

**SINTESIS DAN PENCIRIAN KIMIA
NANOKOMPOSIT GETAH ASLI TEREPOKSIDA [ENR-50]
DENGAN TERBITAN SILSESKUIZIN:
1,3,5,7,9,11,14-HEPTASIKLOPENTILTRISIKLO[7.3.3.1^{5,11}]-
HEPTASILOKSANA-*endo*-3,7,14-TRIOL DAN
1,3,5,7-TETRAETILBISIKLO[3.3.1]-
TETRASILOKSANA-*ekso*-3,7-DIOL**

ROSNIZA BINTI HAMZAH

**UNIVERSITI SAINS MALAYSIA
2007**

PENGHARGAAN

Syukur Alhamdulillah, akhirnya tesis ini berjaya disiapkan. Alhamdulillah kerana Allah memberikan kekuatan, kesabaran, ketekunan, keupayaan akal dan rezeki dalam menyempurnakan sarjana sains ini dengan cemerlang.

Sekalung jutaan terima kasih ditujukan buat penyelia utama, Profesor Madya Dr. Mohamad Abu Bakar kerana memberikan sepenuh kepercayaan, kesabaran, pengalaman dan bimbingan bagi menyiapkan tesis ini. Terima kasih kepada Dr. Shafida Abdul Hamid sebagai penyelia bersama dan Profesor Dr. Jamil Ismail di atas segala tunjuk ajar dan bimbingan yang tidak berbelah bagi.

Ucapan penghargaan buat Pusat Pengajian Sains Kimia dan Institut Pengajian Siswazah kerana memberi peluang kepada saya mengikuti program Ijazah Sarjana Sains (MSc.) di Universiti Sains Malaysia dan pembiayaan pengajian saya melalui Skim Pengajar Siswazah.

Buat rakan-rakan seperjuangan, terima kasih di atas persahabatan yang akrab, perbincangan dan bantuan yang dihulurkan. Semoga kita bersama cemerlang. Buat insan yang disayangi, Nik Noriman Zulkepli terima kasih kerana sentiasa disampingku menjadi semangat, kekuatan dan menjagaku sepanjang penyiapan tesis ini.

Akhir sekali, teristimewa tesis ini ditujukan kepada keluarga tercinta ayahanda Haji Hamzah Bin Sidek, ibunda Radziah Binti Haji Abdul Kadir kerana berkat doa dan pengorbanan yang tidak pernah jemu untuk melihat anakandanya berjaya. Ibu dan ayah adalah semangatku selama ini. Kepada Fitriyani, Muhammad Safwan dan Roslina semoga kakak menjadi semangat kalian dan belajarlah rajin-rajin.

Sekian, terima kasih.

Yang benar,

(Rosniza Binti Hamzah)

**SINTESIS DAN PENCIRIAN KIMIA NANOKOMPOSIT GETAH ASLI
TEREPOKSIDA [ENR-50] DENGAN TERBITAN SILSESKUIZIN:
1,3,5,7,9,11,14-HEPTASIKLOPENTILTRISIKLO[7.3.3.1^{5,11}]HEPTASILOKSANA-
endo-3,7,14-TRIOL DAN
1,3,5,7-TETRAETILBISIKLO[3.3.1]TETRAILOKSANA-*ekso*-3,7-DIOL**

ABSTRAK

Dua jenis nanokomposit yang terdiri daripada getah asli terepokside (ENR-50) dan terbitan silseskuizin telah disediakan pada suhu bilik (30°C) dan suhu refluks (110°C). Terbitan silseskuizin itu adalah 1,3,5,7,9,11,14-heptasiklopentiltrisiklo-[7.3.3.1^{5,11}]heptasiloksana-*endo*-3,7,14-triol (CpSSQ(OH)₃) dan 1,3,5,7-tetraetilbisiklo-[3.3.1]tetrasiloksana-*ekso*-3,7-diol (EtSSQ(OH)₂). Teknik FTIR, ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR, TGA, DSC, POM, SEM-EDX dan TEM digunakan bagi pencirian komposit. Penyediaan pada suhu bilik menghasilkan komposit adunan fizikal. Dalam komposit ini ENR-50 dan silseskuizin wujud sebagai entiti berasingan. Nilai T_g komposit ini lebih tinggi berbanding T_g ENR-50 akibat kesan pengkompositan. Penyediaan komposit ENR-50 dengan kedua-dua terbitan silseskuizin pada suhu refluks adalah dengan kehadiran mangkin HCl atau SnCl₂.2H₂O. Penyediaan komposit ini menggunakan mangkin HCl menghasilkan komposit hibrid pada tempoh refluks 3 jam sahaja. Tempoh refluks kurang atau lebih daripada 3 jam hanya menghasilkan komposit adunan fizikal. Ini kerana tiada bukaan gelang epoksida ENR-50 berlaku pada tempoh refluks kurang daripada 3 jam dan bukaan gelang epoksida adalah berbalik jika tempoh refluks melebihi 3 jam. Apabila SnCl₂.2H₂O digunakan sebagai mangkin dalam penyediaan komposit ENR-50-CpSSQ(OH)₃, komposit hibrid terbentuk pada kesemua tempoh refluks. Namun, hanya komposit adunan fizikal sahaja diperolehi dalam penyediaan komposit ENR-50-EtSSQ(OH)₂. Komposit hibrid terbentuk melalui pembentukan ikatan silanoksi, Si-O-C, hasil daripada tindak balas antara bukaan gelang epoksida ENR-50 dan silanol silseskuizin. Pengikatan Si-O-C diinterpretasi daripada perubahan anjakan kimia dalam ¹³C dan ²⁹Si NMR. Silikon silanoksi beranjak ~13 ppm ke medan yang lebih tinggi. Anjakan juga berlaku pada karbon C₆ dan C₇ ENR-50. Karbon C₆ kini adalah karbon silanoksi dan karbon C₇ pula berikatan dengan ligan hidroksil pada rantai ENR-50 tersebut. Kehilangan jisim komposit hibrid berlaku pada suhu yang lebih tinggi berbanding komposit adunan fizikal. Pembentukan komposit hibrid menyumbang kepada kehomogenan morfologi bagi silseskuizin dalam ENR-50. CpSSQ(OH)₃ berikatan seperti loket pada rangkaian ENR-50 manakala EtSSQ(OH)₂ mengikat antara dua rangkaian ENR-50. Mangkin SnCl₂.2H₂O yang tertinggal menyumbang surihan klorin yang mematangkan matriks ENR-50.

**SYNTHESES AND CHEMICAL CHARACTERIZATIONS OF EPOXIDIZED
NATURAL RUBBER [ENR-50] WITH SILSESQUIOXANES DERIVATIVES:
1,3,5,7,9,11,14-HEPTACYCLOPENTYLTRICYCLO[7.3.3.1^{5,11}]HEPTASILOXANE-
endo-3,7,14-TRIOL AND
1,3,5,7-TETRAETHYLBICYCLO[3.3.1]TETRASILOXANE-*ekso*-3,7-DIOL**

ABSTRACT

Two types of nanocomposite comprising of epoxidized natural rubber (ENR-50) and silsesquioxane derivatives were prepared at room (30°C) and reflux (110°C) temperatures. The silsesquioxane derivatives used are 1,3,5,7,9,11,14-heptacyclopentyltricyclo[7.3.3.1^{5,11}]heptasiloxane-*endo*-3,7,14-triol (CpSSQ(OH)₃) and 1,3,5,7-tetraethylbicyclo[3.3.1]tetrasiloxane-*ekso*-3,7-diol (EtSSQ(OH)₂). FTIR, ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR, TGA, DSC, POM, SEM-EDX and TEM techniques were used to characterize the composites. Preparations at room temperature yielded physically blended composites. In these composites the ENR-50 and silsesquioxanes existed as separate entities. The T_g of the composites are higher as compared to the T_g of ENR-50 due to the composite effect. Preparations of composites of ENR-50 with both silsesquioxane derivatives at reflux temperature employed HCl or SnCl₂·2H₂O as catalysts. The preparation of these composites using HCl as catalyst yielded hybrid composites only at 3 hrs refluxing. Refluxing of less or more than 3 hrs gave composites that are physically blended. The ENR epoxide ring opening did not occur when reflux was at less than 3 hrs while the ENR epoxide ring opening was reversed when reflux was at more than 3 hrs. When SnCl₂·2H₂O was used as catalyst in the ENR-50-CpSSQ(OH)₃ composite preparations, hybrid composites were obtained at all reflux durations. However, only the physically blended composites were obtained when the silsesquioxane was the EtSSQ(OH)₂. The hybrid composite was formed through silanoxo, Si-O-C, bond formation from the reaction of opened epoxidized ring of ENR-50 and silanol of silsesquioxanes. The silanoxo bond formation was inferred from the difference in chemical shifts of the ¹³C and ²⁹Si NMR. The ²⁹Si chemical shift of silanol silicon was shifted ~13 ppm upfield. C₆ and C₇ carbons of the ENR-50 also showed a shift. C₆ became the silanoxo carbon while C₇ carbon was bonded to hydroxyl ligand. The hybrid composites showed a higher temperature weight loss as compared to the physically blended composites. The formation of the hybrid composites contributed to the morphological homogenization of silsesquioxane in the ENR-50. CpSSQ(OH)₃ were tethered as pendants to ENR-50 chains while EtSQ(OH)₂ were bonded in-between two ENR-50 chains. SnCl₂·2H₂O catalyst residue contributed to the trace amount of chlorine that resulted in the curing of the ENR-50 matrix.

KANDUNGAN

MUKA SURAT

PENGHARGAAN	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KANDUNGAN	v
SENARAI RAJAH	xi
SENARAI JADUAL	xvii
SENARAI PERSAMAAN	xviii
SENARAI SKEMA	xix
SENARAI SINGKATAN	xix
GLOSARI (Bahasa Melayu–Bahasa Inggeris)	xx

BAB 1: PENGENALAN

1.1	Umum	1
1.2	Latar Belakang Penyelidikan ini	3
1.3	Tujuan Tesis	5
1.4	Objektif	5
1.5	Strategi Penyelidikan	5
1.6	Persembahan Tesis	6

BAB 2: TINJAUAN BACAAN

2.1	Pengenalan kepada Sains Nano	7
2.2	Komposit	8
2.2.1	Komposit-nano	8
2.2.2	Komposit-nano Polimer	8
2.2.3	Interaksi antara Matriks dan Pengisi Nano	10
2.3	Silseskuizin (SSQ)	12
2.3.1	Polimer Silseskuizin (poliSSQ)	13
2.3.2	Oligomer Silseskuizin	14
2.3.2.1	Sintesis Oligosilseskuizin	16
	(a) Sintesis secara Kondensasi Hidrolitik Monosilana	18
	(b) Sintesis melalui Tindak Balas Penambahan Kumpulan Alkil	19

	(c) Sintesis melalui Tindak Balas Penyambungan Bucu	20
	(d) Sintesis melalui Kaedah Pembelahan Ikatan Si-O-Si	21
2.3.2.2	Perkembangan Sintesis dan Kimia Oligosilseskuizin	21
	(a) Sintesis Oligosilseskuizin Terkondensasi Tak Lengkap	23
	(b) Sintesis melalui Penyusunan Semula Kerangka POSS	24
	(c) Sintesis Kompleks Oligosilseskuizin-Logam	26
2.4	Komposit Oligosilseskuizin Terkondensasi Tak Lengkap–Polimer	27
2.4.1	Komposit Oligosilseskuizin Terkondensasi Tak Lengkap-Polimer Sintetik	27
2.4.2	Komposit Oligosilseskuizin Terkondensasi Tak Lengkap-Polimer Semulajadi	31
2.5	Polimer Semulajadi dan Terbitannya	32
2.5.1	Getah Asli (NR)	33
2.5.2	Getah Asli Terepoksida (ENR)	36
2.5.3	Penggunaan Pelbagai Jenis Pengisi dalam ENR	40
BAB 3: EKSPERIMEN		
3.1	Bahan Kimia	42
3.2	Peralatan dan Pencirian	42
3.3	Sintesis dan Pencirian	45
3.3.1	ENR-50	46
	3.3.1.1 Penulenan ENR-50	46
	3.3.1.2 Penyediaan Larutan Stok ENR-50	46
	3.3.1.3 Pencirian ENR-50 pada Keadaan Penyediaan Komposit	47
3.3.2	Pencirian CpSSQ(OH) ₃	48
3.3.3	Sintesis dan Penulenan EtSSQ(OH) ₂	48
3.3.4	Penyediaan dan Pencirian Komposit ENR-50 dengan Terbitan Silseskuizin CpSSQ(OH) ₃ dan EtSSQ(OH) ₂	50

3.3.4.1	Komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ [nisbah molar 1:1.05]	51
	(a) Komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ pada Suhu Bilik	51
	(b) Komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ pada Suhu Refluks Bermangkinkan HCl	51
	(c) Komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ pada Suhu Refluks Bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O	52
3.3.4.2	Komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ [nisbah molar 1:1]	53
	(a) Komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ pada Suhu Bilik	53
	(b) Komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ pada Suhu Refluks Bermangkinkan HCl	53
	(c) Komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ pada Suhu Refluks Bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O	53
3.3.5	Penentuan Ikatan Silanoksi antara ENR-50 dan Terbitan Silseskuizin pada Nisbah Jisim 1:1	54

BAB 4: KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

BAHAN MULA

4.1	Pengenalan	55
4.2	Pencirian ENR-50	56
	4.2.1 Spektroskopi FTIR	57
	4.2.2 Spektroskopi ¹ H dan ¹³ C NMR	59
	4.2.3 Analisis Terma	73
	4.2.3.1 TGA dan DTGA	73
	4.2.3.2 DSC	76
4.3	Pencirian CpSSQ(OH) ₃	79
	4.3.1 Spektroskopi FTIR	79
	4.3.2 Spektroskopi ¹ H, ¹³ C dan ²⁹ Si NMR	80
	4.3.3 Analisis Terma	90
	4.3.3.1 TGA dan DTGA	90
	4.3.3.2 DSC	93

4.4	Sintesis dan Pencirian EtSSQ(OH) ₂	95
4.4.1	Spektroskopi FTIR	98
4.4.2	Spektroskopi ¹ H, ¹³ C dan ²⁹ Si NMR	98
4.4.3	Analisis Terma	103
4.4.3.1	TGA dan DTGA	103
4.4.3.2	DSC	105

BAB 5: KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

KOMPOSIT ENR-50-CpSSQ(OH)₃

5.1	Pengenalan	108
5.2	Pencirian Komposit melalui Penyediaan Adunan Larutan pada Suhu Bilik	108
5.2.1	Spektroskopi FTIR	108
5.2.2	Spektroskopi ¹ H dan ²⁹ Si NMR	111
5.2.3	Analisis Terma	113
5.2.3.1	TGA dan DTGA	113
5.2.3.2	DSC	115
5.3	Penyediaan dan Pencirian Komposit pada Suhu Refluks dengan Bermangkinkan HCl	116
5.3.1	Spektroskopi FTIR	117
5.3.2	Spektroskopi ¹ H dan ²⁹ Si NMR	119
5.3.3	Analisis Terma	124
5.3.3.1	TGA dan DTGA	124
5.3.3.2	DSC	125
5.4	Penyediaan dan Pencirian Komposit pada Suhu Refluks dengan Bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O	126
5.4.1	Spektroskopi FTIR	127
5.4.2	Spektroskopi ¹ H dan ²⁹ Si NMR	129
5.4.3	Analisis Terma	132
5.4.3.1	TGA dan DTGA	132
5.4.3.2	DSC	134

BAB 6: KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

KOMPOSIT ENR-50–EtSSQ(OH)₂

6.1	Pengenalan	137
6.2	Penyediaan dan Pencirian Komposit melalui Pengadunan Larutan pada Suhu Bilik	137
6.2.1	Spektroskopi FTIR	137
6.2.2	Spektroskopi ¹ H dan ²⁹ Si NMR	138
6.2.3	Analisis Terma	141
6.2.3.1	TGA dan DTGA	141
6.2.3.2	DSC	141
6.3	Penyediaan dan Pencirian Komposit pada Suhu Refluks dengan Bermangkinkan HCl	144
6.3.1	Spektroskopi FTIR	144
6.3.2	Spektroskopi ¹ H dan ²⁹ Si NMR	147
6.3.3	Analisis Terma	149
6.3.3.1	TGA dan DTGA	149
6.3.3.2	DSC	150
6.4	Penyediaan dan Pencirian Komposit pada Suhu Refluks dengan Bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O	152
6.4.1	Spektroskopi FTIR	152
6.4.2	Spektroskopi ¹ H dan ²⁹ Si NMR	155
6.4.3	Analisis Terma	158
6.4.3.1	TGA dan DTGA	158
6.4.3.2	DSC	158

BAB 7: KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

PENENTUAN KARBON SILANOksi, PEMBENTUKKAN DAN MORFOLOGI KOMPOSIT HIBRID ENR–50–TERBITAN SILSESKUIZIN

7.1	Pengenalan	162
7.2	Penentuan Karbon Silanoksi	162
7.2.1	Komposit Hibrid ENR-50–CpSSQ(OH) ₃	162
7.2.2	Komposit Hibrid ENR-50–EtSSQ(OH) ₂	165
7.2.3	Permangkinan Asid Am	167

7.3	Pembentukan Komposit Hibrid ENR-50-Terbitan Silseskuizin	168
7.4	Fasa dan Morfologi Komposit	171
7.4.1	Komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃	171
7.4.2	Komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂	176
BAB 8: PENUTUP		
8.1	Pengenalan	180
8.2	Kesimpulan	180
8.3	Cadangan Penyelidikan akan Datang	184
RUJUKAN		185
LAMPIRAN		
LAMPIRAN 1		206
SENARAI PENERBITAN DAN SEMINAR		207

SENARAI RAJAH

MUKA SURAT

Rajah 2.1	Pengkelasan silseskuizin	12
Rajah 2.2	Struktur unit ulangan polifenilsilseskuizin dan polifenilsilokzin	13
Rajah 2.3	Contoh oligosilseskuizin (a) terkondesasi lengkap dan (b) terkondensasi tak lengkap	16
Rajah 2.4	Sebatian [(c-C ₆ H ₁₁) ₇ Si ₇ O ₉ (OH) ₃] (1), [(c-C ₆ H ₁₁) ₆ Si ₆ O ₉] (2) dan [(c-C ₆ H ₁₁) ₈ Si ₈ O ₁₁ (OH) ₂] (3) daripada tindak balas kondensasi hidrolitik kinetik sikloheksiltriklorosilana	18
Rajah 2.5	Pembentukan POSS daripada trisilanol melalui oligosilseskuizin mudah	20
Rajah 2.6	Tindak balas hidrosililasi propena dengan oktahidro POSS	20
Rajah 2.7	Tindak balas am penyambungan bucu trisilanol silseskuizin	22
Rajah 2.8	Pembelahan ikatan Si-O-Si pada POSS	22
Rajah 2.9	Struktur siklopentil trisilanol silseskuizin (4), silkoheptil trisilanol silseskuizin (5) dan sikloheptil tetrasilanol silseskuizin (c-C ₇ H ₁₃) ₆ Si ₆ O ₇ (OH) ₄ (6)	23
Rajah 2.10	Struktur diagram okta-POSS, deka-POSS dan dodeka-POSS	25
Rajah 2.11	Tindak balas pembentukan titanium–oligosilseskuizin	26
Rajah 2.13	Struktur <i>cis</i> -1,4-poliisoprena	34
Rajah 2.14	Struktur unit ulangan ENR-50	36
Rajah 3.1.	Carta alir bagi eksperimen yang dijalankan dalam penyelidikan ini	45
Rajah 3.2	Carta alir bagi sintesis EtSSQ(OH) ₂ dan pengasingan campurannya	49
Rajah 4.1	Spektrum FTIR (a) ENR-50 dan (b) ENR-50 pada keadaan refluks dan refluks bermangkin (c) HCl dan (d) SnCl ₂ .2H ₂ O	58
Rajah 4.2	Perlabelan jenis proton dan karbon dalam ENR-50	59
Rajah 4.3	Spektrum (a) ¹ H NMR bagi ENR-50 dan (b) COSY bagi ENR-50	61
Rajah 4.4	Spektrum ¹ H NMR bagi ENR-50 yang direfluks selama tiga jam	62
Rajah 4.5	Spektrum ¹ H NMR bagi ENR-50 yang direfluks selama tiga jam dengan mangkin HCl	64
Rajah 4.6	Spektrum ¹ H NMR bagi ENR-50 yang direfluks selama tiga jam dengan mangkin SnCl ₂ .2H ₂ O	67
Rajah 4.7	Spektrum dan data ¹³ C NMR bagi ENR-50	69

Rajah 4.8	Contoh urutan triad unit epoksida (E) dan unit isoprena (C) dalam ENR-50	70
Rajah 4.9	Spektrum (a) ^{13}C NMR dan (b) ringkasan anjakan kimia bagi (i) ENR-50 pada keadaan refluks dan refluks bermangkin (ii) HCl dan (iii) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72
Rajah 4.10	Siri termogram TGA ENR-50 dan pada keadaan penyediaan komposisinya	74
Rajah 4.11	Siri termogram DTGA ENR-50 dan pada keadaan penyediaan komposisinya	75
Rajah 4.12	Siri termogram DSC bagi ENR-50 dan pada keadaan penyediaan komposisinya	78
Rajah 4.13	Spektrum FTIR sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$	79
Rajah 4.14	Spektrum dan data ^1H NMR sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$ dalam pelarut CDCl_3	81
Rajah 4.15	Spektrum dan data ^{13}C NMR sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$ dalam CDCl_3	82
Rajah 4.16	Simetri molekul $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$. Kedudukan atom (a) silikon Si_a sebagai pusat simetri (b) terhadap silikon silanol, Si_b dan (c) silikon pada kedudukan tertutup, Si_c	84
Rajah 4.17	Spektrum ^{29}Si NMR sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$ (pelarut CDCl_3 , suhu 25°C)	84
Rajah 4.18	Spektrum-spektrum ^{29}Si NMR sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$ dalam pelarut (v/v); 75% CDCl_3 dan 25% piridina pada suhu (a) 25°C , (b) 35°C , (c) 45°C dan (d) 55°C	86
Rajah 4.19	Interaksi antara sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$ dan piridina	87
Rajah 4.20	Interaksi intramolekul dan intermolekul sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$ melalui ikatan hidrogen	88
Rajah 4.21	Spektrum-spektrum ^{29}Si NMR sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$ dalam pelarut (v/v) 75% CDCl_3 , 25% piridina dan satu titik D_2O pada suhu (a) 25°C , (b) 35°C , (c) 45°C dan (d) 55°C	89
Rajah 4.22	Interaksi intermolekul silanol sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$ dan D_2O	90
Rajah 4.23	Termogram dan data TGA dan DTGA sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$	92
Rajah 4.24	Termogram dan data DSC sebatian $\text{CpSSQ}(\text{OH})_3$	94
Rajah 4.25	Kromatografi gas sampel $\text{EtSSQ}(\text{OH})_2$	96
Rajah 4.26	Cadangan struktur $\text{EtSSQ}(\text{OH})_2$	97

Rajah 4.27	Spektrum dan data FTIR sebatian EtSSQ(OH) ₂	99
Rajah 4.28	Spektrum dan data ¹ H NMR sebatian EtSSQ(OH) ₂	99
Rajah 4.29	Spektrum dan data ¹³ C NMR EtSSQ(OH) ₂	100
Rajah 4.30	Spektrum-spektrum ²⁹ Si NMR sebatian EtSSQ(OH) ₂ dalam pelarut (a) CDCl ₃ dan (b) CDCl ₃ campur satu titik D ₂ O pada suhu 25°C, 35°C, 45°C dan 55°C	102
Rajah 4.31	Termogram dan data TGA dan DTGA bagi sebatian EtSSQ(OH) ₂	104
Rajah 4.32	Termogram dan data DSC sebatian EtSSQ(OH) ₂	106
Rajah 4.33	Model tiga dimensi sebatian EtSSQ(OH) ₂	106
Rajah 4.34	Pengikatan hidrogen intermolekul sesama sebatian EtSSQ(OH) ₂	107
Rajah 4.35	Imej TEM sebatian EtSSQ(OH) ₂ yang (a) bebentuk kiub pelbagai saiz dan (b) bertindanan sesama sendiri menghasilkan rantaian panjang yang berlapis–lapis	107
Rajah 5.1	Spektrum FTIR komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu bilik	109
Rajah 5.2	Pengikatan hidrogen intermolekul antara silanol CpSSQ(OH) ₃ dan epoksida ENR-50	110
Rajah 5.3	Spektroskopi dan data ¹ H NMR komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu bilik	112
Rajah 5.4	Spektrum ²⁹ Si NMR komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu bilik	113
Rajah 5.5	Termogram dan data TGA dan DTGA komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu bilik	114
Rajah 5.6	Termogram dan data DSC komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu bilik	116
Rajah 5.7	Spektrum-spektrum FTIR komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkin HCl pada pelbagai tempoh refluks	118
Rajah 5.8	Spektrum-spektrum ¹ H NMR komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan HCl pada pelbagai tempoh refluks	120
Rajah 5.9	Spektrum-spektrum ²⁹ Si NMR komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan HCl pada pelbagai tempoh refluks	123
Rajah 5.10	Termogram TGA dan DTGA komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan HCl pada tempoh refluks selama 3 jam	124
Rajah 5.11	Termogram dan data DSC komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan HCl pada tempoh refluks selama 3 jam	126

Rajah 5.12	Spektrum–spektrum FTIR komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	128
Rajah 5.13	Interaksi antara CpSSQ(OH) ₃ dan SnCl ₂ .2H ₂ O	128
Rajah 5.14	Spektrum–spektrum ¹ H NMR komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	130
Rajah 5.15	Spektrum–spektrum ²⁹ Si NMR komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	132
Rajah 5.16	Termogram TGA komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	133
Rajah 5.17	Termogram DTGA komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	134
Rajah 5.18	Termogram dan data DSC komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada tempoh refluks 3 jam (a) pemanasan pertama, (b) pemanasan kedua	136
Rajah 6.1	Spektrum FTIR komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu bilik	138
Rajah 6.2	Spektrum dan data ¹ H NMR komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu bilik	140
Rajah 6.3	Spektrum ²⁹ Si NMR komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu bilik	140
Rajah 6.4	Termogram dan data TGA dan DTGA komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu bilik	142
Rajah 6.5	Termogram DSC komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu bilik	143
Rajah 6.6	Spektrum FTIR komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks mangkin HCl pada pelbagai tempoh refluks	146
Rajah 6.7	Ikatan silanoksi antara EtSSQ(OH) ₂ dan ENR-50	146
Rajah 6.8	Spektrum dan data ¹ H NMR komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks mangkin HCl pada pelbagai tempoh refluks	148
Rajah 6.9	Spektrum–spektrum ²⁹ Si NMR komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks mangkin HCl pada pelbagai tempoh refluks	149
Rajah 6.10	Termogram TGA komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks bermangkinkan HCl pada pelbagai tempoh refluks	151

Rajah 6.11	Termogram DTGA komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks bermangkinkan HCl pada pelbagai tempoh refluks	151
Rajah 6.12	Termogram dan data DSC bagi komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks bermangkinkan HCl pada tempoh refluks selama 3 jam	153
Rajah 6.13	Spektrum–spektrum FTIR komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	154
Rajah 6.14	Spektrum dan data ¹ H NMR komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	156
Rajah 6.15	Spektrum–spektrum ²⁹ Si NMR komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks mangkin SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	157
Rajah 6.16	Termogram TGA komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	159
Rajah 6.17	Termogram DTGA komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada pelbagai tempoh refluks	159
Rajah 6.18	Termogram dan data DSC komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ adunan suhu refluks mangkin SnCl ₂ .2H ₂ O pada tempoh refluks selama (a) 1 jam, (b) 3 jam dan (c) 5 jam	161
Rajah 7.1	Spektrum ¹³ C NMR bagi komposit hibrid ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ bermangkinkan (a) HCl dan (b) SnCl ₂ .2H ₂ O pada tempoh refluks tiga jam	163
Rajah 7.2	Spektrum dan data ¹³ C NMR komposit hibrid ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ bermangkinkan HCl yang direfluks selama tiga jam	166
Rajah 7.3	Mikrograf SEM komposit ENR-50–EtSSQ(OH) ₂ bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O menunjukkan agregat SnCl ₂ .2H ₂ O (warna putih) pada permukaan komposit	171
Rajah 7.4	Morfologi (a) CpSSQ(OH) ₃ , (b) komposit adunan suhu bilik, (c-g) komposit adunan suhu refluks bermangkinkan HCl pada tempoh refluks 1 sehingga 5 jam, (h-l) komposit adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada tempoh refluks 1 sehingga 5 jam	173
Rajah 7.5	Morfologi dan data mikrograf SEM–EDX komposit ENR-50–CpSSQ(OH) ₃ adunan suhu refluks bermangkinkan SnCl ₂ .2H ₂ O pada tempoh refluks 3 jam	175

Rajah 7.6 Morfologi (a) EtSSQ(OH)_2 , (b) komposit adunan suhu bilik, (c-g) komposit adunan suhu refluks mangkin HCl pada tempoh refluks 1 sehingga 5 jam, (h-l) komposit adunan suhu refluks mangkin $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pada tempoh refluks 1 sehingga 5 jam

177

SENARAI JADUAL

		MUKA SURAT
Jadual 2.1	Sifat bahan untuk aplikasi sebagai bahan rendah-k	29
Jadual 2.2	Sifat-sifat fizik dan kimia NR	35
Jadual 2.3	Perbandingan sifat fizik NR dan ENR	39

SENARAI PERSAMAAN

MUKA SURAT

Persamaan 2.1	19
Persamaan 2.2	19
Persamaan 2.3	36
Persamaan 2.4	36
Persamaan 4.1	63
Persamaan 4.2	63
Persamaan 4.3	63
Persamaan 4.4	66
Persamaan 4.5	66
Persamaan 4.6	66
Persamaan 4.7	92
Persamaan 4.8	97
Persamaan 4.9	97
Persamaan 5.1	119
Persamaan 5.2	131
Persamaan 7.1	168
Persamaan 7.2	168
Persamaan 7.3	168
Persamaan 7.4	179

SENARAI SKEMA

MUKA SURAT

Skema 7.1	Kedudukan kiub CpSSQ(OH) ₃ pada rantaian ENR-50 melalui pengikatan silanoksi	169
Skema 7.2	Kedudukan EtSSQ(OH) ₂ pada rantaian ENR-50 (yang berasingan) melalui pengikatan silanoksi	170

SENARAI SINGKATAN

FTIR	– Spektroskopi Penyerapan Inframerah
DSC	– Kalorimetri Pengimbasan Pembezaan
DTGA	– Analisis Termogravimetri Pembezaan
EDX	– X-ray Pembelauan Elektron
GC	– Kromatografi Gas
GC-MS	– Kromatografi Gas bergandingan Spektrometri Jisim
HCl	– Asid Hidroklorik
HPLC	– Kromatografi Cecair Berprestasi Tinggi
JMR	– Jisim Molekul Relatif
MS	– Spektrometri Jisim
NMR	– Resonans Megnetik Resonans
NR	– Getah asli
POM	– Mikroskopi Optik Pengutub
SEM	– Mikroskopi Pengimbasan Elektron
SnCl ₂ .2H ₂ O	– Stanum(II) klorida dihidrat
TEM	– Mikroskopi Transmisi Elektron
TGA	– Analisis Termogravimetri
XRD	– Pembelauan Sinar X-Ray
ENR-50	– Getah Asli Terepoksida 50 %

GLOSARI
(Bahasa Melayu–Bahasa Inggeris)

Bahan berfasa nano	– Nanophase material
Bahan berstruktur nano	– Nanostuctured material
Bergabung	– Coalesce
Berhablur tinggi	– High crystallinity
Bertindihan	– Overlap
Bilangan titik	– Set number of points
Cecorong	– Timble
Ceper aluminium	– Aluminium pan
Dot kuantum	– Quantum dot
Fosfat logam	– Metal phosphate
Garis dasar	– Baseline
Gugusan	– Cluster
Kadar rileksasi	– Relaxation rate
Kalkogenid	– Chalcogenides
Kamiran	– Integral
Keamatan	– Intensity
Keselanjaran saluran	– Channel continuity
Koloid	– Colloid
Kristal nano	– Nanocrystal
Lebar spektra	– Spectral width
Lempung	– Clay
Menghablur tanpa terikan	– Non-strain crystallization
Oksida logam	– Metal oxide
Pelambat bakar	– Fire retardant

Pengimidaan terma	– Thermal imidization
Pengkompolimeran	– Copolymerization
Penyejat berputar	– Rotary evaporator
Penyepuhlindapan terma	– Thermal annealing
Pepejal bersilika	– Siliceous solids
Perambangan	– Treshold
Polimer pukal	– Bulk polymer
Polimer yang dimatangkan	– Cured polymer
Punaran	– Etching
Rendah-k	– Low-k
Regangan	– Stretching
Sawar	– Barrier
Set saiz pemprosesan dimensi	– Set size for processing in dimension
Silseskuizin	– Silsesquioxanes
Skala jauh	– Long range
Skoj mooney	– Scotch Mooney
Suhu matang matriks	– Matrix curing temperature
Tegasan tensil	– Tensile stress
Tembereng	– Segment
Tensil	– Tensile
Terkutub	– Polarized
Tipisan nipis	– Thin film
Urutan triad	– Triad sequence
Zarah nano	– Nanoparticle

BAB 1:

PENGENALAN

1.1 Umum

Nanoteknologi merupakan bidang yang paling berpotensi untuk berkembang pesat pada abad ke 21 (Alpert, 2006). Pembangunan seramik dan polimer nanokomposit dalam industri bahan telah dikaji dengan meluas (Polymer Nanocomposite, 2005a). Istilah nanokomposit adalah merujuk kepada pengabungan bahan pengisi berdimensi nanometer ke dalam suatu sistem matriks terutamanya polimer (Nanotechnology, 2006). Kehadiran bahan pengisi dalam matriks polimer mampu memperbaiki sifat mekanikal polimer selain sebagai medium yang melindungi dan menstabilkan bahan pengisi daripada tindak balas kimia (Noriman, 2005).

Nanokomposit dihasilkan dengan mengabungkan pengisi nano ke dalam matriks polimer melalui sama ada teknik pencampuran pelarut, pempolimeran *in-situ* atau kaedah pencampuran peleburan. Teknik pencampuran pelarut melibatkan pemelarutan polimer di dalam pelarut organik diikuti dengan penambahan pengisi nano sebagai fasa tersebar. Pempolimeran *in-situ* merupakan teknik menyebarkan pengisi nano ke dalam matriks melalui pempolimeran iaitu dengan kehadiran pemula atau mangkin (Nanotechnology, 2006). Bagi kaedah pencampuran peleburan, polimer dileburkan terlebih dahulu dan kemudiannya ditambahkan dengan bahan pengisi (Nanofiller, 2006a). Kaedah ini dapat memperbaiki kekuatan fizikal dan mekanikal polimer (Nanofiller, 2006b) namun luas permukaan yang berinteraksi antara pengisi nano dan matriksnya tidaklah sebaik yang diharapkan walaupun partikel nano tersebar secara homogen dalam matriksnya (Pukánszky, 2005).

Di pasaran terdapat pelbagai pengisi nano yang biasa digunakan, contoh adalah seperti alumina, boehemit, kalsium karbonat, karbon hitam, karbon tiub-nano, gentian karbon, lempung teraktif, lempung semulajadi diproses, lempung sintetik, lempung organik, lempung montmorilonit, wallastonit, kaolin, seramik, silika, oligosilseskuizin, mika, mineral, grafit, emas, selulosa, gentian semulajadi, magnesium hidroksida, fosfat, talkum, titanium oksida, zink oksida, zirkornia (Nanofiller, 2006b).

Oligomer silseskuizin (oligosilseskuizin) digunakan dengan meluas sebagai bahan pengisi nano dalam pelbagai matriks polimer (Silsesquioxanes, 2005). Ia merupakan partikel silika terkecil dengan diameter kubunya 1.5 nm (Lichtenhan, 2006), mempunyai takat lebur yang tinggi dan larut dalam pelarut tertentu jika dibandingkan dengan silika komersil (Lichtenhan, 2006). Antara polimer sintetik yang sering digunakan bersama oligosilseskuizin ialah polimetil metakrilat (Kopesky et al., 2006), poliimida (Huang et al., 2005a, Seckin et al., 2005), polistirena (Song et al., 2006), polipropilena (Fina et al., 2005), polikarbonat (Zhao dan Schiraldi, 2005) resin epoksi (Barral et al., 2005; Dodiuk et al., 2005; Liu et al., 2005b) dan resin fenolik (Zhang et al., 2006). Polimer semulajadi yang digunakan sebagai matriks oligosilseskuizin pula seperti kitosan (Tishehenko dan Bleha, 2005), dan poli[3-hidroksialkanoat] (Hany et al., 2005). Pada persekitaran bertekanan tinggi, oligosilseskuizin berkelakuan sebagai bahan pengstabil matriks polimer (Polidan, 2006). Oligosilseskuizin yang bersifat polar dapat mengawal keseragaman taburan pengisi nano dalam matriks polimer (Deng, 2005). Selain itu, modifikasi kimia terhadap kumpulan aktif oligosilseskuizin dan matriks polimer menghasilkan paut silang antara keduanya (POSS, 2005).

Malaysia merupakan pengeluar utama getah asli terepoksida (ENR) iaitu polimer semulajadi yang dimajukan (Rubber, 2005) dan sesuai diaplikasikan sebagai bahan matriks nanokomposit. ENR kebanyakannya digunakan sebagai matriks polimer dalam

pelbagai jenis pengisi seperti karbon hitam (Nanoparticles vs Rubber, 2006), silika (Li et al., 2006), logam (Nanosonic Metal RubberTM, 2006), karbon tiub-nano (Atieh et al., 2006).

ENR yang merupakan komoditi di Malaysia yang setanding dengan polimer sintetik dari segi sifat kimia dan fiziknya. Penggunaannya sebagai matriks polimer tidak memerlukan tempoh pencampuran yang lama dan pemrosesannya tidak membebaskan haba yang banyak dan risiko pengurangan nilai skoj adalah rendah. ENR juga dapat melekat dengan baik bersama pengisi yang ditambah selain komposit yang dihasilkan tidak memerlukan penjagaan yang rapi pada tempoh yang lama. Selain itu, penggunaannya juga menjimatkan kos pengeluaran dan tidak mencemarkan alam sekitar kerana ia boleh dikitar semula (The Goodness and Advantages of Reclaimed Rubber, 2006).

Keistimewaan ENR-50 ialah mempunyai kumpulan aktif iaitu gelang epoksida yang boleh dibuka melalui proses kimia untuk berpaut silang dengan kumpulan aktif pengisi. Hal ini kerana tindak balas khusus yang berlaku pada kumpulan aktif ENR dengan kumpulan aktif oligomer silseskuizin dapat menghasilkan suatu komposit hibrid yang mampu berdaya saing dalam pelbagai bidang aplikasi kejuruteraan.

1.2 Latar Belakang Penyelidikan ini

Penyelidikan ini dijalankan untuk mengkaji interaksi pengikatan kimia yang wujud antara pengisi oligosilseskuizin dengan matriks polimer getah asli terepoksida (ENR-50). Pengisi yang digunakan dalam penyelidikan ini ialah jenis oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap iaitu 1,3,5,7,9,11,14-heptasiklopentiltrisiklo [7.3.3.1^{5,11}] heptasiloksana-*endo*-3,7,14-triol yang diringkaskan sebagai CpSSQ(OH)₃ dan pengisi yang lagi satu ialah 1,3,5,7-tetraetilbisiklo[3.3.1]tetrasiloksana-*ekso*-3,7-diol yang diringkaskan sebagai

EtSSQ(OH)₂, CpSSQ(OH)₃ dan EtSSQ(OH)₂ mempunyai kumpulan hidroksil yang aktif tetapi berbeza pada jenis kumpulan alkil, struktur kerangka silseskuizin, bilangan dan kedudukan kumpulan hidroksil dalam unjuran konformasi molekulnya.

ENR-50 yang digunakan sebagai matriks polimer juga mempunyai kumpulan aktif berasaskan gelang epoksida. Pembukaan primer gelang epoksida akan menghasilkan spesis perantara yang mampu berikatan kimia dengan kumpulan hidroksil CpSSQ(OH)₃ dan EtSSQ(OH)₂. Akhirnya akan terhasil suatu komposit hibrid ENR-50 dengan terbitan silseskuizin. Selain itu, dalam penyelidikan ini, penggunaan mangkin HCl dan SnCl₂.2H₂O yang juga dikaji sama ada mampu untuk menghasilkan pembukaan gelang epoksida.

Penyelidikan terhadap kajian pembentukan hibrid tidak banyak dilakukan melalui teknik pencirian kimia (Klabunde, 2001). Ia didorong oleh tindak balas pembentukan hibrid dan mekanismenya yang sukar difahami. Maka diharapkan penyelidikan ini dapat memahami sifat akhir suatu hibrid melalui pengikatan kimia yang berlaku antara pengisi dan polimer dan juga perubahan susunan atom dalam molekulnya.

Analisis spektroskopi FTIR digunakan sebagai teknik penskrinan awal untuk mengesan perubahan kumpulan berfungsi dalam hibrid. Teknik spektroskopi ¹H, ¹³C dan ²⁹Si NMR digunakan untuk mengesan pengikatan dalam hibrid berdasarkan perubahan anjakan kimia bagi atom yang terlibat. Analisis terma TGA dan DTGA berperanan untuk melihat perbezaan profil terma bagi komposit hibrid. Teknik terma DSC pula khusus untuk melihat perubahan suhu peralihan kaca matriks akibat kehadiran pengisi dalam matriks kesan daripada pengkompositan dan penghibridan. Selain itu dengan menggunakan teknik pencirian kimia, kuantiti produk yang diperlukan adalah jauh lebih sedikit berbanding kuantiti yang diperlukan jika menggunakan teknik pencirian fizik dan mekanik.

1.3 Tujuan Tesis

Tujuan penyelidikan ini ialah mensintesis dan mencirikan nanokomposit getah asli terepoksida [ENR-50] dengan terbitan silseskuizin; 1,3,5,7,9,11,14-heptasiklopentiltrisiklo-[7.3.3.1^{5,11}]heptasiloksana-*endo*-3,7,14-triol dan 1,3,5,7-tetraetilbisiklo[3.3.1]tetra-siloksana -*ekso*-3,7-diol melalui kaedah pengadunan biasa pada suhu bilik (30°C) dan yang bermangkinkan HCl atau SnCl₂.2H₂O pada suhu refluks (110°C).

1.4 Objektif

Objektif kajian yang dijalankan adalah:

- i. Menghasilkan dan mencirikan komposit CpSSQ(OH)₃-ENR-50 melalui kaedah pengadunan biasa dan juga yang bermangkinkan HCl atau SnCl₂.2H₂O.
- ii. Mensintesis sebatian 1,3,5,7-tetraetilbisiklo [3.3.1] tetrasiloksana-*ekso*-3,7-diol; (EtSSQ(OH)₂) melalui tindak balas kondensasi hidrolitik etiltriklorosilana serta penulenan dan pencirian sebatian tersebut.
- iii. Menghasilkan dan mencirikan komposit EtSSQ(OH)₂-ENR-50 melalui kaedah pengadunan biasa dan juga yang bermangkinkan HCl atau SnCl₂.2H₂O.

1.5 Strategi Penyelidikan

Penyelidikan ini terbahagi kepada dua bahagian utama. Bahagian pertama terdiri daripada bahan mula iaitu ENR-50, CpSSQ(OH)₃ dan EtSSQ(OH)₂. Matriks polimer yang digunakan iaitu ENR-50 dituliskan di dalam makmal (Lee et al., 2005) dan dicirikan. Kajian terhadap kestabilan struktur rantai ENR-50 juga dikaji pada pelbagai keadaan penyediaan komposit seperti suhu bilik (30°C), suhu refluks (110°C) dan suhu refluks (110°C) dengan kehadiran mangkin HCl dan SnCl₂.2H₂O. CpSSQ(OH)₃ komersil perlu

dicirikan terlebih dahulu. Manakala EtSSQ(OH)₂ disintesis, dituliskan dan kemudiannya dicirikan.

Bahagian kedua pula ialah penyediaan komposit. Terdapat dua jenis komposit ENR-50 dengan terbitan silseskuizin yang disediakan iaitu komposit ENR-50–CpSSQ(OH)₃ dan komposit ENR-50–EtSSQ(OH)₂. Komposit ini diadun pada suhu bilik dan suhu refluks dengan bermangkinkan HCl dan juga bermangkinkan SnCl₂·2H₂O. Nisbah molar antara ENR-50 dan terbitan silseskuizin yang ditetapkan dalam penyediaan kedua-dua jenis komposit ini ialah 1:1.

1.6 Persembahan Tesis

Tesis ini dibahagikan kepada lapan bab. Bab 1 merupakan pengenalan kepada kajian nanokomposit yang dibentangkan dalam tesis ini dan Bab 2 adalah kajian literatur. Bab 3 adalah eksperimen dan teknik pencirian kimia yang dijalankan terhadap bahan mula dan komposit dalam penyelidikan ini. Keputusan dan perbincangan pula diberikan dalam Bab 4 hingga 7. Bab 4 memfokuskan kepada bahan mula. Bab 5 pula membincangkan pencirian kimia komposit ENR-50–CpSSQ(OH)₃ dan Bab 6 adalah mengenai komposit ENR-50–EtSSQ(OH)₂. Bab 7 adalah klimaks tesis; iaitu penentuan karbon silanoksi pada rantai ENR-50 dengan pengisi CpSSQ(OH)₃ dan EtSSQ(OH)₂ bagi komposit hibrid masing-masing. Bab 8 merangkumi kesimpulan penyelidikan dan cadangan penyelidikan pada masa depan. Istilah yang digunakan dalam tesis ini merujuk kepada kamus Istilah Kimia (Bahasa Inggeris–Bahasa Malaysia) terbitan Dewan Bahasa dan Pustaka, Kuala Lumpur (1987). Senarai istilah yang digunakan dimuatkan dalam glosari.

BAB 2:

TINJAUAN LITERATUR

2.1 Pengenalan kepada Sains Nano

Sains nano merupakan cabang terkini kajian dan aplikasi sains terhadap bahan yang berdimensi nanometer (nm) iaitu 1×10^{-9} m. Terdapat tujuh istilah yang sering digunakan untuk menerangkan keadaan bahan tersebut iaitu gugusan, koloid, zarah nano, kristal nano, bahan berstruktur nano, bahan berfasa nano dan dot kuantum.

Gugusan adalah gabungan sehingga 50 unit atom atau molekul. Contoh gugusan adalah molekul yang dikelilingi oleh ligan yang membenarkan pemencilan setiap spesis molekulnya. Koloid merujuk kepada fasa cecair yang stabil yang mengandungi zarah dalam julat saiz 1-1000 nm. Zarah nano merupakan zarah pepejal dalam julat saiz 1-1000 nm yang bersifat tak berhablur, gumpalan hablur (hablur tunggal atau bukan). Kristal nano adalah zarah pepejal yang terdiri daripada hablur tunggal dalam julat saiz nanometer. Bahan berstruktur nano merujuk kepada sebarang bahan pepejal yang mempunyai dimensi nanometer. Dimensi nanometer dikelaskan kepada satu, dua dan tiga dimensi. Contoh bahan nanometer satu dimensi adalah seperti wayar nipis, bahan nanometer dua dimensi seperti lempung, oksida logam, fosfat logam, kalkogenid dan bahan nanometer tiga dimensi seperti zeolit. Istilah bahan berfasa nano juga merujuk kepada bahan berstruktur nano atau bersaiz nano. Dot kuantum pula mencirikan suatu zarah yang didapati akibat pengurangan dimensi suatu bahan nanometer. Contohnya ialah pengurangan bahan nanometer tiga dimensi kepada dua dimensi atau satu dimensi (Klabunde, 2001).

2.2 Komposit

Komposit merupakan gabungan dua atau lebih bahan seperti gabungan antara logam-logam, seramik-seramik, logam-polimer, seramik-polimer dan polimer-polimer. Fasa pegun biasanya adalah pengisi yang merupakan media yang tersebar dalam fasa matriks. Tiga kelompok utama komposit ialah gentian, laminar dan zarah. Komposit gentian menggunakan gentian di dalam suatu matriks untuk memperkuatkannya. Komposit laminar merupakan lapisan komposit yang diikat dengan matriks. Komposit zarah ialah zarah pengisi yang tersebar di dalam fasa matriks dalam bentuk serbuk, memanjang atau pun hablur (Novesar, 2001).

2.2.1 Komposit-nano

Komposit-nano merupakan gabungan antara pengisi dan matriks. Pengisi yang digunakan mestilah berdimensi nanometer. Jika pelbagai pengisi digunakan dalam penyediaan komposit, sekurang-kurangnya satu daripada pengisi tersebut berdimensi nanometer untuk membolehkan komposit itu dikelaskan sebagai komposit-nano (Vaia, 2005).

2.2.2 Komposit-nano Polimer

Komposit-nano polimer merupakan gabungan matriks polimer dan bahan pengisi yang bersaiz nanometer. Apabila bahan pengisi bersaiz nanometer ditambahkan kepada matriks polimer, bahan tersebut tersebar sebagai zarah halus, berstruktur seperti jarum atau sebagai lapisan dalam matriksnya. Secara tidak langsung, kehadiran bahan pengisi ini mempengaruhi kekuatan komposit yang dihasilkan. Walau bagaimanapun, mekanisme interaksi antara pengisi nano dan matriksnya kurang difahami tetapi potensi komposit-

nano yang dihasilkan dapat dijangkakan (Klabunde, 2001). Kuantiti bahan pengisi yang bersaiz sangat kecil atau dalam dimensi nanometer hanya perlu digunakan dalam kuantiti yang sedikit sahaja kerana zarah nano menyediakan luas permukaan yang tinggi dan kebanyakan atom pada zarah tersebut berada pada permukaannya. Hal ini memberikan suatu kelebihan berbanding sampel pukal kerana kereaktifan permukaan atom dapat digunakan sepenuhnya (Dodiuk et al., 2005). Sebagai contoh, interaksi sebatian getah dengan pengisi tertentu boleh terbentuk melalui penjerapan fizikal, penjerapan kimia dan interaksi mekanikal antara pengisi dan matriks getah.

Antara bahan pengisi yang kerap digunakan adalah silika. Kumpulan hidroksil pada permukaan silika menyebabkan interaksi yang kuat antara pengisi-pengisi dan penjerapan bahan berpolar melalui ikatan hidrogen (Choi, 2002a). Ikatan hidrogen yang terbentuk melalui kumpulan silanol pada permukaan silika menyebabkan pembentukan struktur sekunder iaitu agregat dan aglomerat antara partikel-partikel silika (Mackenzie, 1997). Hal ini menyebabkan penyebaran silika yang tak sekata dan sifat pembalikan asal yang lemah jika dibandingkan dengan pengisi karbon hitam (Choi, 2002b). Maka untuk mengatasi masalah ini alkil-silana digunakan bagi menggantikan silika. Ia bertujuan untuk mengurangkan kesan kumpulan silanol per unit luas permukaan dan secara tidak langsung dapat mengurangkan pembentukan agregat dan aglomerat sesama zarah silika melalui pengurangan kumpulan silanol (Suzuki et al., 2002).

Semenjak akhir 1980-an, komposit-nano polimer telah dipelopori secara komersil oleh organisasi dan makmal penyelidikan. Toyota merupakan syarikat yang pertama mengkomersilkan komposit-nano melalui penggunaan komposit pada model keretanya. Semenjak itu, kebanyakan syarikat otomobil dan bukan otomobil mula mengkaji komposit-nano secara meluas (Polymer Nanocomposites, 2005b). Oleh yang demikian, komposit-nano polimer menunjukkan sifat-sifat terma dan ketahanan yang lebih baik berbanding

polimer induknya. Antaranya adalah memperbaiki ketahanan polimer, menghasilkan bahan yang lebih ringan, kerintangan suhu yang tinggi, memperbaiki permukaan polimer agar lebih cantik, menambahbaikan kelemahan suatu polimer induk, proses pemrosesan yang lebih mudah berbanding resin konvensional dan berdaya kitar semula (Forte Nanocomposite, 2004).

2.2.3 Interaksi antara Matriks dan Pengisi Nano

Interaksi antara pengisi nano dan matriks dikelaskan kepada dua interaksi utama iaitu interaksi fizikal dan interaksi kimia. Interaksi fizikal melibatkan pencampuran biasa atau adunan antara pengisi nano dan matriks tanpa berlakunya sebarang ikatan kimia antara keduanya. Interaksi kimia melibatkan ikatan kimia yang terbentuk antara pengisi nano dan matriks seperti ikatan kovalen, ikatan ionik, daya van der Waals atau lain-lain. Secara amnya, interaksi kimia menyumbangkan interaksi antara muka yang lebih baik antara pengisi nano dan matriksnya berbanding interaksi fizikal semata-mata. Secara tidak langsung, sifat-sifat asal matriksnya dapat diperbaiki (Kickelbick, 2003).

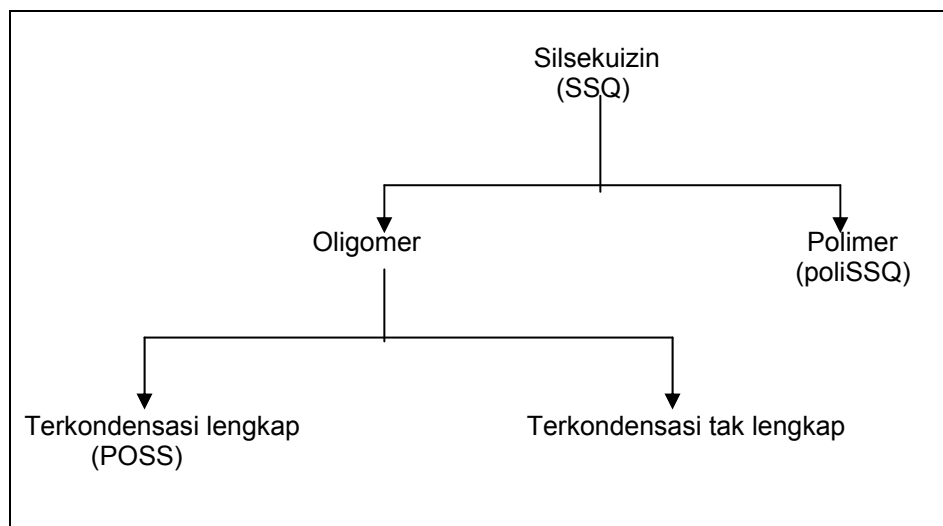
Sifat akhir sesuatu bahan heterogen seperti komposit ditentukan oleh empat faktor iaitu komponen, komposisi, struktur dan interaksi antara muka pengisi dan matriksnya. Oleh kerana komponen yang digunakan terdiri daripada pelbagai fasa, maka interaksi antara muka wujud di antara fasa-fasa tersebut. Kajian dan pengubahsuaian interaksi antara muka bahan komposit adalah sangat penting untuk membolehkan produk itu dibangunkan.

Antara muka didefinisikan sebagai kawasan yang mempunyai hanya dua dimensi. Hal ini bermaksud permukaan antara dua fasa yang bertemu (Kolanski, 2002). Dalam suatu sistem heterogen, antara fasa terbentuk sebagai suatu lapisan nipis dan sifatnya yang berbeza daripada komponen asal. Sebagai contoh, antara fasa wujud apabila suatu polimer menjerap ke atas permukaan sesuatu partikel yang tidak rata dan menghasilkan kawasan-kawasan pada permukaan partikel yang terisi dengan polimer. Fenomena antara fasa ini berakhir jika berlaku difusi iaitu penyebaran dalam semua arah antara kedua-dua fasa tersebut (Pukánszky, 2005).

Konsep komposit-nano adalah untuk membolehkan interaksi antara muka yang lebih baik antara bahan pengisi nano dan matriks polimer. Namun begitu, sifat-sifat komposit-nano bukan hanya ditentukan oleh bilangan interaksi antara muka yang wujud. Masalah kritikal dalam bidang ini adalah luas permukaan interaksi yang terbentuk antara pengisi nano dan matriksnya tidaklah sebaik yang diharapkan walaupun partikel nano tersebar secara homogen dalam matriksnya (Pukánszky, 2005). Sebagai contoh, proses sol-gel bagi penyediaan suatu hibrid organik-takorganik melibatkan sistem mikrofasa yang terdiri daripada pelbagai struktur dan morfologi. Morfologi akhir produk sangat dipengaruhi oleh interaksi antara muka yang wujud. Interaksi antara fasa komponen organik dan takorganik dapat diperbaiki dengan penambahan agen penggandingan yang sering digunakan bagi menghasilkan ikatan kovalen antara fasa. Struktur jaringan dicirikan melalui ketumpatan paut silang yang wujud dalam sistem dengan menganggap hanya ikatan kovalen sahaja yang wujud (Matějka et al., 2004). Namun begitu, proses sol-gel memerlukan masa yang lebih lama (terutamanya sesetengah zeolit) dan/atau keadaan tindak balas yang sangat selektif. Kehadiran kumpulan hidroksil pada produk yang dihasilkan melalui proses sol-gel menjadikannya bersifat hidrofilik (Mackenzie, 1997).

2.3 Silseskuizin (SSQ)

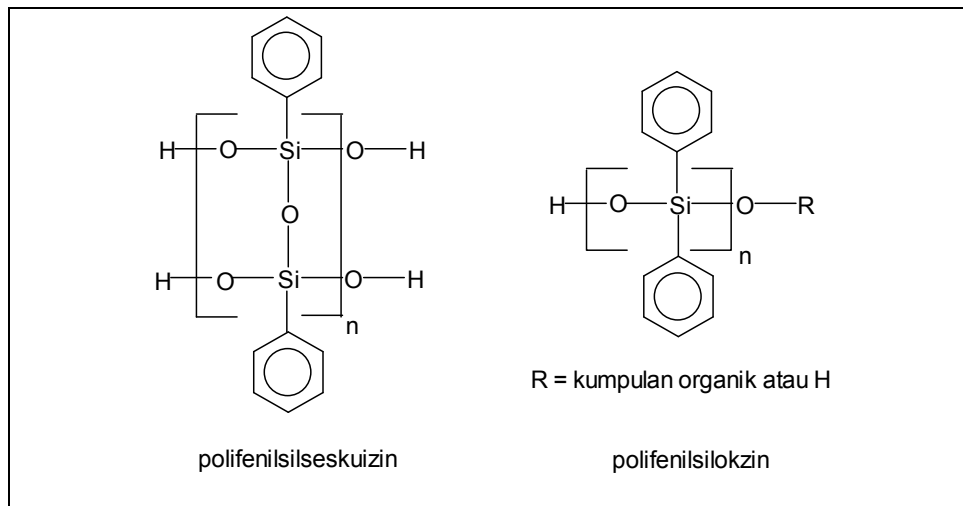
Silseskuizin (SSQ) merupakan sebatian organosilikon oligomerik tiga dimensi (Deng, 2005). Perkataan silseskuizin berasal daripada takrifan satu setengah (*sesqui*) atom oksigen dan kumpulan hidrokarbon (*ane*) yang terikat pada setiap atom silikon. Secara amnya, kerangka silseskuizin terdiri daripada unit tetrahedron dengan atom silikon terikat kepada tiga oksigen dan satu kumpulan penukarganti, R. Tiga atom oksigen berfungsi sebagai titian yang menghubungkan dua atom silikon daripada unit tetrahedron yang lain atau sebagai titian antara atom silikon dengan atom hidrogen demi membentuk kumpulan silanol. Secara amnya, silseskuizin terbahagi kepada dua kelas utama iaitu spesies polimer dan spesies oligomer, Rajah 2.1 (Pescarmona, 2003). Spesies polimer silseskuizin adalah jaringan unit-unit oligomer yang sama atau berbeza. Ia juga dikenali sebagai polisilseskuizin (poliSSQ). Oligomer silseskuizin atau oligosilseskuizin adalah struktur diskret yang terdiri daripada bilangan terhad unit tetrahedron.



Rajah 2.1 Pengkelasan silseskuizin.

2.3.1 Polimer Silseskuizin (poliSSQ)

Polisilseskuizin (poliSSQ) merupakan spesies polimer silseskuizin. Ianya berbeza dari polisilokzin yang mana adalah spesies polimer siloksana (polisiloksana). PoliSSQ dan polisilokzin dibezakan oleh unit ulangan pada formula molekul, kumpulan hujung dalam unit ulangan masing-masing dan dimensinya. Formula empirik bagi poliSSQ ialah $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ manakala formula empirik bagi polisilokzin ialah $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ dimana R ialah hidrogen atau kumpulan organik. PoliSSQ mempunyai silanol sebagai kumpulan hujung dalam unit ulangannya tetapi kumpulan hujung unit ulangan polisilokzin adalah mana-mana kumpulan organik selain silanol (Wallace et al., 2000; Lee et al., 2001). Contoh poliSSQ ialah polifenilsilseskuizin dan contoh polisilokzin ialah polifenilsilokzin seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.2.



Rajah 2.2. Struktur unit ulangan polifenilsilseskuizin dan polifenilsilokzin.

Polisilokzin merupakan polimer dengan struktur 2 dimensi (2D) seperti tetangga dan lapisan yang menyebabkan ianya kurang sesuai untuk kegunaan optik. Kekurangan utama polisilokzin adalah interaksi antara molekulnya yang lemah sehingga polimer itu

tidak mampu wujud sebagai fiber atau filem nipis (Abe dan Gunji, 2004). Manakala PoliSSQ bersifat 3 dimensi (3D) iaitu berstruktur kerangka paut silang, kiub dan sfera (Abe dan Gunji, 2004). PoliSSQ juga sesuai digunakan untuk mendapatkan polimer pada darjah paut silang yang tinggi (Wallace et al., 2000). PoliSSQ digunakan dengan meluas dalam industri elektronik terutamanya dalam pembuatan cip integrasi (Lyu et al., 2004). Hal ini kerana poliSSQ mempunyai pemalar dielektrik yang rendah ~ 2.7 , kestabilan terma yang tinggi sehingga 500°C , kekuatan mekanikal yang baik dan kurang bersifat penyerap lembapan (Lee et al., 2001). Selain industri elektronik, poliSSQ banyak digunakan dalam industri bahan mentah seperti penghasilan resin kerana sifat-sifat fizikal dan kimia yang sangat baik terutama kerintangan yang tinggi terhadap plasma oksigen. Ia juga digunakan sebagai bahan penglitup untuk menghasilkan suatu lapisan permukaan terhadap substrat polimer, logam dan seramik kerana mempunyai kerintangan terma yang baik. Selain itu, permukaan litupan yang dihasilkan adalah homogen, rata dan tahan rekah (Abe et al., 2000). PoliSSQ juga digunakan sebagai bahan seramik dan bahan tambah dalam kejuruteraan plastik. Penambahan polisilseskuizin ke dalam suatu sistem polimer mempengaruhi kebolehan spinan polimer tersebut dan menstabilkannya sehingga suhu 500°C dan mengekalkan pemalar dielektriknya yang rendah (Lyu et al., 2004).

2.3.2 Oligomer Silseskuizin

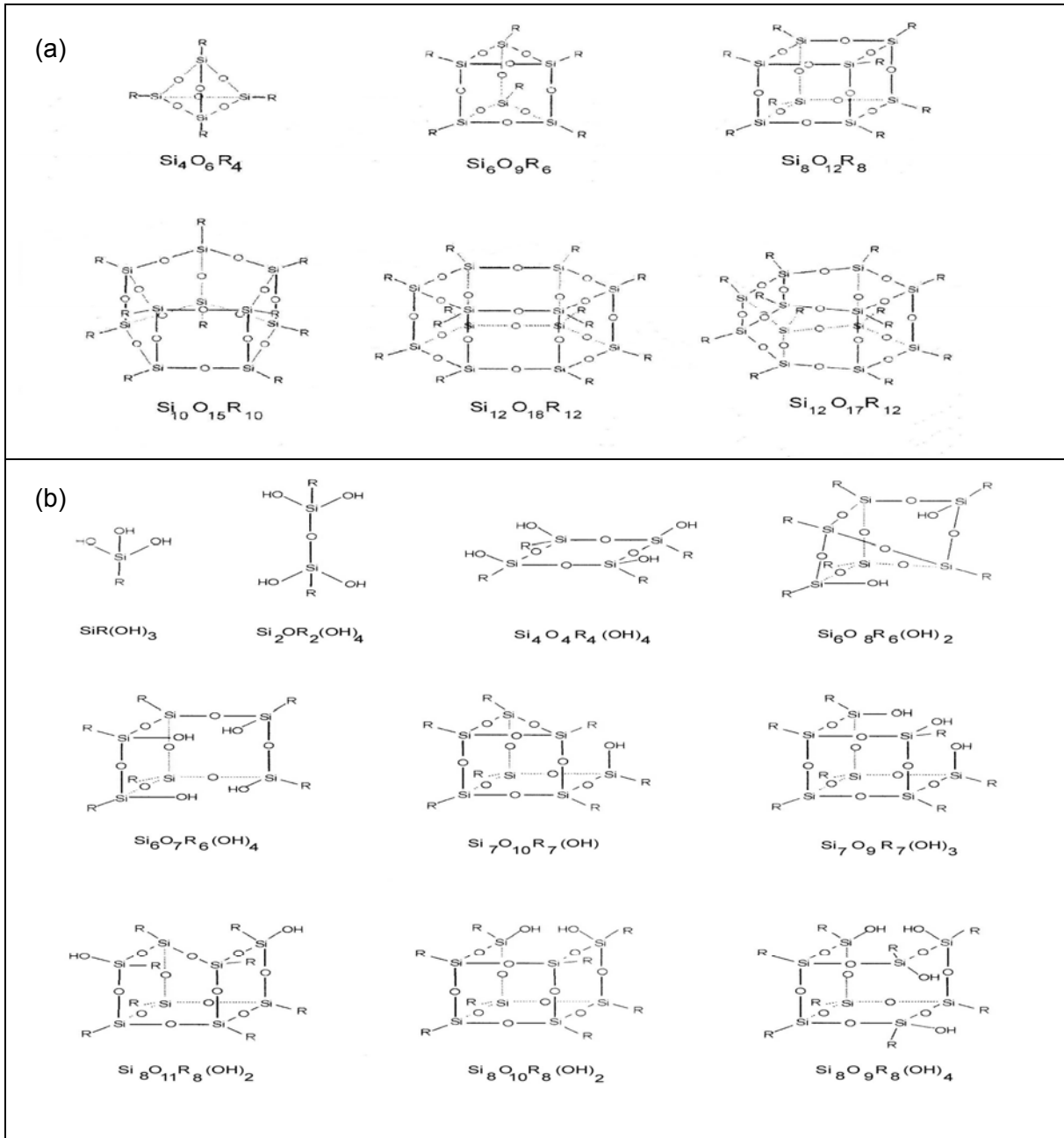
Oligomer Silseskuizin atau oligosilseskuizin boleh dibahagikan kepada oligosilseskuizin terkondensasi lengkap dan oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap. Contoh oligosilseskuizin terkondensasi lengkap dan terkondensasi tak lengkap masing-masing ditunjukkan dalam Rajah 2.3(a) dan (b) (Pescarmona, 2003).

Oligosilseskuizin terkondensasi lengkap memberikan struktur kerangka polihedral dengan pelbagai sudut simetri dan biasanya dirujuk sebagai POSS iaitu singkatan

daripada perkataan Inggeris “*polyhedral oligomeric silsesquioxanes*”, Rajah 2.3(a) (Pescarmona, 2003). Formula am POSS ialah $(\text{RSiO}_{1.5})_a$, dimana a ialah suatu integer, $a \geq 2$ dan R adalah mana-mana kumpulan penukarganti organik biasanya metil, vinil, fenil dan kumpulan penukarganti halogen. Namun begitu, amat jarang didapati $a = 2$ kerana kerangka yang wujud mempunyai geometri yang sangat sterik (Pescarmona, 2003). Kiub POSS merupakan partikel silika dengan saiz diameter kiub sekecil mungkin (Sellinger dan Laine, 1996). Sebagai contoh, kerangka POSS yang diwakili oleh $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{R}_8$ (Rajah 2.3(a)) berdiameter kiub 0.53 nm (Lichtenhan, 2006). Sekiranya kiub POSS berikatan dengan kumpulan organik, julat diameter kiub POSS akan berada antara 1–3 nm (Choi et al., 2001).

Manakala oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap mempunyai kumpulan hidroksil pada kerangkanya, Rajah 2.3(b) (Pescarmona, 2003). Formula am oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap ialah $\text{R}_a\text{Si}_a\text{O}_{(1.5a-0.5b)}(\text{OH})_b$ dimana R ialah atom hidrogen atau kumpulan organik, a dan b adalah integer. Integer a mewakili bilangan alkil dan atom silikon yang wujud. Manakala integer b mewakili kumpulan silanol yang wujud terhadap perwakilan $(\text{OH})_b$. Kebiasaannya penambahan kata bilangan seperti mono-, di-, tri-, tetra- dan lain-lain adalah merujuk kepada bilangan silanol yang hadir terhadap oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap. Sebagai contoh, oligosilseskuizin yang mempunyai dua kumpulan silanol juga diringkaskan sebagai disilanol silseskuizin.

Oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap dan POSS mempunyai simetri tertentu terhadap kerangkanya. Sebagai contoh, oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap seperti $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OH})_4$ bersimetri C_{2v} dan $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ bersimetri C_{3v} . Manakala POSS seperti $\text{R}_4\text{Si}_4\text{O}_6$ bersimetri T_d , $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$ bersimetri D_{3h} , $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ bersimetri O_h , $\text{R}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{15}$ bersimetri D_{5h} dan $\text{R}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{18}$ bersimetri D_{6h} .



Rajah 2.3. Contoh oligosilseskuizin (a) terkondensasi lengkap dan (b) terkondensasi tak lengkap (Pescarmona, 2003).

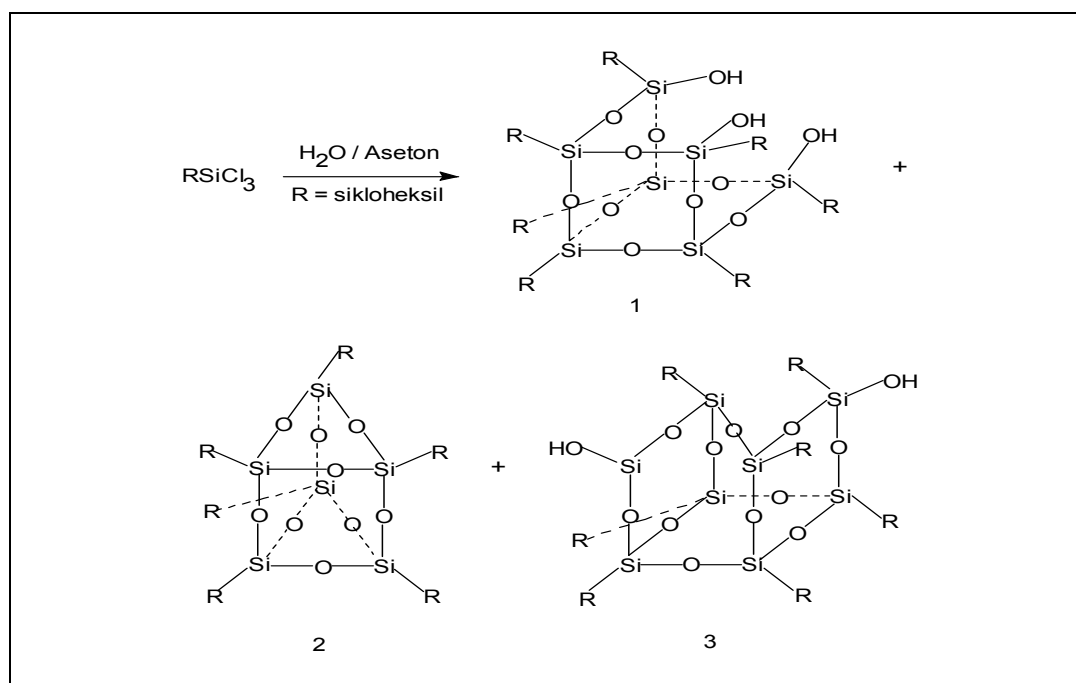
2.3.2.1 Sintesis Oligosilseskuizin

Tindak balas ko-hidrolisis antara dimetilklorosilana, metiltriklorosilana dan silikon tetraklorida menyebabkan penyusunan terma yang menghasilkan sebatian POSS telah

pada awalnya dilaporkan oleh Scott (1946). Tindak balas ini menghasilkan sepuluh sebatian metilpolisilokzin yang telah berjaya dipencilkan. Produk–produk tersebut dibahagikan kepada dua sub-produk iaitu kumpulan metilpolisiklopolisilokzin dan metilspiropolisilokzin. Kumpulan metilpolisiklopolisilokzin terdiri daripada $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_5\text{O}_6$, $(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_6\text{O}_7$, $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_6\text{O}_8$, $(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_7\text{O}_9$, $(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_8\text{O}_{11}$, $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{2n}$ dan kumpulan metilspiropolisilokzin pula terdiri daripada $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_5\text{O}_6$, $(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_6\text{O}_7$, $(\text{CH}_3)_{12}\text{Si}_7\text{O}_8$, $(\text{CH}_3)_{14}\text{Si}_8\text{O}_9$. Kesemua produk yang berjaya dipencilkan seperti dinyatakan di atas merupakan sebatian POSS. Hal ini kerana hanya ikatan silikon dan oksigen sahaja yang terlibat dalam penyusunan terma bagi membentuk struktur kerangka POSS.

Brown dan Vogt (1965) pula telah melaporkan penemuan pertama sikloheksiltrisilanol yang terhasil daripada tindak balas kondensasi hidrolitik kinetik sikloheksiltriklorosilana di dalam larutan aseton basah. Tiga hasil yang telah dipencilkan daripada tindak balas kondensasi ini ialah sebatian $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ iaitu sikloheksil trisilanol silseskuizin (**1**), sebatian $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_6\text{Si}_6\text{O}_9$ iaitu sikloheksil POSS (**2**) dan sebatian $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ iaitu sikloheksil disilanol silseskuizin (**3**). Skema tindak balas penghasilan sebatian **1**, **2** dan **3** ini diberikan dalam Rajah 2.4. Penyediaan sikloheksil trisilanol silseskuizin iaitu sebatian **1** ini amat mudah kerana hanya melibatkan tindak balas kondensasi sikloheksiltriklorosilana dalam aseton basah pada suhu bilik. Namun begitu, tempoh masa yang sangat panjang kira-kira 3 hingga 6 minggu diperlukan untuk mendapatkan hasil **1** ini. Selain itu, kuantiti bahan tindak balas yang banyak dan pemencilan hasil perlu dilakukan pada awal masa tindak balas. Ia merupakan suatu faktor penghad terhadap penyediaan sebatian trisilanol **1**. Selain sebatian **1**, Brown (1965) telah berjaya melakukan tindak balas polikondensasi feniltriklorosilana dalam aseton basah yang menghasilkan feniltrisilanol silseskuizin.

Selain daripada sintesis oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap dan POSS melalui tindak balas kondensasi hidrolitik monosilana, terdapat juga beberapa kaedah utama lain iaitu pembelahan ikatan Si-O-Si, tindak balas kumpulan alkil dan tindak balas penyambungan bucu. Hal ini dibentangkan dibawah.

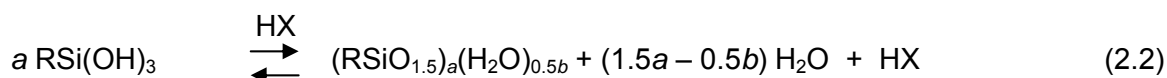


Rajah 2.4. Sebatian $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3]$ (1), $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_6\text{Si}_6\text{O}_9]$ (2) dan $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$ (3) hasil daripada tindak balas kondensasi hidrolitik kinetik sikloheksiltriklorosilana (Brown dan Vogt, 1965).

(a) Sintesis secara Kondensasi Hidrolitik Monosilana

Tindak balas kondensasi hidrolitik monosilana, RSiX_3 (dimana $\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}, \text{OEt}$ dsbnya), melibatkan dua langkah. Langkah pertama, persamaan (2.1) adalah tindak balas hidrolisis monosilana yang menghasilkan trisilanol. Tindak balas ini berlaku dengan sangat cepat dan hasil sampingan, HX bertindak sebagai mangkin dalam langkah kedua.

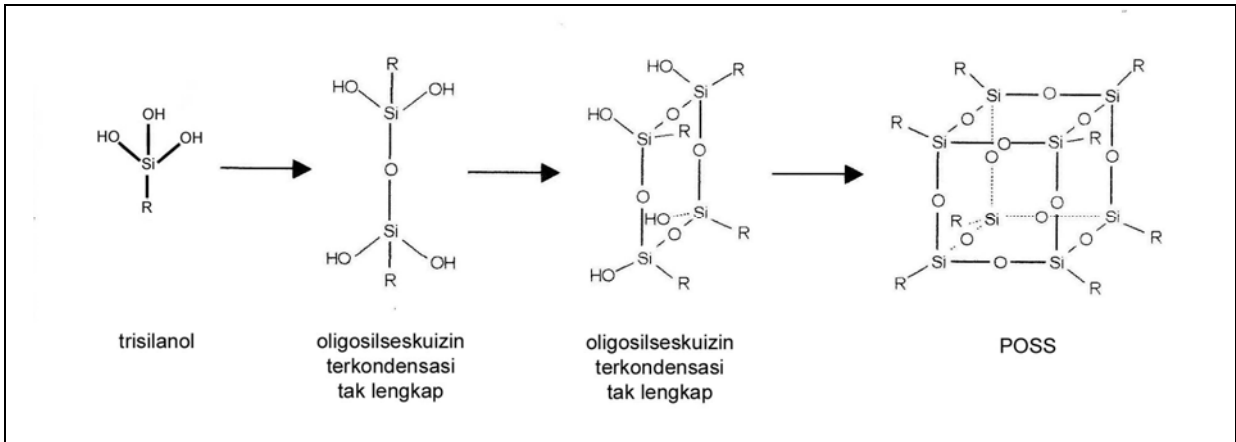
Langkah kedua, persamaan (2.2) pula melibatkan kondensasi trisilanol yang menghasilkan pelbagai spesis oligosilseskuizin sama ada terkondensasi tak lengkap dan atau POSS.



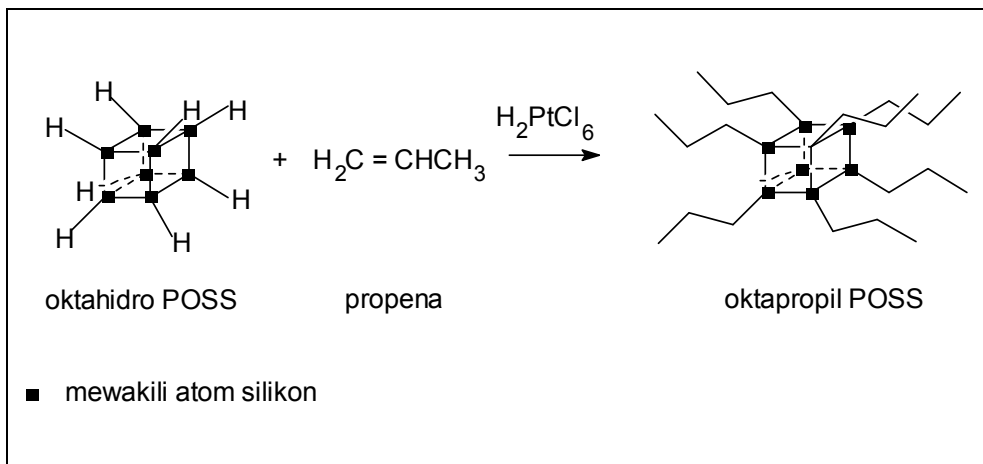
Contoh pembentukan POSS daripada trisilanol melalui oligosilseskuizin mudah diberikan dalam Rajah 2.5. Pengikatan Si-O-Si juga dikenali sebagai moieti takorganik O-Si-O, dibina melalui hidrolisis dan kondensasi trisilanol dan tidak mejejaskan pengikatan kumpulan organik pada atom silikon (Pescarmona, 2003).

(b) Sintesis melalui Tindak Balas Penambahan Kumpulan Alkil

Terdapat sesetengah oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap yang amat sukar dihasilkan melalui kaedah kondensasi hidrolitik. Melalui kaedah sintesis ini, POSS yang berstruktur kiub, $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ atau oktahidro POSS, $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ditindak balaskan dengan hidrokarbon tak tepu karbon 1,2 dengan kehadiran H_2PtCl_6 sebagai mangkin untuk membolehkan penambahan kumpulan organik pada atom silikon. Contoh tindak balas ini ditunjukkan pada Rajah 2.6.



Rajah 2.5. Pembentukan POSS daripada trisilanol melalui oligosilseskuizin mudah (Pescarmona, 2003).



Rajah 2.6. Tindak balas hidrosililasi propena dengan oktahidro POSS.

(c) Sintesis melalui Tindak Balas Penyambungan Bucu

Tindak balas penyambungan bucu pada oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap terutamanya trisilanol silseskuizin digunakan untuk menghasilkan kiub POSS. Feher et al., (1989a) telah melakukan tindak balas antara sikloheksil trisilanol silseskuizin, $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ dan organotriklorosilana dengan kehadiran amina menghasilkan

oktasilseskuizin dengan satu penukargantian organo pada satu bucu kiub POSS seperti ditunjukkan dalam Rajah 2.7.

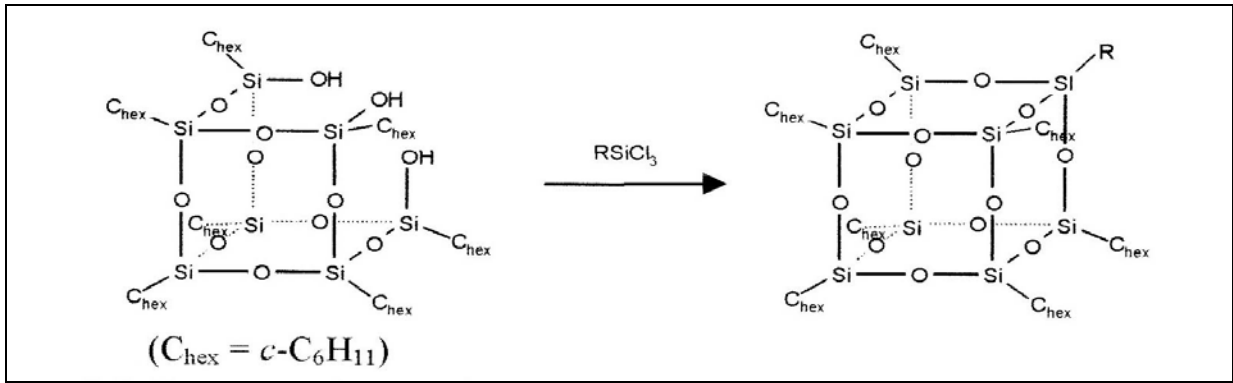
(d) Sintesis melalui Kaedah Pembelahan Ikatan Si-O-Si

Kaedah ini digunakan untuk mensintesis oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap melalui pembelahan ikatan Si-O-Si pada POSS (Feher et al., 1997). Tindak balas ini melibatkan penggunaan asid kuat (HBF_4/BF_3 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ atau $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) atau bes $[\text{Et}_4\text{N}]^+\text{OH}^-$, Rajah 2.8.

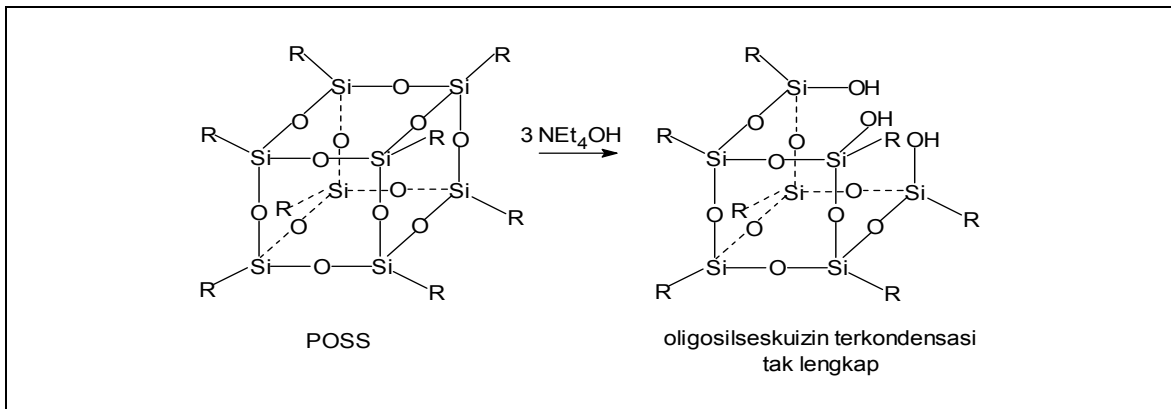
2.3.2.2 Perkembangan Sintesis dan Kimia Oligosilseskuizin

POSS dan oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap digunakan dengan meluas dalam bidang seramik dan dijadikan model untuk mengkaji modifikasi kimia pada permukaan gel silika. Oleh kerana bentuk makromolekulnya yang unik, ia juga digunakan sebagai model dalam kajian spektroskopi (Agaskar dan Klemperer, 1995). Sebagai contoh, dodeka-POSS ($\text{R}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{18}$) dan okta-POSS ($\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$) masing-masing digunakan sebagai model unit binaan zeolite FAU dan zeolite LTA (Pescarmona, 2003).

Kompleks mangkin yang terikat kepada permukaan silika digunakan dengan meluas dalam kebanyakan proses industri. Namun begitu, mekanisma perubahan mangkin organik dan interaksi silika-logam yang sukar difahami telah mendorong kepada pengkajian interaksi logam–oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap. Kumpulan



Rajah 2.7. Tindak balas am penyambungan bucu trisilanol silseskuizin (Pescarmona, 2003).

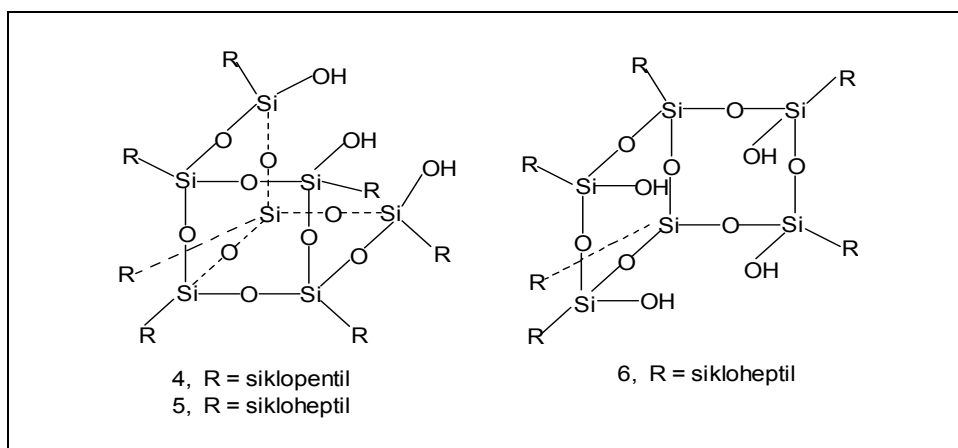


Rajah 2.8. Pembelahan ikatan Si-O-Si pada POSS.

silanol pada oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap mampu mengikat suatu pusat logam pada bucuanya disamping mengekalkan bentuk kerangka yang tegar. Ia membolehkan penentuan geometri pengkoordinatan atom logam tersebut. Kompleks logam yang terbentuk digunakan untuk mengkaji keaktifan permukaan logam sebagai mangkin heterogen yang bersokongkan silika. Oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap yang digunakan sebagai ligan bagi suatu pusat logam mempunyai persamaan sifat kimia, elektronik dan geometri dengan silika dan pepejal bersilika (Edelmann et al., 2001; Feher dan Budzichowski, 1995).

(a) **Sintesis Oligosilseskuizin Terkondensasi Tak Lengkap**

Feher et al. (1989a) telah menjalankan kajian yang mendalam terhadap tindak balas kondensasi hidrolitik sikloheksiltriklorosilana untuk menghasilkan sebatian **1**, **2** dan **3** (Rajah 2.4, muka surat 18). Beliau mendapati proses pemencilan hasil **1** secara pemendakan berperingkat tidak mempengaruhi pembentukan hasil sebatian **1** pada peringkat seterusnya. Hal ini kerana pembentukan sebatian **1** dipengaruhi oleh kuantiti baki reaktan yang masih tinggal dalam bekas tindak balas. Proses pemendakan ini boleh berterusan sehingga 3 tahun. Seterusnya Feher et al. (1991) telah menjalankan dua tindak balas kondensasi hidrolitik masing-masing siklopentiltriklorosilana dan sikloheptiltriklorosilana dalam aseton basah pada suhu bilik dan keadaan refluks. Eksperimen ini bertujuan untuk mengkaji keadaan tindak balas yang lebih baik bagi menghasilkan sebatian trisilanol silseskuizin (contohnya sebatian **1**) dengan menggantikan kumpulan organik sebatian **1** iaitu sikloheksil dengan kumpulan organik lain seperti siklopentil dan sikloheptil. Maka siklopentil trisilanol silseskuizin (sebatian **4**) dan sikloheptil trisilanol silseskuizin (sebatian **5**) dihasilkan. Struktur sebatian **4** dan **5** diberikan dalam Rajah 2.9.



Rajah 2.9. Struktur siklopentil trisilanol silseskuizin (**4**), silkoheptil trisilanol silseskuizin (**5**) dan sikloheptil tetrasilanol silseskuizin ($(\text{C-C}_7\text{H}_{13})_6\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OH})_4$) (**6**) (Feher et al., 1991).

Kajian ini menunjukkan tindak balas kondensasi hidrolitik pada keadaan refluks dapat menghasilkan trisilanol silseskuizin pada masa yang lebih singkat iaitu tiga hari (72 jam) berbanding tindak balas pada suhu bilik yang mengambil masa dari tiga hingga enam minggu. Hasil yang diperolehi daripada tindak balas kondensasi hidrolitik pada keadaan refluks juga lebih banyak iaitu sekitar 26% hingga 29% berbanding 9.5% hingga 15% pada suhu bilik. Kajian ini memberikan laluan yang lebih luas untuk penyelidik-penyelidik bagi seterusnya mensintesis dan mengkaji oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap. Selain itu, Feher et al. (1991) juga telah melaporkan sintesis sikloheptil tetrasilanol silseskuizin ($C_7H_{13})_6Si_6O_7(OH)_4$ (**6**), Rajah 2.9, sebagai hasil sampingan tindak balas kondensasi hidrolitik sikloheptil triklorosilana.

Pescarmona (2003) melaporkan bahawa kumpulan alkil, R yang terikat pada atom silikon mempengaruhi sifat termodinamik dan kinetik terhadap pembentukan oligosilseskuizin. Ianya memberi kesan sterik dan elektronik kepada sebatian oligosilseskuizin. Sebagai contoh, kumpulan alkil yang besar dan sterik seperti sikloheksil dan siklopentil lebih cenderung menghasilkan oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap melalui tindak balas kondensasi hidrolitik monosilana. Manakala hidrogen atau kumpulan alkil yang lebih kecil seperti metil lebih cenderung menghasilkan POSS melalui tindak balas yang sama. Namun begitu, oligosilseskuizin terkondensasi tak lengkap yang mempunyai kumpulan alkil yang kecil dapat diperolehi melalui pembelahan ikatan Si-O-Si seperti yang telah dinyatakan dalam perenggan 2.2.2.1 (d).

(b) Sintesis melalui Penyusunan Semula Kerangka POSS

Penyusunan semula kerangka okta-POSS kepada kerangka yang lebih besar berlaku dengan kehadiran mangkin. Mangkin yang bersifat elektronegativiti tinggi mendorong kepada penyusunan semula kerangka POSS terutamanya ikatan Si-O-Si