

**POTENSI PENGGUNAAN SERBUK GETAH KITAR SEMULA
SEBAGAI PENGISI DAN MatriKS DI DALAM
PENYEBATIAN GETAH ASLI**

Oleh

RAZIF BIN MUHAMMED NORDIN

**Tesis yang diserahkan untuk memenuhi
keperluan bagi Ijazah Sarjana Sains**

Mac 2003

PENGHARGAAN

Alhamdulillah, bersyukur kehadiran Allah SWT dengan limpah rahmatNya dan kurniaNya, projek penyelidikan dan tesis ini telah dapat siap dilaksana.

Saya ingin merakamkan ucapan ribuan terima kasih kepada penyelia projek saya, Prof Madya Dr. Hanafi Ismail dan Prof Madya Dr. Ahmad Md. Noor di atas segala bimbingan, tunjuk ajar, nasihat dan bantuan selama menjalankan projek dan Prof. Madya Dr. Azanam B. Hashim sebagai Pengerusi Rancangan Teknologi Polimer. Terima kasih juga diucapkan kepada pembantu-pembantu makmal Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan Dan Sumber Mineral, iaitu En. Segaran, En. Mohd Noor, En. Zandar, En. Syed, En. Rozaidi dan En. Mohd Hasan yang telah membantu melicinkan perjalanan projek ini.

Terima kasih juga diucapkan kepada Prof Madya Dr. Mohamed Abu Bakar, Pn. Che Su Endud, Pn Arinawati yang membantu meningkatkan minat saya untuk turut serta dalam bidang penyelidikan.

Akhirnya, ucapan terima kasih yang tak terhingga kepada keluarga tercinta di atas sokongan, dorongan dan semangat yang diberikan selama menjalankan projek ini. Untuk rakan-rakan seperjuangan, Susantha, Zulkifli, Bashree, Suryadiansyah, Salmah, Zurina, Rohaidah dan lain-lain, saya ucapkan terima kasih atas segala bantuan dan tunjuk ajar.

Jasa anda semua dalam menjayakan kehidupanku akan ku kenang untuk selamanya.

JADUAL KANDUNGAN

PENGHARGAAN	ii
JADUAL KANDUNGAN	iii
SENARAI JADUAL DAN RAJAH	ix
SINGKATAN	xviii
ABSTRAK	xix
ABSTRACT	xxi
BAB 1. PENGENALAN DAN TINJAUAN LITERATUR	1
1.1. Pengenalan	1
1.1.1. Penggunaan Semula Sisa-Sisa Bahan Buangan Getah	4
1.1.2. Penanaman Skrap Getah	5
1.1.3. Skrap Getah Sebagai Sumber Tenaga	6
1.1.4. Serbuk Getah	6
1.2. Getah Asli	8
1.2.1. Spesifikasi Teknikal Blok Getah Asli	10
1.2.2. Perbandingan Antara Getah Asli Dan Getah Sintetik	10

1.3.	Penggunaan Serbuk Getah Yang Dikitar Semula Secara Terus	11
1.4.	Pengisi	13
1.4.1.	Mekanisme Pengukuhan Dan Kesannya	15
1.4.2.	Serbuk Getah Yang Dikitar Semula	18
1.4.3.	Hitam Karbon	20
1.4.4.	Silika	23
1.4.5.	Kalsium Karbonat	27
1.5.	Sistem Pempvulkanan	29
1.6.	Adunan Polimer	30
1.6.1.	Adunan Terlarutcampur	30
1.6.2.	Adunan Serasi	31
1.6.3.	Adunan Tak Terlarutcampur Atau Tak serasi	32
1.6.4.	Agen Pengserasian	32
1.6.5.	Aditif Asid Lemak Minyak Kelapa Sawit (POFA)	33
1.6.6.	Getah Asli Terepoksida/Kopolimer Etilena-ko-Asid Akrilik (ENR/EAA)	34
1.7.	Faktor Yang Mempengaruhi Sifat Vulkanizat	35
1.7.1.	Reologi Sebatian Tak Tervulkan	35
1.7.2.	Pematangan Getah	36
1.7.3.	Ketumpatan Sambung-Silang	38
1.7.4.	Modulus	40

1.7.5.	Kekuatan Tensil	42
1.7.6.	Pemanjangan Pada Takat Putus	45
1.7.7.	Kekerasan	47
1.7.8.	Resiliens	47
1.7.9.	Fatig	49
1.8.	Objektif Penyelidikan	50
BAB 2.	BAHAN DAN EKSPERIMEN	52
2.1.	Bahan	52
2.2.	Penyediaan Serbuk Getah Kitar Semula	52
2.3.	Penyebatian	53
2.4.	Tatacara Ujian	55
2.4.1.	Kelikatan Mooney	55
2.4.2.	Sifat Pematangan	55
2.4.3.	Penyediaan Sampel	55
2.4.4.	Ujian Pembengkakan	56
2.4.5.	Ujian Tensil	57
2.4.6.	Ujian Cabikan	57
2.4.7.	Ujian Kekerasan	58
2.4.8.	Ujian Resiliens	58
2.4.9.	Fatig	59

2.4.10.	Ujian Morfologi	59
2.4.11.	Ujian Penuaan	60
BAB 3.	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	61
3.1.	Potensi Serbuk Getah Sebagai Pengisi Dalam Penyebatian Getah Asli	61
3.1.1.	Sifat Pematangan	61
3.1.2.	Sifat Mekanik	63
3.1.3.	Hayat Fatig	66
3.1.4.	Kelakuan Pembengkakan	66
3.1.5.	Kajian Morfologi	68
3.2.	Perbandingan Sifat Di Antara RRP, Hitam Karbon Dan Kalsium Karbonat Sebagai Pengisi Dalam Penyebatian Getah Asli	71
3.2.1.	Sifat Pematangan	71
3.2.2.	Sifat Mekanik	74
3.2.3.	Sifat Fatig	80
3.2.4.	Kelakuan Pembengkakan	81
3.2.5.	Kajian Morfologi	82
3.3.	Kesan Peningkatan Kandungan RRP Di Dalam Adunan NR/RRP	84
3.3.1.	Sifat Pematangan	84
3.3.2.	Sifat Mekanik	86
3.3.3.	Sifat Fatig	89

3.3.5.	Kajian Morfologi	92
3.4.	Kesan Kepelbagaian Sistem Pemvulkanan Terhadap Adunan NR/RRP	95
3.4.1.	Sifat Pematangan	95
3.4.2.	Sifat Mekanik	96
3.4.3.	Sifat Fatig	100
3.4.4.	Kelakuan Pembengkakan	101
3.4.5.	Kajian Morfologi	102
3.5.	Perbandingan Sifat Di Antara Hitam Karbon Dan Silika Sebagai Pengisi Dalam Adunan NR/RRP	105
3.5.1.	Sifat Pematangan	105
3.5.2.	Sifat Mekanik	107
3.5.3.	Kelakuan Pembengkakan	112
3.6.	Kesan Penggunaan POFA Dalam Adunan NR/RRP Berpengisi Silika	113
3.6.1.	Sifat Pematangan	113
3.6.2.	Sifat Mekanik	117
3.6.3.	Kelakuan Pembengkakan	121
3.6.4.	Kajian Morfologi	123
3.7.	Kesan Penggunaan ENR/EAA Dalam Adunan NR/RRP Berpengisi Silika	126
3.7.1.	Sifat Pematangan	126

3.7.2.	Sifat Mekanik	131
3.7.3.	Kelakuan Pembengkakan	137
3.7.4.	Kajian Morfologi	139
BAB 4.	KESIMPULAN DAN CADANGAN LANJUTAN	141
4.1.	Kesimpulan	141
4.2.	Cadangan Kajian Lanjutan	145
RUJUKAN		146
LAMPIRAN 1		160
LAMPIRAN 2		161
LAMPIRAN 3		162
LAMPIRAN 4		163
LAMPIRAN 5		164
LAMPIRAN 6		165
LAMPIRAN 7		166
LAMPIRAN 8		167
LAMPIRAN 9		168

SENARAI JADUAL DAN RAJAH

Jadual 1.1	Komposisi-komposisi dalam getah kering dan lateks (Ismail dan Hashim 1998).	9
Jadual 1.2	Spesifikasi beberapa gred getah (RRIM) (Ismail dan Hashim 1998).	10
Jadual 1.3	Kesan perubahan saiz partikel dan struktur bagi hitam karbon terhadap sifat mekanik vulkanizat getah SBR (Bhakuni <i>et al.</i> 1989).	15
Jadual 1.4	Jenis hitam karbon dan ciri.	21
Jadual 1.5	Sistem penamaan ASTM (Ismail 2000).	21
Jadual 1.6	Kandungan getah terikat bagi silika dan hitam karbon.	26
Jadual 1.7	Sulfur (S) dan Pemecut (A) bagi pelbagai sistem pemvulkanan.	29
Jadual 1.8	Sifat fizikal yang dipengaruhi oleh ketumpatan sambung-silang (Morrison dan Porter 1984).	41
Jadual 2.1	Bahan-bahan.	52
Jadual 2.2	Komposisi serbuk getah kitar semula (Suryadiansyah 2002).	52
Jadual 2.3	Komposisi RRP sebagai pengisi dalam sebatian NR.	53
Jadual 2.4	Komposisi bagi kesan pengisi RRP dengan hitam karbon (CB) dan kalsium karbonat (CaCO_3) di dalam sebatian NR.	53
Jadual 2.5	Formulasi bagi pengantian separa NR oleh RRP.	54

Jadual 2.6	Formulasi pelbagai sistem pemvulkanan sulfur untuk adunan NR/RRP.	54
Jadual 2.7	Komposisi bagi penambahan pengisi CB dan silika ke atas adunan NR/RRP.	54
Jadual 2.8	Resepi bagi komposit NR/RRP terisi silika yang ditambah dengan Aditif Asid Lemak Minyak Kelapa Sawit (POFA).	54
Jadual 2.9	Resepi bagi komposit NR/RRP terisi silika yang ditambah dengan kopolimer etilena-ko-asid akrilik (EAA) dan getah asli terepoksida (ENR).	54
Jadual 3.1	Sifat-sifat pematangan sebatian NR terisi RRP.	62
Jadual 3.2	Saiz partikel CB, RRP dan CaCO ₃ .	73
Jadual 3.3	Sifat pematangan adunan NR/RRP.	85
Jadual 3.4	Sifat pematangan bagi adunan NR/RRP.	95
Jadual 3.5	Sifat pematangan bagi adunan NR/RRP berpengisi silika dan hitam karbon.	105
Rajah 1.1	Struktur asas bagi getah asli (cis-1,4-poliisoprena).	9
Rajah 1.2	Mekanisme pengukuhan, model gelinciran molekul yang berlaku; (a) keadaan asal; (b) kesemua rantai mengalami regangan sepenuhnya (c) selepas kesemua rantai kembali kepada panjang asal, rantaian berlingkaran di antara partikel-partikel (Blow dan Hepburn 1982).	18
Rajah 1.3	Kumpulan berfungsi pada permukaan hitam karbon.	23
Rajah 1.4	Permukaan kimia bagi silika (Wang 1998).	26
Rajah 1.5	Menunjukkan sifat pematangan vulkanizat getah (a) masa skorj (b) masa permatangan (Sae-Oul et al. 2002).	28
Rajah 1.6	Tindak balas penghasilan aditif asid lemak minyak kelapa sawit (POFA).	34

Rajah 1.7	Perubahan sifat fizikal dalam pematangan, E_b ; pemanjangan pada takat putus, T_s ; kekuatan tensil dan M300; modulus pada pemanjangan 300% (Matthan 1998).	37
Rajah 1.8	Kekuatan tensil gam vulkanizat getah asli melawan ketumpatan sambung-silang bagi pelbagai sistem pemvulkanan.	43
Rajah 1.9	Kesan kandungan pengisi terhadap kekuatan tensil vulkanizat getah (Da Costa et al. 2002).	44
Rajah 1.10	Kesan penambahan pengisi kepada pemanjangan pada takat putus dalam sebatian getah asli.	46
Rajah 1.11	Kesan penambahan pengisi hitam karbon kepada nilai pemanajangan pada takat putus bagi sistem pemvulkanan lazim dan efisien (Pal et al. 1982).	46
Rajah 3.1	Kesan pembebanan pengisi RRP terhadap kelikatan Mooney sebatian NR.	62
Rajah 3.2	Variasi kekuatan tensil terhadap kandungan RRP di dalam sebatian NR.	63
Rajah 3.3	Hubungan di antara pemanjangan pada takat putus dengan pembebanan pengisi di dalam sebatian NR.	64
Rajah 3.4	Kesan kandungan RRP terhadap modulus tensil sebatian NR.	65
Rajah 3.5	Kesan kandungan RRP terhadap kekerasan dan resiliens sebatian NR.	65
Rajah 3.6	Kesan kandungan pengisi RRP di dalam sebatian NR terhadap jangka hayat fatig.	67
Rajah 3.7	Kesan pembebanan pengisi pada keseimbangan peratusan pembengkakan bagi sebatian NR di dalam toluena (selepas 24 jam) dan minyak ASTM no. 1 (selepas 168 jam).	67
Rajah 3.8	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil sebatian NR (magnifikasi 150X).	69
Rajah 3.9	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil sebatian NR diisi dengan 10 bsg RRP (magnifikasi 150X).	69

Rajah 3.10	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil sebatian NR diisi dengan 30 bsg RRP (magnifikasi 150X).	70
Rajah 3.11	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil sebatian NR diisi dengan 30 bsg RRP (magnifikasi 500X).	70
Rajah 3.12	Kesan kandungan pengisi terhadap masa skorj bagi sebatian NR diisi dengan pelbagai jenis pengisi.	71
Rajah 3.13	Hubungan di antara kandungan pengisi dan masa pematangan bagi sebatian NR diisi dengan pelbagai jenis pengisi.	72
Rajah 3.14	Kesan kandungan pengisi pada minimum tork bagi sebatian NR diisi dengan pelbagai jenis pengisi.	73
Rajah 3.15	Variasi kandungan pengisi dan kelikatan Mooney bagi NR diisi dengan pelbagai jenis pengisi.	73
Rajah 3.16	Kesan kepelbagaian pengisi pada maksimum tork bagi sebatian NR diisi pada pelbagai kandungan pengisi.	74
Rajah 3.17	Variasi kandungan pengisi pada modulus pada pemanjangan 100% bagi sebatian NR diisi dengan pelbagai jenis pengisi.	75
Rajah 3.18	Variasi kandungan pengisi pada modulus pada pemanjangan 300% bagi sebatian NR diisi dengan pelbagai jenis pengisi.	75
Rajah 3.19	Hubungan di antara kekuatan tensil dan pembebanan pengisi bagi sebatian NR diisi dengan pelbagai jenis pengisi.	76
Rajah 3.20	Hubungan di antara kandungan pengisi dan peratusan retensi kekuatan tensil bagi sebatian NR diisi dengan pelbagai jenis pengisi.	77
Rajah 3.21	Hubungan di antara kandungan pengisi dan pemanjangan pada takat putus bagi sebatian NR diisi dengan pelbagai jenis pengisi.	78
Rajah 3.22	Kesan kepelbagaian pengisi pada kekerasan bagi sebatian NR diisi pada pelbagai kandungan pengisi.	79
Rajah 3.23	Hubungan di antara kandungan pengisi dan resiliens bagi sebatian NR pada pelbagai pembebanan pengisi.	79
Rajah 3.24	Kesan pembebanan pelbagai jenis pengisi terhadap hayat fatig bagi vulkanizat NR pada nisbah pemanjangan 2.36.	80

Rajah 3.25	Hubungan di antara keseimbangan pembengkakan di dalam toluena selepas 24 jam dan pembebanan pengisi bagi sebatian NR dengan pelbagai jenis pengisi.	81
Rajah 3.26	Hubungan di antara keseimbangan pembengkakan di dalam minyak ASTM no. 1 selepas 168 jam dengan pembebanan pengisi bagi sebatian NR.	82
Rajah 3.27	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil sebatian NR diisi dengan 30 bsg CB pada magnifikasi 500X.	83
Rajah 3.28	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil sebatian NR diisi dengan 30 bsg RRP pada magnifikasi 500X.	83
Rajah 3.29	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil sebatian NR diisi dengan 30 bsg CaCO ₃ pada magnifikasi 500X.	84
Rajah 3.30	Kesan kandungan RRP di dalam adunan NR/RRP terhadap perbezaan tork, $M_H - M_L$	86
Rajah 3.31	Hubungan di antara kandungan RRP di dalam NR/RRP terhadap kekuatan tensil dan kekuatan cabikan.	87
Rajah 3.32	Kesan penuaan terhadap kekuatan tensil bagi adunan NR/RRP pada pelbagai kandungan RRP.	87
Rajah 3.33	Variasi pemanjangan pada takat putus dengan kandungan RRP di dalam adunan NR/RRP.	88
Rajah 3.34	Variasi M100 dan M300 (modulus pada pemanjangan 100% dan modulus pada pemanjangan 300%) dengan kandungan RRP di dalam adunan NR/RRP.	89
Rajah 3.35	Hubungan di antara kekerasan dan resiliens terhadap kandungan RRP di dalam adunan NR/RRP.	89
Rajah 3.36	Kesan kandungan RRP terhadap jangka hayat fatig bagi adunan NR/RRP.	90
Rajah 3.37	Kesan kandungan RRP terhadap peratusan pembengkakan bagi adunan NR/RRP yang di rendam dalam toluena selepas 24 jam.	91
Rajah 3.38	Kesan kandungan RRP terhadap peratusan pembengkakan bagi adunan NR/RRP di rendam dalam minyak ASTM no. 1 selepas 168 jam.	91

Rajah 3.39	Perbandingan di antara keseimbangan peratusan pembengkakan bagi adunan NR/RRP di dalam toluena (selepas 24 jam) dan minyak (selepas 168 jam).	92
Rajah 3.40	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil bagi adunan NR/RRP pada 70/30 (a), dan 40/60 (b) dengan magnifikasi 200X.	93
Rajah 3.41	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil bagi adunan NR/RRP pada 70/30 (a), dan 40/60 (b) dengan magnifikasi 800X.	94
Rajah 3.42	Kesan pelbagai sistem pemvulkanan adunan NR/RRP terhadap modulus pada pemanjangan 100%.	96
Rajah 3.43	Kesan pelbagai sistem pemvulkanan adunan NR/RRP terhadap modulus pada pemanjangan 300%.	97
Rajah 3.44	Kesan pelbagai jenis sistem pemvulkanan bagi adunan NR/RRP terhadap kekerasan.	97
Rajah 3.45	Kesan pelbagai sistem pemvulkanan bagi adunan NR/RRP terhadap resiliens.	98
Rajah 3.46	Kesan pelbagai sistem pemvulkanan bagi adunan NR/RRP terhadap pemanjangan pada takat putus.	98
Rajah 3.47	Kekuatan tensil adunan NR/RRP pada pelbagai sistem pemvulkanan samada sebelum dan selepas ujian penuaan.	99
Rajah 3.48	Kekuatan cabikan adunan NR/RRP pada pelbagai sistem pemvulkanan.	99
Rajah 3.49	Kesan pelbagai sistem pemvulkanan bagi adunan NR/RRP (50/50) terhadap jangka hayat fatig.	101
Rajah 3.50	Hubungan di antara ketumpatan sambung-silang dengan sistem pemvulkanan bagi adunan NR/RRP.	101
Rajah 3.51	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil untuk adunan NR/RRP (40/60) dimatang dengan sistem pemvulkanan, (a) CV, (b) semi EV dan (c) EV dengan magnifikasi 500X.	103
Rajah 3.52	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil untuk adunan NR/RRP (70/30) dimatang dengan sistem pemvulkanan, (a) CV, (b) semi EV dan (c) EV dengan magnifikasi 500X.	104

Rajah 3.53	Kesan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP terhadap kelikatan Mooney.	106
Rajah 3.54	Hubungan di antara kekuatan tensil dan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP.	108
Rajah 3.55	Kesan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP terhadap kekuatan cabikan.	109
Rajah 3.56	Kesan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP terhadap pemanjangan pada takat putus.	109
Rajah 3.57	Hubungan di antara modulus pada pemanjangan 100% dengan kandungan pengisi di dalam adunan NR/RRP.	110
Rajah 3.58	Kesan pembebanan pengisi terhadap kekerasan adunan NR/RRP.	111
Rajah 3.59	Hubungan di antara resiliens dan kandungan pengisi di dalam adunan NR/RRP.	111
Rajah 3.60	Kesan pembebanan pengisi terhadap keseimbangan peratusan pembengkakan bagi adunan NR/RRP di dalam toluena (selepas 24 jam).	112
Rajah 3.61	Kesan pembebanan pengisi terhadap keseimbangan peratusan pembengkakan bagi adunan NR/RRP di dalam minyak (selepas 168 jam).	112
Rajah 3.62	Kesan pembebanan pengisi terhadap masa skorj adunan NR/RRP dengan atau tanpa penambahan POFA.	113
Rajah 3.63	Hubungan di antara kandungan pengisi dan masa pematangan adunan NR/RRP dengan atau tanpa penggunaan POFA.	114
Rajah 3.64	Variasi kelikatan Mooney pada pembebanan silika sama ada dengan atau tanpa penambahan POFA di dalam komposit NR/RRP.	115
Rajah 3.65	Kesan pembebanan pengisi terhadap tork maksimum adunan NR/RRP dengan atau tanpa penggunaan POFA.	116
Rajah 3.66	Kesan kandungan pengisi terhadap perbezaan tork (tork maksimum – tork minimum) adunan NR/RRP dengan atau tanpa penggunaan POFA.	117

Rajah 3.67	Kesan pembebanan pengisi terhadap kekerasan adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran POFA.	118
Rajah 3.68	Kesan pembebanan pengisi terhadap tensil modulus bagi adunan NR/RRP dengan atau tanpa penambahan POFA.	118
Rajah 3.69	Hubungan di antara kekuatan tensil dan pembebanan pengisi bagi adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran POFA.	119
Rajah 3.70	Hubungan di antara kekuatan cabikan dan pembebanan pengisi bagi adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran POFA.	120
Rajah 3.71	Kesan pembebanan pengisi bagi adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran POFA terhadap resiliens.	120
Rajah 3.72	Variasi pemanjangan pada takat putus dengan pembebanan pengisi bagi adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran POFA	121
Rajah 3.73	Kesan pembebanan pengisi terhadap peratusan pembengkakan pada keseimbangan bagi adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran POFA di dalam toluena (selepas 24 jam).	122
Rajah 3.74	Hubungan di antara pembebanan pengisi dan keseimbangan peratusan pembengkakan bagi adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran POFA di dalam minyak (selepas 168 jam).	122
Rajah 3.75	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil untuk adunan NR/RRP (50/50) terisi 50 bsg silika; (a) tanpa penggunaan POFA, dan (b) dengan penggunaan POFA pada magnifikasi 300X.	124
Rajah 3.76	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil untuk adunan NR/RRP (50/50) terisi 50 bsg silika; (a) tanpa penggunaan POFA, dan (b) dengan penggunaan POFA pada magnifikasi 800X.	125
Rajah 3.77	Kesan pembebanan pengisi terhadap masa skorj bagi adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran ENR/EAA.	127
Rajah 3.78	Beberapa tindak balas yang mungkin berlaku di antara silika dengan ENR/EAA.	128
Rajah 3.79	Hubungan di antara masa pematangan dan kandungan pengisi dalam adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran ENR/EAA.	129

Rajah 3.80	Kesan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran ENR/EAA terhadap tork minimum.	130
Rajah 3.81	Hubungan di antara tork maksimum dan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran ENR/EAA.	130
Rajah 3.82	Kesan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran ENR/EAA terhadap kelikatan Mooney.	131
Rajah 3.83	Hubungan di antara kekerasan dengan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP dengan atau tanpa penggunaan ENR/EAA.	132
Rajah 3.84	Hubungan di antara tensil modulus dengan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP dengan atau tanpa penggunaan ENR/EAA.	132
Rajah 3.85	Menunjukkan gambaran tindak balas dan interaksi antara fasa yang mungkin berlaku di antara ENR/EAA dengan RRP.	133
Rajah 3.86	Kesan kandungan pengisi di dalam adunan NR/RRP dengan atau tanpa penggunaan ENR/EAA terhadap kekuatan tensil.	134
Rajah 3.87	(a) Gambaran antara fasa yang mungkin berlaku bagi sistem ENR/EAA di dalam komposit NR/RRP; (b) Penerangan yang lebih jelas	135
Rajah 3.88	Hubungan di antara kekuatan cabikan dan kandungan pengisi di dalam adunan NR/ dengan atau tanpa kehadiran ENR/EAA.	136
Rajah 3.89	Kesan pembebanan silika di dalam adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran ENR/EAA terhadap resiliens.	137
Rajah 3.90	Kesan pembebanan pengisi di dalam adunan NR/RRP dengan atau tanpa kehadiran ENR/EAA terhadap pemanjangan pada takat putus.	137
Rajah 3.91	Kesan peratusan pembengkakan terhadap kandungan RRP di dalam adunan NR/RRP direndam toluena selepas 24 jam.	138
Rajah 3.92	Mikrograf SEM bagi permukaan kegagalan tensil untuk adunan NR/RRP (50/50) tanpa (a) atau, dengan (b) kehadiran ENR/EAA pada magnifikasi 800X	140

SINGKATAN

RRP	Serbuk getah kitar semula
NR	Getah asli
ENR	Getah asli terepoksida
CaCO ₃	Kalsium karbonat
CB	Hitam karbon
SEM	Mikroskop penskanan electron
POFA	Aditif Asid Lemak Minyak Kelapa Sawit
EAA	Kopolimer etilena-ko-asid akrilik
bsg	Bahagian per seratus getah
t ₉₀	Masa pematangan
t ₂	Masa skorj
M _L	Tork minimum
M _H	Tork maksimum
CV	Sistem pemvulkanan lazim
EV	Sistem pemvulkanan cekap
semi-EV	Sistem pemvulkanan separa cekap

ABSTRAK

Serbuk getah kitar semula (RRP) yang diperolehi daripada proses penghalusan bola getah dan telur tiruan telah digunakan sebagai pengisi di dalam penyebatian getah asli (NR). Sifat vulkanizat yang dihasilkan telah dibandingkan dengan pengisi komersial iaitu hitam karbon (CB) dan kalsium karbonat (CaCO_3). Dari keputusan, didapati masa skorj dan masa pematangan berkurangan manakala tork minimum dan kelikatan Mooney meningkat dengan peningkatan pembebanan RRP, CB dan CaCO_3 di dalam sebatian NR. Pada pembebanan yang sama, vulkanizat RRP menunjukkan masa skorj dan masa pematangan yang lebih pendek berbanding vulkanizat CB dan CaCO_3 . Vulkanizat CB menunjukkan perubahan yang ketara (sama ada positif atau negatif) terhadap kekuatan tensil, modulus tensil, pemanjangan pada takat putus, kekerasan, sifat dinamik dan kelakuan pembengkakan dengan peningkatan pembebanan CB di dalam sebatian NR. Walau bagaimanapun, bagi RRP dan CaCO_3 perubahan pelbagai sifat ini adalah rendah dengan peningkatan pembebanan pengisi. Keputusan ini menunjukkan RRP boleh digunakan untuk menggantikan CaCO_3 sebagai *cheapener* di dalam sebatian NR.

Bagi adunan NR/RRP, masa pematangan, masa skorj, kekuatan tensil, kekuatan cabikan, pemanjangan pada takat putus, resiliens, dan jangka hayat fatig menurun dengan

peningkatan kandungan RRP. Akan tetapi, modulus tensil, kekerasan dan rintangan terhadap pembengkakan bagi adunan NR/RRP di dalam toluena dan minyak meningkat dengan peningkatan kandungan RRP. Pada nisbah adunan NR/RRP yang sama, adunan yang dimatang dengan menggunakan sistem separa cekap (semi-EV) menunjukkan masa skorj dan masa pematangan yang lebih cepat berbanding sistem pemvulkanan cekap (EV) dan lazim (CV). Namun demikian, adunan yang dimatang menggunakan sistem CV memberikan tork minimum, tork maksimum, modulus tensil dan kekerasan yang sedikit tinggi berbanding sistem semi-EV dan EV. Walau bagaimanapun, adunan yang dimatang menggunakan sistem EV menunjukkan kekuatan tensil, kekuatan cabikan, pemanjangan pada takat putus, resiliens dan jangka hayat fatig yang lebih baik berbanding sistem semi-EV dan CV. Kesan pembebanan pengisi CB dan silika di dalam adunan NR/RRP menunjukkan CB lebih sesuai digunakan sebagai pengisi kerana ia memberikan peningkatan terhadap kekuatan tensil, modulus tensil, kekuatan cabikan, rintangan terhadap pembengkakan, dan resiliens, serta masa pemprosesan yang lebih baik (masa skorj yang lama dan masa pematangan yang pendek) berbanding silika. Penambahan aditif asid lemak minyak kelapa sawit (POFA) dan getah asli terepoksida/kopolimer etilena-co-asid akrilik (ENR/EAA) sebagai agen pengserasi di dalam komposit NR/RRP berpengisi silika menunjukkan kesan yang positif terhadap sifat pematangan, mekanik dan kelakuan pembengkakan berbanding komposit silika yang tidak ditambah agen pengserasi.

THE POTENTIAL OF USING WASTE RECYCLE RUBBER POWDER AS A FILLER AND MATRIX IN NATURAL RUBBER COMPOUNDING

ABSTRACT

Recycled rubber powder (RRP) obtained from the sanding process of polishing rubber balls and artificial eggs was used as a filler in natural rubber (NR) compounds. The properties of vulcanizates were compared with commercial fillers such as carbon black (CB) and calcium carbonate (CaCO_3). Results obtained showed that, the scorch time and cure time decrease meanwhile minimum torque and Mooney viscosity increase with increasing RRP, CB and CaCO_3 loading in NR compounds. At a similar loading, RRP vulcanizates showed shortest scorch time and cure time as compared to CB and CaCO_3 vulcanizates. CB vulcanizates showed significant changes (either positive or negative) of tensile strength, tensile modulus, elongation at break, hardness, dynamic properties, and swelling behavior with increasing CB loading in NR compounds. However, for RRP and CaCO_3 , the changes of these properties with increasing filler loading are only small. These results showed that RRP could be used to replace CaCO_3 as a cheaper filler for NR compounds.

For NR/RRP blends, the cure time, scorch time, tensile strength, tear strength, elongation at break, resilience, and fatigue life reduce with increasing RRP content. However, the tensile modulus, hardness and resistances towards swelling in toluene and oil increase with increasing RRP content. At a similar NR/RRP blends ratio, the blends cured by semi-efficient (semi-EV) system showed the fastest scorch time and cure time compared to efficient vulcanization (EV) and conventional (CV) systems. On the other hand, blends cured by CV system showed higher minimum torque, maximum torque, tensile modulus and hardness compared to semi-EV and EV systems. However, blends cured by EV system showed better tensile strength, tear strength, elongation at break, resilience and fatigue life compared to semi-EV and CV systems. Overall results for CB and silica-filled NR/RRP blends showed that, CB is more suitable to be used as a filler because CB-filled NR/RRP blends exhibit better tensile strength, tear strength, resistance towards swelling, resilience and processing time (longer scorch time and shorter cure time) than silica filled NR/RRP blends. Incorporation of palm oil fatty acid additive (POFA) and epoxidized natural rubber/ethylene-co-acrylic acids copolymer (ENR/EAA) as compatibilizers to silica-filled NR/RRP composites showed positive effects towards cure characteristics, mechanical properties and swelling behaviour compared to silica composites but without the addition of compatibilizers.

1.1. Pengenalan

Perkembangan teknologi dalam bidang polimer yang pesat telah meningkatkan variasi produk polimer yang dapat memenuhi keperluan seharian tetapi mempunyai kesan sampingan terhadap alam sekitar, memandangkan hampir kesemua produk yang telah tamat tempoh hayatnya atau bahan-bahan buangan polimer sukar untuk mengalami pemerosotan secara semulajadi. Situasi ini menjadi lebih membimbangkan kerana terdapat lebih daripada 100 juta tan bahan buangan polimer di seluruh dunia pada masa ini.

Tayar kenderaan yang telah tamat penggunaannya adalah bahan polimer terbuang yang utama dan mempunyai kapasiti yang cukup tinggi di seluruh dunia. Dianggarkan dalam tahun 1998 terdapat di antara 750 juta hingga 1 bilion tayar terbuang di serata dunia dengan lingkungan berat 6 hingga 10 juta metrik tan (Tansel 1998). Oleh itu teknologi pelupusan serta persepsi terhadap bahan buangan ini perlu diubah kerana melalui proses pengitaran semula sahaja kuantiti bahan polimer ini dapat dikurangkan. Walau bagaimanapun, kelemahan teknologi pengitaran semula menyebabkan bahan buangan ini dilihat sebagai masalah berbentuk kos berbanding aset berharga (Bauman 1995).

Pengitaran semula getah pada dasarnya adalah suatu proses penggunaan semula getah terbuang bagi menghasilkan bahan yang mempunyai nilai tambah, agar ia dapat digunakan di dalam industri pembuatan sama ada untuk penghasilan produk getah yang

mempunyai kualiti yang lebih baik, setara atau rendah mutunya berbanding produk asai (Baharin *et al.* 1997). Oleh yang demikian, pengitaran semula merupakan kaedah yang terbaik untuk mengatasi masalah pencemaran alam sekitar yang dihadapi semasa pengurusan dan pelupusan bahan polimer. Pada masa yang sama, ia membantu membekalkan bahan mentah dalam industri-industri yang sesuai (<http://www.tyrerecyclingsuccess.com>).

Pada hakikatnya, proses pengitaran semula getah telah bermula seiring dengan penemuan kaedah pemvulkanan oleh Charles Goodyear (1844) dengan permulaan industri getah. Ketika itu, getah asli dikitar semula melalui kaedah tekanan stim dan penyahvulkanan. Hal ini dilakukan kerana permintaan terhadap getah asli yang tinggi, harganya yang mahal dan pengeluaran yang rendah serta sukar untuk didapati (Evans 1978). Secara umumnya proses pengitaran semula getah boleh diklasifikasikan kepada dua proses iaitu, secara fizik dan kimia.

Pengitaran semula getah melalui proses fizik melibatkan penggunaan tenaga dari luar bagi memutuskan ikatan pada makromolekul getah kepada fragmen berat molekul yang kecil agar ianya mudah untuk dicampurkan dengan getah baru semasa penyebatian. Pengitaran semula getah secara proses fizik terdiri daripada pelbagai jenis iaitu, melalui kaedah:

- i) Mekanik (Naskar *et al.* 2001, Phadke *et al.* 1983)
- ii) Terma-mekanik (Kumar *et al.* 2002, Santana 2002)
- iii) Krio-mekanik (Leyden 1991)

iv) Gelombang elektromagnetik (Novotny *et al.* 1978)

v) Ultrasonik (gelombang pada ultra-frekuensi) (Isayev *et al.* 1995)

Namun dalam industri polimer, sebahagian besar pengitaran semula getah dilakukan melalui proses kimia. Pada umumnya bahan organik seperti disulfida digunakan khas semasa pencampuran fizik pada suhu yang tinggi (Verbruggen *et al.* 1999). Pengitaran semula getah secara kaedah kimia terdiri daripada beberapa jenis iaitu, pengitaran melalui:

i) Bahan-bahan organik (disulfida)

ii) Bahan-bahan tak organik (Yamashita *et al.* 2201, Kawabata *et al.* 1981)

iii) Campuran pelbagai jenis bahan kimia (Martinez 1994 dan Bryson 1979)

iv) Penuaan kimia (Tang dan Curtis 1997)

v) Pirolisis (Senneca *et al.* 1999)

Namun potensi kejayaan penggunaan sesuatu kaedah pengitaran semula getah adalah bergantung kepada beberapa faktor iaitu:

i) Kos pengitaran semula yang minimum agar ianya seimbang dengan kos penghasilan produk getah

ii) Penggunaan getah yang dikitar semula tidak mendatangkan kesan yang buruk terhadap prestasi produk

iii) Sumber skrap getah boleh didapati dengan mudah pada harga yang sangat rendah atau hasil sampingan produk getah

- iv) Kepelbagaian produk getah dapat dihasilkan melalui penggunaan getah yang dikitar semula, dan
- v) Keperluan pengitaran semula getah untuk memulihara serta mencegah pencemaran alam sekitar daripada berlaku.

1.1.1. Penggunaan Semula Sisa-Sisa Bahan Buangan Getah

Umumnya polimer terbahagi kepada dua kumpulan iaitu, termoplastik dan termoset. Termoplastik merupakan bahan yang menjadi lembut apabila dipanaskan, serta ia boleh dibentuk melalui proses penyejukan bagi memperolehi rupa bentuk yang dikehendaki. Pada prinsipnya, proses ini boleh diulangi sama ada melalui pemanasan secara terus atau pun lebih sesuai selepas mengisarkan skrap produk kepada butiran. Termoset seperti produk berasaskan getah yang telah mengalami sambung-silang serta ianya tidak boleh dilembutkan atau dibentuk semula melalui pemanasan. Oleh itu termoplastik lebih mudah untuk dikitar semula berbanding termoset kerana ianya hanya melibatkan pemanasan dan penggunaan terus seperti kaca dan aluminium.

Beberapa penyelidik telah mendapati serbuk getah vulkanizat boleh digunakan sebagai pengisi dalam campuran getah baru (termoset) (Phadke *et al.* 1986, Dierkes 1996, Gibala dan Hamed, 1999, Sreeja dan Kutty 2000), termoplastik (Rodriguez 1988, Bauman 1995, Tipana dan Kale 1997, Kim *et al.* 2000), modifikasi konkrit (Kahtib dan Bayomy 1999, Chung dan Hong 1999), dan aspal (Kraus 1982, Lewandowski 1994, Wen *et al.* 2002). Hasil daripada penyelidikan ini telah memberikan suatu alternatif yang baru dalam

pengurusan sisa-sisa buangan getah selain kaedah pelupusan yang lama iaitu penanaman atau sebagai sumber bahan bakar.

1.1.2. Penanaman Skrap Getah

Penanaman merupakan kaedah pelupusan yang paling awal digunakan dalam pengurusan skrap getah terutamanya tayar terbuang Crane *et al.* (1978). Namun kaedah ini tidak serasi dengan alam sekitar kerana pembaziran kawasan penanaman yang luas dan kesannya terhadap alam sekitar. Tayar yang telah ditanam seringkali tertonjol keluar akibat tindakan binatang atau hakisan tanah yang menyediakan habitat yang paling sesuai bagi pembiakan serangga pembawa penyakit terutamanya tikus dan nyamuk.

Kehadiran pelbagai ramuan seperti; pewarna, perencat api, pemplastik, penahan perosotan, penstabilan dan lain lain lagi, yang digunakan semasa pemprosesan getah mungkin terkeluar dari permukaan tayar ke alam sekitar akibat tindakan haiwan atau persekitaran akan memburukkan lagi keadaan. Ini kerana ramuan-ramuan ini merbahaya kepada alam sekitar dan ianya mungkin boleh memusnahkan bakteria-bakteria yang membantu penyuburan tanah. Pada hakikatnya penanaman tayar adalah merugikan kerana:

- i) Pembaziran bahan mentah,
- ii) Tayar perlu diangkut ke tempat penanaman yang khas, dan
- iii) Kawasan penanaman yang luas perlu dijaga dan memenuhi tuntutan alam sekitar.

1.1.3. Skrap Getah Sebagai Sumber Tenaga

Skrap tayar berpotensi digunakan sebagai sumber tenaganya dalam sistem pemanasan menggantikan arang batu, kerana kandungan tenaga yang tinggi iaitu 32.6 mJ/kg (arang batu iaitu 18.6-27.9 mJ/kg), penghasilan SO₂, NO₂ dan partikulat yang rendah serta tidak mengeluarkan dioksin (Paul 1988). Akan tetapi, kos pengangkutan dan kos pemotongan tayar telah membataskan penggunaannya dalam sistem pemanasan. Namun demikian, Lee *et al.* (1997) mendapati, pengoksidaan skrap getah secara tertutup dapat mengelakkan berlakunya pencemaran udara di samping menghasilkan produk yang bernilai. Teknik ini melibatkan pemutusan ikatan rangkaian polimer melalui pemilihan pengoksidaan pada ikatan C-C, C-S dan S-S dengan menggunakan air pada keadaan lampau panas.

1.1.4. Serbuk Getah

Kajian yang dibuat oleh Lui *et al.* (2000) dan Klingensmith (1991) menunjukkan, pengitaran semula melalui proses fizik (pengisaran) adalah lebih ekonomi dan paling banyak digunakan berbanding dengan proses kimia. Melalui proses pengisaran, skrap getah ditukarkan menjadi serbuk supaya ianya senang dicampur semasa pemprosesan getah. Oleh itu, getah yang dikitar semula melalui proses fizik sesuai digunakan sebagai pengisi tidak mengukuh. Di USA sahaja, pada tahun 1990, 63% daripada 59% getah yang dikitar diproses melalui pengisaran ambien (pada suhu bilik) diikuti oleh pengisaran kriogenik 24% dan pengisaran basah, 13%.

Pengisaran ambien merupakan kaedah pengisaran skrap getah secara mekanik yang dijalankan pada suhu bilik. Melalui kaedah ini, serbuk getah yang bersaiz dalam lingkungan 100-600 μm dapat dihasilkan (Ball 1968). Oleh kerana proses ini dilakukan pada suhu bilik, pembentukan kumpulan radikal-radikal di permukaan serbuk getah berlaku akibat haba yang terhasil semasa proses pengisaran (Ayrey *et al.* 1956, Pike dan Waston 1952). Oleh itu serbuk getah yang terhasil mungkin dapat membentuk ikatan apabila dicampurkan dengan getah baru (*virgin rubber*).

Pengisaran basah merupakan modifikasi daripada proses pengisaran ambien yang melibatkan penggunaan cecair sebagai bahantara semasa proses pengisaran supaya saiz serbuk getah dapat dikurangkan lagi (Klingensmith 1991). Proses ini melibatkan langkah memasukkan cebisan getah kasar (850-2000 μm) ke dalam air (bahan perantaraan), seterusnya dikisar pada bukaan yang sangat rapat. Saiz serbuk getah dikawal berdasar tempoh pengisaran. Kaedah membolehkan saiz serbuk getah yang digunakan memberi hasil ekstrudat yang baik dan kepingan yang licin. Walau bagaimanapun, tidak dapat dipastikan sama ada proses ini melibatkan kehilangan haba serta pengurangan pada pembentukan radikal-radikal bebas.

Pengisaran kriogenik (Wang dan Liu 1998, Oliphant dan Baker 1993) merupakan proses pengisaran getah yang telah disejuk-beku di bawah suhu peralihan kaca. Melalui kaedah ini, serbuk getah yang dihasilkan mempunyai permukaan yang licin, geometri tertentu serta mengurangkan pengoksidaan daripada berlaku. Oleh kerana struktur morfologi yang unik, serbuk getah yang diperolehi dapat mengelakkan udara daripada

terperangkap di dalam getah yang belum dimatang. Ini seterusnya dapat mengelak wujudnya gelembung udara di dalam getah yang telah dimatang.

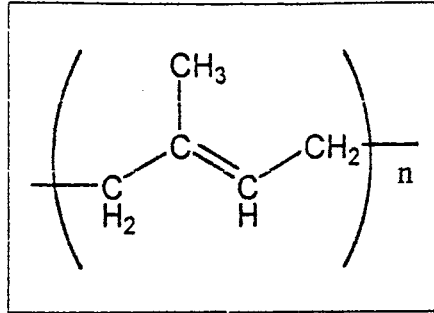
Keperluan untuk mengitar semula skrap getah semakin meningkat memandangkan timbunan skrap getah berkait rapat dengan aktiviti-aktiviti berikut iaitu (Makarov dan Drozdovski 1986):

- i) Perkembangan dalam industri getah terutamanya automotif,
- ii) Bahan-bahan mentah dan produk yang tidak menepati spesifikasi,
- iii) Pembaziran atau lebihan bahan mentah semasa penghasilan produk, dan
- iv) Produk yang telah tamat tempoh penggunaannya.

Dalam kajian ini, serbuk getah yang digunakan merupakan hasil sampingan yang didapati daripada proses akhir dalam pembuatan produk bola getah dan telur tiruan iaitu proses penggilapan.

1.2 Getah Asli

Lateks dimana getah diperolehi boleh didapati dari pelbagai jenis pokok di serata kawasan di dunia. Namun, lateks yang mengandungi getah serta mempunyai kuantiti yang besar hanya boleh didapati dari jenis keluarga *Moraceae*, *Euphorbiaceae*, *Apocynaceae*, dan *Compositae*. Walau bagaimanapun, lateks dari sumber selain daripada *Hevea brasiliensis* mengalami beberapa kesukaran sebagai sumber getah kerana rendah kandungan getah serta tinggi kandungan bendasing, atau pun sukar untuk diekstrakkan atau mengalami penggumpalan.



Rajah 1.1 Struktur asas bagi getah asli (cis-1,4-poliisoprena)

Jadual 1.1 Komposisi-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 organic	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	-

Getah asli, *Hevea brasiliensis* gred komersial terdiri daripada rangkaian hidrokarbon yang panjang dengan unit-unit ulangan isoprena (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 1.1 dan Jadual 1.1.

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

Penyerakan pengisi yang baik dalam getah ter Vulkan antara faktor yang menentukan sifat mekanik dan dinamik vulkanizat getah.

1.2.1 Spesifikasi Teknikal Blok Getah

Dalam tahun 1965, Skim Getah Piawai Malaysia (SMR) yang diperkenalkan oleh Malaysia merupakan perkembangan yang penting di dalam penghasilan dan pemasaran getah asli secara spesifikasi teknikal (Ismail dan Hashim 1998). Kaedah ini diperkenalkan untuk memberi saingan terhadap getah sintetik dipasaran. Ia juga memberi kelebihan dari segi pemprosesan getah asli kerana lateks yang diproses berbentuk blok (bendela) yang boleh digunakan secara terus oleh peralatan pemprosesan getah. Jadual 1.2 menyenaraikan beberapa spesifikasi getah asli berdasarkan piawaian Malaysia.

1.2.2. Perbandingan Antara Getah Asli Dan Getah Sintetik

Perbandingan diantara getah asli (NR) dan getah sintetik, poliisoprena (IR) adalah lebih sesuai kerana struktur kimianya dengan unit-unit ulangan cis-1,4-poliisoprena sama. IR mempunyai kelebihan berbanding NR dalam aspek kebersihan, pembungkusan dan

Jadual 1.2 Spesifikasi beberapa gred getah (RRIM) (Ismail dan Hashim 1998)

Parameter	SMR L	SMR 5	SMR 10	SMR 20
Kekotoran yang ditahan di atas jaring 44 μm (% berat maksimum)	0.03	0.05	0.10	0.20
Kandungan abu (% berat maksimum)	0.50	0.60	0.75	1.00
Kandungan nitrogen (% berat maksimum)	0.60	0.80	0.80	0.80
Bahan Meruap (% berat maksimum)	0.80	0.60	0.60	0.60
Keplastikan Cepat Wallace, min, P_0	30.00	30.00	30.00	30.00
Indeks Penahanan Plastisiti (PRI), min %	60.00	60.00	5.00	40.00
Kod warna penanda	Hijau muda	Hijau muda	Coklat	Merah

teknikal kualiti yang tetap. NR mengandungi sedikit kandungan protein dan asid lemak di mana secara umumnya meningkatkan kadar pematangan. Formulasi lazim bagi campuran getah asli perlu diubah untuk IR dengan penambahan asid lemak dan pencepat aldehidamina bagi mengekalkan kadar pematangan yang sama dengan NR.

NR lebih likat berbanding IR, terutamanya apabila berada di bawah suhu 100 °C. Berat molekul NR perlu diturunkan terlebih dahulu sebelum pengisi ditambah di dalam adunan, tetapi tidak perlu dilakukan untuk IR. Ini kerana IR lebih lembut (Indeks Penahanan Plastisiti [PRI], rendah) berbanding NR, oleh itu ia tidak memerlukan pramastikasi sebelum proses penyebatian. Walau bagaimanapun vulkanizat IR menunjukkan kehilangan kekuatan tensil yang tinggi selepas penuaan, peningkatan kelikatan yang tinggi semasa pemprosesan dan *green strength* yang rendah berbanding NR. Perbezaan beberapa sifat di antara NR dan IR mungkin disebabkan kehadiran oksigen sebagai kumpulan aktif yang wujud dalam molekul NR, yang mana ianya tiada dalam IR. Kebiasaannya IR diadun bersama NR untuk mengimbangi kekuatan tensil, rintangan cabikan, dan modulus, yang sangat rendah bagi IR.

1.3. Penggunaan Serbuk Getah Yang Dikitar Semula Secara Terus

Acetta dan Vergnaud (1981), telah menjalankan kajian berkaitan peningkatan gred serbuk getah tayar terkisar melalui pemvulkanan tanpa penambahan getah baru. Serbuk getah yang dikaji dihasilkan melalui pengisaran secara kriogenik dengan saiz zarah di antara 300-900 µm. Tanpa agen pemvulkanan, pengacuan serbuk getah dapat dilakukan

dengan mempelbagaikan tekanan, suhu dan masa pada acuan mampatan. Didapati peningkatan pada tekanan, suhu serta masa dapat meningkatkan kekuatan tensil, namun degradasi akan berlaku apabila suhu melebihi 200 °C. Akan tetapi, penggunaan agen pemvulkanan di dalam serbuk getah tayar terkisar akan meningkatkan kekuatan tensil, kekerasan, penurunan bagi pemanjangan pada takat putus dan juga mengurangkan kesan perbezaan tekanan terhadap sifat vulkanizat berbanding kesan perubahan pada suhu dan masa pematangan.

Phadke *et al.* (1986), telah mengkaji dengan lebih sistematik terhadap kesan serbuk getah yang diperolehi daripada proses pengisaran kriogenik, ke atas sifat getah asli. Didapati bahawa, serbuk getah mengandungi kuratif yang tak bertindak balas serta sebatian kimia sambung-silang (*precursors*). Selain itu, penyerakan sulfur dari fasa matriks getah ke fasa serbuk getah menyebabkan berlakunya penurunan pada kepekatan sulfur dalam fasa matriks getah, merupakan sebab berlakunya penurunan pada masa skorj, masa pematangan optimum serta tork maksimum. Sifat mekanik vulkanizat NR berpengisi serbuk getah dipengaruhi oleh kuantiti kuratif, saiz zarah selain daripada kandungan pengisi. Sebelum itu, Phadke *et al.* (1983), telah menyelidik mengenai kesan pemvulkanan getah ditebus guna dengan mempertimbangkan kesan penambahan kuratif. Di dapati, pemvulkanan semula serbuk getah yang dicampur dengan kuratif mempamerkan sifat mekanik yang lemah, vulkanizat menjadi lebih kaku dan rapuh. Walau bagaimanapun, sifat ini dapat dipertingkatkan lagi dengan mengadunkan serbuk getah dengan getah asli.

1.4. Pengisi

Sejak permulaan industri getah, pengisi dan pigmen telah digunakan untuk memperkuat getah disamping 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 ialah peningkatan pada satu atau lebih sifat elastomer melalui penambahan beberapa ramuan, supaya ianya lebih sesuai bagi kegunaan tertentu.

Pengisi dikelaskan mengikut sifat pengukuhannya terhadap vulkanizat iaitu, pengisi pengukuh, semi-pengukuh dan pengisi bukan pengukuh. Pengisi boleh menjadi pengisi pengukuh, semi-pengukuh atau pengisi bukan pengukuh bergantung kepada faktor ekstensiti, intensiti dan geometri (Morton 1987, Blow dan Hepburn 1982, Ismail dan Hashim 1998) yang diterangkan secara ringkas seperti berikut;

- i) Faktor ekstensiti – jumlah luas permukaan pengisi per cm^3 sebatian yang menyentuh elastomer. Semakin kecil saiz partikel semakin besar luas permukaan pengisi yang dapat berinteraksi dengan matriks seterusnya meningkatkan sifat pengukuhan. Pada asasnya pengisi bersaiz kurang daripada $1 \mu\text{m}$ memberikan pengukuhan yang baik walaupun, interaksi antara matriks dan pengisi rendah, Rodriguez dan Hamed (1993), Ames *et al.* (1996). Walau bagaimanapun, jika partikel bersaiz melebihi $1 \mu\text{m}$, pengukuhan tidak hadir atau minimum, walaupun wujud interaksi yang kuat di antara matriks dan pengisi kerana pengisi bertindak meningkatkan

tegasan (*stress-raising inclusion*) dan kekakuan, yang membantu meningkatkan kegagalan di dalam getah (Hamed 2000).

- ii) Faktor intensiti – aktiviti spesifik permukaan pepejal per cm^3 antaramuka, ditentukan oleh keadaan semulajadi fizik dan kimia permukaan pengisi dalam hubungannya dengan elastomer. Getah yang berpolar seperti getah polikloroprena (CR) dan getah akrilonitril butadiena (NBR), mempunyai interaksi yang kuat dengan permukaan pengisi berkutub seperti kumpulan hidroksil (OH) atau atom klorin. Getah hidrokarbon kegunaan umum (*general purpose hydrocarbon*) (getah stirena butadiene (SBR), poliisoprena (IR), polibutadiena (BR), etilena-propilena (EPM), dan getah asli (NR) tidak menunjukkan peningkatan pengukuhan yang ketara apabila modifikasi secara kimia dilakukan pada permukaan hitam karbon, Manna *et al.* (1999).
- iii) Faktor geometri – merangkumi dua bahagian iaitu struktur pengisi dan keporosan pengisi. Struktur digunakan dalam pengertian aglomerat (*aggregation*) pada asasnya adalah penyimpangan bentuk agregat primer daripada berbentuk sfera kepada gumpalan anisometri dan dendritik (*dendritic*). Perubahan ini menyebabkan isipadu ruang kosong pada struktur aglomerat meningkat. Pengisi yang sama luas permukaan dan sifat kimia tetapi berbeza struktur bentuk (anisometri), meningkatkan modulus tensil, kelikatan Mooney, dan histerisis vulkanizat getah dengan

Jadual 1.3 Kesan perubahan saiz partikel dan struktur bagi hitam karbon terhadap sifat mekanik vulkanizat getah SBR (Bhakuni *et al.* 1989).

Sifat	Pengurangan saiz partikel, struktur tetap	Peningkatan struktur, saiz partikel tetap
Kekerasan	Meningkat	Meningkat
Kekuatan tensil	Meningkat	Berubah
Modulus	Tiada kesan	Meningkat
Pemanjangan pada takat putus	Tiada kesan	Menurun
Resiliens	Menurun	Tiada kesan
Penyerakan	Menurun	Meningkat

peningkatan anisometri aglomerat. Dalam kebanyakan keadaan keporosan adalah sangat kecil untuk dimasuki oleh rantaian polimer, walau pun beberapa molekul yang lebih kecil dalam sebatian mungkin boleh mengisi ruang tersebut. Keporosan hanya memberi kesan sekunder pada pengukuhan berbanding luas permukaan di bahagian luar yang lebih efektif. Kesan perubahan saiz partikel dan struktur bagi hitam karbon terhadap mekanik vulkanizat getah SBR di tunjukkan dalam Jadual 1.3 (Bhakuni *et al.* 1989).

1.4.1. Mekanisme Pengukuhan Dan Kesannya

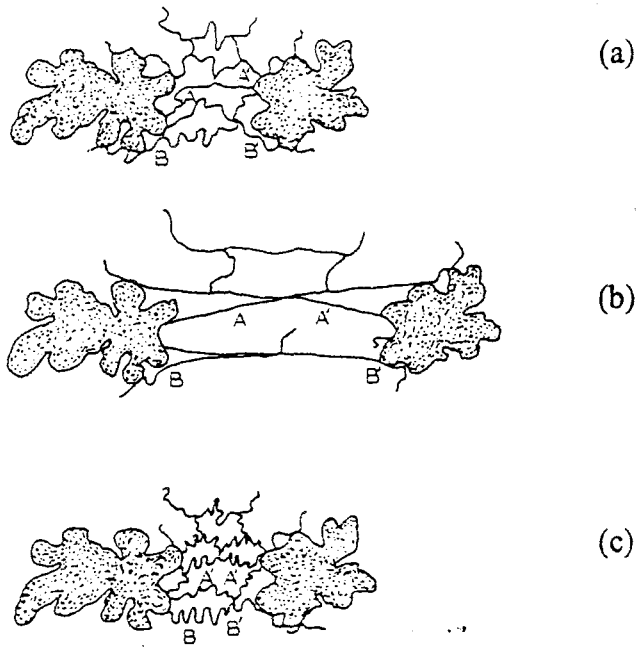
Getah tak-menghablur seperti SBR, NBR, dan EPDM mempunyai kekuatan tensil yang rendah kerana tegasan tersebar secara tidak seragam. Semasa pematangan, pembentukan sambung-silang berlaku secara rawak kerana pergerakan molekul rantai, ini menyebabkan bahagian rantaian yang terlibat mungkin tidak berada pada kedudukan yang paling sesuai. Kesannya adalah panjang rantai di antara sambung-silang tertabur secara

tak seragam dan mewujudkan tegasan mikro tempatan. Akibatnya, apabila sampel diuji dengan ujian tensil atau pun pelbagai ujian yang lain, bilangan rantai pendek atau rantai yang paling tinggi mengalami tegangan akan putus terlebih dahulu, kemudian diikuti dengan rantai yang seterusnya, sehingga hanya tinggal beberapa rantai yang boleh mengagih beban berkesan. Keadaan ini benar bukan sahaja untuk *pure gum* vulkanizat getah tetapi untuk kesemua bahan pepejal.

Walau bagaimanapun, jika rantai yang paling tinggi mengalami tegangan diberi peluang menggelincir (untuk melegakan tegasan), sampel akan putus pada terikan yang lebih panjang. Taburan tegasan yang homogen dan pengagihan tegasan secara berkesan akan meningkatkan kekuatan tensil vulkanizat. Rajah 1.2 menunjukkan model gelinciran molekul yang berlaku bagi menerangkan mekanisme pengukuhan. Namun, jika regangan dilepaskan sebelum sampel ujian putus, sampel akan tersentak tetapi keadaannya berbeza dengan keadaan asal (sebelum sampel ujian). Ini kerana gelinciran yang berlaku memungkinkan, rantai-rantai yang baru berada pada panjang yang hampir sama. Oleh itu, pemanjangan yang seterusnya (kedua) akan memberi modulus yang rendah, kerana tenaga gelinciran yang tidak sempurna seperti asal. Ini menerangkan kesan Mullins atau kelembutan tegasan. Keadaan ini juga menunjukkan sebahagian daripada nilai modulus pada pemanjangan pertama merupakan sifat kelikatan dan proses pengelinciran adalah proses menghilangkan tenaga; tenaga ini pasti digunakan bagi memutuskan ikatan di dalam atau di antara rantaian molekul dan partikel (Blow dan Hepburn 1982).

Pengukuhan dikenal pasti melalui peningkatan modulus disebabkan oleh tapak-tapak dengan penyerapan tenaga yang tinggi, dan kekuatan yang tinggi di mana sebahagian besarnya tenaga digunakan ketika gelinciran rantai. Secara keseluruhannya, pengukuhan diperolehi melalui penyebaran tekanan secara seragam oleh rekahan-rekahan yang sangat kecil, dengan demikian tekanan dapat dilepaskan dan menghalang daripada peningkatan tegasan berbanding luas kawasan, apabila sampel mengalami pemanjangan yang seterusnya. Rekahan yang besar akan berkembang pada tekanan setempat yang rendah dan ketika panjang retakan meningkat, daya rekahan menjadi semakin berkurangan, yang menjadi punca bagi kegagalan katastropik (*catastrophic failure*), De Vries (1975).

Mullins *et al.* (1965) mendapati berlaku penyimpangan dari kesan Mullins (kelembutan tegasan), apabila gam getah asli juga mempamerkan fenomena yang sama. Oleh itu, kesan kelembutan tegasan bukan disebabkan oleh pengisi tetapi polimer. Walau bagaimanapun, untuk mencapai tegasan yang sama dengan vulkanizat yang berpengisi hitam karbon, gam getah asli perlu dikenakan pemanjangan yang tinggi supaya penghabluran berlaku. Hablur getah bertindak dalam cara yang sama seperti pengisi pengukuh, iaitu dengan mengagihkan tegasan secara homogen, supaya kelembutan tegasan yang serupa dapat berlaku seperti dalam kes pengisi pengukuh (Dannenberg dan Brennan 1966, Bokobza dan Rapoport 2002).



Rajah 1.2 Mekanisme pengukuhan, model gelinciran molekul yang berlaku; (a) keadaan asal; (b) kesemua rantai mengalami regangan sepenuhnya (c) selepas kesemua rantai kembali kepada panjang asal, rantaian berlingkaran di antara partikel-partikel (Blow dan Hepburn 1982)

1.4.2. Serbuk Getah yang Dikitar Semula

Swor *et al.* (1980) mendapati serbuk getah yang dikitar semula mempunyai beberapa kelebihan dalam penyebatian getah iaitu mengurangkan kos bahan mentah, meningkatkan pemprosesan, sifat mekanik yang baik, tetapi dengan sedikit pengorbanan pada prestasi produk. Kandungan sulfur dalam vulkanizat serbuk getah perlu disesuaikan bagi mendapat vulkanizat dengan sifat mekanik yang lebih baik, kerana migrasi sulfur dari matriks yang belum divulkan ke vulkanizat serbuk getah menyebabkan pengurangan kuantiti sulfur yang boleh membuat sambung-silang. Penggunaan serbuk getah yang ditebus guna dalam sebatian bunga tayar menunjukkan peningkatan rintangan pada alur rekahan berbanding sebatian kawalan.

Dalam kajian pemvulkanan semula vulkanizat oleh Layer (1992), sulfur atau pencepat mengembang ke dalam rangkaian yang telah dimatang yang diikuti dengan pemanasan sekali lagi. Penambahan sulfur menyebabkan penambahan pemvulkanan secara pesat, yang ditunjukkan oleh peningkatan dalam tork reometer. Oleh kerana tiada masa induksi sebelum peningkatan tork, ini menunjukkan fragmen pemecut boleh mengambil bahagian dalam pemvulkanan. Penambahan agen pemecut mengakibatkan peningkatan sambung-silang, tetapi ianya lebih rendah berbanding penambahan sulfur. Kesan ini disebabkan oleh penurunan dalam penyusunan bilangan sambung-silang sulfur, berpunca dari peningkatan nisbah di antara pemecut dengan sulfur. Keputusan ini menunjukkan fragmen pemecut dalam serbuk getah meningkatkan pemvulkanan pada matriks. Namun beliau berpendapat, fragmen pemecut tidak semestinya mengalami pembalikan semula dari ikatan sambung-silang seperti hipotesis Skinner (1972).

Gibala dan Hamed (1994), mendapati penambahan serbuk vulkanizat getah ke dalam matriks getah diikuti oleh pemvulkanan mengakibatkan migrasi sulfur dari matriks ke partikel-partikel serbuk getah, dan menyebabkan penurunan nilai maksimum tork. Migrasi sulfur ke dalam serbuk getah vulkanizat mencetus pelepasan fragmen pemecut yang terikat pada serbuk getah vulkanizat. Penyerakan fragmen pemecut ke dalam matriks getah akan mempercepatkan pemvulkanan. Dalam tahun 1996, Gibala *et al.* mengkaji perbezaan di antara serbuk getah daripada pengisaran ambien dan kriogenik di dalam penyebatian getah baru. Didapati serbuk getah yang diperolehi dari pengisaran ambien memberi kelikatan yang lebih tinggi berbanding serbuk getah dari proses

kriogenik. Ini kerana serbuk getah ambien berbentuk lingkaran yang kompleks, kenyal, dan porous telah menyediakan ruang kosong untuk membolehkan matriks getah memasuki dan seterusnya terperangkap (*occluded*). Situasi ini tidak berlaku kepada serbuk getah kriogenik memandangkan permukaannya yang agak licin dengan menyerupai geometrik tertentu.

Ishiaku *et al.* (2000), mendapati serbuk getah ambien bertindak seperti bahan tambahan (*extender*) dan bukan sebagai pengisi kerana sifat keelastikan vulkanizat tidak mengalami perubahan yang besar, meskipun pada 70% kandungan serbuk getah. Walau bagaimanapun, Mathew *et al.* (2001) dan Jacob *et al.* (2001) menunjukkan serbuk getah boleh menjadi pengisi penguat bergantung kepada saiz, dan komposisi.

1.4.3. Hitam Karbon

Hitam karbon dihasilkan secara pembakaran tidak sempurna bahan organik (Donnet dan Voet 1976). Ciri hitam karbon merujuk kepada kumpulan produk industri yang terdiri daripada hitam relau, hitam saluran, hitam terma dan *lampblacks*. Jadual 1.4, memberi ciri-ciri hitam karbon secara ringkas berdasarkan proses penghasilannya. Sistem pengelasan piawai untuk hitam karbon yang diterima buat masa sekarang adalah sistem penamaan dua digit dalam ASTM D 1765. Jadual 1.5 menerangkan sistem penamaan dalam ASTM; lima hitam karbon pertama dari jenis pengukuh manakala tiga hitam karbon berikutnya adalah sederhana mengukuh dan yang terakhir sekali jenis bukan pengukuh. Dalam sistem ini, digit pertama menunjukkan kadar pemvulkanan, S merujuk pada pemvulkanan perlahan (hitam karbon berasid), N merujuk pada kadar pemvulkanan

Jadual 1.4 Jenis hitam karbon dan ciri

Jenis hitam karbon	Ciri
Hitam relau	-Dihasilkan melalui pembakaran tidak lengkap hidrokarbon (gas asli atau minyak) -Permukaan neutral atau beralkali -Saiz partikel di antara 40-87 nm -*Struktur tinggi
Hitam saluran	-Dihasilkan dengan mengalirkan nyalaan gas asli pada saluran besi -Permukaan berasid -Saiz partikel di antara 9-30 nm -*Struktur sederhana -Merencatkan pemvulkanan sulfur
Hitam terma	-Dihasilkan secara proses peretakan gas asli tanpa kehadiran udara -Saiz partikel di antara 120-500 nm -*Struktur tiada
Lampblack	-Dihasilkan melalui pembakaran hidrokarbon dengan kandungan udara yang terhad dalam kualiti (diameter 0.5-2 m dan kedalaman 15 cm) -Saiz partikel di antara 100 nm

*Struktur: Partikel karbon yang bergabung bersama membentuk aglomerat

Jadual 1.5 Sistem penamaan ASTM (Ismail 2000)

ASTM	Digit Kedua	Saiz partikel (nm)	Kod lama	Jenis hitam karbon
	0	1-10		
N110	1	11-19	SAF	Relau Lampau Panas
N220	2	20-25	ISAF	Relau Lelasan
N330	3	26-30	HAF	Lampau Pertengahan
N341	4	31-39	FF	Relau Lelasan Tinggi
N550	5	40-48	FEF	Relau Halus
N660	6	49-60	GPF	Relau Penyemperitan Laju
N762	7	61-100	SRF	Relau Kegunaan Umum
N990	9	201-500	MT	Terma Sederhana

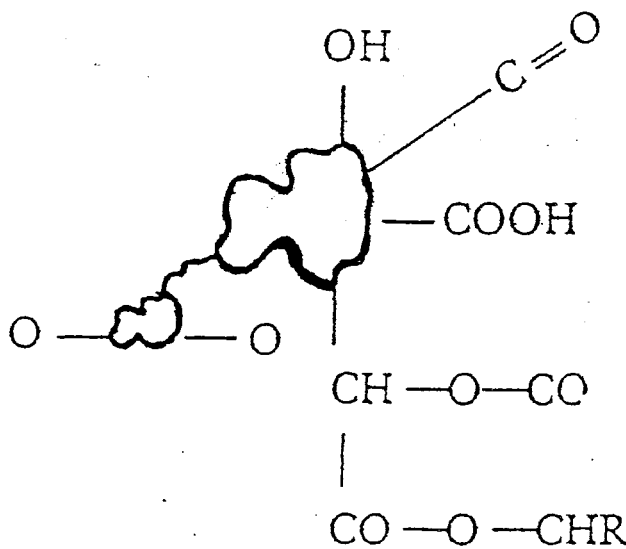
lazim (hitam karbon neutral atau beralkali). Digit kedua, 0-9 menunjukkan julat saiz partikel hitam karbon.

kekuatan vulkanizat getah oleh hitam karbon bergantung kepada saiz dan luas permukaan partikel, aktiviti permukaan dan struktur yang berkait rapat dengan getah terikat Kraus (1978). Getah terikat ialah bahagian getah yang tidak boleh dipisahkan dari pengisi apabila getah yang belum divulkan dilarutkan di dalam pelarut getah yang baik (seperti toluena) dalam tempoh tertentu, pada suhu bilik. Fenomena ini berlaku disebabkan oleh penyerapan secara fizik, di mana molekul bebas yang terperangkap secara fizik dan / atau melalui ikatan kimia hasil daripada sambung-silang yang wujud di antara pengisi-getah. Bagi hitam relau, kandungan getah terikat bergantung kepada luas permukaan spesifik hitam karbon (Stickner dan Falb 1964). Walau bagaimanapun, pada luas permukaan yang tetap, struktur dan aktiviti permukaan hitam karbon juga memainkan peranan dalam menentukan kuantiti getah terikat (Wolff 1996).

Terdapat dua pandangan berbeza mengenai pembentukan getah terikat semasa penyebatan getah dan pengisi iaitu;

- i) Getah terikat dianggap disebabkan oleh kesan penyerapan di mana daya van der Waals dan ikatan kimia memainkan peranan utama seperti mana yang telah dibincangkan.
- ii) Getah terikat berpunca daripada proses kimia (Rivin 1963 dan 1971). Proses ini disebabkan oleh tindak balas getah terhadap kumpulan berfungsi atau aromatik yang ada pada permukaan hitam karbon dan / atau tindak balas radikal getah yang terbentuk ketika *mechno-chemical* yang menghasilkan tapak-tapak aktif, sebagai contoh pemecahan aglomerat semasa mastikasi (Yatsuyanagi *et al.* 2001).

Kumpulan berfungsi yang hadir di permukaan hitam karbon ialah fenol, karboksil, kuinon, lakton, keton, laktol dan prinol mengambil bahagian semasa proses pematangan, tetapi ianya bergantung kepada sifat getah, sistem pemvulkanan dan kehadiran bahan penyebatian yang lain. Kehadiran kumpulan berfungsi membolehkan hitam karbon bertindak sebagai mangkin yang dapat membantu mempercepatkan proses pematangan serta boleh membuat ikatan secara terus dengan getah hidrokarbon (Studebaker, 1957). Rajah 1.3 menunjukkan kumpulan berfungsi pada permukaan hitam karbon.



Rajah 1.3 Kumpulan berfungsi pada permukaan hitam karbon

1.4.4. Silika

Sejak 1950, penggunaan silika terhidrat (*hydrated*) dan silikat sebagai pengisi sangat popular dalam penghasilan komponen bermutu tinggi seperti tayar dan produk-produk mekanik, Bachmann *et al.* (1959). Silika dan silikat adalah bahan amorfus yang

boleh diklasifikasikan kepada tiga jenis berdasarkan kandungan air iaitu; terhidrat (air melebihi 3.5 %), anhidrous (air kurang daripada 3.5 %) dan aerogel (tidak menentu serta bergantung kepada teknik pemrosesan). Aerogel sebenarnya menghampiri kumpulan anhidrous kerana apabila ia dipanaskan pada suhu 105 °C, kandungan bahan-bahan teruwap boleh mencapai tahap 3.5 %, di mana sebahagian besarnya terdiri daripada bahan organik. Terdapat dua kaedah penghasilan silika iaitu kaedah mendakan dan kaedah pirogen yang telah diringkaskan oleh Ismail (2000).

Dalam tahun 1976, Wagner mendapati penggunaan silika terhidrat (mendakan) dan silikat dalam getah, mempamerkan sifat yang unik seperti berikut;

- i) Rintangan terhadap cabikan, fleks, lelasan dan haba
- i) Peningkatan dalam kekakuan, kekuatan dan modulus
- ii) Kenaikan haba rendah
- iii) Resiliens yang tinggi
- iv) Warna neutral
- v) Peningkatan kelikatan

Wagner (1976), seterusnya mendapati sifat fizik silika yang mempengaruhi kelakuan vulkanizat getah adalah;

- i) Kandungan oksida logam
- ii) Kandungan silanol
- iii) Air yang terserap
- iv) Aglomerat partikel