

Sains Malaysiana 41(4)(2012): 453-458

## Sifat Magnet, Mikrostruktur dan Morfologi Komposit Getah Asli Termoplastik Berpengisi Ferit NiZn/MWNT

(Magnetic Properties, Microstructure and Morphology of Thermoplastic Natural Rubber Composite Reinforced with NiZn Ferrite/MWNT)

LIH-JIUN YU\*, SAHRIM HJ. AHMAD, ING KONG, SIVANESAN APPADU  
& MOAYAD HUSEIN FLAIFEL

### ABSTRAK

*Ferit NiZn dan nanotub karbon diadunkan ke dalam getah asli termoplastik mengikut nisbah campuran 1:1. Kesan penambahan pengisi ke atas sifat magnet, struktur dan morfologi nanokomposit dikaji. Dua parameter magnet, iaitu pemagnetan tepuan dan daya koersif nanokomposit didapati bergantung kepada penambahan pengisi dalam matriks. Interaksi antara kedua-dua pengisi dalam matriks TPNR juga mempengaruhi sifat magnet. Pengisi hibrid (ferit NiZn dan nanotub karbon) bertabur sekata dalam matriks termoplastik getah asli. Kehabluran semi-amorfus fasa polipropilena didapati berlawanan dengan peningkatan kehabluran pengisi apabila kandungan pengisi bertambah.*

*Kata kunci: Komposit getah asli termoplastik; komposit hibrid; sifat magnet*

### ABSTRACT

*NiZn ferrite and carbon nanotube were blended with TPNR according to the mixing ratio 1:1. Filler addition effects on magnetic properties, microstructure and morphology of the nanocomposite were studied. Saturation magnetization and coercive force of nanocomposites were found depend on the filler loading in the matrix. The interaction between both fillers in the TPNR matrix was found to effect on the magnetic properties. The hybrid fillers (NiZn ferrite and carbon nanotube) were distributed homogenous in the thermoplastic natural rubber matrix. The crystallinity of semi-amorphous polypropylene was found to decreases, opposite to the increment of fillers when the fillers content was increased.*

*Keywords: Hybrid composite; magnetic properties; thermoplastic natural rubber*

### PENGENALAN

Ferit sering digunakan dalam pelbagai penggunaan seperti simpanan data, transformer, dan penyerapan mikrogelombang. Nanotub karbon muncul sebagai bahan yang unik dan penggunaannya luas dikembang berdasarkan sifat mekanik, sifat elektrik dan sifat pancaran medan. Wang et al. (2009) dan Zhang et al. (2008) telah menghibridkan kedua-dua bahan magnet dan nanotub karbon. Tujuan utama penghibridan ferit-nanotub karbon adalah untuk memperbaiki sifat magnet dan sifat dielektrik bahan tunggal. Mereka melaporkan kesesuaian pengisi hibrid ini dalam penggunaan penyerapan mikrogelombang. Akan tetapi, kejayaan penghibridan sama ada menyalut ferit pada permukaan nanotub karbon atau memasukkan ferit ke dalam ruang rongga nanotub karbon tertakluk kepada pengawalan yang ketat semasa proses penghibridan demi menjamin keberkesanan penghibridannya.

Komposit bermagnet dengan matriks polimer memberikan keleksibelan dalam bentuk dan kos pemrosesannya murah (Xiao et al. 2000). Di sini, kami menghasilkan nanokomposit termoplastik getah asli (TPNR) yang berpengisi campuran ferit NiZn dan nanotub karbon bermulti dinding (MWNT) mengikut nisbah jisim

1:1. dengan teknik adunan lebur yang mudah. Matriks TPNR digunakan sebagai tapak pengikat kedua-dua jenis pengisi. Ferit NiZn dan MWNT dicampur secara pengisaran bebola dan kemudiannya diadunkan ke dalam matriks TPNR secara langsung. Penambahan pengisi ke dalam matriks TPNR adalah secara terus mengikut peratus jism pengisi. Perubahan sifat magnet nanozarah apabila diadunkan ke dalam polimer bergantung kepada interaksi antaramuka zarah-polimer (Guo et al. 2007). Castanon et al. (2008), menunjukkan bahawa magnetometer sampel bergetar (VSM) berkebolehan untuk menentukan sifat magnet rangkuman nanomagnet dalam komposit. Maka dalam kajian ini VSM digunakan untuk menentukan sifat magnet nanokomposit getah asli termoplastik berpengisi NiZn/MWNT. Kesan peningkatan kandungan pengisi hibrid (daripada 2% berat pengisi sehingga 10% berat pengisi) ke atas nanokomposit juga dibincang dalam aspek sifat magnet, mikrostruktur dan morfologi.

### BAHAN DAN KAEDAH

Nanozarah Ferit NiZn ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), dengan ketulenan 98.5%, purata saiz zarah 10-30 nm diperolehi daripada

pembekal komersial dalam bentuk serbuk. Nanotub karbon berding-multi (MWNT) dengan ketulenan 90%, purata diameter 9.5 nm, purata panjang 1.5  $\mu\text{m}$  didapati daripada Nanocyl. Getah asli (NR) dan polipropilena (PP) dibekalkan oleh Institusi penyelidikan getah Malaysia (RRIM), grade SMR-L dan Mobile (M) Sdn. Bhd, masing-masing. Cecair getah asli (LNR) disediakan melalui proses penguraian fotosintesis NR dalam cahaya nampak.

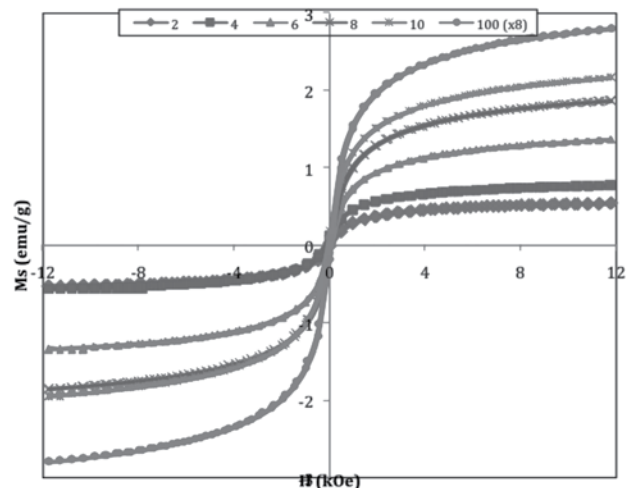
Termoplastik getah asli (TPNR) disediakan melalui nisbah jisim NR, PP, dan LNR dengan 70:20:10. LNR digunakan sebagai agen pengkupelan dalam pencampuran. Ferit NiZn dan MWNT ditimbang melalui nisbah berat 1:1. Kemudiannya ia dicampur ke dalam mesin pengisaran tiub dan digisar dengan bebola porselin selama 1 jam. Campuran pengisi mengikut berat jisim 2-10 wt% dicampurkan ke dalam matriks TPNR melalui proses pencampuran leburan dengan pengadunan dalaman Themo Haake, 100 ppm, 180°C, 13 min. Sampel dibentuk menjadi lapisan setebal 1/mm dengan mampatan hidraulik pada suhu 185°C. Pengukuran permagnetan diukur dengan magnetometer sampel bergetar (VSM Model 7404) pada suhu bilik (25°C). Morfologi sampel dikaji dengan mikroskop imbasan electron medan sinaran (FESEM; LEO SUPRA 55VP) dan mikroskop transmisi electron (TEM; Philip CM-12). Kajian mikrostruktur bagi nanokomposit dijalankan dengan pembelauan sinar-X (XRD; Siemens D5000) dengan sinaran  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

#### HASIL DAN PERBINCANGAN

Lengkung histerisis bagi komposisi pengisi yang berlainan dalam julat medan magnet -12 kOe hingga 12 kOe diperoleh pada suhu bilik (Rajah 1). Parameter-parameter magnet seperti permagnetan tepu ( $M_s$ ) dan daya koersif ( $H_c$ ) bagi pengisi tulen dan nanokomposit daripada lengkung histerisis disenaraikan dalam Jadual 1. Keputusan menunjukkan bahawa penjajaran momen magnet meningkat dengan peningkatan medan magnet dan selari dengan arah medan magnet. Permagnetan tepu bergantung kepada magnitud momen magnet dalam atom,  $m$  dan bilangan atom dalam satu unit isipadu  $n$ .  $M_s = n \times m$ . Selain ini, permagnetan tepuan juga boleh

dijelaskan sebagai momen magnet dalam unit jisim. Hubungkait permagnetan dengan pecahan isipadu pengisi telah dilakukan oleh Makled et al. (2005) dan Ramojo et al. (2009). Permagnetan tepuan ini adalah bergantung kepada pecahan jisim dan mengikuti persamaan  $M_s = M_f W_f$ , dengan  $M_f$  dan  $W_f$  adalah permagnetan tepuan pengisi dan pecahan isipadu pengisi masing-masing. Perbandingan nilai  $M_s$  eksperimen dan nilai  $M_s$  secara teori ditunjukkan dalam Rajah 2 (a). Keputusannya bersetuju dengan anggaran nilai  $M_s$  ini di mana kedua-dua nilai eksperimen dan nilai teori hampir sama. Nilai  $M_s$  bagi TPNR diabaikan di sini kerana ia bukan bahan magnet dan nilainya  $M_s$  hampir sifar apabila diuji dengan VSM.

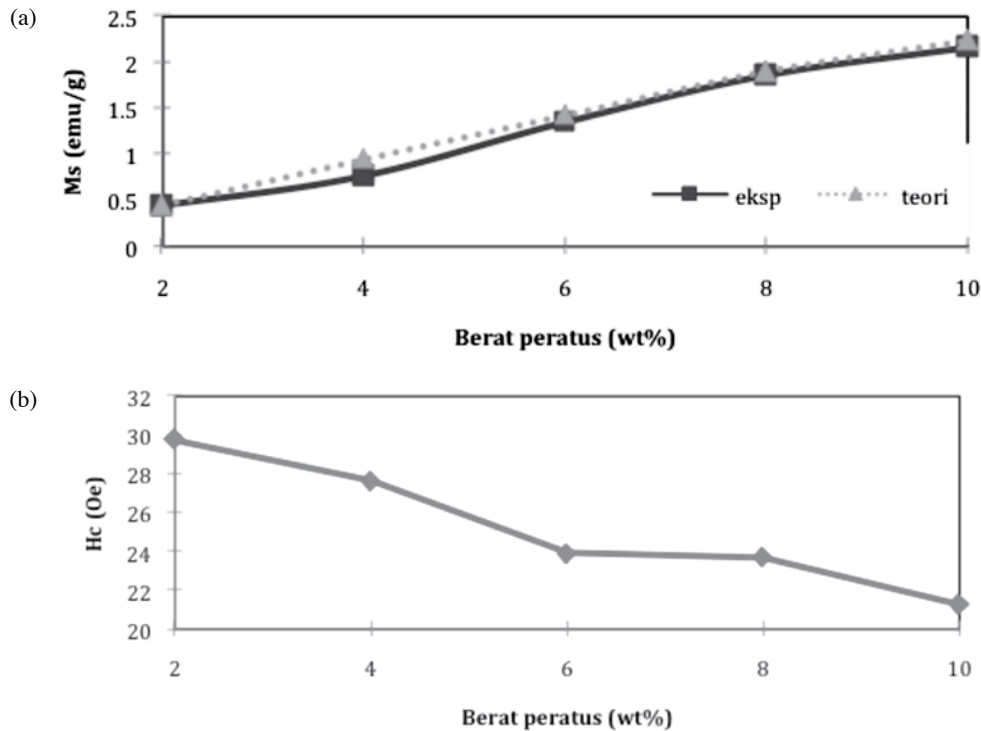
Daya koersif ialah daya paksa untuk mengembalikan permagnetan bahan termagnet kepada sifar. Ia adalah sensitif kepada mikrostruktur bahan dimana ia ditentukan oleh rintangan pengorientasi momen magnet. Selain itu, daya koersif zarah bermagnet bergantung kepada saiz zarah akibat daripada rawatan sepuh lindap (Modak et al. 2008). Kesan perubahan saiz zarah diabaikan kerana suhu pemprosesan nanokomposit tidak memadai untuk meningkatkan saiz zarah. Ferit NiZn tulen yang



RAJAH 1. Lengkung histerisis bagi NiZn/MWNT tulen dan nanokomposit mengikut berat peratus

JADUAL Parameter-parameter magnet bagi nanokomposit termoplastik getah asli berpengisi ferit NiZn/MWNT

Peratus berat pengisi	$M_s$ (emu/g)		$H_c$ (Oe)
	Eksperimen	Teori	
2	0.446	0.447	29.73
4	0.777	0.952	27.62
6	1.356	1.428	23.91
8	1.862	1.904	23.69
10	2.162	2.238	21.28
100	22.38	-	25.50

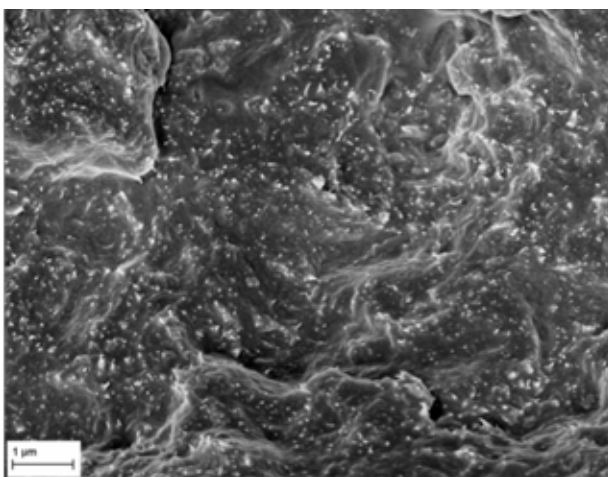


RAJAH 2. (a) Perbandingan Ms secara eksperimen dan teori dan (b) daya koersif bagi nanokomposit

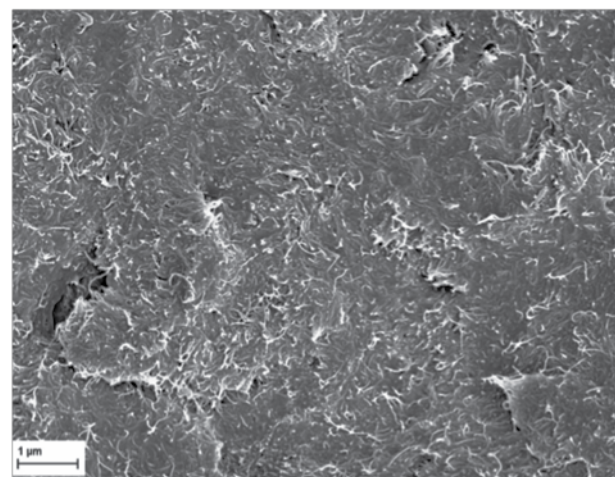
digunakan dalam kajian ini ( $H_c = 20.35$  Oe) tidak bersifat superparamagnet pada suhu bilik kerana saiznya adalah lebih besar daripada saiz kritikal superparamagnet 8 nm (Pozo Lopez et al. 2007). Daya koersif bagi pengisi ferit NiZn tulen ialah paling rendah ( $H_c = 20.35$  Oe), disebabkan tidak mewujudkan bendasing atau matriks yang menghalang interaksi magnet antara zarah-zarah bermagnet.

Bagi pengisi tulen ferit NiZn/MWNT, daya koersif ( $H_c = 25.50$  Oe) meningkat disebabkan interaksi magnet antara zarah-zarah bermagnet ferit NiZn dihalang oleh nanotub karbon. Peningkatan daya koersif dapat diperhatikan selepas penambahan pengisi ke dalam TPNR.

Apabila pengisi diadunkan ke dalam matriks polimer, interaksi momen magnet bagi pengisi dihalang oleh rintangan matriks yang menghadkan pengorientasi semula putaran momen magnet. Selain itu, didapati peningkatan nilai daya koersif adalah berlawanan dengan peningkatan komposisi pengisi ke dalam matriks (Rajah 2 (b)). Keputusan ini adalah selaras dengan kajian Sun et al. (2010) yang menjalankan kajian ke atas sifat magnet bagi komposit magnetite/getah. Daya koersif bagi nanokomposit berpengisi 2% berat adalah tertinggi dalam kajian ini, diikuti dengan nanokomposit berpengisi 4%, 6%, 8% dan 10% berat. Fenomena ini boleh dijelaskan bahawa sekiranya penambahan pengisi di dalam matriks



(a)



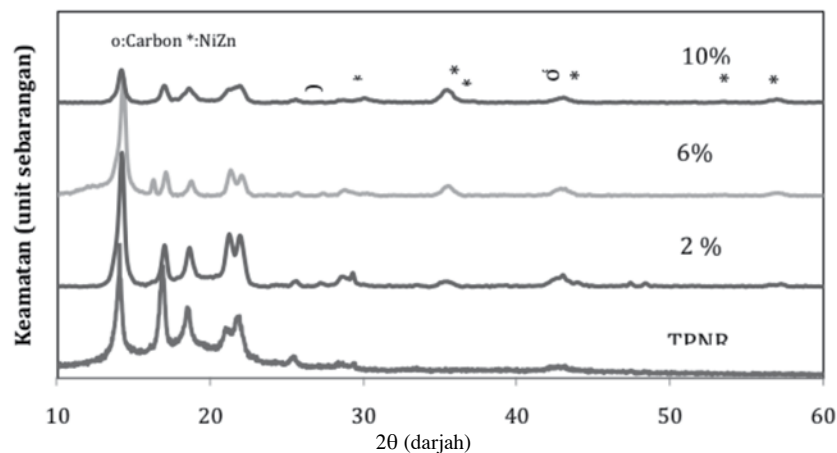
(b)

RAJAH 3. Mikrograf FESEM (a) 2% berat pengisi dan (b) 10% berat pengisi

polimer dan taburannya adalah rawak dan sekata, purata jarak antara zarah-zarah pengisi berkurangan dalam matriks polimer, maka interaksi magnet bertambah (Sun et al. 2010). Interaksi magnet bertambah apabila pecahan berat bertambah, mengakibatkan pengurangan rintangan pengorientasi momen magnet dan seterusnya menurunkan daya koersif. Mikrograf FESEM dalam Rajah 3 (a) dan (b) menggambarkan nanokomposit 2% berat dan 10% berat masing-masing. Didapati bahawa kedua-dua jenis pengisi bertabur secara rawak dalam matriks TPNR. Nanotub karbon berbentuk tiub dan zarah ferit NiZn berbentuk sfera dapat diperhatikan dalam kedua-dua mikrograf. Jarak antara pengisi bagi nanokomposit 10% berat lebih rapat berbandingkan zarah-zarah antara pengisi dalam nanokomposit 2% berat.

Difraktogram sinar-X bagi TPNR dan nanokomposit ditunjukkan dalam Rajah 4. Terdapat dua fasa, iaitu fasa separa hablur dan fasa amorfus wujud dalam TPNR. Fasa separa hablur bagi TPNR terdapat pada  $2\theta$  darjah yang rendah. Puncak keabluran PP terdapat pada  $2\theta$  darjah

0.43, 0.41, dan 0.39 mengikut turutan peningkatan berat peratus pengisi (2%, 6% dan 10%). Pemerhatian sebegini juga diperhatikan oleh Low et al. (2010) dan Muhammad et al. (2009) yang melakukan penambahan pengisi ke dalam polimer. Dalam laporan Low et al. (2010), mereka menyatakan bahawa penambahan pengisi berhablur ke dalam polimer mendegradasi sifat keabluran bagi matriks polimer. Ferit NiZn ( $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ ) mengandungi atom oksigen yang berelektonegatifan tinggi, maka satu ikatan hydrogen terhasil antara atom oksigen dan rantaian polimer TPNR. Rantaian polimer berhablur yang berhampiran dengan zarah ferit NiZn disasarkan daripada susunan tertib asalnya dan mengakibatkan penurunan keabluran TPNR. Selain penurunan darjah keabluran PP, fasa amorfus PP juga berkurangan dengan penambahan pengisi. Fenomena ini boleh dijelaskan bahawa pengisi lebih cenderung menduduki dalam ruang bebas dalam fasa amorfus NR dan fasa separa-hablur PP yang mempunyai susunan molekul yang kurang tertib. Selain itu, perbezaan kelikatan antara PP dan NR yang ketara semasa proses pengadunan

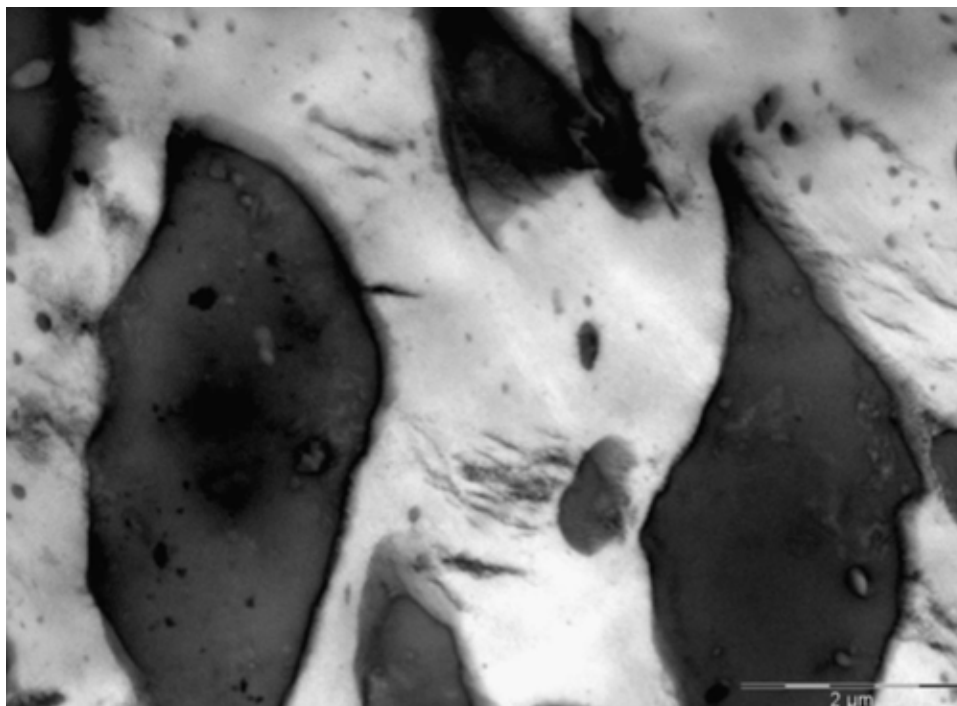


RAJAH 4. Difraktogram XRD bagi nanokomposit

14.05°, 16.9°, 18.5°, 21.8°, 25.5° (Alariqi et al. 2009) dan 42.48°. NR tidak menunjukkan puncak keabluran dalam difraktogram sinar-X kerana NR mempunyai susunan molekul yang kurang sistematik, maka ia membentuk amorfus. Puncak pencirian bagi ferit NiZn dan MWNT dikenal pasti dan dilabelkan dalam Rajah 4. Keamatan puncak pencirian bagi ferit NiZn dan MWNT dapat diperhatikan semakin meningkat apabila berat peratus pengisi dalam nanokomposit meningkat. Sebaliknya keamatan puncak bagi TPNR juga semakin menurun apabila berat peratus pengisi dalam nanokomposit meningkat. Darjah keabluran PP bagi nanokomposit selepas penambahan pengisi dikira berdasarkan persamaan  $I = I_c / (I_c + I_a)$  dengan  $I_c$  ialah keamatan bagi puncak keabluran dan  $I_a$  ialah keamatan pada amorfus. Darjah keabluran ( $2\theta = 14.05^\circ$ ) bagi PP dalam TPNR ialah 0.47. Darjah keabluran bagi PP dalam nanokomposit ialah

menyebabkan pengisi lebih mudah terperangkap dalam fasa NR yang lebih likat, diakibatkan daripada ikatan taut-silang antara molekul-molekul NR.

Mikrograf TEM (Rajah 5) bagi nanokomposit menggambarkan serakan pengisi-pengisi dalam matriks TPNR. Kawasan putih dan kawasan kelabu mewakili fasa PP dan NR masing-masing. Nanozarah NiZn ferit berbentuk sfera yang hitam dan MWNT berbentuk benang dapat diperhatikan dalam Rajah 5. Kedua-dua jenis pengisi berserak dalam fasa amorfus NR dan PP. Agregat pengisi yang lebih besar terdapat dalam fasa NR disebabkan daya kelekatan NR. Kebarangkalian pengisi MWNT menduduki antaramuka fasa NR dan PP lebih tinggi daripada dalam fasa NR dan PP mencadangkan bahawa interaksi antaramuka MWNT dengan kedua-dua fasa NR dan PP adalah kuat daripada interaksi antaramuka NR dengan PP.



RAJAH 5. Mikrograf TEM bagi nanokomposit 2 berat peratus pengisi

#### KESIMPULAN

Berdasarkan keputusan yang didapati, peningkatan pecahan berat pengisi dalam nanokomposit meningkatkan permagnetan tepu nanokomposit tetapi mengurangkan daya koersif nanokomposit. Darjah kehabluran PP menurun secara beransur apabila kandungan pengisi bertambah. Kedua-dua pengisi ferit NiZn dan MWNT didapati bertabur secara rawak dalam kedua-dua fasa PP dan NR.

#### PENGHARGAAN

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Sains, Teknologi dan Inovasi (MOSTI) yang menaja biasiswa National Science Fellowship (NSF) dan Pusat Pengajian Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, UKM di atas kerjasama yang diberikan.

#### RUJUKAN

- Alariqi, S.A.S., Pratheep Kumar, A., Rao, B.S.M. & Singh, R.P. 2009. Effect of dose rate on crystallinity and morphological changes of sterilized biomedical polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 94(2): 272-277.
- Castanon, S.D., Farloh-Gandarilla, J.C., Munoz-Sandoval, E. & Terrones, M. 2008. Vibration sample magnetometry, a good tool for the study of nanomagnetic inclusions. *Superlattices and Microstructures* 43: 482-486.
- Guo, Z., Park, S. & Thomas Hahn, H. 2007. Magnetic and electromagnetic evaluation of the iron nanoparticle filled polyurethane nanocomposites. *Journal of Applied Physics* 101(9) 511-513.
- Low, S.P., Ahmad, A., Hamzah, A. & Rahman, M.Y.A. 2010. Nanocomposite solid polymeric electrolyte of 49% poly(methyl metacrylate)-grafted natural rubber-titanium dioxide-lithium tetrafluoroborate (MG49-TiO<sub>2</sub>-LiBF<sub>4</sub>). *Journal of Solid State Electrochem AIP*: DOI:10.1007/s10008-010-1252-0.
- Makled, M.H., Morri, K., Matsui, T., Mabuchi, H. & El-Mansy, M.K. 2005. Magnetic and dynamic mechanical properties of barium ferrite-natural rubber nanocomposites. *Journal of Materials Processing Technology* 160: 229-233.
- Modak, S., Ammar, M., Mazaleyrat, F., Das, F. & Chakrabarti, P.K. 2008. XRD, HRTEM and magnetic properties of mixed spinel nanocrystalline Ni-Zn-Cu- ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* 473(1-2): 15-19.
- Muhammad, A.J.E., Joy, P.A., Kurian, P. & Anantharaman, M.R. 2009. Synthesis of nickel-rubber nanocomposite and evaluation of their dielectric properties. *Material Science and Engineering B* 156: 24-31.
- PoZo Lopez, G., Silvetti, S.P., Urreta, S.E. & Cabanillas, E.D. 2007. Magnetic interactions in high energy ball-milled NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composites. *Physica B* 398: 341-244.
- Ramajo, L.A., Cristobal, A.A., Botta, P.M., Porto Lopez, J.M., Reboredo, M.M. & Castro, M.S. 2009. Dielectric and magnetic response of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/epoxy composites. *Composites: Part A*. 40: 388-393.
- Wang Chen, Lv Ruitao, Kang Feiyu, Gu Jialin, Gui Xuchun & Wu Dehai. 2009. Sythesis and application of iron-filled carbon nanotubes coated with FeCo alloy nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321(13): 1924-1927.
- Youyi Sun, Xing Zhao, Yaqing Liu, Guizhe Zhao & Yong Liang 2010. Effect of magnetic nanoparticles on the properties of magnetic rubber. *Materials Research Bulletin* 45: 878-881.

Xiao, J., Otaigbe, J.U. & Jiles, D.C. 2000. Modeling of magnetic properties of polymer bonded Nd-Fe-B magnets with surface modifications. *Journal of Magnetism Materials* 218: 60-66.

Zhang Lan, Zhu Hong, Song Yuan, Zhang Yongming & Huang Yi. 2008. The electromagnetic characteristic and absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  nanoparticles as microwave absorbers. *Materials Science and Engineering B* 153: 78-82.

Pusat Pengajian Fizik Gunaan  
Fakulti Sains dan Teknologi

Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor D. E.  
Malaysia.

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: y\_jiun@hotmail.com

Diserahkan: 7 Jun 2011

Diterima: 24 Ogos 2011