

Penghidrogenan Getah Asli Cecair Menggunakan Kaedah Pemanasan Gelombang Mikro

Mohamad Hafiz Zulkafley, Mohamad Shahrul Fizree Idris & Siti Fairus Mohd Yusoff*

Program Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia

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

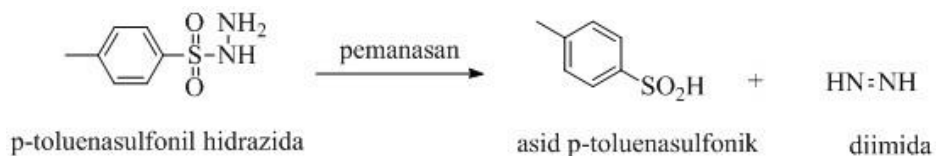
Pengenalan

Getah asli (NR) adalah biopolimer yang diperoleh dari pokok getah, *Hevea brasiliensis*. Dari perspektif kimia, NR mempunyai formula molekul $(C_5H_8)_n$ (Toki et al. 2002). NR mempunyai nilai komersial yang tinggi kerana mampu menghasilkan pelbagai kegunaan dalam industri getah, terutamanya dalam pembuatan tayar dan sarung tangan. NR mendatangkan banyak faedah kerana NR mempunyai sifat kekenyalan, keanjalan dan kekuatan tegasan yang tinggi. Walau bagaimanapun, NR juga mempunyai kelemahan seperti kestabilan termal yang rendah dan kurang rintangan terhadap proses pengoksidaan dan penuaan yang disebabkan oleh kewujudan rantai tidak tepu (C=C) dalam struktur rantainya. Oleh itu, beberapa kajian telah dibuat untuk menghasilkan NR yang dimodifikasi iaitu getah asli cecair (LNR).

Getah asli cecair (LNR) ditakrifkan sebagai getah asli terubahsuaikan yang mempunyai struktur mikro yang sama seperti NR (Nur Hanis Adila et al. 2015). LNR mempunyai rantai polimer lebih pendek dan berat molekul yang lebih rendah ($M_w < 10^5$) berbanding NR. LNR juga semakin sering digunakan dalam kajian kerana tindak balas dalam bentuk cecair adalah lebih cekap dan reaktan boleh dicampur dengan mudah tanpa menggunakan banyak tenaga (Husin & Ebdon 1998). Kehadiran ikatan reaktif dan tak tepu dalam LNR memberikan banyak kemungkinan untuk pengubahsuaian kimia terhadap struktur kimianya (Brosse et al. 2000).

Penghidrogenan merupakan kaedah yang paling berkesan untuk mengubah ikatan tak tepu pada rantai LNR menjadi tepu (Nur Hanis Adila et al. 2015; Hamizah et al. 2016). Pengubahsuaian rantai dijangka dapat mengubah dan memperbaiki sifat fizikal polimer tak tepu. Penghidrogenan NR boleh dilakukan melalui dua kaedah utama seperti penghidrogenan bermangkin (homogen dan heterogen) dan penghidrogenan tak bermangkin. Penghidrogenan bermangkin adalah tindak balas yang akan mengaktifkan molekul hidrogen dan spesies ikatan ganda dua karbon. Penghidrogenan polimer dengan kehadiran pemangkin adalah sukar dan umumnya tidak memuaskan. Ini disebabkan oleh kecenderungan tinggi molekul polimer untuk diserap pada pemangkin, dengan itu menjadikan pemangkin tidak cekap atau tidak berkesan. Ikatan berganda dalam polimer boleh dikurangkan dengan jayanya apabila suhu tinggi, pemangkin besar, dan tekanan hidrogen yang tinggi digunakan.

Penghidrogenan tak bermangkin adalah kaedah yang menggunakan molekul diimida yang membebaskan molekul hidrogen kepada ikatan ganda dua karbon kepada polimer tak tepu. Molekul diimida boleh dihasilkan melalui penguraian haba *p*-toluenasulfonil hidrazida (TSH) dan merupakan proses yang paling berjaya untuk menghasilkan diimida secara sistem *in situ*. Rajah 1 menunjukkan penghidrogenan ke atas LNR di mana molekul diimida (N_2H_2) boleh dihasilkan melalui kaedah penguraian haba TSH untuk menghidrogenkan polimer tak tepu LNR (Nur Hanis Adila et al. 2015). Tindak balas ini dilakukan di bawah keadaan yang lebih mudah berbanding dengan penghidrogenan bermangkin, seperti tekanan yang rendah dan menggunakan alat mudah.



Rajah 1. Skema tindak balas penghidrogenan ke atas LNR melalui termolisis TSH

Tujuan kajian ini dijalankan adalah bagi melakukan penghidrogenan terhadap LNR menggunakan kaedah pemanasan TSH melalui kaedah pemanasan menggunakan gelombang mikro. Molekul diimida yang terhasil menjadi sumber molekul hidrogen untuk proses penepuan rantai LNR. Di samping itu, kajian ini juga dilakukan bagi mengenalpasti parameter tindak balas penghidrogenan terhadap LNR yang akan memberikan tahap peratusan penghidrogenan yang tinggi terhadap getah asli cecair terhidrogen (HLNR).

Pendekatan dan Hasil Kajian

Dalam kajian ini, getah asli cecair (LNR) yang digunakan untuk tindak balas penghidrogenan telah disediakan menggunakan kaedah penguraian fotopemeka (Ibrahim 1998). Tindak balas penghidrogenan ini telah menggunakan TSH sebagai sumber diimida. Pertamanya, LNR ditimbang dan 10 mL toluena ditambah. Kemudian, TSH ditambah ke dalam campuran LNR dimana isipadu LNR ditetapkan. Nisbah berat 0.5:1, 1:1 dan 1.5:1 bagi TSH:LNR telah digunakan untuk menentukan kesan nisbah berat TSH:LNR kepada peratusan penghidrogenan. Larutan tersebut dipanaskan dalam ketuhar gelombang mikro dengan kuasa yang berbeza iaitu pada 300 W, 450 W dan 600 W bagi masa yang berbeza iaitu 10 minit, 15 minit dan 20 minit untuk mengkaji kesan kuasa dan masa yang kepada peratusan penghidrogenan. Produk yang terhasil kemudiannya dituras dan proses pemendakan dilakukan ke atas hasil turasan dengan menggunakan etanol untuk menyingkirkan sisa TSH. Hasil yang termendak dikeringkan di dalam ketuhar vakum selama 24 jam untuk menyingkirkan pelarut yang masih ada.

Spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) telah digunakan untuk melihat perubahan kepada kumpulan berfungsi yang terdapat dalam LNR selepas penghidrogenan. Resonans magnet nukleus (NMR) telah digunakan dalam pelarut klorofom terdeuterat (CDCl₃) pada 400 MHz. Peratusan penghidrogenan telah dikira berdasarkan nisbah kamiran isyarat proton olefinik (5.1 ppm) dengan isyarat proton paraffin (0.8-2.1 ppm) daripada kamiran yang dilakukan pada spektrum ¹H NMR (Naharullah et al. 2016).

Dalam kajian ini, ketuhar gelombang mikro domestik Samsung GE71M telah digunakan. Terdapat 3 parameter yang dikaji iaitu nisbah berat TSH:LNR, kuasa gelombang mikro dan masa tindak balas. Secara ringkasnya, larutan LNR telah ditambahkan dengan MSH mengikut nisbah berat yang ditetapkan (0.5:1, 1:1 dan 1.5:1). Campuran tersebut dimasukkan ke dalam ketuhar pada kuasa gelombang mikro (300, 450 dan 600 W) dengan

masa tindak balas (10, 15 dan 20 min) yang berbeza. Selepas beberapa minit di dalam ketuhar, campuran tersebut berubah kepada warna kuning yang menunjukkan kepada penghasilan molekul perantara diimida. Selepas tindak balas selesai, produk yang terhasil telah ditapis menggunakan kertas turas dan gel yang terbentuk dipisahkan menggunakan corong pemisah. Hasil turasan telah menjalani proses pemendakan menggunakan etanol dan pengeringan dilakukan dalam ketuhar vakum selama 24 jam.

Mikrostruktur HLNR yang terhasil telah ditentukan menggunakan FTIR dan NMR. Data FTIR dan ^1H NMR bagi HLNR pada 41.66% penghidrogenan yang diperolehi adalah sama dengan data bagi penghasilan HLNR melalui pemanasan secara refluks (Nur Hanis Adila et al. 2015; Naharullah et al. 2016). Spektroskopi NMR adalah kaedah pencirian utama dalam kajian ini kerana peratusan penghidrogenan LNR boleh ditentukan berdasarkan nisbah kamiran pada ^1H NMR antara kumpulan alkena dan alkana selepas penghidrogenan. Spektrum ^1H NMR bagi HLNR pada 41.66% telah ditunjukkan dalam Rajah 2. Isyarat untuk proton metil tak tepu (R-CH_3), metilena tak tepu ($\text{R-CH}_2\text{-R}$), dan olefinik (R-CH=C-R_2) masing-masing pada 1.73, 2.02 dan 5.12 ppm adalah isyarat bagi LNR juga hadir dalam spektrum ^1H NMR HLNR.

Berdasarkan spektrum ^1H NMR bagi HLNR, keamatan tiga isyarat tersebut berkurang dan isyarat baru muncul dalam lingkungan 0.85-1.39 ppm yang menunjukkan kumpulan metilena ($-\text{CH}_2-$) dan metil ($-\text{CH}_3$). Anjakan kimia sekitar 2.3-2.5 ppm mewakili proton benzilik dari toluena dan TSH (Nur Hanis Adila et al. 2015). Peratusan penghidrogenan telah dikira berdasarkan persamaan (1) yang telah digunakan oleh Naharullah et al. (2016). Persamaan tersebut telah diterbitkan berdasarkan kajian oleh Kongparakul et al. (2011) untuk pengiraan peratusan penghidrogenan dan formula tersebut adalah seperti berikut :

$$\text{Darjah penukaran olefin (\%)} = \frac{100 (A - 7B)}{A + 3B} \quad (1)$$

di mana A ialah nilai kamiran bagi proton paraffin (0.8-2.1 ppm) dan B ialah nilai kamiran bagi proton olefinik (sekitar 5.1).

Jadual 1: Kesan terhadap nisbah TSH:LNR

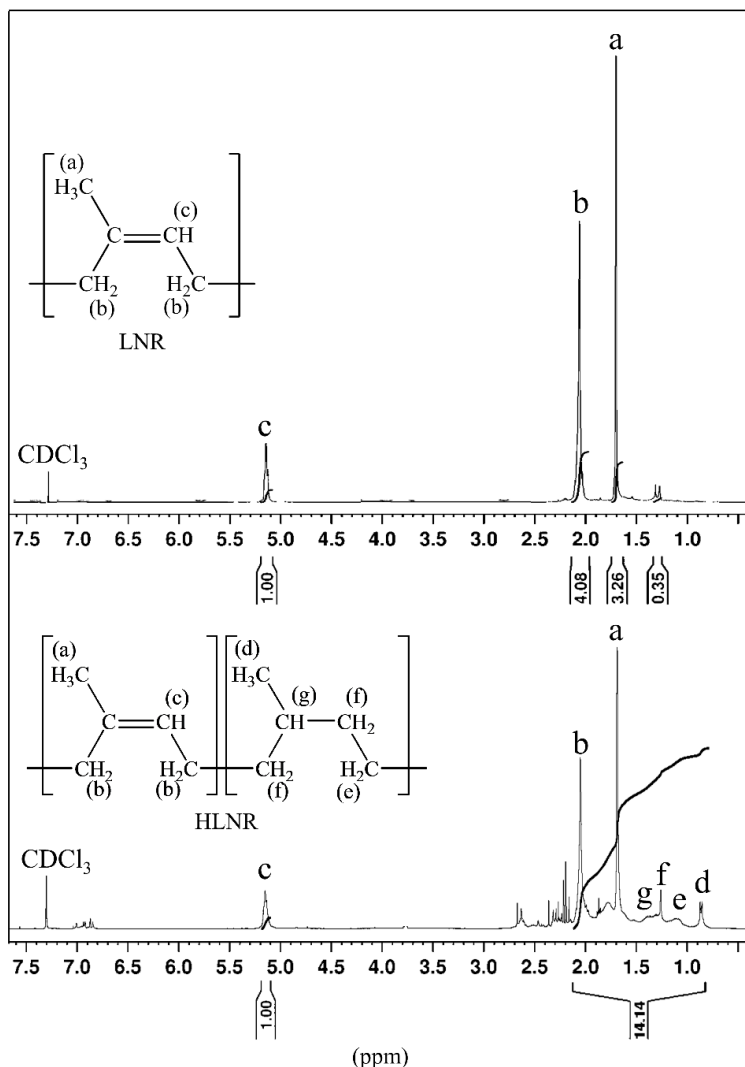
Kod sampel	Nisbah berat TSH:LNR	Peratus penghidrogenan (%)
HLNR 27	0.5:1	21.88
HLNR 28	1:1	24.98
HLNR 30	1.5:1	30.94

Parameter yang dimalarkan: Kuasa (W) = 600 W, Masa (min) = 10 min

Jadual 2: Kesan terhadap kuasa gelombang mikro

Eksperimen	Kuasa (W)	Peratus penghidrogenan (%)
HLNR 36	300	30.50
HLNR 49	450	33.99
HLNR 50	600	41.66

Parameter yang dimalarkan: Nisbah berat TSH:LNR = 1:1, Masa (min) = 20



Rajah 2. Spektrum ¹H HLNR (41.66%)

Kesan perbezaan kuasa gelombang mikro terhadap peratusan penghidrogenan LNR telah dikaji dengan mengubah kuasa kepada 300 watt, 450 watt, dan 600 watt. Parameter yang lain seperti pelarut (toluena), masa (20 min), dan nisbah berat TSH:LNR (1:1) dimalarkan. Berdasarkan Jadual 2, penghidrogenan LNR pada kuasa 300 W, 450 W, dan 600 W telah memberikan peratusan penghidrogenan dengan masing-masing 30.50%, 33.99% dan 41.66%. Kuasa untuk tindak balas pada 600 W telah memberikan peratusan penghidrogenan yang paling tinggi kerana menyumbangkan kadar termolisis yang tinggi terhadap TSH. Peningkatan kadar termolisis TSH akan meningkatkan penghasilan sumber hidrogen yang berperanan sebagai agen penghidrogenan. Kesimpulannya, peningkatan kuasa gelombang mikro dalam tindak balas memberikan kadar peratusan yang tinggi terhadap penghidrogenan bagi LNR.

Kesan perbezaan masa tindak balas terhadap peratusan penghidrogenan LNR telah dikaji dengan masa berbeza pada 10 min, 15 min, dan 20 min. Parameter yang lain seperti pelarut (toluena), kuasa (450 W), dan nisbah berat TSH:LNR (1:1) dimalarkan. Jadual 3 telah menunjukkan peratusan penghidrogenan bagi HLNR pada masa tindak balas yang berbeza. Masa tindak balas 20 min memberikan peratusan penghidrogenan yang paling tinggi. Kesimpulannya, pertambahan masa tindak balas memberikan kadar peratusan yang tinggi terhadap penghidrogenan bagi LNR.

Jadual 3: Kesan terhadap tindak balas masa

Eksperimen	Masa (min)	Peratus penghidrogenan (%)
7	10	23.31
8	15	28.67
9	20	33.99

Parameter yang dimalarkan: Nisbah TSH:LNR = 1:1, Kuasa (W) = 450 W

Kesimpulannya, termolisis MSH melalui pemanasan gelombang mikro didapati sesuai untuk tindak balas penghidrogenan terhadap LNR. Analisis spektrum FTIR dan NMR telah menunjukkan perubahan asas puncak yang sama seperti tindak balas melalui pemanasan refluks. Tindak balas pada nisbah berat TSH:LNR dengan nisbah 1:1, kuasa 600 W selama 20 min telah memberikan peratusan penghidrogenan yang tertinggi iaitu 41.66%. Kaedah ini boleh menghasilkan HLNR pada masa tindak balas yang lebih singkat berbanding melalui pemanasan refluks.

Penghargaan

Jutaan terima kasih dirakamkan untuk Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) atas geran penyelidikan GUP-2017-004 dan FRGS/1/2016/STG01/UKM/02/4, Pusat Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM) dan Fakulti Sains dan Teknologi untuk kemudahan yang diberikan.

Rujukan

- Brosse, J.C., Campistron, I., Derouet, D., Hamdaoui, A., El, Houdayer, S., Reyx, D. & Ritoit-Giller S. 2000. Chemical modifications of polydiene elastomers: A survey and some recent results. *Journal Applied Polymer Science* 78: 1461-1477.
- Hamizah, M.R., Nur Hanis Adila, A., Naharullah, J. & Siti Fairus, M.Y. 2016. Mild Approach for non-catalytic hydrogenation of liquid natural rubber using 2,4,6-trimethylbenzenesulfonyl hydrazide as the diimide source. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 37(6): 797-801.
- Husin, M.N., & Ebdon, J.R. 1998. Telechelic liquid natural rubber: A review. *Progress in Polymer Science* 23(2): 143-177.
- Ibrahim, A. 1996. Process for manufacturing liquid natural rubber (LNR). *Malaysian Patent MY-108852-A*.
- Kongparakul, S., Ng, F.T., & Rempel, G.L. 2011. Metathesis hydrogenation of natural rubber latex. *Applied Catalysis A: General* 405(1): 129-136.
- Naharullah, J., Muhammad Jefri, M.Y., Ibrahim, A. & Yusoff, S.F.M. 2016. Synthesis, characterization, and properties of hydrogenated liquid natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 89(2): 227-239.
- Nur Hanis Adila, A., Naharullah, J., Hamizah, M.R., Muhammad Jefri, M.Y. & Siti Fairus, M.Y. 2015. Studies on hydrogenation of liquid natural rubber using diimide. *International Journal of Polymer Science* 243038: 1-6.
- Toki, S., Sics, I., Ran, S., Liu, L., Hsiao, B. S., Murakami, S., & Kohjiya, S. 2002. New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by *in-situ* synchrotron X-ray diffraction. *Macromolecules* 35(17): 6578-6584.