

THERMO-RESPONSIVE HYDROGEL OF POLI VINYL ALCOHOL (PVA) - CO-N-ISOPROPYL ACRYLAMIDE (NIPAAm) PREPARED BY γ RADIATION AS A MATRIX PUMPING/ON-OFF SYSTEM

Hidrogel Peka Suhu Polivinil alkohol (PVA) -ko- N-isopropil Akrilamida (NIPAAm) Hasil Iradiasi γ Sebagai Matriks Sistem Pompa/Sistem On –Off

Erizal* and Rahayu C

Centre for the Application Technology of Isotopes and Radiation, National Nuclear Energy Agency,
Jl. Cinere Ps. Jumat PO BOX 7002, JKSKL 12070, Indonesia

Received September 13, 2008; Accepted February 1, 2009

ABSTRACT

Interpenetrating networks (IPN) crosslinked polymer of polyvinyl alcohol (PVA) containing copolymer N-isopropylacrylamide (NIPAAm) were fabricated by radiation technique and characterized in terms of their aqueous swelling and critical behaviour. The influence of irradiation dose (> 10 kGy) and PVA concentration (5-15%wt) on the gel fraction and swelling properties were investigated. With an increase of γ irradiation dosage, the gel fraction of hydrogels was inclined to increase but the swelling behaviour decreased markedly. The incorporation of PVA into NIPAAm by irradiation led a significant increase in swelling capability when comparing to the pure homopolymer (NIPAAm) hydrogels. In addition, the shrinking rate upon heating was significantly improved if the PVA content in poly(PVA-co-NIPAAm) hydrogels was less than 15% wt%. at temperature exceeding the collapsed transition point, all copolymer gels collapsed to a state of nearly complete dehydration. Based on its swelling-deswelling properties in the repeated application, the hydrogels are stable and showed a behaviour as matrix pumping system/on-off. The hydrogels would have potential applications in chemistry, pharmacy, and health care purposes.

Keywords: Hydrogel, PVA, Nipaam, radiation, swelling, LCST.

PENDAHULUAN

Pada beberapa tahun belakang ini sedang dilakukan secara intensif penelitian yang berkaitan dengan bahan masa depan yang ideal dan harmoni dengan lingkungan, layak secara ekonomi, ramah dan peka/tanggap (*responsive*) terhadap lingkungan serta dapat tahan lama dipakai. Bahan-bahan yang peka dan dapat beradaptasi dengan perubahan lingkungan ini dikenal sebagai bahan cerdas (*intelligent material*) [1-8]. Bahan ini merupakan bahan kebutuhan sehari-hari dengan rentang aplikasi yang luas mulai dari bidang struktur, listrik dan elektronik, optik, serta bahan biomaterial. Keunggulan dari bahan cerdas ini dibandingkan bahan konvensional adalah pada fungsi dasarnya antara lain bahan ini dapat berfungsi sebagai *sensor* (mengkonversi suatu isyarat input ke suatu isyarat output), *effector* (dapat berikatan dengan protein dan merubah fungsi kimianya), dan *processor* (memproses data sebagai bagian perangkat komputer), serta sebagai *actuator* yaitu sebagai penggerak misalnya penggerak pada robot [1]. Bahan cerdas ini juga dapat berfungsi secara fisika dan kimia. Di bidang kimia, bahan cerdas ini sangat dibutuhkan antara lain untuk mengatasi masalah-masalah efisiensi dalam

pemurnian suatu campuran larutan, pemakaian obat secara efisien dan ekonomis (*drug delivery system*) dalam penyembuhan penyakit. Hidrogel merupakan salah satu contoh bahan polimer yang dapat berfungsi sebagai bahan yang peka terhadap perubahan lingkungan misalnya, peka terhadap perubahan pH, listrik, ionik, dan suhu [9-12].

Hidrogel poli (NIPAAm) merupakan salah satu jenis hidrogel yang pada beberapa tahun belakangan ini dikembangkan untuk aplikasi baik untuk keperluan di bidang kimia maupun kesehatan dan biomedis [13-22]. Hal ini dikarenakan hidrogel poli (NIPAAm) mempunyai sifat yang unik antara lain mempunyai suhu kritis terendah berkisar 31-35 °C mendekati suhu tubuh manusia dan kepekaannya terhadap suhu inilah yang paling menarik beberapa peneliti untuk memodifikasinya sebagai bahan baru. Suhu kritis terendah ini dikenal sebagai LCST (*Lower Critical Solution Temperature*), yaitu menunjukkan bahwa jika hidrogel direndam dalam media pada suhu (T) dibawah suhu kritisnya (T < LCST) akan mengalami ekspansi jaringannya dan hidrogel mengembang (*swelling*) karena air masuk ke dalam jaringannya. Jika pada sistem suhunya ditingkatkan hingga melampaui suhu kritisnya (T > LCST), maka hidrogel akan mengalami

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-21-7690709/7691607
Email address : izza3053@yahoo.com

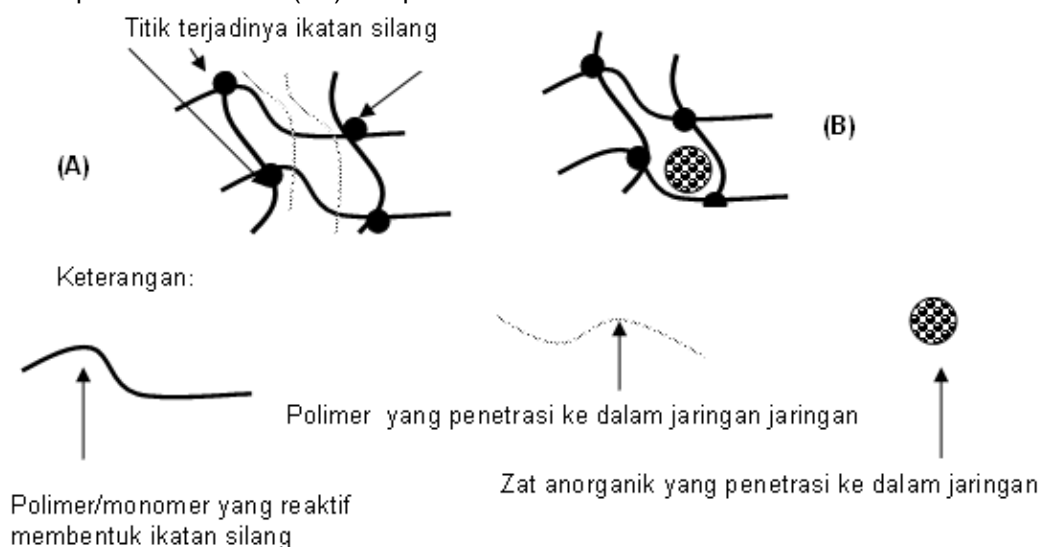
kontraksi pada struktur jaringannya secara sempurna yang diikuti keluarnya air dari dalam jaringan (*deswelling*). Diatas suhu kritisnya ($T > LCST$), hidrogel secara total tidak dapat lagi menyerap air karena struktur jaringannya telah menciutnya. Pada dasarnya kepekaan hidrogel poli (NIPAAm) terhadap suhu dapat diukur secara kuantitatif pada perubahan jumlah air yang terserap (*rasio swelling*) secara gravimetri. Kelemahan utama dari hidrogel poli (NIPAAm) adalah dikarenakan hidrogel poli (NIPAAm) ini berbentuk homopolimer yang mempunyai sifat mekanik yang relatif rendah dan mudah rapuh [23,24]. Sehingga pengembangannya untuk aplikasi menjadi sangat terbatas. Mengingat poli (NIPAAm) merupakan bahan yang potensial untuk dikembangkan khususnya untuk aplikasi di bidang kimia dan farmasi, maka pada beberapa tahun belakangan ini sedang dilakukan penelitian secara intensif untuk memodifikasi poli (NIPAAm) [18-20].

PVA adalah salah satu jenis polimer hidrofilik yang banyak digunakan dalam berbagai bidang khususnya bidang kimia, farmasi dan kesehatan [25-33]. Untuk tujuan aplikasinya, polimer PVA dimodifikasikan ke bentuk PVA berikatan silang atau kopolimerisasi dengan polimer/monomer. Produk yang dihasilkan akibat proses ini umumnya mempunyai sifat fisik yang baik, tidak toksis, dan mempunyai kemampuan menyerap air yang relatif tinggi. Hidrogel PVA berikatan silang (*crosslink*) merupakan salah satu produk hasil modifikasi polimer PVA. Hidrogel ini mempunyai struktur jaringan berbentuk tiga dimensi yang memungkinkan masuknya zat-zat lain ke dalamnya. Oleh karena itu, matriks hidrogel banyak dimanfaatkan untuk immobilisasi obat, sel, enzim dan polisakarida [34-38]. Sistem struktur jaringan polimer ini dikenal sebagai *Inter Penetrating Network (IPN)* (Gambar 1) yaitu sistem jaringan yang memungkinkan berpenetrasinya baik polimer/monomer (1A) maupun zat

anorganik (1B) ke dalam struktur jaringan polimer membentuk sistem yang kompak dalam keadaan bebas maupun bereaksi satu dengan lainnya (39).

Oleh karena itu, berdasarkan metode IPN ini akan dilakukan modifikasi monomer NIPAAm dengan mengabungkannya dengan PVA menggunakan metode iradiasi. Menurut Charlesby [40] jika dalam campuran yang terdiri dari polimer/monomer yang peka terhadap iradiasi dan zat mudah terdegradasi baik berupa polimer/monomer maupun zat anorganik, maka polimer/monomer yang peka terhadap iradiasi ini akan mengalami reaksi terlebih dahulu membentuk ikatan silang, dan zat yang mudah terdegradasi misalnya, monomer NIPAAm akan masuk kedalam jaringan IPN selama proses reaksi berlangsung. Berdasarkan hal ini, diprediksikan bahwa dalam proses iradiasi campuran polimer PVA-NIPAAm, PVA yang peka terhadap radiasi akan membentuk ikatan silang terlebih dahulu dan NIPAAm yang mudah terdegradasi masuk ke dalam (penetrasi) struktur jaringan PVA. Oleh karena itu, pada proses iradiasi campuran PVA-NIPAAm diharapkan diperoleh hidrogel (PVA -ko-NIPAAm) dengan kualitas yang lebih baik dibandingkan poli (NIPAAm).

Tujuan dari penelitian ini adalah mensintesis hidrogel peka -suhu poli (PVA-ko-NIPAAm) dengan mengiradiasi campuran PVA-NIPAAm dengan komposisi 5/15, 10/15; 15/15% berat pada dosis 10, 20, dan 30 kGy (laju dosis 10 kGy/j) menggunakan iradiasi- γ . Hidrogel hasil iradiasi ini dikarakterisasi sifat fisiknya yang meliputi fraksi gel, pengujian pengaruh suhu terhadap nilai *rasio swelling* dan nilai *rasio swelling* pada perubahan ukuran diameter serta pengaruh suhu terhadap nilai *rasio swelling* pada pemakaian ulang.



Gambar 1. Penampang struktur jaringan IPN

METODE PENELITIAN

Bahan

Poli (vinylalkohol) (PVA) yang dipakai adalah buatan KURARAY, dengan angka penyabunan 99,99%, buatan Jepang. N-isopropil akrilamida (NIPAAm) dibeli dari TOKYO KASEI, Jepang. Bahan kimia lainnya dipakai adalah kualitas pro analisis.

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *shaker* inkubator, oven, kulkas, timbangan analitis, saringan 300 mesh, dan alat-alat gelas.

Prosedur Kerja

Pembuatan Hidrogel

Serbuk PVA dengan berat berturut-turut 5;10 dan 15 g dimasukkan ke dalam botol bertutup ukuran 250 mL. Lalu, ke dalam masing-masing botol ditambahkan secara berturut turut 80, 75 dan 70 mL air suling. Kemudian, botol-botol ini dimasukkan ke dalam otoklaf dan dipanaskan pada suhu 120 °C selama 30 menit. Selanjutnya, botol-botol yang berisi larutan PVA dikeluarkan dari otoklaf. Setelah semua botol-botol yang berisi larutan PVA menjadi dingin. Ke dalam masing-masing larutan ditambahkan 15 g NIPAAm, diaduk hingga homogen. Sebanyak 5 mL masing-masing larutan PVA-NIPAAm dengan komposisi 5/15; 10/15; 15/15 (% berat) dimasukkan ke dalam vial-vial ukuran 6 mL (diameter 20 mm dan tinggi 50 mm). Selanjutnya larutan diiradiasi dengan sinar- γ pada dosis 10, 20 dan 30 kGy pada suhu kamar (laju dosis 10 kGy/j) dalam iradiator IRKA, PATIR BATAN. Hidrogel hasil iradiasi dikarakterisasi sifat fisiknya yang meliputi fraksi gel, pengaruh suhu terhadap nilai *rasio swelling* dan nilai *rasio swelling* pada perubahan ukuran diameter serta pengaruh suhu terhadap nilai *rasio swelling* pada pemakaian ulang.

Penentuan Fraksi Gel

Tiga buah cuplikan hidrogel kering air (W_o) masing-masing hasil iradiasi pada dosis 10, 20, dan 30 kGy dikemas dalam saringan *stainless steel* 300 mesh, direndam dalam air suling pada suhu 70 °C selama 24 jam sambil digoyang pada kecepatan 100 rpm dalam *shaker* inkubator untuk menghilangkan monomer/polimer yang tidak bereaksi. Kemudian, hidrogel hasil pencucian dikeringkan pada suhu 60 °C dalam oven hingga berat konstan, selanjutnya hidrogel yang telah kering ditimbang (W). Fraksi gel hidrogel dihitung berdasarkan persamaan berikut:

$$\text{Fraksi Gel} = (W/W_o) \times 100\% \quad (1)$$

W = berat hidrogel akhir (g)

W_o = berat hidrogel awal (g)

Penentuan rasio swelling dan ukuran diameter hidrogel pada pengaruh suhu

Tiga buah cuplikan hidrogel masing-masing hasil radiasi dosis 10, 20, dan 30 kGy, dicuci dengan metanol untuk menghilangkan monomer atau polimer sisa dari permukaannya. Dikeringkan pada suhu kamar, lalu direndam dalam beker yang beris 25 mL air suling pada suhu 15 °C. Setelah 24 jam, hidrogel dikeluarkan dari air suling, lalu permukaan hidrogel dikeringkan dengan kertas saring. Kemudian hidrogel ditimbang (W_1). Selanjutnya hidrogel direndam kembali dalam air suling untuk penentuan *rasio swelling* pada suhu 20 °C. Setelah 24 jam, hidrogel dikeluarkan dari air suling, lalu permukaan hidrogel dikeringkan dengan kertas saring, kemudian hidrogel ditimbang kembali. Perlakuan yang sama juga dilakukan untuk penentuan *rasio swelling* pada suhu 30, 40, 50, 60, dan 70 °C dengan setiap pengukuran suhu dilakukan selama 24 jam. Akhirnya, hidrogel dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C hingga berat konstan (W_2). *Rasio swelling* ditentukan berdasarkan rumus persamaan berikut:

$$\text{Rasio swelling hidrogel} = W_2/W_1 \quad (2)$$

W_1 = berat hidrogel basah yang diukur pada suhu tertentu (g)

W_2 = berat hidrogel kering (g)

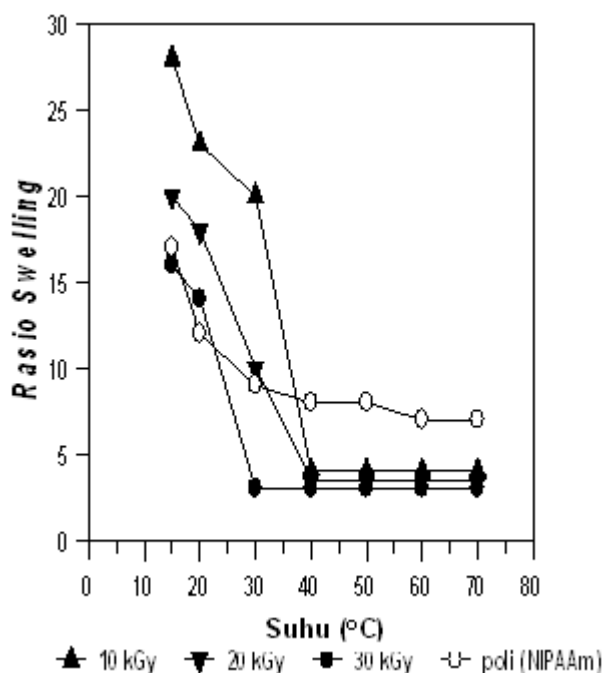
Pada waktu bersamaan dengan pengujian pengaruh suhu terhadap *rasio swelling*, dilakukan pula uji perubahan ukuran diameter hidrogel menggunakan penggaris sorong.

Pengujian pemakaian ulang hidrogel

Pengujian pemakaian ulang ini ditujukan untuk mengetahui kestabilan sifat fisik hidrogel dalam siklus pemakaian tertentu. Uji pemakaian ulang ini digunakan suhu ulang terendah 15 °C ($T < LCST$) dan suhu tertinggi 40 °C ($T > LCST$). Mula-mula hidrogel kering yang telah bersih permukaan dari monomer atau polimer sisa diswellkan dalam beker yang berisi 25 mL air suling hingga *swelling* maksimum pada suhu 15 °C. Setelah 24 jam, hidrogel dikeluarkan dari dalam beker, air permukaan hidrogel dilap dengan kertas saring. Kemudian hidrogel ditimbang (W_1). Selanjutnya, hidrogel direndam kembali dalam beker yang berisi 25 mL air suling pada suhu 40 °C untuk proses *deswelling*. Setelah 24 jam, hidrogel dikeluarkan dari dalam beker, air permukaan hidrogel dilap dengan kertas saring. Kemudian hidrogel ditimbang (W_1). Perlakuan *swelling-deswelling* diulang hingga 9 kali ulangan. Akhirnya hidrogel dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C hingga berat konstan (W_2). *Rasio swelling-deswelling* dihitung menggunakan persamaan 2.

Tabel 1. Fraksi Gel poli (PVA-ko-NIPAAm), (%)

NIPAAm (g)	PVA (g)	Dosis iradiasi (kGy)		
		10	20	30
15	5	80,12 ± 0,15	82,27 ± 0,20	84,09 ± 0,09
15	10	84,25 ± 0,22	87,16 ± 0,13	89,23 ± 0,16
15	15	91,34 ± 0,12	92,18 ± 0,22	95,17 ± 0,19



Gambar 2. Pengaruh suhu terhadap rasio *swelling* hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm, 5/15% berat) sebagai fungsi dosis iradiasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh dosis iradiasi terhadap fraksi gel

Fraksi gel merupakan salah satu parameter yang umumnya digunakan dalam sintesis hidrogel, mencerminkan fraksi jumlah bahan awal baik monomer/polimer yang dirubah menjadi hidrogel. Parameter ini juga menunjukkan nilai efisiensi dari proses dalam sintesis hidrogel yang bergantung pada kepekaan dari bahan terhadap iradiasi yang dipaparkan. Semakin peka bahan terhadap radiasi, maka semakin tinggi efisiensi dari proses. Pengaruh dosis iradiasi terhadap fraksi gel poli (PVA- ko- NIPAAm) disajikan pada Tabel 1. Terlihat bahwa dengan naiknya konsentrasi PVA dan dosis iradiasi dari 10 kGy hingga 30 kGy, fraksi gel hidrogel poli (PVA- ko- NIPAAm) meningkat dari ± 80 hingga mencapai $\pm 95\%$. Tidak tercapainya fraksi gel hingga 100% pada kopolimerisasi PVA - NIPAAm disebabkan oleh karena terbentuknya senyawa-senyawa peroksida sebagai hasil samping reaksi monomer/polimer dengan oksigen yang larut

dalam air dan monomer/polimer yang tidak bereaksi. Oleh karena itu, dosis 30 kGy merupakan dosis yang maksimal untuk mendapatkan hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm).

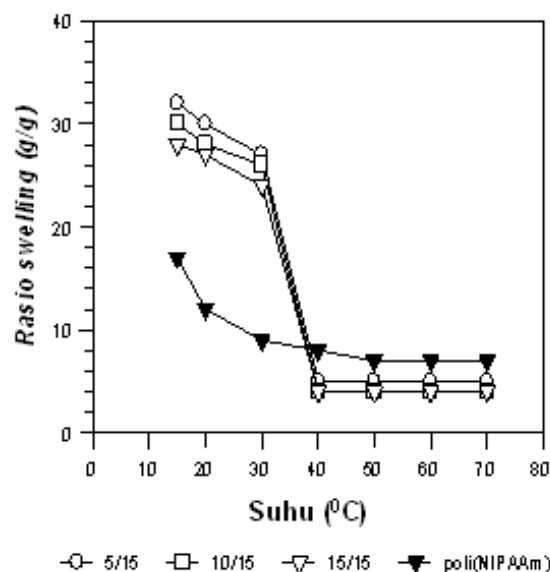
Pengaruh suhu terhadap terhadap rasio *swelling* hidrogel sebagai fungsi dosis iradiasi

Penelitian ini pada dasarnya berbeda dengan penelitian-penelitian modifikasi hidrogel poli(NIPAAm) yang telah dilakukan sebelumnya. Pada umumnya modifikasi poli (NIPAAm) dilakukan dengan mengkopolimerisasikan monomer NIPAAm dengan monomer-monomer yang relatif toksis antara lain akrilamida, natrium akrilat, asam metakrilat, dan asam akrilat berdasarkan reaksi kimia [9, 12, 16, 26]. Hal ini tentu akan menimbulkan masalah pada pemakaiannya. Oleh karena itu, untuk mengatasi masalah hal ini dalam penelitian ini digunakan polimer PVA yang tidak toksis sebagai kopolimer dari monomer NIPAAm untuk sintesis hidrogel. Pengaruh suhu pada rentang 15-70 °C terhadap rasio *swelling* (RS) hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) dengan perbandingan konsentrasi 15/5 b/b sebagai fungsi dosis iradiasi disajikan pada Gambar 2. Terlihat bahwa hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) pada keadaan awal yang direndam dalam suhu air 15 °C mengalami *swelling* dengan nilai RS yang berkisar 16-28 g/g. Nilai RS hidrogel hasil iradiasi secara berurutan adalah 10 kGy > 20 kGy > 30 kGy. Kemudian, pada kenaikan suhu air dari 15 °C hingga 40 °C semua hidrogel yang mula-mula mengalami *swelling* pada suhu 15 °C, secara perlahan-lahan (*gradual*) mengalami dehidrasi yang diikuti turunnya nilai RS. Akhirnya mencapai nilai RS terendah optimal pada suhu 30 °C (RS = 1, g/g) bagi hidrogel hasil iradiasi 30 kGy. Sedangkan nilai RS terendah optimal hidrogel hasil iradasi 10 dan 20 kGy adalah pada suhu 40 °C. Lain halnya yang terjadi pada hidrogel poli (NIPAAm, kenaikan suhu air hingga 40 °C tidak terlihat penurunan nilai RS yang relatif tajam dibanding poli (PVA-ko-NIPAAm) dan nilai RS terendah optimal dicapai pada suhu 30 °C. Selanjutnya, dengan kenaikan suhu air dari 40 hingga 70 °C, nilai RS hidrogel yang pada suhu 30 dan 40 °C adalah 1 g/g relatif tidak berubah hingga suhu 70 °C (konstan). Dengan demikian dapatlah disimpulkan bahwa suhu LCST dari hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) ada 2 jenis yaitu pada suhu 30 °C (hidrogel dosis 30 kGy) dan 40

°C (hidrogel dosis 20 dan 30 kGy), ke dua suhu LCST ini masih masuk di dalam rentang suhu LCST dari poli(NIPAAm) (31-35 °C). Pada Gambar 2 terlihat pula bahwa hidrogel hasil iradiasi 10, 20 dan 30 kGy menunjukkan nilai RS yang relatif lebih besar pada keadaan *swelling* ($T < LCST$) dan nilai RS lebih kecil pada keadaan *deswelling* ($T > LCST$) dibandingkan nilai RS poli (NIPAAm). Terjadinya *swelling* yang relatif besar dari hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) dibandingkan hidrogel poli (NIPAAm) pada kondisi suhu air dibawah suhu LCST ($T < LCST$), hal ini mungkin disebabkan kontribusi PVA yang bersifat hidrofilik dan struktur jaringan IPN yang berpori dalam hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) menyebabkan kemampuan *swelling*nya lebih besar dibandingkan hidrogel poli (NIPAAm). Sedangkan dengan kenaikan suhu air diatas suhu LCST ($T > LCST$), struktur jaringan IPN hidrogel berkontraksi/menciut dan terjadi pembalikan gugus hidrofilik menjadi hidrofobik dalam rantai molekul hidrogel, hal ini mungkin menyebabkan *swelling* hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) relatif lebih kecil dibandingkan *swelling* hidrogel poli (NIPAAm). Selain itu, meningkatnya dosis iradiasi menyebabkan naiknya kerapatan silang dalam hidrogel [23, 24]. Sehingga dengan meningkatnya suhu air, laju kontraksi jaringan IPN hidrogel hasil iradiasi 30 kGy lebih cepat dibandingkan hidrogel hasil iradiasi dosis 10 dan 20 kGy. Hal ini mungkin menyebabkan suhu LCST hidrogel 30 kGy ($LCST = 30$ °C) lebih rendah dibandingkan hidrogel hasil iradiasi dosis 10 dan 20 kGy ($LCST = 40$ °C).

Pengaruh suhu terhadap terhadap *rasio swelling* hidrogel sebagai fungsi konsentrasi PVA

Hidrogel yang berbentuk homopolimer pada umumnya mempunyai sifat mekanik yang relatif rendah begitu pula halnya pada hidrogel poli (NIPAAm). Untuk mengatasi hal ini dilakukan modifikasi kopolimerisasi dengan monomer atau polimer dan konsentrasi kopolimer berpengaruh pada sifat fisiko-kimia [9,12,16,26]. Oleh karena itu, untuk modifikasi hidrogel poli (NIPAAm) dalam penelitian ini dilakukan kopolimerisasi NIPAAm dengan beragam konsentrasi PVA. Pengaruh konsentrasi PVA (5; 10; 15%) dalam hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) hasil iradiasi 10 kGy terhadap RS hidrogel disajikan pada Gambar 3, dan penampilan sifat fisiknya disajikan pada Tabel 2. Pada Gambar 3 terlihat bahwa dengan meningkatnya konsentrasi PVA hingga 15%, nilai RS hidrogel turun secara signifikan pada suhu 15 °C. Pada konsentrasi PVA 5%, RS maksimum hidrogel adalah 30 g/g yang relatif lebih besar dibandingkan RS dari hidrogel dengan konsentrasi PVA 10 dan 15%, dan nilai RS semua hidrogel hasil iradiasi relatif lebih besar dibandingkan nilai RS hidrogel poli (NIPAAm). Selain itu, pada Gam-



Gambar 3. Pengaruh suhu terhadap *rasio swelling* hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) pada komposisi 15/5; 15/10 dan 15/15 (% berat) hasil iradiasi 10 kGy dibandingkan *rasio swelling* poli (NIPAAm).

Tabel 2. Penampilan fisik hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) hasil iradiasi 10 kGy pada pengaruh konsentrasi PVA

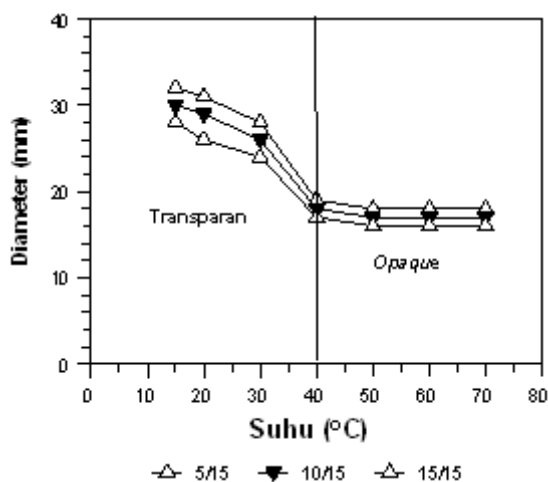
NIPAAm (g)	PVA (g)	Penampilan fisik
15	5	Elastis
15	10	Elastis
15	15	Elastis

bar 3 terlihat pula bahwa dengan kenaikan konsentrasi PVA hingga 15% tidak menggeser suhu LCST hidrogel (PVA-ko-NIPAAm) yaitu tetap berada pada suhu 40 °C.

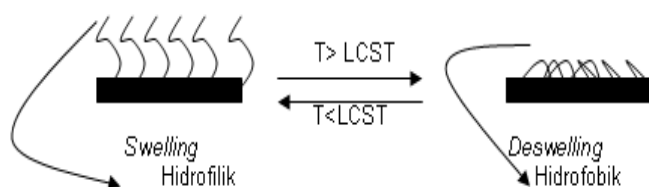
Dengan demikian dapatlah disimpulkan bahwa konsentrasi PVA 5% dalam hidrogel merupakan kondisi optimal untuk menaikkan nilai RS dari hidrogel poli(PVA-ko-NIPAAm). Namun demikian, hidrogel-hidrogel poli(PVA-ko-NIPAAm) dengan konsentrasi PVA 10 dan 15% masih layak dipertimbangkan untuk aplikasinya dikarenakan mempunyai suhu LCST dan sifat fisik yang relatif baik (elastis) (Tabel 2). Terjadinya penurunan nilai RS dengan meningkatnya konsentrasi PVA, hal ini mungkin disebabkan naiknya derajat kerapatan ikatan silang dalam struktur jaringan hidrogel.

Pengaruh suhu terhadap diameter hidrogel

Pada umumnya jika pada suatu bahan diberikan stimulasi (rangsangan) baik itu bersifat fisik maupun kimia. Maka, sebagai akibatnya akan terjadi perubahan baik secara makroskopis maupun mikroskopis pada ba-



Gambar 4. Pengaruh suhu terhadap diameter hidrogel poli (PVA -ko- NIPAAm) dengan komposisi 5/15; 10/15 dan 15/15 (% berat) hasil iradiasi dosis 10 kGy.



Gambar 5. Keseimbangan hidrofilik dan hidrofobik dalam hidrogel

han tersebut. Hal ini mungkin juga akan terjadi jika pada hidrogel diberikan stimulasi misalnya, diberikan efek suhu (panas). Maka hidrogel akan memberikan respon, salah satu hal yang paling mungkin adalah terjadi perubahan pada struktur jaringannya. Perubahan struktur jaringan ini akan mengakibatkan perubahan pada ukuran diameternya. Pengaruh suhu terhadap perubahan diameter hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) pada komposisi PVA-NIPAAm berturut-turut 5/15; 10/10; 15/15 (% berat) hasil iradiasi 10kGy disajikan pada Gambar 4. Terlihat bahwa dengan naiknya suhu air dari 15 hingga 40 °C ($T=LCST$), ukuran diameter hidrogel-hidrogel yang pada awalnya adalah ± 30 mm mengalami proses kontraksi/menciut dengan meningkatnya suhu hingga 40 °C secara perlahan-lahan hingga mencapai ukuran ± 13 mm (terjadi penciutan sebesar ± 17 mm) pada suhu LCST. Selanjutnya pada kenaikan suhu air dari 40 hingga 70 °C ($T>LCST$), ukuran diameter dari semua hidrogel tidak berubah (konstan). Terjadinya perubahan ukuran diameter hidrogel ini disertai pula dengan perubahan penampilan fisik yang pada suhu $T<LCST$ berbentuk transparan berubah menjadi *opaque* (gelap) pada suhu $T>LCST$. Kotono dkk [41] melaporkan bahwa karakter suhu kritis dalam kerangka jaringan hidrogel dikarenakan adanya keseimbangan gugus hidrofilik dan gugus hidrofobik dalam struktur

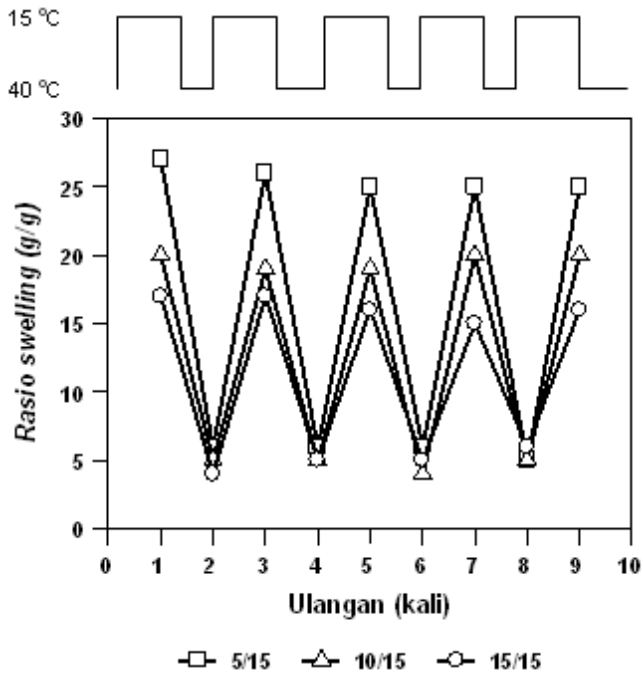
jaringannya. Kondisi kesetimbangan gugus hidrofilik-hidrofobik hidrogel dapat diilustrasikan dengan Gambar 5.

Jika ke dalam suatu media yang berisi hidrogel diberikan suatu stimulasi misalnya, efek suhu (panas). Maka, hidrogel akan ini meresponnya dengan cara *swelling* atau *deswelling*. Respon yang diberikan oleh hidrogel ini disebabkan terganggunya kesetimbangan gugus hidrofilik-hidrofobik dalam jaringan hidrogel. Pada kondisi *swelling*, gugus hidrofilik lebih dominan dibandingkan gugus hidrofobik. Sedangkan pada kondisi *deswelling*, gugus hidrofobik lebih dominan dibandingkan gugus hidrofilik. Suhu kritis LCST ini merupakan suhu peralihan kondisi dominasi gugus hidrofilik ke kondisi hidrofobik atau sebaliknya dalam struktur jaringan hidrogel. Timbulnya warna transparan, hal ini mencerminkan adanya sejumlah air dalam hidrogel. Sebaliknya, warna *opaque* yang tampak pada kondisi *deswelling*, hal ini disebabkan jumlah air dalam jaringan hidrogel relatif kecil mendekati nilai $RS = 0$

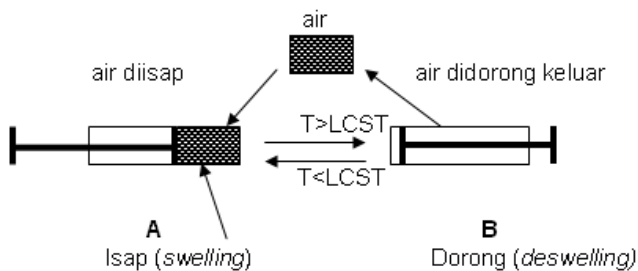
Pengujian pemakaian ulang hidrogel

Secara ekonomis, pada umumnya hidrogel peka (tanggap) suhu didesain untuk pemakaian berulang kali. Oleh karena itu, hidrogel harus mempunyai ketahanan sifat fisik yang baik. Salah satu cara untuk pengujian sifat fisik ini adalah dengan menguji sifat *swelling-deswelling* pada pemakaian berulang kali. Pada Gambar 6 disajikan pengaruh pemakaian ulang hingga 9 kali siklus pemakaian hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) pada komposisi 5/15, 10/15 dan 15/15 hasil iradiasi dosis 10 kGy, diukur pada suhu ulang 15 dan 40 °C. Nilai RS setiap suhu pengukuran hidrogel adalah pada kondisi *swelling* maksimum yang diukur setelah hidrogel direndam dalam air suling selama 24 jam (keadaan kesetimbangan maksimum). Uji ulangan pertama menunjukkan kondisi *swelling* hidrogel pada suhu 15 °C dengan nilai RS yang berkisar 18-28 g/g. Kemudian, pada uji ulangan kedua pada suhu 40 °C, hidrogel mengalami *deswelling* dengan nilai RS yang relatif menurun secara signifikan berkisar 3-6 g/g. Pada pengujian ulangan selanjutnya yang terdiri dari ulangan ke 3 pada suhu 15 °C, ke 4 pada suhu 40 °C secara bergantian hingga ulangan ke 9 yang merupakan kondisi *swelling-deswelling* hidrogel berbentuk seperti pulsa. Pada suhu uji ulang 15 °C dan 40 °C, terlihat bahwa pola *swelling-deswelling* hidrogel relatif tidak berubah hanya terjadi sedikit penurunan pada nilai RS dari hidrogel NIPAAm-ko-PVA) pada komposisi PVA:INPAAm 15/5% dengan naiknya siklus uji ulang.

Hal ini menunjukkan bahwa hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) dapat dipakai berulang kali dengan sifat fisik yang relatif tidak berubah. Berdasarkan sifat *swelling-deswelling* berbentuk pulsa pada pemakaian



Gambar 6. Pengaruh pemakaian ulang pada *rasio swelling* hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) komposisi 5/15, 10/15 dan 15/15 (% berat) hasil iradiasi dosis 10 kGy.



Gambar 7. Sistem pompa dari matriks poli (PVA-ko-NIPAAm)

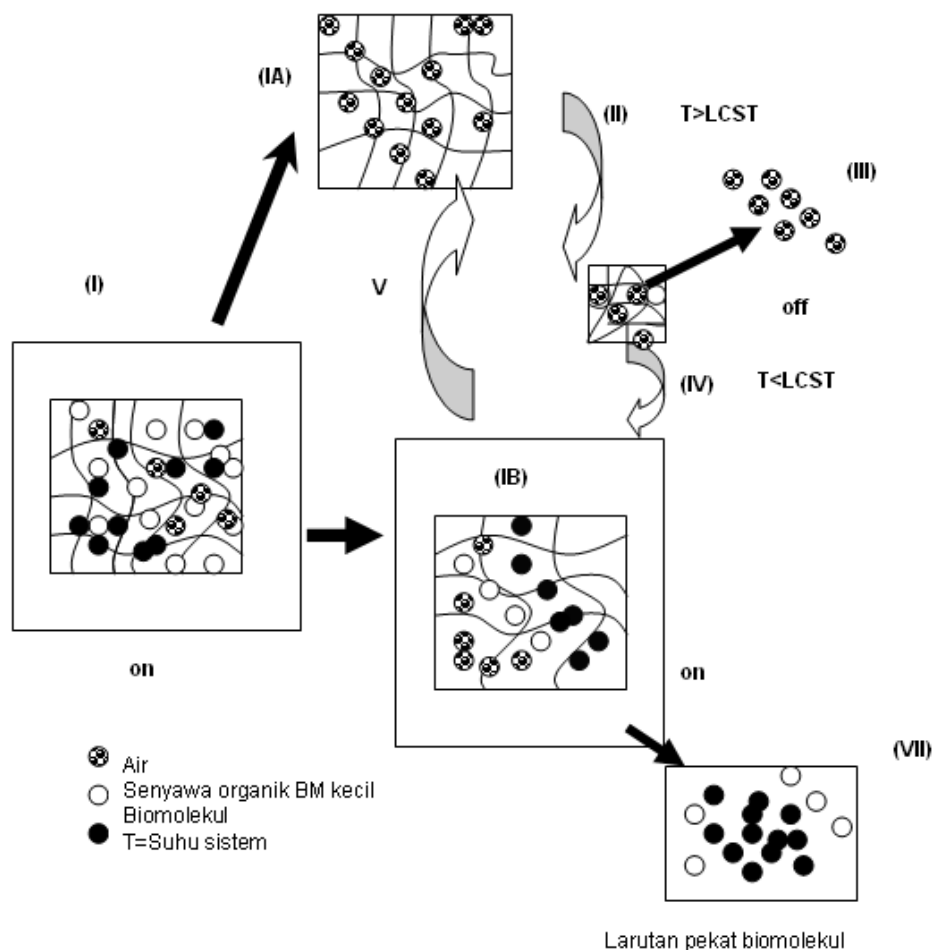
ulang pada suhu 15 °C (*swelling*) dan 40 °C (*deswelling*), dapatlah diprediksikan bahwa matrik hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) bersifat sebagai sistem pompa (Gambar 7). Mekanisme sistem pompa dari hidrogel diprediksikan sebagai berikut :

Sistem kerja pompa dari hidrogel ditunjukkan pada kondisi peralihan suhu kritis LCST. Hal ini dapat diuji dengan merendam hidrogel pada awalnya dalam air pada suhu dibawah suhu LCST ($T < LCST$). Pada kondisi ini hidrogel akan meresponnya dengan mengekspansi jaringannya, sebagai akibatnya air akan masuk ke dalam struktur jaringannya di hidrogel *swelling*. Dengan perkataan lain, pada kondisi ini hidrogel menyedot air dari sistem yang dapat juga disebut sebagai kondisi on (membuka). Lalu, suhu dari sistem dinaikkan hingga melewati suhu LCST ($T > LCST$), maka hidrogel akan memberikan respon dengan melakukan kontraksi

jaringannya dan air keluar dari jaringannya sebagai akibatnya hidrogel akan *deswelling*. Dengan perkataan lain, pada kondisi ini hidrogel mengeluarkan air dari sistem yang dapat juga disebut sebagai kondisi off (menutup). Jika peristiwa *swelling* (menyedot air) dan *deswelling* (mengeluarkan air) ini diulang, maka kinerja dari hidrogel ini mirip seperti kerja pompa. Oleh karena itu, sistem kerja dari hidrogel pada peralihan suhu kritis LCST layaknya bersifat sebagai sistem pompa (isap-dorong) atau sistem tutup (off) – buka (on). Dengan melakukan manipulasi suhu kritis LCST, maka aplikasi hidrogel peka suhu ini akan mempunyai cakupan yang luas.

Kemungkinan aplikasi hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm)

Berdasarkan karakter *swelling* dan *deswelling* pada suhu kritis LCST (40 °C) yang dapat dipakai ulang dengan pola yang relatif konstan dan tidak terjadi perubahan sifat fisik hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm). Aalah satu kemungkinan aplikasi hidrogel ini adalah sebagai bahan on-off (Gambar 7) *dewatering agent* dalam pemekatan larutan senyawa organik (biomolekul) berdasarkan sifat adsorpsi dan desorpsi air pada keadaan peralihan suhu kritis (LCST) (41-43). Cara kerja dari hidrogel ini disajikan pada Gambar 8. Mula-mula hidrogel direndam dalam media yang mengandung senyawa-senyawa biomolekul yang larut dalam air pada suhu dibawah suhu kritis LCST ($T < LCST$). Pada kondisi ini hidrogel mengekspansi struktur jaringannya (keadaan on), I, dan menyerap air hingga kondisi kesetimbangan. Selanjutnya hidrogel dikeluarkan (IA) dari larutan induk (I). Kemudian hidrogel yang telah mengandung air dalam jaringannya diproses lebih lanjut, dimasukkanke dalam sistem pada suhu diatas suhu kritis $T > LCST$ (II) hingga kondisi maksimum. Pada keadaan ini, air dikeluarkan dari hidrogel (III). Selanjutnya hidrogel yang tidak berisi air ini diswellingkan kembali pada suhu $T < LCST$ (IV) dalam larutan sisa (IB) hingga *swelling* maksimum dan terjadi pengulangan penyerapan air dalam larutan sisa. Hidrogel yang telah menyerap air ini selanjutnya dikeluarkan dari sistem dan dilakukan proses yang sama seperti sebelumnya yaitu hidrogel dikeluarkan dari larutan sisa (IB) melalui tahap V. Hidrogel ini diproses selanjutnya melalui tahap II ($T > LCST$) dan tahap IV sama seperti semula. Jika hidrogel ini diproses melalui tahapan utama yang terdiri dari tahap II ($T > LCST$) dan tahap IV ($T < LCST$) secara berulang kali, maka pada akhirnya akan diperoleh larutan biomolekul yang pekat, VII. Selain itu, lebih jauh lagi hidrogel berbasis NIPAAm ini juga digunakan sebagai matrik drug *delivery system*, immobilisasi enzim, *tissue engineering*, dan kromatografi [2-5,7,44].



Gambar 8. Skema proses pemekatan larutan organik menggunakan hidrogel peka suhu

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapatlah disimpulkan antara lain :

1. Hidrogel (PVA-ko-NIPAAm) hasil iradiasi peka (*responsive*) terhadap perubahan suhu. Suhu LCST hidrogel hasil iradiasi berada pada suhu 30 dan 40 °C.
2. Fraksi gel maksimum hidrogel (PVA-ko-NIPAAm) dapat dicapai hingga 95% pada dosis iradiasi 30 kGy dan konsentrasi PVA 15%.
3. Perubahan konsentrasi PVA tidak menyebabkan perubahan pada suhu kritis LCST hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm).
4. Hidrogel poli(PVA-ko-NIPAAm) menunjukkan sifat stabil pada pengujian ulang (*swelling-deswelling*).
5. Penggabungan PVA ke dalam NIPAAm menaikkan rasio *swelling* hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) yang relatif lebih besar dibandingkan poli(NIPAAm).
6. Meningkatnya konsentrasi PVA 5% dalam hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) menyebabkan *rasio swelling*nya relatif menurun.

7. Berdasarkan karakter yang dapat dipakai ulang dalam kondisi *swelling* (menyerap air)-*deswelling* (mengeluarkan air), hidrogel poli (PVA-ko-NIPAAm) bersifat sebagai sistem pompa/on-off dan selayaknyalah dapat dipertimbangkan sebagai kandidat matriks untuk aplikasi di bidang kimia, farmasi dan kesehatan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan pada IAEA yang telah memberikan bantuan dana penelitian dengan no. riset kontrak 10046/RO/Japan dan pada rekan-rekan di iradiator IRKA, PATIR-BATAN, serta pada Bpk A.Sudrajat dan Ibu Dewi S.P. yang telah banyak membantu hingga penelitian ini selesai.

DAFTAR PUSTAKA

1. Staff Writer, 1993, *Techno Japan*, 26 (9), 8-15.
2. Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 1999, *Trends Biotechnol.*, 17 (8), 335-340.

3. Jeong, B. and Gutowska, A., 2002, *Trends Biotechnol.*, **20** (7), 305-311.
4. Russell, T.P., 2002, *Science*, 297(5583), 964-967.
5. Roy, I. and Gupta, M.N., 2003, *Chem. Biol.*, **10** (12), 1161-1171.
6. Murakami, Y. and Maeda, M., 2004, *Expected Material for the Future*, **4** (8), 24-29.
7. Alarcon, L.H.C., Pennadam, S., and Alexander, C., 2005, *Chem. Soc. Rev.*, **34** (3), 276-285.
8. Kost, J. and Langer, R., 2001, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **46** (1-3), 125-148.
9. Kaetsu, I., Uchida, K., Morita, Y., and Okubo, M., 1992, *Radiat. Phys. Chem.*, **40** (2), 157
10. Kim, J.H. and Lee, T.R., 2004, *Chemistry of Materials. (Chem. Matter)*, **16**, 3647-3651.
11. Liu, X.M., Wang, L.S., Wang, L., Huang, J., and He, C., 2004, *Biomaterials*, **25**, 5659-5666.
12. Yu, H. and David, W.G., 1993, *J. of Applied Polymer Science*, **49**, 1553.
13. Still, R.A., Chung, E., Burghardz, W.E., Healy, K.E., 2004, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **15** (7), 865-78.
14. Shin, Y., Liu, J., Chang, J.H., and Evarhos, G.J., 2002, *Chem. Common.*, **16**, 1718-1719.
15. Park, K.H., Na, K., Kim, S.W., Jung, S.Y., Patk, K.H., and Chung, H.M., 2005, *Biotechnol. Lett.*, **27** (15), 1081-6.
16. Kim, S. and Healy, K.E., 2003, *Biomacromolecules*, **4** (5), 1214-23.
17. Pan., L.C., Chien, C.C., 2003, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **55**, 87-94.
18. Nichke, M., Gramm, S., Götze, T., Valtink, M., Drichel, J., Voit, B., Engelmann, K., and Werner, C., 2007, *Biomed. Mater. Res. A.*, **80** (4), 1003-10.
19. Na, K., Kim, S.W., Sun, B.K., Woo, D.G., Yang, H.N., Chung, H.M., and Park, K.H., 2007, *Biomaterials.*, **28** (16), 2631-7.
20. Guan, J., Hong, Y., Ma, Z., and Wagner, W.R., 2008, *Biomacromolecules*, **9** (4), 1283-92.
21. Kanazawa, H., Nishikawa, M., Mizutani, A., Sakamoto, C., Morita, M., Murase, Y., Nagata, Y., Kikuchi, A. and Okano, T., 2008, *J. Chromatogr. A.*, **1191** (1-2), 157-61.
22. Jin, W., Zong, Y.C., Michael, M., Kuang, S.H., Meng, Y.L., Shu, S., and Hain, H.B., 2005, *Biomedical Microdevice*, **7**, 313-322.
23. Erizal, E., 2008, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 13-20.
24. Erizal, E., 2006, *Prosiding Simposium Nasional Polimer VI*, 111-115.
25. Cavalieri, F., Miano, F., D'Antona, P., and Paradossi, G., 2004, *Biomacromolecules*, **5** (6), 2439-46.
26. Grant, C., Twigg, P., Egan, A., Moody, A., Smith, A., Eagland, D., Crowther, N., and Britland, S., 2006, *Biotechnol Prog.*, **22** (5), 1400-6.
27. Nuttelman, C.R., Henry, S.M., Anseth, K.S., 2002, *Biomaterials*, **17**, 3617-26.
28. Fenglan, X., Yubao, L., Xiaoming, Y., Hongbing, L., and Li, Z., 2007, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **18**, 635-40.
29. Millon, L.E., Mohammadi, H., and Wan, W.K., 2006, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater*, **79**, 305-11.
30. Nugent, M.J. and Higginbotham, C.L., 2007, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **67**, 377-86.
31. Chowdhury, M.N., Alam, A.K., Dafader, N.C., Haque, M.E., Akhtar, F., Ahmed, M.U., Rashid, H., and Begum, R., 2006, *Biomed. Mater. Eng.*, **16**, 223-8.
32. Fussell, G., Thomas, J., Scanlon, J., Lowman, A., Marcolongo, M. J., 2005, *Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **16**, 489-503.
33. Degirmenbasi, N., Kalyon, D.M., and Birinci, E., 2006, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **48**, 42-9.
34. Sanju, F., Manmohan, K., and Lalit, V., 2004, *Radiat. Phys.*, 481-486.
35. Swasono, R.T., Erizal, E., and Hendriyanto, H., 2006, *Jurnal Sains dan Technology Nuklir Indonesia*, 1-16.
36. Omidian, H. and Rocca, J.G., 2006, *Macromol. Biosci.*, 703-10.
37. Sairam, M., Babu, V.R., Vijaya, B., Naidu, K., and Aminabhavi, T.M., 2006, *Int. J. Pharm.*, **320** (1-2), 131-136.
38. Gupta, P., Vermani, K., and Garg, S., 2002, *Drug Discov. Today*, **15**:7 (10), 569-579.
39. Sperling, L.H. 1981, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", *Plenum Press*, Bab. I.
40. Charlesby, A., 1960, "Atomic Radiation and Polymers", *Pergamon Press, Oxford*.
41. Kotonno, H., Sanui, K., Ogata, N., Okano, T., and Sakurai, Y., 1991, *Polymer Journal*, **23** (10), 1179.
42. Ser-shen, S.R., Westcott, S.L., Halas, N.J., and West, J.L., 2000, John Wiley & Sons, Inc.
43. Hoffmann, A.S., Afrassiabi, A., and Dong, L.C., 1986, *Journal Of Controlled Release*, **4**, 213-222.
44. Tsung, H.Y., 2008, *Recent Patents on Materials A Science*, **1**, 29-40.