

**KESAN PENAMBAHAN PENGISI  
MONTMORILONIT TERHADAP SIFAT-SIFAT  
KOMPOSIT KENAF-POLIPROPILENA**

**AZNIWATI BINTI ABD AZIZ**

**UNIVERSITI SAINS MALAYSIA**

**2009**

## **PENGHARGAAN**

Segala puji bagi Allah, Tuhan pemerintah sekalian alam kerana dengan redha dan rahmatNya saya berjaya juga menyiapkan kajian dan tesis ini disebalik kekalutan yang timbul akibat kelemahan diri sendiri dan persekitaran yang penuh dugaan.

Ucapan penghargaan dan terima kasih yang terutama saya tujukan khas buat penyelia saya, Professor Dr. Rozman Hj. Din untuk segala bimbingan, nasihat, semangat yang diberikan dan kesabaran beliau dalam menyelia saya.

Ucapan penghargaan dan terima kasih penuh kasih sayang saya tujukan teristimewa buat mama, ayah, abang, alang dan adik atas segala semangat, kasih sayang dan kesabaran yang dilimpahkan sepanjang masa saya menyiapkan kajian ini.

Penghargaan dan terima kasih yang teristimewa buat adik-beradik seguru; Abang Luqman, Kak Yanty, Kak Zulia, Abang Zaim, Abang Falah, Idayah-chan dan Mekna untuk segala nasihat, buah fikiran, semangat, bimbingan, tunjuk ajar dan kesabaran mereka dalam melayan karenah saya sepanjang masa saya bersama mereka. Tidak terkecuali, Dr. Tay Guan Seng yang membimbing saya dalam menganalisis data eksperimen.

Penghargaan dan terima kasih yang istimewa buat semua pembantu makmal dan pegawai sains; Kak Aida, Encik Ahmad, Encik Shamsul, Tuan Haji Ishak, Encik Azhar, Kak Hasni, Encik Maarof, Encik Fahrin dan Pak Abu di atas segala kerjasama, bimbingan dan kesabaran yang diberikan.

Buat rakan ketika tangis dan tawa; Laili, Epan dan Nisa penghargaan dan terima kasih kerana bersama saya sepanjang masa saya menyiapkan kajian ini.

Penghargaan dan terima kasih juga kepada semua yang terlibat secara tidak langsung dalam kajian ini. Semoga Allah membalas segala kebaikan yang telah diberikan dengan suatu kebaikan yang lebih tinggi lagi.

## KANDUNGAN

<b>PENGHARGAAN</b>	<b>ii</b>
<b>SENARAI JADUAL</b>	<b>x</b>
<b>SENARAI RAJAH</b>	<b>xi</b>
<b>SENARAI SINGKATAN</b>	<b>xv</b>
<b>ABSTRAK</b>	<b>xvii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xviii</b>
<b>1.0 PENGENALAN DAN TINJAUAN LITERATUR</b>	<b>1</b>
1.1 Pengenalan – Bahan lignoselulosik sebagai pengisi di dalam komposit polimer	1
1.2 Komposisi kimia pengisi lignoselulosik	2
1.2.1 Selulosa	4
1.2.2 Hemiselulosa	4
1.2.3 Lignin	4
1.3 Penambahbaikan terhadap komposit lignoselulosik	6
1.3.1 Pengubahsuaian permukaan pengisi	6
1.3.1.1 Pengasetilan	7
1.3.1.2 Rawatan dengan organosilana	8
1.3.1.3 Pengkopolimeran cantuman	10
1.3.2 Penghibridan dengan pengisi konvensional	11
1.3.3 Penambahan luas permukaan pengisi lignoselulosik	12
1.4 Kenaf sebagai pengisi lignoselulosik di dalam komposit polimer	13
1.4.1 Kelebihan penggunaan kenaf sebagai pengisi di dalam komposit polimer	13

1.4.2 Sifat-sifat komposit polimer terisi kenaf	15
1.5 Montmorilonit sebagai pengisi nano di dalam komposit polimer	16
1.5.1 Sifat hidrofilik montmorilonit	16
1.5.2 Kaedah penghasilan komposit terisi montmorilonit	19
1.5.2.1 Kaedah interkalasi monomer	19
1.5.2.2 Kaedah pengubahsuaian monomer	19
1.5.2.3 Kaedah pengkovulkanan	20
1.5.2.4 Kaedah pelarut lazim	21
1.5.2.5 Kaedah interkalasi polimer lebur	22
1.5.3 Parameter dalam kaedah interkalasi polimer lebur	22
1.5.3.1 Agen penserasi	22
1.5.3.2 Rawatan permukaan montmorilonit	26
1.5.3.3 Matriks	28
1.5.3.4 Kaedah pemprosesan	30
1.6 Kesimpulan	31
1.7 Pernyataan masalah	31
1.8 Objektif kajian	32
1.9 Skop kajian	32
<b>2.0 BAHAN DAN KAEDAH KAJIAN</b>	<b>34</b>
2.1 Pengenalan	34
2.2 Bahan-bahan	34
2.2.1 Matriks	34
2.2.2 Pengisi	34
2.2.2.1 Pengisi lignoselulosik	34

2.2.2.2 Pengisi nano	35
2.2.3 Agen penserasi	35
2.2.4 Bahan-bahan kimia lain	35
2.2.4.1 Heksadesil Trimetil Ammonium Bromida	35
2.2.4.2 Etanol	36
2.2.4.3 Argentum Nitrat ( $\text{AgNO}_3$ )	36
2.3 Kaedah eksperimen	37
2.3.1 Penyediaan awal patikel kenaf	37
2.3.2 Pengubahsuaian terhadap montmorilonit	37
2.3.3 Proses pencampuran dalaman	40
2.3.4 Proses pengacuan tekanan	41
2.3.5 Penyediaan sampel	41
2.3.6 Pencirian	42
2.3.6.1 Ujian tensil	42
2.3.6.2 Ujian fleksural	43
2.3.6.3 Ujian hentaman	43
2.3.6.4 Ujian penyerapan air	44
2.3.6.5 Analisis Indeks Aliran Lebur ( <i>Melt Flow Index</i> , MFI)	44
2.3.6.6 Analisis Mikroskopi Pengimbasan Elektron dan Analisis Peleraian Tenaga Sinar-X ( <i>Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray</i> , SEM-EDX)	45
2.3.6.7 Analisis Pembelauan Sinar-X ( <i>X-Ray Diffraction</i> , XRD)	45
<b>3.0 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN</b>	<b>46</b>

3.1 Rawatan permukaan montmorilonit dengan CTAB	46
3.1.1 Analisis XRD bagi montmorilonit semulajadi, Na-Mmt dan organo-montmorilonit, CTA-Mmt	46
3.2 Komposit kenaf-polipropilena dengan penambahan montmorilonit semulajadi, Na-Mmt dan organo-montmorilonit, CTA-Mmt	47
3.2.1 Kekuatan tensil	48
3.2.2 Ketegaran tensil	51
3.2.3 Keliatan tensil	52
3.2.4 Pemanjangan pada takat putus	53
3.3 Komposit kenaf-polipropilena dengan penambahan montmorilonit semulajadi, Na-Mmt	54
3.3.1 Kekuatan tensil	54
3.3.1.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap kekuatan tensil komposit	55
3.3.1.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap kekuatan tensil komposit	58
3.3.1.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap kekuatan tensil komposit	59
3.3.2 Ketegaran tensil	62
3.3.2.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap ketegaran tensil komposit	62
3.3.2.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap ketegaran tensil komposit	63
3.3.2.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap	64

ketegaran tensil komposit	
3.3.3 Keliatan tensil	66
3.3.3.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap keliatan tensil komposit	66
3.3.3.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap keliatan tensil komposit	67
3.3.3.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap keliatan tensil komposit	68
3.3.4 Pemanjangan pada takat putus	70
3.3.4.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap pemanjangan pada takat putus komposit	70
3.3.4.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap pemanjangan pada takat putus komposit	71
3.3.4.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap pemanjangan pada takat putus komposit	72
3.3.5 Kekuatan fleksural	74
3.3.5.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap kekuatan fleksural komposit	74
3.3.5.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap kekuatan fleksural komposit	75
3.3.5.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap kekuatan fleksural komposit	76
3.3.6 Ketegaran fleksural	78
3.3.6.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap ketegaran fleksural komposit	78

3.3.6.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap ketegaran fleksural komposit	79
3.3.6.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap ketegaran fleksural komposit	80
3.3.7 Kekuatan hentaman	82
3.3.7.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap kekuatan hentaman komposit	83
3.3.7.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap kekuatan hentaman komposit	84
3.3.7.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap kekuatan hentaman komposit	85
3.3.8 Penyerapan air	87
3.3.8.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap pertambahan berat komposit	87
3.3.8.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap pertambahan berat komposit	88
3.3.8.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap pertambahan berat komposit	89
3.3.9 Pembengkakan ketebalan	94
3.3.9.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap pembengkakan ketebalan komposit	94
3.3.9.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap pembengkakan ketebalan komposit	94
3.3.9.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap pembengkakan ketebalan komposit	95



3.3.10 Analisis MFI	101
3.3.10.1 Kesan penambahan montmorilonit terhadap sifat aliran komposit	101
3.3.10.2 Kesan saiz pengisi lignoselulosik terhadap sifat aliran komposit	102
3.3.10.3 Kesan penggunaan agen penserasi, E-43P terhadap sifat aliran komposit	102
3.4 Analisis morfologi	103
3.4.1 Analisis EDX	103
3.4.2 Analisis SEM	105
3.4.2.1 Komposit kenaf-polipropilena dengan penambahan montmorilonit semulajadi dan organo-montmorilonit	106
3.4.2.2 Perbandingan kesan saiz partikel kenaf dengan saiz montmorilonit semulajadi	110
3.4.2.3 Kesan penggunaan E-43P di dalam komposit	110
<b>4.0 KESIMPULAN</b>	<b>111</b>
<b>5.0 CADANGAN UNTUK KAJIAN LANJUTAN</b>	<b>114</b>
<b>6.0 RUJUKAN</b>	<b>116</b>

## **APENDIKS**

## SENARAI JADUAL

Jadual 1.1	Sumber bahan lignoselulosik dan komposisi kimianya	3
Jadual 2.1	Formulasi pencampuran bagi komposit dengan saiz partikel kenaf 250 $\mu$ m, 150 $\mu$ m dan 53 $\mu$ m	40
Jadual 2.2	Formulasi pencampuran bagi komposit kawalan	41
Jadual 3.1	Penentuan elemen yang hadir pada titik1 <i>SPOT1</i> melalui analisis EDX	104
Jadual 3.2	Elemen yang hadir pada montmorilonit	105

## SENARAI RAJAH

Rajah 1.1	Kawasan antara fasa dan sempadan antara muka pengisi-matriks. Sumber daripada Abdul Khalil & Rozman (2004)	1
Rajah 1.2	Struktur asas lignin yang terdiri daripada alkohol <i>p</i> -kumaril (I), alkohol koniferil (II) dan alkohol sinafil (III). Sumber daripada Pettersen (1994)	5
Rajah 1.3	Tindak balas pengasetilan terhadap serbuk kayu <i>Acacia mangium</i> . Sumber daripada Abdul Khalil <i>et. al.</i> , (2002)	8
Rajah 1.4	Tindak balas organosilana terhadap pengisi lignoselulosik. Sumber daripada Karnani <i>et. al.</i> , (1997)	9
Rajah 1.5	Penjambatan oleh PP-g-MA di antara pengisi dan matriks pada kawasan antara fasa. Diambil dan diubahsuai daripada Rozman <i>et. al.</i> , (2000b)	11
Rajah 1.6	Bahagian pada kenaf. Sumber daripada Okudaira (2005)	14
Rajah 1.7	Komposisi kimia kenaf pada a) bahagian teras dan b) bahagian kulit. Sumber daripada Okudaira (2005)	14
Rajah 1.8	Struktur montmorilonit. Sumber daripada Gianelli <i>et. al.</i> , (1999)	18
Rajah 1.9	Struktur montmorilonit yang diperoleh hasil dari tindak balas montmorilonit dengan polimer. Sumber daripada Alexander & Dubois (2000)	18
Rajah 2.1	Struktur kimia CTAB	36
Rajah 2.2	Rawatan permukaan montmorilonit melalui kaedah penukargantian ion	39
Rajah 3.1	Corak XRD bagi montmorilonit semulajadi (Na-Mmt) dan montmorilonit terawat permukaan dengan CTAB (CTA-Mmt)	47
Rajah 3.2	Kekuatan tensil komposit CTA-Mmt dan Na-mmt	49
Rajah 3.3	Ketegaran tensil komposit CTA-Mmt dan Na-mmt	52

Rajah 3.4	Keliatan tensil komposit CTA-Mmt dan Na-mmt	53
Rajah 3.5	Pemanjangan pada takat putus komposit CTA-Mmt dan Na-mmt	54
Rajah 3.6	Kekuatan tensil komposit dengan penambahan E-43P	56
Rajah 3.7	Interaksi yang mungkin berlaku antara montmorilonit, kenaf, E-43P dan polipropilena. Pada a dan b menunjukkan kemungkinan interaksi antara montmorilonit dan kenaf	58
Rajah 3.8	Kekuatan tensil komposit tanpa penambahan E-43P	61
Rajah 3.9	Ketegaran tensil komposit dengan penambahan E-43P	63
Rajah 3.10	Ketegaran tensil komposit tanpa penambahan E-43P	65
Rajah 3.11	Keliatan tensil komposit dengan penambahan E-43P	67
Rajah 3.12	Keliatan tensil komposit tanpa penambahan E-43P	69
Rajah 3.13	Pemanjangan pada takat putus komposit dengan penambahan E-43P	71
Rajah 3.14	Pemanjangan pada takat putus komposit tanpa penambahan E-43P	73
Rajah 3.15	Kekuatan fleksural komposit dengan penambahan E-43P	74
Rajah 3.16	Kekuatan fleksural komposit tanpa penambahan E-43P	77
Rajah 3.17	Ketegaran fleksural komposit dengan penambahan E-43P	79
Rajah 3.18	Ketegaran fleksural komposit tanpa penambahan E-43P	81
Rajah 3.19	Kekuatan hentaman komposit dengan penambahan E-43P	84
Rajah 3.20	Kekuatan hentaman komposit tanpa penambahan E-43P	86
Rajah 3.21	Peratus pertambahan berat komposit <i>dengan E-43P</i> berserta 0% <i>montmorilonit</i>	90
Rajah 3.22	Peratus pertambahan berat komposit <i>dengan E-43P</i> berserta 1% <i>montmorilonit</i>	90
Rajah 3.23	Peratus pertambahan berat komposit <i>dengan E-43P</i> berserta 3% <i>montmorilonit</i>	91

Rajah 3.24	Peratus pertambahan berat komposit <i>dengan E-43P</i> berserta 5% <i>montmorilonit</i>	91
Rajah 3.25	Peratus pertambahan berat komposit <i>tanpa E-43P</i> berserta 0% <i>montmorilonit</i>	92
Rajah 3.26	Peratus pertambahan berat komposit <i>tanpa E-43P</i> berserta 1% <i>montmorilonit</i>	92
Rajah 3.27	Peratus pertambahan berat komposit <i>tanpa E-43P</i> berserta 3% <i>montmorilonit</i>	93
Rajah 3.28	Peratus pertambahan berat komposit <i>tanpa E-43P</i> berserta 5% <i>montmorilonit</i>	93
Rajah 3.29	Peratus pembengkakan ketebalan komposit <i>dengan E-43P</i> berserta 0% <i>montmorilonit</i>	97
Rajah 3.30	Peratus pembengkakan ketebalan komposit <i>dengan E-43P</i> berserta 1% <i>montmorilonit</i>	97
Rajah 3.31	Peratus pembengkakan ketebalan komposit <i>dengan E-43P</i> berserta 3% <i>montmorilonit</i>	98
Rajah 3.32	Peratus pembengkakan ketebalan komposit <i>dengan E-43P</i> berserta 5% <i>montmorilonit</i>	98
Rajah 3.33	Peratus pembengkakan ketebalan komposit <i>tanpa E-43P</i> berserta 0% <i>montmorilonit</i>	99
Rajah 3.34	Peratus pembengkakan ketebalan komposit <i>tanpa E-43P</i> berserta 1% <i>montmorilonit</i>	99
Rajah 3.35	Peratus pembengkakan ketebalan komposit <i>tanpa E-43P</i> berserta 3% <i>montmorilonit</i>	100
Rajah 3.36	Peratus pembengkakan ketebalan komposit <i>tanpa E-43P</i> berserta 5%	100

*montmorilonit*

Rajah 3.37	MFI bagi pelbagai komposisi komposit	101
Rajah 3.38	Analisis EDX pada permukaan komposit yang mengalami kegagalan	104
Rajah 3.39	Interaksi antara muka polipropilena-montmorilonit semulajadi pada komposit kenaf- <i>montmorilonit semulajadi</i> -polipropilena dengan penambahan <i>E-43P</i> .	107
Rajah 3.40	Interaksi antara muka polipropilena-montmorilonit semulajadi pada komposit kenaf- <i>montmorilonit semulajadi</i> -polipropilena tanpa penambahan <i>E-43P</i>	107
Rajah 3.41	Interaksi antara muka polipropilena-organo montmorilonit pada komposit kenaf- <i>organo montmorilonit</i> -polipropilena dengan penambahan <i>E-43P</i>	109

## SENARAI SINGKATAN

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Ammonium fosfat
3-APE	3-aminopropiltriethoxysilana
$\text{AgNO}_3$	Argentum nitrat
ASTM	American Standard for Testing Method
CEC	Cation Exchange Capacity
CTAB	Cetyl trimethyl ammonium bromide
CTA-Mmt	Organo-montmorillonit
E-43P	Epilene
EFB	Empty fruit bunch
GMA	Glisidil metakrilat
JMR	Jisim Molekul Relatif
MFI	Melt Flow Index
$M_n$	berat molekul purata-nombor
MOE	Modulus of Elasticity
MOR	Modulus of Rupture
$M_w$	berat molekul purata-berat
Na-Mmt	Montmorillonit semulajadi
NaOH	Sodium hidroksida
PPAA	Poli(propilena-akrilik asid)
PP-g-MA	Malik anhidrida terubahsuai polipropilena
SEM-EDX	Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray
TEM	Transmission Electron Microscopy
TES	Tetra etoksi silana

WAXS      Wide Angle X-ray Scattering

XRD      X-Ray Diffraction



**KESAN PENAMBAHAN PENGISI MONTMORILONIT TERHADAP SIFAT-SIFAT  
KOMPOSIT KENAF-POLIPROPILENA**

**ABSTRAK**

Dalam kajian ini, usaha penambahbaikan sifat-sifat komposit lignoselulosik dilakukan dengan menambahkan pengisi nano montmorilonit ke dalam komposit kenaf-polipropilena. Kesan penambahan montmorilonit, saiz partikel kenaf dan polipropilena terubahsuai malik anhidrida (E-43P) sebagai agen penserasi terhadap sifat-sifat komposit kenaf-polipropilena dikaji. Kekuatan tensil, kekuatan fleksural, keliatan tensil dan kekuatan hentaman meningkat sehingga penambahan 5% montmorilonit. Ketegaran tensil dan fleksural meningkat sehingga penambahan 1% montmorilonit dan menjadi malar pada penambahan 3% dan 5% montmorilonit. Peratus pemanjangan pada takat putus menurun dengan penambahan 1% montmorilonit dan menjadi malar dengan penambahan 3% dan 5% montmorilonit. Komposit dengan saiz partikel 53 $\mu$ m memberikan sifat mekanikal yang paling baik. Komposit dengan penambahan E-43P memberikan sifat mekanikal yang lebih baik berbanding komposit tanpa penambahan E-43P. Hasil ujikaji rendaman air menunjukkan peratus pertambahan berat dan pembengkakan ketebalan meningkat pada penambahan 3% dan 5% montmorilonit. Penggunaan partikel kenaf bersaiz 53 $\mu$ m dan penambahan E-43P memberikan komposit peratus pertambahan berat dan pembengkakan ketebalan yang lebih rendah berbanding komposit dengan saiz partikel kenaf 150 $\mu$ m dan 250 $\mu$ m dan komposit tanpa penambahan E-43P. Didapati juga sifat tensil yang lebih rendah pada komposit kenaf-polipropilena dengan penambahan organo-montmorilonit berbanding komposit yang menggunakan montmorilonit semulajadi adalah disebabkan oleh interaksi antara muka pengisi dengan matriks yang lemah.

**EFFECTS OF MONTMORILLONITE FILLER ADDITION ON THE PROPERTIES  
OF KENAF-POLYPROPYLENE COMPOSITES**

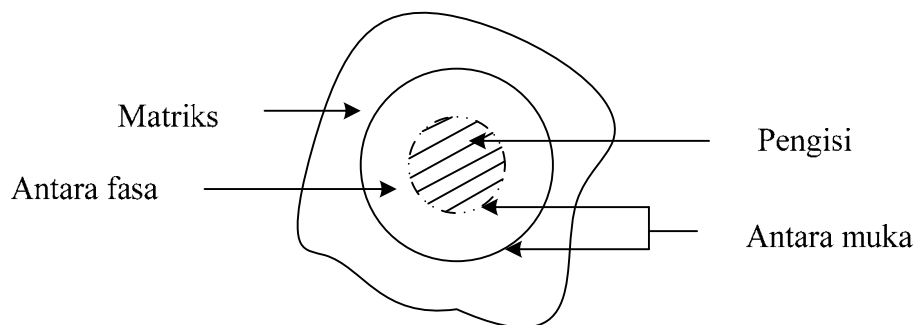
**ABSTRACT**

In this research, an effort to improve lignocellulosic composites' properties was carried out by montmorillonite addition into kenaf-polypropylene composites. The effects of montmorillonite addition, kenaf particle size and maleic anhydride modified polypropylene, (E-43P) addition as compatibilizer towards composites properties were investigated. Tensile strength, flexural strength, tensile toughness and impact strength increased until 5% montmorillonite addition. Tensile modulus and flexural modulus increased until 1% montmorillonite addition and became constant at 3% and 5% montmorillonite addition. Elongation at break decreased at 1% montmorillonite addition and became constant at 3% and 5% montmorillonite addition. Composites with 53 $\mu$ m kenaf particle size showed the best mechanical properties. Composites with E-43P addition had better mechanical properties than those without E-43P addition. Percent of weight increase and thickness swelling increased at 3% and 5% montmorillonite addition. Composites with 53 $\mu$ m kenaf particle size and E-43P addition had lower percent of weight increase and thickness swelling. It was observed that the lower tensile properties of kenaf-polypropylene composites with organo-montmorillonite addition when compared with composites with natural montmorillonite addition were due to poor interface interaction between filler and matrix.

## 1.0 PENGENALAN DAN TINJAUAN LITERATUR

### 1.1 Pengenalan – Bahan lignoselulosik sebagai pengisi di dalam komposit polimer

Komposit boleh didefinisikan sebagai bahan yang mengandungi dua atau lebih fasa yang mana antara muka dan antara fasanya dapat dikenalpasti (Karger-Kocsis, 1996). Fasa ini terdiri daripada fasa berterusan yang dikenali sebagai matriks dan fasa tidak berterusan yang dikenali sebagai pengisi. Matriks berperanan menyebarkan tegasan yang dikenakan terhadap komposit kepada pengisi melalui satu kawasan yang dikenali sebagai antara fasa. Keadaan ini dapat dijelaskan melalui Rajah 1.1.



Rajah 1.1: Kawasan antara fasa dan sempadan antara muka pengisi-matriks. Sumber daripada Abdul Khalil & Rozman (2004)

Penggunaan pengisi lignoselulosik dalam komposit polimer semakin mendapat perhatian dan ini dapat dibuktikan melalui bilangan kajian mengenai komposit polimer terisi pengisi lignoselulosik yang diterbitkan di dalam jurnal-jurnal sains (Eboatu *et al.*, 2003; Georgopoulos *et al.*, 2005; Pandey *et al.*, 2003; Rodriguez *et al.*, 2003; Sameni *et al.*, 2003; Tajvidi & Ebrahimi, 2003). Antara kelebihan penggunaan pengisi lignoselulosik berbanding pengisi konvensional seperti gentian kaca ialah sifat bahan lignoselulosik yang boleh diperbaharui, kurang hakisan

terhadap alat pemrosesan dan mesra alam sekitar (Bledzki & Gassan, 1999). Namun begitu, berdasarkan beberapa kajian yang telah dijalankan terhadap komposit polimer kayu/bukan kayu terdapat beberapa kelemahan dalam penggunaan pengisi lignoselulosik di dalam komposit polimer seperti penurunan sifat kekuatan komposit apabila komposisi pengisi lignoselulosik di dalam komposit bertambah (Rozman *et al.*, 2000a; Yang *et al.*, 2004). Motivasi untuk meningkatkan komposisi pengisi lignoselulosik di dalam komposit bertitik tolak daripada usaha untuk mengurangkan komposisi matriks terutamanya matriks berasaskan plastik komoditi seperti polipropilena (yang bekalannya adalah daripada sumber yang tidak boleh diperbaharui iaitu petroleum) tanpa mengabaikan sifat akhir komposit.

Oleh itu, perkara utama yang sering menjadi fokus dalam kajian-kajian terdahulu ialah kaedah penambahbaikan sifat-sifat komposit polimer terisi pengisi lignoselulosik.

Bab ini akan dimulakan dengan komposisi kimia utama pengisi lignoselulosik, tinjauan mengenai kaedah-kaedah yang pernah diambil oleh penyelidik terdahulu untuk membaiki sifat-sifat komposit polimer terisi pengisi lignoselulosik, kenaf sebagai pengisi lignoselulosik di dalam komposit polimer dan diakhiri dengan tinjauan mengenai montmorilonit dan kemungkinan penggunaannya dalam penambahbaikan sifat-sifat komposit polimer terisi pengisi lignoselulosik.

## **1.2 Komposisi kimia pengisi lignoselulosik**

Lignoselulosik boleh didefinisikan sebagai satu bahan yang terdiri daripada selulosa, hemiselulosa dan lignin pada peratusan yang tertentu. Ekstraktif seperti pektin, lilin dan abu juga mungkin terdapat dalam bahan lignoselulosik. Komposisi kimia ini berbeza berdasarkan spesis, bahagian lignoselulosik yang digunakan, lokasi

geografi, iklim dan keadaan tanah (Pettersen, 1994). Jadual 1.1 menunjukkan komposisi kimia beberapa sumber bahan lignoselulosik yang berlainan sumber (Mwaikambo & Ansell, 2002).

Jadual 1.1 : Sumber bahan lignoselulosik dan komposisi kimianya

Sumber bahan lignoselulosik	Selulosa (%)	Hemiselulosa (%)	Lignin (%)	Pektin (%)
Flaks	81	14	3	4
Sisal	73	13	11	2
Hemp	74	18	4	1
Sabut	43	<1	45	4
Rami	76	15	1	2
Jerami	40	28	17	8

Sumber daripada Mwaikambo & Ansell (2002).

Perbezaan komposisi kimia bagi sumber yang berlainan dapat menggambarkan kesesuaian bahan lignoselulosik untuk dijadikan pengisi di dalam komposit polimer. Sebagai contoh, dalam Jadual 1.1 jerami perlu melalui rawatan kimia dan/atau fizikal bagi mengubahsuai permukaan dan strukturnya. Ini kerana kandungan pektin yang lebih tinggi di dalam jerami berbanding bahan lignoselulosik lain akan menghalang kumpulan hidroksil di dalam selulosa, hemiselulosa dan lignin daripada bertindak balas dengan matriks yang berpolar atau bahagian berpolar pada agen penserasi dalam komposit yang menggunakan matriks tidak berpolar seperti polipropilena. Halangan untuk pengisi lignoselulosik daripada bertindak balas dengan matriks polimer akibat daripada kehadiran sesuatu komposisi kimianya akan mengurangkan interaksi pengisi-matriks di kawasan antara fasa seterusnya mempengaruhi sifat-sifat akhir komposit.

### **1.2.1 Selulosa**

Selulosa adalah homopolimer berantai lurus yang terbina daripada unit selubiosa iaitu dua molekul glukosa yang terikat melalui ikatan 1,4- $\beta$ -anhidroglukosa. Bilangan unit ulangan selubiosa akan menentukan darjah pempolimeran selulosa dengan kayu sebagai contoh mempunyai nilai darjah pempolimeran antara 9000 – 10 000 (Pettersen, 1994). Selulosa adalah struktur separa berhablur yang mengandungi kawasan hablur dan kawasan amorfus. Di kawasan hablur, rantai selulosa yang tersusun bersama akan membentuk mikrofibril yang tersusun rapi dan kawasan hablur ini mempunyai rintangan yang tinggi terhadap pelarut. Manakala kawasan yang mikrofibrilnya tidak tersusun secara rapi dikenali sebagai kawasan amorfus. Kawasan amorfus mempunyai rintangan yang rendah terhadap pelarut. Sifat mekanikal selulosa bergantung kepada perkadaran kawasan hablur dan amorfus yang mana selulosa yang mempunyai kawasan hablur yang lebih tinggi akan mempunyai kekuatan mekanikal yang lebih tinggi berbanding dengan selulosa yang mempunyai kawasan hablur yang rendah.

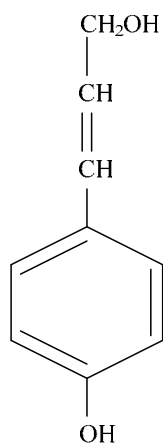
### **1.2.2 Hemiselulosa**

Berbanding dengan selulosa, hemiselulosa adalah heteropolimer bercabang yang terbina dari unit gula yang pelbagai seperti glukosa, manosa, galaktosa, xilosa dan arabinosa. Darjah pempolimeran hemiselulosa adalah lebih rendah berbanding selulosa iaitu sekitar 200 sahaja (Abdul Khalil & Rozman, 2004).

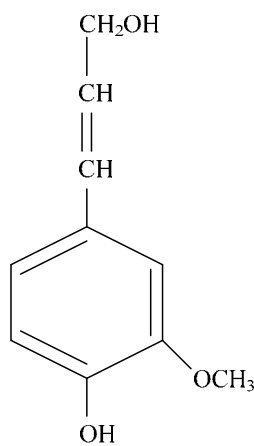
### **1.2.3 Lignin**

Lignin ialah satu polimer bercabang yang terbina melalui unit fenil propena yang disambungkan melalui ikatan karbon-karbon dan ikatan eter. Lignin

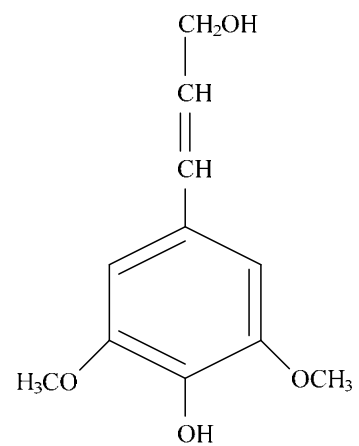
memberikan kekakuan kepada dinding sel bahan lignoselulosik dan juga bersama-sama dengan hemiselulosa berperanan sebagai pengikat di antara sel-sel yang seterusnya akan menghasilkan satu struktur komposit semulajadi. Secara umumnya lignin terbina dari tiga struktur asas iaitu alkohol *p*-kumaril (I), alkohol koniferil (II) dan alkohol sinafil (III) seperti dalam Rajah 1.2 (Pettersen, 1994). Kehadiran struktur-struktur asas lignin di dalam sesuatu bahan lignoselulosik dapat menjadi petunjuk awal kepada jenis bahan lignoselulosik iaitu sama ada kayu keras ataupun kayu lembut. Sebagai contoh, alkohol *p*-kumaril ialah petunjuk awal bagi lignin kayu lembut dan kayu keras, alkohol koniferil adalah petunjuk awal yang dominan bagi lignin kayu lembut dan alkohol sinafil adalah petunjuk awal bagi lignin kayu keras.



Alkohol *p*-kumaril (I)



Alkohol koniferil (II)



Alkohol sinafil (III)

Rajah 1.2: Struktur asas lignin yang terdiri daripada alkohol *p*-kumaril (I), alkohol koniferil (II) dan alkohol sinafil (III). Sumber daripada Pettersen (1994).

Komposisi kimia bahan lignoselulosik memainkan peranan yang penting dalam penghasilan komposit lignoselulosik kerana ia dapat menentukan kereaktifan bahan lignoselulosik terhadap sesuatu rawatan permukaan yang dijalankan ke

atasnya. Sebagai contoh, didapati lignin adalah lebih reaktif terhadap glisidil metakrilat GMA berbanding dengan  $\alpha$ -selulosa dan hemiselulosa (Rozman, 1992).

### **1.3 Penambahbaikan terhadap komposit lignoselulosik**

Antara kaedah yang telah diambil oleh penyelidik terdahulu untuk menambah baik sifat-sifat komposit lignoselulosik ialah pengubahsuaian permukaan pengisi (Gassan & Bledzki, 1999), penghibridan dengan pengisi konvensional (Rozman *et al.*, 2001a) dan penambahan luas permukaan pengisi lignoselulosik (Michell, 1989).

#### **1.3.1 Pengubahsuaian permukaan pengisi**

Terdapat dua kaedah pengubahsuaian permukaan pengisi bagi komposit terisi pengisi lignoselulosik iaitu kaedah fizikal dan kaedah kimia (Bledzki & Gassan, 1999).

Kaedah fizikal akan mengubah struktur fizikal pengisi lignoselulosik dan ikatan yang wujud antara pengisi dengan matriks ialah interaksi fizikal seperti pencangkungan mekanikal (*mechanical interlocking*). Antara contoh kaedah fizikal ialah kaedah peregangan (*stretching*), pengkalenderan, rawatan terma, discaj elektrik dan merserisasi (Bledzki & Gassan, 1999). Sebagai contoh, dalam kaedah merserisasi pengisi lignoselulosik dirawat dengan bahan beralkali seperti sodium hidroksida, NaOH pada kepekatan dan keadaan yang tertentu. Gentian jut telah dirawat dengan NaOH sehingga pada kepekatan 28% berat pada masa maksimum 30 minit dan suhu 20°C (Gassan & Bledzki, 1999). Dari kajian ini didapati bahawa kekuatan tensil dan ketegaran tensil komposit yang menggunakan gentian terawat telah meningkat sebanyak 120% dan 150% masing-masing berbanding dengan komposit yang menggunakan gentian tanpa rawatan alkali. Rawatan alkali akan lebih

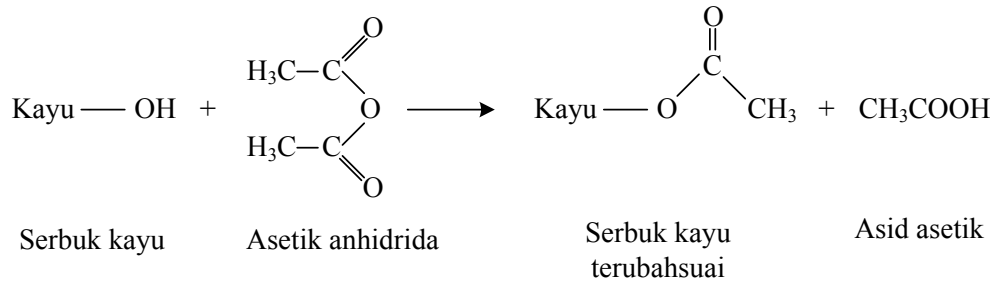


mudah menyebabkan hemiselulosa mengalami pemerosotan dan hanya memberikan kesan yang sedikit ke atas lignin dan  $\alpha$ -selulosa (kawasan hablur pada selulosa). Apabila hemiselulosa disingkirkan, kawasan antara fibril akan menjadi kurang tumpat dan kurang kaku. Keadaan ini seterusnya akan menyebabkan fibril lebih mampu untuk tersusun kembali di sepanjang arah deformasi tensil yang seterusnya akan meningkatkan kekuatan dan ketegaran tensil. Selain itu, rawatan alkali juga dipercayai akan menyebabkan peningkatan ikatan antara muka melalui pertambahan tapak untuk pencangkungan mekanikal yang seterusnya menggalakkan lebih interaksi antara matriks dengan pengisi pada kawasan antara muka.

Kaedah kimia pula akan mengubah struktur kimia pengisi lignoselulosik dan ikatan yang wujud antara pengisi dengan matriks ialah ikatan kimia seperti ikatan hidrogen. Contoh kaedah kimia ialah pengasetilan, rawatan dengan organosilana dan pengkopolimeran cantuman.

#### **1.3.1.1 Pengasetilan**

Pengasetilan ialah proses di mana kumpulan hidroksil yang terdapat pada lignin, hemiselulosa dan  $\alpha$ -selulosa pada pengisi lignoselulosik bertindak balas dengan asetik anhidrida dan membentuk ester. Tindak balas kimia antara asetik anhidrida dengan kumpulan hidroksida pada pengisi lignoselulosik dapat ditunjukkan dalam Rajah 1.3.



Rajah 1.3: Tindak balas pengasetilan terhadap serbuk kayu *Acacia mangium*. Sumber daripada Abdul Khalil *et al.*, (2002)

Pengasetilan partikel kayu *Acacia mangium* yang dijadikan sebagai pengisi di dalam komposit lignoselulosik polipropilena telah meningkatkan kekuatan dan ketegaran fleksural komposit dan menurunkan kadar penyerapan air komposit apabila dibandingkan dengan komposit yang menggunakan pengisi tanpa menjalani proses pengasetilan (Abdul Khalil *et al.*, 2002).

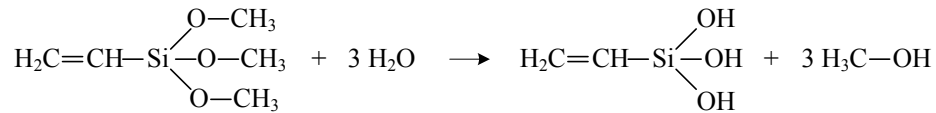
Kumpulan ester yang menggantikan kumpulan hidroksil pada pengisi lignoselulosik adalah lebih hidrofobik dan keadaan ini akan menambahkan keserasian pengisi lignoselulosik dengan matriks yang hidrofobik seperti polipropilena yang seterusnya akan membaiki sifat-sifat komposit.

### 1.3.1.2 Rawatan dengan organosilana

Silana sebagai agen rawatan permukaan pengisi lignoselulosik terdiri daripada kumpulan berfungsi organo pada satu bahagian rantai dan kumpulan alkoksi pada bahagian yang lain. Kumpulan berfungsi organo akan bertindak balas dengan polimer manakala kumpulan alkoksi akan mengalami tindak balas hidrolisis, kondensasi dan kemudiannya eterifikasi dengan kumpulan hidroksil pada pengisi lignoselulosik. Contoh tindak balas yang berlaku adalah seperti dalam Rajah 1.4

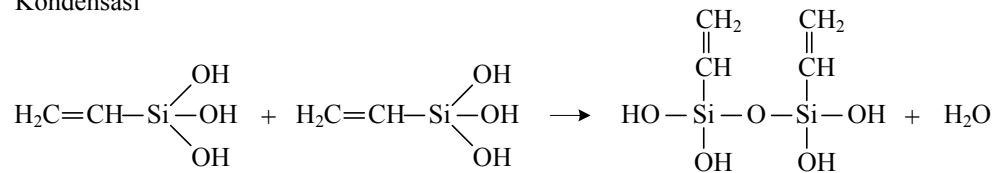
yang menunjukkan tindak balas antara vinil trimetoksi silana dengan kumpulan hidroksil pada pengisi lignoselulosik.

Hidrolisis

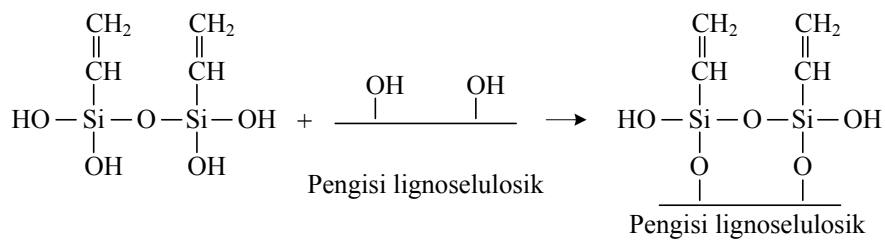


Vinil trimetoksi silana

Kondensasi



Eterifikasi



Rajah 1.4: Tindak balas organosilana terhadap pengisi lignoselulosik. Sumber daripada Karnani *et al.*, (1997)

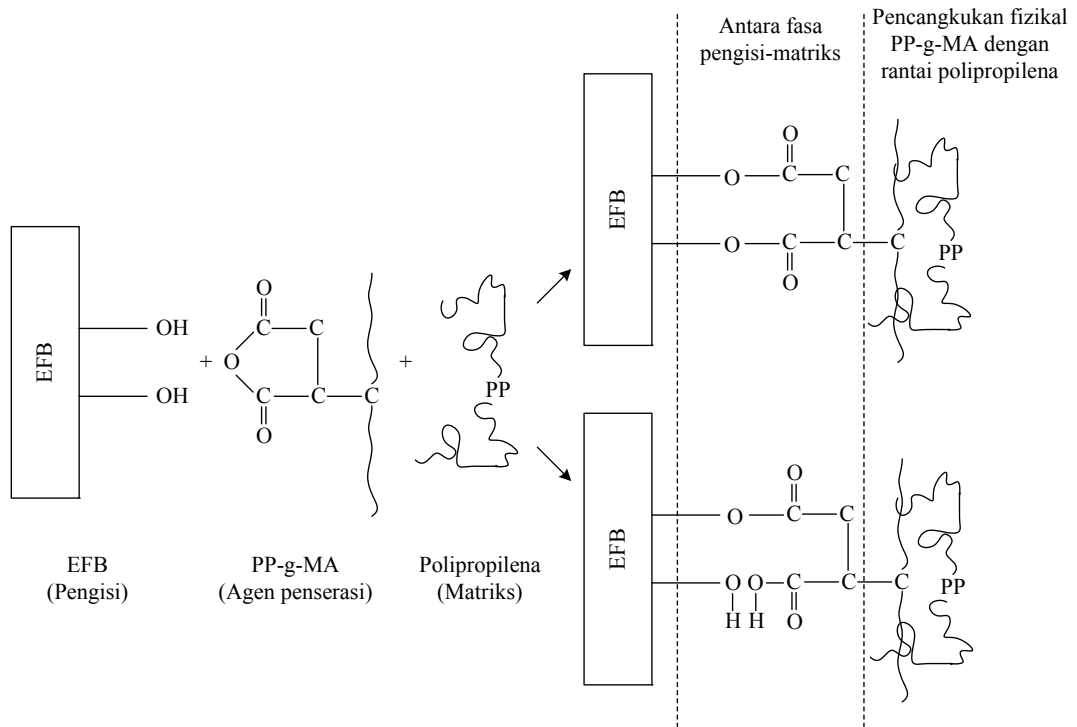
Matko *et al.*, (2005) telah mengubahsuai empingan pokok pain dengan 20% tetra etoksi silana (TES) dengan kehadiran dibutil tin dilaurat sebagai mangkin dan dipanaskan sehingga 140°C. TES berlebihan kemudiannya disingkirkan secara penyulingan. Penggunaan TES bersama-sama dengan ammonium fosfat, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> sebagai agen pelambatan kebakaran telah meningkatkan kestabilan termal komposit apabila dibandingkan dengan komposit tanpa rawatan dengan TES. Melalui analisis spektroskopi Raman yang dijalankan dalam kajian ini ke atas komposit yang pengisi lignoselulosiknya dirawat dengan TES menunjukkan

peningkatan kestabilan termal adalah disebabkan oleh pengurangan nisbah bahagian amorfus berbanding bahagian hablur pada selulosa.

Sementara itu dalam kajian berasingan terhadap komposit polietilena berketumpatan tinggi terisi gentian henequen *Agave fourcroydes* yang dirawat dengan vinil-tris-(2-metoksi-etoksi)-silana telah menunjukkan kekuatan dan ketegaran komposit adalah bergantung kepada darjah kumpulan silana yang bertindak balas dengan kumpulan hidroksil pengisi (Herrera-Franco & Valadez-Gonzalez, 2004).

### **1.3.1.3 Pengkopolimeran cantuman**

Pengkopolimeran cantuman adalah kaedah penggandingan kimia di mana keserasian antara matriks hidrofobik seperti polipropilena dengan pengisi hidrofilik seperti pengisi lignoselulosik ditingkatkan dengan penambahan polipropilena terubahsuai malik anhidrida PP-g-MA yang akan membentuk jambatan di antara polipropilena dengan pengisi lignoselulosik (Rozman *et al.*, 1998a). Dalam kajian berkenaan, beliau telah membuat perbandingan antara Epolene E-43 iaitu PP-g-MA dengan poli(propilena-akrilik asid), PPAA sebagai agen penserasi dan 3-aminopropiltriethoxysilana, 3-APE sebagai agen gandingan bagi komposit polipropilena terisi partikel tandan kosong buah kelapa sawit (*oil palm empty fruit bunch*, EFB) telah dilakukan dan didapati komposit dengan kehadiran E-43 dan 3-APE telah menunjukkan peningkatan ketegaran tensil untuk kedua-dua teknik pencampuran iaitu pencampuran dalaman dan pengestrud (*extruder*). Rajah 1.5 menunjukkan penjambatan oleh PP-g-MA di antara EFB (pengisi) dengan polipropilena (matriks) di kawasan antara fasa.



Rajah 1.5: Penjambatan oleh PP-g-MA di antara pengisi dan matriks pada kawasan antara fasa. Diambil dan diubahsuai daripada Rozman *et al.*, (2000b)

### 1.3.2 Penghibridan dengan pengisi konvensional

Antara tujuan penghibridan pengisi lignoselulosik dengan pengisi konvensional seperti gentian kaca adalah untuk membaiki sifat kekuatan komposit lignoselulosik seperti kekuatan tensil yang lebih rendah apabila dibandingkan dengan komposit polipropilena terisi gentian kaca (Haijun & Sain, 2003).

Selain meningkatkan kekuatan tensil komposit terisi pengisi lignoselulosik, gentian kaca bersama-sama dengan penambahan aluminium trihidroksida sebagai agen pelambatan kebakaran mampu meningkatkan rintangan terhadap kebakaran komposit lignoselulosik (Kumar *et al.*, 1997).

### **1.3.3 Penambahan luas permukaan pengisi lignoselulosik**

Secara teorinya, semakin kecil pengisi yang digunakan semakin baik sifat-sifat komposit yang dihasilkan (Rozman *et al.*, 1998b). Melalui kajian berkenaan didapati dengan penggunaan partikel EFB yang bersaiz lebih kecil telah memberikan ketegaran kekenyalan (*modulus of elasticity*, MOE) dan ketegaran kepecahan (*modulus of rupture*, MOR) yang lebih tinggi berbanding dengan partikel yang bersaiz besar di dalam komposit polietilena terisi EFB. Oleh itu, banyak kajian yang telah dijalankan menjurus kepada penggunaan pengisi lignoselulosik yang bersaiz kecil.

Disamping kajian yang menggunakan partikel pada pelbagai saiz, terdapat juga kajian yang membandingkan penggunaan gentian lignoselulosik dari pulpa termomekanikal dengan serbuk kayu sebagai pengisi di dalam komposit polipropilena (Haijun & Sain, 2003). Kajian oleh Haijun dan Sain telah mendapati yang komposit polipropilena terisi gentian telah memberikan kekuatan tensil dan kekuatan fleksural yang lebih tinggi berbanding komposit polipropilena terisi serbuk kayu. Namun begitu, keputusan yang berbeza telah diperolehi oleh Rozman *et al.*, (1998c) yang mana komposit polietilena yang menggunakan gentian kayu getah sebagai pengisi telah memberikan kekuatan tensil yang lebih rendah berbanding serbuk kayu getah. Menurut beliau, keadaan ini adalah disebabkan oleh peggelompokan gentian. Daripada dua kajian yang berbeza ini dapatlah diketahui bahawa selain saiz pengisi yang kecil, keadaan pemprosesan juga amat penting bagi mengoptimumkan penggunaan pengisi yang bersaiz kecil.

Bagi menghasilkan pengisi lignoselulosik yang bersaiz kecil terdapat beberapa kaedah yang boleh digunakan. Antaranya ialah gabungan teknik pengisaran dan pengayakan yang digunakan untuk mendapatkan partikel pengisi lignoselulosik

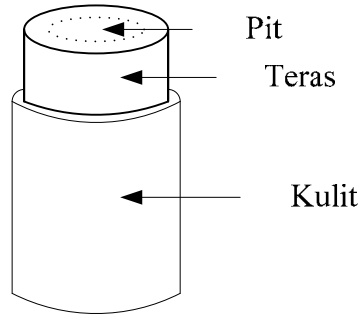
yang berlainan saiz. Selain itu, teknik pemulpaan yang digunakan oleh Lundquist *et al.*, (2003) dan peledakan stim (*steam exploded technique*) yang digunakan oleh Focher *et al.*, (1998) pula digunakan untuk mendapatkan pengisi lignoselulosik dalam bentuk gentian yang mana pengisi dalam bentuk gentian ini adalah lebih kecil berbanding bentuk partikel. Kebolehan untuk memanipulasi bentuk pengisi lignoselulosik yang dikehendaki terletak pada struktur pembinaan bahan lignoselulosik yang terbina dari kristalit sebagai asas pembinaannya.

Ketegaran kekenyalan bahan lignoselulosik semakin meningkat apabila dimensi bahan lignoselulosik yang digunakan semakin kecil iaitu daripada blok kayu hinggalah ke kristalit (Bledzki & Gassan, 1999). Memandangkan usaha untuk mendapatkan bentuk kristalit daripada bahan lignoselulosik masih belum berjaya kerana teknik yang bersesuaian masih belum wujud (Michell, 1989), hal ini telah membawa kepada inisiatif baru dalam usaha penambahbaikan sifat-sifat pengisi lignoselulosik dengan menggabungkan pengisi lignoselulosik dengan pengisi yang bersaiz lebih kecil daripadanya. Oleh yang demikian, sejajar dengan perkembangan teknologi nano, kajian di dalam disertasi ini akan tertumpu kepada penggabungan pengisi lignoselulosik dengan pengisi nano semulajadi iaitu montmorilonit.

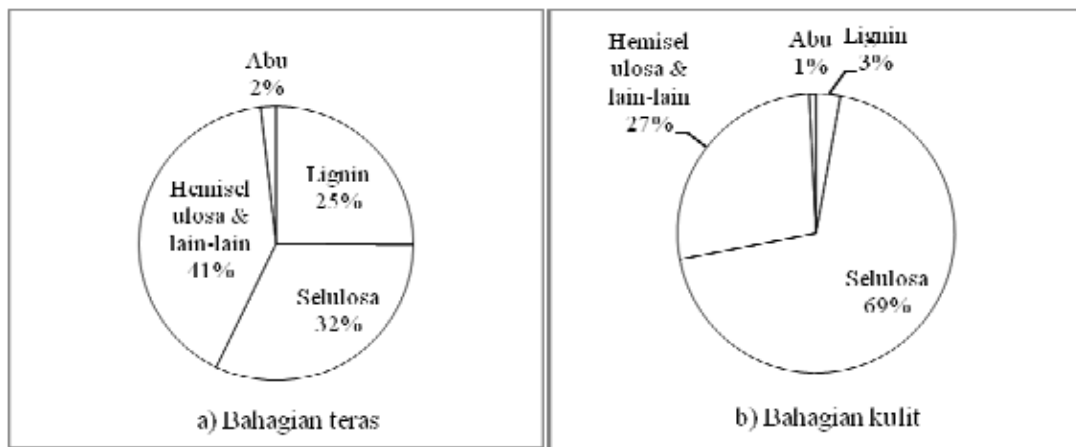
## **1.4 Kenaf sebagai pengisi lignoselulosik di dalam komposit polimer**

### **1.4.1 Kelebihan penggunaan kenaf sebagai pengisi di dalam komposit polimer**

Kenaf terdiri dari dua bahagian iaitu bahagian teras (*core*) dan bahagian kulit (*bast*) yang boleh digambarkan seperti dalam Rajah 1.6. Komposisi kimia bagi teras dan kulit adalah berbeza dan ini dapat digambarkan seperti dalam Rajah 1.7.



Rajah 1.6: Bahagian pada kenaf. Sumber daripada Okudaira (2005)



Rajah 1.7: Komposisi kimia kenaf pada a) bahagian teras dan b) bahagian kulit. Sumber daripada Okudaira (2005)

Selain itu, perbandingan komposisi kimia antara kenaf dan sekam padi yang dijalankan oleh Rowell (1995) telah mendapati sekam padi mengandungi kandungan silika antara 9-14% dan kenaf pula tidak mengandungi silika. Keadaan ini akan memberi kelebihan kepada kenaf dalam penghasilan komposit lignoselulosik kerana kehadiran silika di dalam bahan lignoselulosik akan menyebabkan lelasan pada alatan pemprosesan.

Selain komposisi kimia kenaf, sifat fizikal kenaf juga turut memberikannya kelebihan dalam penghasilan komposit lignoselulosik. Bahagian teras kenaf mempunyai ketumpatan  $0.1-0.2\text{g/cm}^3$  (Okudaira, 2005) yang jauh lebih rendah



apabila dibandingkan dengan gentian kaca yang mempunyai ketumpatan  $2.55\text{g/cm}^3$  dan gentian karbon yang mempunyai ketumpatan  $1.77\text{g/cm}^3$  (Fu *et al.*, 2000). Ketumpatan bahagian teras kenaf juga adalah jauh lebih rendah apabila dibandingkan dengan bahan lignoselulosik yang lain seperti EFB  $0.7\text{-}1.55\text{g/cm}^3$  (Sreekala & Thomas, 2003) dan juga hemp  $1.48\text{g/cm}^3$  (Wambua *et al.*, 2003). Sifat ini memberikan kelebihan kepada bahagian teras kenaf untuk penghasilan komposit polimer yang mana berat akhir komposit adalah satu faktor yang kritikal seperti penghasilan bahagian kemasan dalaman kenderaan bagi mengurangkan penggunaan bahan bakar (Shibata *et al.*, 2006).

#### **1.4.2 Sifat-sifat komposit polimer terisi kenaf**

Wambua *et al.*, (2003) telah membandingkan sifat-sifat komposit polipropilena terisi pengisi lignoselulosik seperti kenaf, koir, sisal, hemp dan jut dengan komposit polipropilena terisi gentian kaca. Dari kajiannya, beliau mendapati komposit kenaf memberikan kekuatan tensil dan kekuatan fleksural yang lebih tinggi apabila dibandingkan dengan komposit koir. Kekuatan komposit koir yang rendah adalah disebabkan oleh rendahnya kandungan selulosa dan sudut mikrofibril yang tinggi apabila dibandingkan dengan kenaf (Hinrichsen *et al.*, 2000). Dari kajiannya juga beliau mendapati ketegaran tensil spesifik komposit kenaf adalah lebih tinggi berbanding ketegaran tensil spesifik komposit gentian kaca.

Dalam kajian berasingan yang dijalankan oleh Chow *et al.*, (1998) telah mendapati yang kekuatan hentaman tanpa takukan komposit polipropilena kenaf adalah lebih tinggi berbanding komposit polipropilena serbuk kayu pain.

## 1.5 Montmorilonit sebagai pengisi nano di dalam komposit polimer

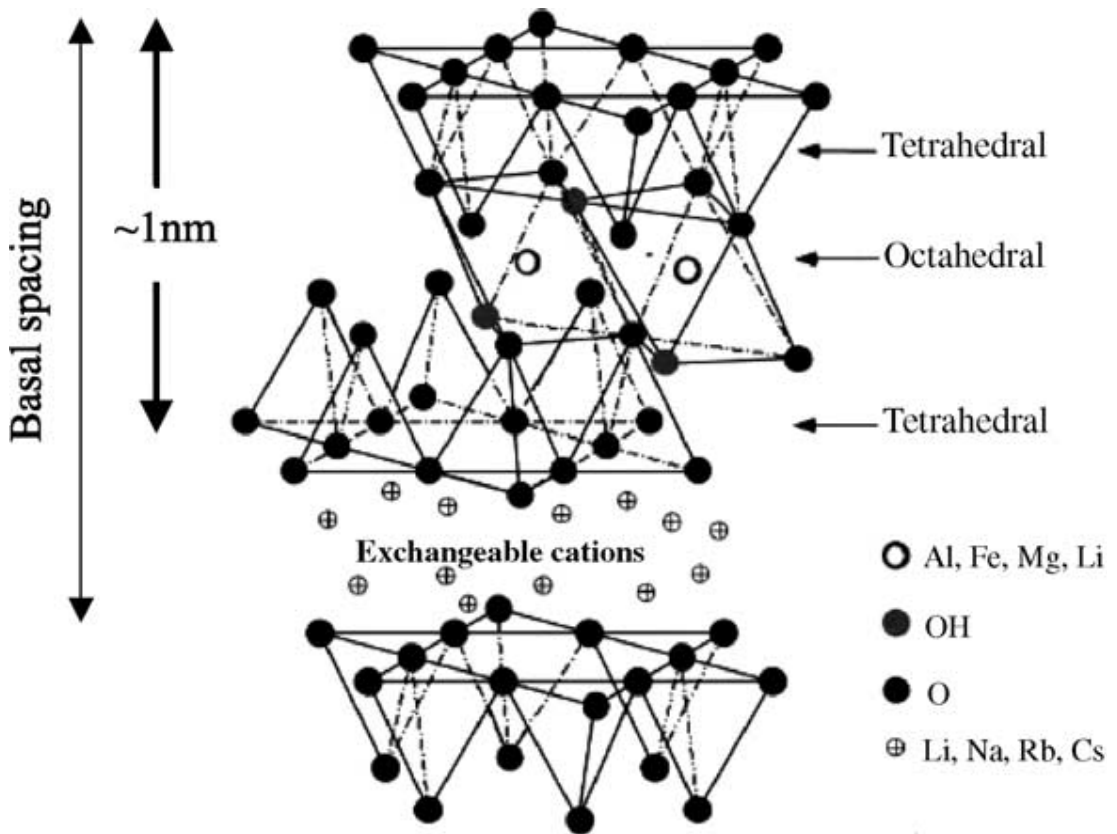
### 1.5.1 Sifat hidrofilik montmorilonit

Rajah 1.8 menunjukkan struktur montmorilonit. Struktur ini dicirikan oleh satu lapisan oktahedral terkoordinasi aluminium yang diapit oleh dua lapisan tetrahedral terkoordinasi atom silikon. Ketebalan setiap lapisan silikon-aluminium-silikon ini adalah kurang daripada 1nm tetapi dua dimensi yang lain adalah dalam julat 0.1-1.0 $\mu$ m. Keadaan ini seterusnya memberikan nilai nisbah aspek yang tinggi dalam julat 100-1000. Selain itu, kajian yang dijalankan oleh Szazdi *et al.*, (2006) telah mendapati luas permukaan spesifik montmorilonit adalah lebih tinggi berbanding pengisi berbentuk partikel.

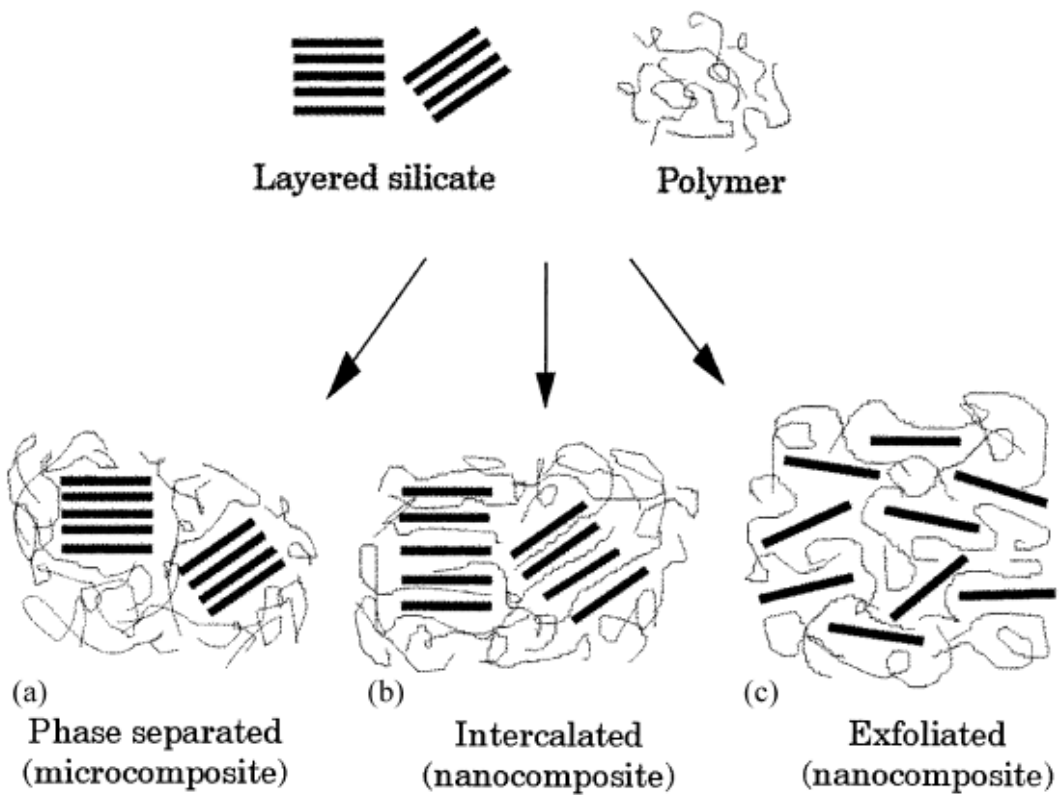
Menurut Beall & Tsipursky (1999) apabila montmorilonit berada dalam keadaan semulajadi, penukargantian isomorfus oleh magnesium atau ferum berlaku pada lapisan aluminium. Apabila penukargantian ini berlaku, ketidakseimbangan caj akan wujud pada lapisan oksigen yang dikongsi oleh aluminium dan silikon. Ketidakseimbangan caj ini akan dineutralkan oleh kation tertukarganti (*exchangeable cation*) sama ada litium, natrium, rubidium atau sesium pada bahagian galeri montmorilonit. Kebolehan penukargantian oleh montmorilonit adalah dalam julat 70-150meq/100g. Namun begitu, jarak yang paling hampir yang boleh kation tertukarganti ini berada untuk meneutralkan ketidakseimbangan caj pada lapisan oksigen yang dikongsi oleh aluminium dan silikon ialah 3.6Å. Bagi memudahkan perbincangan, natrium diambil sebagai contoh kation tertukarganti yang wujud pada montmorilonit. Pada keadaan Na-O yang terikat secara ionik yang normal, jarak antara natrium dan oksigen ialah dalam julat 2.1-2.2Å. Interaksi kolumbik (*coulombic interaction*) menurun dengan  $1/(\text{jarak antara atom})^2$ . Oleh itu, pada jarak 3.6Å lebih kurang 60% kekuatan ikatan antara natrium dengan lapisan oksigen yang

dikongsi oleh aluminium dan silikon telah hilang. Hasilnya, natrium mempunyai caj positif separa (*partial positive charge*) yang besar pada bahagian galeri montmorilonit. Keadaan ini memberikan montmorilonit tenaga penghidratan yang tinggi terhadap air bagi membolehkannya meneutralkan caj positif separa menerusi interaksi ion-dwikutub. Keadaan ini juga yang memberikan montmorilonit sifat hidrofilik. Menerusi interaksi ion-dwikutub ini juga pengubahsuaian permukaan montmorilonit dapat dilakukan yang mana molekul organik atau polimer yang mempunyai kumpulan berfungsi yang terdiri dari caj negatif separa akan menggantikan molekul air. Kumpulan berfungsi ini boleh terdiri dari hidroksil, karboksil, ester, eter, aldehida dan keton. Melalui pengubahsuaian permukaan montmorilonit, struktur interkalasi dan/atau eksfoliasi cenderung untuk diperoleh. Struktur interkalasi dan eksfoliasi dapat diterangkan berdasarkan Rajah 1.9. Mikrokomposit diperoleh apabila rantai polimer tidak dapat memasuki ruang galeri pada montmorilonit. Keadaan interkalasi wujud apabila terdapat rantai polimer yang memasuki ruang galeri montmorilonit dan jarak antara platlet montmorilonit bertambah namun masih mengekalkan keadaan yang tersusun. Keadaan eksfoliasi pula wujud apabila rantai polimer berjaya memisahkan platlet dan susunan platlet sudah tidak teratur.

Melalui keadaan semulajadi pada montmorilonit dapatlah diketahui penggunaan polimer yang tidak mempunyai kumpulan berfungsi seperti polipropilena tidak akan mampu meneutralkan caj separa positif pada montmorilonit.



Rajah 1.8: Struktur montmorilonit. Sumber daripada Gianelli *et al.*, (1999)



Rajah 1.9: Struktur montmorilonit yang diperoleh hasil dari tindak balas montmorilonit dengan polimer. Sumber daripada Alexandre & Dubois (2000)

## **1.5.2 Kaedah penghasilan komposit terisi montmorilonit**

Komposit terisi montmorilonit boleh dihasilkan melalui beberapa kaedah iaitu kaedah interkalasi monomer, kaedah pengubahsuaian monomer, kaedah pengkovulkanan, kaedah pelarut lazim dan kaedah interkalasi polimer lebur (Kato & Usuki, 2000).

### **1.5.2.1 Kaedah interkalasi monomer**

Dalam kaedah interkalasi monomer, lapisan silikat dipisahkan di dalam monomer atau larutan monomer bagi menghasilkan polimer di antara lapisan silikat. Pempolimeran boleh dimulakan dengan haba atau radiasi. Contoh penggunaan kaedah interkalasi monomer ialah pempolimeran komposit nano nilon-6 oleh kumpulan penyelidik Toyota (Usuki *et al.*, 1993a; Usuki *et al.*, 1993b).

### **1.5.2.2 Kaedah pengubahsuaian monomer**

Dalam kaedah pengubahsuaian monomer, monomer yang digunakan mempunyai kation tertukarganti yang akan menggantikan kation natrium di dalam montmorilonit dan seterusnya monomer akan terikat dengan ikatan ion kepada lapisan silikat.

Satu komposisi resin akrilik yang mengandungi etil akrilat, asid akrilik dan akrilamid sebagai monomer diambil sebagai contoh. Garam kuarternari ammonium pada akrilamid termodifikasi N-[3-(dimetilamino)propil]akrilamid adalah kation tertukarganti dan boleh bertindak balas dengan kation natrium pada montmorilonit dan seterusnya akan mengakibatkan N-[3-(dimetilamino)propil]akrilamid terikat kepada lapisan silikat. Pempolimeran monomer seterusnya berlaku di ruang galeri montmorilonit (Kato & Usuki, 2000).

Perbezaan antara kaedah pengubahsuaian monomer dengan kaedah interkalasi monomer ialah kaedah interkalasi monomer menggunakan organo-montmorilonit yang kationnya telah ditukarganti dengan agen penukargantian ion seperti 12-aminododekanoik asid sedangkan kaedah modifikasi monomer menggunakan monomer terubahsuai yang berperanan sebagai monomer dan juga agen penukargantian ion untuk menghasilkan organo-montmorilonite.

Selain itu, penggunaan polietilena oksida sebagai matriks bagi montmorilonit semulajadi telah memungkinkan struktur interkalasi dan/atau eksfoliasi diperolehi (Vaia *et al.*, 1995).

### **1.5.2.3 Kaedah pengkovulkanan**

Getah tervulkan biasanya diperkuat dengan karbon hitam ataupun mineral takorganik untuk meningkatkan sifat mekanikalnya. Namun begitu terdapat beberapa kelemahan apabila karbon hitam atau mineral takorganik digunakan sebagai agen penguat bagi getah tervulkan. Sebagai contoh, karbon hitam adalah agen penguat yang berkesan kerana interaksinya yang tinggi dengan getah namun pada peratus penggunaan karbon hitam yang tinggi, kebolehprosesan getah akan menurun. Begitu juga dengan mineral takorganik yang mempunyai kepelbagaian bentuk seperti bentuk jarum yang sesuai sebagai agen penguat tetapi kelemahan mineral takorganik terletak pada interaksinya yang rendah dengan getah. Oleh itu, terdapat beberapa penyelidikan yang telah dilakukan untuk menjadikan montmorilonit sebagai agen penguat di dalam getah tervulkan.

Kumpulan penyelidik Toyota telah menyediakan organo-montmorilonit yang kationnya ditukarganti dengan oligomer butadiena-akrilonitril diterminasi amina di dalam campuran pelarut N,N -dimetilsulfoksida, etanol dan air. Setelah itu, organo-

montmorilonit ini kemudiannya dicampur dengan getah nitril-butadiena (NBR) dengan menggunakan pengisar berputar (*roll mill*) dan getah kemudiannya divulkan dengan sulfur (Kato & Usuki, 2000).

Didapati kekuatan tensil bagi komposit getah-montmorilonit yang mengandungi 10 bahagian montmorilonit per seratus getah adalah setara dengan kekuatan tensil komposit getah-karbon hitam yang mengandungi 40 bahagian karbon hitam per seratus getah. Pada peratusan montmorilonit yang rendah berbanding karbon hitam, sifat mekanikal yang dikehendaki dapat diperolehi tanpa menjejaskan kebolehprosesan getah.

#### **1.5.2.4 Kaedah pelarut lazim**

Melalui kaedah pelarut lazim, lapisan silikat pada montmorilonit dieksfoliasi menjadi lapisan tunggal dengan menggunakan pelarut bagi polimer yang digunakan. Akibat dari daya Van der Waals yang lemah yang wujud pada bahagian galeri montmorilonit, lapisan silikat menjadi mudah untuk disebar di dalam pelarut. Polimer kemudiannya memasuki lapisan silikat dan apabila pelarut meruap, lapisan silikat akan tersusun semula dengan polimer berada di antara lapisan silikat. Contoh penggunaan kaedah pelarut lazim ialah pempolimeran poliimida oleh kumpulan penyelidik Toyota (Yano *et al.*, 1993). Kaedah pelarut lazim juga dapat menghasilkan komposit nano melalui pempolimeran emulsi di mana air digunakan sebagai pelarut untuk menyebarkan lapisan silikat pada montmorilonit (Lee & Jong, 1996; Noh & Lee, 1999).

### **1.5.2.5 Kaedah interkalasi polimer lebur**

Melalui kaedah interkalasi polimer lebur, lapisan silikat dicampur dengan matriks polimer yang sedang lebur. Melalui kaedah ini, polimer akan memasuki lapisan silikat dan memisahkannya menjadi keadaan interkalasi atau eksfoliasi. Tiada pelarut yang digunakan dalam kaedah ini. Contoh penggunaan kaedah interkalasi polimer lebur ialah penghasilan komposit nano polipropilena (Kawasumi *et al.*, 1997; Hasegawa *et al.*, 1998). Memandangkan kajian dalam disertasi ini menggunakan polipropilena, maka kaedah interkalasi polimer lebur telah dipilih bagi mencampurkan montmorilonit ke dalam matriks polipropilena.

### **1.5.3 Parameter dalam kaedah interkalasi polimer lebur**

Tahap pengukuhan yang diberikan oleh montmorilonit di dalam komposit polipropilena bergantung kepada dua faktor iaitu interaksi antara montmorilonit dengan polipropilena dan juga darjah penyebaran montmorilonit (keadaan interkalasi dan eksfoliasi) di dalam polipropilena. Agen penserasi memainkan peranan dalam membaiki interaksi antara montmorilonit dan polipropilena manakala rawatan permukaan montmorilonit akan mempengaruhi darjah penyebaran montmorilonit di dalam polipropilena. Selain dari agen penserasi dan rawatan permukaan montmorilonit, parameter-parameter lain yang terlibat bagi memastikan penambahan montmorilonit ke dalam komposit polipropilena adalah signifikan ialah matriks yang digunakan dan keadaan pemrosesan (Qian & Lan, 2003).

#### **1.5.3.1 Agen penserasi**

Interaksi antara montmorilonit yang hidrofilik dengan matriks polipropilena yang hidrofobik dapat ditingkatkan melalui penambahan agen penserasi ke dalam



formulasi komposit. Agen penerasi perlulah mempunyai kumpulan berfungsi yang serasi dengan montmorilonit dan polipropilena yang seterusnya berperanan sebagai jambatan yang menghubungkan montmorilonit dengan polipropilena pada kawasan antara fasa.

Agen penerasi yang sering digunakan dalam komposit nano polipropilena ialah polipropilena-terubahsuai-malik anhidrida (PP-g-MA). PP-g-MA yang digunakan mempunyai berat molekul dan kandungan malik anhidrida yang tertentu.

Perrin-Sarazin *et al.*, (2005) telah membandingkan penggunaan dua PP-g-MA yang berbeza iaitu E-43 yang mempunyai berat molekul purata-berat,  $M_w$  9100 dan kandungan malik anhidrida 3.8% dengan Polybond 3150 yang mempunyai berat molekul purata-berat,  $M_w$  330000 dan kandungan malik anhidrida 0.5%. PP-g-MA yang berberat molekul rendah dan tinggi kandungan malik anhidrida yang tercantum telah menghasilkan interkalasi yang seragam pada montmorilonit tetapi tiada tanda-tanda eksfoliasi dapat diperhatikan melalui analisis Pembelauan Sinar-X (*X-Ray Diffraction*, XRD) dan Mikroskopi Peralihan Elektron (*Transmission Electron Microscopy*, TEM). Menurutny lagi, perkara ini disebabkan oleh kandungan malik anhidrida yang tinggi dapat memberikan interaksi yang lebih besar dengan montmorilonit dan seterusnya memudahkan interkalasi lapisan platlet di dalam montmorilonit. Namun, rantai alkil yang pendek pada PP-g-MA yang berberat molekul rendah tidak mampu untuk menggalakkan pembauran antara rantai matriks polipropilena dengan rantai alkil PP-g-MA ke dalam galeri montmorilonit bagi menolak lapisan silikat montmorilonit untuk mendapatkan keadaan eksfoliasi. Oleh itu, keadaan interkalasi yang seragam tanpa eksfoliasi cenderung diperolehi apabila PP-g-MA yang berberat molekul rendah dan tinggi kandungan malik anhidrida tercantum digunakan dalam penghasilan komposit polipropilena-montmorilonit.

Keputusan ini kemudiannya dibandingkan dengan PP-g-MA yang berberat molekul tinggi tetapi mempunyai kandungan malik anhidrida tercantum yang rendah. Daripada analisis XRD dan TEM didapati terdapat interkalasi yang tidak sekata dan terdapat tanda-tanda berlakunya eksfoliasi pada montmorilonit. Pada kandungan malik anhidrida yang rendah dalam PP-g-MA yang berkenaan, hanya sedikit interaksi yang berlaku antara montmorilonit dengan matriks polipropilena untuk membolehkan rantai polipropilena masuk ke dalam galeri montmorilonit dan keadaan ini memberikan keadaan interkalasi yang tidak sekata. Namun begitu, rantai alkil yang lebih panjang pada PP-g-MA yang berkenaan telah menggalakkan pembauran yang lebih baik antara rantai matriks polipropilena dengan rantai alkil PP-g-MA ke dalam galeri montmorilonit bagi menolak lapisan silikat montmorilonit untuk mendapatkan keadaan eksfoliasi. Oleh itu, keadaan interkalasi yang tidak sekata dengan sedikit tanda-tanda eksfoliasi diperolehi apabila PP-g-MA yang berberat molekul tinggi dan rendah kandungan malik anhidrida tercantum digunakan dalam penghasilan komposit polipropilena-montmorilonit.

Selain dari berat molekul dan kandungan malik anhidrida yang tercantum pada PP-g-MA, peratus PP-g-MA yang digunakan juga dapat memberikan kesan terhadap penyebaran montmorilonit seterusnya mempengaruhi sifat-sifat akhir komposit. Lertwimolnun & Vergnes (2005) telah membandingkan peratus penggunaan PP-g-MA dalam komposit nano polipropilena. Dalam kajian ini didapati bahawa penyebaran montmorilonit di dalam polipropilena dapat ditingkatkan dengan penggunaan PP-g-MA yang lebih dari 10% (berat/berat) dari keseluruhan formulasi komposit.

Namun begitu, dalam kajian berasingan yang dijalankan oleh Ding *et al.*, (2005) penggunaan PP-g-MA telah dihadkan kepada 2% (berat/berat) dari