



## PENYEDIAAN DAN PENCIRIAN ADUNAN POLIESTER TAK TEPU/GETAH ASLI CECAIR (UPR/LNR) DIPERKUAT TANAH LIAT MONTMORILLONITE

MOHD. FAIRUZ MAT ISA, ISHAK AHMAD & RUSLI DAIK

*Pusat Penyelidikan Polimer (PORCE)*

*Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600, Bangi, Selangor Darul*

*Ehsan.Email: tun\_yus@hotmail.com*

### ABSTRAK

Penyelidikan ini melibatkan pembentukan komposit 3 komponen dimana poliester tidak tepu (UPR) bertindak sebagai komponen utama dan turut dikenal sebagai matrik. Komponen kedua pula adalah getah asli cecair (LNR) dengan komposisi (5, 10, 15, 20, 25) phr manakala komponen ketiga pula adalah tanah liat berkomposisi (1, 2, 3, 4, 5) phr. Kehadiran LNR membentuk fasa getah di dalam matrik UPR dan dapat dilihat daripada mikrograf mikroskop imbasan elektron (SEM). Kehadiran fasa getah memberikan kesan terhadap sifat asal UPR. Penambahan getah memberikan peningkatan keterikan pada takat putus (2%, 3.7%, 13.1%, 12.7% dan 12.5%). Kekakuan UPR juga semakin berkurangan selaras dengan penambahan komposisi getah. Kehadiran fasa getah juga meningkatkan kebolehan regangan matrik UPR dan ini dapat dilihat daripada penurunan tekanan untuk meregangkan matrik UPR. Ujian hentaman pula menunjukkan peningkatan ketara pada 15 phr dan 20 phr getah dan mula menunjukkan penurunan pada komposisi 25 phr (4.3%, 167%, 129%). Hasil daripada ujian termal pula menunjukkan pergerakan ke kiri oleh  $T_g$ . Penambahan tanah liat pula menunjukkan peningkatan terhadap suhu penguraian komposit. Hasil analisis dinamik mekanik terma (DMTA) pula menunjukkan  $T_g$  komposit dengan MMT terubahsuai menunjukkan peningkatan pada komposisi (1%, 2%, 3%) berbanding komposit dengan MMT tidak ubahsuai.

***Kata kunci:*** Poliester tidak tepu, getah asli cecair, tanah liat, sifat mekanik, sifat terma

### PENDAHULUAN

Penyelidikan terhadap polimer mendapat perhatian yang tinggi dalam dunia penyelidikan berasaskan sains bahan. Ini kerana populariti bahan polimer itu sendiri yang digunakan dengan meluas dalam pelbagai bidang dan industri seperti marin, automotif, pertanian, pembuatan dan sebagainya. Polimer termoset pula adalah sejenis polimer yang banyak digunakan dalam industri yang disebutkan seperti diatas. Jesteru pelbagai penyelidikan dijalankan bagi memberi nilai tambah kepada polimer termoset.

Antara penyelidikan tentang polimer termoset adalah penambahan pengisi tanah liat terhadap polimer ini. Penambahan pengisi ini dapat menghasilkan bahan baru yang mempunyai sifat mekanik, terma serta fizikalkimia bahan tersebut (Chang et al., 2004; Ole et al., 2002; Yuan et al., 2007). Tanah liat seperti montmorillonite (MMT) terdiri daripada gugusan-gugusan lapisan silika dan boleh memberikan ciri-ciri tambahan yang diperlukan terutamanya berkaitan dengan sifat terma. Permukaan MMT adalah bersifat hidrofilik, justeru pengubahsuaian dilakukan terhadap MMT dengan penggantian pada kation untuk menjadikan MMT ini bersifat organofilik. Sumber kation yang boleh digunakan adalah daripada garam ammonium. Proses penggantian ini menjadikan MMT lebih serasi apabila disebarkan ke dalam matrik polimer (Chinnakkannu et al., 2007; Hiroaki et al., 2006).

Proses pengubahsuaian termoset tidak terhad kepada penambahan tanah liat sahaja. Penambahan bahan elastomer turut digunakan dalam memberikan nilai tambah terhadap termoset. Penambahan bahan elastomer dapat memberikan peningkatan terhadap ketahanan suatu termoset (Adrian et al., 1996; Benny and Eby, 2003, 2005; M.L et al., 2001; Maria et al., 2000). Seterusnya, ini dapat memperbaiki sifat polimer termoset yang keras dan rapuh (Walter et al., 1993). Poliester tidak tepu adalah antara bahan polimer termoset yang banyak aplikasinya dalam pelbagai bidang dari bidang industri sehinggalah kepada kegunaan domestik. Ini adalah kerana sifat bahan ini yang berkost rendah, mudah difabrikasi serta ketahanan kimia yang tinggi. Namun kelemahan poliester adalah sifat keras dan rapuhnya, sifat terma yang agak rendah. Penyelidikan untuk memperbaiki sifat poliester ini telah banyak dilakukan seperti penambahan gentian kaca pada poliester dan lain-lain polimer termoset (Kornmann et al., 2005).

Dalam penyelidikan ini, polister tidak tepu (UPR) akan bertindak sebagai matrik untuk pembentukan komposit hibrid berpengisi tanah liat MMT dan getah asli cecair (LNR). Penyelidikan mensasarkan kepada penambahan terhadap ketahanan UPR dengan penambahan LNR serta membaiki sifat mekanik dan terma UPR/LNR dengan penambahan MMT. Penyelidikan ini turut memberi tumpuan terhadap kesan penambahan MMT tidak ubahsuaian serta terubahsuaian (oMMT) terhadap UPR/LNR.

## BAHAN DAN KAEDAH

### BAHAN

Poliester tidak tepu (UPR) komersial diperolehi daripada Berjaya Bintang Sdn. Bhd.,(M) manakala getah asli cecair (LNR) diperolehi secara penyediaan di dalam makmal. Metil etil keton peroksida (MEKPo), agen taut silang, diperolehi daripada Sigma-Aldrich Chemical. Pemecut, kobalt (II) etilheksonat diperolehi daripada Sigma-Aldrich Chemical dan tanah liat montmorillonite (MMT) juga diperolehi daripada Sigma-Aldrich Chemical.

### PENYEDIAAN ADUNAN UPR/LNR

Amaun matrik adunan iaitu poliester ditetapkan (100 g), dimana amaun LNR dibezakan iaitu (0, 5, 10, 15, 20 dan 25 g), dan adunan dikacau selama 2 jam pada suhu bilik. Adunan kemudian ditambahkan 0.38% kobalt (II) etil heksanoat yang bertindak sebagai pemecut serta 1% metil etil keton peroksida sebagai agen taut silang. Adunan kemudian dituang kedalam acuan yang tersedia dan dibiarkan pada suhu bilik selama 24 jam untuk proses pematangan. Proses pematangan lanjutan kemudian dilakukan dengan memanaskan adunan di dalam oven selama 6 jam pada suhu 80 °C. Adunan yang telah matang kemudian akan dipotong mengikut ukuran yang ditetapkan bagi tujuan analisis.

### PENYEDIAAN KOMPOSIT HIBRID

Penyediaan komposit hibrid dilakukan dengan mengacau ketiga-tiga bahan ini (UPR, LNR, MMT dan oMMT) bersama selama 3 jam pada suhu bilik. Proses pematangan komposit hibrid menggunakan teknik yang sama seperti penyediaan adunan UPR/LNR. Bagi proses penyediaan komposit hibrid ini, adunan UPR/LNR dengan komposisi 5 phr getah digunakan sebagai matrik bagi penambahan MMT dan oMMT dengan menggunakan komposisi MMT dan oMMT yang berbeza (1-5 phr). Dua jenis hibrid komposit disediakan iaitu hibrid A (komposit menggunakan pengisi LNR dan MMT) serta hibrid B (komposit menggunakan pengisi LNR dan oMMT).

### PENCIRIAN ADUNAN UPR/LNR

#### UJIAN TENSIL

Ujian tensil dilakukan menggunakan mesin Instron (Model 5566), menggunakan standard ASTM 1822, pada halaju penarikan (5 mm/min) dimana saiz spesimen yang digunakan adalah, 160 mm panjang, 13 mm lebar dan ketebalan 3 mm. Daripada ujian tensil, kekuatan tensil, modulus tensil dan keterikan pada takat putus bagi adunan UPR/LNR diperolehi.

#### UJIAN HENTAMAN

Ujian hentamandijalankan menggunakan mesin hentaman Tinius Olsen (Model 104), menggunakan standard ASTM D256-88. Saiz setiap spesimen adalah 67 mm panjang, 13 mm lebar dan ketebalan 3 mm.

## MORFOLOGI

Permukaan patah hasil daripada ujian tensil digunakan bagi melihat permukaan patahan adunan UPR/LNR. Ini bagi melihat penyebaran partikel-partikel getah di dalam matrik UPR. Ujian morfologi juga turut dijalankan pada komposit UPR/LNR/MMT bagi tujuan melihat penyebaran MMT dalam matrik adunan UPR/LNR. Mikrograf morfologi diperolehi menggunakan mesin mikroskop imbasan elektron (SEM) Philips (Model XL30). Sebelum mikrograf SEM diperolehi, sampel disalut dengan emas menggunakan alat Bio-Rad Sputter Coated (Model SC300).

## ANALISIS TERMA MEKANIK DAN DINAMIK

Analisis terma dinamik mekanik dijalankan menggunakan alat DMTA Perkin-Elmer (Model 7e). Analisi menggunakan julat suhu daripada  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dengan kadar  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Dimensi sampel yang digunakan untuk tujuan analisis adalah 15 mm panjang, 13 mm lebar dan 3 mm tebal. Graf tan delta ( $\delta$ ) di plotkan dan puncak tertinggi pada plot dikenal sebagai suhu peralihan kaca ( $T_g$ ) sampel.

## KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Rajah 1 merujuk kepada kekuatan hentaman 6 adunan dengan komposisi LNR yang berbeza. Ujian hentaman menunjukkan sedikit penurunan nilai kekuatan hentaman pada penambahan 5 phr getah berbanding kekuatan hentaman UPR. Penurunan kekuatan hentaman terus dicatatkan pada komposisi 10 phr. Namun begitu peningkatan mula dilihat pada 15 phr getah dan terus melonjak pada 20 phr getah iaitu peningkatan sebanyak 7% dan 170% berbanding kekuatan hentaman UPR. Namun begitu, apabila penambahan komposisi LNR diteruskan pada 25 phr, penurunan kekuatan hentaman dicatatkan iaitu sebanyak 15% berbanding komposisi 20 phr. Maka dengan ini boleh disimpulkan bahawa 20 phr adalah nilai optimum bagi kekuatan hentaman. Peningkatan pada kekuatan hentaman yang dicatatkan adalah kerana kehadiran fasa getah yang terpisah di dalam adunan UPR/LNR. Fasa-fasa getah ini bertindak sebagai partikel yang menjerap dan melepaskan tenaga hentaman yang dikenakan keatasnya (Bucknall, 2000). Mekanisme bagi perkara ini adalah, fasa-fasa getah yang terpisah ini memperlambatkan pergerakan rekahan disepanjang laluan untuk rekahan. Maka tenaga yang lebih diperlukan bagi mematahkan adunan UPR/LNR ini.

Rajah 2 adalah kekuatan tensil adunan dimana penurunan pada kekuatan tensil dicatatkan apabila komposisi getah ditambah. Penurunan ini berlaku kerana kehadiran fasa-fasa getah di dalam

matrik UPR. UPR dibentuk hasil daripada tindak balas taut silang antara ikatan tidak tepu dalam poliester dengan stirena. Tindak balas ini menghasilkan ikatan kovalen dan membentuk struktur 3 dimensi. Kehadiran partikel-partikel getah ini bertindak mengurangkan ruang untuk ikatan tidak tepu dan stirena bertaut silang. Jesteru ini akan mengurangkan kadar taut silang dan seterusnya memberi impak kepada kekuatan tensil. Adunan UPR/LNR akan lebih mudah untuk ditarik dan diputuskan apabila komposisi getah ditambah.

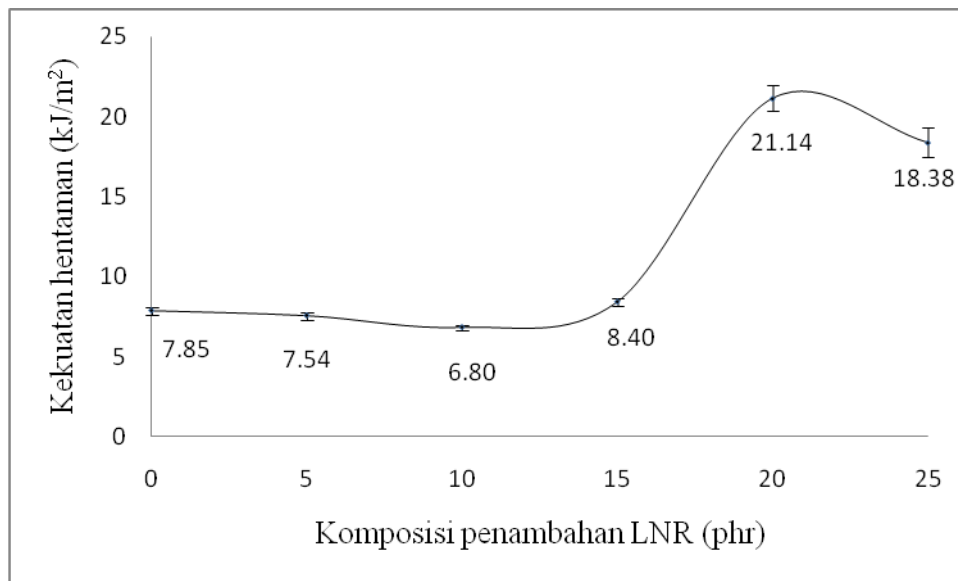
Rajah 3 pula menunjukkan terikan pada takat putus adunan UPR/LNR. Didapati penambahan getah meningkatkan terikan pada takat putus iaitu (2.1, 3.6, 14, 13.3, 12.6 %) berbanding terikan takat putus UPR iaitu 1.7 %. Penambahan getah dalam UPR meningkatkan lagi kebolehan terikan adunan UPR/LNR. Nilai terikan ini turut bersangkutan dengan nilai modulus tensil. Nilai modulus UPR tulen berdasarkan Rajah 4 adalah 2.69 Gpa, penambahan getah merendahkan nilai modulus tensil iaitu sebanyak (25, 52, 73, 91, 98 %) dengan penambahan getah (5,10,15, 20 dan 25 phr). Penurunan modulus bermaksud peningkatan terhadap mobiliti struktur adunan UPR/LNR. Struktur 3D yang dimiliki oleh UPR menghasilkan UPR yang kaku, keras tetapi rapuh. Jesteru kehadiran partikel getah memberi ruang serta mobiliti kepada struktur 3D UPR. Rajah 5 merupakan termogram DMTA UPR dan adunan UPR/LNR. Daripada termogram didapati, penambahan LNR ke dalam UPR menyebabkan peralihan ke kiri puncak tan delta. Ini turut menunjukkan bahawa berlaku perubahan pada suhu peralihan kaca ( $T_g$ ) daripada 81.57 °C kepada 65.23 °C. Ini menunjukkan berlaku perubahan kepada UPR daripada lebih bersifat kaca kepada lebih bersifat elastomer.  $T_g$  getah tidak dapat dilihat dalam termogram ini kerana mobiliti getah disekat oleh struktur 3D UPR (Xu and Lee, 2004).

Termogram UPR dan adunan UPR/LNR (Rajah 6) menunjukkan permukaan patah UPR (Rajah 6a) yang licin dan berkaca. Ini menunjukkan bahawa UPR bersifat keras dan rapuh. Rajah 6b pula permukaan patah adunan UPR/LNR dimana fasa getah dan fasa UPR dapat dilihat dengan jelas dan dapat dibezakan. Kehadiran fasa getah yang tersebar ini memberikan kesan kepada sifat mekanikal UPR. Kehadiran fasa getah berjaya memperlambat pemanjangan rekahan semasa tenaga hentaman dikenakan. Fasa getah turut bertindak sebagai bahan yang menyerap tenaga hentaman yang dikenakan (Bucknall, 2000). Fasa getah turut mempengaruhi ketumpatan taut silang UPR dimana kehadiran fasa getah mengurangkan ketumpatan taut silang dan seterusnya memberi kesan kepada penurunan terhadap kekuatan tensil (Benny and Eby, 2005). Kehadiran fasa getah turut meningkatkan mobiliti struktur 3D UPR serta mengurangkan kekakuan UPR sekaligus memberikan penurunan bacaan pada kekuatan modulus tensil UPR.

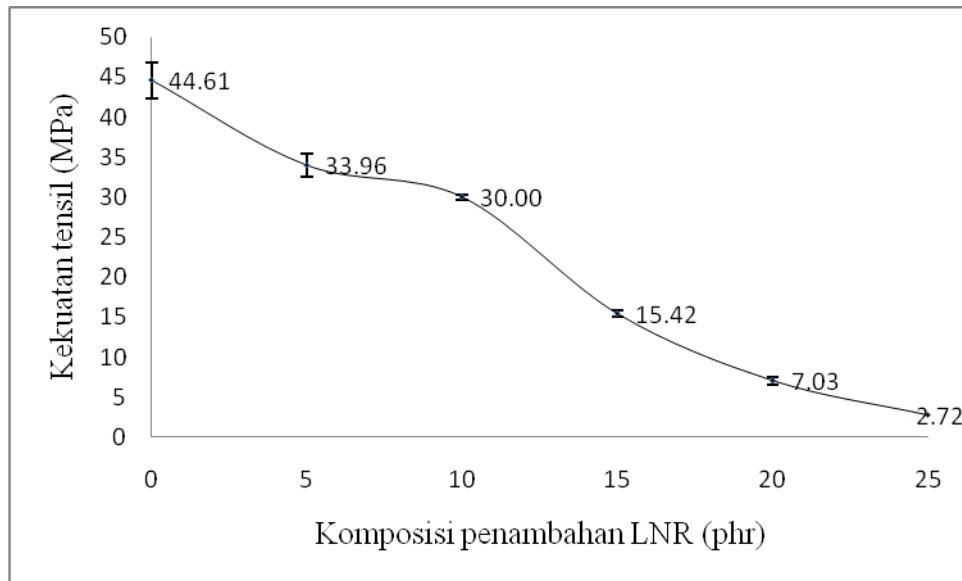
Rajah 7 adalah perbandingan kekuatan tensil bagi komposit hibrid A dan B. Didapati bahawa komposit hibrid B iaitu dengan pengisi oMMT mempunyai nilai yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan hibrid A. Ini adalah kerana kesan pengubahsuaian dengan garam ammonium yang

mbolehkan lebih interaksi antara oMMT, serta adunan UPR/LNR. Pengubahsuaian dengan garam ammonium membentuk sifat pemplastik pada oMMT (Chinnakkannu et al., 2007). Berbeza pula dengan perbandingan kekuatan modulus (Rajah 8) pada kedua-dua hibrid, dimana hibrid A mempunyai modulus yang lebih tinggi berbanding hibrid B pada setiap komposisi. Kesan pemplastik pada oMMT hibrid B menjadikan komposit lebih rendah kekakuanya dan memberikan nilai kekuatan modulus yang rendah berbanding hibrid A.

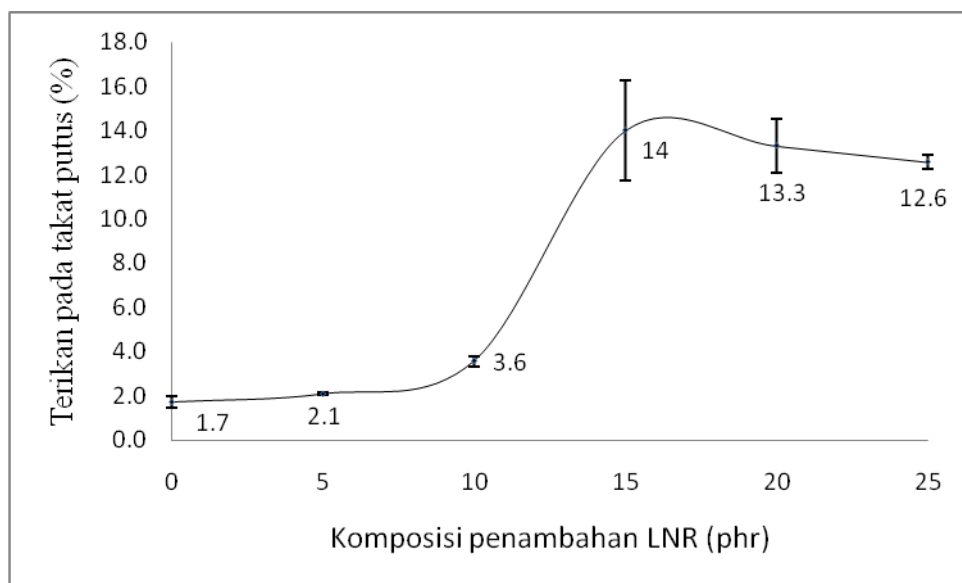
Perbandingan Tg hibrid A dan B (Rajah 9) pula menunjukkan bahawa Tg pada hibrid B lebih tinggi berbanding hibrid A pada komposisi 1, 2 dan 3 phr. Tetapi Tg bagi hibrid A lebih tinggi pada komposisi 4 dan 5 phr. Rajah 10 adalah morfologi SEM permukaan patah hibrid A dan hibrid B. Daripada mikrograf tersebut, dapat dilihat dengan jelas terdapat perbezaan pada tanah liat pada kedua-dua hibrid. MMT pada hibrid A lebih kecil pada saiz berbanding oMMT yang hampir meliputi keseluruhan morfologi. Permukaan oMMT juga turut menunjukkan permukaan yang agak licin. Ini kerana kesan pemplastikan pada oMMT yang telah mengalami proses pengubahsuaian.



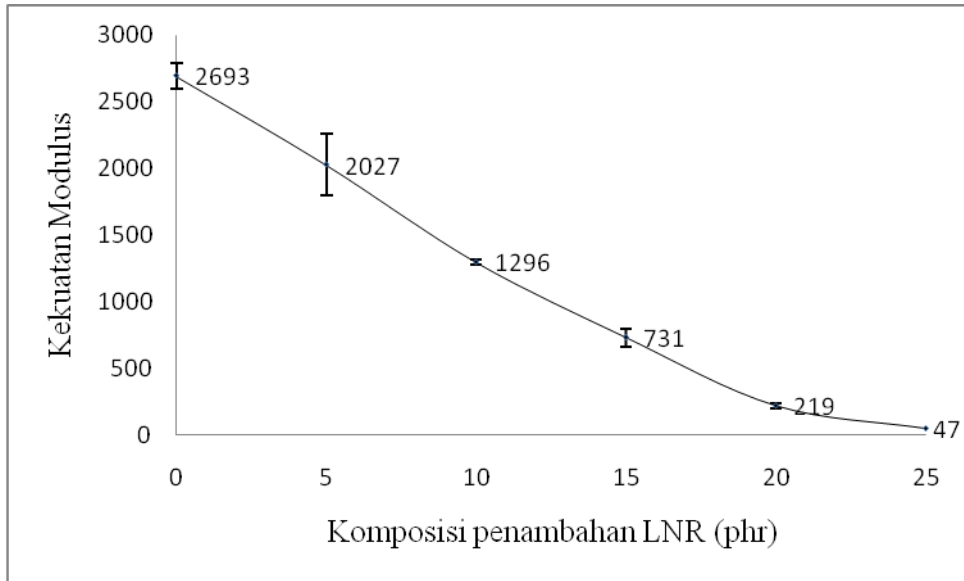
Rajah 1: Kekuatan hentaman adunan UPR/LNR mengikut komposisi penambahan LNR



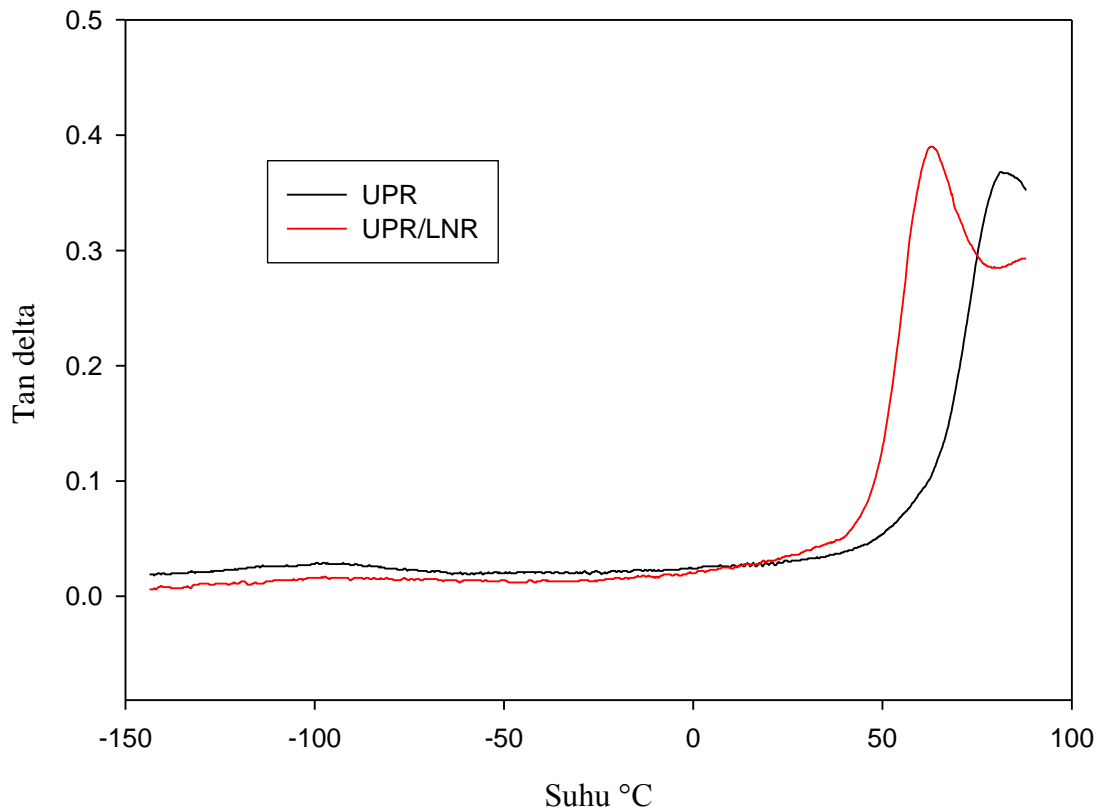
Rajah 2: Kekuatan tensil adunan UPR/LNR mengikut komposisi penambahan LNR



Rajah 3: Terikan pada takat putus adunan UPR/LNR dengan penambahan komposisi LNR

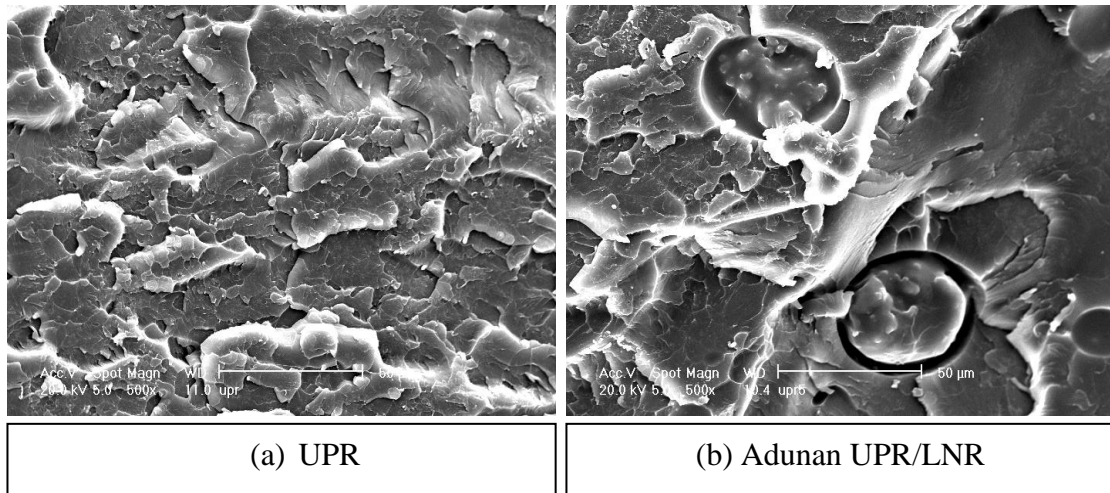


Rajah 4: Kekuatan tensil modulus adunan UPR/LNR dengan penambahan komposisi LNR

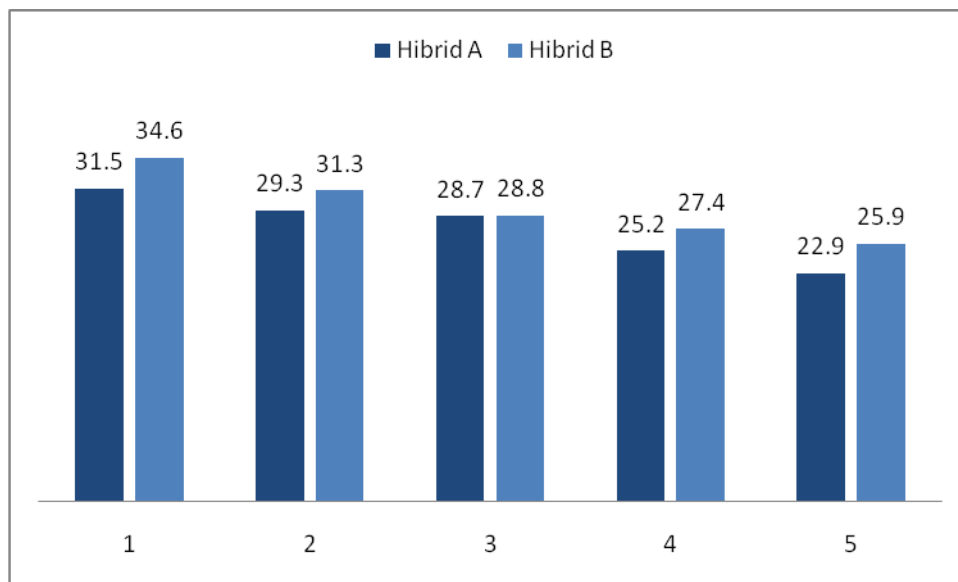


Rajah 5: Graf tan delta melawan suhu bagi UPR dan adunan UPR/LNR

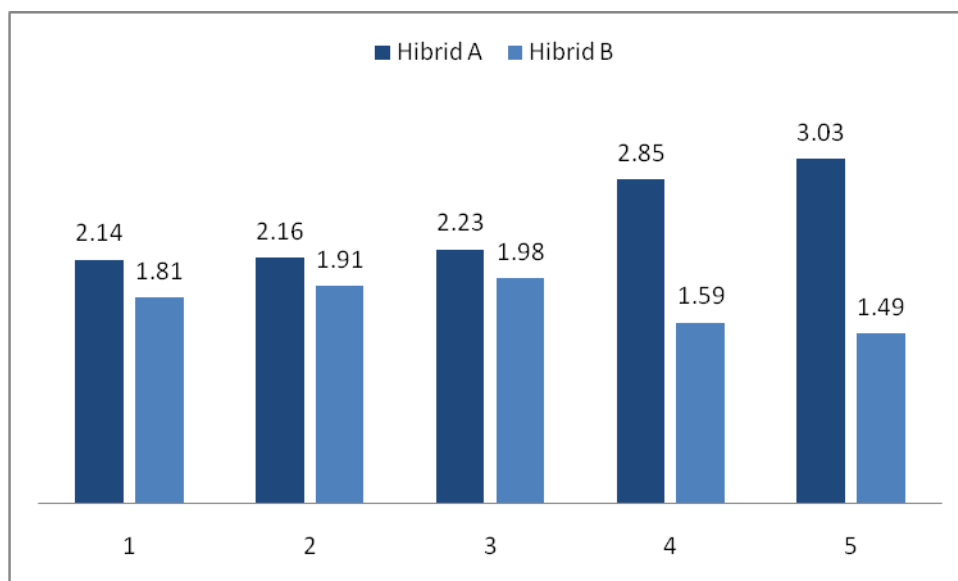




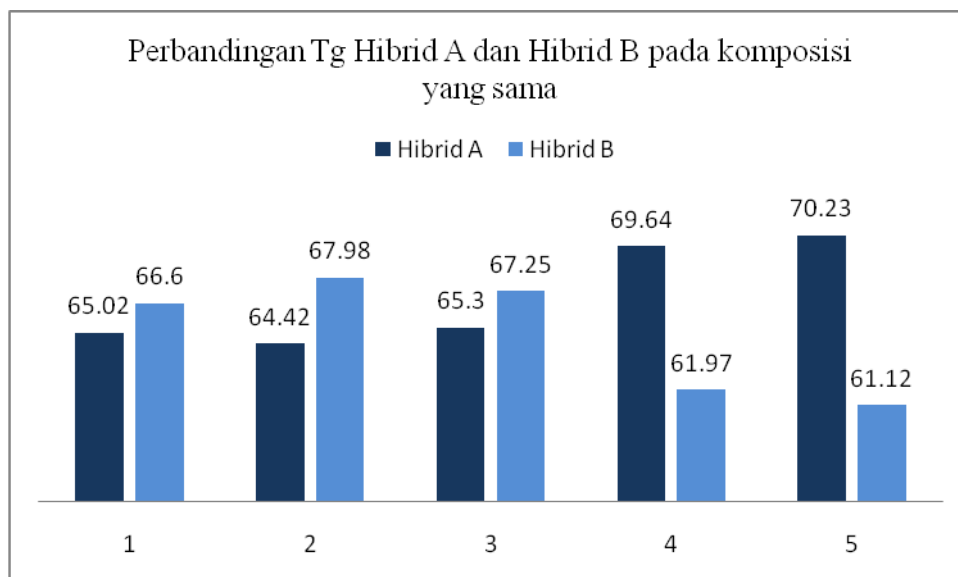
Rajah 6: Morfologi permukaan patah (a) UPR (b) UPR/LNR pada pembesaran 500x



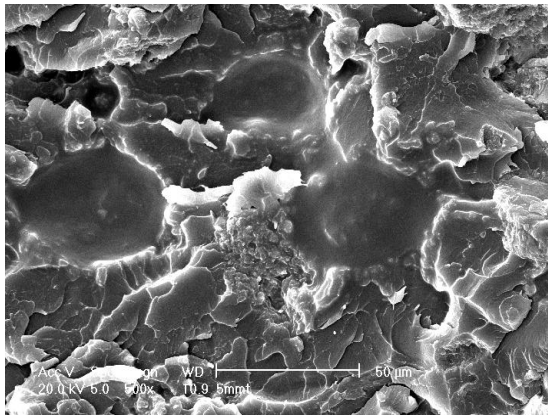
Rajah 7: Graf perbandingan kekuatan tensil komposit hibrid A dan hibrid B (unit MPa)



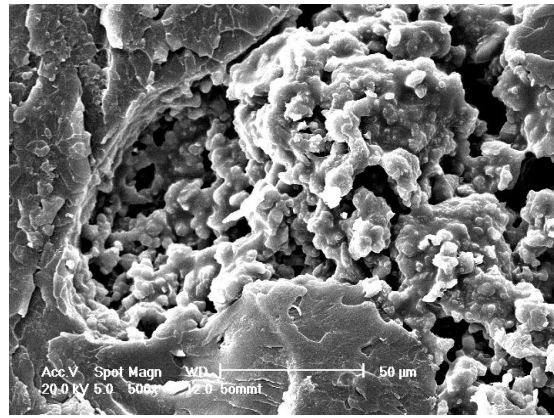
Rajah 8: Graf perbandingan kekuatan modulus tensil hibrid A dan hibrid B (unit GPa)



Rajah 9: Perbandingan suhu peralihan kaca °C (Tg) hibrid A dan hibrid B pada komposisi yang sama



(c) Pengisi MMT



(d) Pengisi oMMT

Rajah 10: Morfologi hibrid A (c) dan hibrid B (d)

#### RUJUKAN

- Adrian, L., Kwon, O. H., and Mai, Y. W. (1996). Fatigue and Fracture Behaviour of Novel Rubber Modified Epoxy Resins. *Polimer* 37, 565-572.
- Benny, A. C., and Eby, T. T. (2003). Blends of Unsaturated Polyesters Resin with Functional Elastomers. *Journal of Elastomer and Plastics* 35.
- Benny, A. C., and Eby, T. T. (2005). Elastomer Toughening of Isophthalic Polyester Resin. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 44, 391-405.
- Bucknall, C. B. (2000). "Polymers Blends," John Wiler & Sons.
- Chang, J. H., Kim, S. J., Joo, Y. L., and Seungsoon, I. M. (2004). Poly(ethylene terephthale) Nanocomposites by *in situ* Interlayer Polymerization: The termo-mechanical Properties and Morphology of the Hybrid Fibers. *Polimer* 45, 919-926.
- Chinnakkannu, K. C., Muthukaruppan, A., Rajkumar, J. S., and Periyannan, G. (2007). Thermomechanical behaviour of unsaturated polyester toughened epoxy-clay hybrid nanocomposites. *Journal of Polymer research*, 319-328.
- Chozhan, C. K., Alagar, M., Sharmila, R. J., and Gnanasundaram, P. (2007). Thermo Mechanical Behaviour of Unsaturated Polyester Toughened epoxy-clay hybrid nanocomposites. *Journal Polimer Research* 14, 319-328.
- Hiroaki, M., Amar, K. M., Rigoberto, B., Lawrence, T. D., and Manjusri, M. (2006 ). Characterization and Thermophysical Properties of Unsaturated Polyester-Layered Silicates Nanocomposites. *Journal of Nanosciences and nanotechnology* 6, 464-471.
- Kornmann, X., Thorman, M. R. Y., Necola, A., Barbezat, M., and homann, R. (2005). epoxy-Layered Silicates composites as Matrix in Glass Fiber-reinforced composites. *Composition Sciences and Technology* 65, 2259-2268.

- M.L, A., P.M, F., J, B., and M.I, A. (2001). Liquid rubber modified vinyl ester resins : Fracture and mechanical behaviour. *Polymer* 42, 3723-3730.
- Maria, L. A., Mirta, I. A., and Julio, B. (2000). Quasibinary and quasiternary styrene dimethacrylate resin, and CTBN (or VTBN) liquid rubber systems : phase diagram, interaction parameters and cured materials morphologies. *Polymer* 42, 6503-6313.
- Ole, B., Russel, Y., and George, S. (2002). Morphology, Thermal Relaxations and Mechanical Properties of Layered Silicate Nanocomposites Based Upon High-functionality Epoxy-resins. *Polymer* 43, 4365-4373.
- Walter, L. B., Schultz, W., Carlos, C., and Komatsu, S. (1993). The Synergistic Effect of Cross-Link Density and Rubber Additions on the Fracture Toughness of Polymers. *Journal of American Chemical Society*.
- Xu, L. Q., and Lee, L. J. (2004). Effects of Nanoclay on Shrinkage Control of Low Profile Unsaturated Polyester (UP) Resin Cured at Room Temperature *Polymer* 45, 7325-7334.
- Yuan, L., Xiao, Y. M., Zheng, G. L., and Yun, H. (2007). Organic rectorite-modified unsaturated polyester resin composites. *Journal of Composite Materials* 41, 1051-1065.