

PENGHIDROGENAN GETAH ASLI CECAIR DAN GETAH ASLI CECAIR
TEREPOKSIDA MENGGUNAKAN DIIMIDA
(HYDROGENATION OF LIQUID NATURAL RUBBER AND LIQUID EPOXIDIZED NATURAL
RUBBER USING DIIMIDE)

NUR AIDASYAKIRAH MOHD TAHIR¹, NUR HANIS ADILA AZHAR¹, HAMIZAH
MD RASID¹, SITI FAIRUS M. YUSOFF^{1,2,*}

¹Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia,
43600, Bangi, Selangor, MALAYSIA

²Pusat Penyelidikan Polimer (PORCE), Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan
Malaysia, 43600, Bangi, Selangor, MALAYSIA

*Pengarang utama: sitifairus@ukm.edu.my

ABSTRAK

Penghidrogenan getah asli cecair (LNR) dan getah asli cecair terepoksida (LENR) dilakukan dengan menggunakan sumber diimida daripada 2,4,6-trimetilbenzenasulfonil hidrazida (MSH) untuk meningkatkan sifat fizikal, sifat kimia dan kestabilan terma bagi elastomer yang berasaskan diena. Mikrostruktur LNR dan getah asli cecair terhidrogen (HLNR) dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) dan resonans magnet nukleus (NMR). Kestabilan terma bagi LNR dan HLNR ditentukan melalui analisis termogravimetri (TGA). Parameter seperti nisbah berat MSH:LNR, pelarut, masa dan suhu dikaji untuk mendapatkan peratusan penghidrogenan yang paling tinggi. Hasil kajian mendapati bahawa peratus penghidrogenan yang paling tinggi iaitu 55.0% diperolehi dengan menggunakan xilen sebagai pelarut, nisbah berat 1:1, masa selama 50 minit dan pada suhu 100 °C. Kestabilan terma bagi HLNR juga dapat dibuktikan dengan melihat kepada peningkatan suhu degradasi di mana HLNR (438 °C) adalah lebih tinggi berbanding LNR (380 °C).

Kata Kunci: penghidrogenan; getah asli cecair; getah asli cecair terepoksida; 2,4,6-trimetilbenzenasulfonil hidrazida

ABSTRACT

The hydrogenation of liquid natural rubber (LNR) was investigated using diimide generated from 2,4,6-trimethylbenzenesulfonyl hydrazide (MSH) to improve the physical, chemical and thermal properties of diene-based elastomers. The microstructures of LNR and hydrogenated liquid natural rubber (HLNR) were characterized using Fourier-transform infrared (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies. The thermal stability of LNR and HLNR was determined from thermogravimetric analysis (TGA). The parameters such as weight ratio of LNR:MSH, solvent, reaction time and temperature were manipulated to obtain the highest percentage of hydrogenation. The highest percentage of hydrogenation which is 55.0% was obtained using xylene as solvent, 1:1 weight ratio, and reacted for 50 minutes at 100 °C. The thermal stability of HLNR has been observed as there was increase in degradation temperature where HLNR (438 °C) degrades at higher temperature compared to LNR (380 °C).

Keywords: hydrogenation, liquid natural rubber, liquid epoxidized natural rubber, 2,4,6-trimethylbenzenesulfonyl hydrazide

PENGENALAN

Getah asli (NR) diperolehi daripada pokok getah dari spesies *Hevea brasiliensis* merupakan sumber getah asli yang boleh didapati secara semulajadi. Getah asli adalah bahan yang penting dalam industri getah, terutamanya bagi pembuatan tayar getah kerana ia mempunyai keanjalan dan kekuatan tensil yang tinggi. Walau bagaimanapun, terdapat beberapa kelemahan seperti kestabilan terma dan pengoksidaan yang rendah serta kurang rintangan terhadap ozon disebabkan oleh strukturnya yang mengandungi rantai tidak tepu [1]. Modifikasi secara kimia boleh dijalankan ke atas ikatan tidak tepu NR bagi meningkatkan kestabilan terma dan pengoksidaan.

Getah asli cecair (LNR) merupakan sejenis getah asli terubahsuai yang mempunyai rantai polimer lebih pendek dan berat molekul yang lebih rendah ($M_w < 10^5$). Terdapat pelbagai kaedah yang telah dilaporkan bagi memperoleh getah asli cecair [2]. Antaranya ialah kaedah mekanokimia-pengoksidaan [3], tindak balas redoks [4] dan pengoksidaan fotopeka [5]. Getah asli terepoksida (ENR) merupakan sejenis bentuk modifikasi kimia yang dilakukan ke atas getah asli melalui pengepoksidaan separa getah asli. Pengepoksidaan meningkatkan sifat redaman getah asli dan memperbaiki sifat lekatan, kebolehtelapan gas serta rintangan terhadap minyak [6]. Secara komersial, terdapat dua gred pada ENR iaitu Epoksiprena 25 (ENR-25) dan Epoksiprena 50 (ENR-50). Proses degradasi oksidaan ENR kepada getah yang lebih rendah berat molekul iaitu LENR dicapai dengan melakukan tindak balas antara ENR di dalam fasa lateks dengan asid periodik (H_5IO_6) [7] dan pengepoksidaan ke atas LNR menggunakan asid performik [8].

Penghidrogenan merupakan antara modifikasi kimia yang semakin mendapat tempat dalam kalangan penyelidik. Penghidrogenan merupakan tindak balas penambahan hidrogen kepada ikatan tidak tepu, lazimnya alkena. Getah asli mempunyai ikatan tidak tepu pada rantai molekul maka pengurangan ikatan ini akan meningkatkan lagi ketahanan kepada haba dan pengoksidaan. Penghidrogenan separa ke atas getah asli akan memberikan kesan baik kepada ciri ketahanan haba juga untuk memperoleh produk berkualiti seperti etilena-propilena-diena-monomer (EPDM) manakala penghidrogenan penuh ke atas getah asli dengan kehadiran $RhCl(PPh_3)_3$ sebagai mangkin memberikan produk yang sangat baik seperti poli(etilena-*alt*-propilena) [9]. Penghidrogenan tidak bermangkin melibatkan penurunan ikatan dubel karbon pada getah asli dengan menggunakan molekul diimida sebagai agen pembebas hidrogen. Beberapa kajian melibatkan penghidrogenan tidak bermangkin telah dijalankan dengan menggunakan *p*-toluenasulfonil hidrizida (TSH) sebagai sumber hidrogen [1, 10-11]. Kaedah ini lebih digemari penyelidik kerana menggunakan alat radas dan prosedur yang mudah.

Dalam kajian ini, penghidrogenan getah asli cecair menggunakan sumber diimida yang diperolehi daripada 2,4,6-trimetilbenzenasulfonil hidrazida (MSH) sebagai sumber hidrogen dikaji dengan mengenalpasti parameter tindak balas seperti nisbah berat MSH:LNR, suhu, pelarut dan masa yang memberi peratusan penghidrogenan paling tinggi. Penghidrogenan ke atas getah asli cecair terepoksida turut dijalankan menggunakan MSH.

KAEDAH KAJIAN

Bahan Kimia

Getah asli (NR) dan getah asli terepoksida (ENR-50) dibekalkan oleh Lembaga Getah Malaysia. Toluena, *o*-xilen, heksana, metanol, xilen (campuran isomer) dibekalkan oleh R&M Chemicals. Metilena biru, ros Bengal dan 2,4,6-trimetilbenzenasulfonil hidrazida (MSH) diperolehi daripada Sigma Aldrich.

Penyediaan getah asli cecair (LNR) dan getah asli cecair terepoksida (LENR)

Penyediaan LNR dan LENR dilakukan melalui proses degradasi fotopemeka [12]. NR kering (1 kg NR atau ENR) dipotong kepada saiz kecil dan direndam di dalam pelarut toluena semalaman. Kemudian, metilena biru (0.10 g) dan ros Bengal (0.15 g) yang telah dilarutkan di dalam metanol ditambahkan ke dalam campuran NR atau ENR. Campuran NR atau ENR ini dikacau menggunakan pengacau mekanik di bawah cahaya boleh nampak pada 70 °C selama 10 hingga 14 hari. Hasil yang diperolehi kemudiannya diempar untuk memisahkan gel yang terbentuk semasa proses fotodegradasi. Produk akhir dicirikan dengan menggunakan resonans magnet nukleus (NMR) dan analisis termogravimetri (TGA).

Penghidrogenan LNR dan LENR

Penghidrogenan LNR dijalankan di dalam kelalang dasar bulat (250 mL) dilengkapi dengan kondenser refluks dan pengacau magnet. LNR dicairkan menggunakan 12 mL toluena. Kemudian, MSH ditambah ke dalam campuran LNR dengan nisbah 1:1, 2:1 dan 3:1. Campuran tersebut dikacau menggunakan pengacau magnet pada suhu 100 °C selama 50 minit. Produk yang terhasil kemudiannya dituras dan proses penggumpalan dilakukan ke atas hasil turasan dengan menggunakan metanol untuk menyingkirkan sisa MSH. Hasil yang terbentuk daripada proses penggumpalan dikeringkan di dalam ketuhar vakum untuk menyingkirkan pelarut yang masih ada. Proses di atas diulang dengan menggunakan LENR, pelarut, nisbah berat MSH:LNR, masa dan suhu tindak balas yang berbeza.

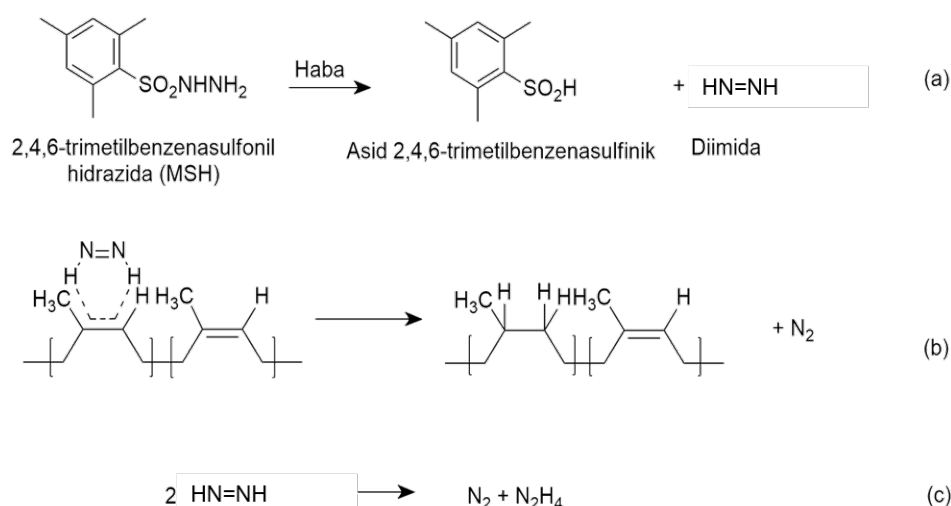
Pencirian Sampel

Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR) dan Resonans Magnet Nukleus (NMR) digunakan untuk menentukan struktur produk yang terhasil. FTIR (Agilent Technologies Cary 630) digunakan untuk melihat perubahan pada kumpulan berfungsi selepas penghidrogenan dijalankan. Sampel dianalisis pada julat nombor gelombang 4000-600 cm^{-1} . NMR pula digunakan untuk menentukan struktur kimia produk yang terhasil. Pengiraan peratusan penghidrogenan LNR dan LENR boleh dilakukan hasil berdasarkan pengamiran yang ditunjukkan dalam spektrum ^1H NMR. Sampel dilarutkan dalam CDCl_3 sebelum analisis spektroskopi NMR pada 400MHz dilakukan. Kestabilan terma bagi sampel dapat ditentukan melalui TGA dan analisis terma perbezaan (DTG) dengan menggunakan TGA/SDTA 851^e Mettler Toledo.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

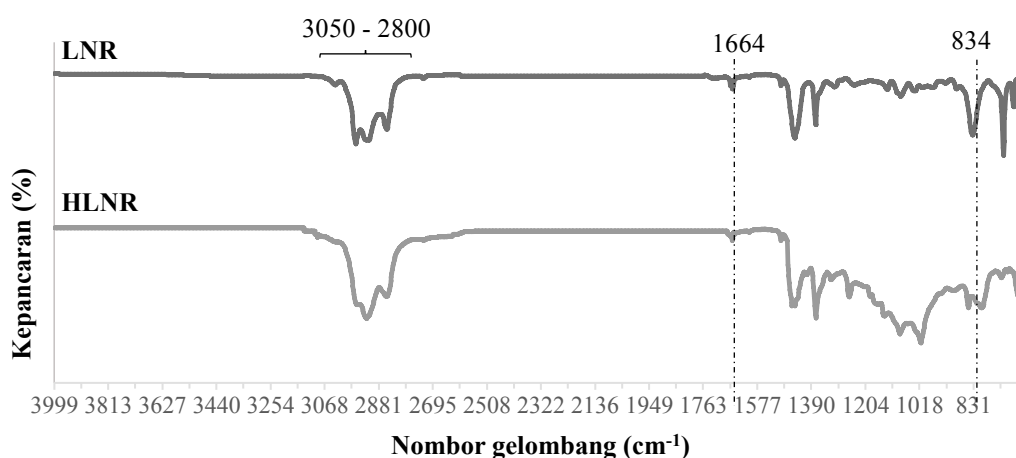
Penentuan mikrostruktur LNR dan HLNR

Penghidrogenan LNR telah dijalankan dengan menggunakan diimida iaitu MSH sebagai sumber hidrogen (Rajah 1). Pencirian menggunakan FTIR telah dilakukan ke atas mikrostruktur LNR dan HLNR, dan perbandingan antara kedua-dua spektrum ditunjukkan dalam Rajah 2. Puncak yang penting dalam spektrum FTIR bagi LNR ialah pada 3050-2850 cm^{-1} (regangan C-H sp^3), 1664 cm^{-1} (regangan C=C) dan pada 834 cm^{-1} (pembengkokan olefinik C-H). Selepas penghidrogenan dijalankan, berlakunya penambahan pada keamatan bagi puncak regangan C-H sp^3 kerana terdapat peningkatan pada kumpulan alkana. Keamatan bagi dua lagi puncak menunjukkan pengurangan disebabkan oleh pengurangan bilangan C=C dan olefinik C-H selepas penghidrogenan dijalankan.

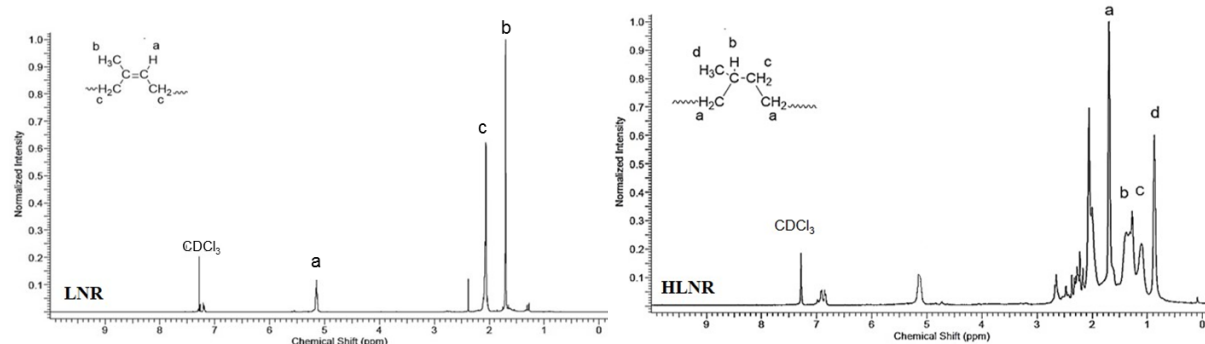


Rajah 1 Penghidrogenan LNR menggunakan MSH: (a) penguraian MSH apabila dikenakan haba, (b) tindak balas antara molekul diimida dengan LNR dan (c) tindak balas tidak berkadar oleh molekul diimida

Perbandingan spektrum ^1H NMR bagi LNR dan HLNR dapat dilihat dalam Rajah 3. Spektrum NMR bagi LNR menunjukkan isyarat pada anjakan kimia 1.71, 2.09 dan 5.16 ppm di mana masing-masing merujuk kepada kehadiran kumpulan metil tak tepu (R-CH_3), metilena tak tepu ($\text{R-CH}_2\text{-R}'$) dan proton olefinik ($\text{R-CH=C-R}'$). Selepas penghidrogenan dijalankan, berlakunya sedikit pengurangan pada keamatan bagi puncak proton olefinik (5.16 ppm) disebabkan oleh pengurangan bilangan proton pada karbon tak tepu. Selain daripada itu, pengurangan turut berlaku pada keamatan bagi puncak metil tak tepu (1.71 ppm) dan metilena tak tepu (2.09 ppm) selepas proses penghidrogenan. Tambahan lagi, penghidrogenan ini juga menyebabkan munculnya beberapa isyarat baru iaitu pada julat 0.8-1.4 ppm yang menunjukkan kehadiran kumpulan metana metilena ($-\text{CH}_2-$) dan metil ($-\text{CH}_3$). Terdapat juga isyarat di sekitar 2.3-2.6 ppm di mana ia merujuk kepada kehadiran hidrogen benzilik yang diperolehi daripada toluena dan MSH manakala isyarat pada 7.24 ppm merujuk kepada CDCl_3 yang berperanan sebagai bahan pelarut bagi sampel. Peratusan penghidrogenan dapat dikira berdasarkan nisbah antara pengamiran isyarat proton olefinik (5.16 ppm) dan isyarat proton alifatik yang berada pada anjakan kimia 0.8-2.2 ppm.



Rajah 2 Spektrum FTIR bagi LNR dan HLNR



Rajah 3 Spektrum NMR bagi LNR dan HLNR

Kajian parameter terhadap penghidrogenan getah asli cecair (LNR)

Kesan Perbezaan Nisbah Berat MSH:LNR

Kesan kepekatan MSH terhadap peratus penghidrogenan LNR dapat dikaji dengan mengubah nisbah berat MSH:LNR kepada 1:1, 2:1 dan 3:1 manakala parameter lain dimalarkan. Jadual 1 menunjukkan penurunan bagi peratus penghidrogenan apabila nisbah berat MSH diubah daripada 1:1 kepada 3:1. Ini mungkin disebabkan oleh sumber diimida yang berlebihan di dalam tindak balas yang akan menyebabkan berlakunya tindak balas sampingan iaitu tindak balas tidak berkadar oleh molekul diimida [13]. Oleh itu, nisbah berat yang optimum bagi penghidrogenan LNR dengan menggunakan MSH sebagai sumber hidrogen ialah 1:1 kerana ia telah menyumbang kepada peratusan penghidrogenan yang paling tinggi iaitu 48.0%.

Jadual 1 Kesan perubahan nisbah berat MSH:LNR

Eksperimen	Nisbah berat MSH:LNR	Peratus penghidrogenan (%)
1	1:1	48.0
2	2:1	45.0
3	3:1	42.0

Keadaan: suhu = 100 °C, masa = 50 minit, pelarut = toluena

Kesan Perbezaan Pelarut

Kesan perbezaan pelarut terhadap peratusan penghidrogenan telah dikaji dengan menggunakan pelbagai jenis pelarut aromatik. Antara pelarut yang digunakan ialah toluena, *o*-xilen dan xilen (campuran isomer) manakala parameter lain dimalarkan (Jadual 2). Kajian mendapati xilen (campuran isomer) memberikan peratusan penghidrogenan yang paling tinggi iaitu 55.0% manakala *o*-xilen memberikan peratusan penghidrogenan yang sangat hampir iaitu 54.0%. Ini menunjukkan bahawa tiada perbezaan ketara dapat dilihat apabila kedua-dua pelarut tersebut digunakan. Oleh yang demikian, kesimpulan boleh dibuat bahawa xilen (campuran isomer) merupakan pelarut yang paling sesuai digunakan dalam penghidrogenan LNR kerana ia memberikan peratusan penghidrogenan yang paling tinggi berbanding toluena dan *o*-xilen.

Jadual 2 Kesan pelarut

Eksperimen	Pelarut	Peratus penghidrogenan (%)
4	Toluena	48.0
5	<i>o</i> -xilen	54.0
6	Xilen (campuran isomer)	55.0

Keadaan: suhu = 100 °C, masa = 50 minit, nisbah berat MSH:LNR = 1:1

Kesan Perbezaan Masa

Kesan perbezaan masa terhadap peratusan penghidrogenan LNR telah dikaji dengan mengubah masa kepada 30, 45 dan 50 minit manakala parameter lain dimalarkan. Berdasarkan Jadual 3, masa tindak balas selama 50 minit memberikan peratusan penghidrogenan yang paling tinggi iaitu 48% diikuti oleh 45 minit yang memberikan 43% dan 30 minit yang memberikan 40.0%. Terdapat sedikit sahaja corak perbezaan peratusan penghidrogenan yang boleh dilihat antara ketiga-tiga masa yang divariasikan. Oleh itu, masa tindak balas yang optimum bagi penghidrogenan LNR menggunakan MSH sebagai sumber diimida ialah 50 minit.

Jadual 3 Kesan masa tindak balas

Eksperimen	Masa (minit)	Peratus penghidrogenan (%)
7	30	40.0
8	45	43.0
9	50	48.0

Keadaan: suhu = 100 °C, pelarut = toluena, nisbah berat MSH:LNR = 1:1

Kesan Perbezaan Suhu

Kesan perbezaan suhu terhadap peratusan penghidrogenan LNR telah dikaji dengan mengubah suhu kepada 90, 100 dan 110 °C manakala parameter lain dimalarkan. Jadual 4 menunjukkan peratus penghidrogenan meningkat apabila suhu tindak balas ditinggikan iaitu daripada 90 °C kepada 100 °C. Walau bagaimanapun, apabila suhu ditinggikan kepada 110 °C, terdapat penurunan pada peratus penghidrogenan yang agak ketara. Suhu yang tinggi menyebabkan pembentukan radikal pada kedudukan alilik di ikatan ganda dua [14]. Oleh itu, suhu optimum bagi penghidrogenan LNR dalam kajian ini ialah pada 100 °C di mana ia menyerupai suhu optimum dalam kajian lepas [15].

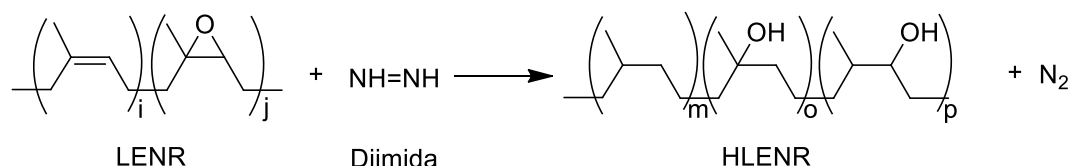
Jadual 4 Kesan suhu

Eksperimen	Suhu (°C)	Peratus penghidrogenan (%)
10	90	41.0
11	100	48.0
12	110	39.0

Keadaan: pelarut = toluena, masa = 50 minit, nisbah berat MSH:LNR = 1:1

Penentuan mikrostruktur LENR dan HLENR

Penghidrogenan LENR telah dijalankan dengan menggunakan MSH sebagai sumber diimida (Rajah 4). Beberapa parameter telah ditetapkan dalam tindak balas ini iaitu parameter nisbah berat MSH:LENR sebanyak 1:1, pelarut *o*-xilen dan selama 50 minit pada suhu 100 °C seperti yang diperolehi daripada pengoptimuman penghidrogenan LNR.

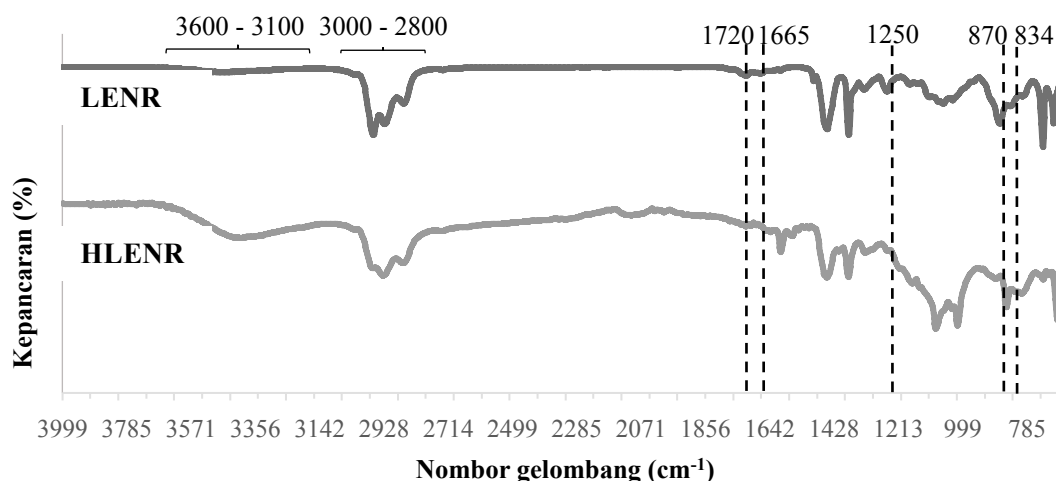


Rajah 4 Penghidrogenan LENR menggunakan MSH

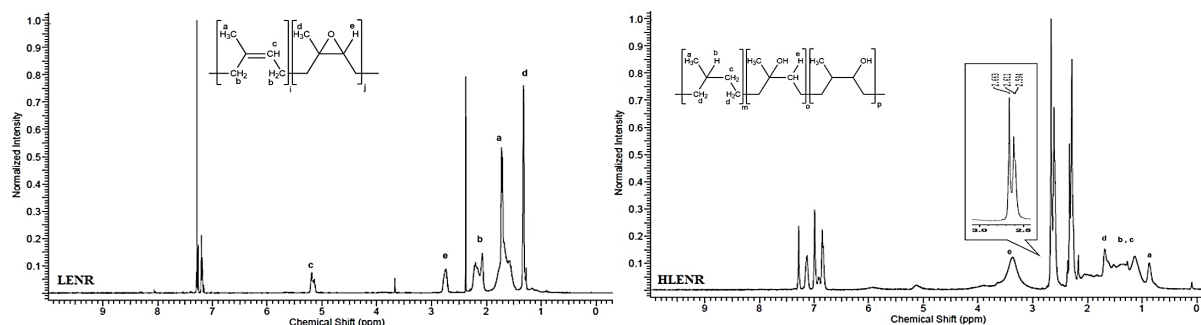
Pencirian menggunakan FTIR telah dilakukan ke atas mikrostruktur LENR dan HLENR, dan perbandingan antara kedua-dua spektrum ditunjukkan dalam Rajah 5. Terdapat lima puncak penting di dalam spektrum LENR iaitu pada 3000-2850 cm⁻¹, 1665

cm^{-1} dan 834 cm^{-1} di mana masing-masing merujuk kepada kumpulan regangan C-H sp^3 , regangan C=C dan pembengkokan olefinik C-H. Dua puncak lain ialah pada 1250 cm^{-1} dan 870 cm^{-1} yang menunjukkan regangan C-O-C pada kumpulan epoksi. Terdapat juga puncak pada 1720 cm^{-1} yang menunjukkan kumpulan karbonil (C=O) pada keamatan yang rendah. Selepas penghidrogenan dijalankan, keamatan puncak 1665 cm^{-1} dan 834 cm^{-1} berkurang disebabkan pengurangan bilangan C=C dan olefinik C-H. Selain itu, spektrum FTIR bagi HLENR menunjukkan puncak regangan C-O-C pada kumpulan epoksi (1250 cm^{-1} dan 870 cm^{-1}) hilang disebabkan oleh pembukaan gelang oksiran semasa penghidrogenan. Isyarat pada $3100\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ pula merujuk kepada puncak regangan OH yang terhasil selepas penghidrogenan dijalankan.

Perbandingan spektrum ^1H NMR bagi LENR dan HLENR dapat dilihat dalam Rajah 6 di bawah. Spektrum NMR bagi LENR menunjukkan isyarat pada anjakan kimia 1.30, 1.71, 2.09, 2.70 dan 5.16 ppm, di mana masing-masing merujuk kepada kumpulan metil oksiran ($\text{CH}_3\text{-C-O-CH}$), metil tak tepu (R-CH_3), metilena tak tepu ($\text{R-CH}_2\text{-R'}$), metina oksiran ($\text{CH}_3\text{-C-O-CH}$) dan proton olefinik (R-CH=C-R'). Selepas penghidrogenan dijalankan, berlakunya pengurangan pada keamatan bagi puncak proton olefinik (5.16 ppm) disebabkan oleh pengurangan bilangan proton pada karbon tak tepu. Terdapat beberapa puncak baru dapat dilihat iaitu pada 0.84 dan 1.1-1.3 ppm, di mana masing-masing merujuk kepada kumpulan proton metil, metina dan metilena pada rantai tepu. Selain itu, isyarat pada anjakan kimia 2.70 ppm berkurang kerana kumpulan proton metina oksiran pada unit epoksi hilang selepas penghidrogenan dijalankan. Satu perbezaan ketara juga dapat dilihat antara spektrum NMR bagi LENR dan HLENR iaitu pada isyarat anjakan kimia 3.40 ppm yang menunjukkan isyarat bagi proton pada karbon- α bagi kumpulan hidroksi (OH). Isyarat-isyarat anjakan kimia yang diperolehi adalah sama dengan yang telah dilaporkan oleh [1] dan [16]. Terdapat juga isyarat sekitar 2.3-2.6 ppm di mana ia merujuk kepada kehadiran hidrogen benzilik yang diperolehi daripada toluena dan MSH manakala isyarat pada 7.24 ppm merujuk kepada CDCl_3 yang berperanan sebagai bahan pelarut bagi sampel.



Rajah 5 Spektrum FTIR bagi LENR dan HLENR



Rajah 6 Spekturm NMR bagi LENR dan HLENR

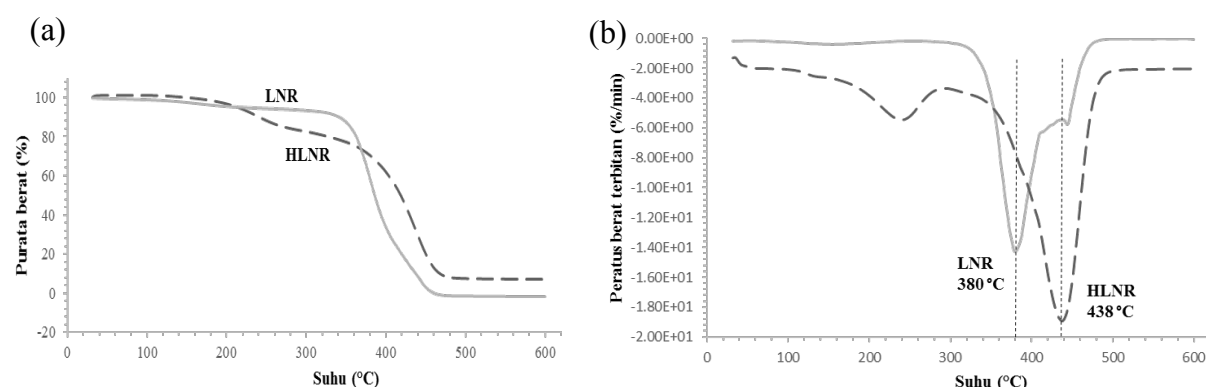
Peratusan penghidrogenan bagi LENR dapat dikira berdasarkan pengamiran pada anjakan kimia 1.25, 2.71, 3.35 dan 5.14 ppm melalui Persamaan (1) [16].

$$\frac{l_{1.25/2}}{l_{1.25/2} + l_{2.71} + l_{3.35} + l_{5.14}} \quad (1)$$

di mana l merujuk kepada pengamiran bagi isyarat anjakan kimia tertentu. Oleh itu, peratusan penghidrogenan LENR menggunakan MSH ialah sebanyak 40.8%.

Analisis terma bagi LNR, HLNR, LENR dan HLENR

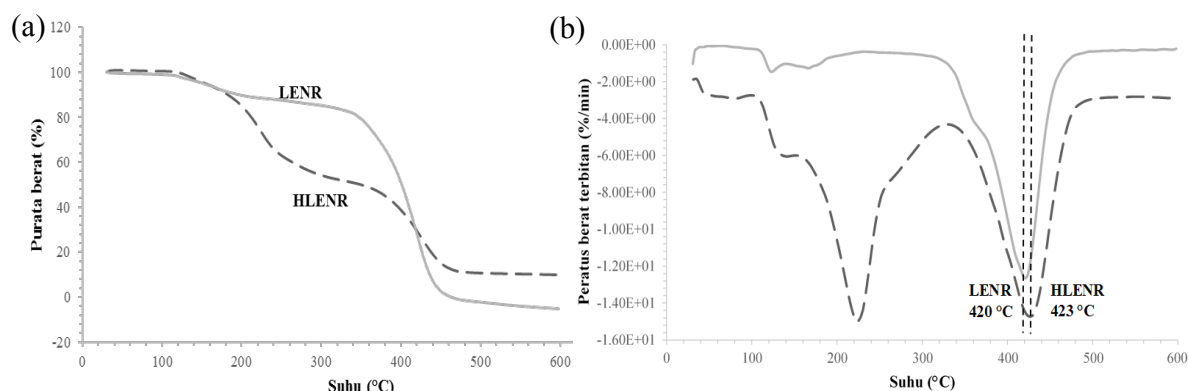
Analisis termogravimetri dijalankan untuk mengkaji kestabilan terma bagi LNR dan HLNR. Kestabilan terma bagi LNR dan HLNR bergantung kepada suhu degradasi yang ditunjukkan dalam termogram TGA dan DTG (Rajah 7). Termogram TGA menunjukkan LNR mula terdegradasi pada suhu 320 °C dan berakhir pada suhu 455 °C. Termogram TGA bagi HLNR menunjukkan penguraian dua langkah. Peringkat pertama penguraian dapat dilihat pada julat suhu 182-330 °C yang disebabkan oleh kesan hasil sampingan semasa termolisis MSH. Peringkat kedua pula dapat dilihat pada julat suhu 350-480 °C yang merujuk kepada penguraian HLNR apabila dikenakan haba. Merujuk kepada termogram DTG, suhu degradasi bagi LNR dan HLNR boleh dikenalpasti dengan tepat melalui puncak maksimum yang terhasil daripada termogram tersebut. Suhu degradasi bagi HLNR (438 °C) adalah lebih tinggi berbanding LNR (380 °C).



Rajah 7 Termogram (a) TGA dan (b) DTG bagi LNR dan HLNR

Kestabilan terma bagi LENR dan HLENR juga dikaji menggunakan TGA. Kestabilan terma bagi LENR dan HLENR bergantung kepada suhu degradasi yang ditunjukkan dalam termogram TGA dan DTG (Rajah 8). Termogram TGA menunjukkan LENR mula terdegradasi pada suhu 320 °C dan berakhir pada suhu 480 °C. Bagi HLENR

pula, dua langkah penguraian turut berlaku seperti di dalam HLNR. Peringkat pertama penguraian berlaku pada julat suhu 120-340 °C yang disebabkan oleh kesan hasil sampingan semasa termolisis MSH. Peringkat kedua penguraian pula menunjukkan penguraian HLENR di mana ia mula terdegradasi pada suhu 350 °C dan berakhir pada suhu 480 °C. Merujuk kepada termogram DTG, suhu degradasi bagi LENR dan HLENR boleh dikenalpasti dengan tepat melalui puncak maksimum yang terhasil daripada termogram tersebut. Namun begitu, tiada perbezaan yang ketara antara suhu degradasi bagi LENR (420 °C) dan HLENR (423 °C).



Rajah 8 Termogram (a) TGA dan (b) DTG bagi LENR dan HLENR

KESIMPULAN

Penghidrogenan tidak bermangkini yang menggunakan diimida sebagai sumber hidrogen merupakan salah satu modifikasi kimia yang dijalankan ke atas LNR dan LENR. Dalam kajian ini, sumber diimida diperolehi daripada proses penguraian terma 2,4,6-trimetilbenzenasulfonil hidrazida (MSH). Parameter tindak balas seperti nisbah berat MSH:LNR, pelarut, masa dan suhu telah divariasikan untuk melihat peratusan penghidrogenan yang paling tinggi. Hasil kajian mendapati bahawa peratusan penghidrogenan yang paling tinggi ialah sebanyak 55.0% iaitu dengan menjalankan tindak balas menggunakan xilen (campuran isomer) sebagai pelarut, nisbah berat 1:1, masa selama 50 minit dan pada suhu 100 °C. Pencirian FTIR dan NMR telah membuktikan bahawa penghidrogenan LNR kepada HLNR telah berjaya dijalankan. Penghidrogenan ke atas LENR juga telah dijalankan menggunakan MSH berdasarkan parameter nisbah berat 1:1, pelarut *o*-xilen, masa selama 50 minit dan pada suhu 100 °C. Peratus penghidrogenan yang diperolehi adalah sebanyak 40.8%. Pencirian FTIR dan NMR juga membuktikan bahawa penghidrogenan LENR kepada HLENR telah berjaya dijalankan. Namun begitu, tiada perbezaan yang ketara bagi kestabilan terma jika dibandingkan dengan LNR dan HLNR.

PENGHARGAAN

Pengarang merakamkan penghargaan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia di atas tajaan projek melalui untuk geran penyelidikan FRGS/1/2016/STG01/UKM/02/4 dan GUP -2015-020.

RUJUKAN

1. Samran, J., Phinyocheep, P., Daniel, P. & Kittipoom, S. Hydrogenation of Unsaturated Rubbers Using Diimide as a Reducing Agent. *J. Appl. Polym. Sci.*, (2004) 95(1): 16-27.
2. Abdullah I. (1994) Liquid Natural Rubber: Preparation and Application. In: Ghiggino

- K.P. (eds) Progress in Pacific Polymer Science 3. Springer, Berlin, Heidelberg.
3. Brosse, J. C., Boccaccio, G. & Pautrat, R. International Symposium on Powdered, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber, Phuket, Thailand, (1981).
4. Gazeley, K. F., & Mente, P. G. (1990). *Malaysian Patent, MY 100304-A*. Method for reducing the molecular weight of rubber latex.
5. Ravindran, T., Nayar, M. R. G. & Francis, D. J. Production of Hydroxyl-Terminated Liquid Natural Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, (2008) (35): 1227-1239.
6. Tan, S. K., Ahmad, S., Chia, C. H., Mamun, A. & Heim, H. P. A Comparison Study of Liquid Natural Rubber (LNR) and Liquid Epoxidized Natural Rubber (LENR) as the Toughening Agent for Epoxy. *Am. J. Mater. Sci.*, (2013) 3(3): 55-61.
7. Phinyocheep, P., Phetphaisit, C. W., Derouet, D., Campistron, I. & Brosse, J. C. Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber Using Periodic Acid: Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, (2005) 95(1): 6-15.
8. Phinyocheep, P. & Duangthong, S. Ultraviolet-Curable Liquid Natural Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, (2000) 78(8): 1478-1485.
9. Singha, N. K., De, P. P. & Sivaram, S. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Natural Rubber Using $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. *J. Appl. Polym. Sci.*, (1997) 66(9): 1647-1652.
10. Azhar, N. H. A., Jamaluddin, N., Rasid, H. M., Yusof, M. J. M & Yusoff, S. F. M. Studies on Hydrogenation of Liquid Natural Rubber Using Diimide. *Int. J. Polym. Sci.*, (2015) (12): 1-6.
11. Nghia, P. T., Onoe, H., Yamamoto, Y. & Kawahara, S. Hydrogenation of Natural Rubber Having Epoxy Group. *Colloid Polym. Sci.*, (2008) 286(8): 993-998.
12. Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Thomas, R., Dufresne, A., Thomas, S., & Hassan, A. Functionalized liquid natural rubber and liquid epoxidized natural rubber: A promising green toughening agent for polyester. *J. Appl. Polym. Sci.*, (2014) 132(3): 41292
13. Miller, C. E. Hydrogenation with Diimide. *J. Chem. Ed.*, (1965) 42(5): 254
14. Phinyocheep, P., Pasiri, S., & Tavichai, O. Diimide hydrogenation of isoprene-styrene diblock copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, (2002) 87(1): 76-82.
15. Rasid, H. M., Azhar, N. H. A., Jamaluddin, N., & Yusoff, S. F. M. Mild Approach for Non-Catalytic Hydrogenation of Liquid Natural Rubber Using 2,4,6-Trimethylbenzenesulfonyl Hydrazide as the Diimide Source. *Bull. Korean Chem. Soc.*, (2016) 37(6): 797-801.
16. Ha, N. T., Shiobara, K., Yamamoto, Y., Fukuhara, L., Nghia, P. T. & Kawahara, S. Preparation and Characterization of Hydrogenated Natural Rubber with Hydroxyl Groups. *Polym. Adv. Technol.*, (2015) 26(12): 1504-1511.