

**PENGHASILAN DAN SIFAT-SIFAT
KOMPOSIT GETAH ASLI DENGAN
PENAMBAHAN GENTIAN KELAPA SAWIT**

MOHD JAFFRI BIN RAZAI

Tesis yang diserahkan untuk memenuhi keperluan bagi

Ijazah Sarjana Sains

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Februari 2000

PENGHARGAAN

Saya ingin merakamkan ucapan jutaan terima kasih dan penghargaan kepada penyelia utama, Prof. Madya Dr. Hanafi Ismail yang telah memberikan sokongan dan dorongan yang tidak ternilai harganya semasa saya menjalankan kajian. Penghargaan ini juga ditujukan untuk Penyelia Bersama, Prof. Madya Dr. Rozman yang telah banyak membantu dan memberi dorongan kepada saya. Tidak ketinggalan juga kepada semua kakitangan Pusat Pengajian Teknologi Industri terutamanya Bahagian Polimer yang telah memberikan kerjasama yang amat bermakna di dalam menjayakan kajian ini. Sesungguhnya tanpa mereka, kajian ini tidak mungkin akan berjaya disiapkan dengan sempurna. Di samping itu, penghargaan ini juga ditujukan kepada rakan-rakan seperjuangan yang banyak memberi semangat kepada saya untuk menamatkan kajian in secepat mungkin.

Jutaan terima kasih juga diberikan kepada Emak, Ayah, Isteri serta ahli keluarga yang lain yang telah banyak membantu dari segi kewangan dan semangat sehingga saya mampu menghabiskan pengajian saya sehingga ke tahap ini.

Penghargaan ini juga ditujukan kepada Sabutek (M) Sdn. Bhd. yang telah membekalkan gentian kelapa sawit untuk digunakan di dalam kajian ini. Akhir sekali, terima kasih yang tidak terhingga kepada Universiti Sains Malaysia dan Pusat Pengajian Teknologi Industri di atas segala kemudahan yang di sediakan di dalam kajian ini.

ISI KANDUNGAN

	Muka Surat
Penghargaan	II
Isi Kandungan	III
Senarai Jadual dan Rajah	VII
Senarai kependekan	XI
Abstrak	XII
Abstract (English)	XIV
Bab 1 : Pengenalan	1
Bab 2 : Teori Dan Kajian Awal	
2.1 Komponen sebatian getah	5
2.1.1 Elastomer	5
2.1.2 Getah asli	5
2.1.3 Biosinteis getah asli	7
2.1.4 Jenis-jenis getah asli	7
2.1.5 Ciri-ciri getah asli	8
2.2 Pengisi	11
2.2.1 Gentian selulosa	12
2.3 Agen pemvulkanan	14
2.3.1 Sistem pemvulkanan sulfur	14
2.4 Pemecut	18
2.4.1 Teori tindakan pemecut	19

2.5	Pengaktif	20
2.6	Agen penggandingan	20
2.6.1	Kaedah penggunaan agen penggandingan	22
2.7	Penguatan pengisi-getah	24
2.7.1	Ikatan pengisi-getah	25
2.7.2	Kesan linkej primer ke atas penguatan	27
2.7.3	Sifat semulajadi lingkej primer	29
2.7.4	Kesan struktur pengisi ke atas penguatan	30
2.7.5	Getah terikat	31
2.8	Kesan ketumpatan sambung-silang ke atas sifat mekanik Getah asli	32
2.9	Getah diperkuat dengan pengisi gentian pendek	35
2.9.1	Faktor-faktor yang mempengaruhi penguatan pengisi	36
2.9.2	Kesan penggunaan gentian pendek ke atas sifat-sifat getah asli	38
2.10	Penggunaan gentian pendek di dalam produk getah getah asli	42

Bab 3 : Eksperimen

3.1	Penyediaan gentian pendek kelapa sawit	45
3.2	Perawatan gentian kelapa sawit	45
3.2	Penyebatian getah (SMR L)	46
3.4	Penentuan sifat pematangan sebatian getah asli	47

3.5	Pembentukan sampel	49
3.6	Penentuan sifat tensil	51
3.7	Penentuan sifat pencabikan	51
3.8	Penentuan sifat kekerasan	52
3.9	Penentuan ketumpatan sambung-silang	52
3.10	Penentuan sifat fatig	53
3.11	Penentuan tenaga terikan	55
3.12	Mikroskop elektron penskanan	56
3.13	Penyediaan sampel untuk ujian penuaan	57

BAB 4 : Keputusan Dan Perbincangan

4.1	Sifat pemprosesan dan mekanik bagi sistem pemvulkanan lazim komposit berpengisi GKS	59
4.2	Kesan ke atas sifat pemprosesan dan sifat mekanik komposit yang dihasilkan melalui dua sistem pemvulkanan dengan penggunaan GKS sebagai pengisi	69
4.3	Kesan dan perbandingan penguatan separa GKS/Silika dengan penambahan agen penggandingan di dalam komposit getah	80
4.4	Kesan pelbagai agen pengikatan ke atas penguatan GKS di dalam komposit getah asli	91
4.5	Kelakuan fatig dan histeresis komposit getah asli berpengisi gentian pendek kelapa sawit yang dimatangkan dengan sistem pemvulkanan lazim	101

BAB 5 : Kesimpulan Dan Cadangan Kajian Lanjutan

5.1	Kesimpulan	116
5.2	Cadangan-cadangan kajian lanjutan	117
	Rujukan	XVI
	Lampiran	XXI

SENARAI JADUAL DAN RAJAH

BAB 2 :

- Jadual 2.1 : Komposisi getah asli mentah
- Jadual 2.2 : Spesifikasi-spesifikasi SMR
- Jadual 2.3 : Kelas sistem pemvulkanan sulfur
- Jadual 2.4 : Jenis-jenis pemecut
- Rajah 2.1 : Graf daya melawan pemanjangan untuk SBR dan getah asli
- Rajah 2.2 : Plot G melawan $aS / G^{2/3}$ untuk getah asli
- Rajah 2.3 : Graf kebergantungan penguatan lelasan terhadap diameter, d partikel hitam karbon dan bilangan lingkej primer per partikel U.
- Rajah 2.4 : Kesan sambung-silang ke atas sifat mekanik elastomer

BAB 3 :

- Jadual 3.1 : Formulasi sistem pemvulkanan lazim
- Jadual 3.2 : Formulasi sistem pemvulkanan separa cekap
- Jadual 3.3 : Formulasi sebatian dengan penambahan agen penggandingan
- Jadual 3.4 : Formulasi sebatian dengan penambahan agen pengikatan
- Rajah 3.1 : Reograf tork melawan masa pemvulkanan
- Rajah 3.2 : Keratan sampel untuk ujian tensil
- Rajah 3.3 : Keratan sampel untuk ujian pencabikan
- Rajah 3.4 : Keratan sampel untuk ujian fatig

BAB 4.1

Jadual 4.1.1 : Sifat pemprosesan untuk komposit getah asli (CV) berpengisi GKS

Jadual 4.1.2 : Nilai Q_f/Q_g bagi kandungan GKS yang berbeza

Rajah 4.1.1 : Kekuatan tensil melawan kandungan GKS bagi sistem CV

Rajah 4.1.2 : Permukaan kegagalan tensil bagi pengisi GKS pada pembesaran 70x.

Rajah 4.1.3 : PTP melawan kandungan GKS bagi sistem CV

Rajah 4.1.4 : Kekerasan komposit melawan kandungan GKS bagi sistem CV

Rajah 4.1.5 : M100 dan M300 melawan kandungan GKS bagi sistem CV

Rajah 4.1.6 : Permukaan kegagalan tensil bagi pengisi GKS pada kandungan GKS 0bsg.

Rajah 4.1.7 : Permukaan kegagalan tensil pada kandungan pengisi GKS 15bsg.

Rajah 4.1.8 : Permukaan kegagalan tensil pada kandungan pengisi GKS 30bsg.

Rajah 4.1.9 : Permukaan kegagalan tensil pada kandungan pengisi GKS 50bsg.

BAB 4.2

Rajah 4.2.1 : Masa skorj melawan kandungan GKS bagi sistem CV dan semi-EV

Rajah 4.2.2 : Masa pematangan melawan kandungan GKS bagi sistem CV dan semi-EV

Rajah 4.2.3 : Tork maksimum melawan kandungan GKS bagi sistem CV dan semi EV

Rajah 4.2.4 : M100 melawan kandungan GKS

Rajah 4.2.5 : Kekuatan Tensil melawan kandungan GKS

Rajah 4.2.6 : Sifat pencabikan melawan kandungan GKS

Rajah 4.2.7 : PTP melawan kandungan GKS

Rajah 4.2.8 : Kekerasan melawan kandungan GKS

Rajah 4.2.9 : Nilai Q_f / Q_g melawan kandungan GKS

BAB 4.3 :

Rajah 4.3.1 : Sifat pemrosesan bagi vulkanisat getah berpengisi separa GKS-silika dengan kehadiran agen penggandingan

Rajah 4.3.2 : Tork melawan kandungan GKS / silika

Rajah 4.3.3 : Masa pematangan melawan kandungan GKS / silika

Rajah 4.3.4 : Kadar pematangan melawan kandungan GKS / Silika

Rajah 4.3.5 : Nisbah GKS / Silika melawan perbezaan tork

Rajah 4.3.6 : M100 dan M300 melawan kandungan GKS / silika

Rajah 4.3.7 : Kekuatan tensil melawan kandungan pengisi GKS / silika

Rajah 4.3.8 : Sifat pencabikan melawan kandungan GKS / silika

Rajah 4.3.9 : Jangka hayat fatig melawan nisbah pemanjangan

Rajah 4.3.10: Kekerasan melawan kandungan GKS / silika

Rajah 4.3.11: Pemanjangan pada takat putus (PTP) melawan kandungan GKS / silika

BAB 4.4 :

Rajah 4.4.1 : Tork melawan masa pemvulkanan

Rajah 4.4.2 : Masa pematangan melawan pelbagai sistem pengikatan

Rajah 4.4.3 : Kadar pematangan melawan pelbagai sistem pengikatan

Rajah 4.4.4 : Tork maksimum melawan pelbagai sistem pengikatan

Rajah 4.4.5 : Nisbah pembengkakan melawan pelbagai sistem pengikatan

Rajah 4.4.6 : Kekuatan tensil melawan pelbagai sistem pengikatan

Rajah 4.4.7 : M100 dan M300 melawan pelbagai sistem pengikatan

Rajah 4.4.8 : PTP melawan pelbagai agen pengikatan

Rajah 4.4.9 : Perbezaan tork melawan pelbagai agen pengikatan

Rajah 4.4.10: Jangka hayat fatig melawan nisbah pemanjangan bagi pelbagai sistem pengikatan

Rajah 4.4.11: Kekerasan melawan pelbagai sistem pengikatan

BAB 4.5 :

Jadual 4.5.1 : Nilai eksponen terikan (n) untuk komposit getah asli berpengisi GKS pada kandungan yang berbeza

Jadual 4.5.2 : Nilai eksponen terikan (n) untuk komposit getah asli berpengisi GKS tanpa penuaan dan selepas penuaan.

Rajah 4.5.1 : Jangka hayat fatig melawan nisbah pemanjangan pada kandungan GKS yang berbeza

Rajah 4.5.2 : Permukaan kegagalan fatig bagi komposit pada (a) 0bsg (b) 15bsg (c) 30bsg (d) 50bsg.

Rajah 4.5.3 : Tegasan melawan nisbah pemanjangan bagi komposit yang mengandungi kadungan GKS yang berbeza.

Rajah 4.5.4 : Tenaga terikan terkumpul melawan nisbah pemanjangan

Rajah 4.5.5 : Jangka hayat fatig melawan tenaga terikan

Rajah 4.5.6 : Jangka hayat fatig melawan nisbah pemanjangan bagi komposit tanpa penuaan dan selepas penuaan.

Rajah 4.5.7 : Jangka hayat fatig melawan tenaga terikan bagi komposit tanpa penuaan dan selepas penuaan.

SENARAI KEPENDEKAN

GKS	Gentian Kelapa Sawit
PTP	Pemanjangan Pada Takat Putus
bsg	bahagian per seratus berat getah
CV	Sistem pemvulkanan lazim
Semi EV	Sistem Pemvulkanan separa cekap
M100	Modulus tensil pada pemanjangan 100% komposit
M300	Modulus tensil pada pemanjangan 300% komposit
SEM	Mikroskop penskanan elektron
A-189	t-merkaptopropiltrimetoksi-silana
TESPT	Bis(3-trietoksisilipropil tetrasulfida)
sp	selepas penuaan
tp	tanpa penuaan
SMR L	Getah Standard Malaysia Jenis L.
FTFT	Penguji Kegagalan Fatig
CBS	N-sikloheksil-2-benzotiazol-sulfenamida
Heksa	Heksametilatetramina
RF	Resorsinol formaldehid
PF	Fenol formaldehid
TMTD	Tetrametiltiuramdisulfida

ABSTRAK

Potensi gentian kelapa sawit (GKS) sebagai pengisi alternatif di dalam komposit getah asli telah dikaji. Di dalam kajian ini, GKS bersaiz 180um – 270um telah digunakan. Ini ditentukan oleh kajian yang terdahulu yang mana telah menunjukkan ia mempunyai sifat guna akhir yang baik dan disamping penyediaannya yang mudah. Dua sistem pemvulkanan telah diguna di dalam kajian ini sebagai perbandingan. Sifat pematangan komposit telah dikaji dengan menggunakan rheometer Monsanto (MDR 2000) . Sifat guna akhir yang telah dikaji pula termasuklah kekuatan tensil, pencabikan, kekerasan, fatig,

dan juga sifat pembengkakan. Mekanisme kegagalan komposit juga telah dikaji dengan menggunakan mikroskop electron. Daripada kajian ini didapati bahawa penambahan GKS telah mempercepatkan proses pemvulkanan. Walau bagaimanapun ia telah mengurangkan kekuatan tensil, pencabikan, pemanjangan pada takat putus (PTP), sifat fatig dan juga histeresis komposit yang terhasil. Modulus dan kekerasan komposit pula didapati meningkat dengan penambahan GKS ke dalam komposit. Daripada ujian pembengkakan pula didapati bahawa, ikatan sambung-silang yang terhasil di dalam komposit getah itu telah berkurang dengan penambahan GKS. Daripada mikrograf elektron yang diambil, didapati bahawa mekanisme kegagalan yang terhasil adalah disebabkan penarikan keluar GKS daripada matrik getah akibat daripada interaksi yang lemah di antara GKS dan matrik getah. Bagi komposit getah yang dihasilkan dengan menggunakan agen pengikatan, secara amnya, ia telah meningkatkan sifat guna akhir komposit dan juga didapati bahawa kombinasi agen pengandungan RF/Sil/Heksa telah

memberikan sifat yang paling optimum bagi komposit tersebut. Penggantian separa GKS dengan silika bersama agen penggandingan silana juga telah meningkatkan sifat guna akhir komposit yang terhasil, walaubagaimanapun ia tidaklah sebaik penggunaan agen pengikatan.

ABSTRACT

Preparation and Properties of Natural Rubber Composites

With The Addition Oil Palm Fiber

The potential of oil palm fiber as a filler material in natural rubber composites was studied. Here, oil palm fibers with size ranging from 180um to 270um were studied. An earlier study indicated that the oil palm fiber displays a good performance in the given range of sizes. Furthermore, preparation of the materials is reasonably easy. Two vulcanization systems were used in this study for comparison. The processing behavior of the composites was studied using the Monsanto Rheometer (MDR 2000). The final properties of the composites studied include tensile strength, tear, elongation at break, hysteresis and swelling behavior. The failure mechanism of the composites was also studied using electron microscopy. The result pointed out that the vulcanization process was accelerated with the addition of oil palm fiber. However, the vulcanization also reduced the tensile strength, tear, elongation at break, fatigue and also hysteresis. The composites' modulus and hardness increased with the amount of fillers. Swelling test results indicate that, the degree of cross-linking reduced with the addition of oil palm fiber into the composites. From the electron micrograph, we can observe that, the failure mechanism occurred during tensile test was attributed to the absence of fiber from rubber matrices. This is a result of the weak interaction between oil palm fibers and rubber matrices. Addition of bonding agent into the composites shows significant improvement in the final properties of the composites. It was also shown that the combination of

RF/Sil/Heksa produced the optimum bonding system for the composites. A Partial replacement of oil palm fiber with silica together with the coupling agent, silane also shown significant improvements in the final properties. It is however, not as good as the application of bonding agent.

BAB 1 :
PENGENALAN

1.0 PENGENALAN

Penggunaan gentian pendek di dalam komposit didapati semakin meningkat di dalam bahan-bahan kejuruteraan dan barang-barang pengguna. Ini disebabkan oleh komposit yang berpengisi gentian pendek mampu memberikan sifat-sifat unik yang tidak mampu diberikan oleh bahan matrik yang membentuk sesuatu komposit sama ada di dalam komposit getah atau plastik. Di antaranya ialah sifat kesesuaiannya (flexibility) di dalam reka bentuknya, kekakuan, sifat lemati, modulus yang tinggi pada terikan yang rendah, kos pemprosesan yang rendah dan yang lebih penting ia mampu memberikan sifat kedua-dua bahan yang digunakan iaitu kekenyalan getah dan kekakuan gentian yang mampu di ubah suai dengan mudah bergantung kepada kandungan gentian yang digunakan. Di samping itu sebab utama yang menyebabkan pengeluar beralih arah kepada penggunaan gentian pendek adalah disebabkan kos gentian tersebut yang jauh lebih rendah daripada matrik yang digunakan. Di antara gentian yang selalu digunakan di dalam komposit getah sama ada getah asli atau getah sintetik ialah nilon, rayon, poliester, gentian selulosa, gentian karbon dan asbestos.

Malaysia adalah merupakan di antara pengeluar utama bahan-bahan berasaskan kelapa sawit di dunia. Ia mempunyai lebih daripada 2.5 juta hektar ladang kepala sawit dan lebih daripada 300 kilang minyak kelapa sawit yang menghasilkan minyak mentah daripadanya. Salah satu hasil sampingan utama daripada kilang ini adalah tandan kelapa sawit yang tiada nilai komersil. Pada masa ini, tandan ini hanya digunakan untuk bahan bakar untuk dandang atau untuk 'mulching' di ladang. Selepas mengalami masalah

persekitaran yang serius seperti jerebu dan masalah kesihatan, pembakaran dan mulching tidak lagi dibenarkan oleh kerajaan. Oleh itu, setiap kilang perlu membelanjakan duit yang banyak untuk membuang tandan kosong ini.

Di dalam kajian ini, gentian yang dihasilkan daripada tandan kosong ini di hancurkan menjadi gentian pendek dan seterusnya digunakan sebagai pengisi di dalam komposit getah. Ia bertujuan untuk mengkaji keupayaannya dalam bentuk gentian pendek untuk mengubahsuai sifat-sifat getah dan seterusnya melihat masa depan bahan ini sebagai pengisi alternatif di masa hadapan. Ini bukan sahaja dapat membantu mengurangkan masalah persekitaran dan mengurangkan kos operasi kilang-kilang kelapa sawit tetapi ia akan membuka peluang baru kepada bahan ini untuk dikomersilkan sebagai bahan pengisi baru di dalam komposit getah. Di antara objektif-objektif utama di dalam kajian ini adalah :

- 1) Mengkaji kesan penggunaan gentian pendek kelapa sawit ke atas sifat pemprosesan dan sifat fizikal komposit getah asli.
- 2) Mengkaji sistem pengubahsuaian yang sesuai untuk mengoptimumkan sifat-sifat fizikal komposit getah asli yang berpengisi gentian pendek kelapa sawit.
- 3) Mengkaji keberkesanan penggunaan agen pengikatan dan agen penggandingan terhadap komposit getah berpengisi gentian pendek yang dihasilkan.
- 4) Mengkaji sifat rintangan penuaan haba ke atas komposit getah asli berpengisi gentian pendek yang dihasilkan.
- 5) Mengkaji mekanisme kegagalan yang terjadi pada permukaan komposit melalui penggunaan teknik mikroskop elektron pensakanan.

BAB 2 :
TEORI DAN KAJIAN AWAL

2.1 Komponen Sebatian Getah

Di dalam penyediaan komposit getah, pelbagai bahan kimia telah ditambah sama ada untuk mengubahsuai sifat guna akhir, sifat pemrosesan ataupun untuk mengurangkan kos penghasilannya. Di sini akan dibincangkan beberapa bahan yang selalu digunakan sebagai bahan tambah di dalam penyediaan komposit ini.

2.1.1 Elastomer

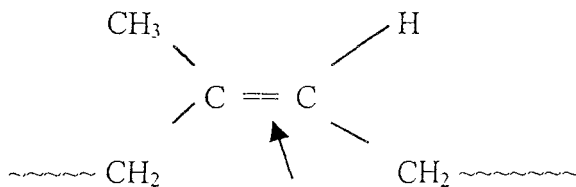
Elastomer merupakan bahan utama dalam ramuan sesuatu komposit getah. Ia terdiri daripada dua jenis kumpulan utama iaitu getah sintetik dan getah asli. Di dalam penyelidikan ini getah asli (SMR L) telah digunakan sebagai elastomer.

2.1.2 Getah Asli

Getah asli dihasilkan daripada pokok getah atau nama saintifiknya *Hevea Brasiliensis* yang merupakan salah satu hasil pertanian yang utama bagi Malaysia.

Komposisi kimia getah asli boleh ditunjukkan seperti berikut [1] :

Komposisi Kimia Getah Asli :



Ikatan tak tepu

Ikatan-ikatan dubel yang reaktif (ikatan tak tepu) di dalam rantai polimer ini membolehkan getah asli divulkankan dengan sistem pemvulkanan seperti sulfur dan peroksida. Komposisi getah asli yang tipikal boleh ditunjukkan oleh jadual di bawah [1].

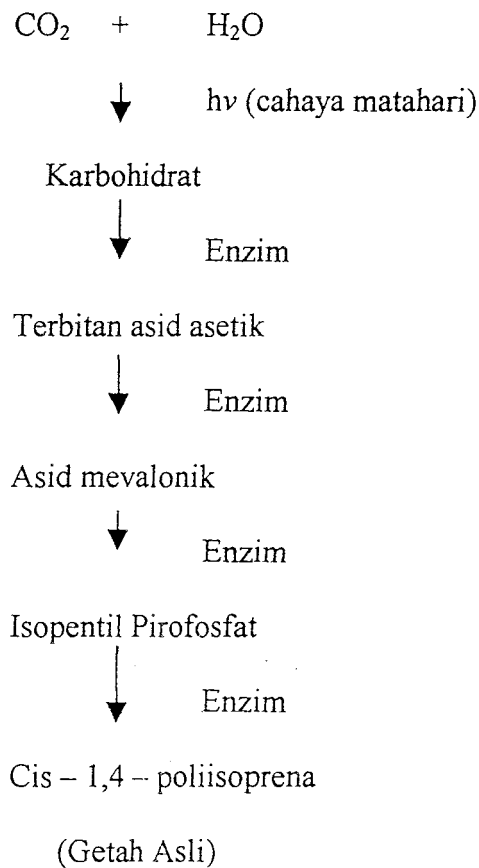
Jadual 2.1 : Komposisi Getah Asli Mentah

Bahan	% purata secara berat
Lembapan	0.5
Ekstrak Aseton	2.5
Protin	2.5
Abu	0.3
Hidrokarbon getah	94.2

Suhu peralihan kaca, T_g bagi getah asli ialah -72°C [5]. Jenis struktur sambung-silangnya yang terbentuk pada getah asli akan menentukan sifat-sifat fizikalnya. Pada umumnya, sistem pemvulkanan sulfur yang digunakan adalah kaedah lazim (*Coventional system*) di mana nisbah sulfur kepada pemecut di dalam julat 2.5 : 0.6. Ia biasanya dipilih kerana mampu memberikan sifat-sifat vulkanisat yang baik.

2.1.3 Biosintesis Getah Asli

Pembentukan getah asli boleh ditunjukkan di dalam rajah di bawah [2].



2.1.4 Jenis-jenis Getah Asli

Getah asli boleh di dapati di dalam dua gred iaitu gred lazim dan gred spesifikasi teknikal.

a) Gred Lazim

Getah yang penting dalam gred ini ialah seperti getah Asap Berbunga (RSS), kerip muda dan kerip perang.

b) Getah Terspesifikasi Teknikal

Pengkelasan ini dibuat selepas rancangan SMR (standard Malaysia rubber) diperkenalkan pada tahun 1965. Ia digredkan berdasarkan kepada kandungan kekotoran di dalamnya, iaitu mengikut spesifikasi yang tertentu yang berasas teknologi yang sistematik[3].

Ia boleh ditunjukkan oleh jadual di bawah :

Jadual 2.2 : Spesifikasi-spesifikasi SMR [3]

Ciri-ciri	SMR L, CV	SMR 5	SMR 10	SMR 20	SMR 50
Kekotoran (% berat)	0.03	0.05	0.10	0.20	0.50
Abu (% berat)	0.50	0.60	0.75	1.00	1.50
Nitrogen (% berat)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Bahan meruap (% berat)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
PRI (% berat)	60.0	60.0	50.0	40.0	30.0

2.1.5 Ciri-ciri Getah Asli

a) Berat Molekul

Getah Asli mempunyai berat molekul yang tinggi iaitu lebih tinggi daripada 10^6 . Apabila dikenakan proses mastikasi, berat molekulnya menurun sehingga berjulat lebih kurang 500,000 akibat daripada pemutusan rantai-rantai yang terjadi. Hidrokarbon getah

asli menunjukkan suatu taburan unimodal yang cerun atau bimodal, bergantung kepada klon asal getah tersebut[3].

b) Pengerasan Storan

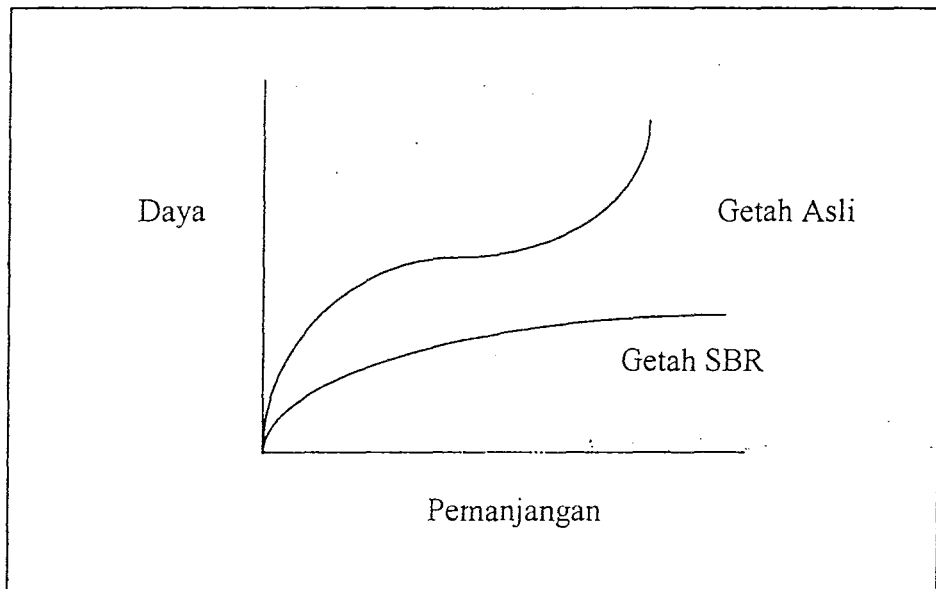
Apabila getah asli disimpan, terutama pada suhu rendah, pengerasan berlaku. Fenomena ini berlaku disebabkan oleh kehadiran kumpulan-kumpulan *abnormal* yang hadir di dalam molekul getah dan akan membentuk sambung-silang. Kumpulan-kumpulan ini mungkin kumpulan aldehyd dan terdapat hipotesis yang mencadangkan kumpulan epoksida dan lakton [4]. Pengerasan storan ini dapat dielakkan dengan menambahkan garam hidrosilamina ke dalam lateks. Penambahan ini menjadikan kumpulan-kumpulan ini tidak aktif dan akan kekal pada keadaan asalnya. Getah yang ditambah garam ini dikenali sebagai getah berkelikatan malar [4].

c) Penghabluran

Getah terdiri daripada rantai polimer yang hampir keseluruhannya mempunyai struktur cis-1,4. Apabila unit-unit rantai di dalam suatu makromolekul terdiri dari isomer yang sama, maka polimer tersebut dikatakan stereonalar[4]. Oleh itu, rantai getah asli boleh mencapai kenalaran yang tinggi dan ia boleh mengalami penghabluran spontan apabila disimpan pada suhu rendah atau apabila diregang. Penghabluran boleh juga berlaku jika getah disimpan pada suhu kurang daripada 10°C . Bagi getah yang tidak diregang, kadar penghabluran adalah maksimum pada suhu -26°C . Penghabluran pada

suhu rendah merupakan suatu masalah untuk negara-negara bermusim sejuk. Ia akan menyebabkan kekakuan getah tetapi proses ini boleh diterbalikkan semula apabila ia dipanaskan. Getah terhablur selalunya boleh dinyahhablurkan dengan penstoran pada suhu 40°C hingga 50°C . Getah terspesifikasi teknikal biasanya menghablur lebih perlahan daripada getah keping.

Walau bagaimanapun, penghabluran merupakan satu kelebihan untuk getah asli jika dibandingkan dengan getah sintetik kerana process ini meninggikan kekuatan polimer tersebut. Perbezaan kekuatan canggaan di antara getah asli dan getah SBR (stirena-butadiena) yang tidak boleh melakukan process penghabluran. Ia boleh digambarkan oleh Rajah 2.1 di bawah [4].



Rajah 2.1 : Graf daya melawan pemanjangan untuk SBR dan Getah asli

Keadaan ini terjadi disebabkan oleh kumpulan-kumpulan pendan (kumpulan fenil) yang terdapat pada rantai getah SBR. Ia menghalang rantai-rantai molekul menyusun dengan baik untuk membentuk hablur teraruh terikan. Maka getah seperti SBR ini mempunyai sifat canggaan yang lemah dan memerlukan pengukuhan dengan pengisi jenis penguat [4].

2.2 Pengisi

Secara amnya, pengisi boleh dibahagikan kepada dua kumpulan utama iaitu pengisi hitam dan pengisi bukan hitam[5]. Pengisi hitam ialah hitam karbon dan contoh pengisi bukan hitam ialah silika, kalsium karbonat, tanah liat, silikat dan gentian selulosa. Di dalam kajian ini, pengisi yang digunakan adalah pengisi bukan hitam iaitu gentian halus kelapa sawit yang mana kesesuaiannya dikaji untuk meningkatkan sifat penguatan getah di samping sebagai pengisi alternatif yang lebih murah.

Flammert [5,6] juga telah mengelaskan pengisi kepada beberapa kelas berdasarkan kepada pemerhatiannya terhadap agregat-agregat partikel pengisi berdasarkan mikrogram-mikrogram elektron seperti berikut.

Kelas 1 : Ia merupakan agregat-agregat padat dengan bentuk-bentuk yang tidak sekata.

Agregat jenis ini tidak akan dipecahkan semasa pencampuran ke dalam sebatian getah. Selain itu, kepadatan agregat-agregat ini juga menyebabkan getah tidak dapat menembusnya secara sempurna.

Kelas 2 :Ia merupakan agregat-agregat longgar yang tidak sekata yang akan dipecahkan semasa pencampuran ke dalam getah untuk memberikan suatu perhubungan yang rapat antara partikel primer dengan getah.

Kelas 3 :Ia merupakan agregat-agregat berbentuk rod yang mana partikel-partikel primernya lebih berhubung rapat dengan getah walaupun ia tidak dapat dipecahkan dengan sempurna.

Kelas 4 : Ia adalah partikel-partikel yang tidak membentuk agregat.

Antara sebab utama pengisi digunakan adalah untuk meningkatkan sifat kekuatan sesuatu sebatian getah. Beberapa pengisi pengukuh yang biasa digunakan dalam penguatan getah seperti di bawah :

- 1) Gentian sintetik seperti kevlar, poliester, nylon, rayon dan akrilik[7]
- 2) Gentian kaca [8]
- 3) Asbestos [8]
- 4) Gentian selulosa [8]

Di dalam kajian in gentian selulosa digunakan iaitu gentian kelapa sawit.

2.2.1 Gentian Selulosa

Gentian selulosa merupakan penguat khusus yang sesuai untuk kebanyakan elastomer [9]. Salah satu contoh yang biasa digunakan adalah gentian kayu. Ia

mempunyai julat modulus yang tinggi iaitu antara 15 – 30 GPa jika dibandingkan dengan matrik getah (10^4 kali ganda). Gentian jenis ini boleh membengkok dengan senang oleh itu semasa pemprosesan dijalankan, pemutusan gentian sukar terjadi [10] .

Gentian pulpa kayu mempunyai kekuatan tensil sehingga 500MPa, iaitu satu perempat daripada kekuatan tensil gentian kaca atau 80% gentian nylon. Walaupun begitu, ianya masih berkesan dalam komposit getah kerana sebab-sebab yang dinyatakan di bawah [10].

- 1) bagi komposit gentian pendek, kegagalan biasanya berlaku di dalam matrik di sekitar gentian di kawasan tegasan yang dikenakan.
- 2) Penguat yang mempunyai kekuatan yang lebih tinggi seperti dari jenis bukan organik lebih cenderung untuk menjadi rapuh dan putus semasa pemprosesan.

Kekuatan tensil dan modulusnya akan berubah dalam proses menjadikannya pulpa [11] dan di dalam proses pengeringannya [12]. Perubahan sifat ini disebabkan oleh perbezaan kelembapan gentian, yang mana biasanya ia berada disekitar 8% berbanding 50% kandungan udara. Terikan putus adalah dianggarkan di antara 15% hingga 20%. Oleh sebab itu, ia mampu memberikan sifat keliatan yang diperlukan dalam stuktur komposit getah yang dihasilkan[12].

2.3 Agen Pemvulkanan

Agan pemvulkanan adalah bahan yang paling penting dalam penyebatian getah kerana ia adalah bahan yang akan menghasilkan ikatan sambung-silang. Tanpa ikatan ini, sesuatu sebatian getah tidak akan mempunyai sifat-sifat guna akhir yang diinginkan. Di dalam penyelidikan ini, sulfur telah digunakan sebagai agan pemvulkanan kerana kecekapan tindakbalas dan harganya yang murah. Ia juga boleh digunakan pada julat suhu yang besar iaitu antara 20°C – 220°C dan biasanya boleh digunakan pada kebanyakan getah.

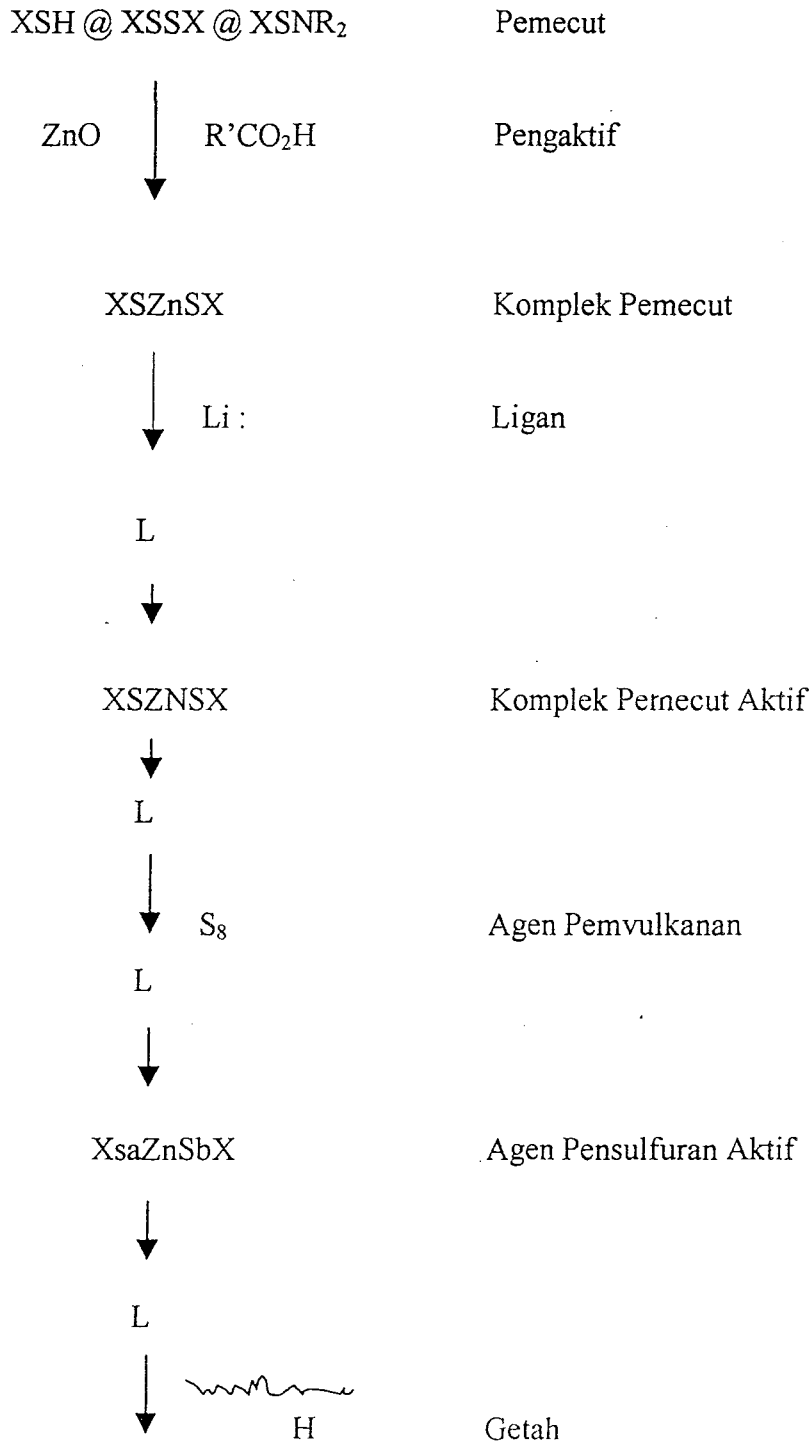
2.3.1 Sistem Pemvulkanan Sulfur [13]

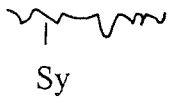
Pemvulkanan sulfur boleh di kategorikan kepada tiga sistem iaitu sistem pemvulkanan cekap (EV), sistem pemvulkanan separa cekap (Semi EV) dan sistem pemvulkanan lazim. Pengelasan ini bergantung kepada nisbah kandungan sulfur kepada kandungan pemecut yang digunakan. Kelas sistem pemvulkanan ini ditunjukkan di dalam jadual di bawah.

Jadual 2.3 : Kelas Sistem Pemvulkanan Sulfur

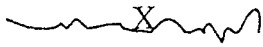
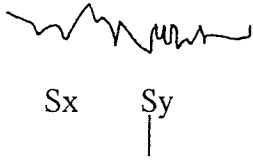
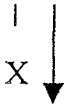
Kelas Sistem Pemvulkanan	Kepekatan Sulfur (bsg)	Kepekatan Pemecut (bsg)	Nisbah Sulfur / pemecut
EV	0.3 – 1.0	6.0 – 2.0	< 1.0
Semi EV	1.0 – 2.0	2.5 – 1.0	~ 1.0
Lazim	2.0 – 3.5	1.0 – 0.5	> 1.0

Pemvulkanan sulfur akan membentuk struktur sambung-silang ataupun siklik di antara rantai utamanya. Proses ini boleh di tunjukkan dengan lebih jelas di dalam rajah di bawah [13].

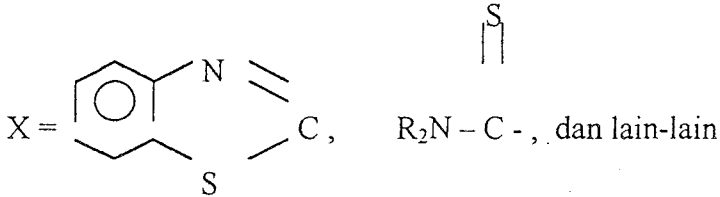
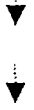




Kumpulan Pendek berhujung pemecut



Sambung-silang Polisulfidik

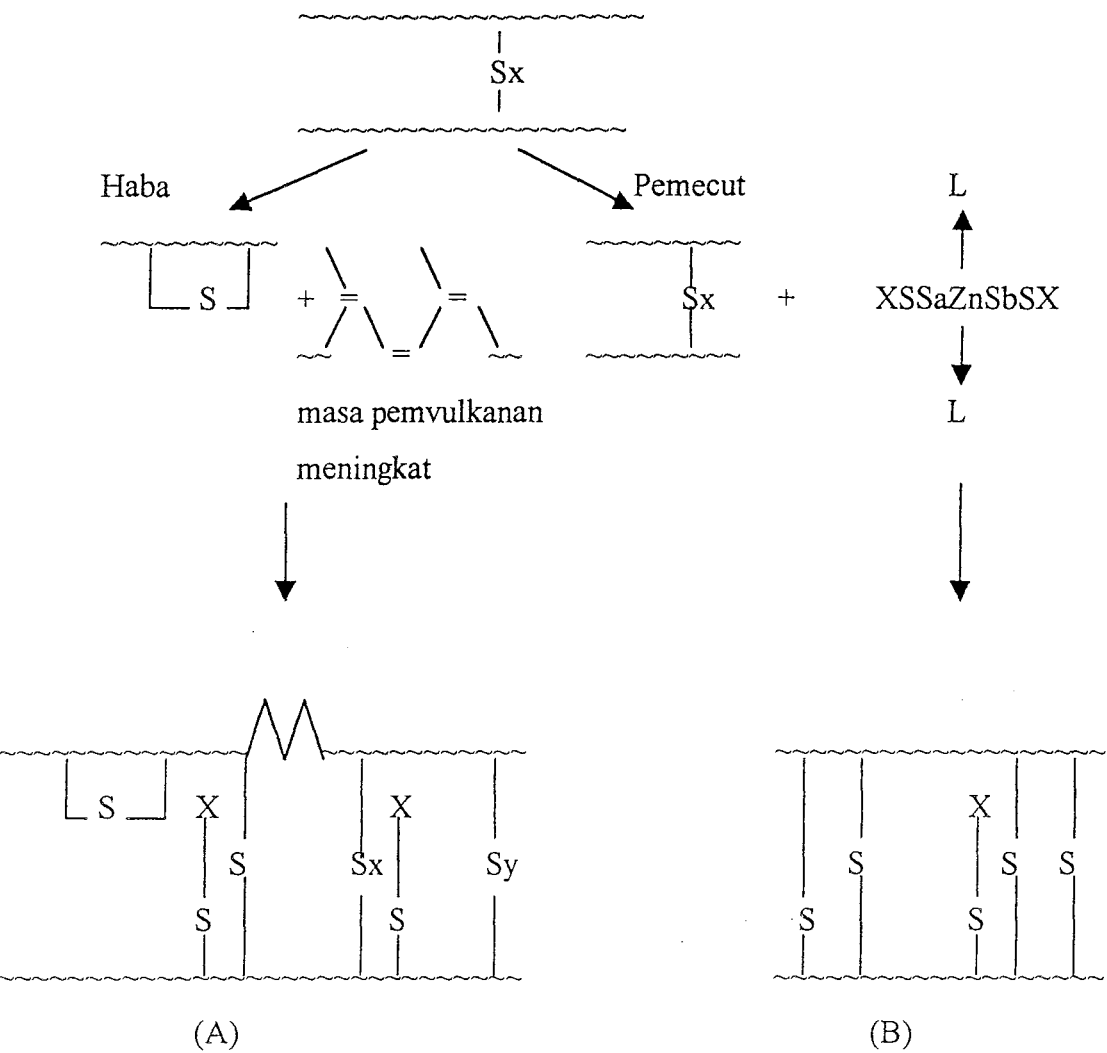


L = Ligan (biasanya N:) ini akan mendermakan elektron-elektron kepada

atom zink supaya $XSZnSX$ dijadikan boleh larut dalam hidrokarbon getah.

Sambung-silang polisulfidik yang terhasil seterusnya akan mengalami penguraian

oleh tindakan haba ataupun oleh tindakan pemecut seperti di bawah.



Oleh itu, bagi kandungan pemecut yang sedikit (lazim), vulkanisat sambung-silang (A) akan terbentuk dengan banyak manakala bagi kandungan pemecut yang banyak, vulkanisat yang mempunyai struktur sambung silang (B) akan terbentuk. Bagi sistem pemvulkanan semi EV, campuran struktur-struktur sambung-silang antara (A) dan (B) akan terhasil.[13].

2.4 Pemecut

Tindakbalas antara getah dengan sulfur tanpa bahan kimia lain adalah lambat walaupun pada suhu yang tinggi. Contohnya, suatu sebatian getah asli yang mengandungi 6 bsg sulfur memerlukan masa selama 4 jam untuk matang pada suhu 286⁰F (140⁰C) [14]. Oleh itu pelbagai usaha telah dijalankan untuk mempercepatkan proses pematangan ini. Cara pertama yang diperolehi adalah dengan mencampurkan oksida logam seperti plumbum oksida, magnesium oksida atau kalsium oksida. Walaubagaimanapun peningkatan kadar pematangan yang terjadi adalah sedikit. Pada tahun 1906, Oenslager telah menjumpai pemecut organik yang pertama iaitu anilina tetapi ia adalah beracun. Ini menyebabkan pengkaji mencari alternatif lain untuk mengurangkan masa pematangan.

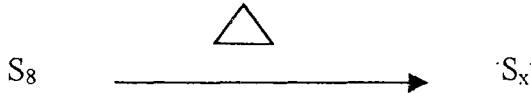
Pada masa ini beberapa jenis pemecut telah ditemui antaranya adalah seperti di bawah ;

Jadual 2.4 : Jenis- Jenis Pemecut

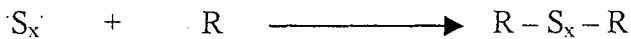
Jenis	Nama Tipikal	Kadar Pematangan
Guanidina	Difenilguanidina (DPG)	Perlahan
Aldehyd amina	Komplek aldehyd dengan amina	Cepat
Ditiokarbamit	Zink dimetilditiokarbamit (ZDMC)	sangat cepat
Tiuramsulfida	tetrametiltiuramdisulfida (TMTD)	sederhana
Tiurea	etilena tiurea (ETU)	sederhana
Tiazol	2-merkaptobenzotiazol (MBT)	sederhana
Sulfenamida	N-sikloheksil-2-benzotiazol Sulfenamida (CBS)	cepat

2.4.1 Teori Tindakan Pemecut

Pertimbangkan suatu sistem pemvulkanan getah asli dengan sistem pemvulkanan sulfur. Apabila campuran ini dipanaskan, pembentukan radikal bebas terjadi di mana gelang lapan atom sulfur putus menjadi radikal bebas.



Radikal bebas ini akan bersatu dengan struktur olefin seperti getah asli.[14]



Sekali struktur polisulfidik terbentuk, ia akan bertindakbalas sebagai radikal polisulfida dan kadar tindakbalas akan dipecutkan. Zink oksida yang digunakan sebagai pengaktif juga memberikan kesan di dalam meningkatkan kadar tindakbalas. Tindakbalas antara zink oksida dan pemecut akan menghasilkan struktur kimia pada langkah perantaraan.

Dengan kehadiran sulfur, zink oksida, pemecut dan asid stearik, struktur sambung-silang yang kurang kompleks terhasil. Dalam sistem ini dipercayai bahawa sulfur membentuk suatu kompleks dengan pemecut yang mana akan bertindakbalas dengan rantai molekul getah pada ikatan ganda dua atau pada karbon 2- metileniknya. Tindakbalas ini, menyebabkan terjadinya kompleks getah-sulfur-pemecut yang

kemudiannya putus untuk membentuk sambung-silang sulfur-getah. Sambung-silang ini mungkin mono-, di- atau polisulfidik bergantung kepada nisbah sulfur/pemecut. Suatu sistem pemvulkanan yang cekap adalah sistem yang menghasilkan bilangan atom sulfur yang paling sedikit per sambung-silang yang terbentuk.

2.5 Pengaktif [14]

Pengaktif adalah digambarkan sebagai bahan yang akan meningkatkan kesan pemecut. Pada masa ini, sistem pengaktif yang paling popular adalah gabungan zink oksida dan asid stearik. Mekanisme tindakan pasangan pengaktif ini adalah kompleks dan masih dalam kajian sehingga ke hari ini. Setakat ini dipercayai bahawa tindakan zink oksida dan asid stearik in menghasilkan zink stearat yang mana larut dalam getah dan dalam bentuk ini sambung silang mudah terjadi. Di samping itu, tindakbalas antara pengaktif dan pemecut akan merendahkan tenaga pengaktifan. Oleh itu tindakbalas permulaan sambung-silang lebih mudah terjadi.

2.6 Agen Penggandingan

Agen penggandingan digunakan di dalam komposit getah untuk meningkatkan interaksi di antara getah dengan pengisi [32] dan seterusnya akan meningkatkan sifat mekanik komposit tersebut. Empat jenis agen penggandingan yang utama dalam getah adalah silana, kompleks kromium, ester fosforus dan titanat.

i) Silana

Struktur am silana yang digunakan sebagai agen pengkupel adalah $R_{(4-y)}SiX_y$. R adalah sebatian organofungsi yang boleh dipilih untuk kegunaan tertentu. Kumpulan X mewakili sama ada kumpulan halida, alkoksi, atau kumpulan akiloksi yang dihidrolisiskan di dalam penggunaannya untuk menghasilkan kumpulan silanol, $Si(OH)_y$. Kumpulan silanol ini akan bertindakbalas dengan kumpulan kutub pada permukaan substrat dengan penghidratan untuk membentuk ikatan primer. Oleh itu, molekul silana ini bertindak dwifungsi, iaitu mengandungi kumpulan silanol berkutub yang berupaya melekat kepada permukaan pengisi dan kumpulan R yang berinteraksi dengan matriknya.

ii) Kompleks Kromium

Agon penggandingan ini termasuk di dalam kategori anion asid organik yang telah digunakan secara meluas. Cas yang terhasil daripada kumpulan ko-ordinatan yang selalunya anion-anion (seperti klorin) atau molekul neutral (sama ada air atau alkohol) [33]. Cas ini akan membentuk ikatan antara pengisi dan getah di dalam sesuatu komposit apabila bertindakbalas.

iii) Titanat

Keberkesanan penggunaan titanat di dalam penguatan komposit getah bergantung kepada tindakbalas kumpulan alkoksi titanat dengan proton permukaan yang dihasilkan oleh matrik polimer organik dan tak organik. Sebelum ia digunakan di dalam penguatan

komposit getah, amaun yang betul hendaklah ditentukan kerana penggunaannya yang berlebihan akan menyebabkan kegagalan yang lebih cepat semasa ujian.

iv) Sebatian Fosforus

Sebatian fosforus yang digunakan di dalam komposit getah akan dipostulatkan untuk menghasilkan ikatan fosforus yang seterusnya menjadi ikatan pengantara di antara matrik getah dan pengisi mineral.

2.6.1 Kaedah Penggunaan Agen Penggandingan

Dalam penyediaan sesuatu komposit, adalah menjadi kelaziman bahawa kadar penggunaan pengisi adalah tinggi untuk membolehkan sifat-sifat komposit yang dikehendaki diperolehi. Walaubagaimanapun, kehadiran pengisi yang tinggi di dalam komposit tersebut akan mengurangkan keserasian dan interaksi antara muka di antara pengisi dan polimer tersebut. Ini seterusnya akan menurunkan sifat-sifat mekanik komposit tersebut. Untuk mengelakkan keadaan ini terjadi, agen penggandingan akan digunakan supaya interaksi antara pengisi dan matrik getah boleh ditingkatkan[32].

Dalam penyebatian getah, agen penggandingan ini dimasukkan semasa proses penyebatian atau pencampuran. Dalam proses ini, tindakbalas antara agen penggandingan dengan permukaan pengisi dan matrik akan berlaku secara '*in situ*'. Satu lagi kaedah yang digunakan adalah dengan melakukan pra-perawatan agen penggandingan dengan

pengisi terlebih dahulu sebelum pencampuran dijalankan. Kedua-dua kaedah ini memberikan kelebihan masing-masing di dalam proses pencampuran dan ia juga memberikan kesan guna akhir atau sifat mekanik yang berbeza. Kaedah penambahan secara langsung adalah lebih mudah untuk dijalankan berbanding dengan pra-perawatan kerana dalam pra-perawatan, penyediaan pengisi terawat adalah lebih kompleks dengan melibatkan penggunaan larutan alkali, pemanasan, pembasuhan dan pengeringan sebelum ia boleh digunakan dalam pencampuran. Dannenberg telah menunjukkan bahawa penambahan secara langsung agen penggandingan hanya 70% berkesan jika dibandingkan dengan kaedah pra-perawatan [34] dan disamping itu bau komposit yang terhasil daripada penggunaan agen penggandingan juga berkurang [32].

Agen penggandingan tidak banyak digunakan di dalam pengisi hitam karbon kerana permukaan hitam karbon itu sendiri adalah reaktif dan mampu bertindak balas dengan baik dengan permukaan getah[32]. Agen ini banyak digunakan dalam pengisi yang tidak mempunyai atau sedikit permukaan reaktif seperti silika dan pengisi organik seperti gentian kayu. Di dalam penyebatian komposit getah dengan penambahan agen penggandingan, satu lagi faktor yang paling penting adalah penyebaran molekul pengisi di dalam matrik getah tersebut. Jika penyebaran yang tidak baik terjadi, komposit getah tersebut akan lebih mudah gagal kerana tidak semua bahagian permukaan pengisi dan getah itu dibasahi oleh agen penggandingan dan seterusnya interaksi antara-muka yang terjadi adalah tidak sempurna.

2.7 Penguatan Pengisi – Getah

Bukanlah sesuatu yang luar biasa sekiranya pengisi-pengisi tertentu seperti hitam karbon boleh meningkatkan kekuatan getah ter Vulkan lebih daripada sepuluh kali ganda daripada getah tak terisi. Walau bagaimanapun tidak semua pengisi yang digunakan mampu memberikan sifat-sifat penguatan yang dikehendaki. Kadang-kala ia hanya sesuai untuk digunakan sebagai agen pemutih ataupun sebagai pemurah sahaja seperti kalsium karbonat dan tanah liat.

Dalam teknologi getah, istilah penguatan ditakrifkan sebagai suatu gabungan partikel-partikel dalam sebatian getah yang memberikan rintangan pelelasan, kekuatan tensil dan kekuatan cabikan yang tinggi [15]. Oleh itu sesuatu pengisi itu bukanlah pengisi penguatan sekiranya ia tidak dapat meningkatkan sifat-sifat tersebut.

Darjah penguatan yang diberikan oleh pengisi bergantung kepada beberapa faktor. Faktor yang paling penting adalah interaksi antara muka pengisi-polimer [16]. Sesuatu pengisi akan memberikan sifat penguatan sekiranya luas permukaannya interaksinya di antara $6\text{m}^2/\text{cm}^3$ – $400\text{m}^2/\text{cm}^3$. Walau bagaimanapun bagi luas permukaan yang kecil, ia memerlukan faktor-faktor yang lain seperti kereaktifan permukaan untuk meningkatkan sifat penguatannya. Bagi luas permukaan yang cukup besar, faktor-faktor seperti penyebaran partikel dalam sebatian getah dan kebolehan untuk diproses mesti diambilkira kerana pada tahap ini sebatian yang terhasil hampir tidak akan menunjukkan sifat-sifat bergetah lagi. [16].