

**KESAN PENGGUNAAN GARAM AMMONIUM
KUATERNER DI DALAM GETAH TERISI HITAM
KARBON DAN SILIKA**

Oleh

ZULKIFLI AHMAD

TESIS DISERAHKAN UNTUK MEMENUHI KEPERLUAN

BAGI IJAZAH SARJANA SAINS

JANUARI 2001

PENGHARGAAN

Saya ingin mengucapkan jutaan terima kasih dan penghargaan kepada penyelia projek, Prof. Madya Dr. Hanafi Ismail yang telah memberi tunjuk-ajar dan panduan dengan penuh dedikasi selama saya menjalankan projek ini. Segala tunjuk-ajar dan panduan ini akan saya kenang buat selamanya.

Saya juga ingin merakam setinggi ucapan terima kasih kepada penyelia bersama, Professor Zainal Arifin Mohd Ishak yang telah mendorong saya menjalankan projek ini. Tidak lupa kepada Prof. Madya Dr. Azanam Shah Hashim selaku pensyarah Teknologi Getah yang telah mencurahkan ilmu dan pengalaman dalam bidang yang bersifat dinamik ini.

Kepada kakitangan makmal serta rakan-rakan seperjuangan juga saya ucapkan sebanyak terima kasih diatas apa jua bentuk bantuan yang telah diberikan.

Akhir sekali ucapan terima kasih kepada isteri dan anak-anak yang belum mengerti: Zulyana, Zikri, Zulaikha dan Zuhaidi.

Zulkifli Ahmad

Pusat Pengajian Teknologi Industri,

Universiti Sains Malaysia

Januari 2001

SENARAI KANDUNGAN

Kandungan	muka-surat
<i>Tajuk</i>	<i>i</i>
<i>Penghargaan</i>	<i>ii</i>
<i>Senarai kandungan</i>	<i>iii</i>
<i>Senarai rajah</i>	<i>vi</i>
<i>Senarai jadual</i>	<i>viii</i>
<i>Senarai Skema</i>	<i>viii</i>
<i>Abstrak</i>	<i>x</i>
<i>Abstract</i>	<i>xii</i>
<i>Istilah</i>	<i>xiii</i>
1.0 PENGENALAN	
1.1 Aditif pelbagai fungsi	1
1.2 Objektif projek	4
2.0 TEORI DAN KAJIAN TERDAHULU	
2.1 Getah asli	
2.1.1 Getah asli - pengenalan	5
2.1.2 Ciri-ciri getah asli	
a. Morfologi dan penghabluran	7
b. Sifat vokoelastik getah asli	9
2.2 Getah sintetik polikloroprena	13
2.3 Ramuan, fungsi dan mekanisme pemvulkanan	
2.3.1 Ramuan dan fungsi	17
2.3.2 Mekanisme pemvulkanan	19
2.4 Penentuan dan penilaian ciri pematangan	
2.4.1 Penentuan ciri pematangan	26
2.4.2 Kadar pematangan dan tenaga pengaktifan	28
2.5 Pengisi	
2.5.1 Pengenalan	30
2.5.2 Hitam karbon	30
2.5.3 Pengukuhan oleh hitam karbon	33
2.5.4 Kesan taburan hitam karbon terhadap vulkanisat getah	34
2.5.5 Silika	35
2.5.6 Kesan taburan silika dalam	

	vulkanisat getah	37
2.6	Sambung-silang dan kesannya terhadap sifat mekanik vulkanisat	
2.6.1	Ketumpatan sambung-silang	38
2.6.2	Kesan sambung-silang terhadap sifat mekanik vulkanisat	39
2.7	Surfaktan	
2.7.1	Pengenalan	41
2.7.2	Cetiltrimetilammonium maleat	44
3.0	UJIKAJI	
3.1	Formulasi dan bahan kimia	46
3.2	Sintesis CTMAM	53
3.3	Penentuan ketulenan CTMAM	54
3.4	Identifikasi spektral	54
3.5	Percampuran	54
3.6	Penyediaan sampel	55
3.7	Sifat mekanik vulkanisat	
3.6.1	Sifat tensil	56
3.6.2	Kekuatan cabikan	56
3.6.3	Kekerasan	57
3.6.4	Resiliens	57
3.6.5	Fatig	58
3.6.6	Ujian pembengkakan	58
3.6.7	Penentuan taburan hitam karbon	59
4.0	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	
4.1	Keputusan analisis spektral	
4.1.1	Spektroskopi IR	60
4.1.2	Kromatografi HPLC	62
4.2	Siri A - Ciri pemrosesan dan pematangan vulkanisat	
4.2.1	Kesan kepekatan CTMAM terhadap masa skorj dan pematangan	62
4.2.2	Kesan CTMAM terhadap kadar tindak balas dan tenaga pengaktifan	67

4.2.3	Kesan suhu terhadap kadar pemvulkanan dengan kehadiran CTMAM	70
4.2.4	Kesan CTMAM terhadap ketumpatan sambung-silang	74
4.2.5	Kesan pengisi hitam karbon terhadap sifat pematangan dan mekanik vulkanisat	78
4.2.6	Sifat mekanik vulkanisat berpengisi hitam karbon	84
4.2.7	Kesan CTMAM terhadap taburan hitam karbon	90
4.2.8	Kesan CTMAM terhadap sifat penahan penuaan	95
4.3	Siri B - Kesan pencepat CBS, ZnO dan asid stearik terhadap pemprosesan dan sifat mekanik vulkanisat dengan kehadiran CTMAM	
4.3.1	Kesan CTMAM dalam percampuran tanpa pemecut	96
4.3.2	Kesan ZnO dan asid stearik dalam percampuran dengan kehadiran CTMAM	100
4.4	Siri C - Kesan CTMAM tanpa pencepat CBS dan kehadiran perencat PVI terhadap sifat pematangan dan mekanik getah.	
4.4.1	Kesan perencat PVI dalam percampuran dengan kehadiran CTMAM	102
4.4.2	Kesan CTMAM terhadap pemprosesan dan sifat mekanik vulkanisat tanpa CBS	106
4.5	Siri D - Kesan CTMAM terhadap sifat pematangan dan mekanik vulkanisat getah berpengisi silika	
4.5.1	Kesan CTMAM terhadap ciri pematangan vulkanisat berpengisi silika	107
4.5.2	Kesan CTMAM terhadap ketumpatan sambung-silang vulkanisat berpengisi silika	110
4.5.3	Kesan CTMAM terhadap sifat mekanik vulkanisat berpengisi silika	112
4.5.4	Kesan CTMAM terhadap taburan silika	112
4.6	Siri E - Kesan aditif CTMAM terhadap pemprosesan dan sifat mekanik getah sintetik polikloroprena	
4.6.1	Kesan CTMAM terhadap ciri pemprosesan getah sintetik polikloroprena	116
4.6.2	Kesan CTMAM terhadap ketumpatan sambung-silang dalam getah polikloroprena	121
4.6.3	Kesan CTMAM terhadap sifat mekanik getah polikloroprena	123

5.0	KESIMPULAN	126
6.0	CADANGAN KAJIAN LANJUTAN	128
7.0	RUJUKAN	130
	<i>Lampiran</i>	<i>135</i>
	<i>Senarai Penerbitan</i>	<i>136</i>

SENARAI RAJAH

Rajah	muka-surat	
2.1	Morfologi getah asli	8
2.2	Sifat viskoelastik getah asli	10
2.3	Perubahan modulus melawan frekuensi canggaan	11
2.4	Tapak teraktif sambung-silang	23
2.5	Reograf tork melawan masa bagi getah termatang	26
2.6	Pemecahan struktur hitam karbon dalam penyebatian	31
2.7	Struktur matrik getah dengan hitam karbon	32
2.8	Sifat fizikal melawan ketumpatan sambung-silang	39
2.9	Kekuatan tensil melawan ketumpatan sambung-silang	41
2.10	Bentuk penjerapan surfaktan dalam sistem antaramuka	43
3.1	Sampel getah bagi ujian tensil	56
3.2	Sampel getah bagi ujian kekuatan cabikan	57
4.1	Perubahan masa skorj dan pematangan melawan kepekatan CTMAM	65
4.2	Perubahan $\ln(\text{Tork}_{\text{mak}} - \text{Tork}_t)$ melawan masa	68
4.3	Perubahan pemalar kadar dan tenaga pengaktifan melawan kepekatan CTMAM	71
4.4	Perubahan pemalar kadar pemvulkanan melawan suhu	72
4.5	Perubahan nilai Q dan $\text{Tork}_{\text{mak}} - \text{tork}_{\text{min}}$ melawan kepekatan CTMAM	75
4.6	Perubahan kekuatan tensil dan cabikan melawan kepekatan CTMAM	86

4.7	Perubahan modulus pemanjangan melawan kepekatan CTMAM	88
4.8	SEM bagi imej terputus dan terpotong bagi siri A	91-92
4.9	Reograf bagi sampel siri B	98
4.10	Reograf bagi sampel siri C	104
4.11	Perubahan masa skorj dan kadar pemvulkanan melawan kepekatan CTMAM bagi siri D	109
4.12	Perubahan penyerapan toluena, Q, dan perbezaan $tork_{mak}-tork_{min}$ melawan kepekatan CTMAM	111
4.13	SEM bagi imej terputus dan terpotong bagi sampel berpengisi silika	114-115
4.14	Reograf bagi siri E	122
4.15	Interaksi CTMAM dengan hitam karbon dan getah polikloroprena	124

SENARAI SKEMA

Skema		muka-surat
2.1	Sambung-silang yang terjadi dalam getah kloropena	14
3.1	Sintesis bagi Cetitrimetilammonium Maleat	53
4.1	Proses pembentukan dengan kehadiran kompleks Zn^{2+}	77
4.2	Proses pembentukan sambung-silang tanpa kehadiran Zn^{2+}	77
4.2	Pembentukan sambung-silang oleh CTMAM dalam getah polikloroprena	119

SENARAI JADUAL

Jadual	muka-surat
2.1 Analisis tipikal kandungan getah asli	6
2.2 Ciri-ciri kandungan getah SMR L	7
3.1 Ramuan penyebatian serta maklumat	47
3.2 Bahan kimia dalam penyebatian CTMAM	48
3.3 Ramuan siri A	48
3.4 Ramuan siri B	49
3.5 Ramuan siri C	50
3.6 Ramuan siri D	51
3.7 Ramuan siri E	52
4.1 Keputusan analisis spektral IR	61
4.2 Ciri pematangan vulkanisat siri A	64
4.3 Nilai pemalar kadar dan tenaga pengaktifan bagi siri A	64
4.4 Nilai penyerapan toluena, Q, dan nilai $tork_{mak}-tork_{min}$	74
4.5 Kesan hitam karbon terhadap ciri pematangan dan mekanik vulkanisat	79
4.6 Sifat mekanik vulkanisat siri A	85
4.7 Kesan CBS dan ZnO/asid stearik dalam percampuran	97
4.8 Ciri pematangan dan sifat mekanik vulkanisat siri C	103
4.9 Ciri pematangan dan sifat mekanik vulkanisat siri D	108
4.10 Ciri pematangan dan sifat mekanik vulkanisat siri E	117

ABSTRAK

Kehadiran suatu aditif yang boleh mempamerkan kepelbagaian fungsi akan meningkatkan keefisienan percampuran getah serta mengurangkan kos pengeluaran. Dalam kajian ini satu aditif berbentuk garam ammonium kuarterner iaitu cetiltrimetilammonium maleat (CTMAM) telah disintesis untuk dikaji kesannya terhadap ciri pemprosesan dan sifat mekanik vulkanisat getah asli dan sintetik polikloropena. Kesan pengisi hitam karbon dan silika dengan kehadiran aditif ini juga dikaji termasuk tahap taburan pengisi tersebut ke dalam matrik getah.

Kajian menunjukkan aditif ini mengurangkan masa skorj dengan ketara serta menaikkan kadar pemvulkanan dan ketumpatan sambung-silang. Perubahan ketara berlaku pada kepekatan aditif 1 - 2 bsg dengan nilai yang optimum diikuti penurunan atau mendatar. Tenaga pengaktifan meningkat selari dengan kepekatan CTMAM yang ditambah. Penggunaan perencat PVI mampu melengahkan masa skorj yang pendek tanpa menjejaskan pemprosesan atau sifat mekanik vulkanisat. Sifat mekanik juga didapati meningkat setelah penambahan aditif ini seperti modulus 100 dan 300, kekuatan tensil, kekuatan cabikan, hayat fatig, kekerasan, dan resiliens. Sifat-sifat ini juga menunjukkan pencapaian optimum pada kepekatan aditif 1 - 2 bsg.

Didapati aditif ini terlibat dalam mencetuskan proses pembentukan sambung-silang sistem getah asli tanpa penggunaan CBS sebagai pemecut dan ZnO/asid stearik sebagai sistem pengaktif. Malah diperhatikan ZnO dan asid stearik memberikan kesan perencatan samada terhadap pemprosesan atau sifat mekanik vulkanisat. Dalam sistem getah sintetik polikloroprena pula aditif ini mampu berfungsi sebagai agen

sambung-silang tanpa memerlukan kehadiran pemecut ETU dan sistem pengaktif ZnO/MgO/asid stearik. Vulkanisat getah yang terhasil memberikan ciri pemprosesan dan sifat mekanik yang setanding dengan vulkanisat kawalan. Aditif ini juga didapati meningkatkan taburan hitam karbon dan silika ke dalam matrik getah seterusnya memberikan sifat pengukuhan kepada vulkanisat.

THE EFFECT OF A QUATERNARY AMMONIUM SALT ON CARBON BLACK AND SILICA-FILLED RUBBER

ABSTRACT

The presence of a multi-functional additive in the rubber formulation will enhance processing efficiency and cost reduction. Cetyltrimethylammonium maleate, a quaternary ammonium salt is synthesised and used as an additive to study its effect on processing and mechanical properties of natural rubber and polychloroprene. The study shows a marked decrease in scorch time with an increase in rate of vulcanisation having an optimum effect at 1 - 2 phr. The calculated activation energy increased correspondingly with the increase in the additive concentration. An inhibitor, PVI, is found to reduce the scorchiness of the vulcanisate without imparting loss in processing and mechanical properties. The latter are improved with the addition of the additive again reaching optimum at concentration of 1 - 2 phr.

The study shows the ability of the additive to initiate cross-linking processes without the need of ZnO and stearic acid in the formulation thence its ability to function as activator cum accelerator. Further, ZnO and stearic acid are found to retard the processing as well as mechanical properties in the said system. The additive can also act as cross-linking agent in polychloroprene rubber without the need of ETU or other activating system. The vulcanisate thus produced shows a comparable processing and mechanical properties to that of the control. Dispersion of carbon black and silica into the rubber matrix are improved with the addition of additive.

Istilah

- b.s.g - bahagian per seratus berat getah
- canggaan - proses mengubah rupa bentuk dan saiz suatu hasilan getah menggunakan daya mekanikal
- crystallite - tompokan setempat dalam matrik amorfus vulkanisat getah yang memiliki susunan molekul berbentuk hablur
- disulfidik - sambung-silang antara rantaian getah yang dibentuk oleh dua unsur sulfur (- S - S -)
- hitam karbon - pengisi yang dicampurkan dalam formulasi getah bagi memberikan sifat pengukuhan
- ikatan sulfidik - sambung-silang dalam rantaian getah yang dibentuk oleh unsur sulfur
- lelasan - ujian fizikal dimana sampel getah digeserkan pada permukaan yang kesat
- MgO - magnesium oksida
- monosulfidik - sambung-silang antara rantaian getah yang dibentuk oleh satu unsur sulfur (- S -)
- pencepat - bahan organik yang menolong mempercepatkan kadar pemvulkanan. Berbeza dengan mangkin, ia terlibat secara stoikiometri dalam proses pemvulkanan.
- polisulfidik - sambung-silang antara rantaian getah yang dibentuk oleh lebih dari dua unsur sulfur (- S_x - , x > 2)
- ramuan/
formulasi - bahan-bahan yang dicampurkan ke dalam getah semasa proses mastikasi bagi menghasilkan sebatian getah
- radikal thil - sebatian yang mengandungi unsur sulfur dimana unsur sulfur itu mempunyai satu elektron tak berpasangan
- reversi - kelakuan penurunan tork selepas mencapai tork maksimum semasa proses pemvulkanan getah
- rosins - ekstrak dari pokok koniferos yang mengandungi campuran bahan terutamanya kumpulan berfungsi karboksil

- skorj - masa pemanasan sebelum berlakunya sambung-silang yang merujuk kepada fenomena pra-matang
- viskos - kelikatan
- vulkanisat - sebatian getah yang termatang
- getah
- ZnO - zink oksida

1.0 PENGENALAN

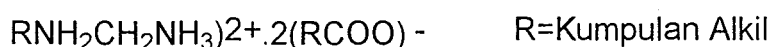
1.1 ADITIF PELBAGAI FUNGSI

Kuratif iaitu agen sambung-silang, pencepat dan pengaktif merupakan ramuan penting dalam penyebatian getah. Bagi pencepat kebanyakannya mengandungi unsur sulfur dan/atau nitrogen yang berperanan sebagai tapak teraktif dalam mencetuskan proses sambung-silang. Dalam sistem pemvulkanan sulfur terpecut, kehadiran pasangan elektron tersendiri pada unsur-unsur ini membantu membentuk kompleks dengan kation Zn^{2+} yang terbentuk semasa proses pemvulkanan. Kompleks ini akan mengaktifkan agen sambung-silang sulfur seterusnya meningkatkan kadar dan sifat pematangan(1) . Akhir-akhir ini terdapat ramai pengkaji yang berminat menggunakan model ini dalam mencari aditif yang boleh mempamerkan kepelbagaian fungsi dalam proses pemvulkanan(2-7). Berdasarkan kajian mereka boleh dirumuskan kepelbagaian fungsi sebagai :

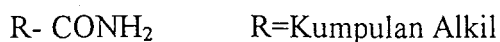
- i. satu ramuan percampuran yang secara tersendiri mempamerkan kepelbagaian fungsi dalam mengekalkan atau meningkatkan pemprosesan dan sifat pematangan serta mekanik getah. Kepelbagaian fungsi ini termasuklah berfungsi sebagai agen sambung-silang, pengaktif, pencepat, agen pembasah, agenoplastikan dan lain-lain lagi.
- ii. satu ramuan berfungsi secara sinergis dengan kuratif yang lain dalam meningkatkan pemprosesan dan sifat pematangan serta mekanik vulkanisat.
- iii. satu ramuan yang boleh menggantikan agen sambung-silang yang biasa dipakai tanpa mengurangi atau mempengaruhi pemprosesan serta sifat pematangan vulkanisat.

Penyebatian getah melibatkan banyak ramuan dengan setiap satunya berperanan berdasarkan fungsinya yang tersendiri. Ini menimbulkan banyak masalah

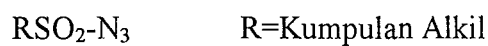
seperti percampuran yang tidak sekata ramuan-ramuan ke dalam matrik getah, penyebaran haba secara tidak sekata semasa kitaran percampuran, kelikatan bahan campuran serta ralat-ralat teknikal yang lain. Disamping meningkatkan keefisienan dalam percampuran, penggunaan aditif pelbagai fungsi juga boleh menjimatkan kos memandangkan bilangan ramuan dapat dikurangkan. Kajian telah dijalankan oleh Hepburn & Mahdi (2,7) menggunakan satu aditif berbentuk diamina kationik sekunder yang dikenali sebagai MFA :



Dengan menggunakan getah asli dan getah stirena-butadiena serta CBS sebagai pencepat, didapati bahawa aditif ini meningkatkan mutu pemprosesan dan sifat pematangan seperti pengurangan masa skorj sesuai dengan penggunaan industri, meningkatkan modulus, kekuatan tensil, kekerasan serta set mampatan. Tambahan pula aditif ini boleh menggantikan penggunaan pencepat serta sistem pengaktif ZnO/asid stearik tanpa mengurangi sifat mekanik vulkanisat. Kajian mereka terhadap getah kloroprena juga menunjukkan aditif tersebut boleh menggantikan sistem etilena tiourea dan ZnO/MgO sebagai agen sambung-silang. Tren yang sama juga diperhatikan dalam kajian Fagade et.al.(3) dengan menggunakan terbitan amida dari asid lemak dan rosins:

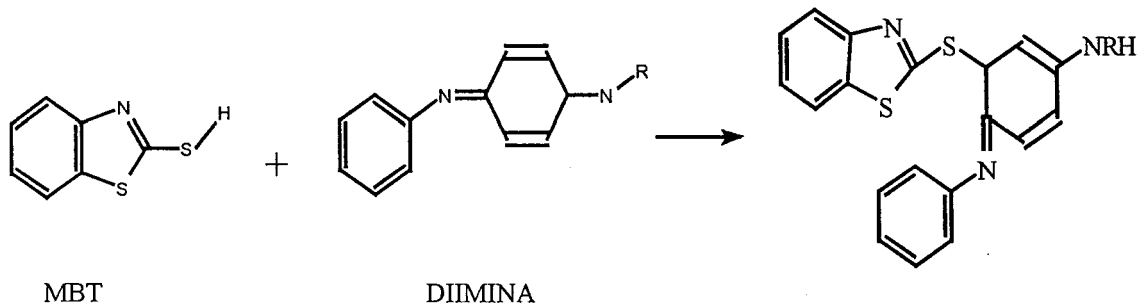


sebagai aditif dan sistem pencepat MBT. Dalam kajian ini didapati peningkatan kepekatan aditif ke dalam ramuan percampuran mengurangkan masa pematangan (t_{90}) serta meningkatkan modulus, tork maksima, pengurangan kadar perosotan dan kesan pemplastikan. Pemerhatian ini selari dengan nilai tenaga pengaktifan, E_a , dengan pengurangan ketara nilai ini apabila kepekatan aditif itu ditambah. Kesimpulan dari kajian mereka ialah amida ini mampu untuk menggantikan secara keseluruhan atau separa penggunaan asid stearik dalam percampuran tanpa menpengaruhi sifat mekanik vulkanisat. Terbitan azida juga telah dikaji (4). Struktur umumnya adalah:



Aditif ini pula secara tersendiri mampu untuk berfungsi sebagai pengaktif, pencepat dan sekali gus agen sambung-silang. Seperti aditif lain yang mengandungi unsur nitrogen, ia memberikan kesan pengurangan masa skorj serta peningkatan dalam sifat mekanik terutamanya kekuatan tensil, pemanjangan pada takat pemutusan dan rintangan cabikan. Berbanding dengan sistem sulfur, ia mempamerkan sifat rintangan perosotan yang lebih baik berdasarkan kekuatan ikatan $\text{C} - \text{S}_x - \text{C}$. Garam ammonium kuaterner juga telah dibuat kajian(5) yang juga menunjukkan ciri pematangan dan sifat mekanik yang sama dengan aditif yang mengandungi unsur nitrogen yang lain. Kesan utama yang ditunjukkan oleh aditif-aditif ini iaitu sifat skorj yang tinggi tidak selalunya benar seperti mana yang ditunjukkan dalam kajian terhadap kuinons diimina(6). Dalam kajian yang menggunakan MBT sebagai pencepat didapati bahawa masa skorj adalah agak panjang. Satu mekanisme telah dicadangkan untuk menjelaskan kesan ini dimana pencepat itu

bertindak sebagai perangkap untuk bertindak balas dengan aditif kuinons seterusnya menghalang tindak balas berikutnya:



Mekanisme ini kemungkinan dapat membantu untuk memahami bagaimana aditif pelbagai fungsi berperanan dalam proses pemvulkanan.

1.2 OBJEKTIF PROJEK

Projek ini dijalankan menggunakan satu surfaktan kationik, cetiltrimetilammonium maleat (CTMAM), sebagai aditif pelbagai fungsi. Tujuan projek adalah untuk mencapai objektif-objektif yang berikut:

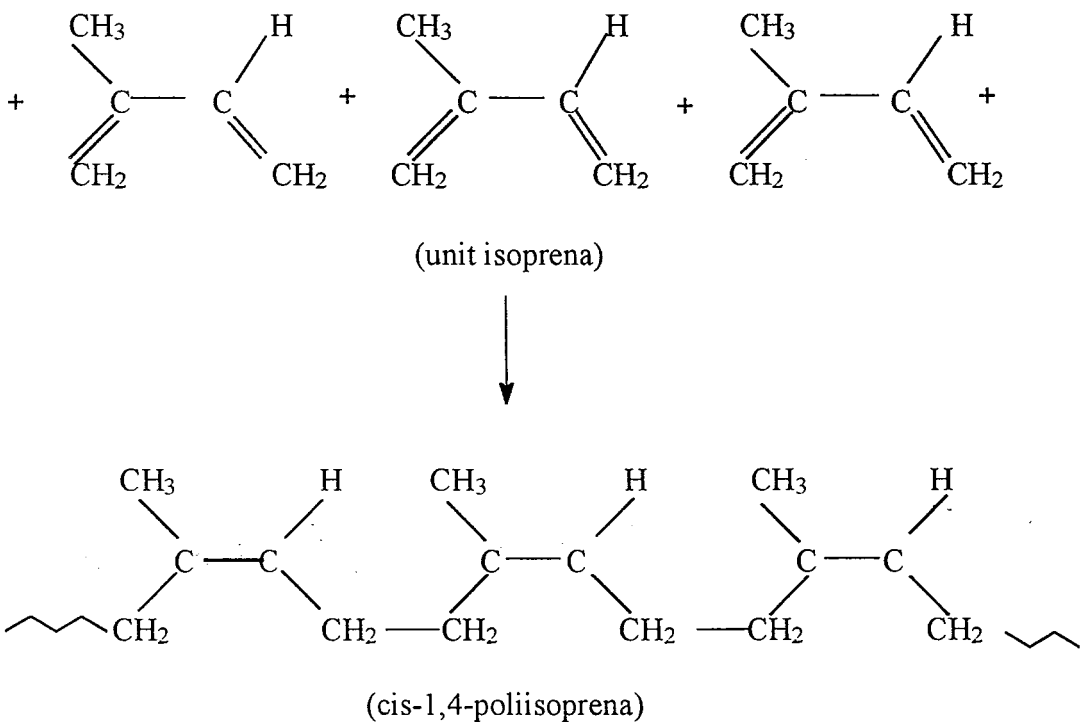
- i. Mengkaji kesan kepekatan CTMAM terhadap ciri pematangan, sifat mekanik vulkanisat dan kinetik pemvulkanan dalam getah asli serta getah polikloroprena.
- ii. Mengkaji kebolehan CTMAM berfungsi sebagai agen sambung-silang, pencepat dan pengaktif dalam pemvulkanan getah asli dan polikloroprena.
- iii. Mengkaji tahap dan kesan taburan hitam karbon dan silika sebagai pengisi dengan kehadiran CTMAM dalam vulkanisat getah asli.

2.0 TEORI DAN KAJIAN TERDAHULU

2.1 GETAH ASLI

2.1.1 Getah Asli - pengenalan

Getah asli dibentuk oleh unit monomer isoprena (2-metil-1,3-butadiena) bersambung secara pangkal ke hujung membentuk rantaian panjang dan lurus polimer cis-1,4-poliisoprena dengan peratus komposisi 99%. Skema tindak balas yang terlibat ialah:



Komposisi biasa getah asli mentah ditunjukkan dalam Jadual 2.1 berikut:

Jadual 2.1 Analisis tipikal kandungan getah(8)

Komponen	% dalam lateks segar	% dalam lateks kering
Hidrokarbon getah	36.0	92 - 94
Protein	1.4	2.5 - 3.5
Karbohidrat	1.6	
Lipid	1.6	2.5 - 3.5
Sebatian organik lain	0.4	
Sebatian tak-organik	0.5	0.1 - 0.5
Air	58.5	0.3 - 1.0

Penggedaran getah asli dibuat mengikut dua sistem:

- i. Gred Lazim - penggedaran dilakukan berdasarkan pandangan mata kasar terhadap kekotoran, gelembong-gelembong, keseragaman dan keamatan warna, kehadiran lapuk serta tompok-tompok karat yang lain. Contohnya ialah getah asap berbunga No. 1, 25
- ii. Getah terperinci-teknikal (TSR) - penggedaran dilakukan berdasarkan spesifikasi teknikal yang tertentu berasaskan teknologi. Kandungan abu, nitrogen, kekotoran bahan meruap, keplastikan Wallace dan Indeks Penahanan Plastik merupakan ciri-ciri yang diambilkira. Contoh penggedaran ini ialah SMR 5, SMR 10, SMR 20, SMR 50. Sebagai contoh bagi SMR L ciri-ciri kandungannya ditunjukkan dalam Jadual 2.2:

Jadual 2.2 Ciri-ciri kandungan getah SMR L

Parameter	SMR L(% berat maksimum)
Kekotoran pada jaring saiz 44 μm	0.03
Kandungan abu	0.50
Kandungan nitrogen	0.60
Bahan meruap	0.80
Keplastikan Wallace/P ₀	30.0
PRI(%)	60.0
Warna(Mak. Lovibond)	6.0

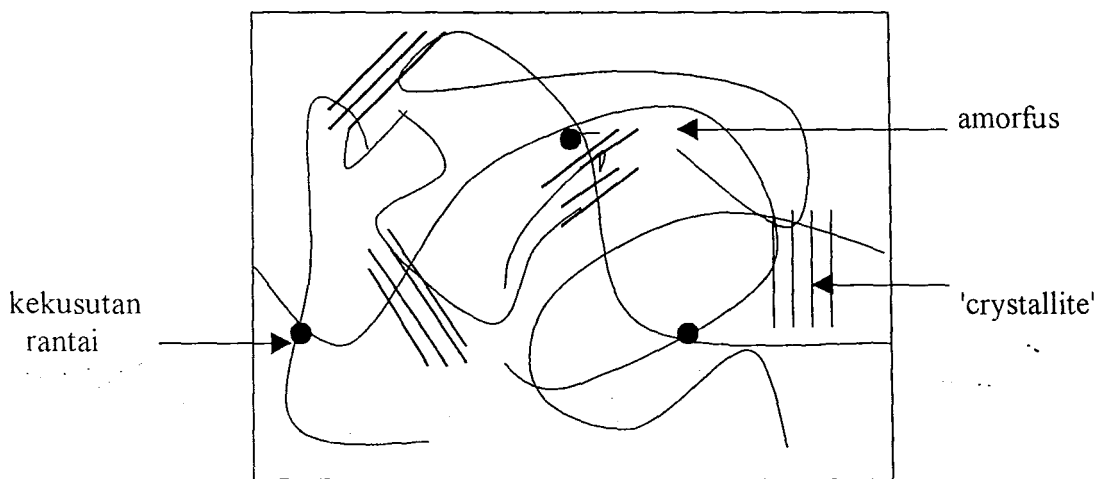
2.1.2 Ciri-ciri getah asli

a. Morfologi dan penghabluran

Getah asli merupakan rantaian lurus dan panjang dengan berat molekul melebihi 10^6 . Apabila dikenakan canggaan semasa proses percampuran, rantaian panjang ini akan terputus sehingga mencapai berat molekul lebih-kurang 500,000. Dalam keadaan segar terdapat sambung-silang yang kecil dan setempat yang memberikan bentuk mikro-gel. Sambung-silang ini adalah akibat dari tindak balas kumpulan fungsi karbonil dalam aldehid dengan kumpulan tertentu yang dikenali sebagai agen kondensasi aldehid. Begitu juga sambung-silang semasa penstoran menghasilkan pengerasan secara pukal yang memberikan bentuk makro-gel. Bentuk mikro-gel dan makro-gel ini boleh diatasi dengan mencampurkan hidrosilamina sebagai agen kondensasi aldehid. Campuran ini

memberikan getah yang tidak berapa mengeras yang dikenali sebagai getah berkelikatan malar(10).

Pada suhu bilik matrik getah boleh digambarkan sebagai terdiri daripada 2 fasa(11): amorfus (80 %) dan hablur (20%). Fasa amorfus merujuk kepada kawasan dengan rantaian getah yang panjang dan lurus itu tersusun secara rawak antara satu sama lain dengan pergerakan bebas segmen-segmen rantai relatif dengan jirannya. Selain dari itu juga berlaku gelinciran rantaian dari satu titik ke titik yang lain. Fasa hablur pula berupa kawasan-kawasan kecil setempat dimana wujudnya rantaian getah tersusun secara rapi dalam bentuk kekisi tertentu. Kawasan-kawasan ini dikenali sebagai 'crystallite'. Keadaan ini boleh digambarkan dalam Rajah 2.1:



Rajah 2.1 Morfologi getah asli

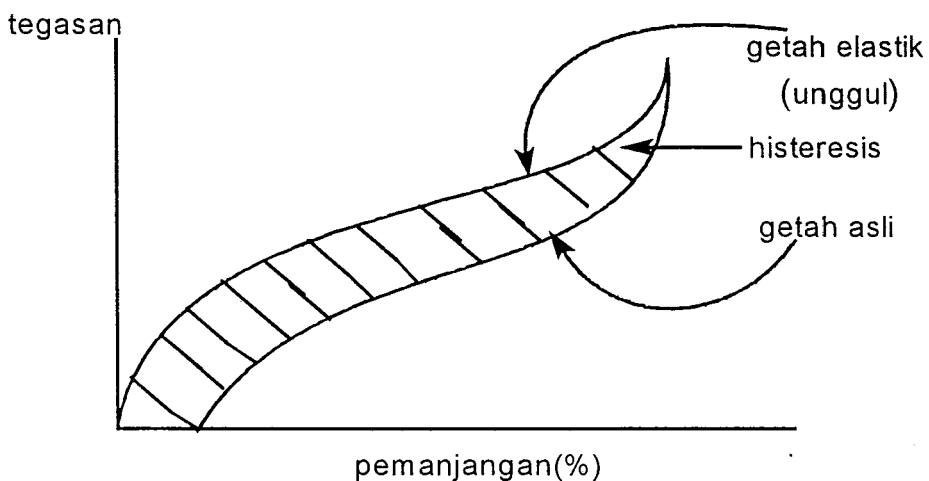
Pergerakan bebas rantai getah dalam fasa amorfus boleh juga menyebabkan berlakunya kekusutan rantai yang dianggap sebagai sambung-silang secara fizikal. Ia menghalang pergerakan bebas dan kegelinciran antara rantaian getah. Apabila suhu diturunkan, rantaian getah menjadi semakin tersusun dan tahap penghabluran semakin meningkat. Walaupun begitu oleh kerana getah asli bersifat amorfus, ia sukar mencapai keadaan

terhablur sepenuhnya. Ini ialah kerana berat molekulnya yang tinggi serta bentuk rantai yang panjang, menyukarkan penyusunan molekul-molekul ke dalam kekisi hablur dan ia masih boleh bergerak secara rawak walaupun perlahan. Keadaan ini dinamakan keadaan berkaca. Peralihan keadaan berkaca kepada keadaan amorfus terjadi pada suhu -72°C yang dikenali sebagai takat peralihan kaca, T_g . Selain dari kesan suhu, getah juga boleh mengalami penghabluran teraruh akibat kesan terikan (strain-induced crystallisation). Kesan ini menjadikan molekul-molekul getah menyusun ke dalam bentuk kekisinya apabila diberi terikan secara unipaksi. Proses ini melibatkan pembebasan tenaga dalam bentuk haba serta pengurangan isipadu. Getah asli lebih mudah membentuk hablur berbanding dengan getah sintetik seperti SBR. Ini kerana struktur molekul getah asli adalah stereonalar dengan rantaian tulang belakang hanya mengandungi kumpulan sisi metil dan hidrogen. Keadaan ini memudahkan penyusunan yang rapi antara satu sama lain semasa penghabluran. Berbanding dengan SBR rantaian tulang belakangnya terikat dengan kumpulan sisi fenil dari unit monomer stirena. Kumpulan fenil adalah bersaiz besar dan penyusunan rapi ke dalam kekisi hablur terhalang akibat kesan sterik oleh saiz fenil ini.

b. Sifat viskoelastik getah asli.

Apabila getah dikenakan canggaan misalnya tegangan secara unipaksi, pemanjangan saiz berlaku. Rantaian getah yang pada asalnya bergulung dan menyelinapi antara satu lain kini menjadi tegang dan agak lurus, dengan sudut C - C tulang belakang sebanyak 100° . Apabila canggaan dilepaskan rantaian itu akan cuba kembali kepada saiz dan bentuk asal. Sifat ini dikenali sebagai sifat elastik. Jika canggaan dilakukan secara dinamik pada frekuensi yang sesuai misalnya 10^6 Hz pada suhu bilik, proses pemanjangan dan

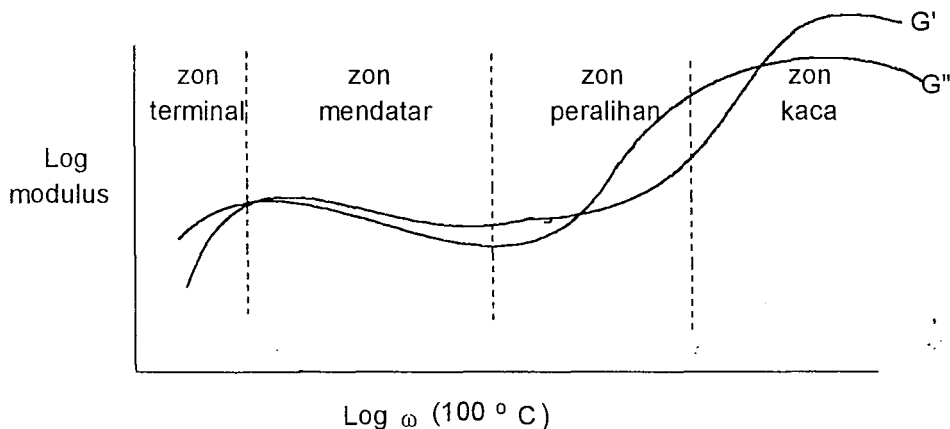
pengecutan ini menyebabkan getah tidak akan kembali kepada saiz asal selepas canggaan. Ini ialah kerana proses pemanjangan merupakan proses penyerapan tenaga manakala proses pengecutan berupa pembebasan tenaga. Semasa pengecutan tidak semua tenaga diperolehi kembali selepas pemanjangan sebaliknya sedikit tenaga dibebaskan dalam bentuk haba. Tenaga haba ini dikenali sebagai histeresis dan ia adalah akibat geseran yang terjadi antara rantaian getah. Sifat seperti ini pula dikenali sebagai viskoelastik. Sifat ini ialah gabungan antara ciri viskos(plastik) dan elastik(spring) sebagaimana ditunjukkan dalam Rajah 2.2:



Rajah 2.2 Sifat viskoelastik getah asli

Dalam rajah di atas, apabila kesan canggaan dilepaskan pada getah unggul ia akan kembali kepada saiz atau pemanjangan asal. Sebaliknya bagi getah asli, canggaan menyebabkan ia tidak kembali kepada saiz atau pemanjangan asal. Perbezaan luas lengkungan antara getah elastik dengan getah asli memberikan nilai histeresis. Sifat ini boleh dirujuk berdasarkan parameter tegasan dan terikan apabila rantaian getah dikenakan canggaan. Tegasan ialah daya per luas keratan rentas manakala terikan ialah darjah canggaan akibat daya yang dikenakan. Darjah canggaan ini ditentukan oleh nilai

modulus. Dalam keadaan dinamik dengan menganggap kedua-dua parameter itu bersifat sinusoidal, tegasan terbentuk oleh dua komponen yang mungkin berada pada fasa yang sama atau tidak dengan terikan. Komponen tegasan yang berada sefasa dengan terikan akan menghasilkan modulus storan, G' , manakala komponen tegasan yang tidak sefasa dengan terikan menghasilkan modulus hilang, G'' . Secara fizikal G' menunjukkan sifat elastik manakala G'' menunjukkan sifat viskos suatu elastomer. Hubungan antara kedua ini ialah $\tan \delta = G''/G'$. Perbezaan fasa ini terjadi akibat kadar canggaan yang dikenakan adalah tidak seiring dengan mobiliti rantaian getah samada semasa pemanjangan atau pengecutan. $\tan \delta$ ini memberikan nilai histeresis. Perubahan modulus terhadap frekuensi canggaan boleh digambarkan dalam Rajah 2.3(12):



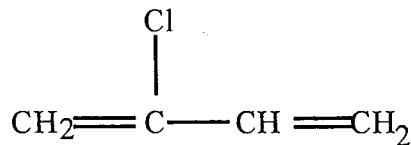
Rajah 2.3 Perubahan Modulus melawan frekuensi canggaan.

Bagi getah tak-tervulkan yang hanya wujud kekusutan rantai, pada frekuensi (ω) yang rendah iaitu zon terminal, nilai modulus G' dan G'' adalah rendah. Perbezaan antara keduanya adalah tidak ketara apabila diberi canggaan. Masing-masing meningkat dengan meningkatnya frekuensi canggaan sehingga mencapai zon mendatar. Pada peringkat ini apa yang terjadi ialah pergerakan dan penyusunan yang bebas dalam rantaian getah; begitu juga penyelinapan rantaian getah antara titik-titik kekusutan. Boleh dianggap

dalam julat frekuensi ini getah berkelakuan seperti Hukum Hooke dimana tegasan adalah berkadar dengan terikan atau pemanjangan. Ini terjadi kerana frekuensi canggaan adalah sangat rendah yang memberi ruang masa pada rantaian getah bergerak secara bebas. Pergerakan yang mungkin ialah anjakan rantai dari satu titik ke titik yang lain dan penyelinapan antara rantaian getah disamping perubahan konformasi rantai. Apabila mencapai zon mendatar nilai modulus G' dan G'' meningkat berbanding zon terminal kepada satu tahap tanpa berubah sehingga mencapai zon peralihan. Pada zon mendatar ini pergerakan rantaian getah agak terbatas kepada perubahan konformasi iaitu pusingan dan pergerakan berseghmen tanpa berlaku anjakan kedudukan. Ini ialah kerana pada frekuensi canggaan yang semakin meningkat mobiliti rantaian getah terbatas berbanding ruang masa yang ada. Nilai modulus meningkat dengan mendadak apabila memasuki zon peralihan terutama modulus hilang G'' berbanding modulus storan G' . Pada peringkat ini rantaian getah bertambah kaku akibat halangan pergerakan berseghmen dan anjakan rantai keseluruhan. Sisihan antara fasa modulus storan dan hilang mula bertambah sehingga mencapai maksimum dan berlaku perubahan fasa getah kepada fasa kaca. Dalam fasa kaca tiada lagi berlakunya pergerakan pada rantaian getah. Selepas daripada ini iaitu pada zon kaca canggaan memberikan kesan yang kecil terhadap nilai G' dan sisihan fasa antara modulus hilang dan modulus storan adalah tidak ketara. Bagi getah ter Vulkan dengan faktor sambung silang kimia mengatasi faktor kekusutan rantai dalam mempengaruhi mobiliti rantaian getah, zon terminal adalah tidak ketara dan lakaran berbentuk mendatar pada julat frekuensi ini. Kehadiran pengisi menjadikan nilai histeresis iaitu $\tan \delta$ meningkat dengan lebih cepat berbanding tanpa pengisi.

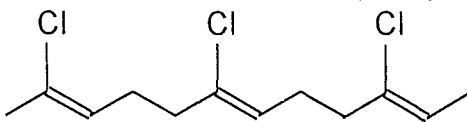
2.2 GETAH SINTETIK POLIKLOROPRENA

Getah sintetik polikloroprena atau nama komersilnya neoprena, adalah getah untuk penggunaan khusus. Ia dibentuk oleh unit monomer 2-kloro-1,3-butadiena:

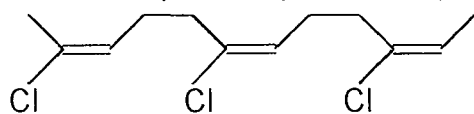


Dalam struktur ini karbon pertama dirujuk sebagai posisi pangkal manakala karbon keempat sebagai posisi hujung. Penghasilan monomer boleh dilakukan dengan berbagai cara misalnya dengan menggunakan asetilena(13) atau butadiena sebagai bahan pemula. Kehadiran klorin dalam unit monomer menjadikan ia sangat aktif untuk membentuk rantaian polimer. Pempolimeran melibatkan mekanisme radikal bebas yang sangat aktif dan penghasilan komersil dijalankan menurut kaedah pempolimeran emulsi. Pembentukan rantaian polimer boleh berlaku dalam 4 bentuk stereoisomer:

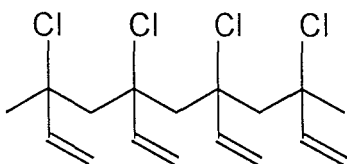
i. trans-1,4-polikloroprena(85%)



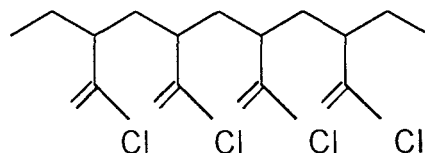
ii. cis-1,4-polikloroprena(10%)



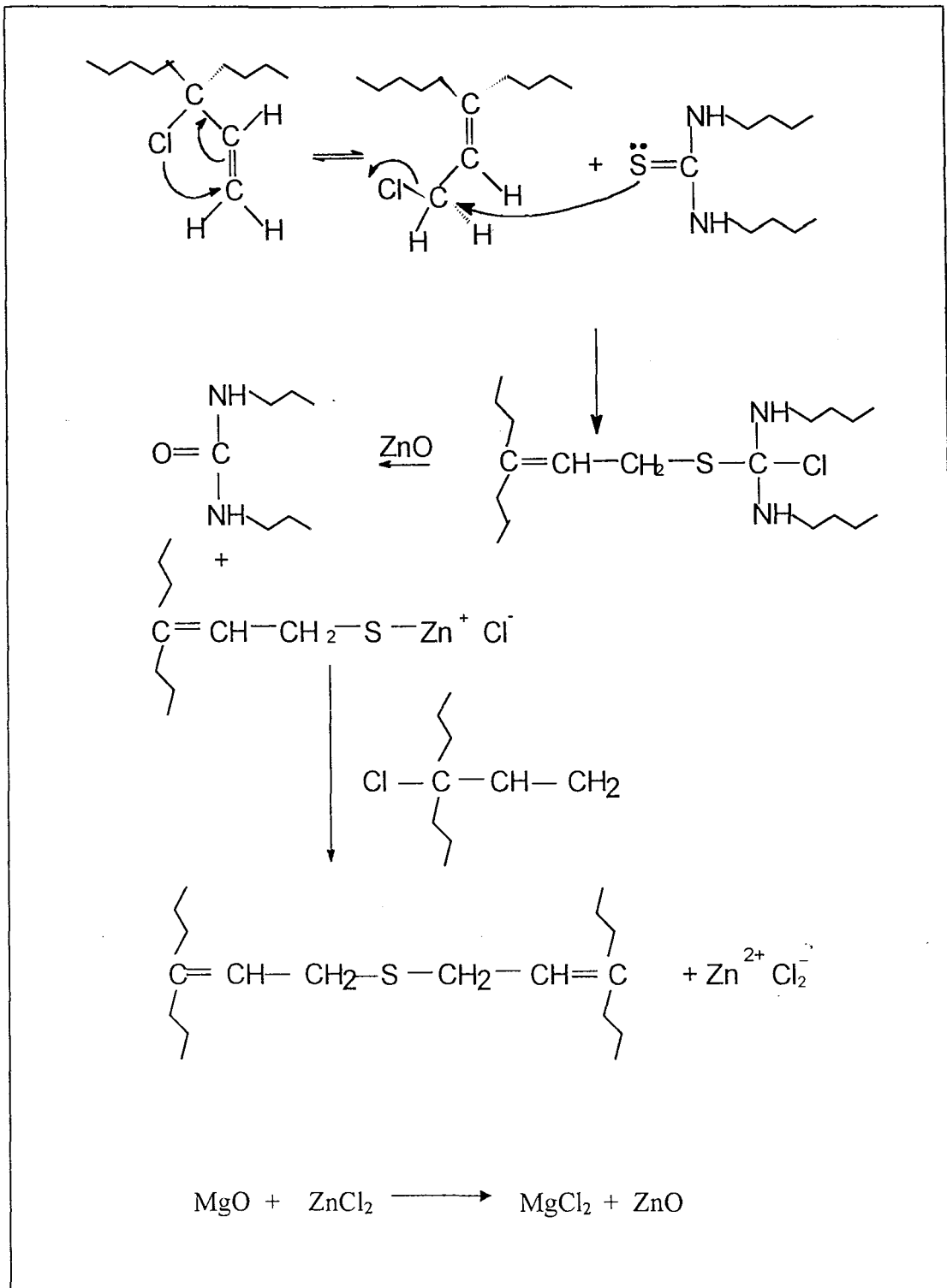
iii. 1,2-polikloroprena(1.5%)



iv. 3,4-polikloroprena(1%)

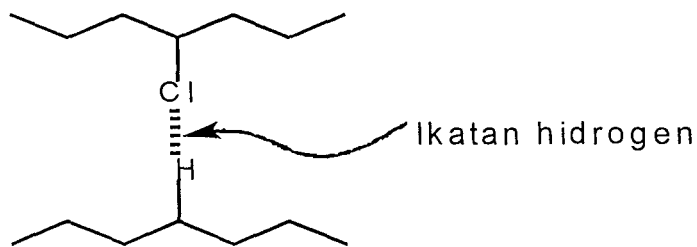


Trans-1,4-isomer membentuk 85% dari keseluruhan struktur polimer. Ia terjadi akibat penyambungan unit monomer secara pangkal ke hujung. Isomer yang lain pula terjadi samada pangkal ke pangkal atau hujung ke hujung. Berdasarkan strukturnya yang agak stereonalar, ia senang menghablur. Oleh kerana itu ia mempamerkan kekuatan tensil setanding dengan getah asli berbanding dengan getah sintetik yang lain. Peratus penghabluran adalah bergantung kepada kestereonalaran yang ditentukan pula oleh suhu pemrosesan. Bagi polimer yang disediakan pada suhu -40°C peratus terhablur adalah 38% dengan nilai $T_m +73^{\circ}\text{C}$. Bagi penyediaan pada 40°C pula peratus hablur ialah 12 % dengan nilai $T_m +45^{\circ}\text{C}$ (30). Ciri yang menarik mengenai struktur polimer ini ialah kehadiran unsur klorin yang mempengaruhi sifat kimia seterusnya sifat mekaniknya. Merujuk kepada isomer trans-1,4, klorin ini adalah berikatan kepada karbon tak tepu iaitu pada kedudukan vinil dan ini memberi kesan pendeaktifan terhadap ikatan dubel. Akibatnya getah polikloroprena bersifat rintangan perosotan udara dan ozon yang sangat tinggi. Dalam mekanisme perosotan ozon misalnya, terbentuk bahan perantara ozonida akibat serangan ozon ke atas ikatan dubel(14) atau proses autopemangkinan penyerapan hidrogen allilik oleh radikal bebas peroksida dalam perosotan udara. Ini tidak berlaku jika ikatan dubel dideaktifkan oleh kehadiran klorin vinilik dalam getah kloroprena. Kesan pendeaktifan ini juga menghalang pemvulkanan rantai polimer oleh sistem sulfur atau peroksida. Sebaliknya pemvulkanan dijalankan menggunakan etilena tiourea sebagai penderma sulfur dan juga sebagai pencepat. Tambahan pula sambung-silang hanya terjadi pada isomer 1,2-polimer sahaja yang berperanan sebagai tapak aktif tindak balas. Ini disebabkan kehadiran klorin jenis tertier-allilik yang sangat aktif. Mekanismenya ditunjukkan dalam skema 2.1 seperti berikut(15):



Skema 2.1 Sambung-silang yang terjadi dalam getah polikloroprena

Dalam sistem ini, ZnO dan MgO ditambah untuk memberikan sistem pematangan yang lebih berkesan. Sifat keelektronegatifan klorin yang tinggi berkemungkinan menyebabkan ketumpatan elektron pada ikatan dubel bersebelahan rendah seterusnya mendeaktifkannya. Kehadiran klorin juga menjadikan polikloroprena sangat berketub dan mempamerkan sifat rintangan minyak yang tinggi. Ini ialah kerana minyak adalah suatu pelarut yang tidak berketub misalnya ASTM No. 1,2 dan 3 yang mengandungi peratusan benzena yang tinggi. Selain dari itu klorin dapat membentuk ikatan hidrogen dengan hidrogen pada rantai bersebelahan:



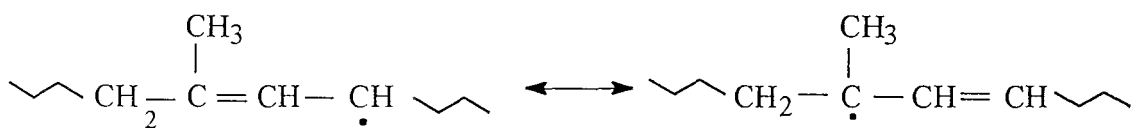
Ikatan ini mengukuhkan lagi sambung-silang antara rantai seterusnya mempengaruhi sifat fizikal getah misalnya kesan rintangan pembengkakan. Kesimpulannya berdasarkan susunan struktur dan komposisi kimia polikloroprena mempamerkan sifat rintangan minyak, udara dan ozon yang baik sementara kekuatan tensil yang setanding dengan getah asli.

2.3 RAMUAN, FUNGSI DAN MEKANISME PEMVULKANAN

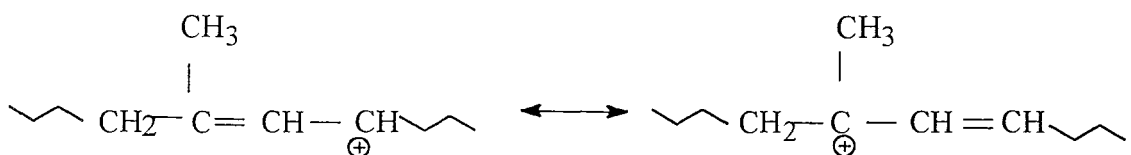
2.3.1 Ramuan dan fungsi

Disamping getah, ramuan terpenting pemvulkanan adalah beberapa bahan organik dan takorganik yang dicampurkan untuk memberikan getah tervulkan yang mudah dibentuk disamping memberikan sifat fizikal yang setanding. Ciri-ciri ramuan ini haruslah berfungsi dengan cekap, murah, tiada hasil sampingan serta senang dikawal. Ramuan itu ialah:

a. agen pemvulkanan sulfur. Ia adalah agen sambung-silang yang menghubungkan secara kimia rantaian getah yang berlainan atau yang sama untuk membentuk struktur rangkaian tiga dimensi. Terdapat dua jenis sulfur yang digunakan iaitu sulfur berbentuk hablur rombik halus dan sulfur amorfus. Sulfur rombik adalah kurang larut dalam matrik getah dan cenderung untuk mengembang ke permukaan. Sulfur amorfus lebih larut dan kesan pengembangan ke permukaan ini boleh dielakkan. Penggunaan sulfur adalah sesuai bagi getah yang mempunyai ikatan tak tepu seperti getah asli, isoprena dan SBR. Ini adalah kerana berdasarkan mekanisme pemvulkanan terbentuknya bahan perantara(16) samada secara radikal bebas:



atau mekanisme ionik:



yang distabilkan secara resonans. Berbeza dengan kloroprena, walaupun ia mempunyai ikatan tak-tepu, penggunaan sulfur adalah tidak sesuai kerana ia mempunyai klorin vinil yang mendeaktifkan ikatan dubel itu.

b. pencepat. Sebatian yang berfungsi untuk meningkatkan kadar pemvulkanan. Kebanyakan pencepat mengandungi unsur nitrogen dan/atau sulfur yang berupa tapak aktif tindak balas. Pencepat boleh dikelaskan sebagai primer atau sekunder. Sesetengah pencepat primer mempunyai kesan pemecutan agak lambat. Oleh itu untuk mendapatkan kadar pemecutan yang tinggi campuran pencepat primer dan sekunder digunakan. Contoh pencepat primer ialah MBT dan CBS manakala pencepat sekunder pula ialah DPG, ZDMC dan TMTD. Pemilihan pencepat sebagai ramuan pemvulkanan bergantung kepada ciri-ciri skorj dan kadar pemvulkanan yang dikehendaki. Contohnya MBT memberikan masa skorj yang panjang tapi kadar pemvulkanan yang cepat(17). Nisbah kepekatan penggunaan pencepat dengan sulfur juga mempengaruhi jenis sambung-silang yang terbentuk samada berupa monosulfidik(- S -), disulfidik(- S - S -) atau polisulfidik(- S_x -). Bagi getah kloroprena, pencepat khas perlu digunakan dari jenis tiourea iaitu etilena tiourea(ETU). Disamping berfungsi sebagai pencepat etilena tiourea juga berupa penderma sulfur yang hadir dalam molekulnya untuk berfungsi sebagai agen sambung-silang.

c. pengaktif. Ia adalah bahan yang digunakan bagi meningkatkan keberkesanan pencepat dalam proses pemvulkanan. Ia terdiri dari bahan organik misalnya asid monobes berberat molekul tinggi seperti asid stearik dan bahan takorganik yang terdiri dari kumpulan oksida logam seperti zink oksida dan magnesium oksida. Kombinasi zink oksida dan asid stearik merupakan sistem pengaktif yang biasa digunakan. Kombinasi ini menghasilkan garam zink stearat *in situ* yang berfungsi melarutkan bahan kuratif yang lain.

d. perencat. Bahan yang digunakan dalam penyebatian getah untuk melengahkan masa skorj tanpa mempengaruhi kadar pematangan dan sifat akhir vulkanisat(67). Biasanya perencat terdiri dari sebatian organik berasid berfungsi merendahkan pH sebatian getah. Contoh perencat yang biasa digunakan ialah N-sikloheksil tioftalamida(CTP).

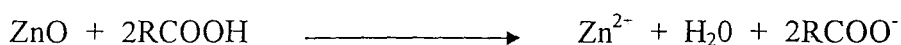
Bahan-bahan yang disebut di atas adalah ramuan yang dikenali sebagai ramuan sistem pemvulkanan sulfur terpecut. Ramuan lain juga boleh ditambah bagi mendapatkan hasil vulkanisat dengan ciri tertentu seperti pewarnaan, anti-perosotan, resin, pembantu pemprosesan dan pengisi.

2.3.2 Mekanisme pemvulkanan.

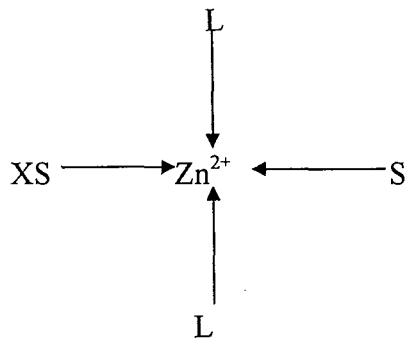
Pengetahuan tentang mekanisme pemvulkanan masih belum lengkap sepenuhnya kerana ia bergantung kepada beberapa faktor seperti sistem pemvulkanan, bilangan, jenis dan kepekatan ramuan yang digunakan serta suhu. Dalam kes pemvulkanan sulfur terpecut kekeliruan masih didapati samada mekanismenya melibatkan radikal bebas atau spesies berkutub(18,19,20). Dengan mengambil kira getah, pencepat dan sistem ZnO/Asid Stearik sebagai ramuan utama, mekanismenya boleh dilihat berlaku dalam 3 langkah:

a. Pembentukan kompleks teraktif pencepat.

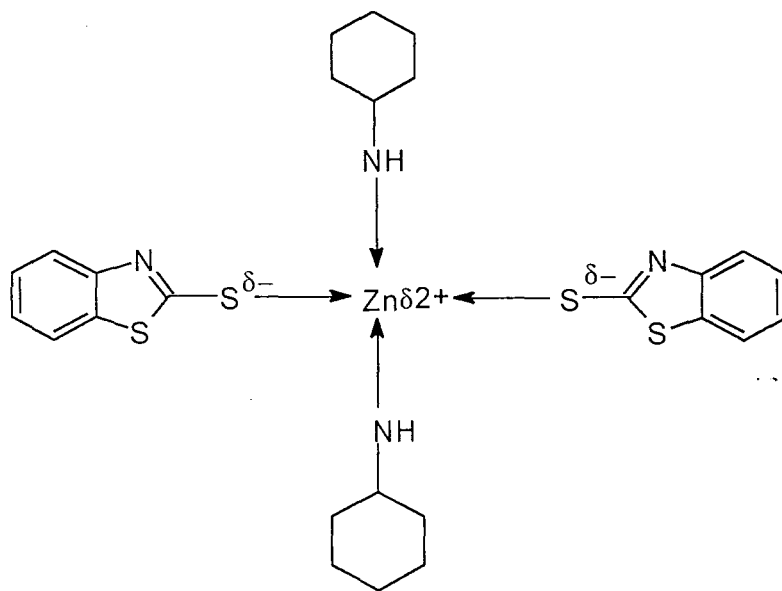
ZnO dan asid stearik akan menghasilkan ion Zn^{2+} secara *in situ*:



Seterusnya Zn^{2+} akan membentuk ikatan datif dengan sulfur yang sedia wujud dengan pencepat untuk membentuk satu kompleks:



dimana XS adalah serpihan kumpulan pencepat seperti kumpulan tiokarbamat benziazil manakala L berupa ligan yang mengandungi unsur nitrogen seperti amina atau ion karboksilat. Bagi sistem pencepat CBS bentuk kompleks boleh digambarkan sebagai:

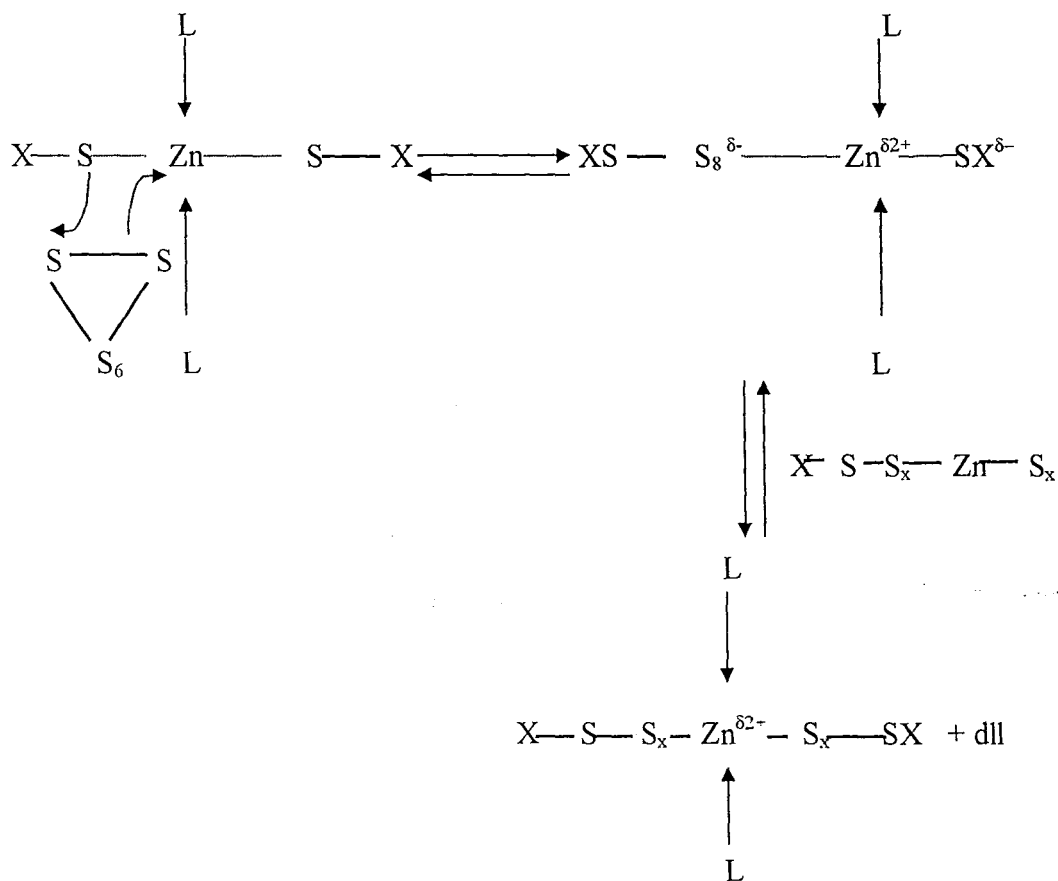


Disamping faktor keterlarutan, dimana pembentukan kompleks ini menolong melarutkan pencepat ke dalam matriks getah, ia juga berupa kompleks yang aktif berbanding sistem tanpa ZnO/asid stearik/pencepat. Ia sangat aktif bertindak balas dengan sulfur dan ini disebabkan oleh:

i. sulfur yang terikat pada $Zn^{\delta 2+}$ dalam kompleks ini bersifat nukleofilik kerana kesan pendermaan pasangan elektronnya kepada Zn^{2+} semasa pembentukan ikatan datif(21).

ii. pembentukan ikatan datif oleh kumpulan amina/ion karboksilat mengurangi nilai cas positif pada Zn^{2+} mengakibatkan ikatan antara Zn- S lemah dan senang terputus.

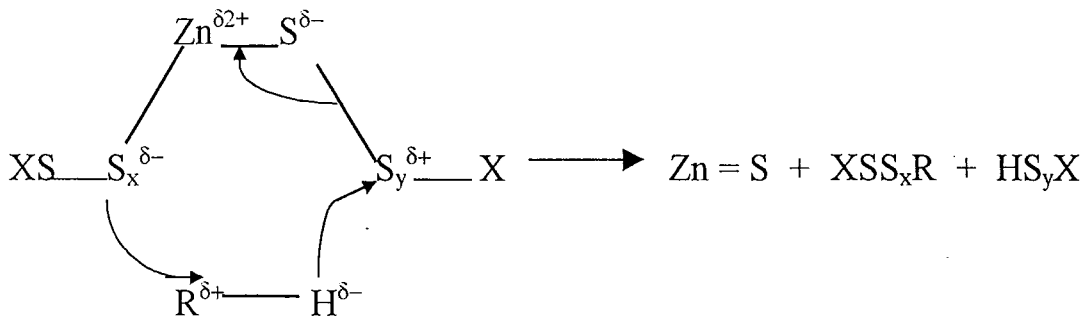
Tindak balas seterusnya dengan sulfur, S_8 , menghasilkan kompleks yang dikenali sebagai agen teraktif pensulfuran:



Kompleks teraktif ini boleh bertindak balas sesama mereka untuk menghasilkan berbagai hasil sampingan.

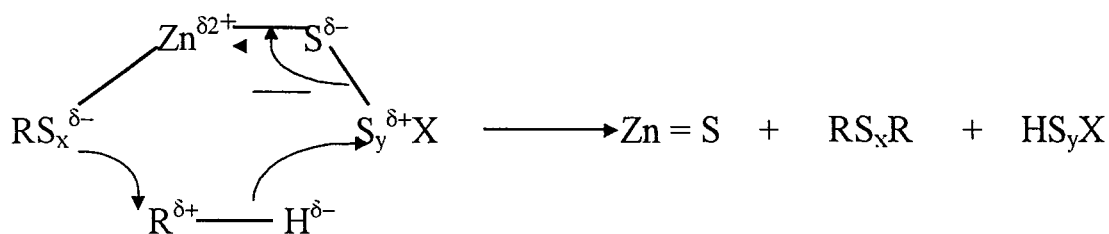
b. Proses sambung-silang awal.

Dengan menganggap serangan agen teraktif pensulfuran keatas molekul getah berlaku secara mekanisme terkutub(20):

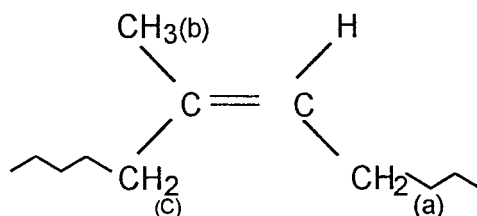


dimana R - H adalah molekul getah. Fungsi Zn^{2+} penting dalam menentukan proses awal ini kerana ia memungkinkan proses pengkutuban ikatan-ikatan spesis yang terlibat. Kehadiran Zn^{2+} menjadikan sulfur bersebelahannya tinggi sifat nukleofilik. Seterusnya sulfur ini akan menyerang karbon dalam molekul getah yang bersifat elektrofilik iaitu karbon allil(22,23). Hidrogen berikatan dengannya iaitu α -metilik atau α -metilenik, pula bersifat nukleofilik seterusnya menyerang sulfur pada agen pensulfuran yang bersifat elektrofilik. Langkah seterusnya ialah pembentukan ikatan polisulfidik dengan molekul getah yang lain:



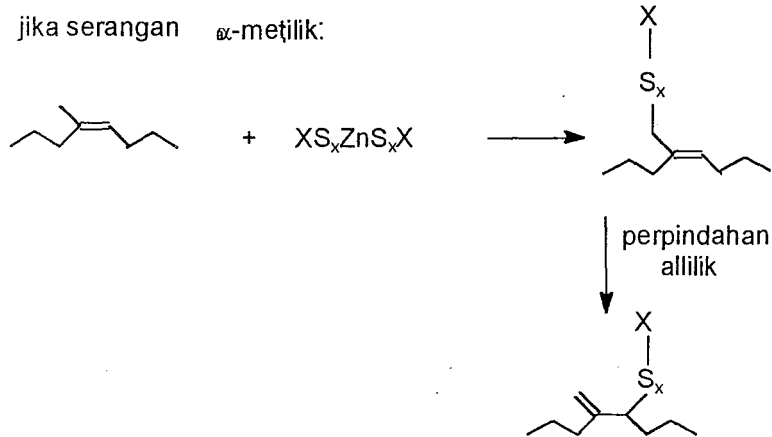
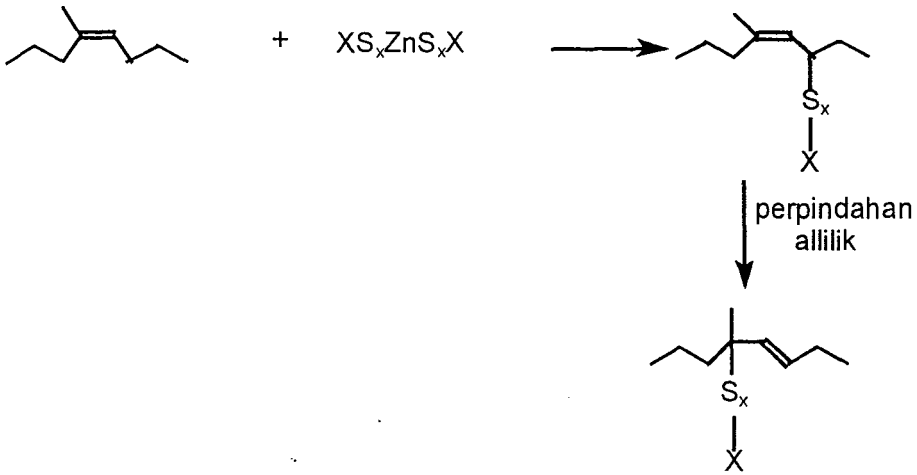


Mekanisme seperti ini memungkinkan pembentukan keadaan peralihan yang stabil kerana pemisahan cas antara spesis yang terlibat adalah kecil. Tambahan pula kumpulan pertio-pencepat yang terhasil boleh dikitar semula ke dalam langkah-langkah berikut. Terdapat dua kedudukan dalam molekul getah yang berupa tapak aktif sambung-silang iaitu kedudukan (a) dan (b) seperti yang ditunjukkan dalam rajah 2.4:



Rajah 2.4 Tapak teraktif sambung-silang

dimana a = α -metilenik dan b = α -metilik. Struktur yang terhasil akibat serangan agen pensulfuran ini boleh juga mengalami perpindahan alilik. Jika serangan a-metilenik:



Serangan pada kedudukan (c) kurang berlaku kerana ia menghasilkan bahan perantara kurang stabil berbanding serangan pada kedudukan (a) dan (b).

c. Pematangan sambung-silang.

Sambung-silang polisulfidik yang terhasil antara rantaian getah boleh mengalami 2 tindak balas utama yang bersaing iaitu penguraian dan pendesulfuran. Tindak balas penguraian