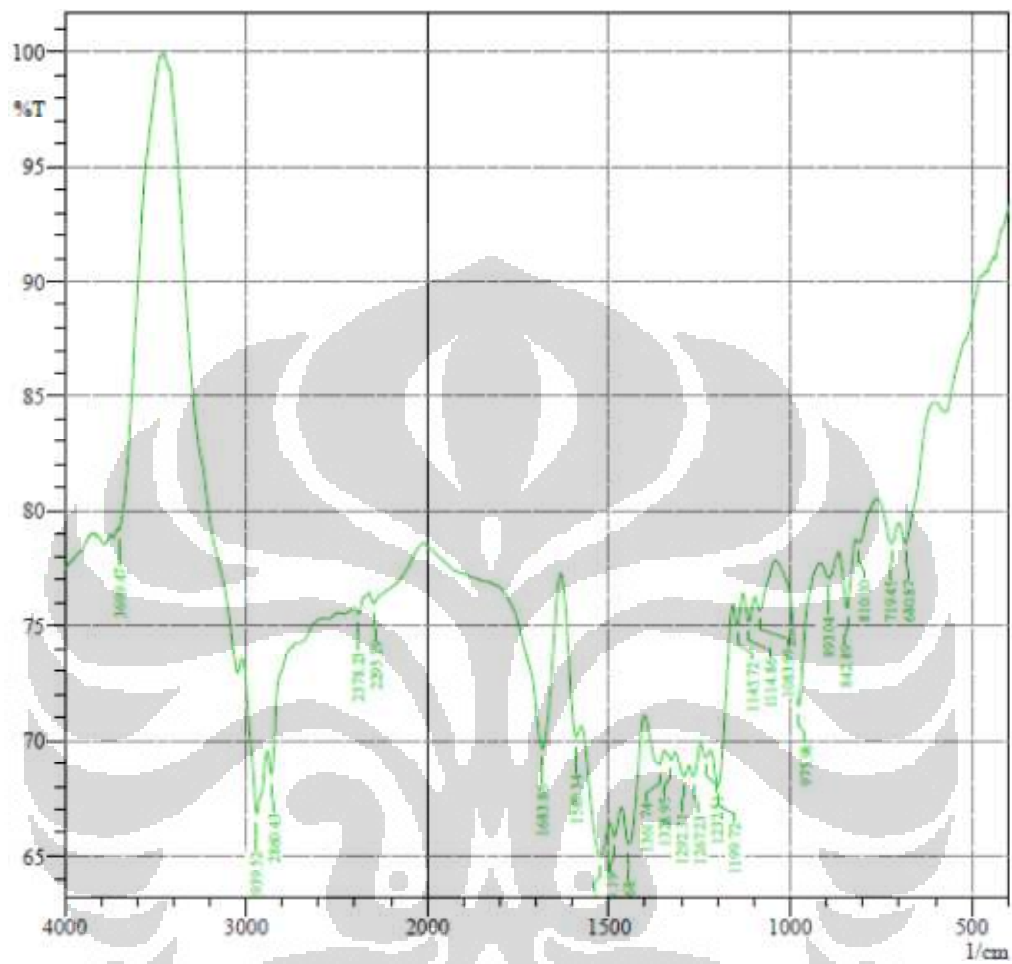


	Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are
1	680.87	71.528	4.869	705.95	597.93	12.989	1.292
2	715.50	74.884	0.838	769.6	707.88	6.894	0.113
3	804.32	78.957	0.89	819.75	771.53	4.798	0.094
4	842.89	75.386	4.62	866.04	821.68	4.555	0.559
5	887.28	78.71	1.51	918.12	867.97	5.012	0.213
6	975.98	69.748	10.144	1026.13	920.05	12.179	1.85
7	1085.92	74.396	1.506	1097.5	1028.08	7.798	0.144
8	1114.86	72.885	2.122	1128.38	1099.43	3.808	0.197
9	1143.79	72.745	2.029	1157.29	1130.29	3.584	0.176
10	1197.79	62.166	6.669	1220.94	1159.22	11.017	1.456
11	1265.3	64.448	1.555	1278.81	1247.94	5.734	0.18
12	1292.31	65.274	0.77	1315.45	1280.73	6.333	0.112
13	1328.95	66.285	0.491	1344.38	1317.38	4.777	0.041
14	1381.74	65.353	2.027	1402.25	1348.31	9.894	0.476
15	1446.81	60.212	4.329	1463.97	1404.18	11.945	1.116
16	1485.19	60.472	1.046	1494.83	1465.9	6.132	0.102
17	1523.76	58.28	4.585	1573.91	1496.76	16.587	1.414
18	1597.06	64.097	3.808	1633.71	1575.84	10.248	0.88
19	1678.07	63.928	8.834	1905.67	1635.64	29.767	2.734
20	2858.51	66.912	3.108	2879.72	2574.97	32.532	0.413
21	2937.59	62.896	8.422	3014.74	2881.65	22.752	3.495
22	3686.68	86.082	0.289	3676.32	3641.6	2.219	0.028

Universitas Indonesia

(lanjutan)

f) PNVCCL dengan MBA 5% waktu reaksi 24 jam



Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are	
1	680.87	78.61	1.924	700.16	603.72	8.639	0.439
2	719.45	78.598	1.219	758.02	702.09	5.604	0.182
3	810.1	78.636	0.372	817.82	759.95	5.729	0.039
4	842.89	75.774	2.724	866.04	819.75	5.203	0.338
5	893.04	77.057	0.882	916.19	867.97	5.345	0.13
6	975.98	71.489	6.284	1039.63	918.12	14.618	1.354
7	1083.99	75.658	0.977	1097.5	1041.66	6.487	0.141
8	1114.86	75.19	1.128	1128.36	1099.43	3.501	0.103
9	1145.72	75.034	1.059	1157.29	1130.29	3.284	0.089
10	1199.72	68.023	3.591	1219.01	1159.22	8.988	0.735
11	1232.51	69.262	0.425	1246.02	1220.94	3.988	0.039
12	1267.23	68.427	0.761	1276.88	1247.94	4.677	0.084
13	1292.31	68.444	0.668	1315.45	1278.81	5.954	0.089
14	1328.95	69.199	0.346	1346.31	1317.38	4.595	0.031
15	1361.74	69.925	1.025	1400.32	1348.24	8.188	0.213
16	1444.68	65.527	2.814	1463.97	1402.25	10.542	0.647
17	1485.19	65.828	0.825	1496.76	1465.9	5.501	0.086
18	1521.84	64.952	2.741	1573.91	1498.69	13.195	0.797
19	1589.34	70.162	2.071	1631.78	1575.84	7.746	0.369
20	1683.86	69.671	7.769	2017.54	1833.71	46.095	4.545
21	2295.29	75.97	0.635	2320.37	2019.47	34.03	0.765
22	2378.23	75.49	0.493	2399.45	2351.23	5.812	0.07
23	2860.43	68.496	1.599	2879.72	2713.84	23.281	0.239
24	2939.52	66.79	4.423	3020.53	2881.65	22.023	1.783
25	3699.47	79.165	0.576	3705.26	3469.94	10.974	0.43

Universitas Indonesia