

**KAJIAN KESAN ABU SEKAM PADI KE ATAS SIFAT-SIFAT  
PEMATANGAN DAN FIZIKAL BAGI GETAH ASLI TEREPOKSIDA**

Oleh

**NG BOON SING**

Satu disertasi yang diserahkan kepada

**UNIVERSITI SAINS MALAYSIA**

bagi memenuhi keperluan untuk penganugerahan

**Ijazah Sarjana Muda Teknologi**

**Dengan Kepujian**

**(Teknologi Polimer)**

**Pusat Pengajian Teknologi Industri**

**Universiti Sains Malaysia**

**Pulau Pinang**

**Mac 1994**

## PENGHARGAAN

Terlebih dahulu, ingin saya merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada pihak Pusat Pengajian Teknologi Industri yang telah memberikan peluang kepada saya untuk memperolehi pengetahuan dan kemahiran di dalam bidang teknologi polimer yang membolehkan saya menjayakan projek ini.

Saya ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan ribuan terima kasih kepada Dr Zainal Arifin Mohd. Ishak selaku penyelia projek saya yang telah memberikan segala bimbingan dan idea-idea untuk melaksanakannya dengan lancar.

Juga, ingin saya merakamkan ribuan terima kasih kepada pensyarah-pensyarah bahagian polimer yang sentiasa mengambil perhatian tentang perkembangan projek ini. Di samping itu, saya sangat menghargai bantuan dan kerjasama yang diberi oleh pembantu-pembantu makmal ketika saya menjalankan projek ini.

Ribuan terima kasih juga ditujukan kepada saudari Wong Wai Yuen yang selalu memberikan sokongan moral dan juga bantuan teknikal kepada saya.

Akhirnya saya amat menghargai segala sokongan dan dorongan yang diberikan oleh rakan seperjuangan. Juga tidak ketinggalan ialah sokongan yang diberi oleh seisi keluarga saya untuk melancarkan projek ini.



DR ZAINAL ARIFFIN MOHD. ISHAK

MAC 1994

## ABSTRAK

Dalam projek ini, potensi abu sekam padi putih (ASPP) sebagai satu pengisi baru bagi ENR-25 telah dikaji. Kajian yang dijalankan adalah berdasarkan sifat-sifat pematangan seperti masa pematangan ( $T_{90}$ ) dan tork maksimum dan juga sifat-sifat fizikal seperti kekuatan tensil, kekuatan cabikan, modulus, pemanjangan pada takat putus serta kekerasan. Di samping itu, kesan agen pengkupel  $\gamma$ -merkaptopropiltrimetoksimilana (A-189) pada kesan sistem pemvulkanan yang berlainan ke atas vulkanisat ENR-25 juga dikaji. Kesan abu sekam padi putih sebagai pengisi pengukuh telah dibanding dengan pengisi-pengisi komersial yang lain seperti silika (vulkasil-S) dan hitam karbon (HAF N330) manakala SMR-L telah diguna untuk tujuan bandingan dengan ENR-25. Keputusan kajian telah menunjukkan pembebanan optimum ASPP dalam vulkanisat ENR-25 berlaku pada 20 b.s.g. dan pada keseluruhannya vulkanisat SMR-L terisi ASPP menunjukkan sifat-sifat fizikal yang lebih baik dari vulkanisat ENR-25 terisi ASPP. Kaedah pematangan separa-cekap (Semi-EV) adalah paling berkesan untuk memamatkan vulkanisat ENR-25 terisi ASPP berbanding dengan sistem pematangan lazim (CV) dan sistem pematangan cepak (EV). Penambahan agen pengkupel A-189 telah banyak meningkatkan sifat-sifat pematangan dan fizikal vulkanisat ENR-25 terisi ASPP. Walau bagaimanapun kesannya masih tidak dapat menandingi pengisi silika atau hitam karbon.

## ABSTRACT

In this research project, the potential of white rice husk ash (WRHA) as a new filler in ENR-25 has been studied. The effects of WRHA in cure properties such as cure time ( $T_{90}$ ) and maximum torques as well as physical properties such as tensile strength, tear strength, modulus, elongation at break and hardness have been investigated. Besides, the effects of coupling agent  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane (A-189) and various type of vulcanisation system on the properties of ENR-25 vulcanisates have been studied. Commercial fillers such as carbon black (HAF N330) and silica (vulcasil-S) have been used for comparison purpose with WRHA whereas natural rubber (SMR-L) has been used to compare with ENR-25. Results obtained shown that 20 phr is the optimum loading for WRHA in ENR-25 vulcanisate, and SMR-L vulcanisate shows a better physical properties compare to ENR-25 vulcanisate. The most effective vulcanisation system to cure WRHA-filled ENR-25 vulcanisate is semi-EV system when compare to CV system and EV system. The incorporation of silane A-189 coupling agent has enhanced the physical properties as well as cure properties of the WRHA-filled ENR-25. However, the properties of WRHA-filled ENR-25 vulcanisate still slightly inferior to that of the carbon black and silica filled ENR-25 vulcanisates.

## SINGKATAN

A-189	-	γ - Merkaptopropiltrimetoksisilana
ASP	-	Abu Sekam Padi
ASPP	-	Abu Sekam Padi Putih
b.s.g	-	Bahagian Per Seratus Getah
CBS	-	N-Sikloheksil-2-benzotiazol-2-sulfenamide
CV	-	Pemvulkanan Lazim
E <sub>b</sub>	-	Pemanjangan Pada Takat Putus
ENR	-	Getah Asli Terepoksida
EV	-	Pemvulkanan Cepak
HK	-	Hitam Karbon
IPPD	-	N-isopropil-N-fenilenadamina
M300	-	Modulus Pada 300% Pemanjangan
NR	-	Getah Semulajadi
Semi-EV	-	Pemvulkanan Separa Cepak
SMR-L	-	Getah Asli 'Standard Malaysian Rubber Light'
TMTD	-	Tetrametiltiuram Disulfida
ZnO	-	Zink Oksida

TAJUK	i
PENGHARGAAN	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
SINGKATAN	v
KANDUNGAN	vi
1.0 PENGENALAN	1
1.1 ABU SEKAM PADI (ASP)	1
1.2 GETAH ASLI TEREPOKSIDA	3
1.2.1 Penghasilan	3
1.2.2 Struktur ENR	6
1.2.2.1 Analisis Epoksi	6
1.2.2.2 Stereokimia	6
1.2.2.3 Penghabluran Terikan	7
1.2.2.4 Suhu Peralihan Kaca ( $T_g$ )	7
1.2.2.5 Sifat-sifat Fizikal Lain	8
1.2.2.6 Sifat Penuaan	8
1.3 SISTEM PENGISI DI DALAM GETAH	8
1.4 PENGISI HITAM KARBON	9
1.5 PENGISI SILIKA	10
1.5.1 Pengisi Silika Di Dalam ENR	11
1.6 AGEN PENGKUPEL	11
1.7 OBJEKTIF PROJEK	12

2.0	EKSPERIMENTAL	13
2.1	RADAS-RADAS	13
2.2	BAHAN MENTAH	13
2.3	TATACARA	14
2.3.1	Pengeringan	14
2.3.2	Penentuan Pembebanan Optimum ASPP Dalam ENR-25	15
2.3.3	Perbandingan Kesan Pengisi-pengisi	15
2.3.4	Kesan Agen Pengkupel	15
2.3.5	Perbandingan Sistem Pemvulkanan	15
2.3.6	Penyalutan Pengisi Dengan Agen Pengkupel A-189	16
2.3.7	Penyebatian	16
2.3.7.1	Kitaran Penyebatian	16
2.3.8	Pemvulkanan	17
2.4	PENENTUAN SIFAT-SIFAT FIZIKAL	18
2.4.1	Ujian Tensil Dan Ujian Cabikan	18
2.4.2	Kekerasan	19
3.0	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	20
3.1	KESAN PEMBEBANAN ASPP KE ATAS VULKANISAT ENR-25	20
3.1.1	Sifat-sifat Pematangan	20
3.1.1.1	Tork Maksimum	20
3.1.1.2	Masa Pematangan ( $T_{90}$ )	22
3.1.2	Sifat-sifat Fizikal	24
3.1.2.1	Kekuatan Tensil	24
3.1.2.2	Kekuatan Cabikan	27
3.1.2.3	Modulus Pada 300% Pemanjangan ( $M_{300}$ )	28

3.1.2.4 Pemanjangan Pada Takat Putus ( $E_B$ )	29
3.1.2.5 Kekerasan	30
3.2 KESAN AGEN PENGKUPEL SILANA A-189 KE ATAS SIFAT-SIFAT VULKANISAT ENR-25 BERPENGISI	30
3.2.1 Sifat-sifat Pematangan	30
3.2.1.1 Tork maksimum	30
3.2.1.2 Masa Pematangan ( $T_{90}$ )	31
3.2.2 Sifat-sifat Fizikal	32
3.2.2.1 Kekuatan Tensil	32
3.2.2.2 Kekuatan Cabikan	35
3.2.2.3 Modulus Pada 300% Pemanjangan	36
3.2.2.4 Pemanjangan Pada Takat Putus ( $E_B$ )	37
3.2.2.5 Kekerasan	37
3.3 PERBANDINGAN KESAN PENGISI ASPP, SILIKA DAN HITAM KARBON KE ATAS VULKANISAT ENR-25	37
3.3.1 Sifat-sifat Pematangan	37
3.3.1.1 Tork Maksimum	37
3.3.1.2 Masa Pematangan ( $T_{90}$ )	39
3.3.2 Sifat-sifat Fizikal	39
3.3.2.1 Kekuatan Tensil	39
3.3.2.2 Kekuatan Cabikan	41
3.3.2.3 Modulus Pada 300% Pemanjangan (Mann)	41
3.3.2.4 Pemanjangan Pada Takat Putus ( $E_B$ )	41
3.3.2.5 Kekerasan	44



3.4 KESAN SISTEM PEMVULKANAN KE ATAS SIFAT-SIFAT VULKANISAT ENR-25 BERPENGISI	45
3.4.1 Sifat-sifat Pematangan	45
3.4.1.1 Masa Pematangan ( $T_{90}$ )	45
3.4.2 Sifat-sifat Fizikal	45
3.4.2.1 Kekuatan Tensil	45
3.4.2.2 Kekuatan Cabikan	47
3.4.2.3 Tork Maksimum Dan Modulus Pada 300% Pemanjangan	48
3.4.2.4 Pemanjangan Pada Takat Putus ( $E_B$ )	48
3.4.2.5 Kekerasan	49
4.0 KESIMPULAN	64
5.0 CADANGAN KAJIAN LANJUTAN	66
LAMPIRAN	67
RUJUKAN	68

# PENGENALAN

## 1.0 PENGENALAN

Kajian-kajian Nasir et al [33] dan Baker et al [9] telah mendapati silika dapat meninggikan kekuatan tensil, dan kekuatan cabikan vulkanisat ENR-25. Kesan pengukuhannya menghampiri tahap yang dicapai oleh hitam karbon terutamanya jika silika diolah dengan agen pengkupel silana A-189. Nasir et al [33,43] juga mendapati kepekatan A-189 sebanyak 2% pengisi adalah kepekatan optimum. Namun, silika telah menyebabkan fenomena perencatan pematangan. Di samping itu, Nasir et al [33] juga mendapati vulkanisat ENR-25 terisi silika memberikan sifat-sifat fizikal atau pematangan yang paling baik jika dimatangkan dengan sistem semi-EV.

Fuad et al [6,47] pula mendapati 96.2% dari ASPP ialah silika dan kos ASPP sangat murah. Kedua-dua sebab ini telah mendorongkan satu usaha mengkaji potensi ASPP sebagai satu pengisi baru dalam vulkanisat ENR-25.

### 1.1 ABU SEKAM PADI (ASP)

Abu sekam padi (ASP) boleh diperolehi dari pembakaran terkawal pada suhu 450°C selama 3 jam atau pada suhu 850°C selama 10 jam dari kilang serbuk [1]. Sila ASP dihasilkan, ia akan menghasilkan bahan-bahan kimia yang berguna iaitu abu sekam padi hitam (ASPH) dan abu sekam padi putih (ASPW). Apabila ASP digunakan sebagai pengisi dalam vulkanisat ENR-25, ia akan meningkatkan kekuatan tensil dan kekuatan cabikan vulkanisat ENR-25. Dalam kajian ini hanya ASPP digunakan.

kandungan silika dan ia adalah beramorfus [6]. Kajian Nasir dan Low [5] juga telah mengatakan ASP yang diperolehi dari pembakaran terkawal pada suhu 450°C selama 3 jam ialah amorfus. Sifat-sifat kimia dan fizikal ASPP telah ditunjukkan pada Jadual 1.1 [47].

Jadual 1.1 : Sifat-sifat kimia dan fizikal ASPP [47].

Sifat-sifat	% berat
<i>Komposisi kimia :</i>	
CaO	0.36
MgO	0.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.041
K <sub>2</sub> O	0.69
Na <sub>2</sub> O	0.034
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.025
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.57
SiO <sub>2</sub> (silika)	96.20
Kehilangan melalui pembakaran (LOI)	1.62
<i>Sifat-sifat Fizik :</i>	
Saiz partikel purata ( μ m)	5.4
Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	1.4
Ketumpatan (g/cm <sup>3</sup> )	2.2

ASPP mempunyai dua kelebihan berbanding dengan pengisi dagangan lain [47]. Pertamanya, ASPP mempunyai kelebihan ekonomi. ASPP boleh didapati dengan senang dengan kos yang sangat rendah kerana ia adalah hasil sampingan yang tidak dikehendaki dari penghasilan padi. Pada amnya, harga ASPP ialah RM 0.30 per kg berbanding dengan pengisi dagangan lain seperti silika dimana harganya ialah RM 10 per kg.

Selain dari segi ekonomi, ASPP juga mempunyai kelebihan persekitaran. Penghasilan tahunan padi di Malaysia dijangkakan 2 juta tan dan ini menghasilkan lebih kurang 400 tan sisa ASPP [47,48]. Kini, kaedah yang paling biasa digunakan untuk pembuangan sisa ASPP ialah pembuangan ASPP ke tanah terbiar, kesannya ialah membawakan bencana kepada persekitaran kerana pencemaran dan ketidakbolegunaan tanah berkenaan. Penggunaan semula ASPP pasti dapat membantu mengatasi masalah alam persekitaran.

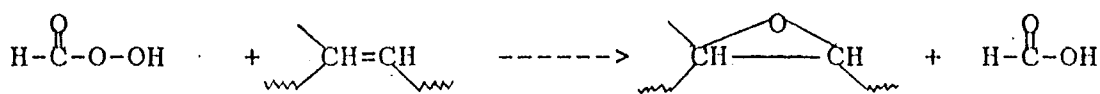
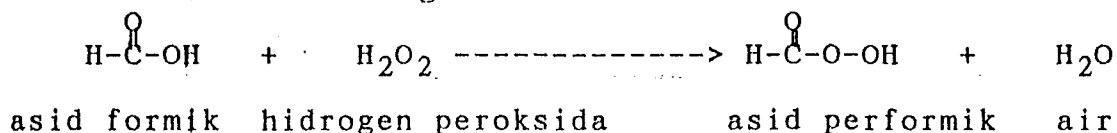
## 1.2 GETAH ASLI TEREPOKSIDA (ENR)

### 1.2.1 Penghasilan

ENR ialah satu jenis getah asli (NR) baru yang telah dijumpai oleh Malaysian Rubber Producer's Research Association [17]. Ia dihasilkan dari proses pengubahsuaian kimia iaitu penambahan kumpulan epoksi kepada tulang belakang molekul getah asli [9]. Keadaan tindakbalas dikawal dengan teliti iaitu dibawah  $20^{\circ}\text{C}$  dan penambahan peroksida secara perlahan-lahan untuk mengelak pembukaan gelang epoksi [15].

Pengepoksidaan getah asli boleh dilakukan dengan pelbagai cara yang terutamanya ialah melalui asid perbenzoik, asid fatalik, asid perasetik atau campuran hidrogen peroksida dengan asid

asetik yang dimungkinkan oleh asid p-toluena sulfonik [73,74,75]. Kini, tiga gred komersial yang utama dihasilkan di Malaysia, iaitu ENR-10, ENR-25 dan ENR-50 mengikut darjah pengepoksidaan. ENR ini dihasilkan daripada lateks getah asli dengan campuran asid formik dan hidrogen peroksida [20,38]. Asid performik terbentuk secara 'in-situ' dan pengepoksidaan berlaku seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.1 di bawah. Keadaan tindakbalas telah dikawal dengan baik untuk mengelakkan berlakunya tindakbalas-tindakbalas pembukaan gelang sekunder dan lateks getah asli telah distabilkan dengan menambahkan surfaktan bukan ionik [20].

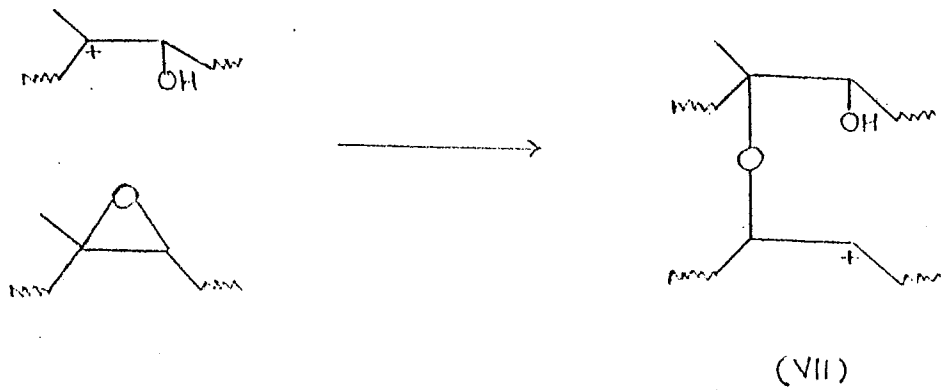


Kumpulan epoksida asid formik

Rajah 1.1. Pengepoksidaan 'in-situ' getah asli dengan asid formik dan hidrogen peroksida

Ng dan Gan [76] mendapati di bawah keadaan berasid, tindakbalas-tindakbalas pembukaan gelang epoksi adalah seperti Rajah 1.2 di bawah. Gelling [11] mendapati bahawa struktur hasil pembukaan gelang bergantung kepada darjah pengepoksidaan. Pada paras pengubahsuaian epoksida yang rendah, kebanyakan kumpulan epoksida adalah berasingan. Maka, hasil utama pembukaan gelang adalah kimia olefin, seperti hidroksi asetat, diol dan eter intermolekul. Pada paras pengubahsuaian epoksi bertambah, hasil utama tindakbalas adalah gelang siklik eter lima, enam dan tujuh ahli.





Rajah 1.2 : Tindakbalas-tindakbalas pembukaan gelang termangkin  
asid [12].

### 1.2.2 Struktur ENR

#### 1.2.2.1 Analisis Epoksi

ENR disediakan dengan menggunakan sistem tindakbalas dua fasa heterogen dan taburan epoksida di dalam zarah lateks ditentukan oleh kadar relatif resapan asid peroksida ke dalam fasa getah dan juga kadar tindakbalasnya. Hitungan-hitungan menunjukkan bahawa kumpulan-kumpulan epoksida dalam ENR tertabur secara rawak di sepanjang molekul NR dan ini disahkan oleh spektroskopi resonan magnet nuklear  $^{13}\text{C}$  (nmr) [16,39,71].

#### 1.2.2.2 Stereokimia

Proses pengepoksidaan adalah stereospesifik dan akan mengekalkan kestereonalaran konfigurasi Cis-1,4 getah asli [9,16,39].



### 1.2.2.3 Penghabluran Terikan

Kajian serakan sinar-X ke atas gum vulkanisat ENR menunjukkan bahawa ia menjalani proses penghabluran terikan yang menghasilkan kekuatan tensil dan kekuatan cabikan yang tinggi [70]. Ini adalah kerana ENR mengekalkan kestereonalaran Cis-1,4 getah asli dan saiz atom oksigen yang kecil secara relatif [9,11,39,70]. Namun, darjah penghabluran berkurangan untuk pengepoksidaan yang melebihi 50% [11,39]. Jadual 1.2 di bawah menunjukkan darjah penghabluran NR, ENR-25 dan ENR-50.

Jadual 1.2 : Darjah Penghabluran NR, ENR-25 dan ENR-50 pada 400% pemanjangan pada 20°C [39].

Getah	Penghabluran (%)
NR	11
ENR-25	11
ENR-50	10

### 1.2.2.4 Suhu Peralihan Kaca ( $T_g$ )

Bagi setiap peratus mol pengepoksidaan,  $T_g$  akan meningkat  
10°C [10,16,17,18]. Peningkatan dalam  $T_g$  ini menyebab-  
kan kejatuhan dalam resiliens dan peningkatan histeresis pada  
suhu tinggi. Selain itu, peningkatan dalam  $T_g$  akan menyebab-  
kan peningkatan dalam modulus elastik pada suhu rendah [10,16].

Sifat-sifat fizikal ENR unggul yang lain adalah seperti ketelapan gas, rintangan minyak, rintangan fatig dan rintangan pelelasan [8,9,10].

#### 1.2.2.6 Sifat Penuaan

Sifat-sifat penuaan ENR bergantung kepada jenis sistem sambung-silang sulfur yang digunakan. Sistem pemvulkanan EV dengan kandungan sulfurnya yang rendah memberikan rintangan penuaan yang paling baik tetapi sistem CV dengan kandungan sulfur yang tinggi mempunyai rintangan penuaan yang lemah akibat dari asid sulfilik terbitan [11]. Penuaan menyebabkan ENR mengeras, modulus meningkat,  $E_B$  mengurang dan kekuatan tensil banyak mengurang [20].

### 1.3 SISTEM PENGISI DI DALAM GETAH

Untuk kegunaan umum, pengisi telah digunakan dalam getah untuk mengurangkan kos serta sebagai pigmen. Pengisi ini biasanya mempunyai saiz partikel lebih dari 1000 nm [29]. Pengisi ini dikelaskan sebagai pengisi bukan pengukuh [21,44]. Contohnya ialah seperti Kalsium Karbonat [29]. Manakala untuk kegunaan khusus, pengisi telah digunakan untuk memberi kesan pengukuhan kepada getah. Saiz partikel biasanya sangat kecil iaitu di bawah 50 nm [29]. Pengisi ini dikelaskan sebagai pengisi pengukuh [23,29,44]. Contohnya ialah hitam karbon dan silika [29]. Pengisi semi-pengukuh ialah pengisi yang saiz partikelnya terjatuh antara 50-1000 nm.

Menurut Boonstra [23], pengisi pengukuh ialah sejenis pengisi yang dapat meningkatkan modulus dan sifat-sifat kegagalan seperti kekuatan tensil, kekuatan cabikan dan rintangan lelasan bagi vulkanisat getah. Secara umumnya Boonstra [23] juga mengatakan sifat-sifat pengisi yang mempengaruhi kesan pengukuhan ialah seperti saiz partikel, struktur partikel dan keaktifan permukaan partikel.

Saiz partikel yang kecil akan memberikan luas permukaan yang besar untuk interaksi dengan getah dan seterusnya memberi kesan pengukuhan yang tinggi [23]. Manakala struktur pengisi selalunya ditentukan dengan menentukan isipadu total ruang udara di antara agregat per unit berat pengisi tersebut [23]. Struktur yang tinggi dapat meningkatkan kesan pengukuhan pengisi terutamanya terhadap modulus [23]. Kereaktifan permukaan partikel bergantung kepada kumpulan kimia pada permukaan [23]. Kumpulan kimia ini berinteraksi dengan elastomer membentuk ikatan antarafasa yang mempengaruhi kesan pengukuhan.

#### 1.4 PENGISI HITAM KARBON

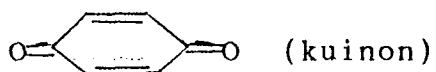
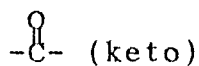
Hitam karbon ialah satu pengisi pengukuh yang sangat terkenal dalam industri getah. Ia dihasilkan dari penguraian terma hidrokarbon [21]. Kini, kebanyakan hitam karbon yang diguna dalam industri getah dibuat dari minyak mentah.

Hitam karbon terdiri dari partikel-partikel kecil yang bercantum bersama berbentuk agregat [21]. Diameter puratanya berjulat dari 11-48 nm dan HAF N330 yang diguna dalam kajian ini berdiameter 26-30 nm [21].

Komposisi kimia HAF N330 ialah 97.96% karbon, 0.30% hidrogen, 0.83% oksigen, 0.59% sulfur dan 0.32% abu [21]. Kebanyakan kandungan oksigen adalah pada kumpulan berfungsi permukaan seperti kuinon, fenol, asid karboksilik dan keto [7,12,13].

-COOH (Karboksilik)

-OH (fenol)

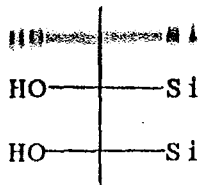


### 1.5 PENGISI SILIKA

Silika ialah satu jenis pengisi pengukuh dalam bidang getah [29]. Ia ialah pengisi tak organik yang berpotensi menggantikan hitam karbon terutamanya dengan penambahan agen pengkupel [29]. Ini adalah kerana saiz partikel yang kecil (11-19 nm untuk vulka-sil-S dalam kajian ini), sifat kimia permukaan yang reaktif terutamanya terhadap ENR [30] serta kosnya yang berpatutan [29].

Walau bagaimanapun untuk saiz partikel yang sama, kesan pengukuhan silika tidak dapat menandingi hitam karbon kerana kereaktifan permukaan hitam karbon lebih baik [28].

Permukaan silika mempunyai kekutuban yang tinggi dan bersifat hidrofilik disebabkan struktur polisiklosana dan kehadiran kumpulan silanol (RAJAH 1.3) [31,56]. Ini menyebabkan silika kurang serasi di dalam medium organik dan getah hidrokarbon.



Rajah 1.3 Permukaan Silika

Kedua-dua ENR dan silika berpolar maka terdapat interaksi yang kuat antara kedua-duanya. Kajian Varughese dan Tripathy [30] telah menunjukkan mekanisme pengukuhan yang ditunjukkan oleh interaksi kimia spesifik antara kumpulan silanol pada permukaan silika dengan kumpulan epoksi pada ENR. Kesan pengukuhan akan dipertingkatkan lagi bila agen pengkupel silana ditambahkan kerana ikatan kovalen yang kuat terbentuk antara silika dengan getah [27,28,30,56]. Ini telah menjadikan kesan pengukuhan silika dalam ENR menghampiri kesan pengukuhan oleh hitam karbon.

#### 1.6 AGEN PENGKUPEL

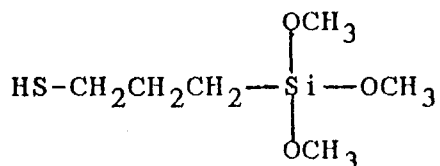
Agen pengkupel ialah satu bahan kimia yang digunakan untuk proses pengolahan permukaan pengisi supaya meningkatkan aktiviti permukaannya [28]. Antara kesan-kesan penambahan agen pengkupel ialah seperti

- (i) menukarkan permukaan silika atau ASPP yang hidrofilik kepada hidrofobik supaya ia lebih serasi dengan getah hidrokarbon [28].
- (ii) mengurangkan tegangan permukaan pengisi untuk memperbaiki pembasahan supaya dispersi pengisi dalam getah dipertingkatkan [31,32].
- (iii) memperkenalkan ikatan kovalen yang kuat antara pengisi terutamanya silika dan ASPP dengan getah [28,33,44].
- (iv) mempercepatkan masa pematangan dengan melibatkan diri dalam mekanisme pematangan [28,34].

Tiga kesan pertama telah meninggikan pengukuhan vulkanisat getah dan seterusnya meningkatkan kekuatan vulkanisat

pematangan.

Agen pengkupel yang biasa digunakan ialah silana. Untuk projek ini, agen pengkupel silana yang digunakan ialah  $\gamma$ -merkaptopropiltrimetoksi-silana atau ringkasnya A-189. Struktur A-189 adalah seperti berikut [31]:



### 1.7 OBJEKTIF PROJEK

Projek ini telah dijalankan untuk mencapai objektif-objektif berikut:-

- (i) Melihat potensi abu sekam padi putih (ASPP) sebagai pengisi baru bagi ENR-25 dengan mengkaji kesannya ke atas sifat-sifat tensil, cabikan, modulus, pemanjangan pada takat putus, kekerasan dan pematangan bagi ENR-25.
- (ii) menentukan pembebanan ASPP yang optimum dalam vulkanisat ENR-25.
- (iii) melihat pengaruh agen pengkupel ke atas sifat-sifat vulkanisat ENR-25 berpengisi.
- (iv) membuat perbandingan kesan pengisi ASPP, silika dan hitam karbon ke atas vulkanisat ENR-25.
- (v) melihat kesan sistem pemvulkanan yang berbeza ke atas sifat-sifat vulkanisat ENR-25 berpengisi.
- (vi) membanding kesan ASPP ke atas vulkanisat ENR-25 dengan kesan ASPP ke atas vulkanisat SMR-L.

# EKSPERIMENTAL

## 2.0 EKSPERIMENTAL

### 2.1 RADAS-RADAS

Penyebatian dijalankan dengan Penggiling Bergulung-Dua, model XK-160, dengan diameter Penggiling 160mm dan panjang Penggiling 320mm. Masa pematangan pada suhu 140 °C dikira dengan  $T_{90}$  dengan menggunakan Rheometer Monsanto Model 2000V. Pemvulkanan dilakukan dengan Penekan Panas, model Fontune (Holland). Sifat-sifat fizikal telah ditentukan dengan mesin Instron (Instron Universal Testing Machine) Model 1114. Kekerasan diuji dengan Penguji Kekerasan Beban Mati Wallace.

### 2.2 BAHAN MENTAH

Jadual 2.1 di bawah menyenaraikan bahan-bahan mentah serta gred dan pembekalnya yang telah digunakan dalam projek ini.

Jadual 2.1 : Bahan-bahan Yang Digunakan

Bahan	Gred	Pembekal
Getah :		
ENR	ENR-25	Kumpulan Guthrie Sdn Bhd
NR	SMR-L	PRIM
Pengisi :		
ASP	ASPP	Pusat Teknologi Plastik, SIRIM
Silika	Vulkasil-S	Bayer (M) LTD.
Hitam Karbon	N330	Kayel Tayar Retreat (M)
Agen Pengkupel :		
$\gamma$ - merkaptopropil-trimetoksi-silana	A-189	Bayer (M) LTD



Bahan kimia yang digunakan di dalam formulasi seperti sulfur, zink oksida, asid stearik, CBS, TMTD dan IPPD adalah gred dagangan dan dibeli dari Bayer (M) Ltd.

Formulasi-formulasi adalah ditunjukkan pada Jadual 2.2.

Jadual 2.2 : Formulasi bagi ENR-25 dengan kaedah pemvulkanan yang berlainan [33].

Ramuan	Sistem Pemvulkanan					
	Semi-EV		EV		CV	
Getah	100	100	100	100	100	100
Sulfur	2.0	2.0	0.4	0.4	2.5	2.5
ZnO	2.6	2.6	3.0	3.0	5.0	5.0
Asid Stearik	1.5	1.5	1.0	1.0	0.7	0.7
CBS	1.9	1.9	2.0	2.0	0.6	0.6
TMTD	0.9	0.9	1.0	1.0	-	-
IPPD	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Silana (A-189) ( % pengisi )	-	2.0	-	2.0	-	2.0
Pengisi (b.s.g)	0	10	20	30	40	50

## 2.3 TATACARA

### 2.3.1 Pengeringan

Untuk mendapatkan kesan pengisi yang maksimum, semua pengisi telah dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 16 jam sebelum digunakan dalam penyebatian.

### 2.3.2 Penentuan Pembebanan Optimum ASPP dalam ENR-25

Pembebanan optimum ASPP dalam ENR-25 ditentukan dengan menggunakan sistem pemvulkanan semi-EV. Formulasinya telah ditunjukkan dalam Jadual 2.3. Beban ASPP dalam formulasi adalah berubah-ubah iaitu 0, 10, 20, 30, 40 dan 50 b.s.g.

Proses yang sama telah dilakukan dengan menggantikan ENR-25 dengan SMR-L untuk tujuan perbandingan. Setelah mendapat pembebanan optimum ASPP dalam ENR-25, proses yang seterusnya telah menggunakan pembebanan optimum yang didapati ini.

### 2.3.3 Perbandingan Kesan Pengisi-pengisi

Pembebanan ASPP sebanyak 20 b.s.g telah digantikan dengan Hitam Karbon dan Silika dengan formulasi yang sama untuk tujuan perbandingan.

### ~~2.3.3 Kesan Kesan Pengisi-pengisi~~

2.3.3 telah diulangi dengan pengisi-pengisi yang telah diolah dengan agen pengkupel A-189 (sebanyak 2% mengikut berat pengisi).

### 2.3.5 Perbandingan Sistem Pemvulkanan

Tiga jenis sistem pemvulkanan telah digunakan iaitu pemvulkanan semi-EV, EV dan CV untuk ketiga-tiga pengisi dengan pembebanan 20 b.s.g.

### 2.3.6 Penyalutan Pengisi Dengan Agen Pengkupel A-189

Pengisi dibasuh dengan air suling, dituras dan dikeringkan dalam oven pada suhu  $100^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam. Kemudian 200g pengisi yang telah kering diprabasahkan dengan 150 ml toluena. Sementara

Amaun agen pengkupel yang diguna ialah 2% mengikut berat pengisi iaitu 4g. Larutan agen pengkupel 1% ini kemudian ditambah kepada pengisi yang telah diprabasahkan tadi dan dikacaukan dengan menggunakan rod kaca. Seterusnya, sluri itu dikacau pula dengan alat pengacau selama empat jam. Akhirnya ia dikeringkan dalam oven pada suhu  $100^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam.

### 2.3.7 Penyebatian

Kaedah penyebatian yang digunakan dalam projek ini adalah mengikut standard ASTM (American Society for Testing Methods) bahagian D3184-80 [77]. Penyebatian adalah dijalankan dengan penggiling bergulung-dua dengan menetapkan suhu pada  $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$  ( $158 \pm 9^{\circ}\text{F}$ ). Pembukaan nip penggiling mestilah sesuai untuk membolehkan peruntuhan getah dijalankan dengan seragam.

#### 2.3.7.1 Kitaran Penyebatian [77].

- (i) Setkan pembukaan penggiling pada 0.20 mm dan lalukan getah sebanyak dua kali melalui penggiling tanpa menggulungnya. (1 minit)
- (ii) Getah diruntuhkan dengan menggulungnya melalui pembukaan penggiling pada 1.40 mm. Dua potongan  $3/4$  dibuat pada setiap sisi. (2 minit)

oksida ditambahkan. Satu potongan 3/4 dibuat pada setiap sisi.(2 menit)

(iv) Separuh pengisi ditambahkan dengan kadar seragam. Selepas itu, asid stearik pula ditambah dan penggulung dibuka pada 1.90mm. Satu potongan 3/4 dibuat pada setiap sisi. Kemudian agen pengoksidaan dan separuh pengisi lagi ditambahkan.(14 menit)

(v) Pemecut ditambah dan tiga potongan dibuat pada setiap sisi.(2 menit)

(vi) Kemudian sulfur pula ditambahkan dan satu potongan 3/4 dibuat pada setiap sisi.(3 menit)

(vii) Sebatian getah dipotong dan dikeluarkan dari penggiling. Pembukaan penggiling disetkan pada 1.80 mm dan sebatian getah dilalukan melalui penggiling sebanyak enam kali.(2 menit)

(viii) Akhirnya penggiling dibuka untuk memberikan ketebalan stok minimum pada 6mm dan sebatian dilalukan melalui penggiling empat kali. Setiap kali sebatian itu dilipat balik.(3 menit)

Jumlah masa seluruh proses = 29 menit.

### 2.3.8 Pemvulkanan

Selepas penyebatian, sebatian getah disimpan dalam peti sejuk sekurang-kurangnya 16 jam. Kemudian  $T_{90}$  sebatian getah ditentukan dengan Rheometer Monsanto Model 2000V pada suhu  $140^{\circ}\text{C}$ .

Proses pemvulkanan dilakukan dengan mesin acuan tekan panas(hot-press) model Fontune (Holland). 2 jenis acuan digunakan :

(i) Acuan berbentuk kepingan dengan ketebalan 2 mm. Sampel yang didapati adalah untuk ujian tensil dan cabikan.

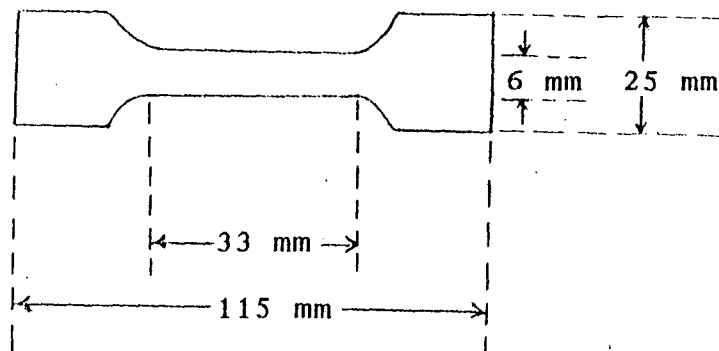
(ii) Acuan berbentuk cakera dengan diameter 43 mm dan ketebalan 4 mm. Sampel yang didapati adalah untuk ujian kekerasan.

## 2.4 PENENTUAN SIFAT-SIFAT FIZIKAL

### 2.4.1 Ujian Tensil dan Ujian Cabikan

Kekuatan tensil dan kekuatan cabikan telah ditentukan dengan menggunakan mesin instron dan berdasarkan ujian piawai B.S 903 : pt. A2 : 1971.

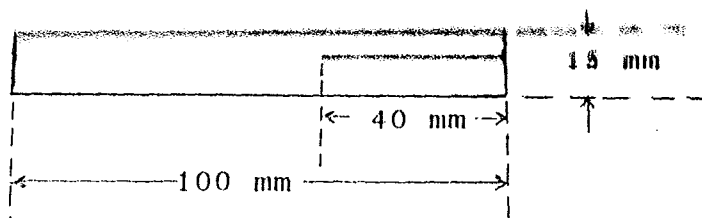
Dimensi-dimensi sampel ujian tensil serta cabikan telah ditunjukkan pada Rajah 2.1 dan Rajah 2.2 masing-masing. Manakala keadaan-keadaan ujian kedua-duanya telah ditunjukkan pada Jadual 2.3.



Ketebalan sampel lebih kurang 2 mm

Rajah 2.1 : Bentuk dan dimensi dumbel ujian tensil

(Nota : Rajah tidak mengikut skala yang tepat)



Rajah 2.2 : Bentuk dan dimensi sampel ujian cabikan

(Nota : Rajah tidak mengikut skala yang tepat)

### Jadual 2.3 : Keadaan-keadaan Ujian Tensil dan Cabikan

Parameter	Ujian Tensil	Ujian cabikan
Kelajuan "cross-head"	50 cm/min	10 cm/min
Kelajuan Carta	5 cm/min	5 cm/min
Beban Skala Penuh	50 kg	2 kg
Suhu	25°C	25°C

Dalam ujian tensil, di samping kekuatan tensil, modulus pada 300% pemanjangan (M300) serta pemanjangan pada takat putus ( $E_B$ ) juga dicatatkan.

#### 2.4.2 Kekerasan

Kekerasan sampel diuji berdasarkan ujian piawaiian B.S. 903 : pt. A26 : 1969. Penguji yang digunakan ialah Penguji Kekerasan Beban Mati Wallace. Unit kekerasan ialah IRHD ( International Rubber Hardness Degree).

**KEPUTUSAN**

**&**

**PERBINCANGAN**

### 3.0 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

#### 3.1 KESAN PEMBEBANAN ASPP KE ATAS VULKANISAT ENR-25

##### 3.1.1 Sifat-sifat Pematangan

##### 3.1.1.1 Tork Maksimum

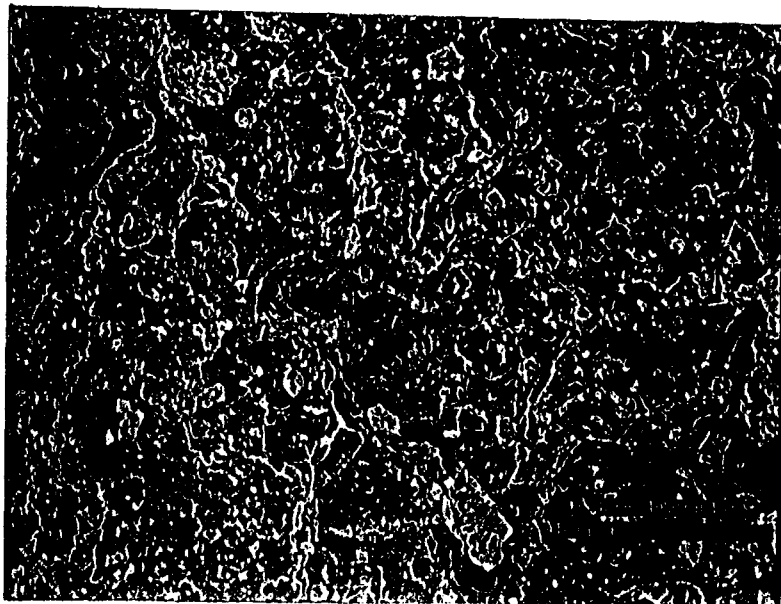
Rajah 3.1 menunjukkan tork maksimum vulkanisat ENR-25 dan SMR-L terisi ASPP pada pelbagai pembebanan. Didapati tork maksimum sebatian getah meningkat secara linear dengan penambahan pembebanan ASPP. Kajian oleh Wolff dan Wang [36] juga telah menunjukkan tork maksimum meningkat secara linear dengan pembebanan pengisi. Ini adalah disebabkan kemasukan partikel-partikel kecil ASPP ke dalam matriks ENR-25 menyebabkan mobiliti rantai makromolekul mengurang dan rintangan aliran rantai lebih tinggi terutamanya terhadap gerakan ricih. Akibatnya tork maksimumnya ditingkatkan [6]. Tork maksimum adalah sangat bergantung kepada interaksi pengisi-getah dan penyebaran pengisi dalam getah [52]. Bila pembebanan pengisi bertambah, lebih banyak permukaan pengisi berinteraksi dengan getah, maka lebih banyak ikatan antarafasa terbentuk, masalah-masalah ketumpatan sambung-milang sudah ditingkatkan [36,52]. Ini mengakibatkan mobiliti rantai berkurang dan tork maksimum bertambah.

Kumpulan epoksi pada ENR-25 adalah berpolar dan ASPP juga mempunyai masalah-masalah ketumpatan sambung-milang sudah ditingkatkan [36,52]. Ini mengakibatkan mobiliti rantai berkurang dan tork maksimum bertambah. Kumpulan epoksi pada ENR-25 adalah berpolar dan ASPP juga mempunyai masalah-masalah ketumpatan sambung-milang sudah ditingkatkan [36,52]. Ini mengakibatkan mobiliti rantai berkurang dan tork maksimum bertambah. Kumpulan epoksi pada ENR-25 adalah berpolar dan ASPP juga mempunyai masalah-masalah ketumpatan sambung-milang sudah ditingkatkan [36,52]. Ini mengakibatkan mobiliti rantai berkurang dan tork maksimum bertambah.



sama lain untuk membentuk struktur lebih besar yang dikenali sebagai aglomerat [41,51].

Walaupun ENR-25 berpolar tetapi kekuatubannya tidak begitu kuat. Maka ASPP yang berpolar tidak sangat sesuai dengan ENR-25. Walaupun tarikan antara silika-silika oleh ikatan hidrogen adalah lebih kuat dari tarikan berpolar silika-getah. Ini menyebabkan pembentukan aglomerat [55]. Mikrograf SEM dibawah (Rajah 3.2) telah membuktikan bentuk partikel-partikel ASPP tidak seragam dan cenderung membentuk aglomerat .



Rajah 3.2 : Mikrograf Mikroskop Penskanan Elektron (SEM) Bagi ASPP Dalam Vulkanisat ENR (500X)

Ketidaktepurnaan dispersi ASPP dalam matriks getah adalah lebih ketara bila pembebanan ASPP bertambah kerana pada pembebanan tinggi pengisian matriks dengan pengisi lebih sukar. Maka pengaglomeratan partikel-partikel adalah lebih ketara bila pembebanan pengisi meningkat dan gerakan rantai pun bertambah sukar dengan peningkatan pembebanan. Kesannya ialah peningkatan tork maksimum dengan pembebanan ASPP.

Dari Rajah 3.1 juga, tork maksimum vulkanisat SMR-L adalah lebih tinggi daripada vulkanisat ENR-25 pada keseluruhannya. Ini adalah kerana ASPP yang berpolar lebih cenderung membentuk aglomerat dalam SMR-L yang tidak berpolar berbanding dengan ENR-25 yang berpolar. Seperti yang diterangkan di atas, pengaglomeratan pengisi akan meninggikan tork maksimum vulkanisat SMR-L.

### 3.1.1.2 Masa Pematangan ( $T_{90}$ )

$T_{90}$  bagi vulkanisat ENR-25 adalah lebih pendek berbanding dengan vulkanisat SMR-L pada sistem pematangan dan formulasi yang sama seperti yang ditunjukkan pada Jadual 3.1.

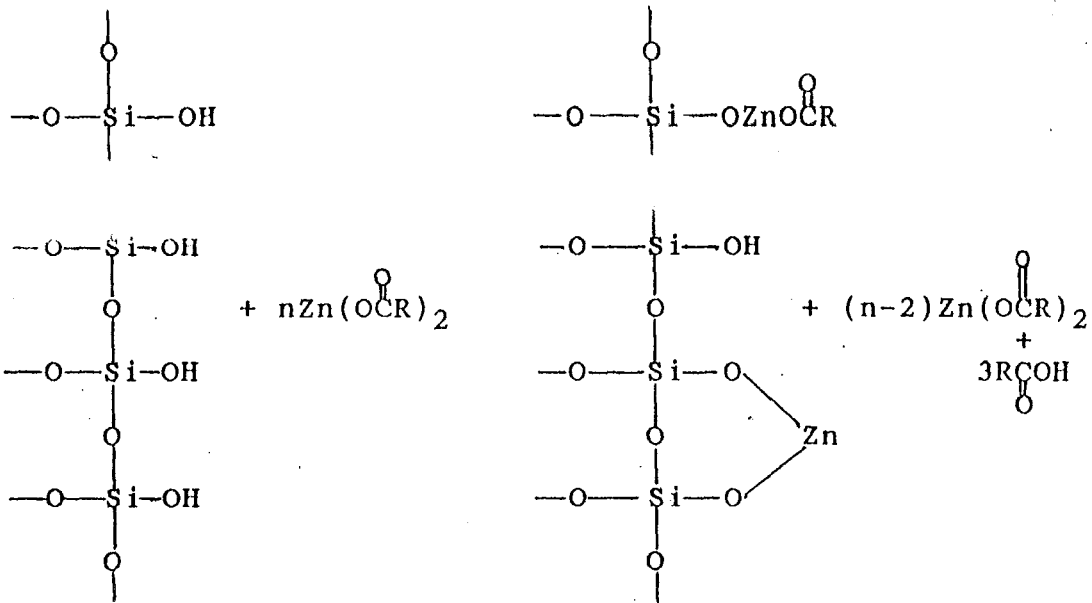
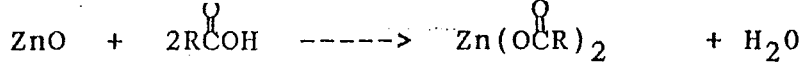
**Jadual 3.1 : Masa pematangan  $T_{90}$  (minit) bagi vulkanisat-vulkanisat ENR-25 dan SMR-L terisi ASPP pada suhu 140°C dengan sistem pemvulkanan semi-EV**

Abu (b.s.g)	0	10	20	30	40	50
ENR-25 $T_{90}$ (minit)	2.09	2.15	2.17	2.32	2.42	2.44
SMR-L $T_{90}$ (minit)	6.18	6.27	6.51	6.56	6.56	6.56

Ini adalah disebabkan ikatan dubel terencil pada ENR-25 bertindak lebih cepat berbanding dengan ikatan dubel berkonjugat pada SMR-L [39]. Kehadiran ikatan dubel terencil juga meningkatkan kecekapan pematangan kerana mereka menghalang pembentukan gelang sulfida dalam rantai [42]. Kajian Poh dan Tan [72] juga mengatakan kumpulan epoksi dalam ENR-25 mengaktifkan ikatan dubel yang berdekatan. Dengan itu merendahkan tenaga pengaktifan pemvulkanan dan seterusnya mencepatkan proses pemvulkanan. Kesannya,  $T_{90}$  telah dipercepatkan.

Jadual 3.1 juga menunjukkan bila pembebanan ASPP semakin tinggi,  $T_{90}$  untuk kedua-dua vulkanisat ENR-25 dan SMR-L semakin panjang. Ini adalah kerana vulkanisat ENR-25 dan SMR-L menunjukkan fenomena perencatan pematangan yang disebabkan oleh silika dari ASPP bertindak dengan zink oksida dan mengurangkan kereaktifan zink sebagai pemecut. Ini seterusnya mengakibatkan pengurangan kereaktifan sulfur [29,33,43]. Tindakbalas antara zink oksida dengan silika telah ditunjukkan pada Rajah 3.3 [29]. Kajian Fuad et al [6,47] menunjukkan 96.2% dari ASPP ialah silika. Fetterman [45] mengkaji pengaruh silika ke atas sifat pematangan getah telah membuat kesimpulan bahawa kesan ke atas perencatan pematangan adalah berkadar langsung dengan jumlah kawasan permukaan silika yang hadir. Dengan itu, kefungsihan sulfur adalah bergantung kepada saiz partikel dan jumlah kandungan silika. Pembebanan ASPP tinggi menyumbangkan amaun silika yang tinggi dan ini telah memanjangkan  $T_{90}$ . Pemerhatian yang sama telah dibuat oleh Dannerberg [28].

Pengaruh perencatan boleh diatasi dengan penambahan pemecut sekunder iaitu gliko dalam formulasi [45].



**Rajah 3.3 : Tindakbalas antara zink terlarutkan dengan silika[29]**

### 3.1.2 Sifat-sifat Fizikal

#### 3.1.2.1 Kekuatan Tensil

Rajah 3.4 menunjukkan hubungan di antara pembebanan ASPP ke atas vulkanisat ENR-25 dengan kekuatan tensil. Adalah diperhatikan kekuatan tensil menokok dengan peningkatan pembebanan hingga kepada suatu takat maksimum. Selepas itu kekuatan tensil menyusut. Corak yang sama dijumpai pada vulkanisat ENR-25 dan NR yang terisi silika [33,43,45].

Peningkatan kekuatan tensil adalah kerana ASPP ialah pengisi pengukuh [2,3,4] dimana beban yang dikenakan pada sebatian akan dipindahkan dan dipikul bersama oleh pengisi. Untuk pemindahan beban yang baik dari elastomer ke pengisi, maka interaksi antara