

## Kesan Triali Isosianurat (TIAC) Terhadap Sifat Tegangan Filem Poly L-Laktid Asid (PLLA) yang Diiradiasi Gamma dan Alur Elektron

(The Effect of Triali Isocyanurate (TIAC) on the Tensile Property of Poly L-Lactide Acid (PLLA) Film Irradiated under Gamma and Electron Beam)

MOHD REUSMAAZRAN BIN YUSOF, ROSLINDA SHAMSUDIN\*, YUSOF ABDULLAH & NORZITA YAACOB

### ABSTRAK

PLLA merupakan biodegrasi polimer yang mempunyai aplikasi yang meluas dalam pelbagai bidang industri dan perubatan. Dalam kajian ini, PLLA telah dicampurkan dengan triali isosianurat (TIAC) antara 1 hingga 6 v/v% bagi melihat perubahan sifat tegangan dan terikan filem PLLA. TIAC biasanya digunakan sebagai agen taut silang dan keplastikan untuk mengubah sifat polimer. Campuran PLLA-TIAC telah diirradiasi pada 10 kGy di bawah alur elektron (EB) dan gamma ( $\gamma$ ). Keputusan menunjukkan kekuatan tegangan (tegasan maksimum) menurun dengan peningkatan kandungan TIAC di dalam PLLA tetapi meningkat sedikit pada 4 v/v% TIAC bagi PLLA iradiasi dan tanpa iradiasi. Manakala nilai terikan didapati meningkat pada TIAC 2 v/v% dan menurun apabila TIAC ditambah melebihi 2% v/v% terutamanya bagi PLLA yang diiradiasikan. Daripada keputusan DSC terdapat perubahan pada suhu peralihan kaca,  $T_g$ , suhu penghabluran sejuk,  $T_c$ , entalpi penghabluran sejuk,  $H_c$  dan suhu peleburan,  $T_m$  menunjukkan berlaku perubahan pergerakan rantaian PLLA dan fasa penghabluran dengan kehadiran TIAC dan sinaran mengion di dalam PLLA. Perubahan pada puncak penyerapan spektra infra merah jelmaan fourier (FTIR) menunjukkan berlaku penggantian atau kemasukan molekul TIAC ke dalam rantian PLLA.

Kata kunci: Iradiasi elektron; iradiasi gamma; kekuatan tegangan; PLLA; TIAC

### ABSTRACT

PLLA is a biodegradable polymer that is widely used in industrial and medical field. In this works, PLLA was mixed with 1-6 v/v% with (TIAC) to investigate the changes in tensile and strains properties of the PLLA film. PLLA commonly used as plasticizer or crosslinked agent to change the polymer property. PLLA and TIAC mixture was irradiated under 10 kGy doses for both of gamma ( $\gamma$ ) and electron beam (EB). The results showed that the tensile strength (maximum stress) reduce with the increasing of TIAC amount in the PLLA but slightly increase at 4 v/v% TIAC addition for both irradiated and non-irradiated PLLA. Strain was found to increase at 2 v/v%. TIAC but decreased when more than 2 v/v% TIAC was added for irradiated PLLA. DSC results showed the changes in glass transition temperature,  $T_g$ , cold crystallization enthalpy,  $H_c$ , cold crystallization temperature,  $T_c$  and melting temperature,  $T_m$  indicate the changes in mobility of PLLA chain and crystallization regions with present of TIAC and ionizing radiation in PLLA. The changes in fourier transform infra-red (FTIR) absorptions peak indicate the penetrating of TIAC molecules into the PLLA chains.

Keywords: Electron beam irradiation; gamma irradiation; PLLA; tensile strength; TIAC

### PENGENALAN

PLLA merupakan polimer biodegradasi, bioserasi dan tidak toksik yang boleh dihasilkan daripada sumber diperbaharui. PLLA kini semakin menarik perhatian penyelidik kerana berpotensi sebagai bahan alternatif bagi menggantikan polimer sintetik samada dari sudut perubatan (Lou et al. 2014; Rodenas-Rochina et al. 2015), industri (Mat Uzir et al. 2015; Nur Aimi et al. 2015) dan alam sekitar (Quynh et al. 2007). Walau bagaimanapun, PLLA sering dikaitkan dengan kelemahan pada sifat mekanik dan sifat termal walaupun menunjukkan prestasi yang begitu cemerlang dalam sifat kebioserasian. Kejayaan PLLA dalam aplikasi implan perubatan menyebabkan PLLA semakin menarik untuk dimodifikasi bagi meningkatkan sifat-sifat PLLA (Eftekhari et al. 2014; Milicevic et al. 2010; Zhang et

al. 2010). Proses penyinaran atau iradiasi menggunakan sinaran mengion seperti elektron, gamma ( $\gamma$ ) dan juga neutron merupakan kaedah yang diguna pakai bagi meningkatkan sifat PLLA dengan sinaran mengion mampu mengubah sifat mekanik dan degradasi PLLA melalui taut silang atau degradasi rantaian polimer PLLA. Penggunaan sinar  $\gamma$  dilihat lebih banyak digunakan oleh kebanyakan penyelidik kerana mempunyai tenaga yang tinggi dan kadar penembusan yang lebih baik bagi menghasilkan radikal-radikal bebas untuk bertindak balas dengan rantaian polimer (Liu et al. 2012; Milicevic et al. 2012, 2010; Said 2013). Manakala sinaran elektron mempunyai tenaga permulaan yang tinggi dan pemindahan tenaga adalah melalui pelanggaran elektron pada petala paling luar atom. Sinaran elektron mempunyai jarak penembusan yang

lebih rendah berbanding dengan sinaran  $\gamma$  dan beberapa penyelidik turut menggunakan kaedah ini untuk mengubah sifat PLLA (Raghu et al. 2016; Zhang et al. 2010).

Penggunaan agen taut silang dan keplastikan juga mampu mengubah sifat mekanik PLLA dan polimer lain seperti trimetilolpropana triakralat (TMPTA), trimetalil sianurat (TMAIC), triali isosianurat (TAIC), dibenzoil peroksida (DBP) dan dikumil peroksida (DCP). Penggunaan TIAC bersama dengan komposit asid poli-laktid dan poli(etelena-co-vinil alkohol) dan disinarkan pada pelbagai dos sinaran elektron telah menunjukkan peningkatan kekuatan tegangan pada dos yang lebih rendah (Liu et al. 2012). Manakala perbandingan antara dua jenis agen taut silang iaitu TMPTA dan TIAC pernah dilakukan oleh Rytlewski et. al. (2010) dan diiradiasikan sehingga 100 kGy dibawah alur elektron. Beliau mendapati TMPTA menggalakkan degradasi berbanding TIAC yang menggalakkan taut silang walaupun pada dos sinaran yang tinggi. TIAC merupakan sebatian pelbagai fungsi yang akan bersifat sebagai agen keplastikan tanpa kehadiran sinaran mengion. Dengan kehadiran sinaran mengion TIAC boleh bertindak sebagai agen taut silang pada dos sinaran yang sesuai bergantung kepada berat molekul PLLA yang digunakan. PLLA dengan kehadiran TIAC dibawah sinaran mengion kemungkinan akan membentuk 2 fasa iaitu taut silang dan degradasi. Ianya terhasil daripada pembentukan struktur radikal yang berbeza-beza yang akan menyebabkan tindak-balas radiasi seperti pencantuman semula dan pemutusan ikatan. Keberkesanan TIAC di dalam PLLA terhadap jenis sinaran mengion masih kurang dibincangkan secara perbandingan pada sifat kekuatan PLLA. Oleh itu kajian ini dijalankan bertujuan untuk melihat kesan kandungan TIAC yang pelbagai terhadap PLLA dibawah pengaruh dua jenis sinaran mengion gamma dan elektron pada julat dos yang ditetapkan.

#### BAHAN DAN KAEDAH

PLLA dengan kelikatan terwujud 2.321 dL g<sup>-1</sup> diperoleh daripada BioInvigor (Taipe, Taiwan) dan TIAC diperoleh secara komersil daripada Sigma Adrich(Germany) manakala diklorometana (LeDA, gred HPLC, Sepanyol) digunakan sebagai pelarut kepada PLLA. Filem PLLA disediakan melalui kaedah pemeluwapan tuangan dengan larutan PLLA disediakan dengan melarutkan granul PLLA di dalam diklorometana pada kepekatan 7 v/v%. Kemudian TIAC dicampurkan pada campuran 1, 2, 4 dan 6 v/v% daripada larutan PLLA dan dikacau selama 24 jam. Campuran ditarik di atas kepingan kaca dengan pengulung 200  $\mu$ m dan dikeringkan selama 24 jam. Filem PLLA berketedebalan 0.009 hingga 0.013 mm diperoleh selepas pengeringan.

Penyinaran atau iradiasi filem PLLA/TIAC dilakukan di Loji Penyinaran Gamma, Agensi Nuklear Malaysia pada dos penyerapan 10 kGy dengan kadar 1.67 kGyh<sup>-1</sup> dan <sup>60</sup>Co sebagai punca sinaran. Bagi iradiasi elektron, iradiasi dilakukan pada dos penyerapan 10 kGy di Loji

Alur Elektron dengan punca tenaga 20 keV pada arus 2 mA dan kadar dos sinaran 5 kGy bagi setiap laluan iradiasi bagi mengurangkan kesan haba iradiasi.

Ujian tegangan dilakukan dengan menggunakan mesin ujian universal (Instron, 8874, UK) pada 50 N sel bebanan dengan kelajuan 0.5 mm/min bagi memperolehi lengkung tegasan-terikan.

Perubahan sifat terma, suhu peralihan kaca,  $T_g$ , suhu penghabluran sejuk,  $T_c$  dan entalpi penghabluran diperoleh daripada kalorimetri imbasan pembez, DSC (TA Instrument, Q20, USA). Sampel dialirkkan dengan gas nitrogen pada kadar 35 mLmin<sup>-1</sup> untuk mengelakkan pengoksidaan semasa pemanasan. Sampel seberat 4-5 mg dipanaskan daripada 20 hingga 300°C pada kadar 10°C min<sup>-1</sup>. Hanya PLLA tanpa TIAC dan dengan kandungan TIAC 1 dan 6 v/v% dilakukan ujian terma DSC bagi melihat perubahan sifat terma terhadap perubahan kandungan TIAC.

Interaksi kimia bagi PLLA/TIAC diukur menggunakan spektra infra merah jelmaan fourier, FTIR (Perkin Elmer, USA) bagi filem sebelum dan selepas iradiasi. Spektra dirakam pada julat 400 - 4000 cm<sup>-1</sup> dengan bilangan imbasan sebanyak 16 kali.

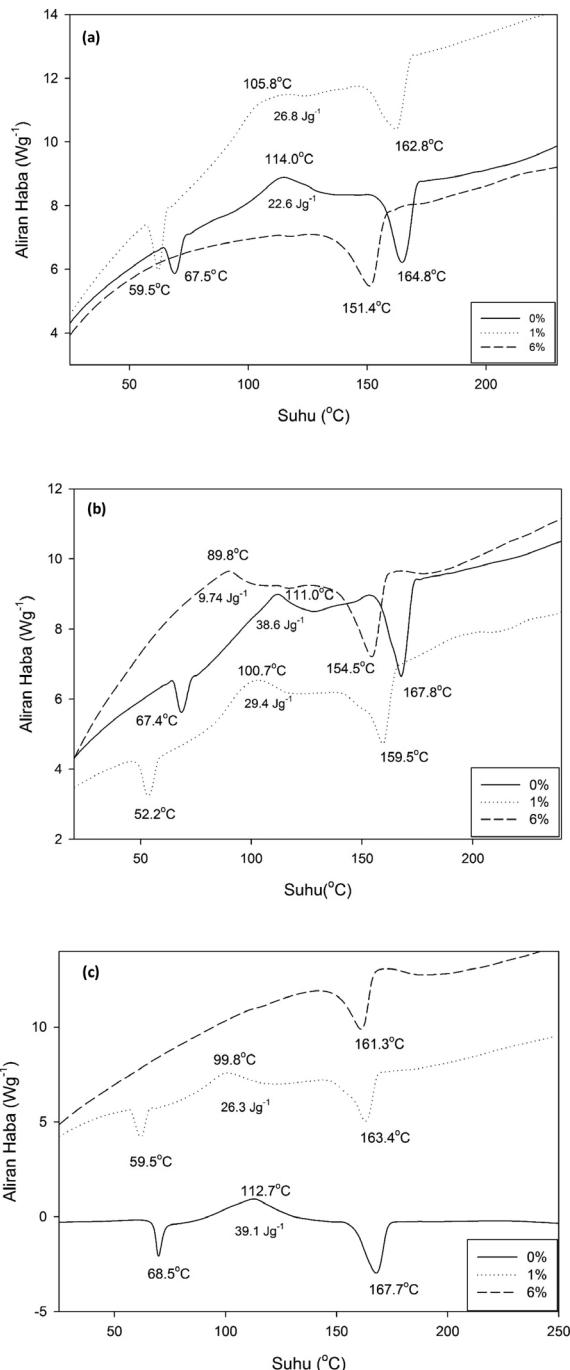
#### HASIL DAN PERBINCANGAN

Secara umumnya kekuatan tegangan menurun dengan peningkatan kandungan TIAC di dalam PLLA tetapi meningkatkan sifat terikan PLLA pada kandungan TIAC yang rendah. Penurunan kekuatan tegangan ini berlaku disebabkan oleh kesan larutan molekul TIAC yang tidak bertindak balas dengan rantaian PLLA. Molekul TIAC akan masuki ruang rantaian antara molekul PLLA dan melemahkan daya antara molekul PLLA dan menyebabkan rantaian PLLA akan lebih senang bergerak (Malinowski et al. 2015). Rajah 1(a) menunjukkan kekuatan tegangan PLLA dengan perubahan kandungan TIAC bagi sampel yang diradiasi dan tanpa iradiasi. PLLA tidak diiradiasi dan tanpa TIAC menunjukkan kekuatan yang rendah berbanding dengan PLLA yang diiradiasikan. Sampel PLLA tanpa TIAC, menunjukkan peningkatan kekuatan tegangan sehingga 26% iaitu daripada 43.10 kepada 54.54 MPa (Jadual 1) apabila diiradiasikan oleh  $\gamma$ . Manakala sampel yang iradiasi menggunakan sinaran elektron, kekuatan tegangan meningkat sebanyak 7% iaitu meningkat kepada 46.87 MPa. Ini berkemungkinan disebabkan berlaku taut silang pada rantaian PLLA pada dos 10 kGy. PLLA diiradiasikan  $\gamma$  menunjukkan kekuatan tegangan yang lebih tinggi berbanding dengan alur elektron disebabkan sinar gamma mempunyai kadar penembusan yang lebih tinggi dan menghasilkan kesan taut silang yang lebih baik (Nagasawa et al. 2005).

Pada kandungan TIAC 1 v/v%, PLLA yang diiradiasi dengan alur elektron menunjukkan peningkatan kekuatan tegangan sebanyak 27% MPa iaitu daripada 42.09 kepada 53.57 MPa dengan kehadiran TIAC pada kandungan yang rendah (1 v/v%) membantu taut silang bagi PLLA. Penurunan kekuatan tegangan yang ketara didapati berlaku

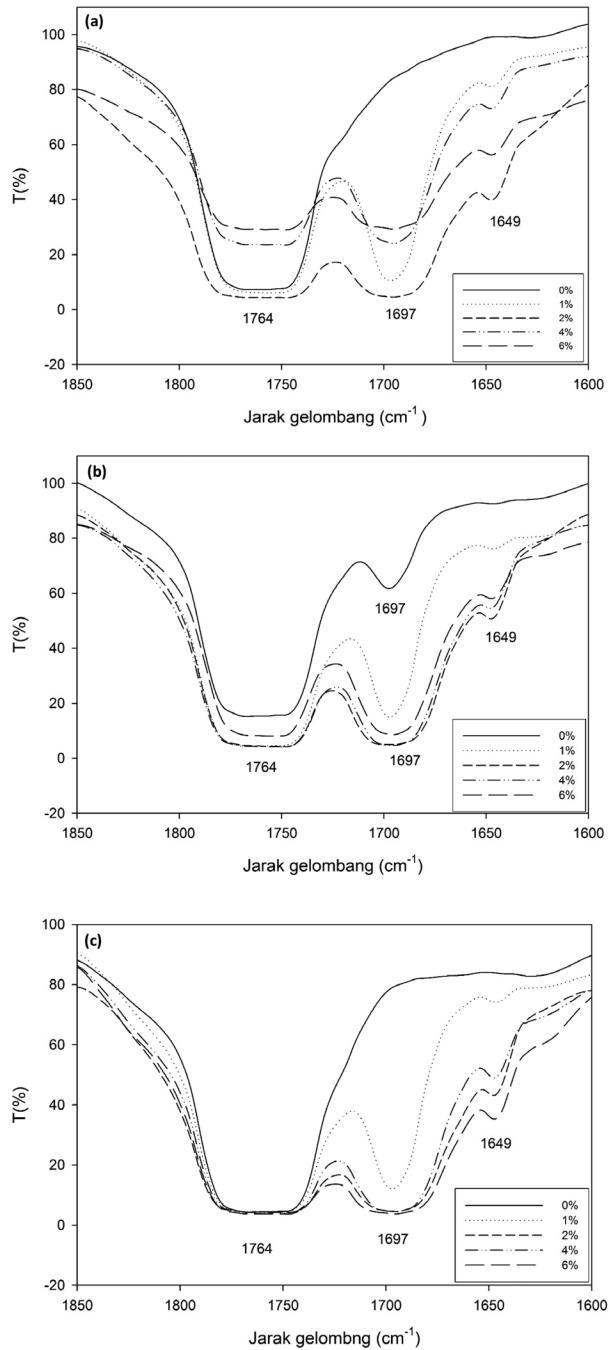






RAJAH 2. Lengkung termogram DSC bagi sampel (a) PLLA tidak diiradiasi (b) iradiasi elektron dan c) iradiasi  $\gamma$

- on the structure, thermal resistance and mechanical properties of the PLA/EVOH blends. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 274: 139-144.
- Loo, S.C.J., Ooi, C.P. & Boey, Y.C.F. 2004. Radiation effects on poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(l-lactide) (PLLA). *Polymer Degradation and Stability* 83: 259-265.
- Lou, T., Wang, X., Song, G., Gu, Z. & Yang, Z. 2014. Fabrication of PLLA/ $\beta$ -TCP nanocomposite scaffolds with hierarchical porosity for bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules* 69: 464-470.



RAJAH 3. Spektra FTIR bagi sampel PLLA (a) tidak diiradiasi, (b) iradiasi elektron dan (c) iradiasi gamma dengan pelbagai kandungan TIAC

Malinowski, R. 2016. Effect of high energy  $\beta$ -radiation and addition of triallyl isocyanurate on the selected properties of polylactide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 377: 59-66.

Malinowski, R., Rytlewski, P., Janczak, K., Raszkowska-Kaczor, A., Moraczewski, K., Stepczyńska, M. & Żuk, T. 2015. Studies on functional properties of PCL films modified by electron radiation and TAIC additive. *Polymer Testing* 48: 169-174.

- Mat Uzir, W., Azman, H., Akos, N.I., Nurhayati, A.Z. & Kayathre, K. 2015. Mechanical, thermal and chemical resistance of epoxidized natural rubber toughened polylactic acid blends. *Sains Malaysiana* 44: 1615-1623.
- Milicevic, D., Milivojevic, D. & Suljovruijc, E. 2012. The influence of the initial preparation and crystallinity on the free radical evolution in gamma irradiated PLLA. *Radiation Physics and Chemistry* 81: 1361-1365.
- Milicevic, D., Trifunovic, S., Dojcilovic, J., Ignjatovic, N. & Suljovruijc, E. 2010. The influence of gamma radiation on the molecular weight and glass transition of PLLA and HAp/PLLA nanocomposite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268: 2744-2749.
- Nagasawa, N., Kaneda, A., Kanazawa, S., Yagi, T., Mitomo, H., Yoshii, F. & Tamada, M. 2005. Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 236: 611-616.
- Nur Aimi, M.N., Anuar, H., Maizirwan, M., Sapuan, S.M., Wahit, M.U. & Zakaria, S. 2015. Preparation of durian skin nanofibre (DSNF) and its effect on the properties of polylactic acid (PLA) biocomposites. *Sains Malaysiana* 44: 1551-1559.
- Quynh, T.M., Mitomo, H., Nagasawa, N., Wada, Y., Yoshii, F. & Tamada, M. 2007. Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability. *European Polymer Journal* 43: 1779-1785.
- Raghu, S., Archana, K., Sharanappa, C., Ganesh, S. & Devendrappa, H. 2016. Electron beam and gamma ray irradiated polymer electrolyte films: Dielectric properties. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 9: 117-124.
- Rodenas-Rochina, J., Vidaurre, A., Castilla Cortázar, I. & Lebourg M. 2015. Effects of hydroxyapatite filler on long-term hydrolytic degradation of PLLA/PCL porous scaffolds. *Polymer Degradation and Stability* 119: 121-131.
- Rytlewski, P., Malinowski, R., Moraczewski, K. & Żenkiewicz, M. 2010. Influence of some crosslinking agents on thermal and mechanical properties of electron beam irradiated polylactide. *Radiation Physics and Chemistry* 79: 1052-1057.
- Said, H.M. 2013. Effects of gamma irradiation on the crystallization, thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid)/ethylene-co-vinyl acetate blends. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 6: 11-20.
- Suljovruijc, E., Ignjatovic, N., Uskoković, D., Mitrić, M., Mitrović, M. & Tomić, S. 2007. Radiation-induced degradation of hydroxyapatite/poly L-lactide composite biomaterial. *Radiation Physics and Chemistry* 76: 722-728.
- Yang, S.I., Wu, Z.H., Yang, W. & Yang, M.B. 2008. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polymer Testing* 27: 957-963.
- Zhang, X., Kotaki, M., Okubayashi, S. & Sukigara, S. 2010. Effect of electron beam irradiation on the structure and properties of electrospun PLLA and PLLA/PDLA blend nanofibers. *Acta Biomaterialia* 6: 123-129.
- Mohd Reusmaazran bin Yusof, Yusof Abdullah & Norzita bt Yaacob  
Kumpulan Teknologi Bahan  
Agensi Nuklear Malaysia, Bangi  
43000 Kajang, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia
- Roslinda Shamsuddin\*  
Program Sains Bahan, Pusat Pengajian Fizik Gunaan  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia
- \*Pengarang untuk surat-menjurut; email: linda@ukm.edu.my
- Diserahkan: 21 Jun 2016  
Diterima: 19 Oktober 2016