

Penghasilan dan Kajian Kestabilan Terma Getah Asli Cecair Terfungsi

(Preparation and Thermal Stability Studies of Functionalized Liquid Natural Rubber)

Noor Faeiza Mohd Noor, Nur Hanis Adila Azhar & Siti Fairus M. Yusoff*

Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan
Malaysia, 43600 Bangi, Selangor, Malaysia

* *mel-e* pengarang rujukan: sitifairus@ukm.edu.my

Abstrak: Getah asli cecair (LNR) adalah getah asli (NR) termodifikasi yang mempunyai rantai polimer yang lebih pendek berbanding NR. Pengoksidaan ke atas LNR telah menghasilkan getah asli cecair terfungsi iaitu getah asli cecair terepoksida (LENR) dengan produk sampingan getah asli cecair terhidroksil (LNR-OH). LENR terhasil apabila LNR dalam toluena bertindak balas dengan sistem pemangkinan $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ pada suhu 85 °C selama 7 jam. Parameter tindakbalas yang dikaji adalah amaun Na_2WO_4 , CH_3COOH , H_2O_2 serta tempoh tindak balas untuk mendapatkan peratusan kandungan epoksi yang optimum. Struktur LNR, LENR dan LNR-OH dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah transformasi fourier (FTIR) and resonans magnet nukleus (NMR). Selain itu, analisis ^1H NMR juga digunakan bagi mendapatkan nilai peratusan kumpulan epoksi, hidroksil dan ikatan ganda dua yang ada dalam produk akhir getah asli cecair terfungsi. Peratusan epoksi maksimum yang diperolehi adalah sebanyak 94.55% iaitu dengan parameter optimum 7 jam tempoh tindakbalas, 0.168 g jisim Na_2WO_4 , 3 mL isipadu CH_3COOH dan 20 mL isipadu H_2O_2 . Sifat kestabilan terma bagi LNR dan LENR dikaji menggunakan analisis termogravimetri (TGA). Kestabilan terma bagi LENR adalah lebih tinggi berbanding LNR iaitu dengan suhu penguraian maksima pada 410 °C berbanding 375 °C untuk LNR.

Kata kunci: *pengoksidaan; getah asli cecair; pengepoksidaan; terhidroksil*

Abstract: Liquid natural rubber (LNR) is a modified natural rubber (NR) with shorter polymer chain. Oxidation of LNR resulted in the formation of functionalized LNR which is liquid epoxidized natural rubber (LENR) and hydroxylated liquid natural rubber (LNR-OH) as a side product. LENR is produced when LNR in toluene reacts with catalytic system of $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ at 85 °C for 7 hours. The effect of Na_2WO_4 , CH_3COOH , H_2O_2 and reaction time were investigated to get the optimum epoxy content. Microstructures of LNR, LENR and LNR-OH were characterized using Fourier Transform Infrared (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR). The content of epoxy, hydroxyl and unsaturated double bond in final product of functionalized LNR were calculated based on peak integration from ^1H NMR spectrum. The highest epoxy content value 94.55% was achieved with 7 hours of reaction time, 0.168 g Na_2WO_4 , 3 mL CH_3COOH and 20 mL H_2O_2 . Thermal behavior of LNR and LENR were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA). Thermal stability of LENR was found to be higher than LNR with maximum degradation temperature at 410 °C while LNR at 375 °C.

Keywords: *oxidation; liquid natural rubber; epoxidation; hydroxylated*

1. Pengenalan

Getah asli (NR) merupakan sejenis getah yang diperolehi daripada sumber semulajadi iaitu pokok getah atau *Hevea brasiliensis*. Sifat mekanik NR yang baik dari segi kekuatan tegangan dan pemanjangan menyebabkan ia menjadi bahan mentah yang penting dalam penghasilan tayar, sarung tangan dan

produk getah asli lain (Ibrahim et al. 2014). NR merupakan polimer dengan berat molekul yang tinggi dan ianya boleh mengalami penyahpolimeran secara kimia menghasilkan getah asli cecair (LNR) iaitu polimer dengan berat molekul yang lebih rendah. LNR sebagai terbitan NR boleh dihasilkan melalui degradasi oksidatif, tindakbalas redoks, pengoksidaan fotokimia dan ozonolisis (Ibrahim et al. 2014).

Pengubahsuaian getah asli kepada LNR merupakan suatu proses yang penting dan sering dilakukan oleh para penyelidik. Ini kerana, struktur fizikal NR dalam keadaan pepejal menyukarkan sesuatu tindakbalas untuk berlaku. Tindakbalas berlaku dengan lebih baik apabila NR ditukarkan kepada LNR. LNR mempunyai berat molekul yang rendah berbanding NR. Justeru, tindakbalas akan berlaku dengan lebih efektif dan menyeluruh pada rantai LNR tanpa memerlukan tenaga yang tinggi berbanding pada rantai NR (Nor & Ebdon 1998). Selain itu, kelemahan NR juga adalah ianya mempunyai tahap kestabilan terma yang rendah. NR mudah untuk mengalami degradasi pada suhu tinggi atau apabila terdedah kepada ozon dan oksigen (Mahittikul et al. 2007). Hal ini adalah disebabkan terdapat kehadiran ikatan tak tepu karbon-karbon (C=C) dalam rantai poliisoprena (Gelling et al. 1988).

Modifikasi kimia perlu dilakukan keatas rantai poliisoprena bagi menukarkan ikatan tak tepu karbon-karbon kepada ikatan tepu karbon-karbon seterusnya akan meningkatkan kestabilan terma getah asli dan meluaskan penggunaannya terhadap industri penghasilan bahan mentah. Berdasarkan kajian lepas, beberapa pengubahsuaian kimia telah dilakukan keatas NR, antaranya adalah penghidrogenan (Tangthongkul et al. 2005), pengepoksidaan (Klinklai et al. 2003), penghasilan getah asli cangkuk (Wongthep et al. 2013) dan banyak lagi.

Getah asli terepoksida (ENR) merupakan getah asli terfungsi yang mengandungi sistem epoksi (Baker & Gelling 1987). Dalam kajian lepas, getah asli cecair terepoksida (LENR) disintesis melalui proses degradasi pengoksidaan ENR dengan melakukan tindakbalas antara ENR di dalam fasa lateks dengan asid periodik (H_5IO_6) pada suhu 30 °C (Phinyocheep et al. 2005). Selain itu, berdasarkan kajian Zhang et al. (2010), ENR telah berjaya dihasilkan dengan melakukan pengoksidaan keatas NR menggunakan sistem pemangkinan $Na_2WO_4/CH_3COOH/H_2O_2$. Penghasilan LENR ini boleh meningkatkan sifat getah seperti sifat mekanik (Burfield et al. 1984), ketahanan kekuatan ricih (Klinklai et al. 2003), ketelapan terhadap gas (Gelling & Morrison 1985) dan ketahanan terhadap pelarut (Yu et al. 2008). Selain itu, LENR merupakan salah satu getah asli cecair termodifikasi yang boleh dijadikan sebagai bahan perantara bagi menghasilkan getah asli cecair terhidroksil (LNR-OH) melalui proses penghidroksilan (Azhar et al. 2016).

Modifikasi yang dilakukan dalam kajian ini adalah tindakbalas pengoksidaan untuk menghasilkan getah asli cecair terfungsi dengan menggunakan sistem pemangkinan $Na_2WO_4/CH_3COOH/H_2O_2$. Pada awal tindakbalas ini, LENR diperolehi. Sebahagian sistem epoksi dalam LENR ditukarkan kepada kumpulan berfungsi hidroksil menghasilkan getah asli cecair terhidroksil (LNR-OH) apabila masa tindakbalas pengoksidaan dipanjangkan, suhu ditingkatkan atau penggunaan mangkin secara berlebihan. Oleh itu, kajian dilakukan ke atas LNR bagi mengenalpasti parameter optimum tindakbalas terhadap peratusan kandungan epoksi pada LENR dengan $Na_2WO_4/CH_3COOH/H_2O_2$ dan masa tindakbalas bagi mendapatkan nilai peratusan kandungan epoksi yang maksima dalam produk akhir. LNR dan LNR terfungsi telah dianalisis menggunakan pencirian FTIR, 1H NMR dan TGA.

2. Bahan dan Kaedah

2.1 Bahan

Getah asli (NR) diperolehi daripada Lembaga Getah Malaysia (LGM), 1% natrium karbonat, aseton, metilena biru dan Ros bengal telah dibeli daripada Sigma Aldrich. 30% hidrogen peroksida, toluena, etanol dan metanol adalah daripada R&M Chemicals. Natrium tungstat dan asid asetik masing-masing telah dibekalkan daripada Acros Organic dan Systemm.

2.2 Penyediaan Getah Asli Cecair

Getah asli cecair (LNR) disediakan dengan menggunakan kaedah yang telah dipatenkan oleh Ibrahim (1996), 1kg getah asli (NR) yang telah dipotong kepada saiz kecil direndam di dalam 2 L pelarut

toluena sehingga NR mengembang. Kemudian, metilena biru, ros Bengal dan metanol ditambah ke dalam campuran NR. Getah asli cecair terhasil setelah campuran NR didedahkan di bawah cahaya UV di dalam fotoreaktor selama 14 hari. Hasil yang diperolehi kemudiannya diempar untuk memisahkan gel yang terbentuk semasa proses fotodegradasi

2.3 Penyediaan Getah Asli Cecair Terfungsi Melalui Tindakbalas Pengoksidaan

Kaedah pengoksidaan getah asli cecair dalam kajian Zhang et al. (2010) telah diolah oleh Azhar et al. (2016) iaitu dengan menggunakan LNR sebagai bahan mula. LNR (17.2 g) dicairkan didalam toluena. Kemudian, asid asetik, CH_3COOH (3.0 mL) ditambah ke dalam campuran toluena. Na_2WO_4 (0.168 g) dalam larutan 30% H_2O_2 (20.0 mL) ditambah secara titis demi titis ke dalam campuran sambil larutan tersebut dikacau pada suhu 85 °C. Apabila tindakbalas lengkap berlaku, produk yang terhasil dimendakkan di dalam larutan etanol. Kemudian, direndam di dalam larutan 1% Na_2CO_3 selama 24 jam. Akhir sekali, produk dibersihkan menggunakan air ternyahion dan dikeringkan di dalam ketuhar vakum pada suhu 60 °C selama 24 jam.

2.4 Pencirian

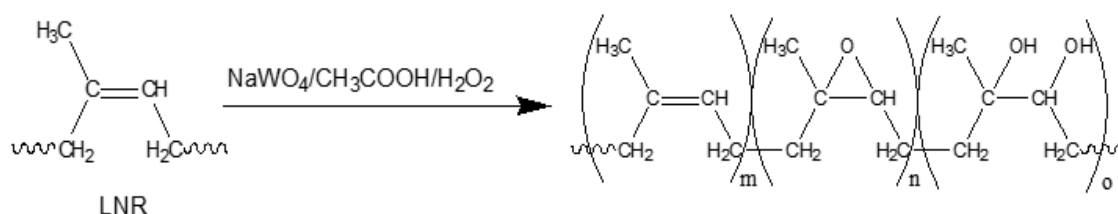
Spektroskopi inframerah transformasi fourier (FTIR) and resonans magnet nukleus (NMR) telah digunakan untuk menentukan struktur produk yang terhasil. FTIR digunakan untuk mengenalpasti kumpulan berfungsi yang mengalami perubahan selepas proses pengoksidaan dijalankan. Sampel telah dianalisis pada julat frekuensi 4000-600 cm^{-1} . Selain itu, melalui analisis ^1H NMR juga, nilai peratusan kumpulan epoksi, hidroksil dan ikatan ganda dua yang ada dalam produk akhir getah asli cecair terfungsi dapat dikira.

Sifat kestabilan terma bagi LNR dan LENR pula dikaji dengan menggunakan analisis termogravimetri (TGA). TGA dan analisis terma perbezaan (DTA) memberikan nilai suhu penguraian maksima bagi LNR dan LENR. Melalui analisis TGA ini, sifat kestabilan LNR dan LENR dapat dibandingkan.

3. Hasil dan Perbincangan

Dalam kajian ini, pengoksidaan keatas LNR dalam sistem pemangkinan $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ telah dijalankan. Sistem pemangkinan $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ yang digunakan mampu menjalankan tindakbalas pengoksidaan secara efisien. Hal ini kerana sifat anion tungstik $[\text{W}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{O})(\text{O}_2)_2]^-$ yang mempunyai dua tapak aktif bagi tindak balas pengepoksidaan yang boleh berlaku secara serentak (Zhang et al. 2010). Dua tapak aktif pengoksidaan tersebut adalah pada ikatan atom oksigen-tungsten-oksigen.

Zhang et al. (2010) telah mencadangkan mekanisma tindakbalas bagi sistem pemangkinan $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ seperti dalam Rajah 1. Anion tungstik ini terhasil apabila pemula tungsten $[\text{HWO}_4]^-$ bergabung dengan hidrogen peroksida membentuk kompleks diperoxo tungsten $[\text{HWO}_6]^-$ dan menyingkirkan dua molekul air. Kemudian, kompleks diperoxo tungsten ini pula bergabung dengan asid perasetik bagi menghasilkan anion tungstik dan satu molekul air disingkirkan.



Rajah 1. Tindakbalas pengoksidaan menggunakan sistem pemangkinan $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$

Dalam kajian ini, LNR telah digunakan, iaitu berbeza dengan kajian Zhang et al. (2010) yang menggunakan getah asli (NR) sebagai bahan pemula. LNR boleh digunakan dalam sistem pemangkinan

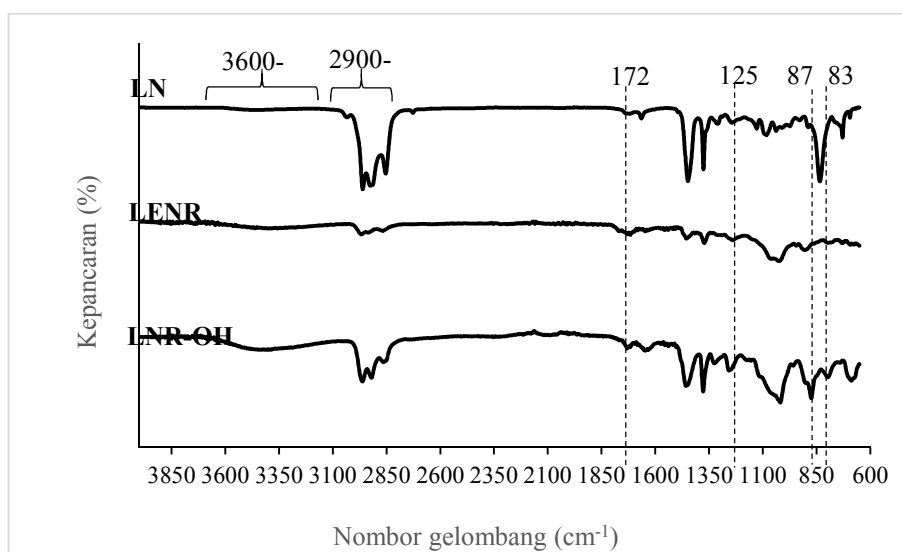
ini menggantikan NR kerana pelarut yang digunakan dalam sistem pemangkinan ini adalah sama seperti pelarut yang digunakan dalam proses penghasilan LNR daripada NR iaitu pelarut toluena.

Seterusnya, anion tungstik yang terhasil akan memindahkan satu atom oksigen kepada ikatan dubel C=C dalam rantai LNR seterusnya menghasilkan sistem epoksi (Skema 2). Ikatan atom oksigen-tungsten-oksigen tadi berubah menjadi ikatan dubel oksigen-tungsten apabila kehilangan satu atom oksigen. Namun begitu, anion tungstik mempunyai dua tapak aktif bagi proses pengepoksidaan. Oleh itu, terdapat satu lagi atom oksigen yang boleh dipindahkan kepada ikatan dubel C=C. Hal ini menyebabkan sistem pemangkinan $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ dianggap sebagai sistem pemangkinan yang cekap bagi tindakbalas pengooksidaan.

Melalui LENR, tindakbalas sampingan boleh berlaku iaitu tindakbalas penghidroksilan. Tindakbalas ini melibatkan pembukaan gelang epoksi LENR dan menghasilkan kumpulan hidroksil (LNR-OH) dalam produk akhir getah asli cecair terfungsii.

3.1 Analisis Struktur Bagi Getah Asli Cecair dan Getah Asli Cecair Terfungsii

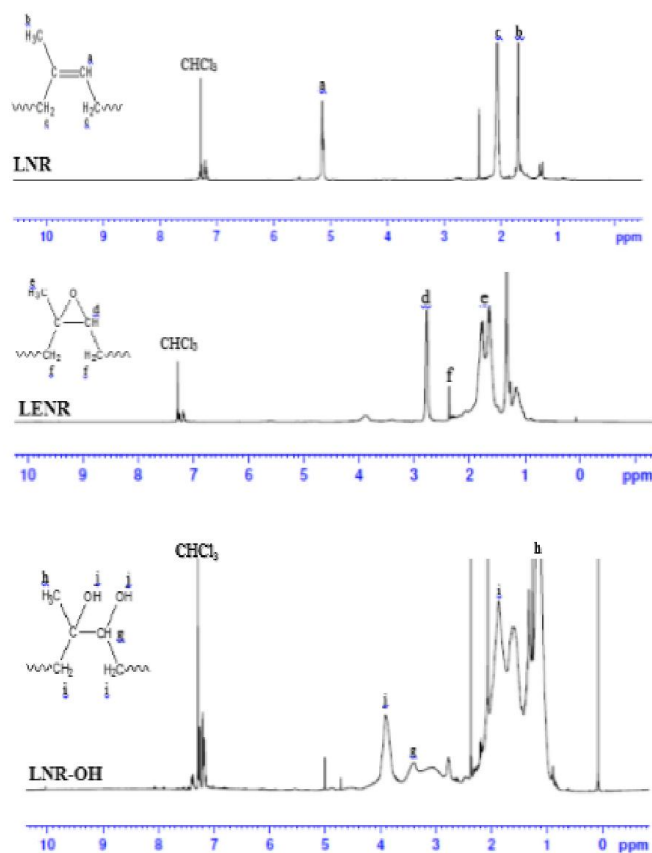
Rajah 2. dibawah menunjukkan spektrum FTIR bagi LNR, LENR dan LNR-OH. Ketiga-tiga spektrum ini memberikan nilai puncak serapan yang sama pada $2900\text{-}2735\text{ cm}^{-1}$ dan 1665 cm^{-1} iaitu masing-masing mewakili regangan C-H sp^3 dan C=C. Namun begitu, puncak serapan yang penting bagi LNR adalah pada 834 cm^{-1} yang mewakili pembengkokan olefinik C-H Thitithammawong et al. (2011). Manakala bagi LENR pula, puncak serapan utama adalah pada 1251 cm^{-1} dan 877 cm^{-1} iaitu menunjukkan regangan C-O-C kumpulan epoksi (Kargarzadeh et al. 2015). Seterusnya, puncak serapan penting bagi LNR-OH pula adalah pada julat $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ iaitu mewakili puncak serapan bagi kehadiran kumpulan berfungsi hidroksil (-OH) (Azhar et al. 2016). Selain itu, terdapat juga puncak serapan pada 1720 cm^{-1} bagi spektrum LENR dan LNR-OH, dimana puncak nilai serapan tersebut adalah bersamaan dengan serapan bagi kumpulan karbonil (C=O). Pembentukan kumpulan karbonil ini adalah hasil daripada pembukaan separa gelang epoksi (Mahmood & Azarian 2015).



Rajah 2. Spektrum FTIR bagi LNR, LENR dan LNR-OH

Spektrum ^1H NMR bagi LNR, LENR dan LNR-OH ditunjukkan dalam Rajah 3. Berdasarkan spektrum ^1H NMR ini, ketiga-tiga spektrum memberikan isyarat pada anjakan kimia 1.71 ppm yang merujuk kepada proton kumpulan metil tak tepu (R-CH_3). Bagi spektrum LNR, anjakan kimia yang penting adalah pada 2.09 dan 5.16 ppm yang masing-masing merujuk kepada kehadiran proton metilena tak tepu ($\text{R-CH}_2\text{-R}'$) dan proton olefinik ($\text{R-CH=C-R}'$) (Klinklai et al. 2003). Bagi spektrum LENR pula, terdapat dua isyarat penting yang terhasil iaitu pada anjakan kimia 2.09 dan 2.70 ppm, di mana masing-masing merujuk kepada proton metilena tak tepu ($\text{R-CH}_2\text{-R}'$) dan proton metina oksiran (C-O-CH) (Phinyocheep et al. 2005). Akhir sekali, bagi spektrum LNR-OH, tiga

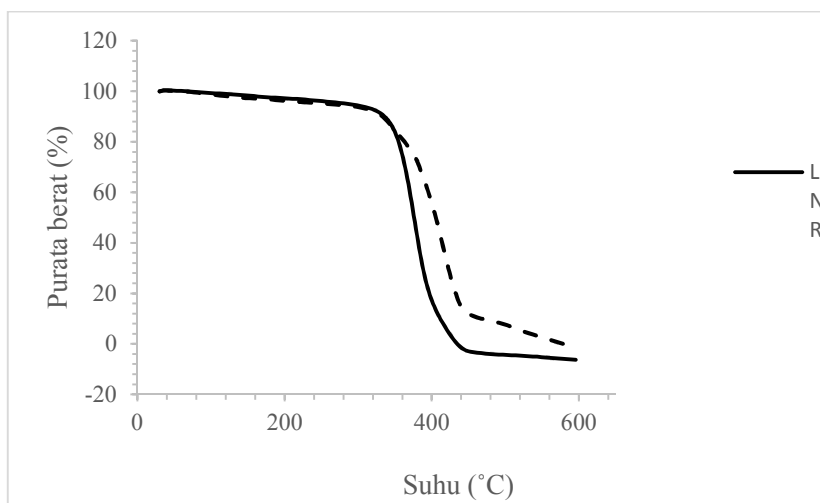
isyarat penting yang diberi perhatian adalah pada anjakan kimia 1.03, 3.40, dan 3.90 ppm, di mana masing-masing merujuk kepada proton kumpulan metil pada karbon hidroksil (HO-C-CH₃), proton sekunder pada karbon hidroksil (R-C(OH)H-R') dan proton diol (O-H) (Azhar et al. 2016).



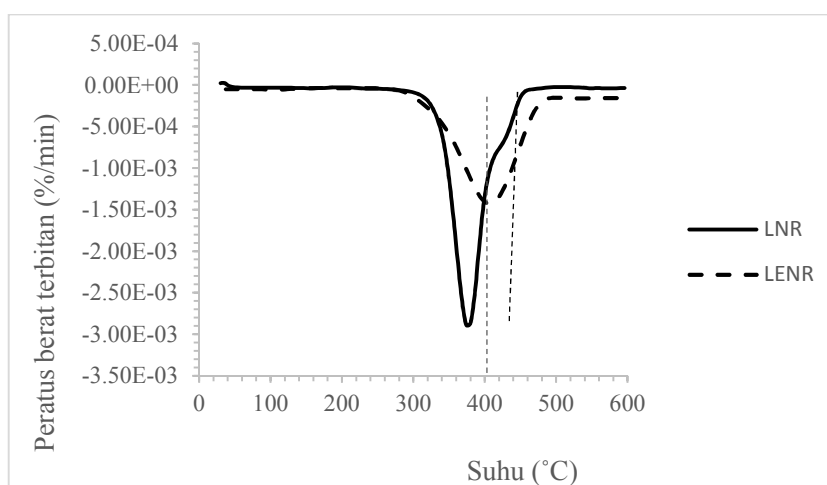
Rajah 2. Spektrum ¹H NMR bagi LNR, LENR dan LNR-OH

3.2 Analisis Kestabilan Terma Bagi LNR dan LENR

Kestabilan terma bagi LNR dan LENR dapat diketahui melalui suhu degradasi yang ditunjukkan dalam termogram TGA (Rajah 4) dan termogram analisis terma perbezaan (DTA) (Rajah 5). Melalui analisis TGA ini, kestabilan terma antara LNR dan LENR boleh dibandingkan. Kestabilan terma bagi LENR adalah lebih tinggi berbanding LNR. LNR dilihat mula mengalami penguraian pada suhu 340 °C dan mengalami penguraian lengkap pada suhu 440 °C. LENR juga dilihat mula mengalami penguraian pada suhu yang sama dengan LNR iaitu 340 °C, namun LENR mengalami penguraian lengkap sehingga mencapai suhu 460 °C. Peringkat pertama penguraian LENR yang berlaku pada julat 100-340 °C adalah disebabkan oleh kehilangan lembapan, lebihan pelarut dan oligomer yang mempunyai berat molekul rendah (Mahmood & Azarian 2015). Pada suhu melebihi 450 °C, kehilangan berat LENR adalah disebabkan getah tersiklik. Getah tersiklik mudah terbentuk apabila tindakbalas dijalankan dalam keadaan berasid. Asid boleh menjadi pemangkin bagi pensiklikan getah (Asaletha et al. 1998). Berdasarkan termogram DTA pula, suhu degradasi bagi LENR (410 °C) adalah lebih tinggi berbanding LNR (375 °C). Hal ini dijangkakan kerana LNR mempunyai ikatan tidak tepu menyebabkan ianya senang berlaku penguraian pada suhu yang lebih rendah berbanding LENR.



Rajah 4. Termogram TGA bagi LNR dan LENR



Rajah 5. Termogram DTA bagi LNR dan LENR

3.3 Kajian Parameter Modifikasi Getah Asli Cecair

Kajian parameter modifikasi getah asli cecair melalui tindakbalas pengoksidaan telah dijalankan. Kajian parameter ini dilakukan dengan merujuk kajian lepas yang telah dilakukan oleh Azhar et al. (2016) iaitu dengan menggunakan parameter 7 jam tempoh tindakbalas, 0.168 g Na₂WO₄, 3 mL CH₃COOH dan 20 mL H₂O₂ sebagai penunjuk parameter awal. Dalam kajian ini, parameter tempoh tindakbalas, jisim Na₂WO₄, isipadu CH₃COOH dan isipadu H₂O₂ telah diubah-ubah. Sepanjang kajian pengoptimuman dilakukan, jisim LNR, jenis dan isipadu pelarut yang digunakan untuk setiap tindakbalas ditetapkan.

Melalui spektrum ¹H NMR yang diperolehi, peratusan kumpulan epoksi, hidroksil dan ikatan ganda dua yang terhasil boleh di kira dengan menggunakan persamaan dibawah:

$$X_{epoksi} = \frac{I_{2.7}}{I_{2.7} + \frac{I_{3.9}}{2} + I_{5.1}} \times 100 \quad (1)$$

$$Y_{hidroksil} = \frac{\frac{I_{3.9}}{2}}{I_{2.7} + \frac{I_{3.9}}{2} + I_{5.1}} \times 100 \quad (2)$$

$$Z_{ikatandubel} = \frac{I_{5.1}}{I_{2.7} + \frac{I_{3.9}}{2} + I_{5.1}} \times 100 \quad (3)$$

di mana I_{2.7}, I_{3.9} dan I_{5.1} masing-masing merupakan nilai pengamiran bagi isyarat proton metina oksiran, proton diol dan proton olefinik.

Kesan perbezaan tempoh tindakbalas terhadap peratusan kandungan epoksi dan kumpulan hidroksil dalam produk akhir tindakbalas melalui pengoksidaan LNR telah dikaji dengan mengubah tempoh tindakbalas kepada 5, 6 dan 7 jam. Sepanjang kajian kesan perbezaan tempoh tindakbalas ini dijalankan, parameter lain seperti jisim Na_2WO_4 , isipadu CH_3COOH dan H_2O_2 dimalarkan. Berdasarkan Jadual 1 iaitu kesan perbezaan tempoh tindakbalas terhadap pengoksidaan LNR, sistem epoksi dilihat telah mencapai nilai peratusan maksima pada tempoh masa 6 jam iaitu sebanyak 94.55%. Peratusan kandungan hidroksil pula meningkat dari tempoh masa 5 ke 7 jam iaitu dengan 1.26% kepada 63.46%. Manakala peratusan ikatan ganda dua dalam rantai LNR pula dilihat mengalami penurunan iaitu dari 46.82% kepada 0.00%. Hal ini menunjukkan bahawa bagi tempoh tindakbalas 6 dan 7 jam, kesemua ikatan ganda dua dalam rantai LNR telah bertindakbalas dan membentuk ikatan tunggal dengan sistem epoksil atau kumpulan hidroksil.

Jadual 1 Kesan perbezaan tempoh tindakbalas terhadap pengoksidaan LNR

Eksperimen	Tempoh tindakbalas (Jam)	Kandungan epoksi (%)	Kandungan hidroksil (%)	Kandungan ikatan dubel tak tepu (%)
1	5	51.92	1.26	46.82
2	6	94.55	5.45	0.00
3	7	36.54	63.46	0.00

Keadaan: LNR=17.20 g, Na_2WO_4 =0.168 g, CH_3COOH =3 mL, H_2O_2 =20 mL, Pelarut=Toluena

Kajian parameter kedua yang telah dijalankan adalah jisim Na_2WO_4 . Kesan perbezaan jisim Na_2WO_4 terhadap tindakbalas pengoksidaan LNR telah dikaji dengan mengubah jisim Na_2WO_4 kepada 0.050, 0.168 dan 0.250 g. Parameter lain iaitu tempoh tindakbalas, isipadu CH_3COOH dan H_2O_2 dimalarkan. Jadual 2 menunjukkan kesan perbezaan jisim Na_2WO_4 terhadap pengoksidaan LNR. Berdasarkan Jadual 2, jisim Na_2WO_4 dilihat tidak memberikan kesan yang besar atau mendorong kepada pembukaan gelang sistem epoksi. Justeru itu, penambahan jisim Na_2WO_4 tidak memberikan peratusan kumpulan hidroksil yang tinggi dalam produk akhir.

Jadual 2 Kesan perbezaan jisim Na_2WO_4 terhadap pengoksidaan LNR

Eksperimen	Jisim Na_2WO_4 (g)	Kandungan epoksi (%)	Kandungan hidroksil (%)	Kandungan ikatan dubel tak tepu (%)
4	0.500	49.14	1.87	48.99
5	0.168	36.54	63.46	0.00
6	0.250	84.69	15.31	0.00

Keadaan: LNR=17.20 g, CH_3COOH =3 mL, H_2O_2 =20 mL, Tempoh tindakbalas=7 Jam, Pelarut=Toluena

Seterusnya, kajian bagi kesan isipadu CH_3COOH terhadap produk akhir LNR telah dikaji dengan mengubah isipadu CH_3COOH kepada 1.5, 3.0 dan 4.5 mL. Sepanjang kajian kesan perbezaan isipadu CH_3COOH ini dijalankan, parameter lain seperti tempoh tindakbalas, jisim Na_2WO_4 dan isipadu H_2O_2 dimalarkan. Berdasarkan jadual kesan perbezaan CH_3COOH terhadap pengoksidaan LNR (Jadual 3), semakin bertambah isipadu CH_3COOH yang digunakan bagi tindakbalas pengoksidaan dalam sistem pemangkinan $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$, semakin meningkat peratusan hidroksil. Hal ini menunjukkan bahawa pertambahan isipadu CH_3COOH akan menggalakkan lagi tindakbalas pembukaan gelang epoksi dalam rantai LNR. Asid yang digunakan iaitu CH_3COOH mendorong kepada pembentukan kumpulan hidroksil yang lebih tinggi dalam rantai LNR. Peratusan kandungan hidroksil maksima yang diperolehi adalah pada penggunaan isipadu CH_3COOH sebanyak 4.5 mL iaitu dengan 70.67%.

Jadual 3 Kesan perbezaan isipadu CH₃COOH terhadap pengoksidaan LNR

Eksperimen	Isipadu CH ₃ COOH (mL)	Kandungan epoksi (%)	Kandungan hidroksil (%)	Kandungan ikatan dubel tak tepu (%)
7	1.5	75.69	6.60	17.71
8	3.0	36.54	63.46	0.00
9	4.5	26.99	70.67	2.34

Keadaan: LNR=17.20 g, Na₂WO₄=0.168 g, H₂O₂=20 mL, Tempoh tindakbalas=7 Jam, Pelarut=Toluena

Kajian parameter terakhir merupakan kajian terhadap isipadu H₂O₂. Kajian parameter ini dilakukan dengan mengubah isipadu H₂O₂ kepada 15, 20 dan 25 mL. Sepanjang kajian kesan perbezaan isipadu H₂O₂ ini dijalankan, parameter lain seperti tempoh tindakbalas, jisim Na₂WO₄ dan isipadu CH₃COOH dimalarkan. Jadual 4 dibawah menunjukkan keputusan peratusan kandungan epoksi, hidroksil dan ikatan ganda dua yang diperolehi bagi kesan perbezaan isipadu H₂O₂ terhadap pengoksidaan LNR. Peratusan kandungan epoksi, hidroksil dan ikatan ganda dua dilihat tidak mempunyai trend tertentu terhadap peningkatan isipadu H₂O₂ yang digunakan. Hal ini dijangkakan kerana H₂O₂ digunakan untuk bertindakbalas dengan pemula tungsten, [HWO₄]⁻ untuk menghasilkan kompleks diperoxo tungsten, [HWO₆]⁻ dan kemudiannya kompleks diperoxo tungsten ini akan bertindakbalas dengan asid perasetik bagi membentuk anion tungstik. Namun begitu, penggunaan H₂O₂ ini bergantung kepada kedua-dua jumlah jisim Na₂WO₄ dan isipadu CH₃COOH dalam setiap tindakbalas yang dilakukan.

Jadual 4 Kesan perbezaan isipadu H₂O₂ terhadap pengoksidaan LNR

Eksperimen	Isipadu H ₂ O ₂ (mL)	Kandungan epoksi (%)	Kandungan hidroksil (%)	Kandungan ikatan dubel tak tepu (%)
10	15	83.15	6.53	10.32
11	20	36.54	63.46	0.00
12	25	80.64	15.51	3.85

Keadaan: LNR=17.20 g, Na₂WO₄=0.168 g, CH₃COOH=3 mL, Tempoh tindakbalas=7 Jam Pelarut=Toluena

4. Kesimpulan

Pengoksidaan menggunakan sistem pemangkinan Na₂WO₄/CH₃COOH/H₂O₂ merupakan salah satu modifikasi yang dijalankan keatas LNR. Parameter tindakbalas seperti tempoh tindakbalas, jisim Na₂WO₄, isipadu CH₃COOH dan H₂O₂ telah diubah-ubah bagi mendapatkan parameter optimum terhadap produk akhir yang diperolehi. Hasil kajian yang diperolehi mendapati bahawa peratusan epoksi yang paling tinggi bagi LENR adalah sebanyak 94.55%. Parameter optimum tindakbalas bagi LENR adalah 7 jam tempoh tindakbalas, 0.168 g jisim Na₂WO₄, 3 mL isipadu CH₃COOH dan 20 mL isipadu H₂O₂. Berdasarkan keputusan analisis TGA yang diperolehi, LENR mempunyai sifat kestabilan terma yang lebih tinggi berbanding LNR dimana LENR mempunyai suhu degradasi yang lebih tinggi berbanding suhu degradasi bagi LNR.

Penghargaan

Penghargaan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) untuk geran penyelidikan (GUP-2015-020 dan FRGS/1/2016/STG01/UKM/02/4), dan Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM) di UKM untuk kemudahan yang disediakan.

Rujukan

- Asaletha, R., Kumaran, M. & Thomas, S. 1998. Thermal Behaviour of Natural Rubber/Polystyrene Blends: Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetric Analysis. *Polymer Degradation and Stability* 61(3): 431-439.
- Azhar, N. H. A., Rasid, H. M., Yusoff, S. F. M., Ibrahim, K., Badri, K. H., Jumali, M. H. H., Noorani, M. S. M., Ibrahim, N., Rasol, N. H. A. & Yaacob, W. Z. W. 2016. Chemical Modifications of Liquid Natural Rubber. *AIP Conference Proceedings*, hlm. 030024.
- Baker, C., Gelling, I., Whelan, A. & Lee, K. 1987. Epoxidized Natural Rubber in Development of Rubber Technology. *London: Elsevier Applied Science*.
- Burfield, D. R., Lim, K. L. & Law, K. S. 1984. Epoxidation of Natural Rubber Latices: Methods of Preparation and Properties of Modified Rubbers. *Journal of Applied Polymer Science* 29(5): 1661-1673.
- Gelling, I. & Morrison, N. 1985. Sulfur Vulcanization and Oxidative Aging of Epoxidized Natural Rubber. *Rubber chemistry and technology* 58(2): 243-257.
- Gelling, I., Porter, M. & Roberts, A. 1988. Natural Rubber Science and Technology. *Oxford University Press, Oxford* 359.
- Ibrahim, A. 1996. Process for Manufacturing Liquid Natural Rubber (LNR). Malaysian Patent. MY-108852-A.
- Ibrahim, S., Daik, R. & Abdullah, I. 2014. Functionalization of Liquid Natural Rubber Via Oxidative Degradation of Natural Rubber. *Polymers* 6(12): 2928-2941.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Thomas, R., Dufresne, A., Thomas, S. & Hassan, A. 2015. Functionalized Liquid Natural Rubber and Liquid Epoxidized Natural Rubber: A Promising Green Toughening Agent for Polyester. *Journal of Applied Polymer Science* 132(3): 41292-41307.
- Klinklai, W., Kawahara, S., Mizumo, T., Yoshizawa, M., Sakdapipanich, J. T., Isono, Y. & Ohno, H. 2003. Depolymerization and Ionic Conductivity of Enzymatically Deproteinized Natural Rubber Having Epoxy Group. *European polymer journal* 39(8): 1707-1712.
- Mahittikul, A., Prasassarakich, P. & Rempel, G. 2007. Noncatalytic Hydrogenation of Natural Rubber Latex. *Journal of Applied Polymer Science* 103(5): 2885-2895.
- Mahmood, W. a. K. & Azarian, M. H. 2015. Thermal, Surface, Nanomechanical and Electrical Properties of Epoxidized Natural Rubber (Enr-50)/Polyaniline Composite Films. *Current Applied Physics* 15(5): 599-607.
- Nor, H. M. & Ebdon, J. R. 1998. Telechelic Liquid Natural Rubber: A Review. *Progress in polymer science* 23(2): 143-177.
- Phinyocheep, P., Phetphaisit, C., Derouet, D., Campistron, I. & Brosse, J. 2005. Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber Using Periodic Acid: Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 95(1): 6-15.
- Tangthongkul, R., Prasassarakich, P. & Rempel, G. L. 2005. Hydrogenation of Natural Rubber with Ru [CH=CH(Ph)]Cl(Co)(Pcy₃)₂ as a Catalyst. *Journal of Applied Polymer Science* 97(6): 2399-2406.
- Thitithammawong, A., Srangkhum, S. & Rungvichaniwat, A. 2011. Hydroxytelechelic Natural Rubber from Natural Rubber and Epoxidised Natural Rubber. *Journal of Rubber Research* 14(4): 230-240.
- Wongthep, W., Srituileong, S., Martwiset, S. & Amnuaypanich, S. 2013. Grafting of Poly (Vinyl Alcohol) on Natural Rubber Latex Particles. *Journal of Applied Polymer Science* 127(1): 104-110.
- Zhang, J., Zhou, Q., Jiang, X.-H., Du, A.-K., Zhao, T., Van Kasteren, J. & Wang, Y.-Z. 2010. Oxidation of Natural Rubber Using a Sodium Tungstate/Acetic Acid/Hydrogen Peroxide Catalytic System. *Polymer Degradation and Stability* 95(6): 1077-1082.