

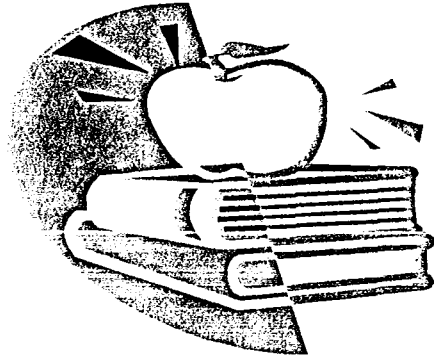
**KESAN PENGISI KAOLIN KE ATAS SIFAT-SIFAT  
PEMATANGAN, MEKANIK DAN KELAKUAN  
PEMBENGGKAKAN SEBATIAN GETAH ASLI**

oleh

**NURUL KAMAL**

Tesis yang diserahkan untuk  
memenuhi keperluan bagi Ijazah  
Sarjana Sains

Mac 2005



*Kupersembahkan karya tulis untuk:*

**Kedua orang tuaku yang telah tiada:**

**Allahyarham Ahmad bin Ismail,**

**Allahyarham Fatimah binti Daud,**

**Istri dan anakku tercinta:**

**Irin Caisarina ST, MSc**

**Khairi Dhea Kamal**

## PERHARGAAN

Alhamdulillah, syukur kehadiran Allah SWT, yang dengan Izin dan petunjuk-Nya, projek penyelidikan dan tesis ini telah dapat dilaksanakan kemudian selawat dan salam ke pangkuan Nabi Muhammad SAW

Saya merakamkan ucapan ribuan terima kasih kepada penyelia projek saya ini, Prof. Dr. Hanafi Ismail dan Prof. Madya Dr. Azanam Shah Hashim di atas segala bimbingan, tunjuk ajar, nasihat dan bantuan selama menjalankan projek. Terima kasih juga kepada Pengerusi Rancangan Teknologi Polimer dan pembantu-pembantu makmal Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan dan Sumber Mineral, iaitu En. Segaran a/l Dorai, En Mohd. Zandar, En. Mohd. Hasan dan lainnya yang telah banyak membantu melancarkan kerja-kerja dari projek ini. Demikian juga terima kasih yang tak terbilang untuk kawan-kawan seperjuangan, Bang Suryadiansyah, Kak Salmah, Halimah, Supri, dan kawan-kawan di Acehese Student Committee (ASC) yang telah turut membantu.

Penghargaan yang teramat istimewa saya berikan atas perjuangan kedua orang tua saya Allahyarham Ahmad bin Ismail dan Allahyarham Fatimah binti Daud serta untuk keluarga tercinta, Isteri dan anak saya, Irin Caisarina dan Khairi Dhea Kamal, yang memberi dorongan dan semangat dalam menjalankan projek ini.

*"Jasa anda semua dalam menjayakan hidup saya akan selalu terkenang di dalam jiwa".*

## JADUAL KANDUNGAN

<b>PENGHARGAAN</b>	<b>ii</b>
<b>JADUAL KANDUNGAN</b>	<b>iii</b>
<b>SENARAI JADUAL</b>	<b>vii</b>
<b>SENARAI RAJAH</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRAK</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xiv</b>
<b>BAB 1. PENGENALAN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Potensi Penggunaan Pengisi Di Dalam Getah Asli</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Potensi Tanah Liat Sebagai Pengisi Dalam Getah Asli</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Objektif Penyelidikan</b>	<b>4</b>
<b>BAB 2. TINJAUAN LITERATUR</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Getah Asli</b>	<b>6</b>
2.1.1 SMR L	8
2.1.2 ENR	9
<b>2.2 Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Sifat Vulkanizat</b>	<b>15</b>
2.2.1 Reologi Sebatian Getah Tak Tervulkan	15
2.2.2 Pematangan Getah	16
2.2.3 Ketumpatan Sambung-silang	17

<b>2.3</b>	<b>Jenis-Jenis Pengisi</b>	<b>23</b>
2.3.1	Pengisi Putih	23
2.3.2	Hitam Karbon	30
<b>2.4</b>	<b>Faktor-Faktor Yang Menentukan Darjah Penguatan Pengisi</b>	<b>33</b>
<b>2.5</b>	<b>Kesan Pengisi Terhadap Vulkanizat Getah</b>	<b>36</b>
2.5.1	Sifat-Sifat Pematangan	38
2.5.2	Sifat-Sifat Mekanik	39
2.5.3	Morfologi	43
2.5.4	Pembengkakan	51
<b>2.6</b>	<b>Penggunaan Agen Pengkupel Dan POFA</b>	<b>51</b>
2.6.1	Silana (Si 69)	51
2.6.2	Asid Lemak Kelapa Sawit (POFA)	54
<b>2.7</b>	<b>Pemvulkanan Sulfur</b>	<b>55</b>
2.7.1	Pemvulkanan Sulfur Terpecut	56
<b>BAB 3.</b>	<b>EKSPERIMEN</b>	<b>60</b>
<b>3.1</b>	<b>Bahan</b>	<b>60</b>
<b>3.2</b>	<b>Penyebatian</b>	<b>60</b>
<b>3.3</b>	<b>Jenis-Jenis Ujian</b>	<b>62</b>
3.3.1	Penentuan Sifat-Sifat Pematangan	62
3.3.2	Penyediaan Sampel	63
3.3.3	Ujian Tensil	64
3.3.4	Ujian Kekerasan	64
3.3.5	Ujian Resiliens	65

3.3.6	Ujian Pembengkakan	66
3.3.7	Ujian Morfologi	67
<b>BAB 4. KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN</b>		<b>68</b>
4.1	<b>Potensi Penggunaan Pengisi Kaolin Di Dalam Getah SMR L dan ENR 50</b>	<b>68</b>
4.1.1	Kesan Ke Atas Sifat-Sifat Pematangan	68
4.1.2	Kesan Ke Atas Sifat-Sifat Mekanik	70
4.1.3	Kelakuan Pembengkakan	73
4.1.4	Kajian Morfologi	74
4.2	<b>Perbandingan Kesan Penggunaan Pengisi Kaolin Dan Silika Di Dalam Getah SMR L</b>	<b>78</b>
4.2.1	Kesan Ke Atas Sifat-Sifat Pematangan	78
4.2.2	Kesan Ke Atas Sifat-Sifat Mekanik	80
4.2.3	Kelakuan Pembengkakan	85
4.2.4	Kajian Morfologi	86
4.3	<b>Perbandingan Kesan Penggunaan Pelbagai Saiz Kaolin Di Dalam Getah SMR L</b>	<b>90</b>
4.3.1	Kesan Ke Atas Sifat-Sifat Pematangan	90
4.3.2	Kesan Ke Atas Sifat-Sifat Mekanik	92
4.3.3	Kelakuan Pembengkakan	94
4.3.4	Kajian Morfologi	95

<b>4.4</b>	<b>Perbandingan Kesan Penggunaan Agen Pengkupel Silana (Si 69), POFA Dan Campuran POFA + Si69 Di Dalam Getah SMR L Terisi Kaolin</b>	<b>98</b>
4.4.1	Kesan Ke Atas Sifat-Sifat Pematangan	98
4.4.2	Kesan Ke Atas Sifat-Sifat Mekanik	100
4.4.3	Kelakuan Pembengkakan	102
4.4.4	Kajian Morfologi	103
<b>BAB 5.</b>	<b>KESIMPULAN DAN CADANGAN KAJIAN LANJUTAN</b>	<b>107</b>
<b>5.1</b>	<b>Kesimpulan</b>	<b>107</b>
<b>5.2</b>	<b>Cadangan Kajian Lanjutan</b>	<b>108</b>
	<b>RUJUKAN</b>	<b>109</b>
	<b>LAMPIRAN (Kertas Penyelidikan Yang Telah Dibentangkan Dalam Persidangan)</b>	<b>117</b>

## SENARAI JADUAL

Jadual 2.1	Komposisi dalam getah kering dan lateks	7
Jadual 2.2	Getah terperinci-teknikal berdasarkan pemiawaian Malaysia (1979)	8
Jadual 2.3	Darjah penghabluran getah	14
Jadual 2.4	Sifat fizik yang dipengaruhi oleh ketumpatan sambung-silang	22
Jadual 2.5	Kandungan kimia di dalam kaolin	24
Jadual 2.6	Kandungan getah terikat bagi silika dan hitam karbon, N 550	28
Jadual 2.7	Jenis hitam karbon dan ciri	30
Jadual 2.8	Sistem penamaan ASTM	31
Jadual 2.9	Kesan perubahan saiz partikel dan struktur bagi hitam karbon terhadap sifat mekanik vulkanizat getah SBR.	35
Jadual 2.10	Hubungan antara saiz zarah dengan penguatan getah	44
Jadual 2.11	Hubungan saiz partikel dan luas permukaan hitam karbon pada 50 bsg dengan sifat-sifat fizikal SBR.	45
Jadual 2.12	Silika dan silikat di dalam getah asli (GA) <sup>a</sup>	46
Jadual 2.13	Nilai-nilai tipikal komposisi kimia dalam hitam karbon	47
Jadual 2.14	Kesan struktur, saiz partikel dan pembebanan terhadap sifat vulkanizat SBR	50
Jadual 2.15	Sulfur dan pemecut bagi pelbagai sistem pemvulkanan	56
Jadual 2.16	Sifat-sifat vulkanizat terhasil pelbagai sistem pemvulkanan	59
Jadual 3.1	Bahan-bahan ramuan yang digunakan dalam penyelidikan	60
Jadual 3.2	Formulasi untuk siri I	61
Jadual 3.3	Formulasi untuk siri II	61
Jadual 3.4	Formulasi untuk siri III	62
Jadual 3.5	Formulasi untuk siri IV	62

## SENARAI RAJAH

Rajah 2.1	Struktur asas bagi getah asli.	7
Rajah 2.2	Taburan kumpulan epoksi dalam ENR.	11
Rajah 2.3	Perbandingan kelakuan keruntuhan rantai ENR dan getah asli pada suhu 60 °C.	13
Rajah 2.4	Kesan pH terhadap masa skorj Mooney ENR.	14
Rajah 2.5	Perubahan sifat fizik dalam pematangan, $E_b$ ; pemanjangan pada takat putus, $T_s$ ; kekuatan tensil dan M300; modulus pada pemanjangan 300 %.	17
Rajah 2.6	Kekuatan tensil gam vulkanizat getah asli melawan ketumpatan sambung-silang bagi pelbagai sistem pemvulkanan.	18
Rajah 2.7	Kesan pembebanan pengisi hitam karbon kepada nilai pemanjangan pada takat putus bagi pemvulkanan lazim dan cekap.	19
Rajah 2.8	Permukaan kimia bagi silika	28
Rajah 2.9	Menunjukkan sifat pematangan vulkanizat getah (a) masa skorj dan (b) masa pematangan	29
Rajah 2.10	Kumpulan berfungsi pada permukaan hitam karbon	33
Rajah 2.11	Mekanisme pengukuhan, model gelinciran molekul yang berlaku keadaan asal, (b) kesemua rantai mengalami regangan sepenuhnya dan (c) selepas kesemua rantai kembali kepada panjang asal, rantai berlingkaran diantara partikel-partikel	37
Rajah 2.12	Kesan kandungan pengisi terhadap kekuatan tensil vulkanizat getah.	41
Rajah 2.13	Kesan penambahan pengisi kepada pemanjangan pada takat putus dalam sebatian getah asli.	42

Rajah 2.14	Jenis-jenis permukaan penyerapan; (a) Permukaan hitam karbon asal dengan kedudukan aktif A, B dan C mempunyai tenaga penyerapan yang tinggi, $V_A$ , $V_B$ dan $V_C$ (b) Hitam karbon yang dilakukan penggrafitan dan (c) penyerapan diatas tapak tetap	48
Rajah 2.15	Saling tindak getah–silika dalam kehadiran agen pengkupel Si 69	53
Rajah 2.16	Tindak balas penghasilan additif asid lemak kelapa sawit (POFA)	54
Rajah 2.17	Struktur rangkaian getah bagi pemvulkanan sulfur terpecut	57
Rajah 4.1	Kesan kandungan pengisi terhadap masa skorj bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	68
Rajah 4.2	Kesan kandungan pengisi terhadap masa pematangan bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	79
Rajah 4.3	Kesan kandungan pengisi terhadap tork maksimum bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	70
Rajah 4.4	Kesan kandungan pengisi terhadap kekuatan tensil bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	71
Rajah 4.5	Kesan kandungan pengisi terhadap pemanjangan pada takat putus bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	72
Rajah 4.6	Kesan kandungan pengisi terhadap modulus 100 % bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	72
Rajah 4.7	Kesan kandungan pengisi terhadap modulus 300 % bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	73
Rajah 4.8	Kesan kandungan pengisi terhadap kekerasan bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	74
Rajah 4.9	Kesan kandungan pengisi terhadap resiliens bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	74
Rajah 4.10	Kesan kandungan pengisi terhadap $Q_f/Q_g$ bagi getah SMR L dan ENR 50 terisi pengisi kaolin	75
Rajah 4.11	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil daripada (a) getah SMR L dan (b) ENR 50 terisi kaolin pada pembebanan 20 bsg (magnifikasi 150 X).	76

Rajah 4.12	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil daripada (a) getah SMR L dan (b) ENR 50 terisi kaolin pada pembebanan 40 bsg (magnifikasi 150 X).	77
Rajah 4.13	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap tork maksimum	78
Rajah 4.14	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap masa skorj	79
Rajah 4.15	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap masa pematangan	80
Rajah 4.16	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap kekuatan tensil	80
Rajah 4.17	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap pemanjangan pada takat putus	82
Rajah 4.18	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap modulus 100 %	82
Rajah 4.19	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap modulus 300 %	83
Rajah 4.20	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap resiliens	84
Rajah 4.21	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap kekerasan	84
Rajah 4.22	Kesan pembebanan pengisi silika dan kaolin di dalam getah SMR L terhadap pembengkakan	86
Rajah 4.23	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil daripada getah SMR L terisi (a) silika dan (b) kaolin pada pembebanan 20 bsg pada magnifikasi 300 X.	87
Rajah 4.24	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil daripada getah SMR L terisi (a) silika dan (b) kaolin pada pembebanan 40 bsg pada magnifikasi 300 X	89
Rajah 4.25	Kesan pelbagai saiz kaolin di dalam getah asli SMR L terhadap masa skorj	90
Rajah 4.26	Kesan pelbagai saiz kaolin di dalam getah asli SMR L terhadap masa pematangan	91
Rajah 4.27	Kesan pelbagai saiz kaolin di dalam getah asli SMR L terhadap tork maksimum	91

Rajah 4.28	Kesan pelbagai saiz kaolin di dalam getah asli SMR L terhadap kekuatan tensil	92
Rajah 4.29	Kesan pelbagai saiz kaolin di dalam getah asli SMR L terhadap pemanjangan pada takat putus	93
Rajah 4.30	Kesan pelbagai saiz kaolin di dalam getah asli SMR L terhadap modulus 100 %	94
Rajah 4.31	Kesan pelbagai saiz kaolin di dalam getah asli SMR L terhadap modulus 300 %	94
Rajah 4.32	Kesan pelbagai saiz kaolin di dalam getah asli SMR L terhadap pembengkakan	95
Rajah 4.33	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil daripada getah SMR L terisi kaolin saiz (a) 18 $\mu\text{m}$ dan (b) 75 $\mu\text{m}$ pada pembebanan 20 bsg pada magnifikasi 150 X	96
Rajah 4.34	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil daripada getah SMR L terisi kaolin saiz (a) 18 $\mu\text{m}$ dan (b) 75 $\mu\text{m}$ pada pembebanan 40 bsg pada magnifikasi 150 X	97
Rajah 4.35	Kesan penambahan Si 69, POFA dan campuran POFA + Si 69 di dalam getah SMR L terisi kaolin terhadap tork maksimum	98
Rajah 4.36	Kesan penambahan Si 69, POFA dan campuran POFA + Si 69 di dalam getah asli SMR L terisi kaolin terhadap masa skorj	99
Rajah 4.37	Kesan penambahan Si 69, POFA dan campuran POFA + Si 69 di dalam getah asli SMR L terisi kaolin terhadap masa pematangan	99
Rajah 4.38	Kesan penambahan Si 69, POFA dan campuran POFA + Si 69 di dalam getah asli SMR L terisi kaolin terhadap kekuatan tensil	100
Rajah 4.39	Kesan penambahan Si 69, POFA dan campuran POFA + Si 69 di dalam getah asli SMR L terisi kaolin terhadap modulus 100 %	101
Rajah 4.40	Kesan penambahan Si 69, POFA dan campuran POFA + Si 69 di dalam getah asli SMR L terisi kaolin terhadap modulus 300 %	102

Rajah 4.41	Kesan penambahan Si 69, POFA dan campuran POFA + Si 69 di dalam getah asli SMR L terisi kaolin terhadap pemanjangan pada takat putus	102
Rajah 4.42	Kesan penambahan Si 69, POFA dan campuran POFA + Si 69 di dalam getah asli SMR L terisi kaolin terhadap pembengkakan	103
Rajah 4.43	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil daripada getah SMR L terisi kaolin dengan penambahan (a) Si 69, (b) POFA dan (c) campuran POFA + Si 69 pada pembebanan 20 bsg pada magnifikasi 300 X	105
Rajah 4.44	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil daripada getah SMR L terisi kaolin dengan penambahan (a) Si 69, (b) POFA dan (c) campuran POFA + Si 69 pada pembebanan 40 bsg pada magnifikasi 300 X	106

## ABSTRAK

Sifat-sifat pematangan, mekanik, kelakuan pembengkakan dan kajian morfologi getah asli (SMR L) dan getah asli terepoksida (ENR 50) terisi kaolin telah dikaji. Kesan pembebanan kaolin dan silika komersil (Vulkasil C), pelbagai saiz kaolin dan penggunaan agen pengkupel silana, Si 69 serta additif asid lemak minyak kelapa sawit (POFA) di dalam sebatian getah SMR L juga telah dikaji. Keputusan kajian menunjukkan yang sebatian getah SMR L terisi kaolin menunjukkan sifat-sifat mekanik yang lebih baik tetapi masa skorj dan masa pematangan yang lebih panjang berbanding sebatian getah ENR 50 terisi kaolin. Pada pembebanan yang sama, sebatian getah SMR L terisi silika menunjukkan sifat pematangan dan mekanik yang lebih baik berbanding sebatian getah SMR L terisi kaolin. Saiz partikel kaolin yang lebih kecil juga didapati memendekkan masa pematangan, meningkatkan tork maksimum dan sifat-sifat mekanik berbanding kaolin bersaiz partikel yang lebih besar di dalam sebatian getah SMR L. Penggunaan agen pengkupel silana, Si 69 dan POFA telah meningkatkan sifat-sifat pematangan dan mekanik sebatian SMR L. Peningkatan sifat-sifat ini adalah disebabkan interaksi antara kaolin – getah SMR L yang lebih baik.

# THE EFFECT OF KAOLIN AS A FILLER ON THE CURE, MECHANICAL AND SWELLING PROPERTIES OF NATURAL RUBBER COMPOUNDS

## ABSTRACT

Curing characteristics, mechanical properties, swelling behaviour and morphology of kaolin filled natural rubber (SMR L) and epoxidized natural rubber (ENR 50) compounds were studied. The effects of kaolin and commercial silica (Vulkasil C) loading, different size of kaolin and the use of silane coupling agent, Si 69 and palm oil fatty acid additive (POFA) in SMR L compounds were also examined. Results show that kaolin filled SMR L compounds exhibit better mechanical properties but longer scorch and curing times than kaolin filled ENR 50 compounds. At a similar filler loading, silica filled SMR L compounds showed better curing characteristics and mechanical properties than kaolin filled SMR L compounds. Smaller particle size of kaolin also gives shorter curing time, higher maximum torque and better mechanical properties than larger particle size of kaolin in SMR L compounds. The use of silane coupling agent, Si 69 and POFA has improved the curing characteristics and mechanical properties of SMR L compounds. The improvement of these properties was due to the better kaolin – SMR L interaction.

## BAB I

### PENGENALAN

#### 1.1 Potensi Penggunaan Pengisi Di Dalam Getah Asli

Dalam penyebatian getah, pengisi biasanya digunakan sebagai pewarna dan penguat atau pengukuh getah. Pengisi yang digunakan untuk mewarnakan getah untuk mendapatkan hasil getah yang berwarna ialah titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) dan litopon ( $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$ ).

Pengisi tidak mengkuat digunakan untuk meningkatkan kekerasan, modulus atau untuk menghasilkan getah yang murah harganya. Pengisi mengkuat yang biasa digunakan ialah hitam karbon dan silika. Pengisi mengkuat dirujuk kepada pengisi yang berkeupayaan untuk meningkatkan modulus dan sifat-sifat kegagalan vulkanizat seperti kekuatan tensil, kekuatan cabikan, rintangan lelasan, tensil modulus dan lain-lain. Penambahan pengisi penguat juga meningkatkan tenaga yang diperlukan untuk menggagalkan getah. Tenaga yang diperlukan untuk pemutusan getah ini boleh dikira daripada luas di bawah lengkung tegasan-terikan semasa ujian tensil dilakukan. Secara umumnya penguatan getah boleh ditakrifkan sebagai pengubahsuaian sifat-sifat likat kenyal dan sifat-sifat kegagalan getah supaya satu atau lebih sifat vulkanizat ditingkatkan tanpa mengubah kebolehcanggannya.

Permukaan pengisi putih adalah berkutub sedangkan kebanyakan getah tidak berkutub, jadi pengolahan terhadap permukaan pengisi putih perlu dilakukan.

Pengolahan ini akan meningkatkan penyerakan pengisi di dalam getah dan mengawal aktiviti permukaan pengisi.

Ketidakterasian antara pengisi dengan getah selalunya diatasi dengan mengolah permukaan pengisi dengan surfaktan. Pengolahan ini akan menyebabkan kumpulan berketub di dalam molekul surfaktan terarah kepada permukaan pengisi dan kumpulan tidak berketub terarah kepada getah sehingga kesan interaktif antara pengisi dengan getah dapat ditingkatkan. Bahan-bahan yang sering digunakan sebagai surfaktan ialah asid lemak, amina, glikol dan ester yang mempunyai berat molekul yang tinggi. Penggunaan surfaktan ini menyebabkan penyerakan ZnO, TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> dan kaolin ditingkatkan. Disamping itu, penyerakan silika dalam getah mestilah baik untuk memperoleh sifat-sifat penguatannya, tetapi agregat silika cenderung membentuk agglomerat. Masalah penyerakan silika yang tidak berapa baik dan fenomena pembentukan agglomerat ini dapat diatasi dengan beberapa cara, antara lain dengan menggunakan tegasan ricih seberapa tinggi yang boleh semasa pencampuran. Walaupun bagaimana, kaedah ini mempunyai kekurangan. Cara lain pula untuk mengatasi masalah ini ialah menambah additif pelbagai fungsi (MFA) ke dalam formula sebatian getah (Ismail, 2000).

Ismail et al. (1995 a, 1995 b, 1997) telah membuktikan bahawa penggunaan bahan additif telah berjaya meningkatkan penyerakan hitam karbon dan silika dalam sebatian getah asli. Perencatan pematangan getah oleh silika dapat juga dikurangkan dengan menggunakan MFA. Di samping itu MFA juga berupaya meningkatkan sifat-sifat mekanik getah asli terisi hitam karbon dan silika,

apabila digunakan pada kepekatan yang tertentu. Beberapa penyelidik pula turut mengkaji penggunaan agen pengkupel untuk menguatkan getah yang berpengisi putih terutama silika. (Wagner, M. P, 1976 dan Fatterman, M. Q, 1973).

## **1.2 Potensi Tanah Liat Sebagai Pengisi Di Dalam Getah**

Sejak permulaan industri getah, pengisi dan pigmen telah digunakan untuk memperkuat getah di samping mengurangkan kos, pewarnaan, meningkatkan ketumpatan dan meningkatkan sifat pemprosesan. Umumnya penguatan getah, merupakan bidang yang penting dalam teknologi pemprosesan getah. Satu definisi yang agak sesuai bagi penguatan getah iaitu peningkatan satu atau lebih sifat elastomer melalui penambahan beberapa bahan, supaya ianya lebih sesuai bagi kegunaan tertentu.

Pengisi dikelaskan mengikut sifat pengukuhannya terhadap vulkanizat iaitu pengisi pengukuh, pengisi separa pengukuh dan pengisi bukan pengukuh. Pengisi boleh menjadi pengukuh, separa pengukuh atau bukan pengukuh bergantung kepada faktor ekstensiti, intensiti dan geometri (Morton 1987, Blow dan Hepburn 1982, Ismail dan Hashim, 1998).

Tanah liat merupakan salah satu pengisi putih yang paling banyak digunakan. Ianya digunakan kerana mempunyai beberapa kelebihan antaranya:

- a. kosnya adalah rendah
- b. boleh memberikan penguatan dari rendah hingga sederhana
- c. memberikan kelebihan ketika pemprosesan terutamanya pengestrudan dan pengkelenderan

Penggunaan tanah liat keras dalam penyebatian getah memberikan kekakuan yang lebih tinggi terutama dalam pengestrudan, di samping memberikan kekuatan tensil, modulus, rintangan cabikan dan rintangan lelasan yang tinggi. Tanah liat lembut senang untuk dilakukan pengestrudan dan lebih cepat matang. Tanah liat yang diubahsuai secara kimia memberikan kelikatan Mooney yang lebih rendah, modulus dan kekuatan tensil yang tinggi, rintangan terhadap penuaan haba yang baik dan set mampatannya yang rendah.

Salah satu jenis dari tanah liat yang digunakan sebagai pengisi di dalam getah adalah kaolin. Kaolin mempunyai komposisi kimia yang terdiri dari:  $\text{SiO}_2$  58 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  37 %,  $\text{K}_2\text{O}$  2,8 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.3 %,  $\text{MgO}$  0.62 %,  $\text{TiO}_2$  0,52 % dan bahan lainnya sebanyak 0.22 %.

Penggunaan kaolin di dalam getah asli dan sintetik merupakan suatu kajian yang terus dilakukan. Melalui kajian ini penggunaan kaolin di dalam getah asli terutamanya kesan pembebanan pengisi kaolin keatas sifat pematangan dan sifat mekanik dan sejauh mana kaolin dapat bertindak sebagai pengisi yang berkesan di dalam getah tervulkan akan dilakukan

### **1.3 Objektif Penyelidikan**

Kajian ini dilakukan untuk melihat potensi penggunaan kaolin sebagai pengisi di dalam sebatian getah asli. Kajian ini juga melibatkan kesan penggantian separa pengisi komersil silika, Vulkasil C dengan kaolin, bagi meningkatkan sifat-sifat vulkanizat getah. Sebatian getah SMR L terisi kaolin turut ditambahkan dengan

agen pengkupel silana (Si 69) dan additif asid lemak minyak kelapa sawit (POFA) dan kesan pelbagai saiz kaolin ke atas sifat-sifat vulkanizat getah asli juga turut dikaji.

Objektif penyelidikan ini terbahagi ke dalam 4 bahagian iaitu:

1. Membandingkan kesan penggunaan kaolin sebagai pengisi di dalam sebatian getah asli SMR L dan ENR 50.
2. Membandingkan kesan penggunaan pengisi kaolin dan vulkasil C di dalam sebatian getah asli SMR L.
3. Membandingkan kesan pelbagai saiz kaolin di dalam sebatian getah asli SMR L.
4. Membandingkan kesan penambahan agen pengkupel silana, (Si 69), POFA dan campuran POFA + Si69 ke dalam sebatian getah SMRL terisi kaolin.

Kajian ini dibahagi kepada beberapa bahagian pengujian iaitu penentuan sifat-sifat pematangan, sifat-sifat mekanik, perlakuan pembengkakan di dalam toluena dan kajian morfologi. Sifat mekanik diuji berdasarkan sifat-sifat tensil, kekerasan dan resiliens. Kajian morfologi dilakukan pada sampel vulkanizat terpilih bagi memerhati serta membandingkan mod kegagalan pada permukaan rekahan tensil supaya interaksi diantara pengisi – elastomer dan pengisi – pengisi dapat dikenal pasti.

## BAB II

### TINJAUAN LITERATUR

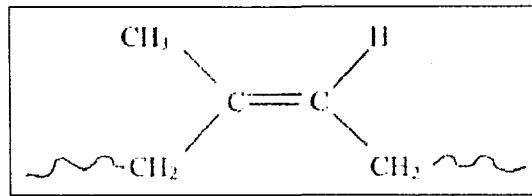
#### 2.1 Getah Asli

Sejarah industri getah telah bermula sejak tahun 1493 dengan penemuan getah asli oleh Christopher Columbus. Getah mula terkenal pada tahun 1840 apabila Hancock dan Goodyear menemui proses pemvulkanan. Pada tahun 1900-an, keperluan getah mula meningkat dengan meningkatnya penggunaan tayar pneumatik dalam industri automotif.

Getah merupakan bahan polimer yang elastik dan sangat berguna dalam menghasilkan pelbagai produk seperti kasut getah, tayar, hos getah dan sebagainya. Sebelum produk ini dapat dihasilkan, getah mentah yang digunakan perlulah diproses mengikut aturcara tertentu supaya getah yang telah diproses mempunyai bentuk fizikal dan sifat-sifat yang diperlukan dalam menghasilkan produk tersebut. Getah mentah yang dinyatakan adalah merujuk kepada getah asli (NR) atau getah sintetik yang belum diproses.

Getah asli gred komersil terdiri daripada rangkaian hidrokarbon yang panjang dengan unit ulangan isoprene (cis-1,4-poliisoprena) serta bahagian bukan getah.

Struktur asas bagi getah asli serta komposisi bagi komponen dalam getah kering dan lateks ditunjukkan seperti dalam Rajah 2.1 dan Jadual 2.1 (Ismail dan Hashim, 1998).



Rajah 2.1 Struktur asas bagi getah asli (Ismail dan Hashim, 1998).

Jadual 2.1 komposisi dalam getah kering dan lateks (Ismail dan Hashim, 1998).

Komposisi (%)	Getah kering	Lateks
Hidrokarbon getah	93.0 – 96.0	30.0 – 40.0
Protein	1.0 – 3.0	2.0 – 2.5
Bahan organik	2.0 – 3.0	2.0 – 3.0
Abu	0.2 – 1.5	0.7 – 0.9
Lembapan	0.1 – 0.8	55.0 – 60.0
kekotoran	0.001 – 0.3	–

Sebagai polimer tak berketub, getah asli cenderung untuk larut dalam pelarut tak berketub seperti pelarut aromatik dan pelarut alifatik. Namun demikian keterlarutan getah asli dalam pelarut tertentu pada suhu yang tetap, akan bertambah apabila berlakunya penurunan berat molekul getah dan ikatan sambung-silang. Penurunan berat molekul melalui proses mastikasi adalah langkah yang penting dalam pemprosesan getah kerana ia dapat menurunkan kelikatan, membantu meningkatkan penyerakan pengisi dan bahan kimia serta meningkatkan keplastikan getah (Fries dan Pandit, 1981). Penyerakan pengisi yang baik dalam getah tervulkan antara faktor yang menentukan sifat mekanik dan dinamik vulkanizat getah.

### 2.1.1 SMR L

SMR L adalah sejenis getah yang termasuk dalam gred getah terperinci – teknikal (TSR) yang diperkenalkan pada tahun 1965 dengan saiz bendela 33.3 kg di bawah skim getah piawaian Malaysia. Kaedah TSR diperkenalkan untuk memberikan saingan terhadap getah sintetik di pasaran. Ia juga memberikan kelebihan dari segi pemprosesan getah asli kerana lateks yang diproses berbentuk bendela (blok) yang boleh digunakan secara terus oleh peralatan pemprosesan getah. TSR mengkelaskan getah berdasarkan sifat kandungan kekotoran, abu, nitrogen, bahan meruap, keplastikan Wallace dan indeks penahanan plastik. Spesifikasi untuk SMR L ditunjukkan dalam Jadual 2. 2.

Jadual 2.2 Getah terperinci–teknikal berdasarkan pemiawaian Malaysia (1979) (Ismail dan Hashim 1998)

Parameter	SMR L
Kekotoran yang ditahan di atas jaring 44 $\mu\text{m}$ (% berat maksimum)	0.03
Kandungan abu (% berat maksimum)	0.50
Kandungan nitrogen (% berat maksimum)	0.60
Bahan meruap (% berat maksimum)	0.80
Keplastikan cepat Wallace ( $P_0$ , nilai awal minimum)	30.00
PRI (min. %)	60.00
Warna (maksimum Lovibond)	6.00

Keamatan warna daripada getah SMR L disukat dengan menekan cakera getah dan menyukat cahaya yang melepasi dengan menggunakan kolorimeter Lovibond. Kebiasaannya bacaan pada skala Lovibond tidak melebihi 6.

Lateks yang diperolehi dari ladang akan dicampur sama ada dengan ammonia atau campuran ammonia dan juga asid borik. Kemudian sebanyak 0.05% Natrium metabisulfid dicampurkan. Ini bertujuan untuk mengelak penggelapan enzim.

Semasa penyimpanan SMR L ataupun getah asli yang lain, kekerasan akan meningkat kerana terdapat sebilangan kecil kumpulan aldehid yang terdapat di dalam rantaian getah mengalami sambung-silang. Peningkatan kekerasan ini dapat ditunjuk dengan peningkatan nilai kelikatan Mooney. Kelikatan Mooney merupakan suatu ujian yang digunakan untuk menunjukkan kelikatan suatu getah. Lebih tinggi nilai kelikatan Mooney maka ia akan menunjukkan getah tersebut semakin tahan terhadap canggaan.

SMR L boleh menghablur apabila diregang atau simpan pada suhu yang rendah. Ini disebabkan SMR L mempunyai struktur nalar. Pengerasan simpanan adalah tidak terbalik, tetapi bagi pengerasan SMR L adalah berbalik apabila disimpan pada suhu yang rendah. Ini disebabkan 25 – 30% getah menghablur apabila disimpan pada suhu kurang 20 °C. Getah yang tidak diregang menghablur dalam beberapa jam pada – 26 °C dan beberapa tahun pada 15°C.

### **2.1.2 ENR**

Getah asli terepoksida (ENR) ialah getah asli terubah suai yang telah digunakan secara meluas. Ia dihasilkan secara mengepoksidakan NR pada peringkat lateks dengan menindak-balasnya dengan asid peroksidakarboksilik.

Contoh getah ini ENR 10, ENR 25 dan ENR 50 yang masing-masing mengandung 10 peratus mol, 25 peratus mol dan 50 peratus mol kumpulan epoksida. Semakin tinggi peratus kumpulan epoksida ini, semakin tinggi suhu peralihan kaca getah yang terhasil. ENR boleh digunakan untuk membuat pelbagai hasilan getah seperti pembuatan tayar motorsikal, penutup untuk tali pinggang pengangkutan PVC, cagak pemencilan getaran dan perekat. Ini kerana getah jenis ini mempunyai cengkaman basah yang baik, ketelapan cahaya yang rendah, rintangan minyak yang tinggi, sifat-sifat lemati yang baik dan lebih berketub daripada NR.

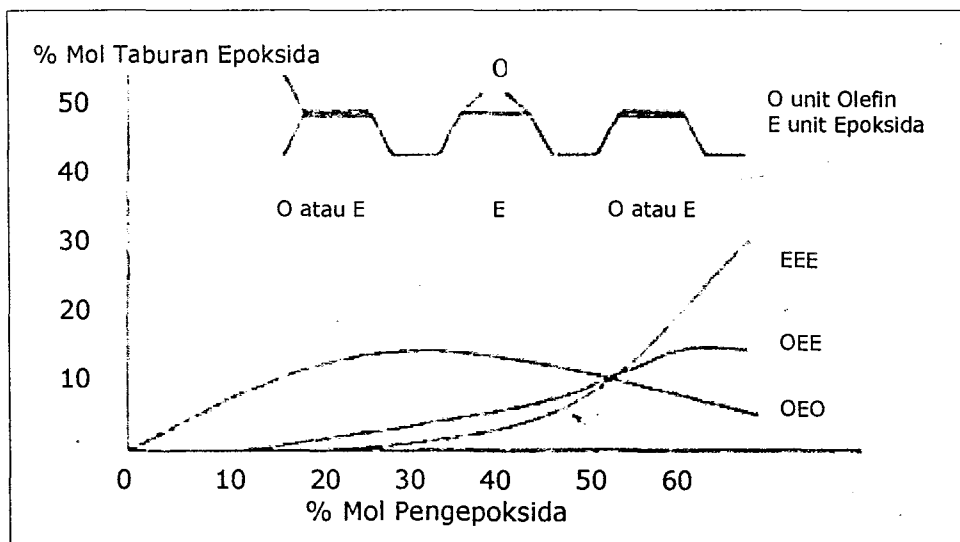
Penghasilan getah ENR melalui beberapa peringkat di mana atom oksigen akan dimasukkan ke dalam molekul getah asli. Pada peringkat awal, lateks tergumpal akan ditindak balas dengan hidrogen peroksida dan asid formik di mana asid formik peroksida dihasilkan secara insitu.

Nisbah mol bagi asid formik biasanya diantara 0.2 – 0.5. Jika asid asetik yang lemah digunakan, asid katalis sama ada asid sulfurik atau ion asid sulfonik sebagai tambahan perlu dicampurkan untuk membantu pembentukan asid peroksida. Apabila asid formik peroksida bertemu dengan ikatan yang tidak tepu, pengoksidaan berlaku dengan cepat.

Proses pengoksidaan berlaku secara spontan apabila lateks getah asli dicampur dengan asid formik dan hidrogen peroksida dan keadaan tindak balas hendaklah dikawal dengan rapi. Ini bertujuan untuk mengelakkan tindak balas pembukaan gelang sekunder berlaku.

Oleh kerana itu, lateks getah asli perlulah distabilkan dengan surfaktan bukan ionik semasa penghasilan ENR dan tindak balas ini dilakukan pada suhu  $60^{\circ}\text{C}$  –  $70^{\circ}\text{C}$ , ini bertujuan untuk mengelak kougulum asid berlaku. Kemudian lateks terepoksida dineutralkan sebelum ia digumpal secara terma, dicuci dan dikeringkan dalam udara panas. Dua bahan iaitu 25% mol getah asli terepoksida (ENR 25) dan 50% mol getah asli terepoksida (ENR 50) dihasilkan.

Tindak balas pengepoksidaan merupakan satu tindak balas stereospesifik. Maka ENR yang telah dihasilkan dapat mengekalkan struktur getah asli iaitu mempunyai konfigurasi cis1,4–poliisoprena tetapi kemasukan atom oksigen kedalam rantai tulang belakang getah asli adalah secara rawak. Ini menunjukkan bahawa taburan kumpulan epoksida yang wujud adalah rawak juga. Peratus taburan kumpulan oksida ditunjukkan dalam Rajah 2.2.



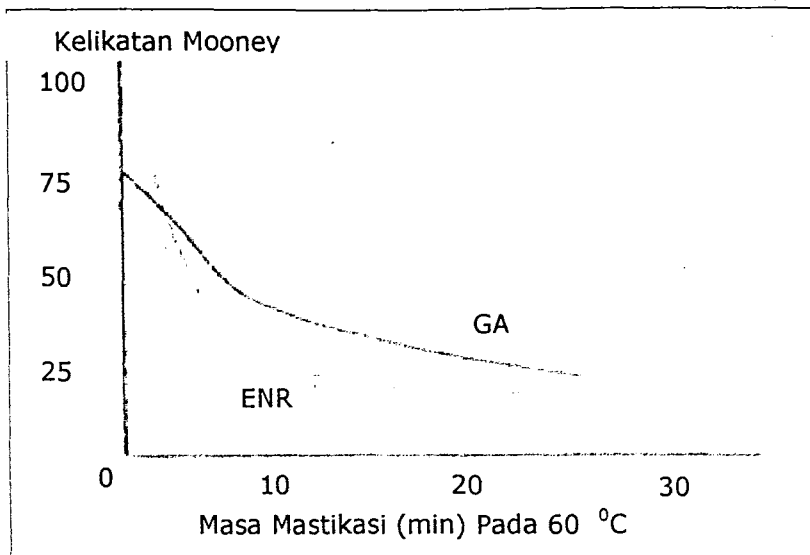
Rajah 2.2 Taburan kumpulan epoksi dalam ENR

ENR mentah mempunyai sifat-sifat yang khusus. Kewujudan kumpulan peroksida telah meningkatkan kekutuban getah asli, maka ENR adalah lebih polar dan mempunyai nilai kelarutan jika dibandingkan dengan getah asli tetapi

ia bergantung pada tahap pengepoksidaan. Semakin tinggi peratusan pengepoksida ini semakin ia berketub.

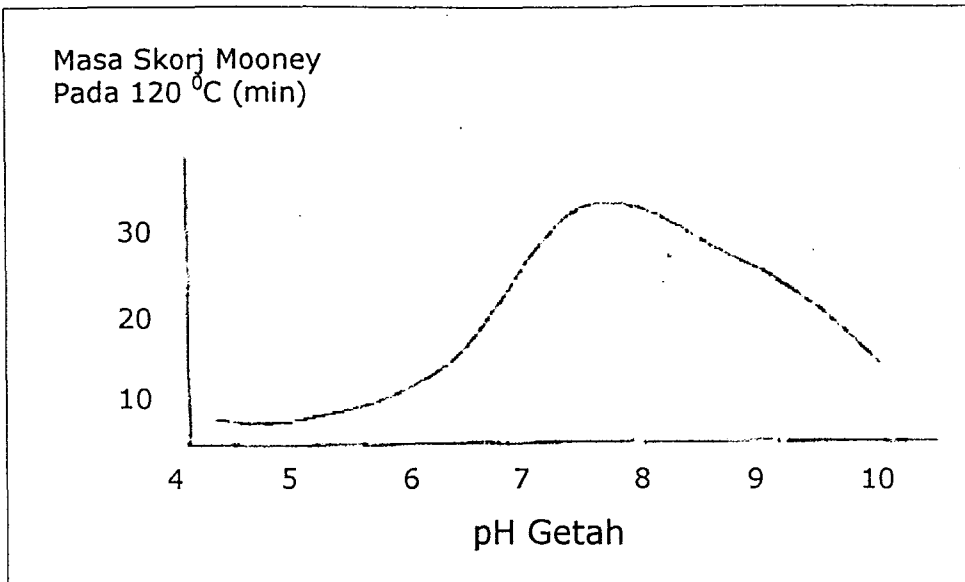
Secara keseluruhannya, pengepoksidaan akan menurunkan kadar penghabluran ENR pada suhu yang rendah jika dibandingkan dengan getah asli. Hubungan antara peratusan pengepoksidaan dengan kadar penghabluran pada  $-25^{\circ}\text{C}$  ditunjukkan dalam Rajah 2.2. Selain daripada itu, nilai suhu peralihan,  $T_g$  bagi ENR turut dipengaruhi oleh paras pengepoksidaan. Didapati 1 % mol pengepoksidaan akan meningkatkan  $T_g$  ENR sebanyak lebih kurang  $1^{\circ}\text{C}$ . Oleh sebab itu  $T_g$  bagi ENR 25 dan ENR 50 masing-masing adalah  $-22^{\circ}\text{C}$  dan  $-47^{\circ}\text{C}$ .

Penyebatian dan pemvulkanan ENR adalah lebih kurang sama dengan pemvulkanan bagi getah asli. ENR mempunyai kelikatan Mooney pada julat 75 – 90 dan perlu dimastikasi sebelum proses penyebatian dilakukan. Proses ini adalah sama seperti yang dilakukan pada getah asli. Peptizer kimia boleh ditambah untuk meninggikan kadar keruntuhan rantai semasa mastikasi. Rajah 2.3 menunjukkan kadar keruntuhan rantai ENR dan getah asli.



Rajah 2.3 Perbandingan kelakuan keruntuhan rantai ENR dan getah asli pada suhu 60 °C (Baker et al. 1985).

Sistem pemvulkanan bagi getah asli juga boleh dijalankan ke atas ENR dengan menggunakan agen pemvulkanan seperti sulfur, asid dwibes ataupun peroksida. Tetapi sistem pemvulkanan lazim (CV) yang mengandungi kandungan sulfur yang tinggi tidak sesuai digunakan kerana berlaku penuaan yang buruk. Maka formulasi bagi pemvulkanan cekap (EV) atau separa cekap (Semi-EV) adalah paling sesuai untuk menggantikan sistem pemvulkanan lazim (CV). Semasa pemvulkanan dijalankan, nilai pH perlulah sesuai kerana masa skorj bagi ENR akan meningkat dengan pH. Ini dapat ditunjukkan di dalam Rajah 2.4. Pada pH yang rendah iaitu dalam keadaan berasid, tindak balas pembukaan gelang akan berlaku dan ini menyebabkan sambung-silang kumpulan eter berlaku. Untuk mengatasi masalah ini, sedikit bes boleh ditambah (~ 0.3 bsg) semasa proses penyebatian dijalankan



Rajah 2.4 Kesan pH terhadap masa skorj Mooney ENR

Vulkanizat ENR yang tidak mengalami pembukaan gelang sekunder mempunyai kekuatan tensil yang tinggi, setanding dengan getah asli. Kekuatan tensil yang tinggi ini dipercayai disebabkan oleh ENR mengalami penghabluran di bawah terikan, di mana modifikasi rantai getah asli ini menghalang penghabluran di bawah terikan. Takat penghabluran antara getah asli dengan ENR adalah hampir sama.

Jadual 2.3 Darjah penghabluran getah \*) (Flory, 1989)

Jenis getah	Penghabluran (%)
Getah asli	11
ENR 25	11
ENR 50	10

\*) Sampel ditarik 400 % pada 20 °C

Semakin tinggi peratusan kumpulan epoksida, semakin tinggi suhu peralihan kaca getah,  $T_g$  yang terhasil. Peningkatan sifat viskoelastik ENR pada suhu

ambang akibat peningkatan Tg dipercayai juga memberi sumbangan terhadap kekuatan tensil ENR (Roberts, 1988).

Takat pengoksidaan juga memberi kesan ke atas ketelapan udara ENR dimana ia setanding dengan getah butil pada takat pengoksidaan 60 % (Baker et al. 1985, 1987). Dari segi struktur ENR mempunyai ikatan dubel yang sikit berbanding getah asli. Getah ENR dijangka mempunyai rintangan pengoksidaan yang lebih baik dari getah asli.

## **2.2 Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Sifat Vulkanizat**

### **2.2.1 Reologi Sebatian Getah Tak Tervulkan**

Reologi adalah kajian terhadap perubahan bentuk dan aliran bahan serta hubungannya diantara tegasan, terikan dan masa. Untuk mengkaji reologi getah parameter suhu perlu ditambah kerana getah memiliki kedua-dua sifat cecair dan pepejal (viskoelastik). Ini kerana pada suhu yang tinggi atau terikan yang perlahan getah menunjukkan sifat aliran; namun pada halaju yang tinggi atau pada suhu yang rendah, sifat pepejal menjadi dominan (Mattan 1998).

Selain daripada faktor pemprosesan, sifat aliran sebatian getah tidak tervulkan semasa pencampuran dalaman atau penggiling bergantung kepada berat molekul dan penyebaran berat molekul relatif. Kelikatan sebatian getah boleh dikurangkan melalui kaedah berikut:

- i) Penurunan berat molekul
- ii) Penambahan sebatian yang mempunyai berat molekul rendah seperti minyak dan bahan pembantu pemprosesan

- iii) Peningkatan suhu
- iv) Adunan pelbagai jenis getah.

Kelikatan sebatian getah boleh diukur menggunakan MV 2000 dan ianya dikenal sebagai kelikatan Mooney. Biasanya pengukuran dijalankan pada suhu  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  dengan masa pra-pemanasan selama 1 minit dan diikuti dengan pemutaran selama 4 minit di mana nilai tork yang diperolehi dikenali sebagai  $ML_{1+4}(100\text{ }^{\circ}\text{C})$ .

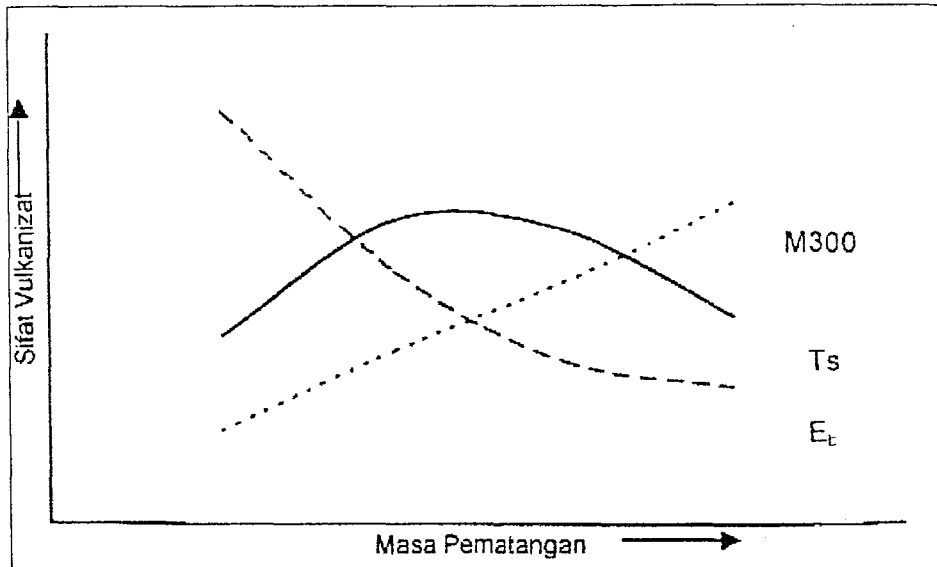
### 2.2.2 Pematangan Getah

Pematangan adalah sambung-silang kimia diantara makromolekul yang boleh terbentuk dalam pempolimeran. Sambung-silang dalam getah dihasilkan melalui tindak balas dengan agen pemvulkanan yang sesuai, kebiasaannya sulfur.

Terdapat 4 perubahan yang berlaku akibat pematangan:

- i) Getah berubah dari bersifat plastik dengan kekuatan yang rendah kepada bahan elastik dengan kekuatan dan resiliens yang tinggi.
- ii) Sifat fizik seperti kekuatan tensil mengalami perubahan yang besar semasa perkembangan proses pematangan seperti yang ditunjukkan di dalam Rajah 2.5.
- iii) Sifat fizik vulkanizat dapat dikekalkan pada suhu yang lebih tinggi berbanding getah yang dimatangkan.

- iv) Vulkanizat mengalami pembengkakan dalam pelarut di mana kebiasaannya melarutkan polimer yang tiada sambung-silang.



Rajah 2.5 Perubahan sifat fizik dalam pematangan,  $E_b$ ; pemanjangan pada takat putus,  $T_s$ ; kekuatan tensil dan  $M_{300}$ ; modulus pada pemanjangan 300% (Mattan 1998).

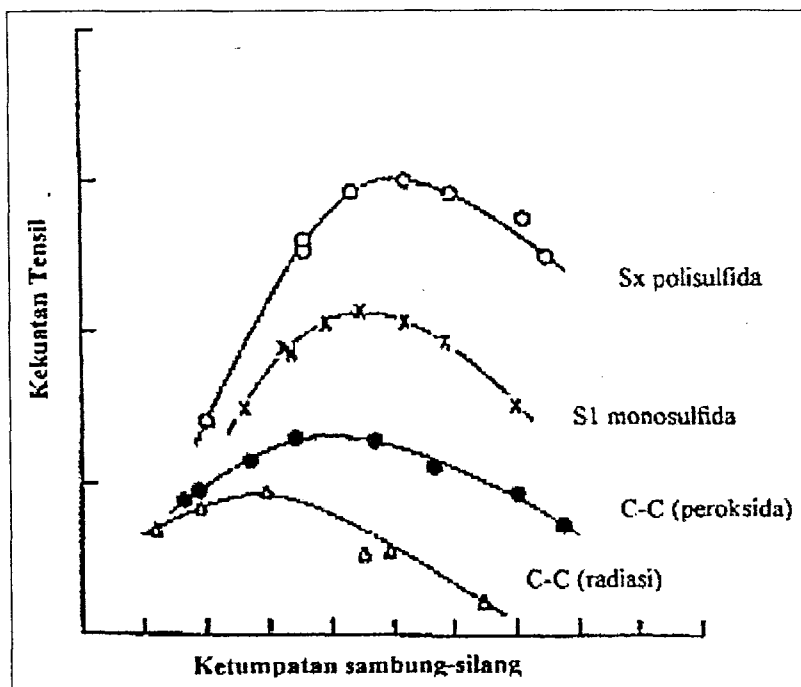
Dalam pematangan beberapa parameter penting yang perlu diawasi adalah masa sebelum permulaan dan kadar serta darjah pemvulkanan. Masa sebelum bermulanya sambung-silang (masa skorj) yang sesuai penting bagi membolehkan supaya pencampuran, pembentukan dan pengacuanan menjadi sekata.

### 2.2.3 Ketumpatan Sambung-silang

Ketumpatan sambung-silang vulkanizat getah memberi sumbangan penting kepada modulus sebatian serta menentukan sifat mekanik vulkanizat, Flory et al. 1949, mendapati  $M_{100}$  setara dengan ketumpatan sambung-silang, di mana perhubungan ini dilihat melalui teori kinetik elastik. Penyelidik lainnya,

Payne 1965 juga mendapati peningkatan sambung-silang pada rangkaian getah dalam matriks akan turut meningkatkan ketumpatan sambung-silang seterusnya meningkatkan modulus.

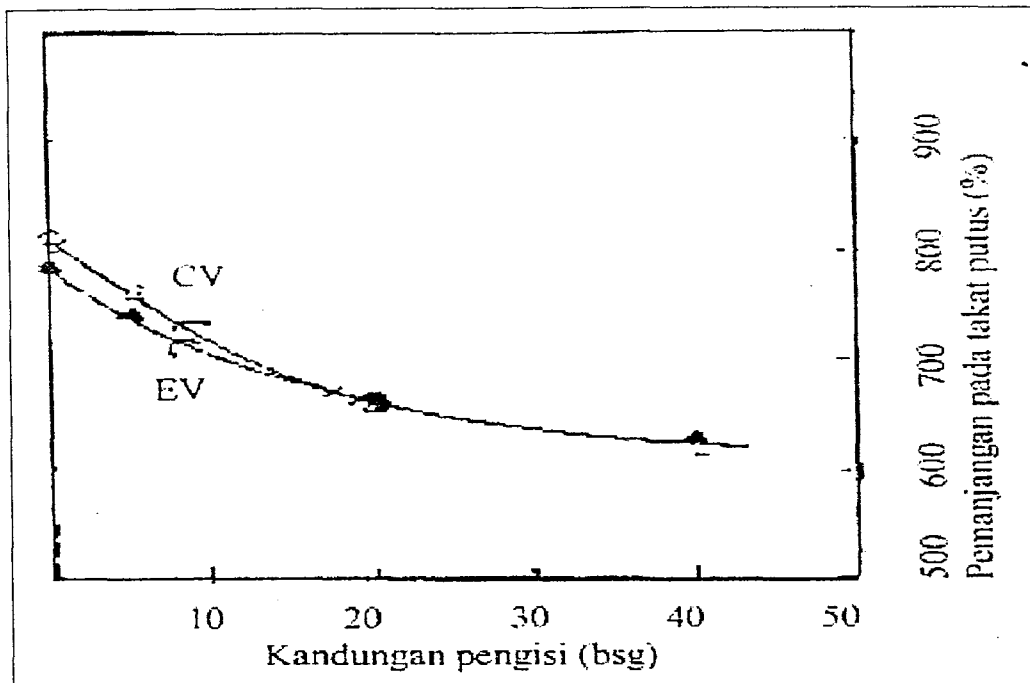
Menurut Greensmith et al. 1963, jenis sambung-silang yang berbeza mempengaruhi kekuatan tensil vulkanizat seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.6. Sambung-silang polisulfida memberikan kekuatan tensil yang tinggi kerana



Rajah 2.6 Kekuatan tensil gam vulkanizat getah asli melawan ketumpatan sambung-silang bagi pelbagai sistem pemvulkanan (Greensmith et al. 1963)

kebolehannya untuk melegakan dan mengagihkan tegasan, seterusnya membolehkan rantainya memanjang tanpa putus dengan cepat berbanding rantai yang pendek (sambung-silang di- dan mono-sulfida, C - C). Hal yang serupa juga terjadi pada pemanjangan pada takat putus. Hofmann 1988, mendapati sambung-silang polisulfida juga mempunyai pemanjangan pada

takat putus yang lebih tinggi berbanding sambung-silang di- dan mono-sulfida. Namun menurut Pal et al. 1982, perbezaannya tidak mendatangkan kesan yang ketara kepada pemanjangan pada takat putus apabila pengisi di dalam vulkanizat getah meningkat seperti yang ditunjukkan di dalam Rajah 2.7.



Rajah 2.7 Kesan pembebanan pengisi hitam karbon kepada nilai pemanjangan pada takat putus bagi pemvulkanan lazim dan cekap (Pal et al. 1982)

Morrison dan Porter 1984, juga berpendapat peningkatan ketumpatan sambung-silang merupakan faktor yang membantu meningkatkan kekuatan tensil, namun realitinya, peningkatan dalam ketumpatan sambung-silang hanya meningkatkan kekuatan tensil pada permulaannya dan kemudian terjadi penurunan. Gee 1947 dan Flory et al. 1949 menerangkan penurunan kekuatan tensil pada ketumpatan sambung-silang yang tinggi adalah kerana takat putus dicapai sebelum pemanjangan mencukupi untuk berlakunya penghabluran dalam getah. Bagi menerangkan kekuatan tensil yang rendah, Gee 1947 menyatakan, jika darjah sambung-silang tidak cukup tinggi untuk pembentukan

rantaian yang seragam, aliran plastik berlaku dan ini akan menghalang orientasi rantai bagi pembentukan hablur.

Kesan yang terjadi akibat peningkatan sambung-silang adalah tidak ketara kepada pemanjangan pada putus (Pal et al. 1982). Kekerasan adalah termasuk sifat mekanik yang sangat tergantung kepada ketumpatan sambung-silang. Cohan 1948, menerangkan bahawa peningkatan ketumpatan sambung-silang akan meningkatkan kepadatan rantai, menghadkan mobiliti, mengurangkan keelastikan dan meningkatkan kekerasan ebonit. Studebaker dan Beatty 1974, mendapati resiliens menurun dengan peningkatan ketumpatan sambung-silang vulkanizat getah.

Sehingga kini kaedah penentuan ketumpatan sambung-silang melibatkan penentuan secara fizik berdasarkan teori keelastikan getah yang memberi nilai ketumpatan sambung-silang fizik ( $v_{ph}$ ) (Chapman dan Porter, 1988). Terdapat pelbagai kaedah penentuan  $v_{ph}$ , namun hanya dua kaedah yang kerap digunakan iaitu berdasarkan ukuran tegangan-terikan atau pembengkakan pada keseimbangan.

- a. Untuk ukuran tegangan-terikan, kaedah ini melibatkan penentuan tegasan-terikan sampel, di mana tegasan berkadaran dengan terikan melalui persamaan Mooney-Rivlin (Mattan 1998, Eirich 1978):

$$F = 2A_0 (\lambda - \lambda^{-2})(C_1 + \lambda^{-1} C_2) \quad (2.1)$$

Bagi:  $\lambda$  = nisbah pemanjangan

$C_1, C_2$  = pekali elastik

$A_0$  = luas keratan rentas sebelum canggaan

$F$  = daya yang dikenakan terhadap sampel

Tegasan juga mempunyai hubungan dengan ketumpatan sambung-silang berdasarkan teori kinetik elastik (Blow dan Hepburn 1982):

$$\sigma = RTv_{ph}(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (2.2)$$

di mana;

$\lambda$  = nisbah pemanjangan (pemanjangan 100%,  $\lambda$  adalah 2)

$v_{ph}$  = bilangan sambung-silang per  $\text{cm}^3$

$R$  = pekali gas

$T$  = suhu

Oleh itu ketumpatan sambung-silang fizik,  $v_{ph}$  boleh dihitung dari pekali elastik  $C_1$  (yang mana boleh diperolehi dari pintasan paksi y graf  $F/2A_0(\lambda - \lambda^{-2})$  melawan  $\lambda^{-1}$ ) melalui persamaan berikut:

$$v_{ph} = 2C_1 / RT \quad (2.3)$$

- b. Untuk kaedah pembengkakan pada keseimbangan, kaedah ini melibatkan perendaman vulkanizat getah di dalam pelarut sehingga mencapai berat yang seimbang. Pengiraan bagi ketumpatan sambung-silang diperolehi dari persamaan Flory – Rehner (Flory dan Rehner 1943, Mullin 1957, Moore dan Watson 1957).

$$-\ln(1 - V_r) - V_r - XV_r^2 = 2 P_{RN} V_0 (2M_c)^{-1} V^{1/3} \quad (2.4)$$

bagi:

$X$  = pemalar saling tindakan antara getah dan to

$P_{RN}$  = ketumpatan sambung-silang getah = 0.932 pada 35 °C

$V_0$  = isipadu molar toluene = 108.05 pada 35 °C

$(2M_c)^{-1} = V_{ph}$

$V_r$  = nilai pecahan isipadu terbenkang pada keseimbangan.

Oleh itu, pada pembengkakan vulkanizat getah yang rendah, ketumpatan sambung-silang adalah tinggi. Ketumpatan sambung-silang mempengaruhi sifat vulkanizat getah seperti ditunjuk di dalam Jadual 2.4 (Morrison dan Porter 1984).

Jadual 2.4 Sifat fizik yang dipengaruhi oleh ketumpatan sambung-silang (Morrison dan Porter 1984)

Sifat	Perubahan dengan peningkatan ketumpatan sambung-silang
Sifat yang hanya bergantung kepada ketumpatan sambung-silang <ul style="list-style-type: none"><li>- Modulus (kekakuan)</li><li>- Kekerasan</li></ul>	meningkat meningkat
Sifat yang sebahagiannya bergantung kepada ketumpatan sambung-silang <ul style="list-style-type: none"><li>- pemanjangan pada takat putus</li><li>- resiliens</li><li>- kenaikan haba</li><li>- pembengkakan</li><li>- krip dan pengenduran tegasan</li><li>- lelasan</li><li>- fatig</li><li>- penghabluran pada suhu rendah</li><li>- kekuatan tensil dan kekuatan cabikan</li></ul>	menurun meningkat menurun menurun menurun meningkat meningkat menurun meningkat, kemudian menurun

Perubahan yang berlaku pada sifat vulkanizat sama ada positif atau negatif, disebabkan oleh faktor berikut:

- i) Sambung-silang – Peningkatan masa pemvulkanan akan menyebabkan nilai ketumpatan sambung-silang mencapai tahap optimum yang kemudian menurun jika masa pematangan diperpanjang. Keadaan ini menyebabkan berlakunya pembalikan di mana sambung-silang polisulfida yang terbentuk dipermulaan pemvulkanan akan putus dan membentuk sambung-silang disulfida dan monosulfida yang lebih stabil terhadap haba (Gee 1947).
- ii) Pengisi – Donnet dan Voet 1976, mendapati hitam karbon (pengisi menguat) dapat membuat sambung-silang tambahan pada permukaannya serta membentuk struktur gergasi yang dapat mengurangkan pembengkakan vulkanizat selagi daya perekatan diantara hitam karbon dan elastomer tidak diganggu oleh pelarut. Bagi pengisi tak menguat, kehadirannya dalam vulkanizat hanya meningkatkan jisim sampel dan menyebabkan berlaku pemisahan diantara matriks dan pengisi apabila sampel mengalami pembengkakan sepenuhnya

## **2.3 Jenis-jenis Pengisi**

### **2.3.1 Pengisi Putih**

Antara pengisi putih yang digunakan dalam industri getah ialah batu kapur, zink oksida, tanah liat, mika, besi oksida, plumbum, asbestos, kalsium karbonat,

talk, magnesium karbonat dan silika. Sebab-sebab utama pengisi putih digunakan dalam penyebatian getah adalah:

- Produk akhir mesti berwarna cerah atau putih
- Untuk mendapatkan sifat yang tertentu, contohnya kekonduksian terma yang baik, iaitu menggunakan zink oksida
- Untuk menjimatkan kos penyebatian seperti penggunaan tanah liat atau batu kapur

#### a. Kaolin

Kaolin adalah salah satu dari beberapa jenis tanah liat, dan biasanya dikenal dengan *China clays* atau *paper clays*. Ini merupakan penghidratan silika dengan aluminium oksida dengan suatu komposisi kira-kira 46%  $\text{SiO}_2$ ; 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan 14%  $\text{H}_2\text{O}$ . Penghidratan terjadi di dalam plat hexigonal. Di dalam Jadual 2.5 ditunjukkan pelbagai kandungan kimia yang ada di dalam kaolin.

Jadual 2.5 Kandungan kimia di dalam kaolin <sup>a)</sup>

Kandungan	(%)
$\text{SiO}_2$	58
$\text{Al}_2\text{O}_3$	37
$\text{K}_2\text{O}$	2.8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.3
$\text{MgO}$	0.62
$\text{TiO}_2$	0.52
$\text{Rb}_2\text{O}$	0.076
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.055
$\text{CaO}$	0.046
$\text{ZrO}_2$	0.034
$\text{NiO}$	0.010

<sup>a)</sup> Pencirian menggunakan "X-Ray Fluorescent"