

SINTESA DAN KARAKTERISASI HIDROGEL SUPER ABSORBEN POLIMER (SAP) BERBASIS SELULOSA MENGGUNAKAN *CROSSLINKING AGENT WATER-SOLUBLE CARBODIIMIDE (WSC)*

Lik Anah¹ dan Nuri Astrini
Pusat Penelitian Kimia – LIPI
Jl. Cisitua-Sangkuriang, Bandung 40135
¹ likanah@yahoo.com

Diterima : 26 Januari 2015, Revisi akhir : 20 April 2015, Disetujui terbit : 8 Mei 2015

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGEL SUPER ABSORBENT POLYMER (SAP) BASED ON CELLULOSE USING WATER SOLUBLE CARBODIIMIDE (WSC) AS CROSSLINKING AGENT

ABSTRACT

Carboxymethylcellulose (CMCNa), hydroxyethyl cellulose (HEC) were used as raw materials for synthesizing a superabsorbent polymer (SAP) hydrogel by solution polymerization techniques using of 2.5% water-soluble carbodiimide (WSC) as crosslinking agent and 1% citric acid as catalysator. The ratio of CMCNa to HEC at 1 : 1; 3 : 1; 5 : 1 and 10 : 1 were used as variable of process. The effect of monomer concentration on water absorbency and water uptake was studied. The swelling test showed that the highest water retention capacity (6.58 g/g) was reached at ratio CMCNa to HEC = 5 : 1 in 100 minutes and the deswelling test (61.47%) was reached at ratio CMCNa to HEC = 5 : 1 in 120 minutes. PPA absorb hydrogel was used as standard with equilibrium swelling 123 g/g. The SAP hydrogel were characterized by infra red spectroscopy, and the result showed that there were some of structural changes in height of few bands of hydrophylic groups such as =C-H at 2930 cm⁻¹, C-H antisym and sym at 2875 cm⁻¹, H-bonded -OH at 2375 cm⁻¹, -COO- antisym at 1600 cm⁻¹ whereas C-O at 1025 cm⁻¹.

Keywords: hydrogel, SAP, swelling, crosslinking, WSC

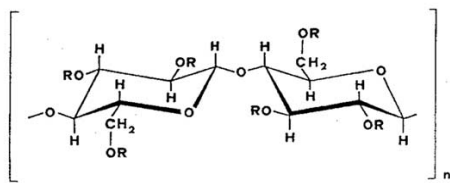
ABSTRAK

Super Absorbent Polymer (SAP) hydrogel yang disintesa melalui proses polimerisasi Carboxymethylcellulose (CMCNa), Hydroxyethyl Cellulose (HEC) menggunakan Water-soluble Carbodiimide (WSC) sebagai crosslinking agent telah dilakukan melalui teknik polimerisasi larutan (solution polymerization techniques). Pada percobaan awal telah ditetapkan konsentrasi monomer sebagai variabel proses yaitu CMCNa / HEC rasio = 1:1, 3:1, 5:1, 10:1 dan masing-masing rasio direaksikan dengan 2,5 % WSC dan 1 % asam sitrat sebagai katalisator. Pengaruh konsentrasi monomer diuji dari kemampuan hasil gel yang terbentuk dalam menyerap dan mengikat air (water uptake) yang divisualisasikan sebagai swelling dan deswelling ratio. Hasil uji swelling menunjukkan bahwa derajat swelling tertinggi dicapai pada rasio CMCNa / HEC = 5:1 dalam waktu 100 menit dengan derajat swelling = 6,58 g/g. Hidrogel PPA absorb komersial digunakan sebagai standar pembandingan dengan derajat swelling 123 g/g. Hasil uji deswelling menunjukkan bahwa persentase retensi air dalam gel adalah 61,47 % untuk rasio CMCNa / HEC = 5:1 pada 120 menit. Hasil karakterisasi gugus fungsi melalui analisis FTIR menunjukkan bahwa ada perbedaan nyata antara selulosa awal dengan selulosa yang direaksikan dengan WSC. Pita serapan tajam untuk gugus fungsi =C-H berada pada bilangan gelombang 2930 cm⁻¹ dan C-H antisym dan sym terjadi pada 2875 cm⁻¹, H-bonded-OH pada 2375 cm⁻¹, gugus fungsi -COO- antisym berada pada bilangan gelombang 1600 cm⁻¹, dan C-O terjadi pada 1025 cm⁻¹.

Kata kunci: hidrogel, SAP, swelling, crosslinking, WSC

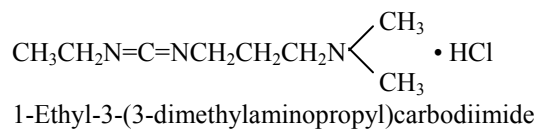
PENDAHULUAN

Penelitian tentang hidrogel yang berbasis selulosa (*cellulose-based hydrogel*) telah dilakukan oleh Sannino dkk., (2006) melalui *crosslinking* dari campuran larutan *hydroxyethylcellulose* (HEC) dan *carboxymethylcellulose sodium salt* (CMCNa) menggunakan *water soluble carbodiimide* (WSC, EDC, atau EDAC) untuk pembuatan *agent* pemberat dalam makanan (*dietary bulking agents*). Struktur kimia dari turunan selulosa dan *water soluble carbodiimide* (WSC) masing-masing ditunjukkan dalam Gambar 1 dan Gambar 2.



Gambar 1. Satuan Pengulangan (*Repeating Unit*) dari Turunan Selulosa

CMCNa, R= -H, -CH₂COONa
 HEC, R= -H, CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂OCH₂CH₂OH,
 -CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH.



Gambar 2. Molekul WSC, sebagai *Crosslinking Agent* untuk Turunan Selulosa

Dalam penelitian sebelumnya Sannino dkk., (2003 dan 2004) menyatakan bahwa keberadaan polielektrolit dari CMCNa adalah signifikan dalam meningkatkan kapasitas *swelling* hidrogel saat dibandingkan dengan hidrogel dari HEC murni, karena polielektrolit CMCNa adalah alami. Kenyataan tersebut menyebabkan timbulnya pengaruh Donnan (*Donnan type effect*) yang menimbulkan tekanan osmotik yaitu dorongan air menembus hidrogel dan selanjutnya pada proses pengeringan dengan aseton (*phase inversion*) menghasilkan pembentukan struktur mikroporos didalam material. Akibatnya meningkatkan kesetimbangan kapasitas *swelling* dan kecepatan respon terhadap stimulus lingkungan seperti pH, suhu, dll.

Material yang secara khas terbuat dari polimer hidrofilik yang memiliki kemampuan menyerap

air dalam volume besar, membengkak dengan cepat dalam suatu fluida biologi, mengikat kuat serta tidak membuang fluida tersebut ke sekitarnya mempunyai banyak kegunaan seperti *diapers* dan *sanitary napkins* (Richard dkk., 2004). Disebutkan oleh Sannino dkk. (2003) bahwa bahan busa absorben (*absorbent foam materials*) utamanya diperuntukkan dalam aplikasi medik yaitu untuk kulit buatan dan kantong darah tetapi relatif mahal untuk diproduksi meskipun sifatnya dapat digunakan kembali (*reusable diapers*). Tingginya biaya produksi menjadikan bahan busa tidak dipandang sebagai satu-satunya bahan untuk penggunaan absorben. Dengan alasan ini, timbul kebutuhan untuk memperbaiki produksi bahan superabsorben yang berbasis pada bahan baku yang dapat diperbaharui (*renewable raw materials*). Menurut Sannino dkk. (2003), kapasitas absorpsi untuk superabsorben yang berbasis polisakarida (*polysaccharide-based super absorbent*) perlu diperbaiki supaya bisa memiliki daya serap (*absorbency*) yang sama seperti superabsorben yang dipakai saat ini. Untuk mendatang ada kebutuhan terhadap bahan superabsorben yang dijual (*disposable*), diproduksi dari bahan awal yang dapat diperbaharui, siap tersedia dan murah (*cheap and readily available renewable starting materials*).

Ichikawa dkk., (1996) menyebutkan bahwa saat ini mayoritas superabsorben diproduksi dari polimer sintesis (akrilik) karena sangat murah, meskipun demikian keputusan lembaga dunia untuk mengamankan dan melindungi lingkungan telah mendukung gagasan untuk mengganti sebagian atau seluruhnya polimer sintesis akrilik dengan polimer yang lebih hijau seperti polimer berbasis karbohidrat (polisakarida) sebagai material organik yang dapat diperbaharui, tersedia, termurah dan melimpah.

Pengembangan hidrogel superabsorben biodegradabel berbasis pada turunan selulosa untuk optimasi sumber air dalam agrikultura, hortikultura telah dilakukan oleh Demitri dkk., (2013). Dikatakan bahwa kemampuan serap hidrogel tersebut mula-mula diminati dengan dua variabel spesifik yang berperan penting dalam lingkungan tanah (*soil environment*) yaitu kekuatan ionik dan pH. Oleh karena itu evaluasi awal untuk hidrogel adalah sebagai *reservoir* air dalam pertanian untuk percobaan rumah hijau (*green house*) untuk kultivasi tanaman tomat. Hidrogel SAP digolongkan menjadi empat grup berdasarkan atas ada atau tidak adanya muatan elektrik yang

berlokasi di dalam rantai ikatan silangnya yaitu a) non-ionik; b) ionik (termasuk anionik atau kationik); c) ampholytik (mengandung gugus asam-basa) dan d) zwitterionik yang mengandung kedua gugus anionik dan kationik [Zohuriaan-Mehr dkk., 2008].

Mengingat Indonesia memiliki sumber bahan baku berbasis polisakarida (selulosa) yang sangat melimpah maka tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pembuatan hidrogel berbasis selulosa untuk pengganti tanah sebagai media tumbuh dalam pertanian misalnya untuk tanaman hias, dll.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Hidrogel dalam penelitian ini telah diperoleh melalui proses *crosslinking* dari campuran larutan CMCNa dan HEC menggunakan *1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride* sebagai *crosslinking agent* dalam larutan asam. CMCNa dan WSC dibeli dari Cicc-Kanto Chemical, Co., Inc, (Japan), HEC dan asam sitrat dibeli dari Sigma Aldrich (USA). Dan hidrogel PPA komersial digunakan sebagai pembandingan.

Metode

Sintesa Hidrogel

Hidrogel telah disiapkan menurut prosedur berikut. Campuran CMCNa dan HEC dilarutkan dalam air distilasi dengan pengadukan sempurna pada suhu kamar sampai diperoleh larutan homogen dan jernih. Kandungan polimer akhir adalah 3 % berat dengan rasio CMCNa / HEC adalah 1 / 1; 3 / 1; 5 / 1 dan 10 / 1. Campuran selulosa dengan masing-masing rasio ini setelah penambahan dan pencampuran dengan 2,5 % *carbodiimide* WSC sebagai *crosslinking agent*, ditambahkan larutan asam sitrat encer 1 % sebagai katalisator supaya reaksi *crosslinking* segera terjadi dalam 6 jam pada kondisi atmosferik. Hasil hidrogel adalah sebagian dalam keadaan bengkak (*swollen*), karena itu bahan-bahan kimia yang tidak bereaksi (seperti katalisator, turunan urea yang tersubstitusi dari WSC) dibuang dari jaringan polimer (*polymer network*) melalui pencucian dengan air distilasi sampai kesetimbangan *swelling* tercapai.

Akhirnya *xerogel microporous* disiapkan dengan mengeringkan contoh-contoh hidrogel bengkak (*swollen*) menggunakan aseton melalui *phase inverse* (Esposito dkk., 1996; Sannino dkk., 2003). Tahap pengeringan selanjutnya adalah pada 30°C selama 1 jam untuk mengusir sisa aseton. Contoh hidrogel yang dikeringkan dalam udara atmosfer pada kondisi kamar telah siap untuk uji perbandingan.

Uji Swelling

Pengukuran *swelling* dalam air distilasi dilakukan untuk menghitung kapasitas serap hidrogel (*hydrogel sorption capacity*) yang dinyatakan dalam *swelling ratio* dan ditentukan dengan metoda *tea-bag* menggunakan air distilasi pada suhu 22 °C [Zhao dkk., 2005]. *Tea-bag* terbuat dari kain nilon memiliki ukuran pori ± 300 mesh. Berat kantong nilon kering ditimbang sebagai W_n dan berat contoh hidrogel kering ditimbang sebagai W_0 . Kantong nilon yang telah diisi contoh hidrogel dicelupkan kedalam air distilasi pada suhu ruang pada interval waktu tertentu yaitu setiap 10 menit. Kemudian kantong nilon diangkat dan digantung disuatu tempat sambil dibiarkan menetes selama 15 menit dan setelah itu ditimbang sebagai W_t . Pencelupan, pengangkatan dan penimbangan dilakukan berulang-ulang selama 120 menit. Air yang terserap oleh hidrogel (*water uptake*) dinyatakan dalam bentuk *swelling ratio* (g H₂O/g contoh hidrogel kering) yang didefinisikan sebagai berikut :

$$\text{Swelling Ratio (g/g)} = (W_t - W_0 - W_n) / W_0 \dots (1)$$

Semua pengukuran dilakukan menggunakan *electronic microbalance* (Adam AAA 250 L) dengan ketelitian ± 10⁻⁴ g.

Uji Deswelling

Struktur gel yang dibentuk oleh *superabsorbent polymer* (SAP) yang telah menyerap air dapat mengalami kerusakan ketika kondisinya diubah secara ekstrim misalnya SAP diletakkan pada suhu yang cukup tinggi. Pengukuran *deswelling* dilakukan pada *water bath* yang suhunya diatur pada 60°C (Xue dkk., 2004). Hidrogel yang telah menyerap air dalam kantong nilon digantung di ruangan pada suhu 22°C selama 15 menit, kemudian berat hidrogel

awal pada suhu 22°C ini ditimbang sebagai m_c . Kemudian kantong nilon ini dicelupkan ke dalam *water bath* pada suhu konstan 60°C selama 10 menit. Setelah itu diangkat dan digantung pada ruangan selama 15 menit lalu kantong nilon berisi SAP ini ditimbang sebagai m_t . Retensi air dalam gel dihitung sebagai W_r (%) dengan persamaan berikut :

$$W_r = (m_t / m_c) \times 100 \% \dots\dots\dots (2)$$

Uji Gugus Fungsi

Untuk melihat gugus fungsi yang terjadi pada SAP hidrogel, dilakukan analisis FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) menggunakan *Spectrophotometer* Shimadzu.

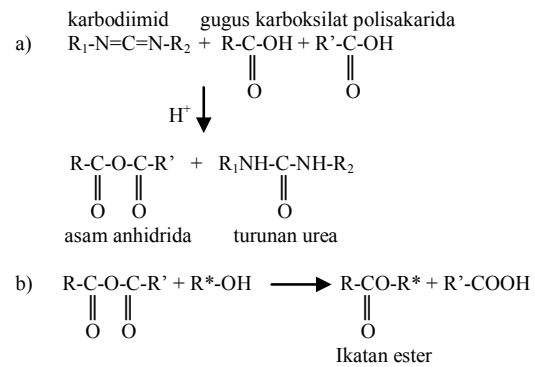
HASIL DAN PEMBAHASAN

Crosslinking Hidrogel

Dinyatakan oleh Tomihata dkk. (1997); Nakajima dkk. (1995); Choi dkk. (1999); Park dkk. (2002); Xu dkk. (2003); Tomihata dan Ikada (1997) bahwa penggunaan *water soluble carbodiimide* sebagai *crosslinking agent* karena kemampuannya dalam mewujudkan *crosslinking* pada polisakarida dan memberikan perbaikan yang potensial pada biokompatibilitas hidrogel yang dihasilkan. Disamping itu molekul WSC secara kimia tidak mengikat molekul polisakarida tetapi menjadi perantara pembentukan ikatan ester antara grup karboksil dan hidroksil yang dimiliki oleh molekul polisakarida yang berbeda. WSC dapat diperoleh sebagai produk samping dari reaksi dalam bentuk turunan urea dengan derajat sitotoksitas sangat rendah dan dapat dicuci dari jaringan polimer (*polymeric network*). Dengan demikian WSC dipandang sebagai *crosslinking agent* yang tidak beracun.

Skema reaksi WSC dengan molekul polisakarida disajikan pada Gambar 3 dengan uraian sebagai berikut : Pertama keberadaan WSC menyebabkan pembentukan intramolekuler atau intermolekuler pada asam anhidrida antara dua gugus karboksil, WSC sendiri berubah menjadi turunan urea; anhidrida ini kemudian bereaksi dengan grup hidroksil menghasilkan ikatan ester antara dua molekul polisakarida. Karena asam anhidrida tidak stabil dalam larutan air pada suhu ruang maka reaksi tidak dapat berlangsung jika gugus hidroksil tidak segera

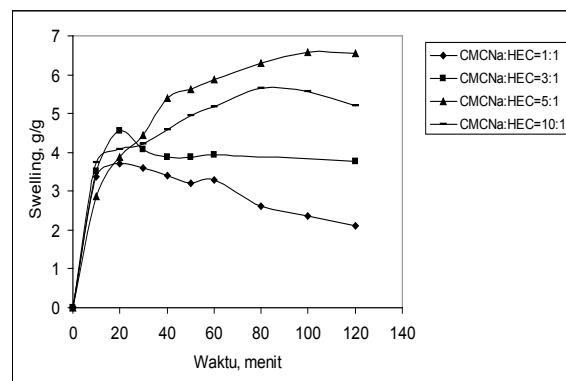
menjumpai asam anhidrida. Karena itu reaksi *crosslinking* dipengaruhi oleh komposisi kimia dari larutan polimer awal, dan reaksi awal WSC dengan gugus karboksil tergantung pada pH yaitu pH optimal berada pada rentang antara 3,5 – 4,5.



Gambar 3. Skema Reaksi WSC dengan Molekul

Swelling dan Deswelling

Gambar 4 menunjukkan empat tipe hidrogel yang telah disintesa dari campuran larutan CMCNa dan HEC dengan konsentrasi 3 % berat dalam rasio yang berbeda yaitu CMCNa / HEC = 1:1; 3:1; 5:1 dan 10:1.

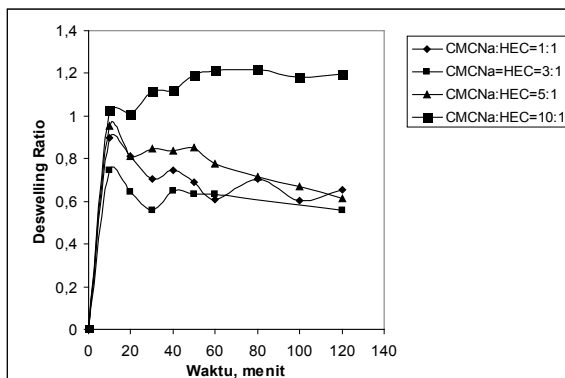


Gambar 4. Swelling Ratio dalam Air terhadap Waktu pada Variasi Perbandingan Selulosa dari Contoh Hidrogel

Dalam Gambar 4 terlihat bahwa banyaknya air yang dapat diserap (*water uptake*) oleh hidrogel meningkat tajam dalam 20 menit pertama untuk semua rasio, kemudian sedikit menurun lalu konstan mulai menit ke 40 untuk CMCNa / HEC = 3:1. Pada CMCNa / HEC = 1:1 setelah 20 menit cenderung menurun, sedangkan untuk CMCNa / HEC = 10:1 setelah 20 menit, *swelling* masih bertambah sampai 80 menit dan setelah itu

menurun. Pada rasio CMCNa / HEC = 5:1 setelah 20 menit, *swelling* masih bertambah sampai 100 menit dan setelah itu terlihat konstan dan rasio CMCNa / HEC = 5:1 tersebut yang menunjukkan *swelling* tertinggi rata-rata 6,58 g H₂O/g hidrogel kering pada waktu 100 menit. Ketika hidrogel dalam keadaan membengkak atau *swollen*, rantai-rantai polimernya memisah yang luasnya ditentukan oleh sifat dari pelarut dimana hidrogel ditempatkan. Pada keadaan tertentu, rantai-rantai polimer akan memisah seluas mungkin dan interaksi kecil akan berlangsung diantara rantai-rantai polimer. Gambar 5 adalah kurva *deswelling* dari hidrogel pada rasio CMC / HEC = 1:1; 3:1; 5:1 dan 10:1.

Dalam Gambar 5 terlihat bahwa pada 10 menit pertama terlihat untuk semua rasio *deswelling* meningkat tajam, setelah itu cenderung menurun untuk ketiga rasio yaitu CMCNa / HEC = 1:1; 3:1 dan 5:1. Tetapi untuk rasio CMCNa / HEC = 10:1 setelah 10 menit *deswelling* sedikit bertambah dan konstan pada 100 menit, dengan retensi air dalam gel rata-rata 118 %. Ketika hidrogel dalam keadaan dehidrasi atau *deswollen*, rantai-rantai polimernya menutup rapat dengan ruang yang sempit untuk difusi molekul.

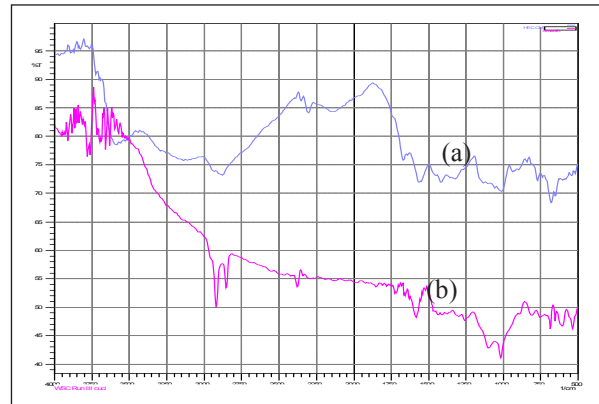


Gambar 5. *Deswelling Ratio* dari Contoh Hidrogel dalam Air 60°C terhadap Waktu

Karakterisasi Gugus Fungsi

Gambar 6 (a) adalah spektra FTIR untuk campuran CMCNa dan HEC yang tidak ditambahkan WSC dan Gambar 6 (b) adalah spektra FTIR untuk campuran CMCNa dan HEC yang ditambahkan WSC sebagai *crosslinking agent*. Analisis spektra FTIR dilakukan pada daerah 4000 cm⁻¹ sampai 500 cm⁻¹. Pada Gambar 6 (a) dan Gambar 6 (b) terlihat ada perbedaan nyata pada daerah antara 3000 – 2750 cm⁻¹ dan


daerah antara 1250 – 1000 cm⁻¹. Tabel 1 berikut menjelaskan gugus fungsi yang terjadi setelah proses *crosslinking*.



Gambar 6. Spektra FTIR dari Proses *Crosslinking*:

- (a) Bahan Awal Campuran CMCNa dan HEC
(b) Contoh Hidrogel Hasil Penelitian

Tabel 1. Karakteristik Pita Serapan dari Analisis FTIR

Bilangan Gelombang, cm ⁻¹	Gugus Fungsi yang Terjadi
2930	= C-H stretch
2875	-C-H <i>antisym</i> dan <i>sym</i> stretching
2375	H- bonded –O-H stretch (<i>solid</i> and <i>liquid</i> state)
1600	 <i>antisym</i> stretch
1025	C-O- stretch

Sumber : Lin-Vien dkk., 1991

KESIMPULAN

Hidrogel berbasis selulosa dari campuran larutan CMCNa dan HEC telah disintesa menggunakan WSC sebagai *crosslinking agent* yang tidak toksik. Hasil hidrogel ini bersifat *biodegradable*, biokompatibel, aman dan ramah lingkungan. Konsentrasi selulosa pada rasio CMCNa / HEC = 5:1 memberikan derajat *swelling* tertinggi 6,58 g/g. Hidrogel PPA *absorb* komersial digunakan sebagai standar dengan derajat *swelling* 123 g/g. Terjadinya proses *crosslinking* dibuktikan pada analisis FTIR dengan munculnya gugus fungsi =C-H- pada bilangan gelombang 2930 cm⁻¹, dan gugus fungsi -C-H pada bilangan gelombang 2875 cm⁻¹,

gugus fungsi H-bonded-O-H pada 2375 cm⁻¹, gugus fungsi –COO- antisym pada bilangan gelombang 1600 cm⁻¹, dan –C-O- pada bilangan gelombang 1025 cm⁻¹.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai dari kegiatan tematik DIPA Pusat Penelitian Kimia – LIPI dengan judul kegiatan “Pembuatan Material Baru Hidrogel Penyerap Air Berbasis Biopolimer untuk Media”.

DAFTAR PUSTAKA

- Choi, Y.S., Hong, S.R., Lee, Y.M., Song, K.W., Park, M.H., Nam, Y.S., 2002, Study on gelatin-containing artificial skin: I. Preparation and characteristics of novel gelatin-alginate sponge, *Biomaterials*, 20(5), 409 - 417
- Dimitri, C., Scalera, F., Madaghiele, M., Sannino, A., and Maffezzoli, A. 2013, Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture, *International Journal of Polymer Science*, 2013, 1 – 6
- Esposito, F.; Del Nobile, M.A.; Mensitieri, G.; and Nicolais, L., 1996, Water Sorption in Cellulose-Based Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 2403 - 2407.
- Ichikawa T, Nakajima T, 1996, Superabsorptive Polymers (from natural polysaccharides and polypeptides), In: *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone (Ed), CRC, Boca Raton (Florida), 8051-8059
- Lin-Vien, D.; Colthup, N.; Fateley, W.G.; Grasselli, J.G., 1991, *The Handbook of Infrared And Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. United Kingdom Edition Published by Academic Press Limited. 24-28 Oval Road, London NW1 7DX.
- Nakajima, N., Ikada, Y., 1995, Mechanism of Amide Formation by Carbodiimide for Bioconjugation in Aqueous Media, *Bioconjugate Chem.*, 6(1), 123 - 130
- Park, S.N, Park, J.C., Kim, H.O., Song, M.J., Suh, H., 2002, Characterization of porous collagen/hyaluronic acid scaffold modified by 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide cross-linking, *Biomaterials*, 23, 1205 – 1212
- Richard, A.G.; Guo, C. Book fm by CRC Press LLC, 2004, Section 108, 245
- Sannino, A., Madaghiele, M., Lionetto, M.G., Schettino, T., Maffezzoli, A., 2006, A cellulose-based hydrogel as a potential bulking agent for hypocaloric diets: An in vitro biocompatibility study on rat intestine, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2), 1524-1530
- Sannino, A., Esposito, A., De Rosa, A., Cozzolino, A., Ambrosio, I., Nicolais, I., 2003, Biomedical application of a superabsorbent hydrogel for body water elimination in the treatment of edemas, *Journal Biomed Mater Res*, 67 (3), 1016 - 1024
- Sannino, A, Mensitieri, G, Esposito, Nobile, M.D., 2003, Absorbent polymer material based on renewable starting materials, *United State Patent 6630422*
- Sannino, A., Madaghiele, M., Conversano, F., Mele, G., Maffezzoli, A., Netti, PA, 2004, Cellulose Derivative-Hyaluronic Acid-Based Microporous Hydrogels Cross-Linked through Divinylsulfone (DVS) To Modulate Equilibrium Sorption and Network Stability, *Biomacromolecules*, 5 (1), 92-96
- Tomihata, K., Ikada, Y., 1997, Crosslinking of hyaluronic acid with water-soluble carbodiimide. *Journal of Biomedical Materials Research*, 37(2), 243-251
- Tomihata, K; Ikada, Y. 1997, Crosslinking of hyaluronic acid with water-soluble carbodiimide, *Journal Biomed Mater Res*, 37 (2), 243 - 251
- Xu, J.B., Bartley, J.P., Johnson, R.A, 2003, Preparation and characterization of alginate-carrageenan hydrogel films crosslinked using a water soluble carbodiimide (WSC), *Journal Membran Science*, 218, 131 – 146
- Xue, W., Cham, S., Huglin, M.B., Jones, T.G.J., 2004, Rapid Swelling And Deswelling in Cryogels of Crosslinked Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid), *European Polymer Journal*, 40 (3), 467 – 476
- Zhao, Y., su, H.J., Fang, L., Tan, T.W., 2005, Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-, temperature- and pH-responsiveness properties. *Polymer*, 46(14), 5368 – 5376
- Zohuriaan-Mehr, M.J, Kabiri, K., 2008, Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iranian Polymer Journal*, 17(6), 451-477