

## BAB 4

---

# Pengadunan Berkoloid dalam Penghasilan Adunan Termoplastik – elastomer

*Rusli Daik, Ahmad Adlie Shamsuri, Ishak Ahmad  
& Mohd Hafizuddin Jumali*

### Pengenalan

Pengadunan adalah pendekatan lazim bagi penyediaan bahan baharu tanpa melibatkan tindak balas kimia rumit dan perbelanjaan yang mahal. Polimer sedia ada boleh dipilih berdasarkan ciri masing-masing bagi memenuhi keperluan atau spesifikasi bahan akhir yang dikehendaki. Lazimnya, pengadunan leburan dan pengadunan larutan boleh digunakan bagi memenuhi tujuan ini. Namun begitu bukan semua polimer boleh diadun dengan mudah untuk memperoleh bahan dengan spesifikasi yang dikehendaki. Malah, sesetengah polimer memang langsung tidak boleh diadunkan. Pengadunan leburan sudah tentu memerlukan sesuatu polimer boleh dileburkan. Manakala, pengadunan larutan memerlukan polimer yang boleh larut dalam pelarut tertentu. Hakikatnya, bukan semua polimer boleh lebur dan hanya sesetengah polimer sahaja yang boleh larut. Sebaliknya, pengadunan berkoloid adalah berasaskan pencampuran bahan dalam bentuk koloid, tanpa tertakluk kepada keterlarutan ataupun kebolehleburan polimer sedia ada. Bab ini mengupas secara ringkas tentang keadaan berkoloid, polimer koloid dan juga penggunaan konsep koloid dalam penyediaan adunan termoplastik – elastomer.

### Pengadunan Termoplastik-Elastomer

Pengadunan polimer adalah langkah mudah untuk membangunkan bahan polimer baharu. Sifat yang baik daripada polimer yang berbeza

dapat digabungkan dalam satu adunan. Strategi sebegini lazimnya tidak melibatkan kos yang tinggi dan tidak memerlukan tempoh masa yang panjang berbanding pembangunan monomer ataupun penghasilan polimer baharu. Oleh yang demikian kewujudan risiko kewangan dalam pembangunan bahan baharu melalui pengadunan adalah rendah (Koning et al. 1998). Penyelidikan dan penggunaan bahan termoplastik-elastomer telah meningkat sejak beberapa dekad yang lalu sebagai bahan alternatif untuk getah bertaut silang. Kelebihan utama termoplastik-elastomer adalah boleh diproses seperti bahan termoplastik lain, tempoh pemprosesan yang singkat dan berpotensi untuk dikitar semula (Rabani et al. 2005). Beberapa pendekatan pengadunan polimer telah dibangunkan untuk disesuaikan dengan pelbagai jenis polimer yang menjadi pilihan. Secara umumnya, adunan polimer boleh disediakan melalui pempolimeran *in situ* monomer (Xie et al. 1998), pengadunan larutan (Minto & Vaughan 1996) dan pengadunan leburan (Ibrahim & Dahlan 1998).

Untuk aplikasi tertentu, bahan berprestasi tinggi memerlukan kekuatan hentaman yang tinggi. Oleh itu, bahan seperti ini memerlukan beberapa penambahbaikan bagi memenuhi keperluan bahan berprestasi tinggi, sebagai contohnya kekuatan hentaman yang tinggi. Peningkatan kekuatan hentaman boleh dicapai melalui beberapa pendekatan, termasuklah penambahan elastomer (Tillier et al. 2005). Dalam pengadunan antara elastomer dan matriks polimer daya lekatan antara muka di antara fasa elastomer dan matriks polimer memainkan peranan yang signifikan dan mampu meningkatkan kekuatan hentaman matriks polimer (Tillier et al. 2005).

Terdapat banyak polimer termoplastiks dalam pasaran yang mempunyai permintaan tinggi sebagai bahan plastik kejuruteraan dan berprestasi tinggi. Misalnya, nilon-6, polikarbonat, polietilena berketumpatan tinggi, polipropilena dan polistirena. Polimer tersebut mempunyai pelbagai kelebihan seperti pemprosesan yang ringkas, sifat tegasan yang tinggi, kerintangn terhadap bahan kimia dan juga ketahanan abrasi. Namun, kekuatan hentaman khususnya pada suhu rendah sering menghadkan penggunaannya (Kim et al. 2003). Penambahbaikan nilon-6 pernah dilaporkan dan secara umumnya kebolehlenturan, kekuatan hentaman boleh ditingkatkan dengan penambahan elastomer ke dalam matriks nilon-6 (Oshinski et al. 1996a; Oshinski et al. 1996b). Selain itu, pengadunan pelbagai jenis polietilena dan polipropilena dengan kopolimer etilena-propilena,

getah butadiena atau getah isobutadiena juga digunakan secara meluas. Namun, kehomogenan antara nilon-6 dan elastomer berkenaan sering menjadi kekangan yang akhirnya gagal meningkatkan sifat mekanik secara signifikan (Kim et al. 2003). Dalam keadaan tertentu pemisahan fasa turut terjadi dan pemisahan fasa tersebut berpunca daripada interaksi antara muka yang lemah di antara dua polimer yang terlibat dalam pengadunan (Li & Lee 2000).

## Permasalahan Pengadunan Termoplastik

Walaupun pengadunan polimer merupakan pendekatan yang menarik untuk memperolehi bahan baharu, namun kebanyakan adunan polimer sukar mencapai tahap keserasian yang diperlukan. Ini selalunya disebabkan oleh daya lekatan antara muka yang lemah (Tedesco et al. 2002). Sebagai contoh, adunan antara nilon-6 dan getah asli adalah adunan yang tidak terlarut campur serta tidak serasi (Carone et al. 2000). Namun, sekiranya keserasian antara komponen dapat dicapai adunan dengan sifat yang baik daripada setiap komponen dapat diperolehi. Dengan mengambil nilon-6 sebagai contoh polimer asas yang digunakan dalam pembungkusan makanan, ketelapan terhadap oksigen, ketahanan terhadap haba dan bahan kimia, kekuatan tegasan yang tinggi serta pemprosesan yang ringkas adalah antara sifat baik (Lahor et al. 2004). Manakala, getah asli pula mempunyai kelebihan seperti tahap pemanjangan, kebingkasan, murah dan juga kekuatan hentaman yang tinggi khususnya pada suhu rendah serta mempunyai patahan liat yang tinggi (Asaletha et al. 1999). Keserasian antara polimer termoplastik dan elastomer boleh dicapai sekiranya berlaku interaksi kimia dan / atau fizik antara dua bahan ini. Sifat mekanik bahan adunan akan meningkat jika komponen adunan bercampur secara homogen. Pencampuran yang homogen boleh dicapai jika wujud tahap interaksi antara getah dan plastiks secukupnya. Selain itu, keserasian bahan juga boleh wujud sekiranya kedua-dua jenis polimer ini mempunyai kelikatan yang serupa dalam proses pencampuran serta melebur dalam julat suhu yang sama (Ibrahim & Dahlan 1998). Tahap kekerasan atau kekakuan termoplastik, komposisi adunan dan keadaan pemprosesan juga mempengaruhi kehomogenan adunan (Dahlan et al. 2002).

Pengadunan nilon-6 dan getah asli telahpun banyak dikaji untuk mendapatkan bahan baharu dengan sifat hentaman yang tinggi. Kejayaan yang dicapai dari segi sifat hentaman memerlukan faktor-faktor seperti

julat saiz zarah getah yang bersesuaian, jarak antara zarah, dan juga susunan taburan zarah getah. Semua keperluan ini boleh dicapai dengan mengawal daya lekatan antara muka di antara fasa termoplastik dengan fasa getah. Bagi memenuhi keperluan tersebut, getah boleh diubah suai secara kimia atau fizik supaya adunan homogen dengan nilon-6 boleh dicapai. Getah maleated merupakan contoh kejayaan dalam pengubahsuaian tersebut. Kumpulan maleik anhidrida (MA) yang ada pada getah tersebut boleh bertindak balas dengan kumpulan hujung amina dan membentuk kopolimer cangkuk pada antara muka matriks getah yang akan mengurangkan tegangan antara muka serta menghalang penggumpalan zarah semasa pengadunan. Hasilnya zarah dengan taburan dan saiz yang bersesuaian boleh dicapai (Carone et al. 2000).

Kaedah alternatif untuk menukarkan getah asli kepada produk yang berguna adalah bermula daripada getah asli dengan berat molekul yang rendah ( $M_n \leq 20\,000$ ) ataupun dikenali sebagai getah asli cecair (LNR). LNR boleh mengalir pada suhu bilik dan dengan itu proses pencampuran boleh berlaku dengan lebih mudah (Hussin & John 1998). Disebabkan LNR adalah cecair, bahan-bahan boleh diadun dengan mudah tanpa memerlukan tenaga yang banyak dan dengan itu kos untuk menghasilkan produk daripadanya adalah lebih rendah (Hussin & John 1998). LNR boleh digunakan sebagai pengserasi (Dahlan et al. 2000), perekat (Ibrahim & Dahlan 1998), pemplastik reaktif (Hussin & John 1998) dan juga sebagai komponen penguat dalam resin poliester tidak tepu (Ishak et al. 2008). Penghasilan emulsi LNR dan pengadunan LDPE bersama LNR melalui pengandungan emulsi juga pernah dilaporkan (Rusli et al. 2007; Rusli & Yee 2007).

## Penggunaan Getah Asli Cecair dalam Pengadunan Termoplastik

Getah asli adalah polimer semula jadi dengan rantai yang panjang dan umumnya adalah tidak serasi apabila diadun dengan kebanyakan polimer sintetik (Ibrahim et al. 1995). Getah asli cecair (LNR) terbentuk daripada getah asli (NR), mempunyai rantai poliisoprena yang lebih pendek dengan berat molekul di antara  $1 - 5 \times 10^4$  g/mol. LNR merupakan cecair yang berwarna gelap serta melekit dan boleh mengalir pada suhu di bawah  $100^\circ\text{C}$ . Melalui kajian kestabilan NR terhadap cahaya nampak, didapati degradasi NR adalah terhad kerana

sifat semula jadinya yang stabil. Namun, dengan kehadiran pemeka yang diformulasikan daripada pewarna, bahan organik dan kompleks organologam, ia dapat mengaruhkan penukaran NR kepada LNR dalam dedahan kepada cahaya nampak (Ibrahim & Zuriati 1989). Dalam penyediaan LNR ini, pemeka foto berwarna yang digunakan adalah *rose bengal* dan metilena biru. LNR yang berantai pendek lebih mudah untuk menembusi fasa matriks polimer dan memberikan interaksi antara fasa yang baik (Ibrahim & Dahlan 1998). LNR telah digunakan sebagai agen pengserasi bagi adunan NR dan termoplastik (Sahrim et al. 1994). Ini adalah disebabkan keupayaan LNR untuk meningkatkan interaksi di antara fasa NR dengan termoplastik. Oleh itu, LNR mampu berfungsi sebagai pengserasi serta memberi tindak balas cangkukan, tautsilang dan ko-tautsilang dalam adunan TPNR (Dahlan et al. 2002; Sahrim et al. 1994).

Sahrim et al. (1994) telah melaporkan mengenai sifat regangan dan kekerasan TPNR dalam adunan NR dan polietilena berketumpatan tinggi (HDPE) yang dapat dipertingkatkan dengan menggunakan LNR sebagai bahan pengserasi. Keputusan kajian menunjukkan kadar taut silang dalam adunan tersebut meningkat dengan penambahan LNR. Keputusan DSC dan DMA juga menunjukkan suhu peralihan kaca  $T_g$  dan suhu melebur yang tunggal membuktikan bahawa adunan tersebut mempunyai keserasian sepenuhnya. Dalam satu kajian lain, Dahlan et al. (2002) telah menggunakan LNR sebagai bahan pengserasi untuk adunan NR dan polietilena berketumpatan rendah linear (LLDPE). Daripada ujian morfologi, didapati komposisi LNR yang paling optimum dalam adunan adalah antara 15-25%. Mikrograf SEM menunjukkan keserasian adunan dengan meningkatnya pelekatan antara muka. LNR mempunyai kumpulan berfungsi yang memberikan sifat berkutub. Kekutuban rantaian LNR mewujudkan interaksi dengan rantaian matriks polimer. Interaksi yang wujud dapat memberikan lekatan antara fasa yang lebih baik dan membawa kepada kekuatan regangan yang lebih baik (Dahlan et al. 2002).

Getah Asli Cecair (LNR) dalam kajian ini adalah produk daripada tindak balas pemekaan fotokimia ke atas NR. Struktur rantai LNR adalah lebih terbuka kepada penambahan kumpulan berfungsi seperti kumpulan aktif -OH, -OOH, C-O dan C=O (Dahlan et al. 2000; Ibrahim et al. 1995; Sahrim et al. 1994). Sifat fizik LNR dengan kumpulan berfungsi yang aktif serta mempunyai berat molekul yang rendah menjadikannya sangat sesuai untuk digunakan dalam penyediaan

emulsi dan pengadunan. LNR yang digunakan sebagai pengserasi dalam adunan termoplastik getah asli juga berperanan sebagai elastomer dalam penyediaan adunan termoplastik elastomer dalam pengadunan berkoloid (Rusli & Yee 2007).

## Pengadunan Berkoloid

Masalah yang sering dihadapi dalam pengadunan getah - plastik adalah keserasian atau kesesuaian polimer untuk bercampur. Keserasian dua polimer untuk bercampur bergantung kepada beberapa faktor, termasuklah kesepadanan mikrostruktur rantai polimer dan kelikatan relatif kedua-dua bahan semasa pengadunan. Keserasian adunan dapat dilihat daripada kemampuan komponen adunan untuk berinteraksi semasa pengadunan dilakukan. Tanpa sebarang interaksi kimia atau fizik, penyebatian fasa tidak boleh berlaku dan menyebabkan pemisahan fasa secara total atau pembentukan makrozarah sefasa (Dahlan et al. 2002). Kebanyakan adunan polimer tidak terlarut campur terutama jika perbezaan setiap cairan polimer yang terlibat pada masa pengadunan adalah besar. Kesetaraan kelikatan setiap komponen boleh menghasilkan adunan yang lebih homogen. Kelikatan bahan adalah bergantung kepada suhu, kadar dan masa pemprosesan (Ibrahim & Dahlan 1998). Namun, fenomena tersebut hanya berlaku dalam pengadunan leburan.

Oleh itu, potensi penggunaan kaedah pengadunan berkoloid dalam penghasilan adunan termoplastik diulas dengan mengambil kira adunan nilon-6 dan getah asli cecair sebagai contoh. Pengadunan berkoloid adalah pencampuran ataupun pengagihan sama ada pepejal, cecair ataupun gas ke dalam medium selanjar. Emulsi adalah sebaran koloid yang secara khususnya merujuk kepada penyebaran satu cecair ke dalam cecair lain di mana kedua-duanya tidak terlarutcampur. Pengadunan berkoloid adalah pilihan teknik baharu untuk penyediaan adunan yang homogen daripada polimer sedia ada (Rusli & Yee 2007). Dalam pengadunan berkoloid surfaktan sering memainkan peranan penting. Lazimnya, molekul surfaktan terjerap pada permukaan zarah koloid (Bianco & Marmur 1992), lalu mengurangkan ketegangan antara muka dan menghalang percantuman zarah koloid/titisan emulsi semasa pencampuran (Rusli & Yee 2007). Untuk mencapai sebaran yang stabil kadang-kadang ko-surfaktan turut digunakan (Rusli et al. 2007). Antara laporan awal tentang penggunaan pengadunan berkoloid dalam penyediaan adunan termoplastik dan elastomer adalah oleh Rusli

dan Yee (2007) yang telah menghasilkan adunan LDPE dan getah asli cecair. Adunan yang dihasilkan melalui kaedah ini adalah homogen. Termogram DSC yang diperoleh menunjukkan suhu peralihan kaca ( $T_g$ ) tunggal dan kedua-dua komponen adunan tersebut tersebar pada julat nanometer berdasarkan mikrograf SEM (Rusli & Yee 2007). Pengadunan berkoloid telah digunakan sebagai pendekatan penyediaan adunan setelah emulsi LNR berjaya dihasilkan (Rusli et al. 2007). Getah asli cecair yang mempunyai berat molekul rendah (10 000 g/mol) memberikan taburan saiz zarah yang sangat kecil, manakala emulsi LNR yang mempunyai berat molekul yang tinggi (50 000 g/mol) memberikan taburan saiz zarah lebih besar (Rusli et al. 2007).

Pengadunan emulsi adalah proses di mana larutan ataupun sebaran polimer dicampurkan ke dalam larutan akueus yang mengandungi surfaktan yang juga bertindak sebagai fasa selanjut. Secara prinsipnya, dalam kaedah tersebut molekul surfaktan yang terdiri daripada bahagian berkutub dan tidak berkutub bertindak sebagai perantara untuk menggabungkan polimer berkutub dan polimer tidak berkutub. Oleh itu, interaksi dan seterusnya keserasian antara fasa dalam adunan dapat ditingkatkan (Nagarajan 1980). Selain itu, cas pada molekul surfaktan yang terjepap pada permukaan antara fasa adunan menghasilkan satu lapisan cas elektrik. Apabila dua zarah bercas menghampiri satu sama lain, lapisan elektrik yang bertindih menghasilkan daya tolakan yang mampu mengurangkan masalah penggumpalan semasa dan juga selepas pengadunan (Rusli & Yee 2007). Secara tidak langsung, adunan yang dihasilkan mempunyai penyebaran zarah yang sekata dan homogen.

Kaedah pengadunan berkoloid yang digunakan dalam kajian ini adalah alternatif kepada pengadunan leburan yang biasanya memerlukan suhu pemprosesan yang tinggi, iaitu mengikut suhu leburan polimer yang digunakan. Manakala, kaedah pengadunan larutan pula melibatkan penggunaan pelarut yang banyak dan memerlukan tenaga yang tinggi untuk penyingkiran pelarut. Kaedah pengadunan berkoloid pula dapat dijalankan pada suhu yang lebih rendah kerana bahan polimer disediakan dalam bentuk emulsi ataupun sebaran polimer yang senang dialirkan dan diformulasikan. Oleh itu, ia dapat memudahkan proses pencampuran antara emulsi polimer yang berlainan. Kaedah pengadunan berkoloid yang digunakan membolehkan zarah getah bercampur secara homogen dengan nilon-6 pada skala molekul selain dapat menghalang berlakunya penggumpalan antara kedua-dua polimer tersebut. LNR yang digunakan melalui kaedah pengadunan leburan, lazimnya akan

terdegradasi pada suhu yang diperlukan untuk menghasilkan adunan nilon-6 dan LNR. Oleh itu, permasalahan degradasi semasa pemprosesan dapat dielakkan.

Dalam kaedah pengadunan berkoloid, surfaktan yang digunakan mestilah mempunyai struktur spesifik dengan kumpulan berketub dan tidak berketub. Surfaktan terjerap pada antara muka dua fasa dalam pencampuran (Ruckenstein & Yang 1993). Tanpa surfaktan, larutan akueus dan larutan organik polimer tidak boleh menjanakan emulsi. Emulsi yang terbentuk membolehkan penyebaran yang homogen tercapai (Ruckenstein & Sun 1995). Tahap penyebaran dan penggumpalan boleh ditentukan dengan parameter seperti diameter sebenar zarah kedua dan kekeruhan ampaiian cair dan parameter reologi bagi ampaiian pekat (Shimabayashi et al. 1997). Pemecahan emulsi atau penyahemulsian boleh dilakukan menerusi beberapa kaedah seperti kaedah mekanik termasuklah pemisahan secara emparan, penyejukbekuan, penyulingan dan penurasan. Dalam kajian ini, surfaktan boleh ternyahjerap daripada titisan dengan penambahan pelarut organik yang terlarut campur dalam air seperti metanol, etanol atau aseton (Ross & Morrison 1988).

## Emulsi Nilon-6

Lazimnya, pengadunan berkoloid disediakan dengan melarutkan surfaktan ke dalam air terlebih dahulu dan kemudian dicampurkan dengan larutan ataupun sebaran polimer (Rusli et al. 2007; Rusli & Yee 2007). Manakala, dalam penyediaan emulsi nilon-6, air dicampurkan ke dalam larutan polimer yang mengandungi surfaktan. Tertakluk kepada komposisi air yang digunakan tiga keadaan boleh berlaku sekiranya air dicampurkan ke dalam larutan nilon-6, iaitu:

1. Air terlarutcampur dengan larutan nilon-6.
2. Terhasilnya emulsi nilon-6.
3. Terbentuk mendakan nilon-6.

Pada asalnya larutan nilon-6 merupakan sistem terlarut campur dengan air pada komposisi air tertentu. Pada komposisi air yang lebih tinggi sistem tidak terlarut campur terbentuk. Dalam sistem tidak terlarut campur akan terbentuk titisan larutan nilon-6 yang tidak stabil. Manakala, sekiranya air melebihi takat pemendakan maka nilon-6 termendak.



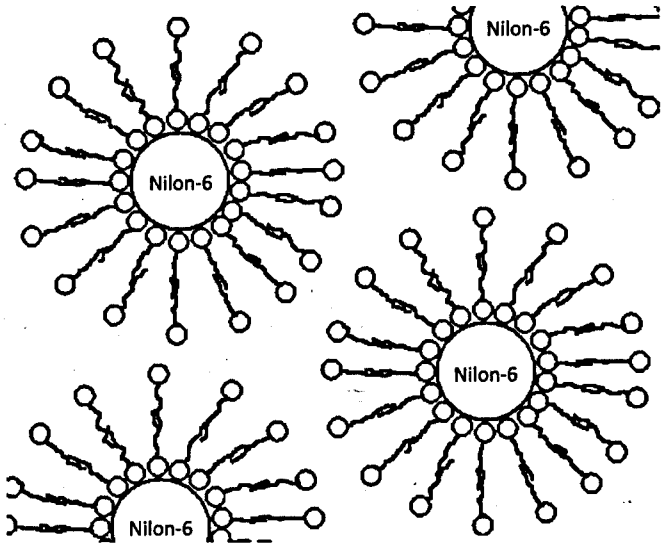
Dalam penyediaan sesuatu emulsi sekiranya lebih banyak fasa yang sama ditambah sehingga melebihi isi padu genting, maka emulsi akan menyongsang, contohnya fasa tersebar berubah kepada fasa selanjara, fenomena tersebut dirujuk sebagai penyongsangan fasa (Phase Inversion) (Prince 1977; Schramm 2005; Shinoda & Friberg 1986). Walau bagaimanapun, ini tidak berlaku pada sistem nilon-6 kerana larutan nilon-6 dan larutan polimer berkutub lain adalah sangat berbeza disebabkan keterlarutcampuran larutannya dalam air adalah 100% sama seperti larutan polimer berkutub lain, contohnya PVC dalam THF, yang mana keterlarutan THF dalam air adalah 100%. Oleh itu, sekiranya emulsi disediakan dengan mencampurkan larutan nilon-6 ke dalam air dengan kandungan air yang lazimnya tinggi, maka nilon-6 akan termendak, walaupun dengan menggunakan nilon-6 yang berberat molekul rendah dan komposisi surfaktan yang tinggi dalam fasa air. Selain daripada itu, dengan mengambil kira ko-pelarut yang digunakan untuk mengurangkan kebergantungan kepada 2,2,2-trifluoroetanol (sebagai pelarut), komposisi ko-pelarut yang digunakan juga mempengaruhi komposisi air yang digunakan sebelum pembentukan mendakan nilon-6. Penggunaan ko-pelarut kloroform mengurangkan komposisi air yang digunakan sebelum sampai pada takat pemendakan nilon-6 dalam sistem larutan nilon-6. Oleh yang demikian, emulsi nilon-6 telah disediakan dengan menyebarkan surfaktan ke dalam larutan nilon-6 terlebih dahulu sebelum penambahan air dengan komposisi tertentu. Emulsi nilon-6 yang disediakan dalam kaedah tersebut bukanlah sebaran zarah pepejal polimer seperti dalam kes pemendakan polimer yang terjadi akibat penambahan air yang banyak kepada larutan polimer. Sebaliknya, emulsi nilon-6 yang dihasilkan merupakan titisan larutan polimer di dalam fasa selanjara yang tidak terlarut campur. Dengan bantuan surfaktan titisan ini dapat distabilkan. Semasa proses pencampuran sebaran dengan titisan bersaiz besar boleh terjadi, namun ini dapat diatasi dengan pengacauan secukupnya. Kestabilan titisan emulsi ini juga bergantung pada komposisi surfaktan yang digunakan. Surfaktan mampu mengurangkan ketegangan antara muka titisan larutan nilon-6 bagi lalu mencegah terjadinya percantuman (*coalescence*) titisan.

Seterusnya langkah pembentukan emulsi adalah surfaktan dilarutkan dalam fasa organik, surfaktan yang mencukupi hadir untuk menjerap pada antara muka akueus-organik. Surfaktan merendahkan ketegangan *Laplace*, ini memudahkan canggaan (*deformation*) dan gangguan (*disruption*) terhadap titisan. Selepas titisan terbentuk, surfaktan

membahagi (*partition*) pada kawasan antara muka sistem akueus-organik. Ini seterusnya merealisasikan interaksi antara polimer berkutub dan tidak berkutub.

Walaupun kandungan air mungkin sedikit, namun ia boleh bertindak sebagai fasa selanjat. Ini disebabkan surfaktan HTAB adalah surfaktan yang bersifat hidrofilik dengan skala HLB antara lapan hingga 15. Pertukaran fasa selanjat juga tidak berlaku disebabkan larutan polimer yang digunakan adalah berkutub dan surfaktan bukan ionik tidak digunakan (Kruglyakov 2000; Salager & Becher 1988; Xie & Brooks 2005; Zerfa et al. 1999). Interaksi yang kuat di antara bahagian hidrofilik HTAB dengan fasa akueus mengakibatkan penurunan dengan banyaknya ketegangan permukaan air, manakala interaksi antara minyak dengan bahagian hidrofobik molekul surfaktan seterusnya mendorong penurunan ketegangan permukaan minyak.

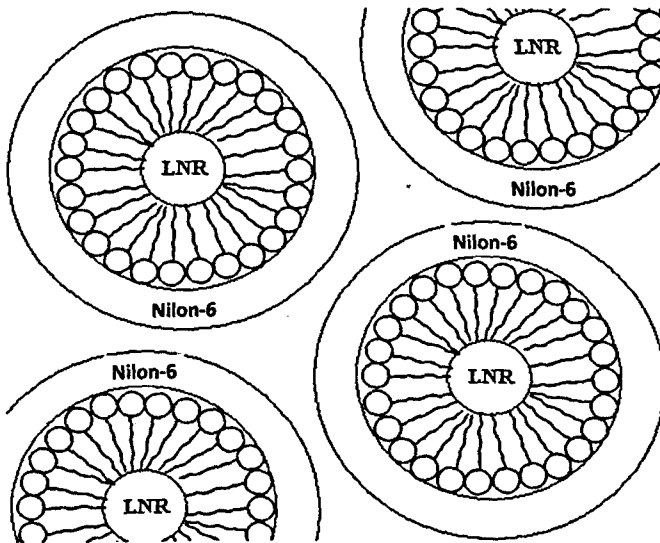
Disebabkan molekul surfaktan berupaya untuk menyusun dengan sendirinya apabila kepekatan surfaktan melebihi nilai CMC, maka pelbagai bentuk susunan surfaktan boleh terhasil daripada penyusunan sendiri ini. Agregat tertutup dengan bahagian hidrofobik pada bahagian dalam dikenali sebagai misel, manakala dwilapisan sfera yang mengandungi fasa larutan berkutub yang dilitupi oleh molekul surfaktan dipanggil sebagai vesikel. Umumnya, dalam sistem emulsi biasa, molekul surfaktan beragregat untuk menghasilkan misel dengan kedudukan bahagian hidrofobik berada di teras, manakala dalam sistem emulsi nilon-6 berkemungkinan surfaktan membentuk vesikel. Vesikel dwilapisan sfera terbentuk terutamanya dalam emulsi yang tidak mengandungi jujuk tidak berkutub. Ini disebabkan rantai alkil molekul surfaktan menjauhi larutan polar dan juga air, di mana molekul surfaktan menyusun sesama sendiri antara rantai alkilnya yang tidak berkutub. Dalam larutan berkutub, interaksi hidrofobik adalah punca untuk pembentukan vesikel (Attwood & Florence 1983; Elworthy et al. 1968; McBain & Hutchinson 1955; Shinoda et al. 1963). Interaksi berkutub larutan trifluoroetanol yang bertindak dengan air menjadikan penyediaan emulsi nilon-6 adalah sesuatu yang berbeza. Cadangan model struktur agregat surfaktan-larutan nilon-6 ditunjukkan dalam Rajah 4.1. Oleh itu, dengan menggunakan pelarut trifluoroetanol yang berkutub, maka bahagian hidrofilik bertindak sebagai teras, dengan rantai alkil surfaktan berada di luar. Rantai alkil tersebut telah berinteraksi dengan interaksi hidrofobik dengan dilitupi oleh agregat molekul surfaktan (Goddard & Ananthapadmanabhan 1993).



RAJAH 4.1. Cadangan model struktur agregat surfaktan-larutan nilon-6 yang terbentuk dalam emulsi nilon-6

Larutan nilon-6 tidak terlarut campur dengan LNR disebabkan perbezaan sifat kepolarannya dan juga ketegangan antara mukanya. Oleh itu, pencampuran kedua-dua larutan polimer tersebut menyebabkan pemisahan fasa. Dalam kaedah pengadunan berkoloid kemampuan surfaktan untuk beragregat membentuk vesikel di dalam emulsi nilon-6 adalah satu kelebihan. Apabila LNR ditambah vesikel surfaktan menyusun semula dengan sendirinya bagi membentuk misel dan seterusnya menseserikan polimer berketub dan tidak berketub dalam sistem emulsi. Cadangan model struktur agregat surfaktan-LNR ditunjukkan dalam Rajah 4.2. Disebabkan perubahan bentuk agregat surfaktan bagi interaksi nilon-6-surfaktan, penambahan LNR seterusnya memberikan bentuk misel surfaktan bagi menseserikan adunan nilon-6/getah asli. Surfaktan HTAB yang digunakan mempunyai kumpulan kationik, di mana proses penjerapan cas positif berlaku untuk meneutralkan cas pada permukaan zarah polimer berketub. Manakala, pada bahagian permukaan hidrokarbon polimer tidak berketub berkemungkinan besar rantai hidrokarbon daripada surfaktan masuk ke bahagian permukaan hidrokarbon polimer tersebut. Sebaik sahaja cas negatif permukaan zarah nilon-6 dineutralkan, penjerapan permukaan

yang seterusnya berlaku apabila rantai hidrokarbon surfaktan terjerap pada permukaan zarah LNR. Penambahan penjerapan memberikan cas positif dan berlakunya kestabilan semula kepada zarah polimer (Buscall et al. 1985). Oleh itu, dengan kehadiran surfaktan ia memudahkan penyalutan fasa tersebar getah asli cecair oleh fasa selanjar nilon-6. Selain itu, interaksi elektrostatik yang berlaku di antara cas surfaktan mengatasi masalah aglomerasi selepas pencampuran (Rusli & Yee 2007).



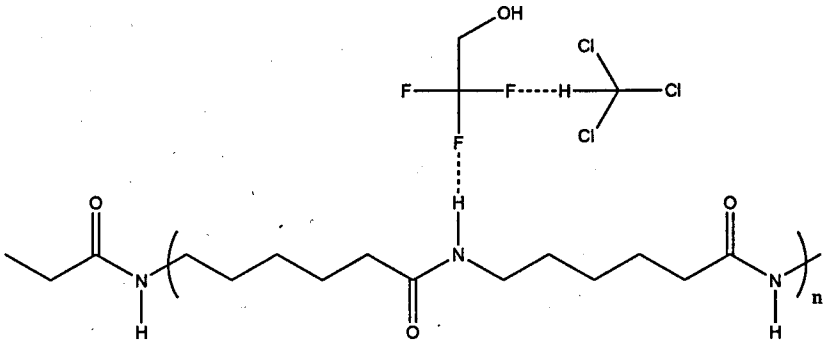
RAJAH 4.2 Cadangan model struktur agregat surfaktan-LNR yang terbentuk dalam emulsi nilon-6

### Adunan Nilon-6/Getah Asli Cecair

Penyediaan adunan nilon-6 dan getah asli cecair (LNR) melibatkan empat peringkat. Peringkat pertama adalah penyediaan emulsi nilon-6. Peringkat kedua pula adalah pencampuran LNR ke dalam emulsi nilon-6. Peringkat ketiga adalah penyahemulsian dan akhir sekali penurasan dan pengeringan. Adunan nilon-6/LNR boleh disediakan melalui kaedah pengadunan berkoloid, di mana LNR disebar dalam emulsi nilon-6, larutan akueus sebagai fasa selanjar dan larutan organik nilon-6 dan surfaktan HTAB sebagai fasa tersebar. Kombinasi 2,2,2-trifluoroetanol

dan kloroform mengurangkan kelikatan dan keasidan berbanding pelarut yang berasid seperti asid formik dan m-kresol yang mempunyai interaksi yang kuat di antara karbonil amida dan kumpulan N-H (Steadman & Mathias 1997).

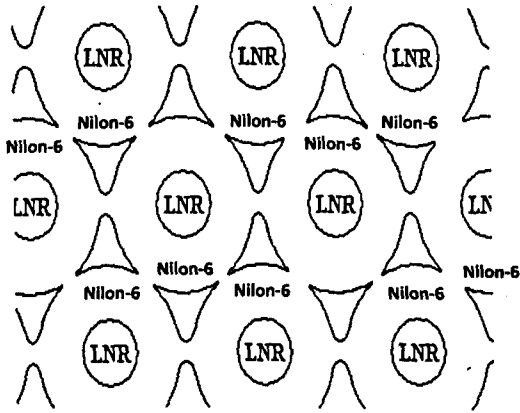
Tambahan pula, fluoroalkohol seperti 2,2,2-trifluoroetanol merupakan pelarut yang baik untuk nilon alifatik seperti nilon-6 di mana ia mempunyai tiga atom fluorin yang mempunyai kecenderungan yang kuat untuk membentuk pengikatan hidrogen dengan kumpulan amida pada nilon-6 (Moggi et al. 1980). Keterlarutan kloroform dalam 2,2,2-trifluoroetanol menjadikan kloroform ko-pelarut yang baik berbanding dengan kloroalkana lain. Pengikatan hidrogen di antara nilon-6 dengan campuran pelarut 2,2,2-trifluoroetanol dan kloroform ditunjukkan pada Rajah 4.3. Dengan bantuan HTAB titisan LNR mudah dikelilingi secara berasingan oleh titisan nilon-6 dalam emulsi dan ini meningkatkan keluasan antara muka serta menurunkan ketegangan antara muka. Proses penyahemulsian bertujuan untuk mengasingkan pepejal adunan daripada cecair supaya mudah untuk dituras (Rusli & Yee 2007) (Rajah 4.4).



RAJAH 4.3 Pengikatan hidrogen antara nilon-6 dan campuran pelarut 2,2,2-trifluoroetanol dan kloroform

### Pencirian Terma

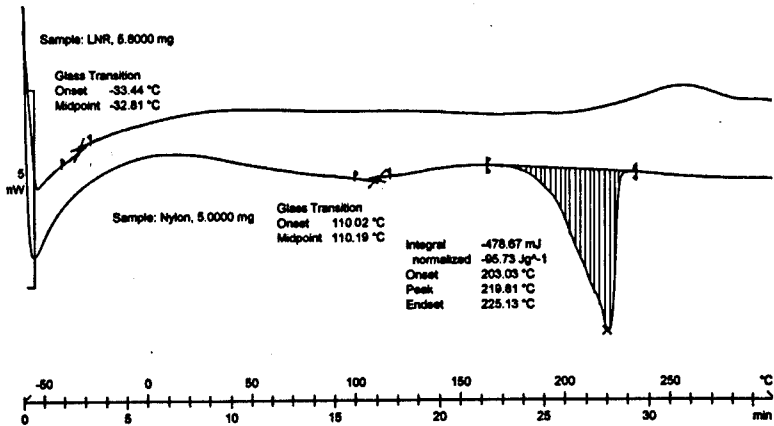
Lazimnya, pengukuran suhu peralihan kaca,  $T_g$  adunan polimer lazimnya digunakan sebagai kriteria untuk menentukan keterlarutcampurannya. Adunan polimer yang terlarutcampur akan menunjukkan suhu



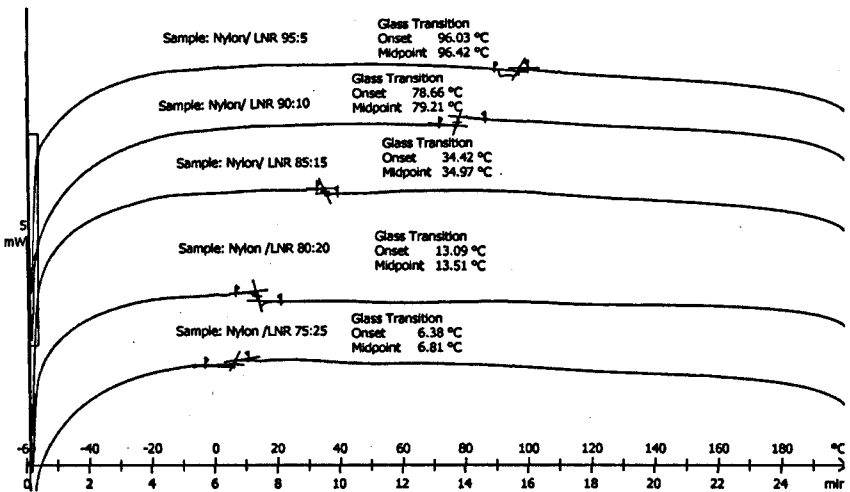
RAJAH 4.4 Susunan zarah adunan nilon-6/getah asli cecair semasa proses penyahemulsian

peralihan tunggal di antara  $T_g$  dua komponen. Dengan meningkatnya ketidakarutcampuran memberikan peralihan yang lebar, sebaliknya sistem tidak serasi akan ditandakan dengan  $T_g$  yang berasingan (Ellis 1995; Ibrahim & Dahlan 1998; Lu et al. 2005). Walau bagaimanapun, nilai  $T_g$  adunan yang berada di luar kawasan perantaraan bagi  $T_g$  kedua-dua komponen menunjukkan komponen yang ditambahkan dalam adunan memberikan kesan pemplastikan (Ibrahim & Dahlan 1998). Adunan polimer homogen yang serasi sepenuhnya lazimnya mempunyai  $T_g$  tunggal dengan puncak yang tidak lebar.  $T_g$  yang lebar boleh dikaitkan dengan bahan yang heterogeneous. Termogram DSC untuk nilon-6 dan LNR ditunjukkan dalam Rajah 4.5. Nilai  $T_g$  nilon-6 adalah  $110.2^\circ\text{C}$ , manakala  $T_g$  LNR adalah  $-32.8^\circ\text{C}$ . Rajah 4.6 menunjukkan bahawa semua sampel mempunyai  $T_g$  tunggal, di mana  $T_g$  tersebut terletak di antara kedua-dua  $T_g$  komponen adunan (Jadual 4.1). Adunan yang serasi sepenuhnya menunjukkan nilai  $T_g$  yang tunggal dan morfologi yang homogen dengan saiz zarah fasa tersebut pada skala 5 hingga 10 nm. Manakala, adunan separa serasi pula lazimnya menunjukkan dua puncak suhu peralihan kaca,  $T_g$  yang jelas tetapi kedudukannya berubah.

Perubahan  $T_g$  ini bergantung kepada kekuatan interaksi antara fasa masing-masing (Dahlan 1998). Berdasarkan analisis terma DSC,  $T_g$  tunggal yang diperolehi boleh dikaitkan dengan struktur molekul surfaktan yang telah menseserakan nilon-6 dengan LNR. Ini disebabkan kumpulan berkutub nilon-6 mungkin berinteraksi dengan kumpulan



RAJAH 4.5 Termogram DSC nilon-6 dan LNR



RAJAH 4.6 Termogram DSC adunan nilon-6/getah asli cecair (LNR)

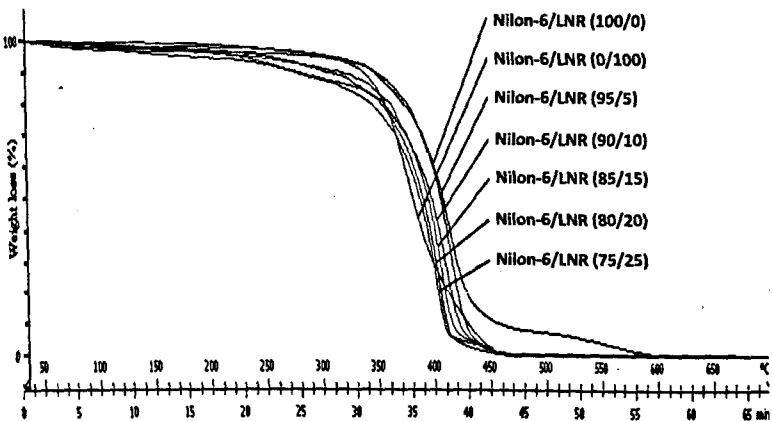
ionik molekul surfaktan (Nagarajan 1980) semasa pencampuran emulsi. Molekul surfaktan boleh menserasi dan meningkatkan interaksi di antara LNR dengan nilon-6. Ini kerana kehadiran cas pada antara muka di antara fasa akan menghasilkan lapisan elektrik pada antara fasa adunan dan apabila lapisan elektrik bertindih ia akan menghasilkan daya elektrostatik yang akan mengurangkan masalah aglomerasi dalam

JADUAL 4.1 Suhu peralihan kaca untuk nilon-6, LNR dan adunan nilon-6/LNR

Nylon-6/LNR	Suhu peralihan kaca (°C)
100/0	110.2
95/5	96.4
90/10	79.2
85/15	35.0
80/20	13.5
75/25	6.8
0/100	-32.8

adunan. Ini akan meningkatkan kehomogenan adunan (Rusli & Yee 2007). Interaksi spesifik ini juga akan meningkatkan keserasian dan meningkatkan keterlarut campuran adunan nilon-6 dan LNR. Daripada keputusan yang diperoleh, jelaslah juga bahawa  $T_g$  adunan nilon-6/LNR berkurang dengan peningkatan kandungan LNR. Ini menunjukkan interaksi yang kuat di antara dua komponen di dalam adunan. Pemerhatian yang serupa pernah dilaporkan, di mana adunan LDPE/LNR yang disediakan melalui kaedah pengadunan berkoloid (Rusli & Yee 2007) menunjukkan  $T_g$  berkurang dengan peningkatan kandungan LNR.

Termogram TGA untuk nilon-6, LNR dan adunannya dengan pelbagai kandungan LNR ditunjukkan pada Rajah 4.7 dan data suhu degradasi permulaan (pada 10% kehilangan berat) disenaraikan pada Jadual 4.2.



RAJAH 4.7. Termogram TGA untuk nilon-6, LNR dan adunan nilon-6/LNR



JADUAL 4.2 Suhu degradasi permulaan untuk nilon-6, LNR dan adunan nilon-6/LNR

Nylon-6/LNR	Suhu degradasi permulaan (°C)
100/0	394.9
95/5	388.5
90/10	375.5
85/15	374.1
80/20	369.6
75/25	367.1
0/100	360.6

Pada sekitar 100°C kehilangan berat disebabkan pemeruapan air, dan nilon-6 yang mengandungi LNR menunjukkan kehilangan berat yang tinggi. Ia jelas menunjukkan suhu degradasi permulaan adunan nilon-6/LNR berkurang dengan peningkatan kandungan LNR dan menjauhi suhu degradasi permulaan nilon-6. Ini adalah seperti yang dijangkakan, kerana suhu degradasi permulaan LNR yang lebih rendah (360.6°C) berbanding dengan suhu degradasi permulaan nilon-6 (394.9°C).

### Morfologi Adunan Nilon-6/Getah Asli Cair

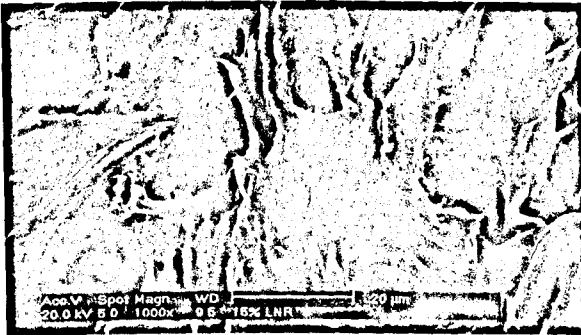
Pemeriksaan morfologi dengan menggunakan SEM telah dilakukan ke atas permukaan patahan adunan dan mikrograf ditunjukkan pada Rajah 4.8 hingga Rajah 4.12.



RAJAH 4.8. Mikrograf SEM permukaan patahan adunan nilon-6/LNR (5% berat LNR) pada magnifikasi x1000



RAJAH 4.9. Mikrograf SEM permukaan patahan adunan nilon-6/LNR (10% berat LNR) pada magnifikasi x1000

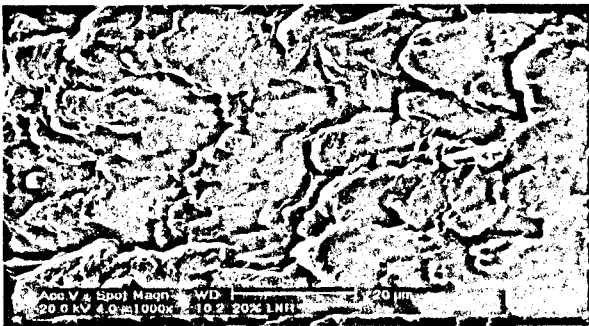


RAJAH 4.10. Mikrograf SEM permukaan patahan adunan nilon-6/LNR (15% berat LNR) pada magnifikasi x1000

Seperti ditunjukkan dalam mikrograf SEM tersebut, kekuatan jenis patahan hentaman menunjukkan adunan dengan zarah LNR tidak tercongkil keluar daripada nilon-6. Permukaan patahan adunan nilon-6/LNR menunjukkan morfologi fasa yang sangat baik, dengan tiada garis sempadan antara fasa nilon-6 dan LNR dapat diperhatikan walaupun apabila kandungan LNR mencapai 25% berat. Ini menunjukkan penyebaran yang baik dan homogen dengan kemasukan LNR ke dalam nilon-6. Pada fasa kawasan terlarut campur hanya satu fasa sahaja boleh diperolehi (Jeong et al. 2000). Kehadiran pemisahan fasa antara dua komponen adunan akan mengurangkan sifat mekanik (hentaman). Manakala, peningkatan keterlarutcampuran fasa tersebut akan meningkatkan sifat hentaman adunan. Secara umumnya, teknik

pengadunan berkoloid memberikan hasil adunan tanpa pemisahan fasa (Rusli & Yee 2007). Kaedah tersebut memberikan adunan dengan sifat hentaman yang tinggi. Keputusan ini menunjukkan bahawa LNR tersebar secara homogen dalam matriks nilon-6. Keputusan tersebut juga juga selaras dengan keputusan DSC. Namun, perbezaan yang ketara pada permukaan morfologi diperhatikan dalam adunan nilon-6/LNR 80/20 dan nilon-6/LNR 75/25.

Pembentukan koyakan yang menghala daya patahan menunjukkan bahawa interaksi yang kuat wujud (Okada et al. 2000) di antara fasa nilon-6 dan getah asli cecair (Rajah 4.8, 4.9 dan Rajah 4.10). Apabila peningkatan kandungan LNR lebih daripada 15% berat hasilnya seperti Rajah 4.11 dan Rajah 4.12 menunjukkan gumpalan yang agak jelas, ini memberikan kesan penurunan terhadap kekuatan hentaman.



RAJAH 4.11 Mikrograf SEM permukaan patahan adunan nilon-6/LNR (20% berat LNR) pada magnifikasi x1000



RAJAH 4.12 Mikrograf SEM permukaan patahan adunan nilon-6/LNR (25% berat LNR) pada magnifikasi x1000

Penurunan kecil kekuatan hentaman bagi adunan nilon-6/LNR 80/20 (52.5 kJ/m<sup>2</sup>) dan nilon-6/LNR 75/25 (51.3 kJ/m<sup>2</sup>) tersebut tidak begitu besar berbanding dengan adunan nilon-6/LNR 85/15 (53.8 kJ/m<sup>2</sup>). Namun, pembentukan gumpalan tersebut tidak dapat dijangkakan dengan pengiraan mudah dan ia hanya boleh diperolehi daripada pencirian mekanik dan kajian morfologi oleh mikroskopi SEM. Termogram DSC menunjukkan suhu peralihan kaca,  $T_g$  yang tunggal dan imej SEM menunjukkan tiada pemisahan fasa di antara komponen adunan dengan adunan yang homogen telah diperolehi.

## Kesimpulan

Pengadunan polimer adalah pendekatan pilihan dalam menghasilkan bahan baharu berasaskan polimer memandangkan kaedah ini lebih ringkas serta tidak memerlukan kos yang tinggi. Namun, pengadunan antara polimer termoplastik dan elastomer sering menemui kegagalan disebabkan sama ada termoplastik melebur pada suhu yang cukup tinggi sehingga boleh menyebabkan degradasi terma terhadap elastomer, ataupun kegagalan menemui pelarut yang sesuai, ataupun ketidakserasian antara komponen adunan. Pengadunan berkoloid menawarkan pendekatan alternatif terbaik kerana tidak melibatkan peleburan polimer mahupun pemelarutan dalam pelarut yang banyak. Malah, penggunaan surfaktan dalam proses pengadunan berkoloid membolehkan pengadunan antara dua polimer yang tidak terlarut campur mencapai tahap kehomogenan yang tinggi. Dalam pengadunan berkoloid antara nilon-6 dan LNR termogram kalorimeter imbasan pembezaan menunjukkan adunan mempunyai suhu peralihan kaca tunggal. Manakala, imej mikroskop imbasan elektron pula tidak menunjukkan sebarang pemisahan fasa antara komponen dalam adunan. Oleh yang demikian, penggunaan kaedah pengadunan berkoloid telah berjaya menghasilkan adunan nilon-6 dan getah asli cecair yang homogen. Kehomogenan nilon-6 dan getah asli cecair terserlah apabila adunan telah menunjukkan peningkatan kekuatan impak. Selain itu, adunan yang dihasilkan juga mempunyai kekuatan takat putus yang lebih baik berbanding nilon-6 yang asal. Secara keseluruhannya pengadunan berkoloid sangat berpotensi sebagai kaedah alternatif dalam penyediaan adunan polimer, khususnya untuk penyediaan adunan polimer yang tidak boleh dilakukan melalui kaedah pengadunan larutan mahupun pengadunan leburan.