

Sains Malaysiana 39(5)(2010): 775–784

Sifat Terma dan Kerintangan Api Poliuretana Berasaskan Minyak Isirung Sawit dan Minyak Kacang Soya

(Thermal and Fire Resistant Properties of Palm Kernel Oil and Soybean Oil-Based Polyurethanes)

WONG CHEE SIEN & KHAIRIAH HAJI BADRI*

ABSTRAK

Sifat terma dan pembakaran busa poliuretana minyak isirung sawit dan minyak soya dibandingkan. Monoester berkumpulan hujung hidroksil dihasilkan melalui tindak balas minyak isirung sawit (PKO) dan minyak kacang soya (SBO) dengan sebatian polihidrik yang mengandungi dietanolamina/etilena glikol dan mangkin kalium asetat. Tindak balas esterifikasi dan kondensasi ini dijalankan dengan nisbah minyak sayuran kepada sebatian polihidrik adalah 80:20. Monoester ini kemudiannya ditindakbalaskan dengan 2,4-difenilmetana diisosiyanat untuk menghasilkan poliuretana melalui tindak balas pemolimeran penambahan. Sifat termalnya dibandingkan melalui analisis kalorimetri imbasan kebezaan (DSC), analisis termogravimetri (TGA), bom kalorimetri, ujian kestabilan dimensi dan ujian kerintangan api. Busa poliuretana SBO mempunyai nilai entalpi yang rendah daripada busa poliuretana PKO iaitu $7151 \text{ kal}\cdot\text{g}^{-1}$ berbanding $7223 \text{ kal}\cdot\text{g}^{-1}$ manakala analisis TGA menunjukkan peratus kehilangan jisim busa poliuretana SBO yang rendah (91.0%) berbanding busa poliuretana PKO (92.3%) dengan suhu kestabilan T_{stabil} adalah masing-masing 196°C dan 198°C . Kadar kebakaran busa poliuretana SBO ialah $0.6\text{-}1.2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, rendah daripada kadar kebakaran busa poliuretana PKO iaitu $1.1\text{-}1.6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Menerusi ujian kestabilan dimensi, didapati nilai pengecutan dan pengembangan busa poliuretana SBO adalah kurang daripada busa poliuretana PKO.

Kata kunci: Entalpi; minyak isirung sawit; minyak kacang soya; poliuretana

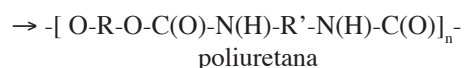
ABSTRACT

Thermal and burning properties of palm kernel oil and soybean oil-based polyurethanes were compared. Monoester with hydroxyl end group was prepared by reacting the palm kernel oil (PKO) and the soybean oil (SBO) with polyhydric compound consisting of diethanolamine/ethylene glycol and potassium acetate as the catalyst. The esterification and condensation reactions were conducted with the ratio of the vegetable oils to the polyhydric compound of 80:20. The monoester was then reacted with 2, 4-diphenylmethane diisocyanate to produce the polyurethane via addition polymerization. The thermal properties were compared through differential scanning calorimetry (DSC) analysis, thermogravimetry (TGA) analysis, bomb calorimetry, dimensional stability test and fire retarding test. SBO-based polyurethane foam had lower enthalpy than the PKO-based polyurethane foam with values of $7151 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$ compared to $7223 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$. Similarly, the TGA analysis indicated that the percentage of weight loss of the former was also lower (91.0%) than the latter (92.3%) with stable temperatures, T_{stable} at 196°C and 198°C , respectively. The burning rate of the SBO-based polyurethane foam was $0.6\text{-}1.2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, lower than the PKO-based polyurethane foam which was $1.1\text{-}1.6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. However, the dimensional stability test showed that the shrinkage and expansion values were lesser for the SBO-based polyurethane foam compared to the PKO-based polyurethane.

Keywords: Enthalpy; palm kernel oil; polyurethane; soybean oil

PENGENALAN

Poliuretana adalah blok kopolimer yang mengandungi segmen yang berjisim rendah seperti poliester atau polieter yang terikat dengan isosianat membentuk kumpulan uretana (-NHCOO). Tindak balas antara polieter atau poliester dengan isosianat adalah seperti persamaan di bawah (Wood 1991):



Kestabilan terma bagi poliuretana merujuk kepada daya tahan haba struktur kimianya dalam melalui proses pemutusan rantai atau pergerakan rantai. Faktor utama yang menentukan kestabilan terma poliuretana ialah sifat-sifat semula jadi komponen pemula (diol dan isosianat), dan juga agen pemanjang rantai seperti gliserol dan diamina dan sifat semulajadi kumpulan berfungsi yang

terlibat dalam pembentukan kedua-dua rantai polimer utama serta ikatan taut-silang.

Javni et al. (1999, 2005) mengkaji tentang kestabilan terma poliuretana berasaskan minyak soya, minyak kacang tanah, minyak bunga matahari, minyak zaitun, minyak jagung yang diolah menjadi polioliol melalui tindak balas pengepoksidaan diikuti penghidroksilan. Kestabilan terma poliuretana adalah bergantung kepada indeks kefungsi poliol kerana poliol adalah dibentuk dengan kewujudan kumpulan hidroksil pada ikatan dubel dan minyak yang tidak tepu memberikan kefungsi poliol yang lebih tinggi. Melalui kajiannya, beliau mendapati bahawa minyak soya dengan nilai hidroksil yang paling tinggi mempunyai suhu peralihan kaca yang tinggi. Kajian Guo et al. (2000) terhadap busa poliuretana segar daripada polioliol minyak soya melalui tindak balas pengepoksidaan minyak soya dengan metanol memberikan sifat mekanik yang rendah kerana nilai hidroksilnya yang rendah. Dalam kajian Tanaka et al. (2007) pula, busa poliuretana dihasilkan daripada polioliol minyak sawit yang disintesis melalui tindak balas gliserolisis. Analisis DSC menunjukkan bahawa terdapat peningkatan suhu peralihan kaca (T_g) dan muatan haba poliuretana. Suppes et al. (2007) melakukan kajian untuk menghasilkan polioliol yang berasaskan minyak soya melalui proses hidrolisis berenzim menggunakan lipase *candida rugosa*. Polioliol yang dihasilkan mempunyai nombor asid yang rendah dan nilai hidroksil yang tinggi. Pada hari ini, sumber polioliol yang boleh diperbaharui dalam penghasilan poliuretana ialah minyak sayuran dan lemak. Contohnya ialah penggunaan minyak isirung sawit (PKO) dalam penghasilan polioliol monoester dalam menghasilkan busa segar poliuretana (Badri et al. 2000).

Minyak isirung sawit (PKO) mengandungi asid laurik ($C_{12:0}$) yang juga dikenali sebagai asid lemak tepu sawit iaitu sebanyak 48.2%. Selain itu, ia juga mengandungi 19% asid oleik ($C_{18:1}$), 16% asid miristik ($C_{14:0}$), 2.3% asid linoleik ($C_{18:2}$), 3.3% asid kaprilik ($C_{8:0}$) dan 2.5% asid stearik ($C_{18:0}$) (Pusparajah & Rajadurai 1983; Smith & Circle 1972; Yusof Basiron et al. 2005). Minyak soya (SBO) pula mengandungi 7.6% asid linolenik ($C_{18:3}$), 53.7% asid linoleik ($C_{18:2}$), dan 23.3% asid oleik ($C_{18:1}$) dan juga 4.0% asid stearik ($C_{18:0}$) dan 10.6% asid palmitik ($C_{16:0}$) yang merupakan asid lemak tepu (Hinson & Hartwig 1982; Norman 1978).

Objektif kajian ini ialah untuk menghasilkan poliuretana daripada monoester berkumpulan hujung hidroksil minyak isirung sawit (PUPKO) dan minyak soya (PUSBO) dan kemudiannya sifat terma dan kerintangan apinya dibandingkan. Kajian ini memfokus kepada tindak balas esterifikasi dan kondensasi PKO dan SBO sebagaimana yang dicadangkan oleh Badri et al. (2000).

BAHAN DAN KAEDAH

PKO diperoleh daripada Lee Oilmills Sdn. Bhd, Kapar, Klang manakala SBO pula diperoleh daripada Yee Lee Edible Oils Sdn Bhd, Ipoh. Kalium asetat, monoetilena glikol (MEG)

dan dietanolamina (DEA) diperoleh daripada Merck (M) Sdn. Bhd. Bahan-bahan lain adalah gliserol, surfaktan silikon (Niax L5440), mangkin tetrametilheksanadiazina (TMHDA) dan mangkin pentametildietilenatriamina (PMDETA) serta 2,4-difenilmetana diisosiyanat (MDI) yang dibekalkan oleh Cosmopolyurethane (M) Sdn. Bhd., Pelabuhan Klang.

PENYEDIAAN MONOESTER MINYAK ISIRUNG SAWIT DAN MINYAK SOYA

Monoester PKO dan SBO disintesis melalui tindak balas esterifikasi dan kondensasi seperti yang dicadangkan oleh Badri et al. (2000). Sebanyak 80 g minyak sayuran ditindakbalaskan dengan 20 g campuran DEA, kalium asetat dan MEG di dalam kelalang dasar bulat 500 ml pada julat suhu 180-190°C selama 30 minit. Gas nitrogen dialirkan sepanjang tindak balas esterifikasi dan kondensasi bagi mengelakkan berlakunya tindak balas pengoksidaan dalam kelalang. Monoester yang terhasil disejukkan pada suhu bilik.

Nilai hidroksil (OHV) ditentukan dengan menggunakan kaedah titratan dengan larutan NaOH 0.5 N berdasarkan ASTM D4274-88. Spektrum inframerah Fourier Transform yang direkodkan diambil daripada spektrometer FTIR model Perkin Elmer Spektrum BX Spectroscopy dengan kaedah tettingkap natrium klorida. Penentuan kumpulan berfungsi yang terdapat dalam monoester iaitu puncak kumpulan hidroksil (-OH), karbonil ester (-C=O), dan karbamat (-CN-) pada nombor gelombang 4000-700 cm^{-1} dilakukan. Peratus komposisi polioliol ditentukan dengan kaedah kromatografi gas dengan turus BPX5 (30 m) pada suhu pemanasan 80°C hingga 280°C dengan kadar pemanasan 6°C min^{-1} . Sampel menggunakan aseton sebagai pelarut dan dicairkan dengan menggunakan nisbah sampel terhadap pelarut masing masing ialah 1:30. Analisis ini dilakukan sebagai penentuan parameter untuk Kromatografi Gas dikupelkan dengan Spektrometri Jisim (GC-MS). Berat molekul dianggarkan dengan menggunakan spektrometer jisim model Bruker 20MHz tanpa pemecah salur (splitless inlet) dengan turus HP5 pada kadar alir 1.0 $\mu L min^{-1}$. Ketuhar yang digunakan ditentukan pada julat suhu antara 80-280°C pada 6°C min^{-1} . Kelikatan monoester ditentukan dengan menggunakan Viscometer Brookfield DV dikacau dengan gelendung nombor 2 pada 12 rpm pada suhu ambien. Spektrofotometer model Gensys 20 pada julat panjang gelombang 600-650 nm digunakan untuk membandingkan indek serapan cahaya. Melalui kaedah ini, kehomogenan sampel dapat dianggarkan.

PEMPOLIMERAN PENAMBAHAN POLIURETANA

Sebanyak 45 g monoester minyak sayuran diadun bersama dengan 5 g gliserol, 1.5 g Niax L5440, 0.44 g TMHDA, 0.48 g PMDETA dan 2 g air (Badri et al. 2000) untuk membentuk resin. Ia kemudiannya ditindakbalaskan dengan MDI pada nisbah 1:1 dengan pengadunan selama 10 saat, dituang ke dalam acuan dan selepas 15 minit dikeluarkan dan

dibiarkan pada suhu bilik selama 16 jam sebagaimana kaedah BS4370: Bahagian 1:1988 sebelum pencirian lanjutan.

Analisis kalorimetri imbasan kebezaan (DSC), analisis termogravimetri (TGA), analisis bom kalorimetri, ujian kerintangan api dan ujian kestabilan dimensi dilakukan ke atas sampel poliuretana yang terhasil. Analisis DSC dilakukan dengan menggunakan penganalisis terma Mettler Toledo model DSC 822°. Suhu ditetapkan pada suhu bilik sehingga 250°C pada kadar kenaikan suhu 10°C min⁻¹. Gas nitrogen digunakan sebagai gas pembawa pada kadar aliran 20 mL·min⁻¹. Sampel sekitar 5 mg digunakan untuk analisis. Suhu peralihan kaca, T_g dan endoterma pematangan tindak balas diperhatikan. Analisis TGA dilakukan dengan menggunakan alat penganalisis termogravimetri Mettler Toledo TGA/SDTA 518. Suhu ditetapkan pada suhu bilik sehingga 600°C pada kadar kenaikan suhu 10°C min⁻¹. Gas nitrogen digunakan sebagai gas pembawa. Sampel sekitar 10 mg digunakan untuk analisis. Suhu peleraian dan peratus kehilangan berat dicatatkan. Bom kalorimeter model IKA C 4000 digunakan untuk menentukan nilai entalpi awal sampel. Nilai entalpi awal adalah nilai haba yang terkandung dalam suatu sistem dan terbebas dalam bentuk tenaga (Brady & Senese 2004). Ujian kerintangan api bagi sampel poliuretana yang terhasil diuji mengikut kaedah yang dimodifikasikan daripada ASTM D 5048-90: Kaedah 2 bagi nyalaan. Untuk kaedah nyalaan (ASTM D 5048-90), sebanyak 6 sampel yang bersaiz 125 mm × 30 mm × 10 mm disediakan. Sejumlah 3 spesimen diambil daripada 3 kawasan iaitu daripada lapisan bawah, tengah dan atas daripada komposit PU. Semua sampel yang diuji dibiarkan pada keadaan bilik selama 48 jam sebelum nyalaan dijalankan. Kadar nyalaan dikira berdasarkan:

$$\text{Kadar nyalaan} = \frac{\text{panjang akhir sampel} - \text{panjang awal sampel}}{\text{masa nyalaan}} \quad (1)$$

Sampel dibiarkan pada suhu bilik selama 16 jam sebelum diuji untuk ujian kestabilan dimensi berdasarkan kaedah BS4370: Bahagian 1:1988 Kaedah 2. Sebanyak 4 bongkah berukuran 100 mm × 100 mm × 25 mm dipotong dan diukur dengan menggunakan angkup vernier. Panjang sampel diukur pada L_1 , L_2 , dan L_3 . Lebar sampel pula diukur pada W_1 , W_2 , W_3 . Ketebalan sampel diukur pada T_1 sehingga T_5 . Sampel diuji pada suhu $-15 \pm 2^\circ\text{C}$ dan $+70 \pm 2^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Peratus purata bagi sampel dikira berdasarkan persamaan berikut:

Peratus perubahan dimensi untuk panjang,

$$\Delta L = \frac{(L_f - L_o)}{L_o} \times 100 \quad (2)$$

Peratus perubahan dimensi untuk lebar,

$$\Delta W = \frac{(W_f - W_o)}{W_o} \times 100 \quad (3)$$

Peratus perubahan dimensi untuk ketebalan,

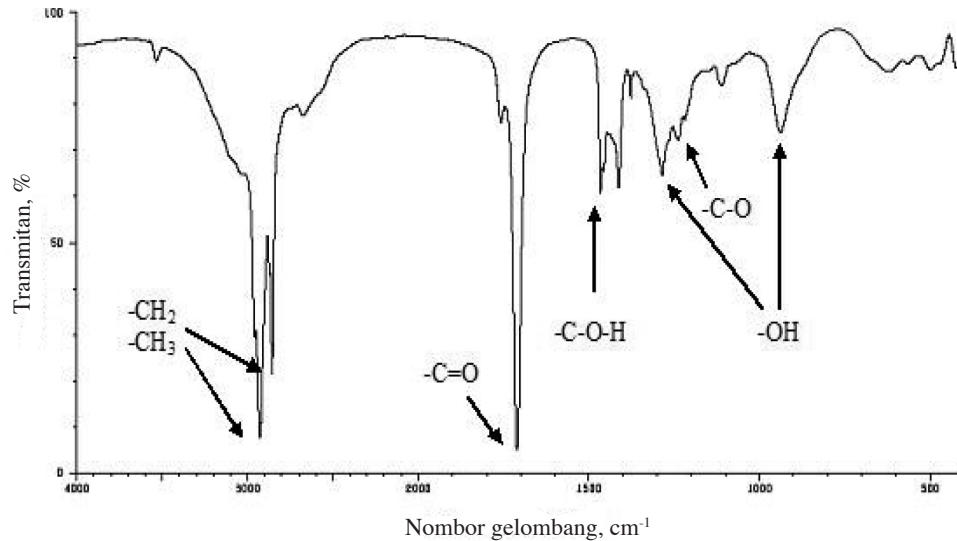
$$\Delta T = \frac{(T_f - T_o)}{T_o} \times 100 \quad (4)$$

dengan L_o dan L_f masing-masing adalah panjang awal dan akhir sampel, W_o dan W_f masing-masing adalah lebar awal dan akhir sampel dan T_o dan T_f masing-masing adalah ketebalan awal dan akhir sampel.

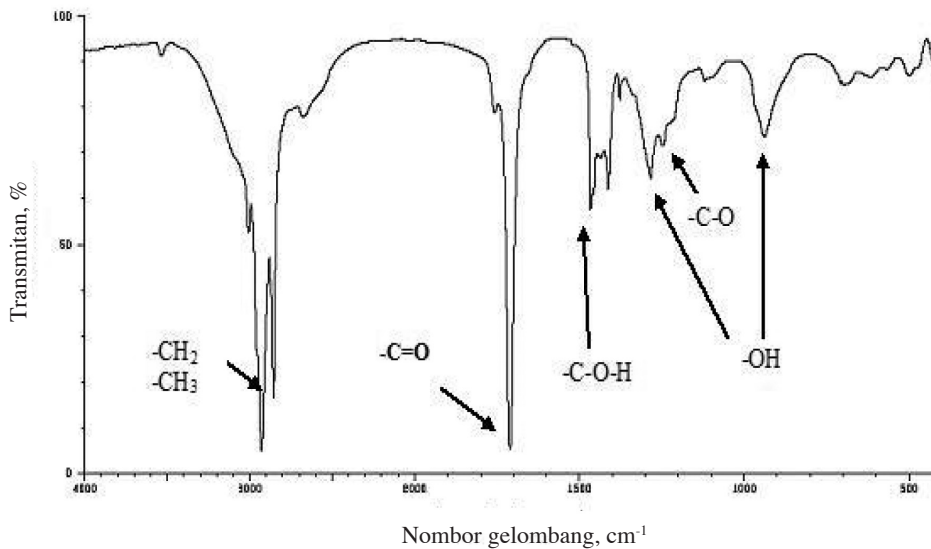
KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Spektrum FTIR triasilgliserida PKO (Rajah 1) menunjukkan 1711 cm⁻¹ merujuk kepada kumpulan karbonil asid lemak (-C=O). Puncak serapan di 2873 cm⁻¹ dan 2928 cm⁻¹ merupakan kumpulan alkana (-CH₂ atau -CH₃) manakala pada 1467 cm⁻¹ dan 1239 cm⁻¹ ialah masing-masing -C-O-H dan -C-O (Skoog et al. 1998). Spektrum FTIR asid lemak SBO pula (Rajah 2) menunjukkan 1711 cm⁻¹ sebagai kumpulan karbonil asid lemak (-C=O) manakala puncak serapan yang wujud pada nombor gelombang 2866 cm⁻¹ dan 2928 cm⁻¹ ialah kumpulan alkana (-CH₂ atau -CH₃). Puncak serapan pada 1467 cm⁻¹ dan 1247 cm⁻¹ merupakan masing-masing -C-O-H dan -C-O (Skoog et al. 1998). Puncak serapan kumpulan COOH untuk asid lemak adalah pada nombor gelombang 3300-2800 cm⁻¹ dan puncak ini adalah bertindih dengan puncak kumpulan alkana serta ikatan C-C daripada rantai karbon asid lemak yang panjang. Dengan ini, puncak lain yang penting iaitu satu puncak lebar pada sekitar 935 cm⁻¹ serta puncak pada sekitar 1280 cm⁻¹ merujuk kepada puncak pembengkokan kumpulan OH untuk asid lemak (Takahashi et al. 1998). Memandangkan tiada perbezaan yang ketara antara spektrum kedua-duanya kecuali pada 1414 cm⁻¹ pada spektrum asid lemak PKO dan ia menunjukkan puncak pembengkokan alkena tepu merujuk kepada kehadiran C=C dalam rantaian karbon asid lemak PKO berbanding asid lemak SBO (Norman 1978).

Merujuk Jadual 1, SBO mempunyai 0.18% asid lemak yang tidak bertindakbalas dengan natrium hidroksida berbanding PKO pada 0.25% (Neil 1999). Minyak soya mengandungi asid lemak tak tepu yang lebih tinggi daripada PKO dan ini membolehkan asid oleik yang merupakan asid lemak tak tepu dalam SBO lebih cenderung untuk bertindakbalas. Dengan itu, darjah ketepuan SBO lebih rendah daripada PKO. Kehadiran ikatan dubel yang wujud dalam asid lemak tak tepu SBO menyebabkan asid lemak tak tepu SBO lebih cenderung untuk diesterifikasi dengan sebatian polihidrik untuk menghasilkan monoester SBO berkumpulan hujung OH. Serapan cahaya PKO dan SBO ditentukan dan didapati peratus transmittan SBO kurang daripada PKO. PKO mempunyai peratusan kerotin yang lebih tinggi daripada SBO dan kerotin mempengaruhi pancaran cahaya yang melaluinya. Kerotin merupakan sejenis pewarna semulajadi yang berwarna oren kekuningan (Graff 1982) dan ini menyumbang kepada perbezaan warna antara kedua-dua jenis minyak ini. Kelikatan PKO juga didapati rendah daripada SBO. Kelikatan mempengaruhi nilai serapan cahaya.



RAJAH 1. Spektrum FTIR asid lemak PKO



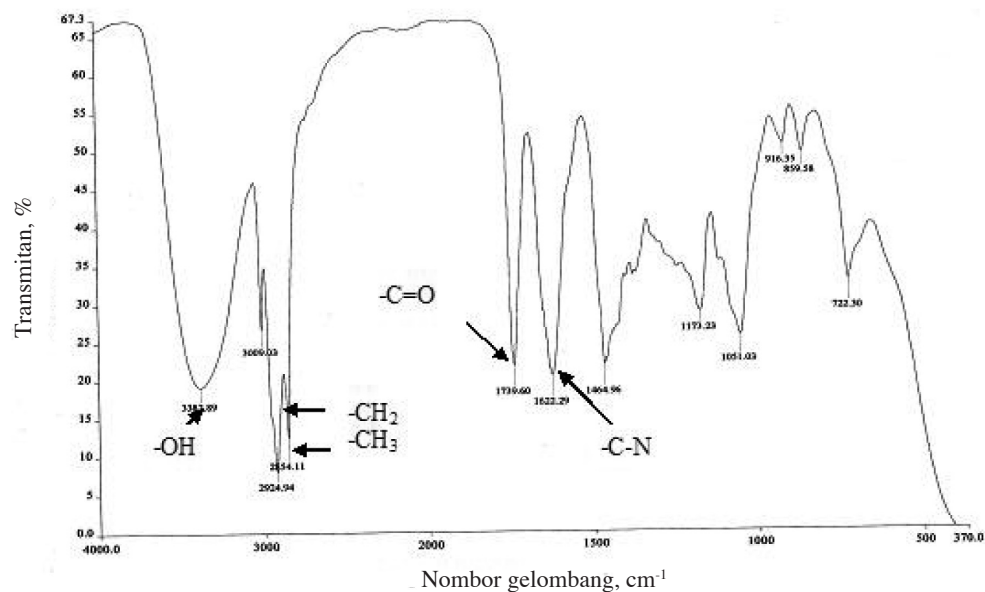
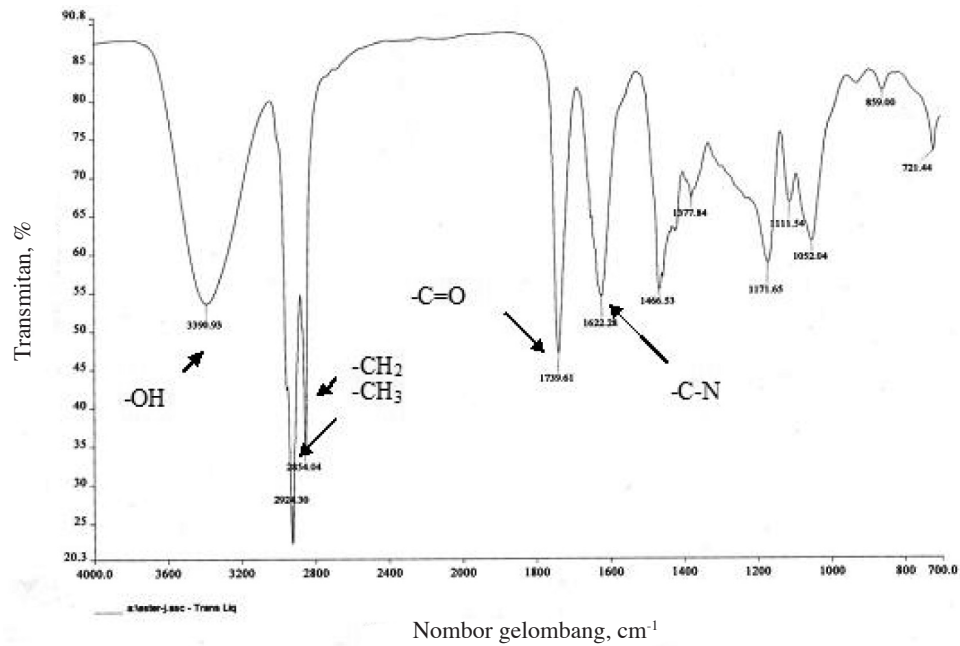
RAJAH 2. Spektrum FTIR asid lemak SBO

JADUAL 1 Sifat fiziko-kimia PKO dan SBO

Parameter	PKO	SBO
Nilai Asid, mg KOH/g	0.25	0.18
Serapan cahaya @ 650 nm, %T	99.3-99.8	90.1-95.0
Kelikatan, cps	58.4	68.3
Warna	Kuning	Kuning Pucat

Rajah 3 menunjukkan spektrum FTIR monoester PKO dengan puncak pada 3391 cm^{-1} adalah puncak regangan kumpulan hidroksil (-OH). Puncak 1740 cm^{-1} dan 1622 cm^{-1} masing-masing menunjukkan kumpulan karbonil ester (-C=O) dan kumpulan karbamat (-C-N). Puncak serapan yang terhasil pada nombor gelombang 2924 cm^{-1} dan 2854 cm^{-1} adalah merujuk kepada kumpulan alkana iaitu $-\text{CH}_3$ dan $-\text{CH}_2$ dalam sintesis monoester (Skoog et al. 1998).

Spektrum FTIR monoester SBO diperoleh sebagaimana yang ditunjukkan dalam Rajah 4. Puncak serapan yang terhasil pada nombor gelombang 3382 cm^{-1} adalah regangan kumpulan hidroksil (OH) manakala puncak serapan pada 1739 cm^{-1} pula menunjukkan kumpulan karbonil monoester (C=O) dan 1622 cm^{-1} adalah kumpulan karbamat (C-N). Puncak serapan yang terhasil pada nombor gelombang 2925 cm^{-1} dan 2854 cm^{-1} adalah merujuk kepada kumpulan

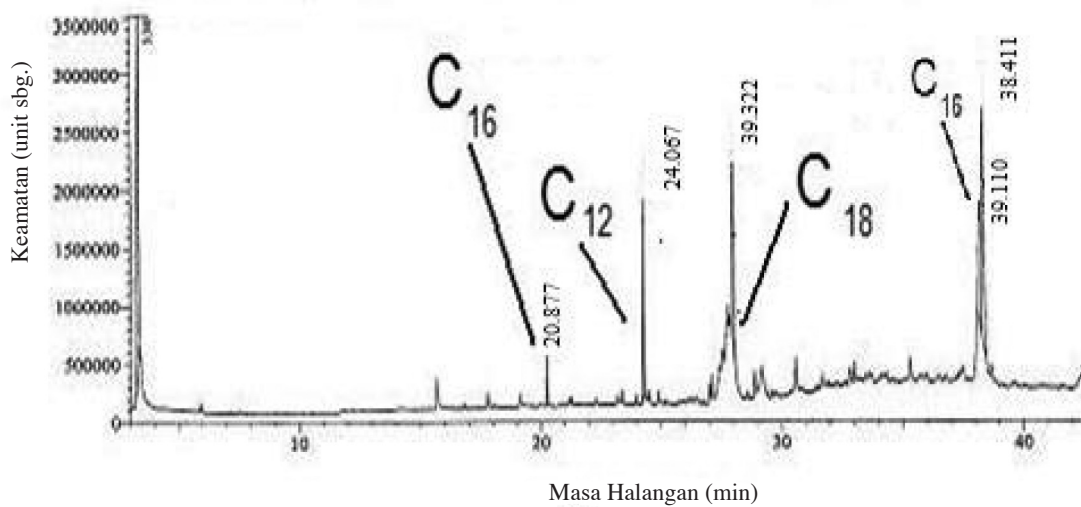


alkana iaitu $-\text{CH}_3$ dan $-\text{CH}_2$ dalam sintesis monoester (Skoog et al. 1998). Kewujudan puncak-puncak serapan di atas menunjukkan bahawa tindak balas antara minyak isirung sawit atau minyak soya dengan sebatian polihidrik telah berlaku semasa tindak balas monoesterifikasi dan kondensasi.

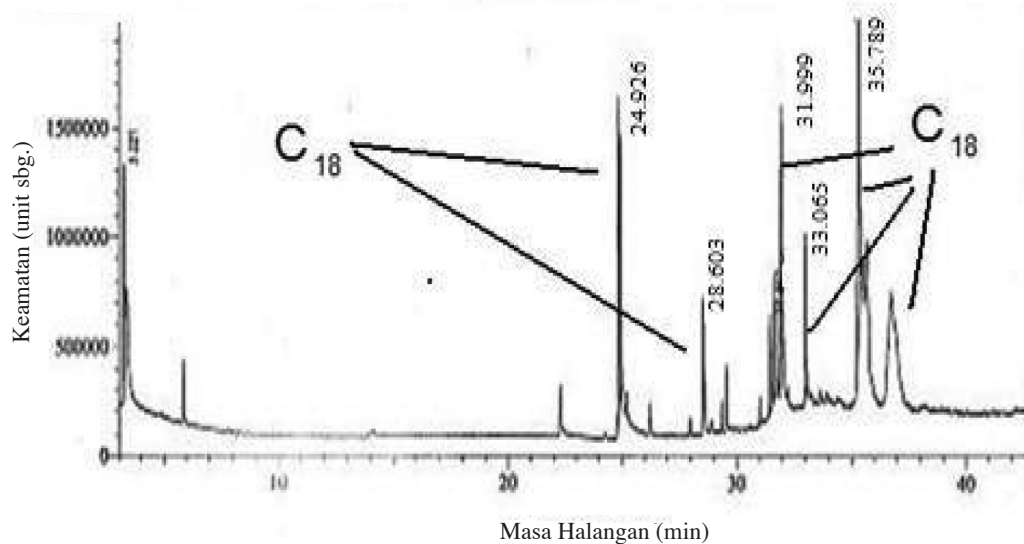
Melalui perbandingan antara kedua-dua spektrum di atas, tiada perbezaan yang ketara antara kedua-dua jenis monoester tersebut. Kedua-dua spektrum FTIR monoester minyak isirung sawit dan monoester minyak soya juga menunjukkan ikatan utama iaitu ikatan kumpulan hidroksil (OH), ikatan karbonil monoester ($\text{C}=\text{O}$) dan

ikatan karbamat ($\text{C}-\text{N}$) telah terbentuk dalam sintesis monoester.

Daripada kromatogram GC yang ditunjukkan dalam Rajah 5 dan Rajah 6 dan dihubungkan ke data pangkalan spektrometri jisim, didapati 50.6% monoester PKO adalah dengan rantai C_{12} - C_{18} manakala 56.3% monoester SBO dengan rantai C_{18} terhasil. SBO mempunyai komposisi ikatan dubel yang lebih tinggi daripada PKO menjadikan ia lebih cenderung untuk ditindakbalaskan dalam tindak balas esterifikasi dan kondensasi dengan sebatian polihidrik. Selain itu, monoester SBO mempunyai rantai karbon yang lebih panjang daripada monoester PKO



RAJAH 5. Kromotogram gas bagi monoester PKO



RAJAH 6. Kromotogram gas bagi monoester SBO

dan ini menyebabkan ikatan monoester SBO lebih kuat daripada ikatan monoester PKO. Analisis spektrometri jisim memberikan berat molekul monoester PKO dan SBO masing-masing adalah dalam julat 232-244 dan 256-268.

Jadual 2 adalah ringkasan sifat fiziko-kimia monoester PKO dan SBO yang terhasil. Purata berat molekul monoester SBO adalah lebih tinggi daripada monoester PKO kerana rantai karbon utama monoester SBO (C_{18}) lebih panjang daripada rantai karbon utama monoester PKO (C_{12}). Penentuan nilai hidroksil adalah penting untuk menentukan kefungsihan monoester PKO dan SBO yang boleh mempengaruhi pembentukan busa poliuretana. Nilai ini banyak dipengaruhi oleh pembentukan kumpulan hujung hidroksil. Monoester SBO mempunyai kefungsihan yang lebih tinggi daripada monoester PKO yang dikirakan

berdasarkan pengiraan kefungsihan polioliol (Wood 1991) sebagaimana berikut:

$$f = \frac{\text{nilai hidroksil berat molekul}}{\text{berat molekul pentitrat KOH (56100)}} \quad (5)$$

Nilai hidroksil polioliol yang lebih tinggi dijangkakan boleh menghasilkan busa poliuretana yang lebih tegar akibat tindak balas pempolimeran penambahan dengan MDI. Kopolimer poliuretana yang terhasil membentuk blok segmen keras (isosiyanat) dan lembut (polioliol). Monoester SBO berpotensi membentuk jaringan poliuretana yang lebih tegar daripada monoester PKO dengan andaian daripada nilai hidroksil dan juga nilai kefungsihan polioliol (Berlin et al. 1982). Selain itu, monoester SBO juga mempunyai rantai (C_{20}) yang lebih panjang daripada monoester PKO (C_{18}) yang membolehkan jisim molekul

JADUAL 2. Pencirian fiziko-kimia monoester PKO dan SBO

Parameter	Monoester PKO	Monoester SBO
Nilai hidroksil (OHV), mg KOH/g	348-376	367-397
Serapan cahaya @ 650 nm, %T	93.3 - 96.8	86.9 - 92.5
Kelikatan, cps	276.7	316.7
Purata berat molekul	232-242	256-268
Kefungsian, <i>f</i>	1.44-1.62	1.67-1.90

monoester SBO menjadi lebih tinggi daripada monoester PKO.

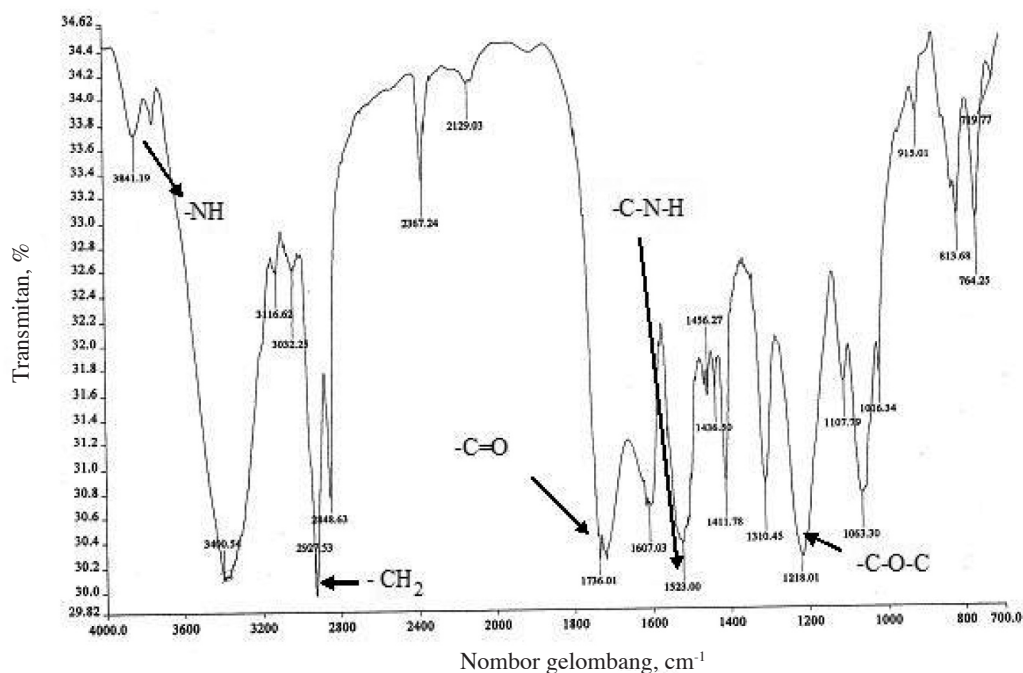
Serapan cahaya monoester PKO dan monoester SBO adalah masing-masing 93.3-99.8% dan 86.9-92.5%. Monoester SBO masih berwarna kuning pucat berbanding kuning keemasan bagi monoester PKO yang berubah daripada warna asalnya iaitu kuning. Ini disumbangkan oleh kehadiran kerotin yang lebih tinggi komposisinya di dalam PKO berbanding SBO (Graff 1982).

Kelikatan monoester PKO (276.7 cps) adalah lebih rendah daripada monoester SBO (316.7 cps). Kelikatan bahan biasanya dikaitkan dengan panjang rantai atau berat molekul bahan terutamanya jika ia melibatkan polimer (Gryglewic 2003). Panjang rantai dan berat molekul bahan meningkat dan ini menyumbang kepada peningkatan dalam kelikatan bahan. Kelikatan yang tinggi secara relatifnya menyukarkan pergerakan molekul dalam rantai dan menyebabkan sistem bahan dengan reologi yang rendah terhasil.

Rajah 7 menunjukkan spektrum FTIR busa PUPKO yang menyamai spektrum FTIR PUSBO. Puncak getaran regangan bagi amida (-NH) berada pada 3841 cm^{-1} , karbonil (-C=O) uretana pada 1736 cm^{-1} , -CH₂ pada 2927 cm^{-1} , C-N-H

pada 1523 cm^{-1} dan C-O-C pada 1218 cm^{-1} (Skoog et al. 1998). Kehadiran puncak kumpulan berfungsi tersebut membuktikan tindak balas antara monoester dan isosianat telah berlaku bagi menghasilkan poliuretana. Kajian terdahulu juga menyatakan puncak pada 1550 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} dan 3350 cm^{-1} menunjukkan gabungan yang lengkap bagi kumpulan uretana (Skoog et al. 1998).

Jadual 3 mempamerkan sifat fizik busa PUPKO dan PUSBO. PUPKO berwarna kuning manakala PUSBO berwarna kuning keputihan. Ini dikaitkan dengan monoester PKO yang berwarna kuning keemasan berbanding monoester SBO yang berwarna kuning cerah akibat kehadiran karoteno pada peratusan yang tinggi (Luda et al. 2003). Peratus kelembapan PUPKO ialah 0.23% manakala peratus kelembapan PUSBO ialah 0.38%. Ketumpatan PUPKO ialah 50.4 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ manakala ketumpatan PUSBO ialah 51.3 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Melalui pemerhatian mikrograf optik yang ditunjukkan dalam Rajah 8(a) dan Rajah 8(b) dan diringkaskan dalam Jadual 4, struktur sel PUPKO kelihatan kurang padat berbanding PUSBO. Busa PUSBO mempunyai bilangan purata sel dan diameter sel yang lebih tinggi iaitu masing-masing 0.48 sel- cm^{-2} dan 167.3 μm berbanding bilangan purata sel dan diameter sel busa



RAJAH 7. Spektrum FTIR busa PUPKO

JADUAL 3. Sifat fizik busa PUPKO dan PUSBO

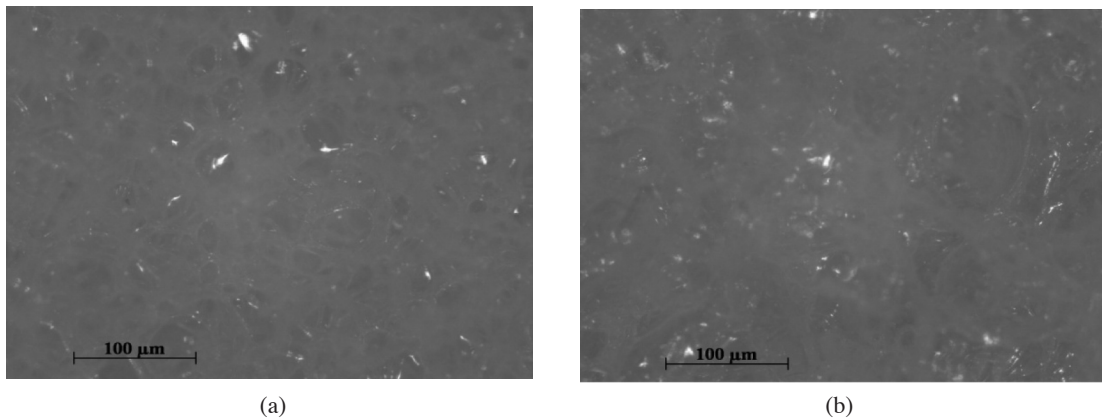
Parameter	PUPKO	PUSBO
Warna	Kekuningan	Putih
Peratus kelembapan, %	0.23	0.38
Ketumpatan, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	50.4	51.3

PUPKO iaitu masing-masing 0.28 $\text{sel}\cdot\text{cm}^{-2}$ dan 87.2 μm . Jarak liang antara sel bagi PUSBO juga adalah lebih lebar berbanding PUPKO iaitu 45.2 μm berbanding 24.0 μm . Saiz sel dan lebar liang antara sel biasanya memberi petunjuk tentang darjah tautsilang suatu polimer termoset seperti poliuretana (Wood 1990). Ini menunjukkan busa PUSBO mempunyai darjah taut silang yang lebih tinggi daripada busa PUPKO, sumbangan daripada panjang rantai karbon dan kandungan asid lemak tak tepu dalam monoester SBO. Pembentukan taut silang juga dipengaruhi oleh proses penukleusan sel yang mana pula dipengaruhi oleh jumlah gas karbon dioksida yang dibebaskan semasa pembusaaan berlaku. Kadar pengnukleusan yang tinggi menghasilkan PU berketumpatan tinggi (Wood 1991).

Data cerapan ujian bom kalorimetri ditunjukkan dalam Jadual 5. Haba pembakaran busa PUSBO ialah 7151 $\text{kal}\cdot\text{g}^{-1}$, rendah daripada haba pembakaran busa PUPKO iaitu 7223

$\text{kal}\cdot\text{g}^{-1}$. Tindak balas pembakaran busa PU dengan kehadiran oksigen merupakan tindak balas eksotermik. Ikatan kimia dalam busa PU akan terpisah dan membentuk ikatan baru dengan oksigen yang mempunyai tenaga keupayaan yang lebih rendah dan tenaga yang berlebihan akan ditukarkan menjadi tenaga haba untuk dibebaskan keluar (Schiller 1973). Oleh sebab ikatan tautsilang dengan darjah tautsilang yang tinggi dalam PUSBO, haba yang dibebaskan oleh busa PUSBO adalah kurang daripada busa poliuretana minyak isirung sawit.

Daripada Jadual 5, didapati kadar nyalaan busa PUSBO ialah 0.6-1.2 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ jauh lebih rendah daripada kadar nyalaan busa PUPKO iaitu 1.1-1.6 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Busa poliuretana yang lebih tumpat akan dipanaskan lebih lambat daripada busa poliuretana yang kurang tumpat kerana busa poliuretana yang lebih tumpat mempunyai muatan haba spesifik per unit isipadu yang lebih tinggi dan kadar resapan gas berlaku dengan lebih pantas (Bruins 1969a). Memandangkan PUSBO mempunyai ketumpatan yang lebih tinggi daripada PUPKO yang mana ia dipengaruhi oleh kepadatan sel PUSBO, pemerangkapan gas karbon dioksida juga meningkat dan ini merencat pembakaran busa PU. Hasilnya, kadar kebakaran dapat dikurangkan. Struktur sel PU yang berbentuk seperti sarang lebah mengandungi gas karbon dioksida yang merupakan hasil gas peringkat peralihan tindak balas pempolimeran penambahan PU.



RAJAH 8. Mikrograf optik (a) busa PUSBO dan (b) busa PUPKO pada pembesaran 50×

JADUAL 4. Data cerapan daripada analisis morfologi sel busa PUSBO dan PUPKO

Sampel	Bilangan Purata Sel, $\text{sel}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Luas kawasan pemerhatian=25 cm^2)	Diameter Sel, μm	Lebar Liang, μm
PUPKO	0.28	87.2	24.0
PUSBO	0.48	167.3	45.2

JADUAL 5. Entalpi pembakaran dan kadar nyalaan busa PUPKO dan PUSBO

Sampel	Nilai entalpi H, $\text{kal}\cdot\text{g}^{-1}$	Kadar nyalaan, $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
PUPKO	7223	1.1-1.6
PUSBO	7151	0.6-1.2

Hasil analisis busa PU yang dihasilkan daripada monoester PKO mengalami pengembangan dan pengecutan yang sangat ketara berbanding busa PUSBO. Pada +70°C, busa PUPKO mengalami lebih pengembangan pada panjang (+0.29%) dan lebar (+0.39%) berbanding busa PUSBO iaitu +0.18 % pada panjang dan +0.11% pada lebar tetapi nilai pengembangan pada ketebalan busa PUPKO (+0.73 %) adalah kurang daripada nilai pengembangan busa busa PUSBO (+0.76 %). Pada -15°C pula, busa PUPKO mengalami pengecutan pada panjang (-0.34%), lebar (-0.33%) dan tebal (-0.90%) yang lebih tinggi daripada busa PUSBO yang juga mengalami nilai pengecutan pada pada panjang (-0.23%), lebar (-0.32%) dan tebal (-0.62%). Maka, didapati busa poliuretana yang berketumpatan rendah mengalami pengecutan yang lebih ketara disebabkan oleh proses resapan yang berlaku pada halaju yang lebih tinggi. Hasil ujian ini dapat disokong dengan pemerhatian mikroskop optik. Walaupun begitu, jika melihat kepada orientasi sel terbentuk, PUPKO lebih baik kerana pengembangan dan pengecutan minima diperhatikan pada dimensi ketebalan.

Jadual 6 adalah data cerapan analisis termogravimetri (TGA) yang juga telah dijalankan terhadap PUPKO dan PUSBO. Menurut Jadual 5, suhu kestabilan (T_{stabil}) dan suhu peleraian pada peringkat awal (T_1) PUPKO ialah masing-masing 198°C dan 275°C dan lebih tinggi daripada T_{stabil} dan T_1 PUSBO yang mempunyai suhu masing-masing 196°C dan 257°C. Walau bagaimanapun, peratus kehilangan jisim PUPKO pada T_{stabil} dan T_1 ialah 10.9% dan 9.6% iaitu lebih banyak daripada peratus kehilangan jisim PUSBO yang bernilai 9.8% dan 4.3%. Ini adalah kerana taut silang yang lebih banyak dalam PUSBO membolehkan peratus kehilangan jisim PUSBO kurang daripada PUPKO dengan kefungsi poliol yang lebih tinggi dalam monoester minyak soya berbanding dengan monoester minyak isirung sawit. Kefungsi poliol yang tinggi dalam monoester boleh membentuk poliuretana yang mempunyai taut silang yang lebih banyak (Bruins 1969b). Setelah busa poliuretana dipanaskan sehingga 200°C, busa poliuretana akan mengalami proses peleraian atau proses kehilangan jisim dengan mendadak. Ia adalah bertepatan dengan hasil analisis DSC.

Daripada analisis kalorimetri imbasan kebezaan (DSC) PUPKO dan PUSBO, didapati bahawa PUSBO mempunyai suhu peralihan kaca 73.58°C yang lebih tinggi daripada PUPKO (71.25°C). PUSBO memerlukan lebih banyak tenaga haba untuk mobiliti rantai polimer dalam busa

poliuretana dan mempunyai lebih banyak ruang untuk bergerak kerana taut silang busa poliuretana minyak soya lebih tinggi daripada busa poliuretana minyak isirung sawit. Peningkatan suhu peralihan kaca busa poliuretana minyak sayuran adalah berkadar dengan peningkatan nilai hidroksil dalam monoester minyak sayuran (Javni et al. 1999). Ketiadaan puncak lain seperti suhu peleburan dan suhu kehabluran membuktikan bahawa busa poliuretana yang dihasilkan ialah bahan termoset. Kedua-dua busa poliuretana mengalami keadaan pengoksidaan selepas 220°C. Ini disokong oleh analisis TGA.

KESIMPULAN

Secara umumnya busa tegar poliuretana yang berasaskan minyak soya mempunyai kestabilan terma yang lebih tinggi daripada busa tegar poliuretana minyak isirung sawit. Ketumpatan busa tegar poliuretana minyak soya lebih tinggi daripada busa tegar poliuretana minyak isirung sawit dan dari segi pemerhatian, busa tegar poliuretana minyak soya juga lebih padat daripada busa tegar poliuretana minyak isirung sawit. Penggunaan bom kalorimetri adalah untuk mengukur entalpi awal busa tegar poliuretana. Secara keseluruhan, nilai entalpi awal busa tegar poliuretana minyak soya mencatat 7151 kal·g⁻¹ iaitu lebih rendah daripada busa tegar poliuretana minyak isirung sawit dengan mencatat 7223 kal·g⁻¹. Keadaan ini terjadi disebabkan lebih banyak tenaga haba diperlukan untuk menguraikan busa poliuretana minyak soya daripada busa poliuretana minyak isirung sawit. Spektrum FTIR busa poliuretana yang berasaskan monoester minyak isirung sawit dan minyak soya menunjukkan tiada perbezaan ketara. Maka kedua-dua busa poliuretana terbukti boleh dihasilkan dengan parameter yang sama. Analisis termogravimetri juga menunjukkan bahawa peratus peleraian busa poliuretana minyak soya adalah lebih tinggi daripada busa poliuretana minyak isirung sawit kerana taut silang yang lebih kuat dalam busa poliuretana minyak soya membolehkan peleraian busa poliuretana minyak soya adalah kurang daripada busa poliuretana minyak isirung sawit pada T_{stabil} dan T_1 . Dalam ujian nyalaan, didapati busa tegar poliuretana minyak soya menunjukkan sifat kerintang api yang baik dengan mencatat kadar nyalaan pada julat 0.6-1.2 mm·s⁻¹ iaitu lebih rendah daripada busa tegar poliuretana minyak isirung sawit yang mencatat kadar nyalaan pada julat 1.1-1.6 mm·s⁻¹.

JADUAL 6. Analisis termogravimetri bagi busa poliuretana minyak soya dan busa poliuretana minyak isirung sawit

Sampel	T_{stabil} (°C)	Kehilangan Jisim (%)	T_1 (°C)	Kehilangan Jisim (%)	T_2 (°C)	Kehilangan Jisim (%)	Jumlah Kehilangan Jisim (%)
PUPKO	198	10.9	275	6.9	446	73.2	91.0
PUSBO	196	9.8	257	4.3	470	78.2	92.3

RUJUKAN

- Badri, K.H., Ahmad, S.H. & Zakaria, S. 2000. Development of zero ODP rigid polyurethane foam from RBD palm kernel oil. *Journal of Material Science* 19: 1355-1456.
- Berlin, A.A. & Zhitinkina, A.K. 1982. *Polyurethane Foams*. New York: Hanser Publications.
- Brady, E.J. & Senesse, F. 2004. *Chemistry Matter and Its Changes*. 4th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Bruins, P.F. 1969a. Fundamental chemistry and catalysis of polyurethanes. Dlm. *Polyurethane Technology*, Eds. Frisch, K.C. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Bruins, P.F. 1969b. Flame retardant polyurethane foams. Dlm. *Polyurethane Technology*, disunting oleh Hilado, C.J. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Graff, B. 1982. Composition, quality and end uses of palm oil. Dlm. *Oil Palm Research*, Eds. Wood, B.J. Netherlands: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Gryglewicz, S., Piechocki, W. & Gryglewicz, G. 2003. Preparation of polyol monoester based on vegetable and animal fats. *Bioresource Tehcnology* 8: 35-39.
- Guo, A., Javni, I. & Petrovic, Z. 2000. Rigid polyurethane foams based on soybean oil. *Journal of Applied Polymer Science* 77: 467-473.
- Hinson, K. & Hartwig, E.E. 1982. *Soybean Production In The Tropic*. Rome: Food And Agriculture Organization Of The United Nations.
- Javni, I., Husic, S. & Petrovic, Z.S. 2005. Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites. *Composites Science and Technology* 65: 19-25.
- Javni, I., Petrovic, Z.S., Guo, A. & Fuler, R. 1999. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. *Journal of Applied Polymer Science* 77: 1723-1734.
- Luda, M.P., Bracco, P., Costa, L. & Levchik, S.V. 2003. Discolouration in fire retardant flexible polyurethane foam. Part 1. *Characterisation. Polymer Degradation and Stability* 83: 215-220.
- Neil, W. 1999. *Physical Properties of Fats, Oils and Emulsions*. London: AOCS Press
- Norman, A.G. 1978. *Soybean Physiology, Agronomy and Utilization*. San Diego and New York: Academic Press Inc.
- Pushparajah, E. & Rajadurai, M. 1983. *Palm Oil Product Technology in the Eighties*, Kuala Lumpur: The Incorporated Society of Planters.
- Schiller, A.M. 1973. Methods for increasing the thermal stability of polyurethanes. Dlm. *Soviet Progress in Polyurethane Series 1*, disunting oleh Apukhtina, N.P. Technomic Publishing Co. Inc.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. & Niemann, T.A. 1998. *Principle of Instrumental Analysis*. 5th ed. Australia: Thomson Learning Inc.
- Smith, A.K. & Circle, S.J. 1972. *Soybeans: Chemistry and Technology*. Westport, Connecticut: The Avi Publishing Company, Inc.
- Suppes, G.J., Kiatsimkul, P.P. & Sutterlin, W.R. 2007. Production of new soy-based polyols by enzyme hydrolysis of bodied soybean oil. *Industrial Crops and Products* 25: 202-209.
- Takahasi, T., Kimura, T. & Sakurai, K. 1998. Structure and liquid crystallinity of the comb-like complexes made of poly(ethylene imine) and some aliphatic carboxylic acids. *Polymer* 40: 5939-5945.
- Tanaka, R., Hirose, S. & Hatakeyama, H. 2007. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. *Bioresource Tehcnology* 99: 3810-3816.
- Wood, G. 1991. *ICI Polyurethanes Book*, 2nd ed, New York: The ICI Polyurethane & Wileys Publication.
- Yusof Basiron, Ariffin Darus, Ma Ah Ngan & Chan Kook Weng. 2005. *Palm Kernel Products: Characteristics and Applications*. Kuala Lumpur: Malaysian Palm Oil Board.
- School of Chemical Sciences and Food Technology
Faculty of Science and Technology
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor
Malaysia
- *Pengarang untuk surat-menyurat; email: kaybadri@ukm.my
- Diserahkan: 14 April 2009
Diterima: 18 Ogos 2009