

KARAKTERISASI SUDUT KONTAK DAN BIODEGRADASI PADA KOMPOSIT *POLYLACTIDE ACID (PLA)* – *POLYCAPROLACTONE (PCL)* UNTUK APLIKASI BIOMATERIAL

Dina Novera Serfandi^{1*}, Putu Hadi Setyarini¹, Purnami Purnami¹, dan Sulistyono Sulistyono²

¹Departemen Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Brawijaya

Jl. Mayjen Haryono 167, Malang, Indonesia 65145

²Jurusan Teknik Mesin, Politeknik Negeri Malang

Jl. Soekarno Hatta 9, Malang, Indonesia 65145

*Email: dinanovera9@gmail.com

Abstrak

Komposit *polylactide acid (PLA)* dan *polycaprolactone (PCL)* secara ekstensif sedang dieksplorasi dalam beberapa tahun terakhir ini untuk aplikasi biomedis karena karakteristiknya yang menjanjikan, termasuk sifat biodegradabilitas. Karena memiliki sifat biokompatibilitas, biodegradabilitas, dan tidak beracun maka *PLA* merupakan material yang sesuai untuk implan. *Polycaprolactone (PCL)* adalah anggota polimer biodegradable dari keluarga poliester alifatik. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui hidrofobisitas permukaan spesimen material *PLA* murni dan komposit *PLA-PCL* dan untuk mengetahui kecepatan degradasi spesimen *PLA* murni dan komposit *PLA-PCL*. Metode dalam penelitian ini adalah dengan cara ekstrusi agar material tercampur secara homogen kemudian filamen hasil ekstrusi dipotong dan dimasukkan ke dalam mesin injeksi untuk pembuatan spesimen pengujian. Hasil pengujian hidrofobisitas menunjukkan bahwa spesimen dengan material *PLA* murni dan komposit *PLA-PCL* merupakan kategori hidrofilik karena sudut yang terbentuk adalah $60,30^\circ$ dan 65° . Berdasarkan pengujian immerse nilai sudut kontak berbanding terbalik dengan nilai pengurangan berat selama proses pengujian. Seperti *PLA* murni, semakin kecil nilai sudut kontak maka semakin besar nilai pengurangan berat karena kemampuan material lebih cepat terdegradasi. Dan untuk komposit *PLA-PCL* mempunyai nilai sudut kontak yang lebih besar dikarenakan penambahan *PCL* yang mempunyai kemampuan terdegradasi lebih lama dibandingkan dengan *PLA*.

Kata kunci: Biodegradable, hidrofilik, hidrofobisitas, *polycaprolactone*, *polylactide acid*

1. PENDAHULUAN

Komposit *polylactide acid (PLA)* dan *polycaprolactone (PCL)* secara luas sedang dieksplorasi dalam beberapa tahun terakhir ini untuk aplikasi biomedis karena karakteristiknya yang menjanjikan, termasuk sifat biodegradabilitas. Baik *PLA* dan *PCL* dianggap sebagai bahan biomedis oleh *Food and Drug Administration USA*, karena biokompatibilitasnya (Guo dkk., 2019). Produk akhir yang diperoleh setelah biodegradasi *PLA*, antara lain seperti air, karbon dioksida dan asam hidroksil, yang dapat diterima dengan baik oleh tubuh manusia (Benatti dkk., 2019). Meskipun *PLA* memiliki kekuatan yang memadai, ia tidak memiliki kekuatan mekanis yang memadai (Farah dkk., 2019; Kelnar dkk., 2017). Selain itu, *PLA* menunjukkan keterbasahan yang buruk tetapi menunjukkan tingkat biodegradasi yang lebih cepat dibandingkan dengan *PCL*. Penambahan *PCL* bertujuan untuk menyesuaikan sifat yang diinginkan, para peneliti telah memanfaatkan serat alami seperti sutra, kolagen dan komposit *PLA* berbasis kitosan. Pencampuran *PLA* dengan *PCL* adalah salah satu alternatif yang dipilih untuk mengendalikan laju degradasi dan sifat-sifat lainnya (Kakroodi dkk., 2018). *PCL* memiliki *elongation at break* yang tinggi dengan sifat pelepasan pembawa yang terkontrol tetapi tingkat degradasi yang lambat (hingga 4 tahun) (Hayashi dkk., 2001). Campuran *PLA* dan *PCL* diinginkan untuk mencapai kombinasi yang optimal dari sifat biomedis dan mekanik (Haq dkk., 2017) dan oleh karena itu secara luas dipertimbangkan untuk aplikasi rekayasa jaringan. *PLA* menawarkan kekuatan mekanik yang lebih baik sementara *PCL* memberikan toleransi regangan, meningkatkan permeabilitas dan mengurangi tingkat degradasi (Najera dkk., 2018).

Poly lactide Acid (PLA) telah banyak diteliti untuk aplikasi biomedis karena mempunyai sifat biokompatibilitas, biodegradabilitas, dan tidak beracun terhadap tubuh manusia. *PLA* terbuat dari pati yang diperoleh dari alam seperti jagung, gula, tebu, gandum, dll. Pati diproses dengan metode fermentasi atau proses kimia lainnya (Shirai dkk., 2018). Karena memiliki sifat biokompatibilitas, biodegradabilitas, dan tidak beracun maka *PLA* merupakan material yang sesuai untuk implan (Paolini dkk., 2018; Wang dkk., 2017). Material lain yang digunakan untuk aplikasi biomedis adalah komposit polimer berbasis serat alam seperti kitosan, serat sutra dan kolagen (Balagangadharan dkk., 2017; Sharif dkk., 2018).

Polycaprolactone (PCL) adalah anggota polimer biodegradable dari keluarga poliester alifatik yang penggunaannya meliputi pengembangan pembalut luka, alat kontrasepsi, alat fiksasi, dan sistem penghantaran obat. *PCL* telah digunakan dalam pengiriman obat untuk pengobatan beragam penyakit, tetapi juga telah diperluas untuk memasukkan protein, peptida, vaksin, dan molekul bioaktif lainnya. *PCL* biasanya diperoleh dengan proses polimerisasi dengan menggunakan monomer dan inisiator. Polimer yang dihasilkan kemudian dibekukan-kering dan disimpan untuk penggunaan lebih lanjut, yang meliputi perolehan nanopartikel, mikropartikel dan perancah. Saat ini para ilmuwan mengembangkan teknologi meniru cara kerja alam pada suatu daun yang dikenal dengan istilah *biomimetics*. Salah satu fenomena fisika yang menarik di alam adalah sifat hidrofobik dari suatu daun.

Hidrofobik berasal dari kata Hidro (air) dan phobos (takut) adalah sifat takut air atau anti air. Sifat hidrofobik bisa dijumpai di alam contohnya permukaan suatu daun contohnya daun talas yang selalu bersih dan tak terlihat basah meski terkena air. Jika ada kotoran menempel pada permukaan daun maka kotoran tersebut akan terhalau oleh air yang menggelinding dipermukaan tersebut. Kondisi hidrofobik suatu permukaan dapat diketahui dengan mengukur sudut kontak yang terbentuk pada permukaan. Sudut kontak didefinisikan sebagai sudut yang terbentuk antara droplet dengan permukaan padat yang kontak ketika droplet ditetaskan. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui hidrofobisitas permukaan spesimen material *PLA* dan komposit *PLA-PCL*.

2. METODOLOGI

2.1. Material

Material yang digunakan dalam penelitian ini adalah *PLA* dan *PCL biodegradable* dan *medical grade*, dengan titik leleh untuk *PLA* adalah 170-210°C dan *PCL* adalah 58-60°C. Dengan ukuran butiran *PLA* dan *PCL* hampir sama yaitu antara 2 mm – 3 mm.

2.2. Persiapan Bahan

Material *PLA* dikeringkan dalam alat oven vakum dengan suhu 80°C selama 2 jam. Dan untuk material *PCL* dikeringkan dalam alat oven vakum dengan suhu 45°C selama 2 jam, tujuan proses pengeringan ini adalah untuk mengurangi kadar air dalam material dan untuk meminimalisir terjadinya *defect* saat proses pembuatan spesimen (Ranjan dkk., 2019). Kemudian kedua material dicampur sesuai dengan persentase yang sudah ditetapkan sebelumnya. Berikut ini persentase komposit.

Tabel 1. Persentase Komposisi

<i>PLA</i> (%)	<i>PCL</i> (%)
100	0
94	6

2.3. Pembuatan Spesimen

Material *PLA* dan *PCL* yang sudah dikeringkan selanjutnya dimasukkan ke dalam mesin *extrusi single screw* agar kedua material bisa tercampur secara homogen. Pada mesin *extrusi single screw* ini terdapat dua *heater* dimana *heater* bagian depan atau *heater* yang terhubung dengan *nozzle* disetting dengan suhu 175°C dan *heater* bagian belakang disetting dengan suhu 50°C. Dalam proses ekstrusi ini menghasilkan bentuk berupa filamen dengan diameter 1,75mm. Kemudian filamen dipotong dengan ukuran 3mm – 5mm untuk memudahkan proses injeksi. Setelah filamen dipotong, selanjutnya

dimasukkan ke *hopper* mesin injeksi dengan merk Burkert tipe RN-350 dengan suhu proses 170°C dan tekanan injeksi sebesar 5 bar. Dari proses injeksi ini menghasilkan spesimen untuk pengujian sudut kontak.

2.4. Pengujian

Pengujian yang dilakukan dalam penelitian ini adalah pengujian hidrofobisitas dengan cara meneteskan larutan *HBSS* (*Hank's Balanced Salt Solution*) ke permukaan spesimen menggunakan *syringe* diameter 1mm dengan sudut 50° saat meneteskan cairan dan ketinggian 10mm. Kemudian sudut kontak yang terbentuk diambil gambarnya menggunakan kamera DSLR canon D60 yang diletakkan sejajar dengan spesimen dengan jarak kamera dan spesimen sebesar 100mm. *HBSS* (*Hank's Balanced Salt Solution*) adalah larutan dengan konsentrasi ion yang mendekati konsentrasi plasma darah manusia, disimpan di bawah kondisi pH yang ringan dan suhu fisiologis yang identik. Dengan kandungan larutan *HBSS* seperti yang ditunjukkan di tabel di bawah ini:

Tabel 2. Komposisi Larutan *HBSS* (Sumber: Hu dkk., 2018)

Ion	Komposisi Kimia (mmol/L)
Na ⁺	142
K ⁺	5,8
Mg ²⁺	0,8
Ca ²⁺	2,5
Cl ⁻	145
HCO ₃ ⁻	4,2
HPO ₄ ²⁻	0,3
SO ₄ ⁻	0,8
H ₂ PO ₄ ⁻	0,4

Selain pengujian sudut kontak, pada penelitian ini juga dilakukan pengujian *immerse* pada spesimen *PLA* murni dan komposit *PLA-PCL*. Pengujian *immerse* ini bertujuan untuk mengetahui degradasi spesimen *PLA* murni dan komposit *PLA-PCL* untuk membuktikan apakah spesimen ini layak untuk aplikasi biomaterial. Pengujian *immerse* dilakukan selama 7 hari perendaman dalam larutan *HBSS*. Sebelum spesimen direndam dalam larutan *HBSS*, spesimen ditimbang terlebih dahulu untuk mengetahui berat awal spesimen dan setiap 1x24 diangkat dan dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 80°C selama 2 jam kemudian ditimbang untuk mengetahui pengurangan beratnya (Zhang dkk., 2020). Untuk mengetahui pengurangan berat pada spesimen dapat dihitung menggunakan persamaan di bawah ini:

$$WL = \frac{(W_o - W)}{W_o} \times 100\% \quad (1)$$

Dengan

WL : weight loss (%)

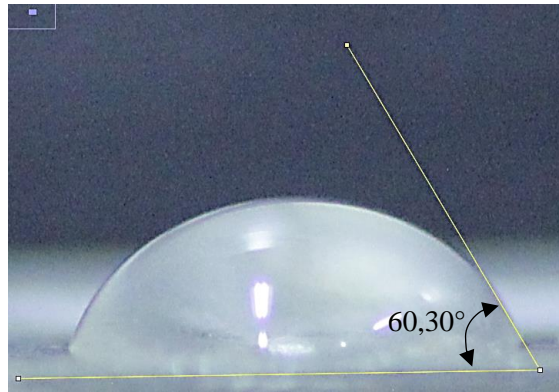
W_o : berat awal (gr)

W : berat setelah dikeringkan (gr)

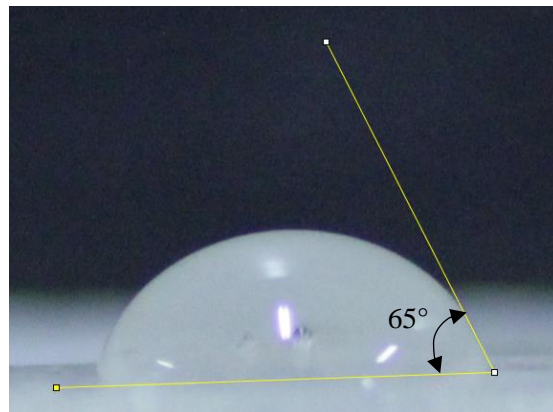
Sumber: Li dkk., 2004

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengujian sudut kontak ditunjukkan pada gambar 1 dan gambar 2. Gambar 1 adalah sudut kontak pada spesimen *PLA* murni dan gambar 2 adalah sudut kontak pada spesimen komposit *PLA-PCL*.

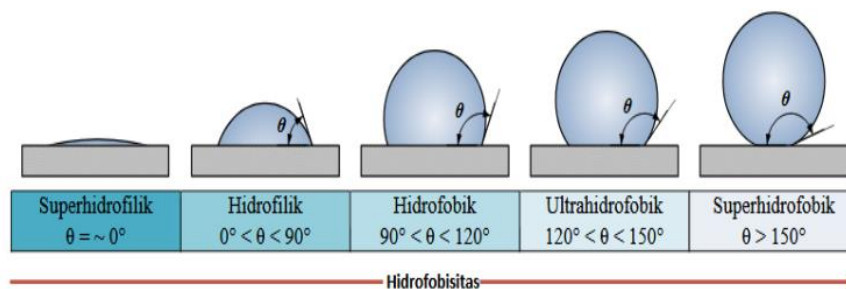


Gambar 1. Sudut Kontak PLA Murni



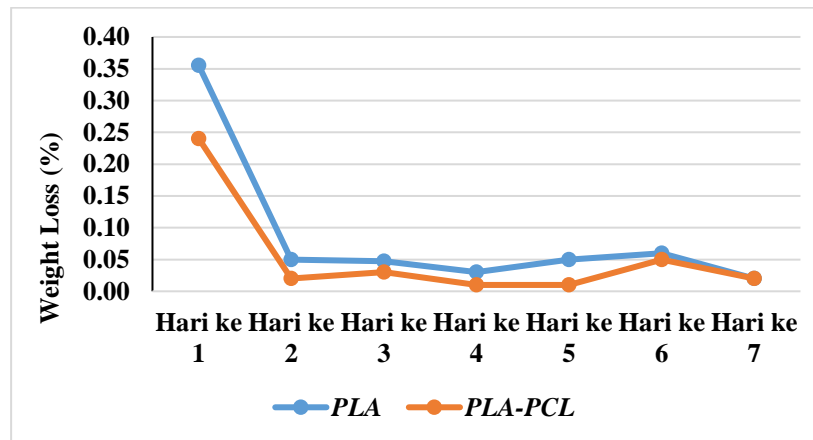
Gambar 2. Sudut Kontak Komposit PLA-PCL

Dari pengujian yang dilakukan sudut kontak yang terbentuk di permukaan spesimen *PLA* murni sebesar $60,30^\circ$ dan sudut kontak yang terbentuk di permukaan spesimen komposit *PLA-PCL* sebesar 65° . Besarnya nilai sudut kontak dari kedua spesimen menunjukkan bahwa sifat dari spesimen adalah hidrofilik karena sudut yang terbentuk besarnya lebih dari 0° dan kurang dari 90° . Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh (Subagyo dan Muliadi, 2017) yang menyatakan bahwa permukaan suatu spesimen yang memiliki sudut kontak antara $90^\circ < \theta < 120^\circ$ disebut *hydrophobic*. Untuk permukaan spesimen yang memiliki sudut kontak $\theta > 150^\circ$ disebut dengan istilah *superhydrophobic*, permukaan yang memiliki sudut kontak antara $0^\circ < \theta < 90^\circ$ disebut dengan istilah *hydrophilic* sedangkan untuk yang memiliki sudut kontak $\theta \sim 10^\circ$ disebut dengan istilah *superhydrophilic*. Hidrofobitas suatu permukaan spesimen mempunyai nilai kontak yang berbeda setiap sifat yang ditunjukkan oleh gambar di bawah ini:



Gambar 3. Sifat Permukaan Menurut Sudut Kontak. Sumber: (Subagyo dan Muliadi, 2017)

Dari teori yang ditunjukkan oleh gambar 3 dapat disimpulkan bahwa, jika sudut kontak semakin besar maka *sliding angle* semakin kecil dan sifat hidrofobisitas suatu permukaan semakin meningkat sehingga dapat membentuk sifat penolak cairan lebih baik. Seperti yang terjadi pada kedua spesimen, kedua spesimen mempunyai nilai sudut kontak yang berbeda dengan nilai sudut kontak *PLA* murni lebih kecil dibandingkan dengan nilai sudut kontak pada komposit *PLA-PCL*. Hal ini terjadi karena penambahan *PCL* menyebabkan pori-pori berkurang dan mengecil sehingga cairan yang ada di permukaan spesimen tidak dapat terserap maupun menyebar dan menyebabkan sudut kontak menjadi besar nilainya.



Gambar 4. Persentase Pengurangan Berat Selama Pengujian *Immerse*

Hasil pengujian *immerse* menunjukkan bahwa pengurangan berat yang terjadi pada *PLA* murni dan komposit *PLA-PCL* berbeda. *PLA* murni pengurangan beratnya lebih besar nilainya dibandingkan dengan komposit *PLA-PCL*. Hal ini terjadi karena penambahan *PCL* menyebabkan proses degradasi berjalan lebih lambat dibandingkan dengan *PLA* murni seperti penelitian yang dilakukan oleh (Hassanajili dkk., 2019) menyatakan bahwa material *PCL* mempunyai laju degradasi lebih lama dibandingkan dengan *PLA*. *PCL* membutuhkan waktu 1-2 tahun untuk dapat mengalami degradasi secara sempurna (Hassanajili dkk., 2019).

Pengurangan berat pada kedua spesimen juga berhubungan dengan sudut kontak yang terjadi. Pada *PLA* murni mempunyai nilai sudut kontak yang lebih kecil dibandingkan dengan komposit *PLA-PCL*. Nilai sudut kontak yang lebih kecil mempunyai nilai persentase pengurangan berat yang besar karena sifat material *PLA* mempunyai kemampuan menyerap cairan lebih baik dibandingkan dengan material *PCL* sehingga cairan mudah menyebar dan menyebabkan sudut kontak nilainya kecil. Jadi nilai sudut kontak berbanding terbalik dengan besarnya persentase pengurangan berat.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang dilakukan maka didapatkan hasil bahwa spesimen *PLA* murni dan komposit *PLA-PCL* bersifat hidrofilik karena mempunyai sudut kontak masing-masing $60,30^\circ$ dan 65° . Besarnya sudut kontak dipengaruhi oleh komposisi material, dan penambahan material *PCL* menyebabkan nilai sudut kontak meningkat. Nilai sudut kontak berhubungan dengan pengurangan berat setelah pengujian *immerse*. Nilai sudut kontak berbanding terbalik dengan pengurangan berat, semakin kecil nilai sudut kontak maka semakin besar nilai pengurangan berat. Hal ini dikarenakan kemampuan material dalam terdegradasi. Pada *PLA* murni mempunyai sudut kontak $60,30^\circ$ mempunyai nilai pengurangan berat yang lebih besar dibandingkan dengan komposit *PLA-PCL* yang mempunyai nilai sudut kontak lebih besar yaitu sebesar 65° dengan nilai pengurangan berat lebih kecil daripada *PLA* murni. Jadi dapat disimpulkan bahwa *PLA* murni mempunyai nilai sudut kontak $60,30^\circ$ dan lebih cepat

terdegradasi dibandingkan dengan komposit *PLA-PCL* yang mempunyai nilai sudut kontak sebesar 65° dan lebih lambat proses degradasinya.

DAFTAR PUSTAKA

- Balagangadharan, K., Dhivya, S., Selvamurugan, N., 2017. Chitosan Based Nanofibers in Bone Tissue Engineering. *International Journal of Biological Macromolecules* 104, pp. 1372-1382.
- Benatti, A.C.B., Pattaro, A.F., Rodrigues, A.A., Xavier, M.V., Kaasi, A., Barbosa, M.I.R., Jardini, A.L., Filho, R.M., Kharmandayan P., (2019), Bioreabsorbable Polymers for Tissue Engineering: PLA, PGA, And Their Copolymers. *Materials for Biomedical Engineering*, pp. 83-116.
- Farah, S., Anderson, D.G., Langer, R., (2019), Physical and Mechanical Properties Of PLA, And Their Functions in Widespread Applications: A Comprehensive Review. *Advanced Drug Deliv Reviews*, pp. 367-392.
- Guo, Y., Kai, L., Ji, Y., (2019), New Degradable Composite Elastomers Of POC/PCL Fabricated Via In-Situ Copolymerization Blending Strategy. *European Polymer Journal*, pp. 337-343.
- Haq, R.H.A., Rahman, M.N.A., Ariffin, A.M.T., Hassan, M.F., Yunus, M.Z., Adzila, S., (2017), Characterization and Mechanical Analysis of PCL/PLA Composites for FDM Feedstock Filament. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*.
- Hassanajili, S., Pour, A.K., Oryan, A., Khozani, T.T., (2019), Preparation and Characterization of PLA/PCL/HA Composite Scaffolds Using Indirect 3D Printing for Bone Tissue Engineering. *Materials Science & Engineering C* 104.
- Hayashi, T., Kanai, H., Hayashi, T., (2001), Enzymatic Degradation of Poly(E-Caprolactone) Fibers In Vitro. *Polymer Journal*, pp. 38-41.
- Hu, G., Guan, K., Lu, L., Zhang, J., Lu, N., Guan, Y., (2018), Functional Surfaces by Laser Microprocessing for Biomedical Applications. *Engineering* 6.
- Kelnar, I., Kratochvil, J., Kapralkova, L., Zhigunov, A., Nevoralova, M., (2017), Graphite Nanoplatelets-Modified PLA/PCL: Effect of Blend Ratio and Nanofiller Localization on Structure and Properties. *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*.
- Kakroodi, A.R., Kazemi, Y., Rodrigue, D., Park, C.B., (2018), Facile Production of Biodegradable PCL/PLA In Situ Nanofibrillar Composites with Unprecedented Compatibility Between The Blend Components. *Chemical Engineering Journal*, pp. 976-984.
- Li, L., Ding, S., Zhou, C., (2004), Preparation and Degradation of PLA/Chitosan Composite Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, pp.274 –277.
- Najera, S.E., Michel, M., Kim, N.S., (2018). 3D Printed PLA/PCL/TiO₂ Composite for Bone Replacement and Grafting. *Materials Research Society*, pp. 2373-2378.
- Paolini, A., Leoni, L., Giannicchi, I., Abbaszadeh, Z., D’Oria, V., Mura, F., Dalla Cort, A., Masotti, A., (2018), MicroRNAs Delivery Into Human Cells Grown on 3D-Printed PLA Scaffolds Coated With A Novel Fluorescent PAMAM Dendrimer For Biomedical Applications. *Scientific Reports* 8, 13888.
- Ranjan, N., Singh, R., Ahuja, I.P.S., (2019), Material Processing of PLA-HAp-CS-Based Thermoplastic Composite Through Fused Deposition Modeling for Biomedical Applications. *Biomanufacturing*, pp. 123-136.
- Sharif, S., Ai, J., Azami, M., Verdi, J., Atlasi, M.A., Shirian, S., Samadikuchaksaraei, A., 2018. Collagen-Coated Nano-Electrospun PCL Seeded with Human Endometrial Stem Cells For Skin Tissue Engineering Applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 106, pp. 1578-1586.
- Shirai, M.A., Zanela, J., Kunita, M.H., Pereira, G.M., Rubira, A.F., Muller, C.M.O., Grossmann, M.V.E., Yamasita, F., (2016), Influence of Carboxylic Acids on Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch Biodegradable Sheets Produced by Calendering–Extrusion. *Advances in Polymer Technology*.
- Subagyo, R., Muliadi, R., (2017), Kaji Eksperimental Hidrofobitas Daun Dengan Variasi Volume Dan Bahan Droplet. *SJME Kinematika* 2, pp. 113-125.
- Wang, X., Li, G., Liu, Y., Yu, W., Sun, Q., 2017. Biocompatibility of Biological Material Polylactic

Acid with Stem Cells From Human Exfoliated Eeciduous Teeth. Biomedical Reports 6.
Zhang, H.Y., Jiang, H.B., Kim, J.E., Zhang, S.X., Kim, K.M., Kwon, J.S., (2020), Bioresorbable Magnesium-Reinforced PLA Membrane for Guided Bone/Tissue Regeneration. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 112.