

Manipulasi Struktur Hablur Selulosa: Sifat Mekanik, Morfologi, Terma dan Biodegradasi Komposit berasaskan Polietilena

(Manipulation of Cellulose Crystalline Structure: Mechanical, Morphological, Thermal and Biodegradation Properties of Polyethylene-based Composites)

NOOR AFIZAH ROSLI* & ISHAK AHMAD

Jabatan Sains Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

Diserahkan: 2 Ogos 2024/Diterima: 13 September 2024

ABSTRAK

Kehabluran selulosa yang boleh memberi kesan kepada sifat komposit termoplastik boleh diubah melalui pelbagai kaedah rawatan, termasuk rawatan mekanik atau kimia. Dalam kajian ini, kehabluran selulosa dimanipulasi menggunakan pengisar bebola mekanik. Objektif utama kajian ini adalah untuk menilai kesan pengubahan kehabluran selulosa terhadap prestasi keseluruhan komposit berasaskan polietilena berketumpatan tinggi (HDPE). Sifat komposit dinilai melalui ujian tegangan dan hentaman, spektroskopi inframerah pantulan keseluruhan dikecilkan (ATR-IR), mikroskop elektron pengimbasan (SEM), analisis termogravimetri (TGA) dan ujian biodegradasi tanah. Kesan kehabluran selulosa terhadap sifat mekanik komposit HDPE mendedahkan peningkatan kekuatan tegangan sebanyak 5% dengan penambahan 2% selulosa hablur rendah (LCC). Sebaliknya, kekuatan hentaman tertinggi komposit HDPE dicapai melalui penggabungan 6% LCC. Analisis ATR-IR menunjukkan bahawa keamatan puncak komposit HDPE-LCC berkurangan, manakala komposit HDPE dengan selulosa hablur tinggi (HCC) tidak menunjukkan sebarang perubahan keamatan puncak berbanding dengan spektrum HDPE. Pemeriksaan SEM mendedahkan bahawa LCC mempunyai sebaran yang lebih baik dalam matriks HDPE berbanding HCC. Degradasi terma berkurang sebanyak 32% dengan penambahan kedua-dua HCC dan LCC. Kajian biodegradasi tanah menunjukkan bahawa sifat mekanik komposit HDPE-LCC merosot dengan lebih besar berbanding komposit HDPE-HCC selepas 24 bulan dalam tanah. Secara keseluruhan, kajian ini menyimpulkan bahawa pengubahan kehabluran selulosa dapat membawa kepada penghasilan komposit dengan sifat yang dilaraskan.

Kata kunci: Amorfus; biodegradasi tanah; polietilena berketumpatan tinggi; selulosa mikrohablur

ABSTRACT

Cellulose crystallinity can be altered by various treatment methods, including mechanical or chemical treatments, which can affect the properties of thermoplastic composites. In this study, the crystallinity of cellulose was manipulated using mechanical ball milling. The primary objective was to assess the impact of altering the cellulose crystallinity on the overall performance of high-density polyethylene (HDPE)-based composites. The mechanical and structural properties of the composites were assessed using tensile and impact tests, attenuated total reflectance infrared (ATR-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). The degradation properties of the HDPE composites were evaluated using a soil-burial degradation test. The impact of cellulose crystallinity on the mechanical properties of HDPE composites showed a marginal enhancement of 5% in tensile strength with the incorporation of 2% low-crystallinity cellulose (LCC). The highest impact strength of the HDPE composites was attained by the incorporation of 6% LCC. ATR-IR analysis showed that the peak intensity of the HDPE-LCC composite decreased, whereas the HDPE composite with high-crystallinity cellulose (HCC) did not exhibit changes in peak intensity compared to the HDPE spectrum. SEM examination showed that LCC possessed superior dispersion in the HDPE matrix compared to that of HCC. Thermal degradation decreased by up to 32% with the addition of HCC and LCC. A soil burial degradation study showed that the mechanical properties of the HDPE-LCC composite deteriorated more than those of the HDPE-HCC composite after 24 months. This study concluded that altering the crystallinity of cellulose can lead to composites with tailored properties.

Keywords: Amorphous; high-density polyethylene; microcrystalline cellulose; soil burial

PENGENALAN

Permintaan untuk bahan polimer semakin meningkat setiap tahun seiring dengan perkembangan teknologi.

Industri pembungkusan, yang merupakan penyumbang utama kepada pengeluaran polimer, telah mengalami peningkatan yang pesat dalam sektor kesihatan. Bukutnya

ialah peningkatan sisa buangan polimer daripada sektor kesihatan, yang dilaporkan baru-baru ini selepas pandemik COVID-19 (Khoo et al. 2021). Pengeluaran kedua-dua sumber polimer daripada sumber semula jadi dan petroleum telah meningkat secara konsisten sepanjang tahun (Mazur et al. 2020). Walaupun penggunaan biopolimer semakin meningkat untuk mengatasi masalah pencemaran yang disebabkan oleh plastik berasaskan petroleum, ia hanya menyumbang kira-kira 1% daripada pengeluaran plastik dunia (Bioplastics 2018). Ini menunjukkan bahawa dunia masih bergantung kepada plastik berasaskan petroleum kerana sifat mekaniknya yang lebih unggul berbanding biopolimer.

Polietilena (PE) merupakan penyumbang utama kepada industri plastik sintetik kerana sifatnya yang serba boleh. Kategori PE yang pelbagai bergantung kepada struktur rantai dan berat molekulnya turut menyumbang kepada peningkatan penggunaannya dalam pelbagai bidang. Polietilena berketumpatan tinggi (HDPE) adalah salah satu jenis PE yang paling banyak digunakan dalam industri pembungkusan. HDPE biasanya dikitar semula untuk meningkatkan kelestarian dan digunakan dalam pelbagai aplikasi (Ghosh 2023; Jubinville, Chen & Mekonnen 2023). Selain kitar semula, pengenalan gentian semula jadi dapat meningkatkan kelestarian dan biodegradasi HDPE serta memperbaiki sifat mekaniknya (Xanthopoulou et al. 2023). Pada masa kini, gentian semula jadi bukan sahaja digunakan sebagai agen pengukuhan dalam polimer sintetik tetapi juga dalam biopolimer untuk tujuan yang sama iaitu meningkatkan kekuatan mekanikal dan mempercepatkan kadar biodegradasi (Rosli et al. 2021).

Selulosa merupakan polimer semula jadi yang banyak dan mudah diakses yang diperoleh daripada tumbuhan dan haiwan. Selulosa adalah polimer semihablur yang terdiri daripada kawasan hablur yang padat dan kawasan amorfus yang tidak teratur dengan sempadan antara kedua-dua kawasan ini tidak jelas tetapi terdapat proses peralihan yang beransur-ansur (Ren et al. 2021). Nisbah kandungan hablur kepada amorfus dalam selulosa memberi kesan yang besar terhadap sifat mekaniknya dengan peningkatan dalam kawasan amorfus menyebabkan lebih banyak deformasi kerana sifatnya yang lebih fleksibel. Struktur hablur selulosa yang tersusun rapat menghasilkan selulosa dengan sifat mekanik yang baik, tetapi interaksi kimia dan biodegradasi sukar dicapai. Interaksi yang lemah antara matriks polimer dan selulosa hablur menyebabkan penyebaran selulosa dalam matriks kurang berkesan, seterusnya menyebabkan penurunan dalam beberapa sifat mekanikal. Sementara itu, kawasan amorfus selulosa lebih mudah diakses untuk interaksi kimia dan biodegradasi berlaku kerana strukturnya yang longgar dan tidak teratur. Ren et al. (2021) membuktikan bahawa penambahan selulosa dengan kandungan amorfus yang tinggi meningkatkan daya antara molekul antara poli(asid laktik) dan selulosa.

Beberapa penyelidik telah melaporkan penggunaan selulosa sebagai agen pengukuhan dalam HDPE dengan tujuan utama meningkatkan kekuatan mekaniknya (Li et al. 2014; Mulinari et al. 2017; Pöllänen, Suvanto & Pakkanen 2013; Zhang et al. 2021) dan sifat dielektrik (Khouaja, Koubaa & Daly 2021). Kesemua kajian ini menekankan penggunaan selulosa dengan kehabluran yang tinggi untuk mencapai pengukuhan yang baik kerana sifat mekanik selulosa hablur yang tinggi. Ini menyebabkan kajian yang sangat terhad mengenai penggunaan selulosa dengan kehabluran yang rendah atau selulosa amorfus sebagai bahan pengisi dalam komposit polimer (Ren et al. 2021; Tran et al. 2016; Wan Ishak, Rosli & Ahmad 2020). Zhang et al. (2021) mendapati agen penyebar diperlukan untuk meningkatkan penyebaran selulosa mikrohablur (MCC) dalam HDPE kerana interaksi yang lemah antara MCC dan HDPE. Oleh itu, dalam kajian ini, kesan selulosa dengan tahap kehabluran berbeza dibandingkan sebagai agen pengukuhan HDPE. Sepanjang pengetahuan kami, tiada lagi kajian yang melaporkan mengenai kesan variasi kehabluran selulosa terhadap sifat komposit HDPE.

Tujuan penyelidikan ini adalah untuk mengkaji kesan hablur selulosa terhadap sifat mekanik, struktur dan biodegradasi komposit HDPE. Ujian tegangan dan hentaman telah dijalankan untuk menentukan sifat mekanik komposit dan sifat biodegradasi telah dinilai melalui ujian biodegradasi tanah berdasarkan pengurangan dalam sifat kekuatan tegangan. Sementara itu, interaksi antara matriks dengan gentian ditentukan melalui analisis spektroskopi infra-merah dan mikroskop elektron pengimbasan.

BAHAN DAN KAEDAH

BAHAN

HDPE gred H1000P dengan resin warna semula jadi yang dihasilkan melalui teknik bimodal telah diperoleh daripada SCG™, Thailand. Selulosa mikrohablur gred C6288 dilabelkan sebagai selulosa berhablur tinggi (HCC) telah diperoleh daripada Sigma-Aldrich, Amerika Syarikat. Sementara itu, HCC yang menjalani rawatan mekanik dengan pengisaran bebola selama 72 jam pada 450 rpm dalam Fritsch Pulverisette 5 Planetary Mill dilabelkan sebagai selulosa berhablur rendah (LCC) (Wan Ishak, Rosli & Ahmad 2020). Tanah kompos yang digunakan untuk ujian biodegradasi diperoleh daripada Jaya Pot Import Export Sdn. Bhd., Malaysia.

PENYEDIAAN KOMPOSIT HDPE

Gentian HCC dan LCC dikeringkan terlebih dahulu pada suhu 80 °C selama 24 jam sebelum penyebatian bersama HDPE. Komposit HDPE dihasilkan dengan menggunakan pengacuan dalaman (Haake Rheomix R600). HDPE dileburkan terlebih dahulu selama 4 minit dan kemudian

gention selulosa ditambah dan disebatkan selama 6 minit lagi. HCC dan LCC divariasikan pada 2, 6 dan 10 % berat (%bt.). Suhu penyebatan komposit ditetapkan pada 145 °C dengan kelajuan rotor 50 rpm. Sebatian komposit HDPE kemudiannya ditekan menjadi kepingan dengan ketebalan 1 dan 3 mm menggunakan penekan hidraulik Labtech (LP50). Proses penekanan panas mengambil masa kira-kira 10 minit (3 minit pemanasan awal, 2 minit pelepasan udara dan 5 minit penekanan panas) pada 145 °C. Proses ini diikuti dengan proses penekanan sejuk selama 5 minit. Kedua-dua proses penekanan panas dan sejuk ini dilakukan pada tekanan 500 psi. Kepingan sampel yang terhasil disimpan di dalam balang pengering sebelum dianalisis.

PENCIRIAN KOMPOSIT HDPE

Ujian tegangan dan hentaman telah dijalankan untuk mengenal pasti sifat mekanik komposit HDPE/HCC dan HDPE/LCC. Ujian tegangan dilakukan ke atas tujuh spesimen mengikut piawaian ASTM D638 menggunakan mesin Instron 5566. Spesimen ditarik pada kelajuan kepala rentas 5 mm/min menggunakan sel beban 1 kN. Sifat tegangan dihitung melalui purata lima daripada tujuh spesimen yang diuji. Ujian hentaman Izod dijalankan mengikut piawaian ASTM D256. Mesin Ray-Ran dengan daya dan kelajuan tukul masing-masing 4.256 N dan 3.5 m/s digunakan pada spesimen bertakik. Kekuatan hentaman dikira dengan mengambil purata lima spesimen untuk setiap sampel.

Analisis pantulan keseluruhan dikecilkan-inframerah (ATR-IR) digunakan untuk mengenal pasti interaksi kimia dalam komposit HDPE/HCC dan HDPE/LCC. Analisis dilakukan dengan menggunakan spektrometer Agilent Technologies (Cary630) dalam julat nombor gelombang 4000–600 cm^{-1} dengan revolusi 4 cm^{-1} .

Permukaan patah hentaman spesimen HDPE dan komposit HDPE diperhatikan menggunakan mikroskop pengimbasan pancaran medan (FESEM) model Zeiss Supra 55VP. Permukaan patah disadur dengan platinum dan diperhatikan pada pecutan voltan 15 kV.

Kestabilan terma HDPE dan kompositnya telah dinilai menggunakan penganalisis termogravimetri Mettler Toledo (model SDTA851e). Sampel ditimbang dan analisis termogravimetri (TGA) dimulakan daripada suhu bilik hingga 600 °C di bawah atmosfera nitrogen dengan kadar aliran gas 10 mL/min pada kadar pemanasan 10 °C/min.

Spesimen dumbel HDPE dan komposit HDPE dikedudukan pada kedalaman 5 cm dalam tanah kompos selama 24 bulan. Medium ujian biodegradasi dibekalkan dengan air setiap minggu untuk mengekalkan kelembapan tanah. Spesimen dikeluarkan dari tanah pada selang 6 bulan untuk ujian tegangan.

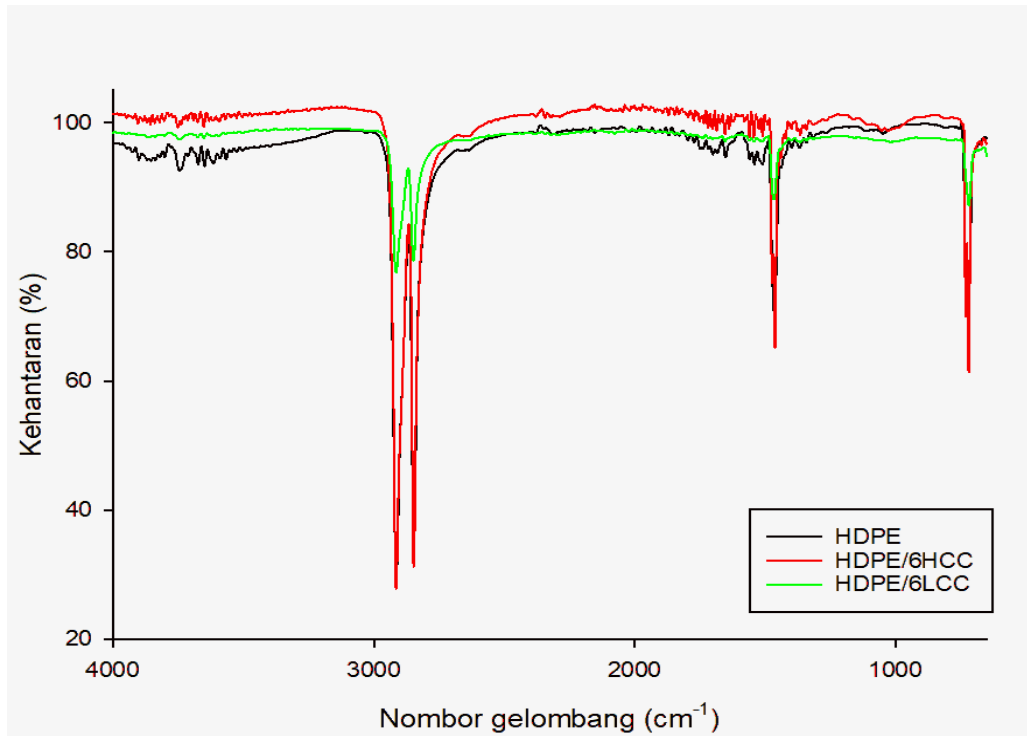
KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

ANALISIS ATR-IR

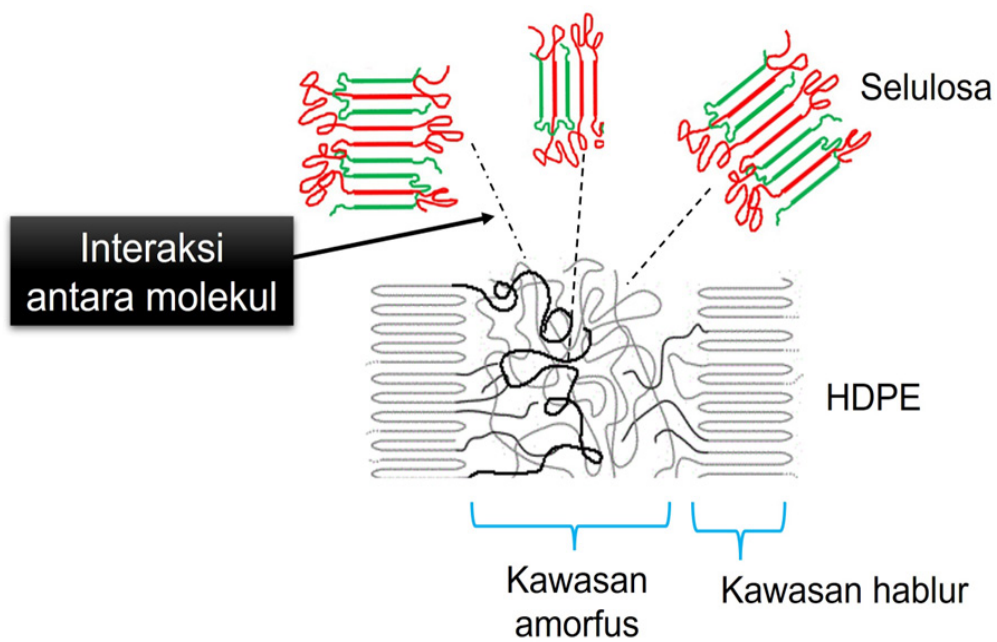
Rajah 1 menunjukkan spektrum ATR-IR bagi HDPE, komposit HDPE/6HCC dan HDPE/6LCC. Spektrum HDPE menunjukkan puncak ketara pada 2913 cm^{-1} dan 2846 cm^{-1} , yang dikaitkan dengan getaran regangan CH. Dua puncak seterusnya terletak pada 1463 cm^{-1} dan 721 cm^{-1} , disepadankan dengan getaran lenturan CH_2 dan getaran ayunan CH_2 . Keempat-empat puncak serapan ini turut hadir apabila HCC dan LCC ditambah, seperti yang dapat diperhatikan dalam spektrum HDPE/6HCC dan HDPE/6LCC. Penambahan selulosa dalam HDPE tidak menghasilkan sebarang puncak baru. Walau bagaimanapun, terdapat sedikit anjakan pada puncak serapan yang mewakili CH_2 dalam HDPE dengan penambahan HCC dan LCC dengan anjakan masing-masing pada 2 dan 7 cm^{-1} . Walaupun anjakan puncak ini tidak begitu ketara untuk menyimpulkan bahawa interaksi kimia berlaku antara HDPE dan selulosa, tetapi ia membuktikan kehadiran selulosa dalam HDPE. Keputusan yang sama turut dilaporkan oleh Makhlof et al. (2022) dan mereka mendapati tiada puncak baharu diperhatikan dalam spektrum komposit HDPE/gention rami walaupun dengan penambahan 20% gention rami.

Adalah menarik untuk diambil perhatian, diperhatikan bahawa keamatan puncak serapan yang sepadan dengan HDPE tidak berubah dengan penambahan 6% HCC, manakala keamatan empat puncak serapan ini menurun dengan ketara dengan penambahan 6% LCC. Penurunan keamatan ini mungkin disebabkan oleh interaksi yang lebih baik antara HDPE dan LCC berbanding HDPE dan HCC. Spektrum komposit HDPE/6LCC menunjukkan penurunan keamatan dan anjakan puncak serapan yang lebih ketara berbanding spektrum komposit HDPE/6HCC. Pemerhatian yang sama turut dilaporkan oleh Wan Ishak, Rosli dan Ahmad (2020) kerana mereka mendapati penambahan selulosa amorfus menyebabkan penurunan keamatan dan peralihan puncak serapan poli(asid laktik).

Gambarajah skematik dalam Rajah 2 menggambarkan interaksi antara molekul yang mungkin berlaku antara HDPE dan selulosa. HDPE merupakan polimer semihablur yang terdiri daripada kawasan berhablur dan amorfus, begitu juga dengan selulosa. Kawasan amorfus adalah lebih mudah untuk diakses disebabkan oleh struktur yang tidak tersusun dan longgar. Oleh itu, lebih tinggi kawasan amorfus lebih mudah interaksi antara molekul untuk berlaku. Kesannya, penambahan LCC menyebabkan peningkatan dalam interaksi antara molekul ini, sama ada melalui daya van der Waals atau interaksi dwikutub-dwikutub. Interaksi yang lebih kuat ini sekali gus menyebabkan pengurangan dalam keamatan puncak serapan yang mewakili HDPE dalam spektrum HDPE/LCC.



RAJAH 1. Spektrum ATR-IR HDPE dan komposit HDPE



RAJAH 2. Gambar rajah skematik interaksi antara kawasan amorfus selulosa dan HDPE

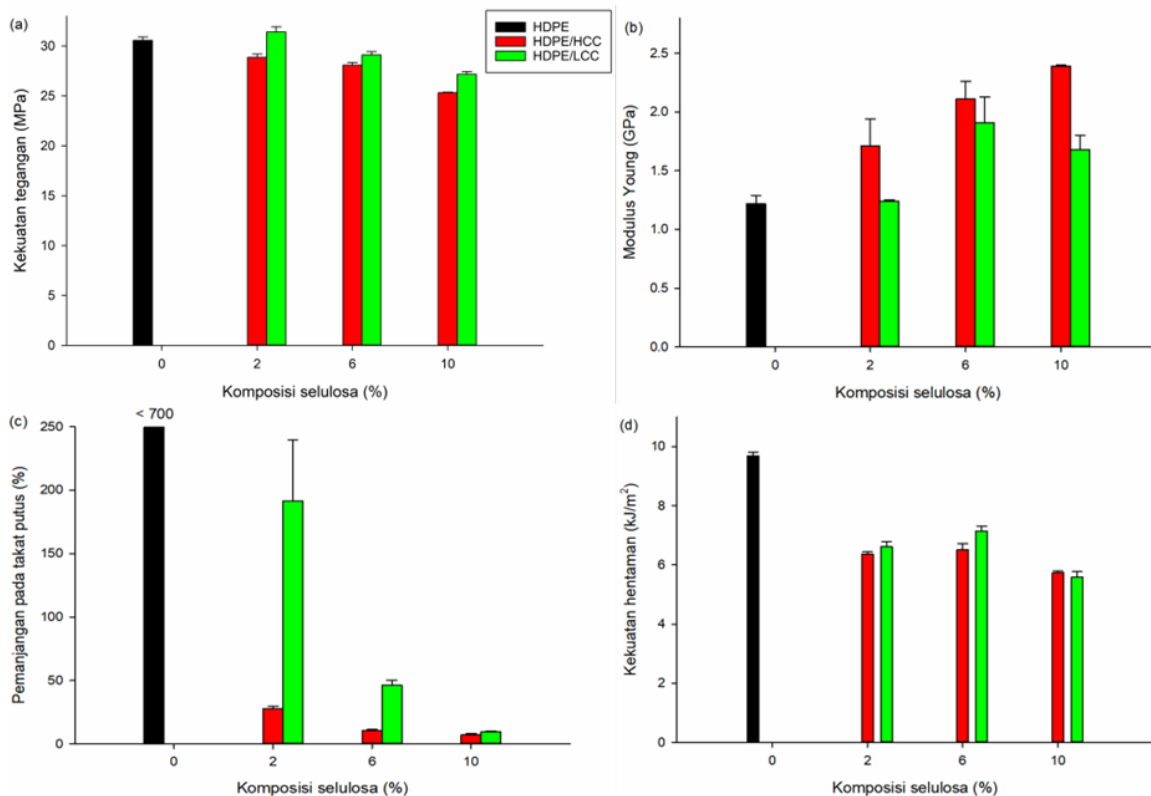
SIFAT MEKANIK

Rajah 3(a), 3(b) dan 3(c) menunjukkan kesan penambahan selulosa dengan peratus hablur yang berbeza masing-masing ke atas sifat kekuatan tegangan, modulus Young dan pemanjangan pada takat putus (EAB) HDPE. Penggabungan HDPE dengan HCC dan LCC menyebabkan penurunan kekuatan tegangan, kecuali pada penambahan 2% LCC. Walau bagaimanapun, peningkatan tersebut tidak ketara, iaitu sekitar 1 MPa sahaja. Mulinari et al. (2009) melaporkan keputusan yang sama dan mereka mendapati penambahan 10% selulosa hampas tebu mengakibatkan penurunan dalam kekuatan tegangan HDPE. Penurunan kekuatan tegangan ini boleh dikaitkan dengan interaksi yang tidak mencukupi antara polimer hidrofobik (HDPE) dan bahan hidrofilik (selulosa). Walau bagaimanapun, penurunan dalam kekuatan tegangan boleh diminimumkan dengan penambahan LCC dan komposit HDPE/LCC menunjukkan kekuatan tegangan yang lebih tinggi berbanding komposit HDPE/HCC. Sekali lagi, interaksi antara molekul antara fasa amorfus dan HDPE bertanggungjawab dalam penambahbaikan sifat ini.

Kekakuan HDPE pula meningkat dengan penambahan HCC dan LCC yang ditunjukkan oleh peningkatan modulus Young. Peningkatan sifat kekakuan ini adalah disebabkan oleh penambahan fasa tegar (selulosa) dalam matriks

HDPE. Walau bagaimanapun, terdapat perbezaan ketara dalam sifat kekakuan antara komposit HDPE/HCC dan HDPE/LCC dengan komposit HDPE/HCC menunjukkan kekakuan yang lebih tinggi berbanding komposit HDPE/LCC. Sifat kekakuan komposit HDPE/HCC dengan fasa hablur HCC yang lebih tinggi berbanding LCC, sekaligus menyekat mobiliti menyebabkan pemindahan tegasan yang lemah. Selain itu, peningkatan penambahan fasa kaku dalam HDPE turut menyebabkan penurunan isi padu bebas antara rantai polimer HDPE yang akhirnya menyebabkan peningkatan sifat kaku komposit HDPE (Bhasney et al. 2020).

Sifat kekakuan komposit HDPE/HCC yang lebih tinggi berbanding komposit HDPE/LCC dibuktikan lagi dengan nilai pemanjangan pada takat putus (EAB) yang direkodkan seperti dalam Rajah 3(c). Penurunan ketara diperhatikan bagi semua komposit dengan komposit HDPE/HCC menunjukkan penurunan yang lebih tinggi berbanding komposit HDPE/LCC. Perbezaan ini boleh dijelaskan oleh sifat ketegaran yang lebih tinggi pada gentian HCC berbanding dengan LCC. Selain itu, didapati EAB berkurang dengan peningkatan kandungan HCC dan LCC, menunjukkan bahawa semasa pengerasan tegasan, zarah selulosa bertindak sebagai pusat kegagalan mekanikal, menyebabkan komposit HDPE terputus terlebih dahulu berbanding HDPE tulen.



RAJAH 3. Sifat (a) kekuatan tegangan, (b) modulus Young, (c) pemanjangan pada takat putus dan (d) kekuatan hentaman HDPE dan komposit HDPE

Kekuatan hentaman HDPE tulen, komposit HDPE/HCC dan komposit HDPE/LCC ditunjukkan dalam Rajah 3(d). Penurunan kekuatan hentaman dengan penambahan selulosa adalah disebabkan oleh kandungan HDPE yang rendah dalam sistem. HDPE merupakan termoplastik yang menunjukkan keupayaan untuk menyerap tenaga hentaman dengan lebih cekap berbanding dengan gentian. Oleh itu, muatan HDPE yang rendah mengakibatkan penyerapan tenaga hentaman yang kurang cekap (Abba et al. 2017).

Kedua-dua komposit menunjukkan kekuatan impak optimum pada kandungan selulosa 6% dengan komposit HDPE/6LCC menunjukkan nilai yang lebih tinggi berbanding dengan komposit HDPE yang lain. Sekali lagi, ketegaran HCC yang lebih tinggi berbanding LCC menjelaskan kesan perbezaan sifat hentaman komposit HDPE ini.

ANALISIS MORFOLOGI

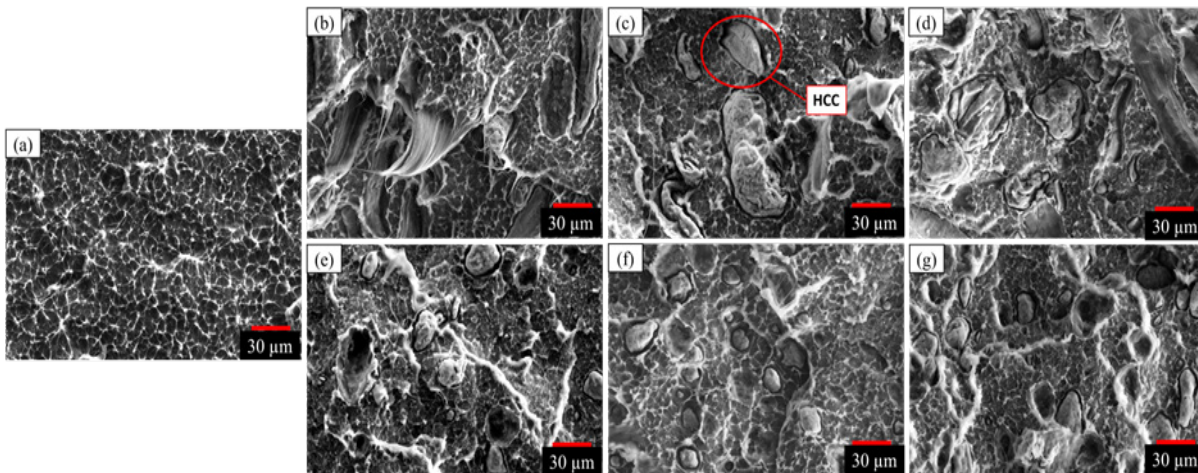
Rajah 4 menunjukkan morfologi permukaan patah hentaman HDPE dan komposit HDPE/selulosa. Permukaan patah komposit HDPE/2HCC menunjukkan beberapa tarikan keluar gentian yang menyebabkan kehadiran liang, menandakan lekatan antara muka matriks dan gentian yang kurang baik. Sebaliknya, penambahan gentian HCC pada 6% menunjukkan lekatan antara muka yang lebih baik antara matriks dan gentian dan tiada tarikan keluar gentian diperhatikan. Pemerhatian ini adalah konsisten dengan nilai kekuatan hentaman optimum yang direkodkan untuk

komposit HDPE/6HCC. Penambahan HCC melebihi seterusnya menyebabkan penggumpalan gentian dalam matriks HDPE, di samping fenomena tarikan keluar dan patah gentian yang boleh diperhatikan pada permukaan patah komposit HDPE/10HCC.

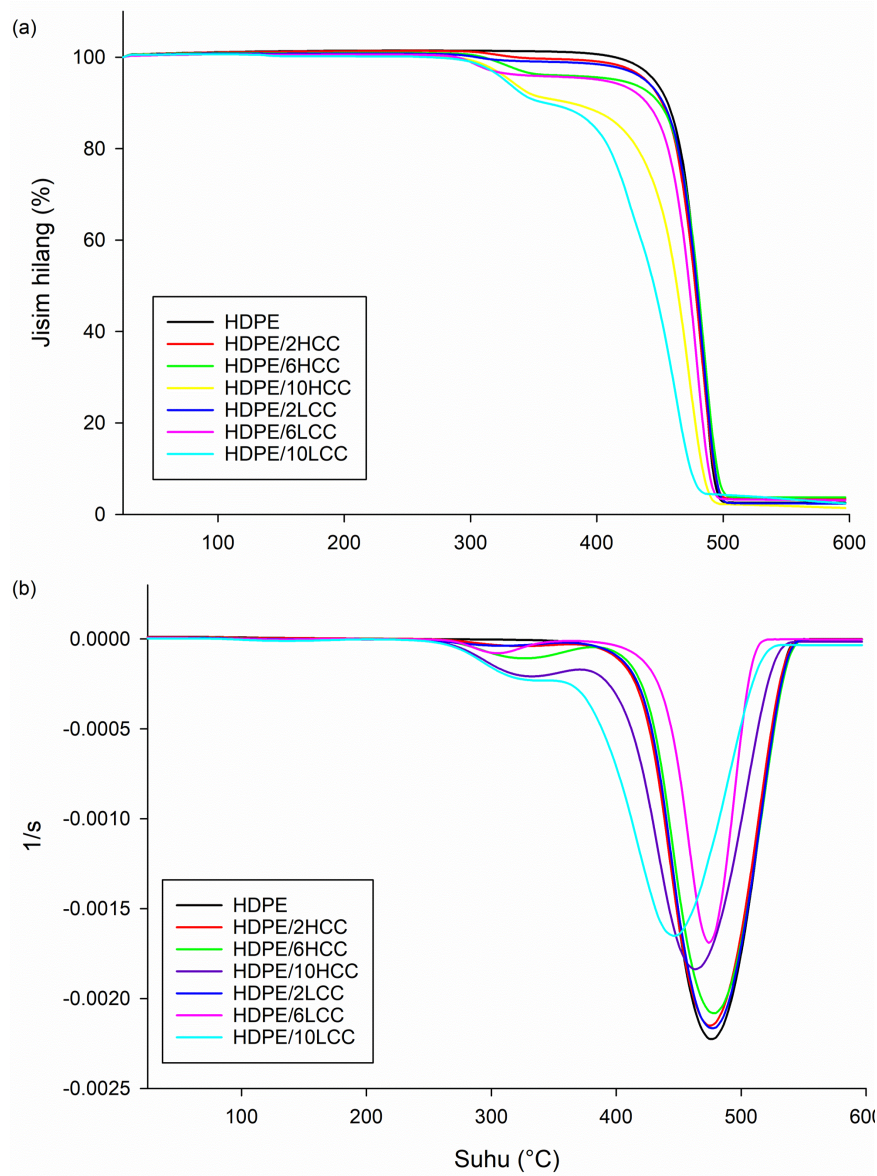
Sama seperti komposit HDPE/HCC, morfologi permukaan patah hentaman bagi komposit HDPE/LCC menunjukkan beberapa tarikan keluar gentian pada penambahan 2 dan 10% LCC. Walau bagaimanapun, penyebaran LCC dalam matriks HDPE adalah lebih baik berbanding HCC, terutamanya pada penambahan 6% LCC. Penemuan ini adalah konsisten dengan nilai kekuatan impak yang direkodkan bagi komposit HDPE/6LCC. Kawasan amorfus selulosa dan HDPE berinteraksi dengan baik pada komposisi ini, menghasilkan penyebaran gentian yang lebih baik. Selain itu, pengurangan fenomena tarikan keluar gentian dalam komposit HDPE/LCC berbanding komposit HDPE/HCC menunjukkan lekatan antara muka yang lebih baik antara HDPE dan LCC berbanding dengan HDPE dan HCC.

KESTABILAN TERMA

Rajah 5(a) dan 5(b) menunjukkan termogram TGA-DTG manakala Jadual 1 memperincikan ringkasan suhu degradasi HDPE dan komposit HDPE. Termogram TGA-DTG menunjukkan bahawa HDPE tulen memberikan satu langkah degradasi terma dengan suhu degradasi permulaan (T_i) pada 375 °C dan suhu degradasi permulaan maksimum



RAJAH 4. Mikrograf FESEM permukaan patah (a) HDPE, (b) HDPE/2HCC, (c) HDPE/6HCC, (d) HDPE/10HCC, (e) HDPE/2LCC, (f) HDPE/6LCC dan (g) HDPE/10LCC



RAJAH 5. Termogram (a) TGA dan (b) DTG bagi HDPE, komposit HDPE/HCC dan komposit HDPE/LCC

JADUAL 1. Perincian data DTG bagi HDPE dan komposit HDPE

Sampel	T_i	$T_{i\text{mak}}$	T_2	$T_{2\text{mak}}$
HDPE	375	475	-	-
HDPE/2HCC	255	320	370	475
HDPE/6HCC	255	320	385	475
HDPE/10HCC	250	320	360	465
HDPE/2LCC	255	310	375	475
HDPE/6LCC	255	310	375	475
HDPE/10LCC	250	310	360	445

(T_{imak}) pada 475 °C. Kajian terdahulu oleh Borisova et al. (2019) turut melaporkan T_{imak} HDPE berlaku pada 475 °C.

Seterusnya, penambahan HCC dan LCC dalam HDPE menunjukkan dua langkah degradasi terma. Penambahan HCC dan LCC secara umumnya mengurangkan kestabilan terma komposit berbanding HDPE tulen dengan T_i bagi kesemua komposit adalah lebih rendah berbanding HDPE tulen yang mewakili degradasi selulosa (Rosli et al. 2015). T_i bagi HCC dan LCC berlaku pada suhu yang sama, walau bagaimanapun, T_{imak} bagi HCC adalah lebih tinggi berbanding dengan LCC. Perbezaan ini adalah disebabkan struktur hablur yang tinggi dalam HCC menyumbang kepada peningkatan suhu degradasi. Keputusan yang sama dilaporkan oleh Tajeddin dan Abdulah (2010) dan mereka mendapati selulosa kenaf dengan indeks kehabluran yang tinggi menunjukkan kestabilan terma yang lebih baik.

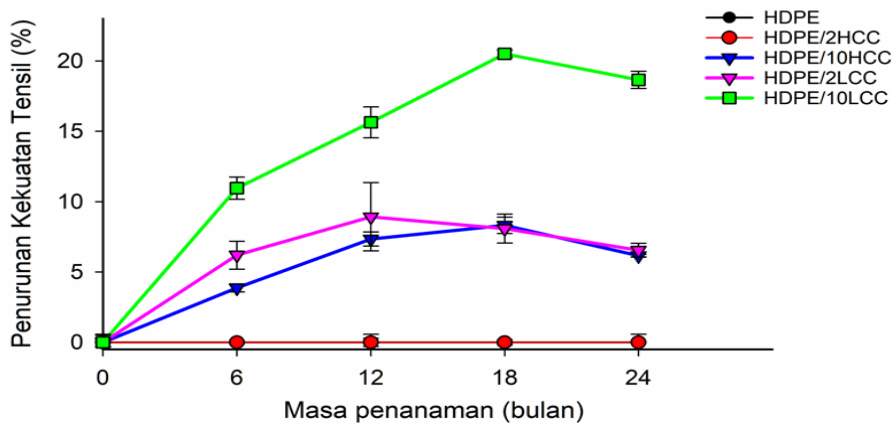
Langkah kedua degradasi terma komposit HDPE/HCC dan HDPE/LCC adalah disebabkan oleh kemerosotan atom karbon tepu dan tak tepu HDPE (Mulinari et al. 2017). Didapati T_2 dan $T_{2\text{mak}}$ yang mewakili degradasi HDPE dalam komposit semakin menurun dengan peningkatan kandungan HCC dan LCC menunjukkan peningkatan kandungan selulosa menyebabkan penurunan sifat terma HDPE. Walau bagaimanapun, adalah menarik untuk diambil perhatian, komposit HDPE/6HCC berjaya menunjukkan peningkatan pada T_2 . Pemerhatian yang sama dilaporkan oleh Tajeddin dan Abdulah (2010) dan penambahan selulosa kenaf dengan indeks kehabluran yang tinggi didapati meningkatkan T_{mak} HDPE.

SIFAT BIODEGRADASI

Sifat biodegradasi HDPE dan komposit HDPE/selulosa telah diuji ini dengan memeriksa peratusan pengurangan

nilai kekuatan tegangan sampel, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 6. Tiada perubahan ketara dalam kekuatan tegangan diperhatikan sama ada pada HDPE ataupun komposit HDPE/2HCC. Penurunan kekuatan tegangan kira-kira 5% dicatatkan dengan penambahan 10% HCC dan penurunan peratusan ini adalah sama dengan peratusan penurunan yang dicatatkan oleh komposit HDPE/2LCC. Ini menunjukkan kadar biodegradasi yang hampir sama antara kandungan LCC terendah dan kandungan HCC tertinggi dalam komposit HDPE. Penurunan kekuatan tegangan paling besar, kira-kira 20%, dicatatkan apabila LCC ditambah pada peratusan 10%. Penurunan kekuatan tegangan yang tinggi dalam komposit HDPE/LCC mungkin disebabkan oleh struktur rawak amorfus yang tinggi dalam LCC, yang memudahkan kemasukan molekul air. Sementara itu, penembusan air adalah terhad dalam kes HDPE/HCC disebabkan oleh struktur HCC yang sangat teratur, mengakibatkan kadar biodegradasi yang perlahan.

Hanya sedikit kajian telah melaporkan mengenai sifat biodegradasi HDPE dan komposit HDPE dan kebanyakannya tidak menjalankan ujian biodegradasi dalam tanah ini. Sebaliknya, kajian terdahulu menganggap komposit HDPE dengan gentian semula jadi adalah terbiodegradasi kerana kehadiran gentian semula jadi dalam komposit tersebut. Kajian ini mencadangkan bahawa penurunan ketara dalam kekuatan tegangan komposit HDPE/LCC berbanding komposit HDPE/HCC disebabkan oleh penguraian selulosa dalam kawasan amorfus. Biodegradasi selulosa oleh mikrob berlaku disebabkan oleh pemisahan rawak ikatan molekul selulosa (Rosli et al. 2019; Zhang et al. 1996). Kawasan amorfus lebih terdedah kepada air dan mikrob, justeru membolehkan penguraian lebih mudah untuk berlaku. Mikrob menggunakan selulosa sebagai sumber



RAJAH 6. Pengurangan kekuatan tegangan (%) HDPE dan komposit HDPE selepas 6, 12, 18 dan 24 bulan biodegradasi dalam tanah

makanan, menyebabkan pengurangan kesan pengukuhan LCC dalam komposit. Selain itu, biodegradasi selulosa amorfus menyebabkan peningkatan keliangan matriks dan mengurangkan integriti HDPE, seterusnya meningkatkan penurunan kekuatan tegangan komposit HDPE/selulosa amorfus.

KESIMPULAN

Kajian ini menunjukkan bahawa penggabungan gentian selulosa dengan tahap penghabluran berbeza dapat memanipulasi sifat mekanikal, struktur, terma dan biodegradasi HDPE. Kawasan amorfus yang tinggi dalam LCC membawa kepada peningkatan interaksi antara muka dengan kawasan amorfus HDPE. Ujian mekanikal menunjukkan komposit HDPE/LCC memberikan kekuatan tegangan, pemanjangan pada takat putus serta kekuatan hentaman maksimum berbanding komposit HDPE/HCC. Penyebaran LCC yang lebih baik dalam fasa matriks HDPE menunjukkan interaksi yang lebih kukuh antara LCC dan HDPE berbanding HCC dan HDPE. Ini disokong lagi oleh spektrum ATR-IR, yang menunjukkan anjakan puncak yang lebih ketara dan perubahan dalam keamatan puncak penyerapan dalam spektrum komposit HDPE/LCC. Keputusan ini mencadangkan bahawa LCC boleh digunakan untuk meningkatkan kadar penguraian HDPE sambil mengekalkan sifat yang diinginkan bagi matriks polimer. Penemuan ini membuka jalan untuk pembangunan bahan komposit berasaskan HDPE yang lebih mampan dan mesra alam, sesuai untuk pelbagai aplikasi industri dan pengguna.

PENGHARGAAN

Pengarang ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada Kementerian Pendidikan Tinggi Malaysia dan Universiti Kebangsaan Malaysia atas sokongan kewangan di bawah geran GUP-2023-028.

RUJUKAN

Abba, H.A., Zahari, I.N., Sapuan, S.M. & Leman, Z. 2017. Characterization of millet (*Pennisetum glaucum*) husk fiber (MHF) and its use as filler for high density polyethylene (HDPE) composites. *BioResources* 12(4): 9287-9301.

Bhasney, S.M., Mondal, K., Kumar, A. & Katiyar, V. 2020. Effect of microcrystalline cellulose [MCC] fibres on the morphological and crystalline behaviour of high density polyethylene [HDPE]/polylactic acid [PLA] blends. *Composites Science and Technology* 187: 107941.

Bioplastics. 2018. *Bioplastics Market Data 2018*. European.

Borisova, Y.Y., Minzagirova, A.M., Gilmanova, A.R., Galikhanov, M.F., Borisov, D.N. & Yakubov, M.R. 2019. Heavy oil residues: Application as a low-cost filler in polymeric materials. *Civil Engineering Journal* 5(12): 2554-2568.

Ghosh, A. 2023. Enhancing the thermoplastic behavior and mechanical performance of recycled HDPE/CaCO₃ composites using oxidized polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* 140(23): e53923.

Jubenville, D., Chen, G. & Mekonnen, T.H. 2023. Simulated thermo-mechanical recycling of high-density polyethylene for the fabrication of hemp hurd plastic composites. *Polymer Degradation and Stability* 211: 110342.

Khoo, K.S., Ho, L.Y., Lim, H.R., Leong, H.Y. & Chew, K.W. 2021. Plastic waste associated with the COVID-19 pandemic: Crisis or opportunity? *Journal of Hazardous Materials* 417: 126108.

Khouaja, A., Koubaa, A. & Daly, H.B. 2021. Dielectric properties and thermal stability of cellulose high-density polyethylene bio-based composites. *Industrial Crops and Products* 171: 113928.

Li, J., Song, Z., Li, D., Shang, S. & Guo, Y. 2014. Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods. *Industrial Crops and Products* 59: 318-328.

Makhlouf, A., Belaadi, A., Amroune, S., Bourchak, M. & Satha, H. 2022. Elaboration and characterization of flax fiber reinforced high density polyethylene biocomposite: Effect of the heating rate on thermo-mechanical properties. *Journal of Natural Fibers* 19(10): 3928-3941.

Mazur, K., Jakubowska, P., Romańska, P. & Kuciel, S. 2020. Green high density polyethylene (HDPE) reinforced with basalt fiber and agricultural fillers for technical applications. *Composites Part B: Engineering* 202: 108399.

Mulinari, D.R., Voorwald, H.J.C., Cioffi, M.O.H. & da Silva, M.L.C.P. 2017. Cellulose fiber-reinforced high-density polyethylene composites - Mechanical and thermal properties. *Journal of Composite Materials* 51(13): 1807-1815.

Mulinari, D.R., Voorwald, H.J.C., Cioffi, M.O.H., da Silva, M.L.C.P., da Cruz, T.G. & Saron, C. 2009. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. *Composites Science and Technology* 69(2): 214-219.

Pöllänen, M., Suvanto, M. & Pakkanen, T.T. 2013. Cellulose reinforced high density polyethylene composites - Morphology, mechanical and thermal expansion properties. *Composites Science and Technology* 76: 21-28.

- Ren, Z., Guo, R., Zhou, X., Bi, H., Jia, X., Xu, M., Wang, J., Cai, L. & Huang, Z. 2021. Effect of amorphous cellulose on the deformation behavior of cellulose composites: Molecular dynamics simulation. *RSC Advances* 11(33): 19967-19977.
- Rosli, N.A., Wan Ishak, W.H., Darwis, S.S., Ahmad, I. & Mohd Khairudin, M.F.A. 2021. Bio-nanocomposites based on compatibilized poly(lactic Acid) blend-reinforced agave cellulose nanocrystals. *BioResources* 16(3): 5538-5555.
- Rosli, N.A., Ahmad, I., Anuar, F.H. & Abdullah, I. 2019. Effectiveness of cellulosic *Agave angustifolia* fibres on the performance of compatibilised poly(lactic acid)-natural rubber blends. *Cellulose* 26(5): 3205-3218.
- Rosli, N.A., Ahmad, I., Abdullah, I., Anuar, F.H. & Mohamed, F. 2015. Hydrophobic modification of cellulose isolated from *Agave angustifolia* fibre by graft copolymerisation using methyl methacrylate. *Carbohydrate Polymer* 125: 69-75.
- Tajeddin, B. & Abdulah, L.C. 2010. Thermal properties of high density polyethylene kenaf cellulose composites. *Polym. Polymer Composite* 18(5): 257-261.
- Tran, T.N., Paul, U., Heredia-Guerrero, J.A., Liakos, I., Marras, S., Scarpellini, A., Ayadi, F., Athanassiou, A. & Bayer, I.S. 2016. Transparent and flexible amorphous cellulose-acrylic hybrids. *Chemical Engineering Journal* 287: 196-204.
- Wan Ishak, W.H., Rosli, N.A. & Ahmad, I. 2020. Influence of amorphous cellulose on mechanical, thermal, and hydrolytic degradation of poly(lactic acid) biocomposites. *Scientific Reports* 10(1): 11342.
- Xanthopoulou, E., Chrysafi, I., Polychronidis, P., Zamboulis, A. & Bikiaris, D.N. 2023. Evaluation of eco-friendly hemp-fiber-reinforced recycled HDPE composites. *Journal of Composites Science* 7(4): 138.
- Zhang, B., Bu, X., Wang, R., Shi, J., Chen, C. & Li, D. 2021. High mechanical properties of micro fibrillated cellulose/HDPE composites prepared with two different methods. *Cellulose* 28(9): 5449-5462.
- Zhang, L., Liu, H., Zheng, L., Zhang, J., Du, Y. & Feng, H. 1996. Biodegradability of regenerated cellulose films in soil. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35(12): 4682-4685.

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: nafizah@ukm.edu.my