

PERCANTUMAN PENTAKLOROSIKLOTRIFOSFAZENA PADA RANGKAIAN GETAH  
ASLI MELALUI *meta*-AMINOFENOL

ZAINAB NGAINI

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

1995

PERCANTUMAN PENTAKLOROSIKLOTRIFOSFAZENA PADA RANGKAIAN GETAH  
ASLI MELALUI *meta*-AMINOFENOL

oleh

ZAINAB NGAINI

Tesis yang diserahkan untuk memenuhi  
keperluan bagi Ijazah Sarjana Sains (Kimia)

Jun 1995

Pada kesempatan ini saya ingin merakamkan ucapan penghargaan dan terima kasih kepada penyelia utama saya, Prof. Madya Dr. Mas Rosemal Hakim bin Mas Haris, di atas segala tunjuk ajar, bimbingan, nasihat dan dedikasi beliau sehingga projek penyelidikan ini dapat disiapkan dengan jayanya.

Ucapan terima kasih juga kepada penyelia bersama Prof Madya Dr. Jamil Ismail, dan semua pensyarah-pensyarah Pusat Pengajian Sains Kimia yang telah memberi apa jua bantuan, bimbingan dan motivasi sepanjang penyelidikan ini dijalankan. Saya juga ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada Prof. Jamjan Rajikan, Dekan Pusat Pengajian Sains Kimia serta ahli-ahli Lembaga yang telah memberi saya peluang untuk saya menjalankan penyelidikan.

Penghargaan dan ribuan terima kasih ditujukan kepada Pn. Melati Khairuddean, Pn Siti Mariam Suja dan Cik Fatimah Adam atas segala bantuan yang telah diberikan. Ucapan terima kasih juga saya tujukan kepada pembantu-pembantu makmal Organik dan Takorganik, kakitangan Pusat Pengajian Sains Kimia, En. Zahari Osman dan En. Borhan yang banyak membantu saya dalam menjalankan penyelidikan ini. Tidak lupa juga ucapan terima kasih kepada rakan-rakan saya, Pn. Hasni Hasan, Che Wan dan ramai lagi di atas sokongan moral yang sungguh bermakna dalam menamatkan penyelidikan ini.

Ramlah Selamat, dan ahli keluarga di atas segala pengorbanan, dorongan dan doa yang sentiasa mengiringi usaha ini.

Akhir sekali, ucapan penghargaan dan terima kasih saya kepada USM di atas penganugerahan bantuan kewangan di bawah skim Siswazah Pembantu, dan juga di atas segala kemudahan yang telah saya perolehi sepanjang tempoh penyelidikan ini.

	Muka surat
PENGHARGAAN	ii
SENARAI JADUAL	vii
SENARAI RAJAH	viii
SINGKATAN	xi
ABSTRAK	xii
ABSTRACT	xiv

## BAB 1. PENGENALAN DAN TUJUAN KAJIAN

1.1	Getah Asli Terepoksida	1
1.1.1	Latar belakang	1
1.1.2	Sifat-sifat Fizikal Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol	4
1.1.3	Sifat-sifat Kimia Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol	5
1.2	Fosfazena	10
1.2.1	Latar belakang	10
1.2.2	Tindak balas Penukargantian Ke atas Heksaklorosiklotrifosfazena Dan Terbitannya.	11
1.2.3	Fosfazena Linear	14
1.2.4	Tindak balas Sebatiian Fosfazena Dengan Polimer Organik.	16
1.2.5	Sebatiian Fosfazena Sebagai Perencat kebakaran.	18
1.3	Tujuan Kajian	19

2.1	Bahan Kimia	21
2.2	Alat Radas Dan Kaedah Analisis	22
2.3	Tatacara	
2.3.1	Percubaan Untuk Menindakbalaskan Terus Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol Dengan Heksaklorosiklotrifosfazena	23
2.3.2	Percubaan Untuk Menindakbalaskan Terus Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol Dengan <i>meta</i> -Aminofenol.	24
2.3.3	Tindak balas Antara Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol Dan <i>meta</i> -Aminofenol Dengan kehadiran $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PI)	24
2.3.4	Tindak balas Antara PI Dengan Heksaklorosiklotrifosfazena (PII)	25
2.3.5	Tindak balas PIId Dengan <i>n</i> -Butilamina	27
2.3.6	Ujian Kebolehbakaran	28

### BAB 3 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.1	Percubaan Untuk Menindakbalaskan Terus Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol Dengan <i>meta</i> -Aminofenol.	35
	- Analisis Kalorimetri Pengimbangan Perbezaan	35
	- Analisis Resonans Magnet Nukleus Proton ( $^1\text{H}$ )	35
	- Analisis Resonans Magnet Nukleus Karbon-13 ( $^{13}\text{C}$ )	39
	- Analisis Inframerah	40
3.2	Tindak balas Antara Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol Dan <i>meta</i> -Aminofenol Dengan Kehadiran $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PI)	42

	Pengimbasan Perbezaan	42
	- Analisis Resonans Magnet Nukleus Proton ( $^1\text{H}$ )	45
	- Analisis Resonans Magnet Nukleus COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$	48
	- Analisis Resonans Magnet Nukleus Karbon-13 ( $^{13}\text{C}$ )	54
	- Analisis Inframerah	55
3.3	Tindak balas PI Dengan Heksaklorosiklotrifosfazena (PII)	58
	- Analisis Kalorimetri Pengimbasan Perbezaan	58
	- Analisis Inframerah	59
	- Analisis Resonans Magnet Nukleus Fosforus ( $^{31}\text{P}$ )	63
3.4	Tindak balas PIId Dengan n-Butilamina	65
	- Analisis Resonans Magnet Nukleus Fosforus ( $^{31}\text{P}$ )	65
3.5	Ujian-ujian Kebolehbakaran ke atas PII	72
	3.5.1 Ujian Kebolehbakaran PIId dalam keadaan atmosfera biasa	72
	3.5.2 Analisis Indeks Oksigen (O/I)	78
3.6	Analisis Ke atas Polimer-polimer Terbitan Dengan Kaedah Mikroskop Elektron Pengimbasan (MEP)	80
	<b>BAB 4 KESIMPULAN</b>	<b>86</b>
	<b>RUJUKAN</b>	<b>91</b>
	<b>LAMPIRAN</b>	

2.1	Nisbah nilai mol dan nilai berat bagi reaktan-reaktan yang digunakan dalam eksperimen.	27
2.2	Nisbah nilai mol serta nilai berat PIId dan n-Butilamina yang digunakan.	28
3.1	Nilai suhu peralihan kaca (T <sub>g</sub> ) ENR-50, Produk I dan polimer-polimer terbitan yang mengandungi bahan fosfazena.	58
3.2	Data RMN <sup>31</sup> P bagi produk-produk yang terhasil daripada tindak balas antara PIId dan n-Butilamina dalam nisbah yang berlainan.	69
3.3	Berat heksaklorosiklotrifosfazena yang digunakan dan nilai Indeks Oksigen (O/I) bagi polimer-polimer terbitan daripada tindak balas PI dengan heksaklorosiklotrifosfazena.	79



3.1	Spektrum RMN $^{31}\text{P}$ bagi heksaklorosiklotrifosfazena	31
3.2	Spektrum RMN $^{31}\text{P}$ bagi larutan 1,4-dioksana yang mengandungi heksaklorosiklotrifosfazena dan ENR-50.	32
3.3	Kelok KPP bagi i) ENR-50 ii) polimer yang dimendakkan dari larutan 1,4-dioksana yang mengandungi ENR-50 dan <i>meta</i> -Aminofenol	36
3.4	Spektrum RMN $^1\text{H}$ bagi i) ENR-50 dan ii) Larutan 1,4-dioksana yang mengandungi ENR-50 dan <i>meta</i> -Aminofenol	37
3.5	Spektrum RMN $^1\text{H}$ bagi polimer yang telah dimendakkan daripada larutan 1,4-dioksana yang mengandungi ENR-50 dan <i>meta</i> -Aminofenol	39
3.6	Spektrum RMN $^{13}\text{C}$ bagi ENR-50	39
3.7	Spektrum Inframerah bagi i) ENR-50 dan ii) Bahan polimer yang telah dimendakkan.	41
3.8	Kelok KPP polimer terbitan daripada tindak balas antara ENR-50 dan <i>meta</i> -Aminofenol dengan kehadiran $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	42
3.9	Spektrum RMN $^1\text{H}$ bagi PI	46
3.10	Spektrum RMN COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ bagi ENR-50	49
3.11	Spektrum RMN COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ bagi PI	51
3.12	(i) Pembesaran spektrum RMN COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ bagi PI dari 0.0 ppm -5.5 ppm (ii) Pembesaran spektrum RMN COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ bagi PI dari 6.0 ppm -7.8 ppm	52 53
3.13	Spektrum RMN $^{13}\text{C}$ bagi PI	55
3.14	Spektrum Inframerah bagi PI	57
3.15	Spektrum Inframerah bagi PII	61
3.16	Spektrum RMN $^{31}\text{P}$ bagi PII	64
3.17	Spektrum RMN $^{31}\text{P}$ bagi PIIIa (Hasil daripada tindak balas PIIId dengan satu mol n-Butilamina)	66

	(Hasil daripada tindak balas PIId dengan dua mol n-Butilamina)	68
3.19	Spektrum RMN <sup>31</sup> P bagi PIIdc (Hasil daripada tindak balas PIId dengan tiga mol n-Butilamina)	69
3.20	Spektrum RMN <sup>31</sup> P bagi Produk IIId (Hasil daripada tindak balas PIId dengan n-Butilamina berlebihan)	70
3.21	Pembakaran ENR-50 dalam atmosfera biasa	73
3.22	Pembakaran ENR-50 yang telah direndam dengan kerosena dalam atmosfera biasa	74
3.23	Hasil yang diperolehi daripada ujian kebolehbakaran ke atas ENR-50 dengan kehadiran dan tanpa kehadiran kerosena.	75
3.24	a) Percubaan untuk membakar PIId dalam atmosfera biasa b) Api terpadam sebaik sahaja punca api dijauhkan	76
3.25	a) Kebakaran yang berlaku semasa PIId mengandungi kerosena b) Api terpadam sebaik sahaja kerosena habis terbakar	77
3.26	Hasil daripada ujian kebolehbakaran ke atas PIId dengan kehadiran dan tanpa kehadiran kerosena.	78
3.27	Graf nilai Indeks Oksigen (O/I) lawan gram heksaklorosiklotrifosfazena yang digunakan.	79
3.28	Fotomikrograf MEP bagi ENR-50	81
3.29	Fotomikrograf MEP bagi PI	81
3.30	Fotomikrograf MEP bagi PIId	82
3.31	Fotomikrograf MEP PIId Selepas Diuji Kebolehbakarannya.	84
3.32	Fotomikrograf MEP bagi keratan rentas PIId selepas Pengujian Kebolehbakaran	84

6.1	Kelok KPP bagi PIIa (polimer terbitan daripada tindak balas PI dengan 0.06 mol heksaklorosiklotrifosfazena)	96
6.2	Kelok KPP bagi PIIb (polimer terbitan daripada tindak balas PI dengan 0.12 mol heksaklorosiklotrifosfazena)	97
6.3	Kelok KPP bagi PIIc (polimer terbitan daripada tindak balas PI dengan 0.25 mol heksaklorosiklotrifosfazena)	98
6.2	Kelok KPP bagi PIIId (polimer terbitan daripada tindak balas PI dengan 0.50 mol heksaklorosiklotrifosfazena)	99

ENR-50	Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol
PI	Produk I (Polimer terbitan yang diperolehi daripada tindak balas antara ENR-50 dan <i>meta</i> -Aminofenol dengan kehadiran $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
PIIa-d	Produk IIA-d (Polimer-polimer terbitan yang diperolehi daripada tindak balas antara PI dan heksaklorosiklotri-fosfazena dengan nisbah mol yang berlainan).
PIIIa-d	Produk IIIa-d (Polimer-polimer terbitan yang terhasil daripada tindak balas antara PIId dan <i>n</i> -Butilamina dengan nisbah yang berlainan).
IR	Inframerah
O/I	Indeks Oksigen
MEP	Mikroskop Elektron Pengimbasan
KPP	Kalorimetri Pengimbasan Perbezaan
Tg	Suhu Peralihan Kaca
RMN	Resonans Magnet Nukleus
i) $^1\text{H}$	- RMN Proton
ii) $^{13}\text{C}$	- RMN Karbon-13
iii) $^{31}\text{P}$	- RMN Fosforus-31
iv) COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$	- RMN 2-Dimensi (interaksi antara proton-proton yang berdekatan)

Pengubahsuaian getah asli terepoksida dan bahan terbitannya dengan heksaklorosiklotrifosfazena telah dikaji. Polimer-polimer terbitan yang mengandungi unit-unit pentaklorosiklotrifosfazena yang tercantum pada rangkaian getah asli melalui *meta*-Aminofenol telah disediakan. Penyediaan polimer-polimer terbitan tersebut, PIIa, PIIb, PIIc dan PIId, melibatkan tindak balas dua-peringkat. Produk, PI, yang didapati daripada tindak balas antara getah asli terepoksida 50 peratus mol (ENR-50) dan *meta*-Aminofenol telah ditindakbalaskan terus dengan heksaklorosiklotrifosfazena dengan nisbah mol yang berlainan.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  telah digunakan untuk memprotonkan gelang epoksida ENR-50 yang menggalakkan serangan *meta*-Aminofenol pada rantai getah asli. PI yang diperolehi telah menghasilkan nilai  $T_g$ ,  $17.16^\circ\text{C}$ , yang lebih tinggi daripada nilai  $T_g$  ENR-50,  $-22.80^\circ\text{C}$ . Peningkatan nilai  $T_g$  adalah disebabkan oleh kekurangan pada keterlenturan rantai polimer terbitan yang boleh dikaitkan dengan kewujudan ikatan-ikatan hidrogen secara inter dan intra yang terbentuk daripada kumpulan-kumpulan hidroksil dan juga kehadiran molekul-molekul *meta*-Aminofenol sebagai kumpulan sisi. Keputusan analisis ke atas spektrum-spektrum Resonans Magnet Nukleus 1-D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) dan 2-D (COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) PI, membuktikan bahawa pengikatan *meta*-Aminofenol telah berlaku melalui tindak balas pembukaan-gelang kumpulan epoksida ENR-50. Tambahan pula, kehadiran kumpulan-kumpulan hidroksil dan amina jelas kelihatan dalam spektrum Inframerah bagi PI tersebut. Keputusan analisis ke atas spektrum-spektrum RMN  $^{31}\text{P}$  bagi PII(a,b,c,d) pula menunjukkan

rangkaian getah asli. Ciri-ciri serapan unit siklotri-fosfazena pada  $1160 - 1240 \text{ cm}^{-1}$  dalam spektrum Inframerah polimer terbitan menyokongkan lagi bahawa percantuman unit pentaklorosiklotrifosfazena melalui *meta*-Aminofenol telah berlaku.

Nisbah mol heksaklorosiklotrifosfazena yang digunakan untuk menghasilkan polimer-polimer terbitan (PIIa, PIIb, PIIc dan PIIId) adalah 0.06, 0.12, 0.25, 0.50 merujuk kepada 1.00 mol ENR-50, masing-masing. Polimer-polimer terbitan tersebut didapati menunjukkan sifat-sifat perencat kebakaran yang lebih baik daripada ENR-50. Contohnya, ENR-50 didapati mudah terbakar dan terus membakar sehingga hangus manakala getah yang terikat dengan sebatian fosfazena, walaupun selepas direndam dalam kerosena, didapati mudah padam dengan sendirinya dalam atmosfera biasa. Tambahan lagi, hasil selepas pembakaran ke atas polimer terbitan tersebut didapati masih lagi dalam bentuk pepejal, dengan lapisan dalamnya yang tidak terbakar. Selain itu, nilai Indeks Oksigen (O/I) yang diperolehi didapati semakin meningkat sejajar dengan penambahan amaun sebatian fosfazena yang digunakan. Pembentukan lapisan char pada permukaan luar polimer tersebut, selepas pembakaran, dapat digambarkan dengan jelas dalam fotomikrograf-fotomikrograf Mikroskop Elektron Pengimbasan yang diperolehi. Selain daripada itu, semua polimer-polimer terbitan didapati masih reaktif dimana atom-atom klorinnya boleh ditukargantikan dengan bahan-bahan nukleofil lain, seperti *n*-Butilamina.

## ABSTRACT

The modification of epoxidized natural rubber and its derivative with hexachlorocyclotriphosphazene has been studied. Polymer derivatives comprised of pentachlorocyclotriphosphazene as pendant units to the natural rubber network have been prepared. The preparation of these polymer derivatives, PIIa, PIIb, PIIc and PIId, involved a two-step reaction. The product, PI, that formed from the reaction of 50 mole percent epoxidized natural rubber (ENR-50) and *meta*-Aminophenol was directly reacted with different mole ratios of hexachlorocyclotriphosphazene.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was used to protonate the epoxy group of ENR-50 that promoted the attack by *meta*-Aminophenol to the polymer backbone. PI was found to have a higher Tg value, 17.16 °C, than that of ENR-50, -22.80 °C. The increase in Tg value was due to the decrease in flexibility of the polymer chains which is attributed to the inter and intra hydrogen bondings formed by the hydroxyl group and also to the presence of *meta*-Aminophenol moiety as a side group. The results of 1-D ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) and 2-D (COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) Nuclear Magnetic Resonances spectral analysis of PI indicate that the attachment of *meta*-Aminophenol moiety occurred via the ring-opening reaction of the epoxy group of the ENR-50. In addition, the presence of the hydroxyl and amine groups could be clearly seen in the Infrared spectrum of PI. The results of the  $^{31}\text{P}$  NMR spectral analysis of PII (a,b,c,d) indicate that the pentachlorocyclotriphosphazene unit has been incorporated

characteristics of cyclotriphosphazene unit in the range of 1160 -1240  $\text{cm}^{-1}$  in the Infrared spectra of the polymer derivatives further supported that the incorporation of the pentachlorocyclotriphosphazene unit via *meta*-Aminophenol had occurred.

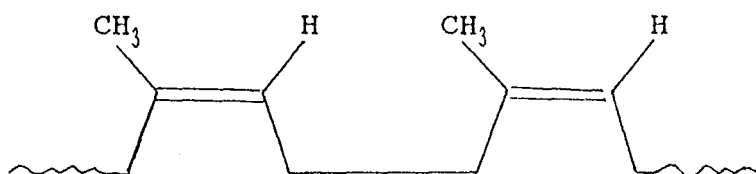
Mole ratios of hexachlorocyclotriphosphazene used to produce the polymer derivatives ( PIIa, PIIb, PIIc and PIId) are 0.06, 0.12, 0.25, 0.50 referring to 1.00 mole of ENR-50, respectively. These polymer derivatives exhibited better flame retardant properties than ENR-50. For instance, ENR-50 readily ignited and sustained a flame whereas the phosphazene-incorporated rubber, even after being soaked in kerosene, would easily self-extinguish under normal atmospheric conditions. Furthermore, the resulting material was still in a solid form, with the inner layer remain unburned. In addition, the Oxygen Index (O/I) values obtained was found to increase with the corresponding increase in the amount of the phosphazene used. The char formation on the outer layer of the polymer, after the burning, was clearly portrayed in the Scanning Electron Microscope photomicrographs obtained. Besides, all polymer derivatives were found to be reactive, that is, the chlorine atoms could be substituted with other nucleophiles such as n-Butylamine.



### 1.1.1 Getah Asli Terepoksida

#### 1.1.1 Latar belakang

Getah asli telah dipasarkan dengan meluasnya sejak kira-kira seratus tahun yang lalu. Permintaan ke atas penggunaannya semakin meningkat hinggalah ke dekad ini. Pada asalnya getah asli telah ditemui di lembah hutan Amazon, Amerika Selatan. Ia kemudian diusahakan secara meluas di Asia Tenggara seperti Malaysia dan Indonesia. Getah asli boleh diperolehi daripada lebih 2000 spesis yang berlainan termasuklah daripada spesis yang agak ganjil seperti "dandelions" atau "gold rod"<sup>1</sup>. Walau bagaimanapun, hanya satu jenis sahaja yang dapat dipasarkan dengan meluas iaitu "Hevea Brasiliensis". Nama saintifik bagi getah jenis tersebut ialah cis-1,4-poli(isoprena) dengan konformasi 99%-cis<sup>2</sup>. Struktur cis-1,4-poli(isoprena) digambarkan seperti di bawah.



cis-1,4-poli(isoprena)

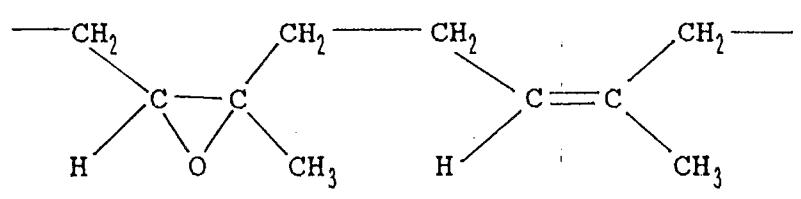
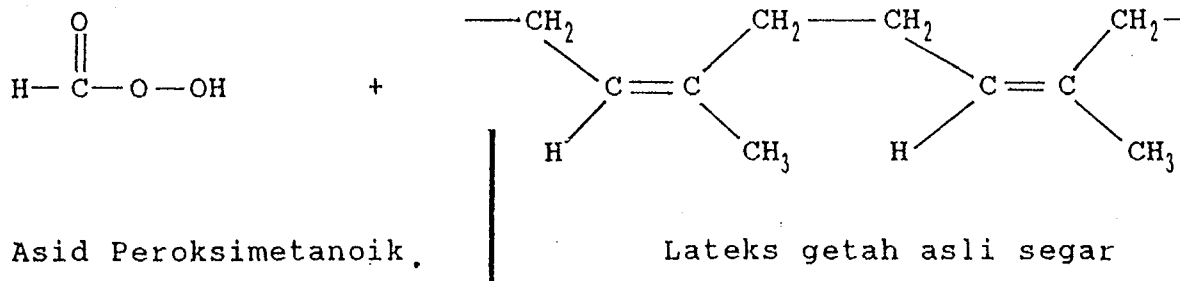
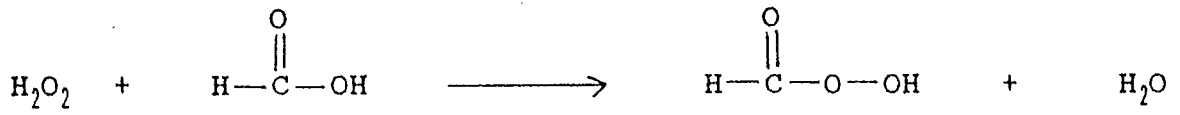
Pengubahsuaian getah asli secara fizikal dan kimia telah dijalankan dengan serius sejak kebelakangan ini<sup>2</sup>. Ini

tetapi juga untuk menghasilkan suatu bahan polimer yang mempunyai sifat tahan pengoksidaan, tahan rintangan minyak, dan juga tidak mudah bersambung silang<sup>3</sup>.

Pengepoksidaan getah asli dengan asid peroksikarboksilik telah dijalankan pada awal tahun 1922 oleh Pummerer dan Burkard<sup>4</sup>. Produk yang diperolehi mempunyai daya tahan pelarut yang tinggi dan juga berupaya meningkatkan mutu kekuatan tensilnya. Sungguhpun begitu, kaedah pengepoksidaan yang dijalankan mengalami pembukaan gelang serta mempunyai takat guna yang rendah.

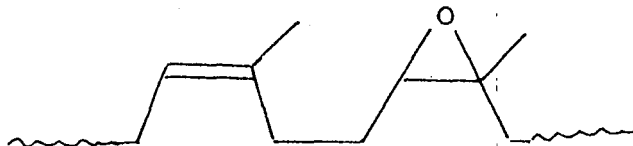
Dalam tahun 1983, Gelling I.R.<sup>5</sup> telah berjaya memperbaiki penemuan awal tersebut dengan kaedah pengepoksidaan "in situ". Kaedah ini melibatkan penggunaan asid metanoik dan hidrogen peroksida tanpa memerlukan pelarut organik. Asid peroksi metanoik yang dihasilkan daripada tindak balas asid metanoik dengan hidrogen peroksida dapat terus mengepoksidakan getah asli yang masih dalam bentuk latek. Secara amnya, kaedah pengepoksidaan tersebut merangkumi tindak-tindak balas seperti yang diberi dalam Skema 1.

Keadaan tindak balas secara "in situ" ini perlu dikawal supaya pembukaan gelang epoksida tidak berlaku. Tindak balas tersebut pada kebiasaannya dilakukan pada suhu kurang dari 20°C dan asid peroksi ditambah secara perlahan-lahan<sup>3,6</sup>.



Getah asli terepoksida 50 peratus mol (ENR-50)

Peratusan kumpulan epoksida dalam produk yang diperolehi dapat dikawal atau ditentukan dengan mengawal kepekatan peroksida yang digunakan. Pengepoksidaan secara "in-situ" telah dilaporkan berupaya menghasilkan produk yang mempunyai peratusan kumpulan epoksida dengan kejituan 1-2%<sup>7</sup>. Antara hasil-hasil pengepoksidaan secara "in situ" yang diperolehi ialah ENR-25, ENR-50, ENR-75 dan ENR-100. ENR-25 ialah getah asli yang mengandungi 75% kumpulan vinil dan 25% kumpulan epoksida. Manakala ENR-50 pula merupakan getah asli yang mempunyai 50% kumpulan vinil dan 50% kumpulan epoksida pada rantai tulang belakang polimernya<sup>6,8</sup>. Dalam penyelidikan ini, ENR-50 telah digunakan dan rangka strukturnya adalah seperti berikut;



Getah asli terepoksida 50 peratus mol (ENR-50)

Perlu ditegaskan bahawa corak taburan kumpulan-kumpulan epoksida pada rangkaian getah asli adalah rawak. Ini bermaksud terdapat berbagai corak taburan kumpulan epoksida selain dari corak ABABA yang digambarkan di atas. Kewujudan berbagai corak taburan telah dibuktikan dengan kaedah menggunakan RMN  $^{13}\text{C}$  dan Pembiasan Sinar-X<sup>9</sup>. Walau bagaimanapun, tindak balas pengepoksidaan dengan asid peroksid merupakan proses stereospesifik iaitu getah asli terepoksida yang dihasilkan masih lagi mengekalkan struktur stereo-teratur cis<sup>2,10</sup>.

### 1.1.2 Sifat-Sifat Fizikal Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol

Nilai suhu peralihan kaca ( $T_g$ ) bagi ENR-50 ialah  $-23.0\text{ }^\circ\text{C}$ . Nilai tersebut didapati lebih tinggi daripada nilai  $T_g$  getah asli iaitu  $-69.0\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>11</sup>. Umumnya, sampel-sampel yang bebas daripada pembukaan struktur gelang akan menunjukkan satu lengkok tajam dan nilai  $T_g$ nya bertambah selari dengan peningkatan peratus pengepoksidaan. Anggaran peningkatannya ialah  $1^\circ\text{C}$  pada setiap peratus mol pengepoksidaan.

berpolar tinggi seperti tetrahidrofuran, metiletil keton dan butil asetat berbanding dengan getah asli yang lebih larut dalam pelarut yang berpolar rendah seperti toluena dan benzena<sup>12</sup>. Dengan lain perkataan, keterlarutan ENR-50 dipengaruhi oleh paras pengepoksidaan dan sifat pelarut yang digunakan.

Nilai parameter keterlarutan getah asli terepoksida juga telah dikaji oleh Gelling I.R. et al.<sup>12</sup> melalui interaksi antara getah asli terepoksida dengan berbagai bahan pelarut yang diketahui parameternya. Beliau mendapati bahawa penambahan atom oksigen ke atas getah asli telah meningkatkan parameter keterlarutannya.

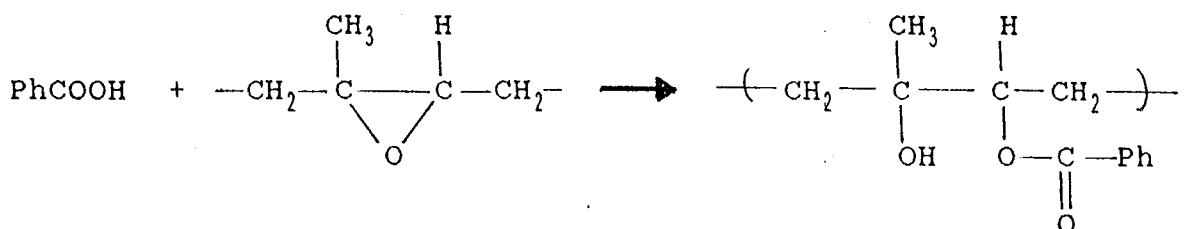
### 1.1.3 Sifat-Sifat Kimia Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol

ENR-50 merupakan polimer yang lebih reaktif berbanding dengan getah asli. Ini disebabkan oleh kehadiran dua kumpulan berfungsi iaitu kumpulan epoksida dan kumpulan vinil pada rangkaian tulang belakangnya. Tindak balas ke atas kumpulan vinil dan epoksida dalam rantai polimer ENR-50 oleh reagen elektrofilik dan nukleofilik sudah dikenal pasti sejak dulu lagi<sup>13</sup>.

Tindak balas pembukaan kumpulan epoksida dalam rangkaian getah asli terepoksida yang dimungkinkan oleh asid telah dikaji dan dilaporkan<sup>13</sup>. Pemerhatian mengenai pembukaan gelang epoksida

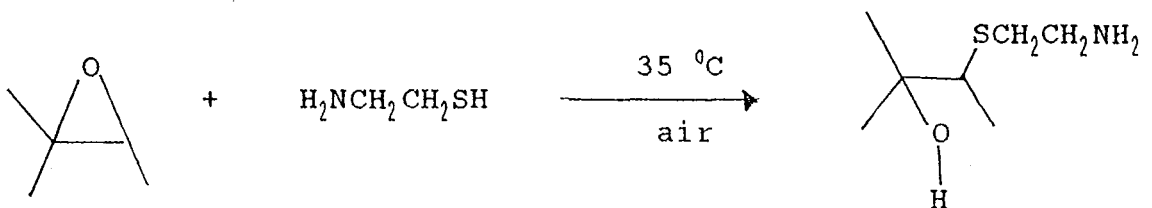
terepoksida dengan asid metanoik secara "in situ". Berdasarkan kajian tersebut didapati bahawa gelang epoksida dalam getah asli terepoksida yang dibentuk dapat dibuka oleh asid metanoik yang berlebihan. Gelling I.R.<sup>8</sup> melaporkan getah asli yang ditindakbalaskan dengan asid peroksi pada suhu tinggi untuk pembentukan ENR-50, dan yang lain seperti ENR-25, ENR-75 dan ENR-100 didapati menghasilkan gelang terbuka.

Oleh kerana kumpulan epoksida di dalam getah asli terepoksida masih boleh mengalami pembukaan gelang oleh asid metanoik yang wujud, kajian yang lebih mendalam mengenai fenomena pembukaan gelang epoksida yang dimungkinkan oleh asid juga telah dilakukan. Antaranya ialah Loo C.T.<sup>14</sup> yang menggunakan asid karboksilik dengan dua kumpulan berfungsi dan Gan S.N. et al.<sup>15</sup> yang menggunakan asid benzoik dengan satu kumpulan berfungsi. Kedua-dua asid tersebut telah bertindak sebagai reagen nukleofilik ke atas rantai tulang belakang getah asli terepoksida. Adalah dipercayai bahawa kecekapan pengubahsuaian kimia tersebut bergantung kepada jenis asid yang digunakan, suhu dan masa tindak balas<sup>14,15</sup>. Salah satu daripada tindak balas yang dicadangkan adalah seperti berikut:

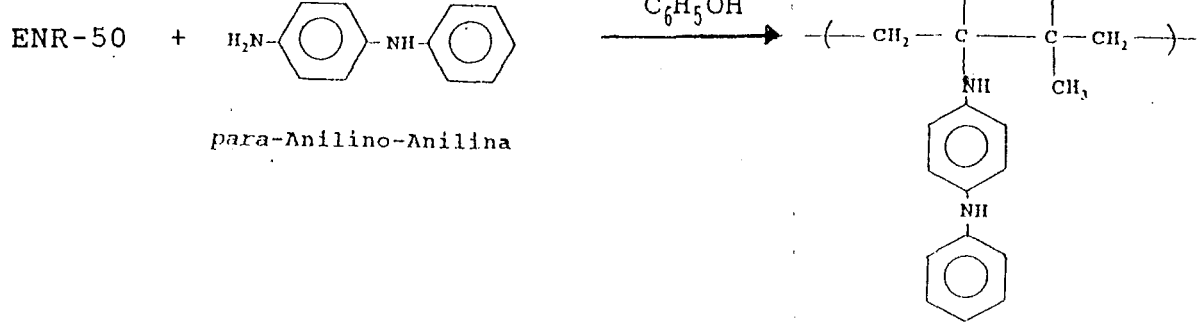


menghasilkan nilai Tg yang lebih tinggi daripada nilai Tg ENR-50.

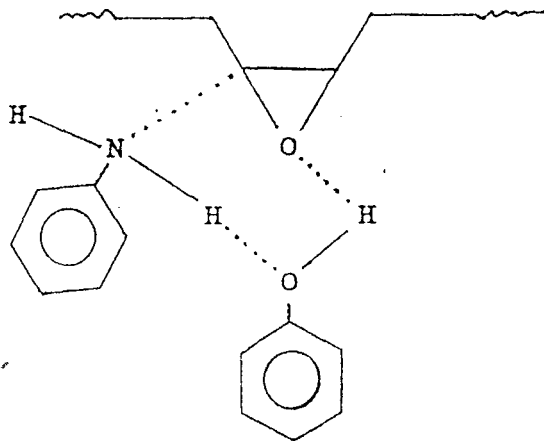
Pada awal tahun 1970an penemuan kaedah baru pembukaan gelang epoksida telah dilakukan dengan menggunakan kumpulan-kumpulan berfungsi seperti asidamino, hidroksiamina dan aminothioliol terutamanya dalam media akuas. Bermula dari situ, kajian lanjut mengenai tindak balas terhadap kumpulan epoksi telah dilakukan dengan menindakbalaskan terus lateks getah asli terepoksida dengan aminothioliol. Aminothioliol merupakan reagen yang aktif dan mengambil masa yang singkat untuk membentuk tindak balas dengan kumpulan epoksida. Tindak balas antara keduanya adalah seperti berikut<sup>13</sup>.



Walau bagaimanapun, dalam tindak balas antara aminothioliol dan getah asli terepoksida lateks tidak ada sebarang tindak balas yang berlaku<sup>13</sup>. Keadaan ini berterusan sehinggalah tahun 1985 apabila Jayawardena et al.<sup>16</sup> melaporkan yang tindak balas antara ENR-50 dengan sebatian amina telah dihasilkan dengan jayanya. Beliau telah menindakbalaskan ENR-50 dan 4-anilino-anilina dengan kehadiran fenol. Tindak balas tersebut boleh diringkaskan seperti berikut:



Ekoran dari tindak balas tersebut, Jayawardena dan rakan-rakannya percaya yang fenol telah bertindak sebagai "mangkin" untuk memprotonkan gelang epoksida pada rantai-rantai ENR-50<sup>17</sup>. Ketumpatan elektron kemudiannya akan mengarah kepada oksigen yang telah menjadi separa positif. Seterusnya, kumpulan amina akan mudah menyerang ke arah karbon yang kurang kumpulan tertukarganti pada gelang epoksida tersebut. Kenyataan ini turut disokong oleh Azanam dan Kohjiya<sup>18,19</sup>. Mereka mencadangkan bahawa fenol memainkan peranan penting dalam pembentukan struktur bahan perantaraan seperti berikut:



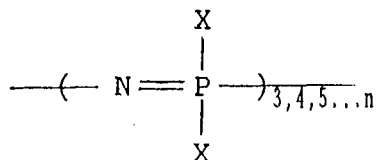
Berdasarkan kajian-kajian yang telah dilakukan<sup>13,16,17,18,19</sup> fenol didapati telah bertindak ke atas ENR-50 dengan memprotonkan gelang-gelang epoksidanya. Jadi, sebarang reagen nukleofilik akan mudah melakukan serangan ke atas gelang-gelang epoksida



pengikatan melalui pembukaan gelang epoksidanya. Kajian kajian di atas juga dipercayai menjadi bahan rujukan untuk membentuk pengikatan kimia oleh kumpulan-kumpulan nukleofil ke atas rangkaian getah asli.

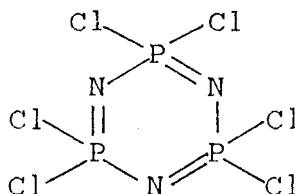
### 1.2.1 Latar belakang

Fosfazena ialah sebatian yang mengandungi unsur fosforus berkordinat lima yang berselang-seli dan berikatan dubel dengan unsur nitrogen. Sebatian tersebut boleh diringkaskan dengan formula berikut;



X ialah unit halida klorin dan boleh ditukargantikan dengan pelbagai kumpulan organik, tak organik atau organometalik<sup>20</sup>..

Fosfazena boleh didapati dalam bentuk siklo, oligomer dan polimer linear. Siklofosfazena boleh wujud dalam bentuk siklik dimer, trimer, tetramer dan seterusnya. Dalam tesis ini, pemerhatian hanya ditumpukan kepada sebatian siklotrifosfazena yang diberi nama Heksaklorosiklotrifosfazena. Struktur bagi heksaklorosiklotrifosfazena  $(\text{NCl}_2)_3$  adalah seperti berikut:



Heksaklorosiklotrifosfazena ialah pepejal putih yang mempunyai takat lebur 113-115°C dan boleh diperolehi secara

karbon tetraklorida, klorofom, aseton dan 1,4-dioksana.

Heksaklorosiklotrifosfazena adalah berbeza jika dibandingkan dengan gelang aromatik seperti benzena kerana ia wujud bukan sebagai gelang planar, sebaliknya berbentuk "puckered". Ini bermakna, kedudukan elektron dalam heksaklorosiklotrifosfazena tidak mengalami penempatan semula dibandingkan dengan elektron dalam benzena. Di samping itu, heksaklorosiklotrifosfazena boleh mengalami konformasi sampan dan kerusi. Sifat-sifat ini menambahkan lagi bilangan isomer stereokimianya di samping isomer geometri cis-trans<sup>20</sup>.

### 1.2.2 Tindak balas Penukargantian Ke atas Heksaklorosiklotrifosfazena Dan Terbitannya.

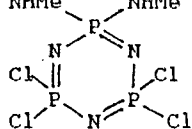
Pada awal pertengahan 1950an, banyak kajian terhadap penukargantian atom-atom klorin pada gelang heksaklorosiklotrifosfazena telah dilakukan. Reagen-reagen nukleofilik seperti alkoksida, ariloksida, dan amina telah digunakan. Tindak balas penukargantian tersebut telah menghasilkan organofosfazena terbitan yang didapati lebih stabil. Walau bagaimanapun, terdapat pelbagai corak serangan reagen nukleofilik ke atas heksaklorosiklotrifosfazena samada secara geminal, non-geminal, cis ataupun trans.

Dalam tahun 1960an, kajian terhadap kesan tindak balas penukargantian ke atas heksaklorosiklotrifosfazena dengan

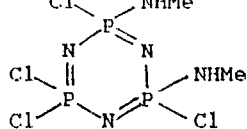
amina yang digunakan termasuklah amina primer dan amina sekunder yang tidak bercabang, bercabang dan bergelang.

Secara umumnya, alkil amina primer yang tidak bercabang boleh menukargantikan kesemua halogen dalam heksaklorosiklotrifosfazena pada atau di bawah paras suhu bilik ( $25^{\circ}\text{C}$ ). Contohnya, tindakbalas antara heksaklorosiklotrifosfazena dengan metilamina berlebihan berlaku dengan cepat pada suhu dibawah paras suhu bilik. Tindak balas tersebut telah menghasilkan heksakis(metilamino)  $[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_3$ . Kajian ke atas tindak balas antara heksaklorosiklotrifosfazena dengan n-propilamina atau n-butilamina juga didapati menghasilkan penukargantian sepenuhnya pada takat dididih eter<sup>20</sup>.

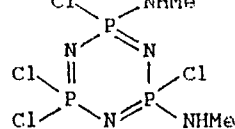
Corak penukargantian halogen dalam nisbah yang berlainan juga telah dikaji. Contohnya, metilamina telah digunakan sebagai bes dalam tindak balas dengan heksaklorosiklotrifosfazena pada nisbah molar 2:1. Spektrum RMN  $^{31}\text{P}$  yang diperolehi menunjukkan bahawa tindak balas antara metilamina dengan heksaklorosiklotrifosfazena menghasilkan corak geminal dan nongeminal<sup>20</sup>. Lanjutan dari kajian di atas, Lehr<sup>21</sup> telah mengenalpasti hanya tiga isomer sahaja yang wujud dengan formula  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHMe})_2$  boleh diperolehi. Walaubagaimanapun, produk yang diperolehi bergantung kepada suhu tindak balas dimana pembentukan isomer geminal terhasil pada  $128^{\circ}\text{C}$  (I), nongeminal trans pada  $103^{\circ}\text{C}$  (II) dan nongeminal cis pada  $149^{\circ}\text{C}$  (III).



(I)



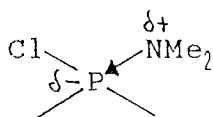
(II)



(III)

Dalam tindak balas antara alkil amina primer bercabang dengan heksaklorosiklotrifosfazena, contohnya isopropilamina, didapati bahawa penukargantian kesemua kumpulan halogen boleh berlaku pada takat suhu didih benzena<sup>20</sup>.

Tindak balas penukargantian yang melibatkan amina sekunder seperti dimetilamina, secara umumnya menghasilkan serangan nongeminal. Terdapat juga serangan geminal semasa penukargantian tiga atom klorin berlaku. Fenomena ini telah dirumuskan iaitu elektron yang didermakan oleh dimetilamina kepada atom fosforus telah menghalang serangan nukleofilik seterusnya kepada atom yang sama. Ini diterangkan dengan gambarajah di bawah. Disamping itu juga, kumpulan penukarganti pukal dimetilamina telah membentuk halangan sterik terhadap serangan nukleofilik<sup>20</sup>.



Seperti juga dietilamina, tindak balas antara amina primer bergelang dengan heksaklorosiklotrifosfazena juga menghasilkan serangan secara nongeminal.

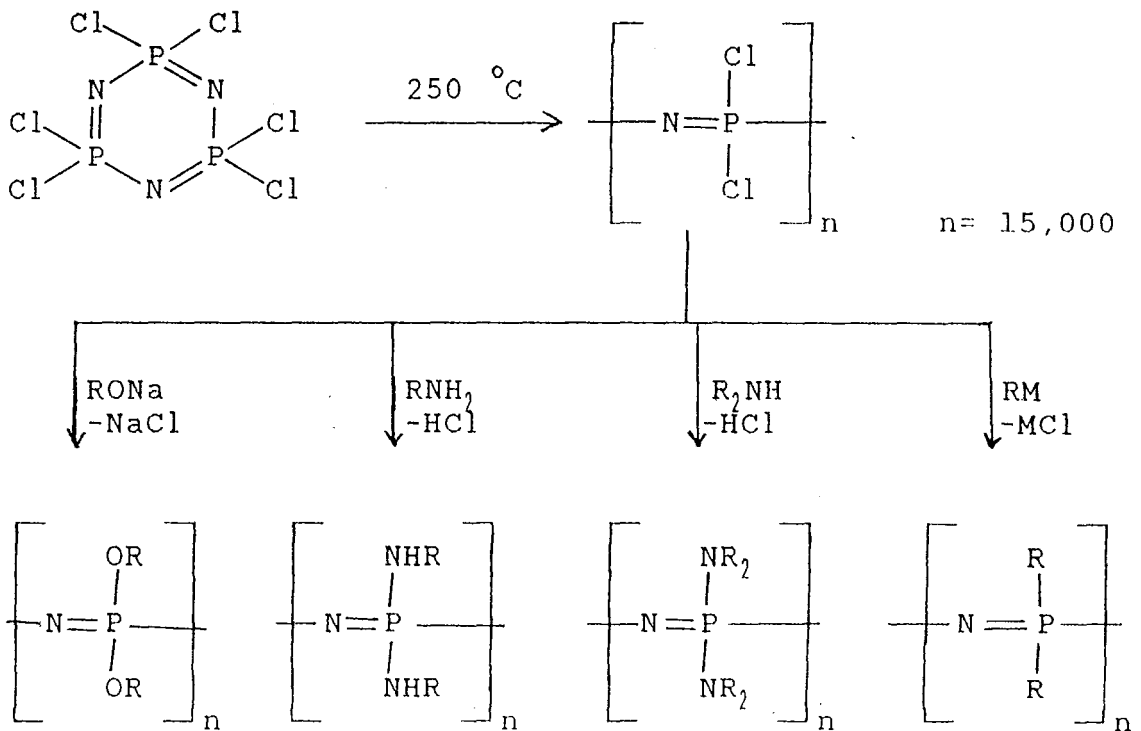
penukargantian kumpulan amina terhadap atom-atom klorin dalam heksaklorosiklotrifosfazena diperoleh. Kemungkinan wujudnya halangan sterik telah membuatkan para saintis membuat beberapa kajian terhadap kesan stereospesifik dan kesan regiospesifik terhadap kumpulan-kumpulan nukleofilik. Pada awal tahun 80an<sup>22</sup>, Ramachandran dan Allen telah menjalankan kajian ke atas reagen butillitium primer dan tertier dengan  $N_3P_3F_6$ . Berlainan dengan sifat hasil n-butillitium, tindak balas t-butillitium dengan satu mol  $N_3P_3F_6$  menghasilkan  $N_3P_3F_5(C_4H_9)$  dengan baiknya. Dalam penukargantian di-, n-butillitium telah menghasilkan serangan geminal manakala t-butillitium didapati menghasilkan serangan nongeminal trans,  $N_3P_3F_{6-n}(t-C_4H_9)_n$  ( $n=1,2$ ). Berdasarkan kajian tersebut, Ramachandran dan Allen telah mengenalpasti yang halangan sterik menjadi faktor utama kepada t-butillitium untuk menghasilkan serangan geminal dan juga penukargantian ke atas tiga atom fluorin.

### 1.2.3 Fosfazena Linear

Pertengahan tahun 1960an, Allcock H.R. dan Kugel R.L telah menghasilkan pembukaan gelang heksaklorosiklotrifosfazena melalui pempolimeran terma. Pempolimeran tersebut telah menghasilkan rantai lurus Polifosfazena dengan berat molekul yang tinggi ( $n = 15,000$ )<sup>23</sup>. Polifosfazena yang terhasil didapati tidak stabil dan mudah mengalami hidrolisis apabila

atom-atom klorin dalam polimer tersebut boleh ditukargantikan dengan pelbagai jenis kumpulan nukleofil organik atau organometalik untuk menghasilkan polimer yang lebih stabil<sup>24,25</sup>.

Empat kelas utama poli(organofofzazena) telah disediakan dengan menggunakan alkoksida atau ariloksida, amina primer atau sekunder, atau dengan reagen organometalik sebagai bahan reaktan. Dua atau lebih kumpulan sisi yang berlainan boleh ditukargantikan sekaligus atau satu per satu. Sintesis cara ini membolehkan pelbagai jenis polimer yang berlainan dapat disediakan dari hanya satu substrak, dan setiap bahan terbitan mempunyai sifat-sifatnya yang berlainan<sup>26</sup>.

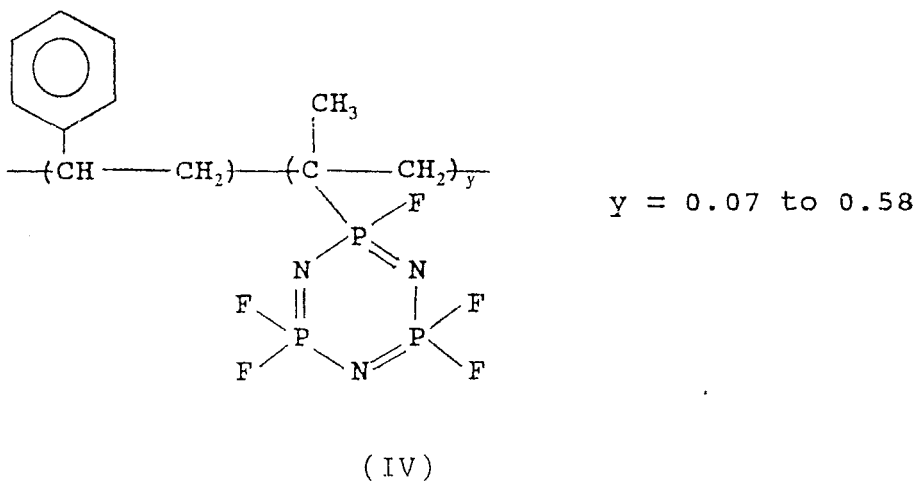


Lebih kurang 300 polimer terbitan dari sebatian fosfazena telah diketahui dan digunakan dalam applikasi kejuruteraan maju<sup>27</sup>.

Organik.

Siklofosfazena telah memasuki era baru iaitu menjadikan gelang fosfazena sebagai gelang tercantum dalam polimer-polimer organik. Kajian yang dilakukan melibatkan tindak balas penukargantian atom klorin dan pengikatan terus bahan organik untuk membentuk ikatan karbon-fosforus. Hasil-hasil pengikatan polimer organik dengan sebatian fosfazena bukan saja dapat memperbaiki kestabilan tetapi juga menunjukkan sifat-sifat perencat kebakaran yang baik.

Kajian awal terhadap percantuman sebatian fosfazena ke atas polimer organik telah dilakukan oleh Allen dan Dupont dalam tahun 1979. Kajian yang dilakukan ialah mengkopolimerkan sebatian fosfazena dengan stirena untuk menghasilkan (IV)<sup>28,29</sup>.

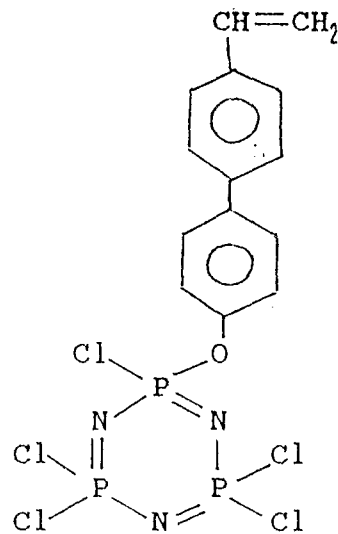


Kopolimer yang mengandungi peratus fosfazena 6-38% telah dihasilkan dan telah menunjukkan sifat-sifat perencat kebakaran yang baik. Contohnya, polistirena didapati mudah terbakar dan terus membakar sehingga hangus apabila dikenakan



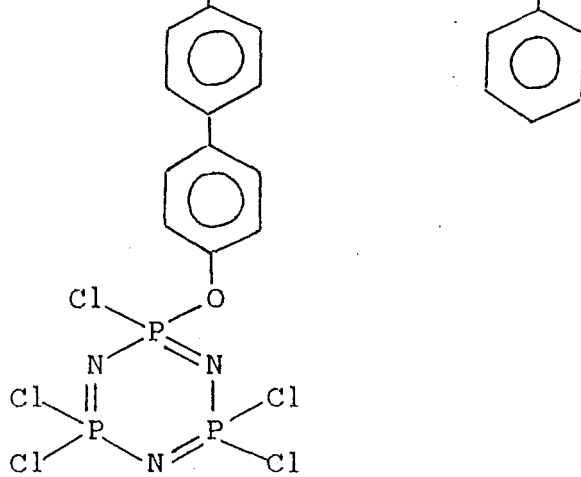
pengkopolimeran tersebut, walaupun selepas direndam dalam larutan kerosena, didapati mudah terpadam dengan sendirinya.

Bermula dari situ, banyak kajian melibatkan penggunaan fosfazena sebagai bahan tercantum dalam polimer organik telah dilakukan. Inoue et al. telah menghasilkan pengikatan gelang fosfazena dengan sebatian organik untuk menghasilkan 2(4'-vinil-4-bifeniloksi)-pentaklorosiklotrifosfazena, (V)<sup>30</sup>.



(V)

Seterusnya, pempolimeran produk (V) dengan stirena telah dilakukan oleh Inoue et al. dalam tahun 1989 untuk menghasilkan kopolimer, (VI)<sup>31</sup>. Kopolimer yang dihasilkan juga menunjukkan sifat-sifat pelambat kebakaran yang baik.



(VI)

### 1.2.5 Sebatian Fosfazena Sebagai Perencat Kebakaran.

Fosfazena yang mempunyai atom-atom fosforus telah diketahui mempunyai sifat-sifat perencat kebakaran yang baik<sup>32</sup>. Umpamanya, selulos<sup>33,34</sup>, plastik<sup>35</sup>, dan rayon<sup>32</sup> adalah antara bahan-bahan yang telah dikenal pasti mempunyai sifat-sifat perencat kebakaran apabila mengandungi fosfazena sebagai kumpulan terikat.

Hasil-hasil pengkopolimeran yang telah disintesisasikan oleh Allen dan Dupont<sup>28,29</sup> dan Inoue et.al<sup>30,31</sup> juga menunjukkan penghasilan produk yang bersifat kalis api. Ini dilakukan secara kualitatif di mana stirena akan menyala apabila dikenakan punca api, tetapi kopolimer yang terhasil walaupun selepas direndam dalam bahan mudah bakar (kerosena) akan terpadam dengan sendirinya sebaik sahaja kerosena habis membakar.

Sejak kebelakangan ini, pengubahsuaian secara selektif terhadap kumpulan epoksi getah asli terepoksida telah mendapat perhatian yang serius bukan sahaja daripada sektor akademik bahkan juga daripada sektor industri. Satu daripada tumpuan penyelidikan yang dijalankan di Pusat Pengajian Sains Kimia, USM, Pulau Pinang ialah menindakbalaskan getah asli atau polimer-polimer terbitannya dengan sebatian fosfazena. Dalam tahun 1992, Mas dan Loo<sup>36</sup> telah menghasilkan tindak balas pengikatan terus antara Mononatrium Fosfazenat yang bersifat nukleofilik dengan getah asli terepoksida 50 peratus mol (ENR-50) melalui pembukaan gelang epoksida.

Objektif penyelidikan ini ialah untuk mencantumkan heksaklorosiklotrifosfazena yang boleh didapati di pasaran pada rangkaian getah asli. ENR-50 akan digunakan sebagai sumber getah asli. Walaubagaimanapun, heksaklorosiklotrifosfazena bukanlah sebatian nukleofil seperti Mononatrium Fosfazenat yang boleh membuka gelang epoksida ENR-50. Dengan lain perkataan, kedua-dua bahan reaktan tersebut adalah lebih bersifat elektrofilik. Justeru itu, satu bahantara diperlukan untuk membentuk pengikatan pada rantai tulang belakang ENR-50 melalui pembukaan gelang epoksida. Seterusnya, polimer terbitan daripada tindak balas tersebut akan ditindakbalaskan dengan heksaklorosiklotrifosfazena.

Kajian-kajian tentang pengikatan gelang anilina ke atas ENR-50 telah dilakukan dan dilaporkan<sup>16,17,18,19</sup>. Berdasarkan kajian-

ditindakbalaskan dengan ENR-50. *meta*-Aminofenol dipilih berdasarkan bahawa sebatian ini mempunyai dua kumpulan nukleofil iaitu hidroksil (-OH) dan amina primer (NH<sub>2</sub>). Jika satu daripada kumpulan nukleofil tersebut dapat membentuk pengikatan dengan ENR-50, maka produk yang terhasil dijangka boleh bertindak sebagai reagen nukleofilik ke atas heksaklorosilkotрифosfazena.

Memandangkan bahawa polimer-polimer yang mempunyai sebatian fosfazena sebagai kumpulan tercantum mempunyai sifat-sifat perencat kebakaran yang baik, maka percantuman pentaklorosiklotрифosfazena pada rangkaian getah asli melalui *meta*-Aminofenol juga diharapkan akan menghasilkan suatu polimer terbitan yang mempunyai ciri-ciri perencat kebakaran yang baik.

Antara kaedah-kaedah yang akan digunakan untuk mencari bahan-bahan permulaan dan produk-produk dalam kajian ini adalah seperti berikut: Kalorimetri Pengimbasan Perbezaan (KPP), Resonans Magnet Nukleus (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H), Inframerah (FT-IR), **Indeks Oksigen** (O/I) dan Mikroskop Elektron Pengimbasan (MEP).

## 2.1 Bahan Kimia

Getah asli terepoksida 50 peratus mol (dalam bentuk pepejal gum) diperolehi daripada Guthrie Polymer Sdn. Bhd. dan dimastikasikan di Pusat Pengajian Teknologi Industri, Universiti Sains Malaysia, USM. Bahan ini digunakan terus tanpa sebarang proses penulenan. Spektrum RMN  $^1\text{H}$  yang dirakamkan masih menunjukkan puncak proton epoksida dan ikatan dubel dengan nisbah 1:1 (sila rujuk muka surat 36).

Heksaklorosiklotrifosfazena (80%) dibeli daripada Fluka Chemika, Switzerland dan dituliskan dengan cara penghabluran semula daripada larutan heksana. Penghabluran semula ini diulang sebanyak dua kali dan hasil yang diperolehi adalah kristal putih yang mempunyai takat lebur  $113^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Spektrum RMN  $^{31}\text{P}$  yang diperolehi menunjukkan kewujudan satu puncak resonans pada 20.20ppm (sila rujuk muka surat 31).

meta-Aminofenol (98%) dibeli daripada E. Merck, Damstardt, Germany, dan dituliskan dengan cara sublimasi vakum. Hasil didapati dalam bentuk hablur putih dengan takat lebur  $123^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ .

Aluminum terhidrat,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (99%) dibeli daripada E. Merck, Damstardt, Germany. Natrium Hidrogen bikarbonat,  $\text{NaHCO}_3$ , (98%) pula dibeli daripada Hayashi Pure Chemical Industries

sebarang penulenan.

1,4-dioksana dibeli daripada Univar, Ajax Chemicals, Austria dan disuling dalam aliran gas nitrogen daripada kelalang bulat yang mengandungi logam kalium dan benzofenon.  $\text{CDCl}_3$ , (99.8 atom %) dibeli daripada Sigma Chemical Co., USA., dan digunakan terus daripada botol.

## 2.2 Alat Radas dan Kaedah Analisis

Rakaman spektrum-spectrum RMN dilakukan dengan menggunakan Spektrometer FT-NMR model Bruker AC-P 300MHz di Pusat Pengajian Sains Kimia. Pelarut klorofom terdeuterium ( $\text{CDCl}_3$ ) digunakan dengan tetrametilsilana (TMS) sebagai piawai dalam (  $\delta_{\text{TMS}} = 0$  ppm) untuk RMN  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$ . Manakala bagi RMN  $^{31}\text{P}$ , pelarut klorofom terdeuterium ( $\text{CDCl}_3$ ) digunakan dengan asid fosforik 85% sebagai piawai luaran (  $\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0$  ppm).

Analisis Kalometri Pengimbangan Perbezaan (KPP) di jalankan dengan menggunakan Perkin Elmer DSC, yang dilengkapi dengan 7 series Thermal Analysis System dan Analisis Termogravimetri (TGA) di Pusat Pengajian Sains Kimia.

Analisis **Indeks Oksigen** diperolehi dengan menggunakan Candle Light Flammability Tester (model D, No 606) daripada Toyoseiki Corporation di Pusat Pengajian Sains Kimia. Manakala analisis Inframerah diperolehi dengan menggunakan Spektrometer FT-IR

Alat Pengering Sejuk Beku (Freeze Dryer) model Lyph Lock 4.5 daripada Labconco Corporation digunakan untuk proses pengeringan sampel-sampel polimer terbitan.

## 2.3 Tatacara

### 2.3.1 Percubaaan Untuk Menindakbalaskan Terus Getah Asli Terepokside 50 Peratus Mol Dengan Heksaklorosiklotrifosfazena.

Getah asli terepokside 50 peratus mol (1.00 g,  $6.58 \times 10^{-3}$  moles) dilarutkan sepenuhnya dalam 100 mL 1,4-dioksana, pada suhu bilik ( $25^{\circ}\text{C}$ ), di dalam kelalang bulat (saiz 250 mL) yang telah dilengkapi dengan kondenser. Selepas itu, heksaklorosiklotrifosfazena (1.14 g,  $3.29 \times 10^{-3}$  moles) ditambahkan ke dalam larutan tersebut dan kandungan kelalang direfluks dengan menggunakan kukusan minyak parafin panas (suhu  $120^{\circ}\text{C}$ ) selama 24 jam. Larutan tersebut kemudiannya disejat dengan penyejat rotari sehingga isipadunya menjadi lebih kurang 30 mL. Rakaman spektrum RMN  $^{31}\text{P}$  dilakukan ke atas larutan yang tersejat tersebut (sila rujuk muka surat 31).

## Terepoksida 50 Peratus Mol Dengan *meta*-Aminofenol

Getah asli terepoksida 50 peratus mol (1.00 g,  $6.58 \times 10^{-3}$  moles) dilarutkan sepenuhnya dalam 100 mL 1,4-dioksana, pada suhu bilik ( $25^{\circ}\text{C}$ ), di dalam kelalang bulat (saiz 250 mL) yang telah dilengkapi dengan kondenser. Selepas itu, *meta*-Aminofenol (0.718g,  $6.58 \times 10^{-3}$  moles) ditambahkan ke dalam larutan tersebut dan kandungan kelalang direfluks dengan menggunakan kukusan minyak parafin panas (suhu  $120^{\circ}\text{C}$ ) selama 24 jam. Larutan tersebut kemudiannya disejat dengan penyejat rotari sehingga isipadunya menjadi lebih kurang 30 mL. Sejumlah kecil isipadu ( $\approx 0.5$  mL) daripada larutan campuran tersebut dianalisis dengan kaedah RMN  $^1\text{H}$  (sila rujuk muka surat 37). Larutan campuran yang selebihnya, seterusnya dimendakkan secara perlahan-lahan dengan air suling sejuk ( $15-20^{\circ}\text{C}$ ). Polimer yang termendak dibasuh dengan air suling ( $2 \times 100$  mL), dan seterusnya dikeringkan dengan pengeringan sejuk beku selama 24 jam pada tekanan  $10^{-5}$  mmHg. Mendakan polimer tersebut dianalisis dengan kaedah Kalorimetri Pengimbasan Perbezaan (rujuk muka surat 36), RMN  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  (rujuk muka surat 39), dan Inframerah (rujuk muka surat 41).

### 2.3.3 Tindak balas Antara Getah Asli Terepoksida 50 Peratus Mol Dan *meta*-Aminofenol Dengan Kehadiran $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PI)

Getah asli terepoksida 50 peratus mol (1.00 g,  $6.58 \times 10^{-3}$