

# Tinjauan Pengaruh Jenis Material *Sizing* Poliuretan, *Silane Coupling Agent*, dan Poliimida pada Serat Karbon terhadap Morfologi dan Sifat Mekanik Komposit Epoksi/Serat Karbon untuk Aplikasi Bilah Turbin Angin

Hardina Putri Kinanty Z, Hosta Ardhyanta, Amaliya Rasyida  
Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)  
*e-mail*: hostaa@mat-eng.its.ac.id

**Abstrak**—Komposit dapat menghasilkan material ringan dengan kekuatan tinggi yang dapat diaplikasikan pada bilah turbin angin. Epoksi adalah salah satu kelompok polimer termoset yang sering digunakan sebagai matriks pada komposit karena sifat mekanik nya yang baik. Serat karbon merupakan salah satu penguat yang paling diminati karena sifat mekanik nya yang luar biasa, menjadikannya sebagai penguat ideal dalam material komposit canggih. Namun serat karbon memiliki permukaan yang halus dan inert yang menghasilkan adhesi pada antarmuka yang lemah dengan epoksi. *Sizing* adalah salah satu metode perlakuan pada permukaan untuk melindungi permukaan serat, selain itu juga dapat membantu meningkatkan sifat adhesi pada antarmuka dengan matriks nya. Pada tinjauan ini telah di analisis terkait potensi dan keefektifan jenis material *sizing* yaitu poliuretan, *silane coupling agent* dan poliimida. Pengujian SEM, FTIR dan XPS dilakukan untuk mengetahui morfologi dari serat karbon dan komposit epoksi/serat karbon, sedangkan untuk mengetahui sifat mekanik komposit epoksi/serat karbon dilakukan dengan pengujian IFSS dan ILSS. Didapatkan bahwa poliuretan adalah material *sizing* paling efektif untuk komposit epoksi/serat karbon.

**Kata Kunci**—Komposit, Serat Karbon, Epoksi, Bilah Turbin Angin.

## I. PENDAHULUAN

KOMPOSIT semakin diminati banyak industri karena material komposit dapat menghasilkan material dengan kombinasi sifat yang tidak ada pada salah satu bahan komponen. Komposit dapat menggabungkan karakteristik terbaik dari masing-masing bahan komponen, sehingga material komposit mudah untuk di rekayasa sesuai dengan aplikasi yang diinginkan [1]. Di sektor energi angin, komposit memberikan atribut kekakuan tinggi untuk komponen seperti penutup spar bilah turbin untuk mengurangi *bending* defleksi dari bilah dan rasio kekuatan terhadap berat yang tinggi [2].

Epoksi adalah salah satu polimer dalam kelompok termoset yang memiliki peran penting dalam material komposit. Epoksi banyak diaplikasikan pada sektor automotif, konstruksi, dan industri dirgantara karena kekuatannya yang baik, stabilitas dimensi, pembasahan yang baik, tahan terhadap api, daya tahan terhadap bahan kimia yang baik, dan *shrinkage* yang rendah [3]. Serat karbon menjadi serat yang paling diminati karena sifat

mekanik nya yang luar biasa, menjadikannya sebagai penguat ideal dalam material komposit canggih [4]. Selain itu serat karbon memiliki kemampuan tahan terhadap suhu tinggi dan stabilitas kimia sehingga serat karbon menjadi penguat yang ideal untuk komposit canggih [5].

Namun, serat karbon memiliki permukaan yang halus dan inert, serat karbon sering menunjukkan daya rekat yang buruk terhadap matriks polimer. Untuk meningkatkan sifat mekanik komposit, kekuatan adhesi antarmuka harus kuat karena kekuatan adhesi pada antarmuka memiliki peran penting pada sifat mekanik komposit [6]. Oleh karena itu, modifikasi permukaan serat diperlukan untuk meningkatkan kekuatan antarmuka dan sifat kompositnya, salah satunya yaitu dengan teknik *sizing*. Selain melindungi permukaan serat karbon dari kerusakan, *sizing* juga dapat membantu meningkatkan sifat adhesi pada antarmuka dengan matriks nya. Komposisi dari *sizing* merupakan faktor penting dalam kinerja komposit [7].

Poliuretan termasuk material *sizing* yang umum digunakan. Namun, sistem matriks poliuretan termoset merupakan perkembangan yang relatif baru [8]. Poliuretan sering digunakan sebagai perekat karena daya rekat yang baik dan sifat luar biasa lainnya yang memungkinkan perekat poliuretan untuk digunakan secara luas dalam beberapa aplikasi [9]. *Silane coupling agent* (SCA) banyak digunakan sebagai *sizing* pada serat karbon karena SCA dianggap efektif pada modifikasi permukaan serat karbon. SCA memiliki sejumlah besar gugus fungsi yang dapat bereaksi dengan permukaan serat karbon dan akan membentuk ikatan kovalen dengan kelompok fungsional dari matriks. Kelompok fungsional berlimpah ini dapat secara efektif meningkatkan pembasahan permukaan serat karbon dan meningkatkan kompatibilitas antara serat karbon dan matriks resin [10]. Poliimida mulai digunakan sebagai material *sizing* karena keunggulannya yaitu tahan terhadap temperatur tinggi dibandingkan dengan beberapa material *sizing* lainnya. Penggunaan poliimida banyak digunakan pada aplikasi temperatur tinggi [11].

Tinjauan ini akan menganalisis terkait potensi dan keefektifan jenis material *sizing* yang digunakan yaitu poliuretan, *silane coupling agent* (SCA) dan poliimida terhadap

morfologi serat karbon, morfologi komposit epoksi/serat karbon, dan sifat mekanik dari komposit epoksi/serat karbon untuk aplikasi bilah turbin angin.

## II. METODOLOGI

Tinjauan ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh material *sizing* poliuretan, *silane coupling agent* (SCA), dan poliimida terhadap morfologi serat karbon dan komposit epoksi/serat karbon, dan sifat mekanik dari komposit epoksi/serat karbon. Selain itu juga untuk mengetahui material *sizing* yang efektif pada komposit epoksi/serat karbon untuk aplikasi pada bilah turbin angin. Pengujian yang dilakukan pada tinjauan ini yaitu *Scanning Electron Microscope* untuk mengetahui morfologi serat karbon dan komposit epoksi/serat karbon. *Fourier Transform Infra Red* dan *X-ray Spectroscopy Electron* untuk mengetahui karakteristik kimia dari permukaan serat karbon, dan *Interfacial Shear Strength* dan *Interlaminar Shear Strength* untuk mengetahui sifat mekanik dari komposit epoksi/serat karbon.

### A. Material

Material yang digunakan pada tinjauan ini yaitu serat karbon, matriks epoksi *Diglycidyl Ether of Bisphenol A*, larutan *sizing* poliuretan, SCA, dan poliimida.

Material yang digunakan pada *sizing* dengan poliuretan yaitu serat karbon yang di produksi oleh BlueStar 0.77dTex 24k dengan prekursor PAN. *Sizing* poliuretan yang digunakan yaitu *Hydrosize U6-01* yang didapatkan dari Michelman, USA. Matriks epoksi yang digunakan yaitu resin epoksi Sika Biresin CR131 (50-100% *bisphenol A diglycidyl ether* (DGEBA), 10-20% *bisphenol F diglycidyl ether* (DGEBF) dan 5-10% 1,4-bis(2,3-epoxypropoxy) butane) dan *hardener triethyleneteramine* (TETA) CH135-4 [8]. Untuk membuat *sizing* dengan *hyperbranched* poliuretan menggunakan *Isophoronedisocyanate* (IPDI), *diethanolamine* (DEOA), *diethylenetriamine* (DETA), *ethylene bis(chloroformate)*, dan *N-Methyl-2-pyrrolidone* (NMP) yang didapatkan dari Sigma-Aldrich, USA [12].

Material yang digunakan pada *sizing* SCA yaitu serat karbon T300 yang didapatkan dari Toray Industries, Inc, Jepang. Resin epoksi yang digunakan yaitu E-51 dan *hardener* H-256. Untuk SCA yang digunakan yaitu *methyltrimethoxysilane* ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , MS, 96%),  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , APS, 97%) dan  $\gamma$ -glycidoxypropyl trimethoxysilane ( $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , GPS, 99%), yang didapatkan dari Aldrich Chemical Co [13].

Material yang digunakan pada *sizing* poliimida yaitu serat karbon T-300 yang didapatkan dari Toray Industries Inc., Jepang. *Pyromellitic dianhydride* (PMDA), 4,4'-oxydianiline (ODA), *N,N-dimethylacetamide* (DMAC), *triethylamine* (TEA) dan metanol yang didapatkan dari Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd., Cina [14].

### B. Preparasi

Metode preparasi dari *sizing* dengan poliuretan yaitu dengan membuat larutan *sizing* dengan melarutkan larutan *sizing* poliuretan berbasis air dengan konten *sizing* 1,0% dengan

*acetone*. Setelah itu serat karbon dicelupkan ke dalam larutan *sizing* dan air dengan perbandingan 1:10. Selanjutnya serat karbon dikeringkan pada temperatur sekitar 140-160°C selama 3 menit [8].

Metode preparasi dari *sizing* dengan SCA dimulai dengan membuat larutan silan dengan mencampurkan 1,5 wt% ke dalam campuran metanol dan air dengan perbandingan 9:1. Setelah itu serat karbon dimasukkan pada larutan tersebut selama 1 jam dengan ultrasonik. Selanjutnya serat karbon dibersihkan dengan air deionisasi untuk menghilangkan sisa SCA. Setelah itu serat karbon dikeringkan dengan oven vakum pada temperatur 80°C semalaman [4].

Metode preparasi dari *sizing* dengan poliimida dimulai dengan mencampurkan dianhidrida dan diamina, setelah itu larutan di aduk selama 2 jam pada temperatur 15°C dibawah nitrogen hingga didapatkan larutan *polyamic acid* (PAA). Setelah itu larutan dipanaskan dengan vakum pada temperatur 80°C untuk mendapatkan polimer PAA dalam kondisi solid. Menambahkan 17 ml *triethylamine* (TEA) pada 2,6 L air deionisasi untuk menyiapkan larutan *aqueous* TEA. Setelah itu PAA solid dimasukkan ke larutan *aqueous* TEA sambil diaduk selama 2 jam pada temperatur ruang hingga didapatkan *sizing* PAA dengan konsentrasi 1%. Memasukkan serat karbon pada larutan *sizing* PAA selama 30 menit, lalu dipanaskan pada temperatur 100, 200, dan 300°C masing-masing selama 1 jam di nitrogen hingga terbentuk lapisan poliimida [15].

### C. Pengujian

*Scanning Electron Microscope* (SEM) adalah salah satu dari mikroskop elektron yang sebagian besar digunakan untuk mengamati fenomena permukaan material. Sampel diambil dalam SEM menggunakan elektron berenergi tinggi, dan elektron/sinar-X yang keluar dianalisis. Elektron/sinar-X yang keluar ini memberikan informasi tentang topografi, morfologi, komposisi, orientasi butiran, informasi kristalografi, dan lainnya dari suatu bahan. Morfologi menunjukkan bentuk dan ukuran, sementara topografi menunjukkan fitur permukaan suatu benda atau bagaimana tampilannya, teksturnya, kehalusannya atau kekasarannya [16].

*Fourier Transform Infra Red* (FTIR) merupakan alat yang digunakan untuk melakukan analisis senyawa organik dan anorganik, selain itu juga menganalisis kualitatif yaitu untuk mengetahui ikatan kimia (gugus fungsi) beserta polanya yang dapat ditentukan dari spektra vibrasi yang dihasilkan oleh suatu senyawa pada panjang gelombang tertentu. FTIR dapat memberikan informasi mengenai material yang belum diketahui (teridentifikasi), mengenai kualitas sampel, dan mengetahui jumlah komponen dalam suatu campuran.. Dalam proses analisis FTIR, sampel mengalami kontak dengan radiasi inframerah. Radiasi inframerah mengalami dampak pada molekul yang mengalami getaran atom, yang akan menghasilkan penyerapan atau transmisi energi tertentu. Setiap molekul memiliki penyerapan berbeda sesuai dengan pola vibrasi dan pola ikatan antar atomnya sehingga menghasilkan frekuensi yang berbeda [17].

*X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) adalah teknik analisis kuantitatif permukaan-sensitif yang menganalisis

Tabel 1.  
Ruang Lingkup Pembahasan

Material <i>Sizing</i>	SEM	FTIR	XPS	IFSS	ILSS
Poliuretan	V	V	V	V	V
<i>Silane coupling agent</i>	V	V	V	V	V
Poliimida	V	V	V	-	-

Tabel 2.  
Komposisi atom pada permukaan serat karbon dengan *sizing* poliuretan

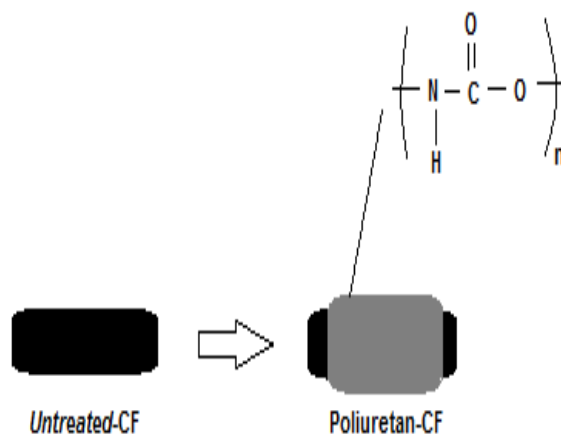
Perlakuan	C	O	N	Si	Na
Tanpa Perlakuan	79,14	17,65	1,14	2,07	-
<i>Sized</i> (0,2%)	78,62	18,09	1,99	1,31	-
<i>Sized</i> (0,4%)	77,71	18,18	3,08	1,03	-
<i>Sized</i> (0,6%)	77,66	18,27	3,22	0,84	-
<i>Sized</i> (0,8%)	76,65	18,07	4,11	1,17	-
<i>Sized</i> (1,0%)	76,6	18,67	2,76	1,98	-
<i>Sized</i> (1,2%)	76,03	18,68	4,28	1,01	-
Tanpa Perlakuan	91,2	6,19	1,24	-	1,35
<i>Sizing</i>	76,1	20,6	2,4	-	0,9
Tanpa Perlakuan	94,6	5,4	-	-	-
<i>Sizing</i>	74,3	20,6	5,4	-	-

Tabel 3.  
Morfologi serat karbon dengan *sizing* poliuretan

Sebelum <i>Sizing</i>	Sesudah <i>Sizing</i>
Halus dan terdapat alur sepanjang arah longitudinal	Halus dan alur tidak terlihat
Halus dan terdapat alur sepanjang arah longitudinal	Kasar dan alur tidak terlihat
Halus dan terdapat alur sepanjang arah longitudinal	Kasar dan alur tidak terlihat

energi fotoelektron (50-2000 eV) yang dipancarkan ketika suatu permukaan dihujani dengan sinar-X dalam ruang hampa. XPS dapat mengukur komposisi unsur permukaan suatu material, dan juga menentukan keadaan ikatan unsur-unsur tersebut. Atom pada permukaan memiliki puncak karakteristik dalam spektrum XPS. Energi dan intensitas puncak ini memungkinkan identifikasi dan kuantifikasi semua elemen permukaan yang ada (kecuali hidrogen). Setiap elemen memiliki energi pengikat karakteristik yang terkait dengan tingkat elektron intinya. Energi kinetik (EK) yang diukur dari fotoelektron yang dikeluarkan ditentukan oleh energi yang masuk dari foton sinar-X, hv [18].

Pengujian *Interfacial Shear Strength* pada tinjauan ini menggunakan metode *microbond test* untuk spesimen dengan *sizing* SCA [13] dan *single fiber fragmentation test* untuk spesimen dengan *sizing* poliuretan [8]. Pengujian IFSS adalah pengujian kekuatan antarmuka antara satu serat karbon dan matriks epoksi. Untuk pengujian *Interlaminar Shear Strength* dilakukan dengan metode *3-point short beam strength* sesuai dengan standar ASTM D2344. Sampel dimuat dalam konfigurasi *3-point bending* sebagai penyangga sederhana menggunakan penyangga silinder dengan diameter 3 mm dan *loading nose* dengan diameter 6 mm. Panjang sampel adalah 6



Gambar 1. Mekanisme *sizing* dengan poliuretan.

kali ketebalan sampel dan lebar 2 kali ketebalan sampel [10], [12].

#### D. Ruang Lingkup Pembahasan

Ruang lingkup pembahasan dari tinjauan ini membahas lima aspek. Ruang lingkup pembahasan ditunjukkan pada Tabel 1.

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### A. Poliuretan

Karakteristik kimia serat karbon *sizing* poliuretan dapat dilihat dengan pengujian FTIR. Hasil pengujian FTIR didapatkan bahwa *sizing* dengan poliuretan menunjukkan perbedaan yang jelas dari serat karbon tanpa perlakuan dan serat karbon dengan *sizing* yaitu C=O dan N-H. Dua puncak ini adalah puncak penyerapan karbamat yang khas yang menunjukkan bahwa *sizing* poliuretan terikat dan diserap secara kimiawi ke permukaan serat karbon [19]. Keberadaan beberapa puncak tersebut dikaitkan dengan uretan (-NHCOO-) dan merupakan bagian yang paling reaktif dalam poliuretan [20] seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.

*Sizing* dengan poliuretan dapat meningkatkan presentase oksigen, nitrogen, rasio atom O/C, dan rasio N/C. Didapatkan bahwa gugus karbonil dan karboksil tidak mengalami perubahan yang signifikan, namun gugus hidroksil mengalami penurunan dari 20,1% menjadi 10,4% [21]. Penurunan ini mungkin dikarenakan karbon yang mengikat nitrogen dari poliuretan [22]. Selain itu terjadi peningkatan presentase ikatan C-N, yang juga meningkatkan konsentrasi dari oksigen dan nitrogen. Selain itu, didapatkan bahwa peningkatan konsentrasi dari *sizing* poliuretan dapat meningkatkan presentase oksigen pada permukaan serat karbon [12], [19], [20]. Hasil pengujian XPS ditunjukkan pada Tabel 2.

Morfologi permukaan serat karbon sebelum diberi perlakuan yaitu relatif halus. Kekasaran menjadi meningkat pada permukaan serat karbon dan tekstur alur sejajar arah longitudinal pada serat karbon akibat karbonisasi dari prekursor berbasis PAN menjadi tidak terlihat setelah diberi *sizing* poliuretan [8], [12], [19]. *Sizing* poliuretan yang terdistribusi merata di berbagai arah pada permukaan serat karbon membuat

Tabel 4.  
Hasil pengujian IFSS dengan *sizing* poliuretan.

Sebelum <i>Sizing</i> (MPa)	Sesudah <i>Sizing</i> (MPa)	Kenaikan (%)
23	59	156
22	59	168
28,0±6	13,5±2	-

Tabel 5.  
Komposisi permukaan serat karbon dengan *sizing* SCA

<i>Sizing</i>	C	O	N	Si
<i>Desized</i>	85,5	11,8	2,7	-
Amino silan	64,4	24,8	3,6	7,2
Tanpa perlakuan	81,12	17,69	0,87	0,32
Amino silan	70,60	19,25	4,46	5,69
Tanpa Perlakuan	78,28	16,97	4,75	-
Metil silan	75,01	19,37	1,48	4,14
Amino silan	72,65	19,26	4,51	3,58
Epoksi silan	77,89	18,27	1,84	2,00
Epoksi	78,4	20,7	-	0,9
Epoksi silan	64,7	29,1	-	6,2

permukaan serat karbon menjadi lebih kasar, yang dapat menyebabkan *interlocking* mekanik antara serat dan matriks [12].

Keberadaan lapisan poliuretan akan terus bertambah seiring bertambahnya konsentrasi dari *sizing* poliuretan yang membuat morfologi dari serat karbon menjadi semakin kasar [19]. Hasil pengujian morfologi serat karbon dari beberapa penelitian ditunjukkan pada Tabel 3.

Morfologi pada komposit epoksi/serat karbon tanpa perlakuan terlihat jelas mengalami *pull-out*. Selain itu, terdapat banyak rongga disekitar serat. Pada serat karbon dengan *sizing* poliuretan, rongga antara serat dan matriks berkurang dan memiliki antarmuka yang mulus yang mengindikasikan antarmuka yang baik antara serat karbon dan matriks. Selain itu permukaan serat karbon juga terlihat kasar karena matriks epoksi yang masih melekat di permukaan serat karbon [12].

Nilai IFSS pada komposit epoksi/serat karbon mengalami kenaikan. Kenaikan ini dikarenakan bertambahnya gugus fungsi pada permukaan serat karbon, selain itu meningkatnya kekasaran permukaan serat juga dapat meningkatkan ikatan antarmuka dengan adanya *interlocking* mekanik. Selain itu didapatkan bahwa perbedaan temperatur *curing* tidak memiliki pengaruh yang signifikan pada nilai IFSS komposit [8]. Namun, adsorpsi *sizing* dapat mengurangi reaktivitas serat ke matriks karena gugus fungsional reaktif pada permukaan serat dan dalam *sizing* terlibat dalam proses adsorpsi dan karenanya tidak tersedia untuk reaksi dengan matriks. Adsorpsi *sizing* tersebut yang menyebabkan antarmuka yang lemah antara serat dan matriks [21]. Hasil pengujian IFSS ditunjukkan pada Tabel 4.

Nilai ILSS dari komposit epoksi/serat karbon dengan *sizing* poliuretan mengalami kenaikan 44% dibandingkan komposit epoksi/serat karbon tanpa perlakuan yaitu dari  $61,7 \pm 1,3$  MPa menjadi  $88,6 \pm 3,9$  MPa. Kenaikan dikarenakan bertambahnya gugus fungsi yang mengandung oksigen dan nitrogen pada



Gambar 2. Mekanisme *sizing* dengan *silane coupling agent*.

Tabel 6.  
Morfologi serat karbon dengan *sizing* SCA

Sebelum <i>Sizing</i>	Sesudah <i>Sizing</i>
Terdapat alur sepanjang arah longitudinal	Alur menjadi tidak terlihat
Halus dan terdapat alur sepanjang arah longitudinal	Kasar dan alur menjadi tidak terlihat
Halus	Kasar

Tabel 7.  
Morfologi komposit epoksi/serat karbon dengan *sizing* SCA

Sebelum <i>Sizing</i>	Sesudah <i>Sizing</i>
Retak pada antarmuka dan monofilamen serat rusak	Permukaan serat karbon kasar
Permukaan serat karbon halus	Permukaan serat karbon kasar

permukaan serat karbon. Gugus fungsi ini dapat berikatan dengan matriks yang akan meningkatkan ikatan antarmuka antara serat dan matriks. Selain itu hasil SEM permukaan komposit epoksi/serat karbon dengan pola patahan hasil dari pengujian ILSS juga menunjukkan bahwa komposit epoksi/serat karbon dengan *sizing* poliuretan memiliki antarmuka yang jauh lebih baik dibandingkan komposit epoksi/serat karbon tanpa perlakuan [12].

### B. Silane Coupling Agent

Serat karbon dengan *sizing* SCA dapat memunculkan gugus fungsi yang khas yaitu Si-O-Si atau Si-O-C [13]. Puncak -Si-O-C mengkonfirmasi reaksi dehidrasi dan kondensasi antara SCA dan serat karbon telah terjadi. Puncak -Si-O-Si menunjukkan pembentukan rantai polisiloksan oleh reaksi kondensasi antara molekul silane. Kelompok -Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> atau -Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> pada SCA dihidrolisis untuk menghasilkan kelompok -Si(OH)<sub>3</sub>. Kelompok -Si(OH)<sub>3</sub> dikombinasikan dengan permukaan serat karbon yang telah terhidrosilasi dengan proses dehidrasi dan kondensasi untuk membentuk ikatan Si-O-C. Mekanisme *sizing* dengan SCA ditunjukkan pada Gambar 2 [3], [13].

Hasil pengujian XPS didapatkan bahwa terdapat Pada serat karbon tanpa perlakuan tidak terdapat elemen Si, namun pada serat karbon dengan *sizing* beberapa jenis SCA terdapat elemen Si, yang menandakan adanya oligomer siloksan pada permukaan serat karbon [4], [13]. Persentase oksigen, silikon dan unsur nitrogen pada permukaan serat karbon dengan SCA meningkat secara signifikan [10]. Komposisi permukaan serat karbon ditunjukkan pada Tabel 5.

Permukaan serat karbon yang diberi *sizing* dengan SCA menjadi lebih kasar dibandingkan serat karbon tanpa perlakuan. Selain itu, pada serat karbon tanpa perlakuan memiliki banyak

Tabel 8.  
Hasil pengujian IFSS dengan *sizing* SCA.

SCA	Sebelum <i>Sizing</i> (MPa)	Sesudah <i>Sizing</i> (MPa)	Kenaikan (%)
Amino silan	40,72	58,03	42,3
Metil silan	58,15	72,09	24
Amino silan	58,15	76,99	32
Epoksi silan	58,15	79,09	36
Epoksi silan	83,8±11,1	96,0±17,8	14,5

Tabel 9.  
Karakteristik kimia serat karbon dengan *sizing* poliimida

Perlakuan	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Gugus Fungsi
<i>Sizing</i> PAA	1722	C=O
	1660	Imida I
	1546	Imida II (N-H)
<i>Sizing</i> Poliimida	1776, 723	C=O
	1727	-CONCO, C=O simetris
	1380	N-C
Tanpa Perlakuan	3433	O-H
	1660	C=O
	1100	C-O
<i>Sizing</i> Poliimida	1499	Cincin Benzena
	1780	C=O asimetris
	1720	C=O simetris
	1383	C-N
	733	C=O
<i>Sizing</i> Poliimida	1778	C=O asimetris
	1720	C=O simetris
	1372, 716	C-N

tekstur alur sepanjang arah longitudinal serat akibat karbonisasi dari prekursor serat karbon. Namun, alur menjadi tidak terlihat setelah diberi *sizing* SCA karena pembentukan lapisan tipis oligomer siloksan pada permukaan serat karbon. Selain itu, tidak ada perbedaan dalam morfologi permukaan untuk perbedaan jenis SCA pada serat karbon yang diberi *sizing* karena mekanisme reaksi yang sama pada serat. Pembentukan lapisan tipis oligomer siloksan pada permukaan serat karbon diaktifkan oleh reaksi SCA terhidrolisis dan kelompok hidroksil pada serat karbon [4], [13], [22]. Hasil morfologi serat karbon dari beberapa penelitian ditunjukkan pada Tabel 6.

Morfologi komposit epoksi/serat karbon dengan *sizing* SCA didapatkan bahwa hasil patahan serat karbon dengan *sizing* SCA memiliki permukaan yang lebih kasar. Permukaan yang kasar disebabkan matriks epoksi yang masih melekat pada permukaan serat karbon, berbeda dengan permukaan serat karbon tanpa perlakuan yang memiliki permukaan yang halus [22]. Pada komposit epoksi/serat karbon tanpa perlakuan, terdapat retak pada antarmuka antara serat dan matriks sepanjang arah longitudinal serat. Selain itu beberapa monofilamen serat rusak. Retak pada antarmuka antara serat karbon dan matriks sepanjang arah longitudinal serat juga mengindikasikan antarmuka yang buruk karena matriks epoksi tidak dapat mengikat serat karbon sebagaimana fungsi dari matriks pada komposit yang mengindikasikan adhesi antarmuka antara serat karbon dan resin epoksi benar-benar



Gambar 3. Mekanisme *sizing* dengan poliimida.

Tabel 10.  
Morfologi serat karbon dengan *sizing* poliimida

Sebelum <i>Sizing</i>	Sesudah <i>Sizing</i>
Terdapat alur sepanjang arah longitudinal	Alur sedikit tidak terlihat
Terdapat cacat dan alur sepanjang arah longitudinal	Alur menjadi tidak terlihat
Terdapat alur sepanjang arah longitudinal	Alur menjadi tidak terlihat, tidak terdapat cacat

lemah. Setelah *sizing* dengan SCA, ikatan fisikokimia yang baik antara serat dan matriks menjadi lebih baik [10]. Hasil morfologi serat karbon dari beberapa penelitian ditunjukkan pada Tabel 7.

*Sizing* dengan SCA dapat meningkatkan nilai IFSS, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 8. Kenaikan nilai IFSS dikarenakan SCA pada permukaan serat karbon dapat menghasilkan peningkatan energi permukaan serat, yang bermanfaat untuk infiltrasi serat karbon oleh matriks. Gugus fungsi pada SCA juga dapat bereaksi dengan permukaan serat karbon serta matriks. Reaksi kimia ini dapat membentuk ikatan kimia berenergi tinggi dan mencegah kerusakan antarmuka dari komposit epoksi/serat karbon [10]. SCA jenis metil silane dapat meningkatkan nilai IFSS karena gugus alkil pada metil silane yang berada pada permukaan serat karbon meningkatkan kompatibilitas dengan resin epoksi sehingga dapat meningkatkan ikatan antarmuka antara serat dan matriks. Untuk serat karbon dengan SCA jenis amino silane, kenaikan nilai IFSS karena terjadinya ikatan silang dan reaksi *curing* antara gugus amino dalam amino silane dan epoksi yang selanjutnya dapat meningkatkan kekuatan ikatan antarmuka. Untuk serat karbon dengan SCA jenis epoksi silane, kenaikan nilai IFSS dikarenakan interaksi antara kelompok epoksi pada permukaan serat karbon dan matriks epoksi [13].

Nilai ILSS dari komposit epoksi/serat karbon dengan *sizing* SCA mengalami kenaikan 34% dibandingkan komposit epoksi/serat karbon tanpa perlakuan yaitu dari 50,43 MPa menjadi 67,55 MPa. Nilai ILSS komposit epoksi/serat karbon dengan *sizing* SCA juga lebih tinggi dibandingkan komposit epoksi/serat karbon dengan perlakuan oksidasi. Kenaikan ILSS ini membuktikan bahwa peningkatan gugus fungsi yang mengandung oksigen, silikon, dan nitrogen dapat meningkatkan interaksi kimia antara matriks dan serat dan meningkatkan ikatan antarmuka pada komposit epoksi/serat karbon. Gugus fungsi pada SCA dapat bereaksi dengan permukaan serat karbon serta matriks. Reaksi kimia ini dapat

Tabel 11.

Rasio komposisi O/C, N/C, Si/C serat karbon dengan *sizing* SCA, poliuretan, dan poliimida.

Material <i>Sizing</i>	O/C		N/C		Si/C	
	SB	SS	SB	SS	SB	SS
SCA	0,138	0,385	0,031	0,056	-	0,112
	0,218	0,272	0,010	0,063	0,004	0,081
		0,258		0,019		0,055
	0,216	0,265	0,061	0,062	-	0,049
		0,234		0,024		0,026
Poliuretan	0,264	0,449	-	-	0,011	0,096
	0,067	0,271	0,013	0,031	-	-
Poliimida	0,057	0,277	-	0,068	-	-
	-	0,15	-	-	-	-

membentuk ikatan kimia berenergi tinggi dan mencegah kerusakan antarmuka dari komposit epoksi/serat karbon. Selain itu, meningkatnya kekasaran permukaan serat karbon juga dapat meningkatkan ikatan antarmuka dari komposit epoksi/serat karbon karena adanya *interlocking* mekanik antara serat dan matriks [10].

C. Poliimida

Pada *sizing* dengan poliimida, ketika serat karbon dengan lapisan PAA dipanaskan, asam PAA berubah menjadi poliimida. Spektrum FTIR dari serat karbon berlapis poliimida terdapat yaitu terdapat puncak khas asimetris dan simetris C=O dan C-N, sedangkan puncak N-H menghilang [11], [14], [15]. Mekanisme *sizing* dengan poliimida ditunjukkan pada Gambar 3. Hasil pengujian FTIR dengan *sizing* poliimida ditunjukkan pada Tabel 9.

Pada hasil XPS, terdapat puncak N1s yang muncul setelah serat karbon diberi *sizing* poliimida [14] dan didapatkan rasio O/C dari serat karbon dengan *sizing* poliimida adalah 0,15 [11].

Morfologi dari serat karbon tanpa perlakuan terdapat beberapa retakan dan cacat. *Sizing* dengan poliimida membuat permukaan serat karbon dilapisi dengan lapisan poliimida yang kontinu dan seragam tetapi tidak terlalu halus. Dibandingkan dengan serat karbon tanpa perlakuan, tekstur alur sepanjang arah longitudinal ini sebagian besar telah hilang dan menjadi buram dan kasar [22]. Setelah diberi *sizing* dengan poliimida, kedalaman tekstur alur tersebut menjadi sangat dangkal. Tidak ada cacat permukaan yang signifikan pada permukaan serat karbon yang dilapisi poliimida dan lapisan poliimida terlihat kontinu dan seragam pada permukaan serat karbon [11], [15]. Hasil morfologi serat karbon dari beberapa penelitian ditunjukkan pada Tabel 10.

D. Komparasi dan Aplikasi

Karakteristik kimia dari pengaruh *sizing* pada serat karbon dilakukan dengan melakukan pengujian FTIR dan XPS. Pada beberapa penelitian terkait pengaruh *sizing* pada serat karbon, didapatkan beberapa material *sizing* dapat meningkatkan gugus fungsi pada permukaan serat karbon. Pada serat karbon tanpa perlakuan hanya terdapat beberapa puncak yang lemah. Pada beberapa penelitian juga didapatkan bahwa puncak pada serat karbon tanpa perlakuan tidak terlihat dengan jelas. Namun, setelah di beri *sizing* terdapat beberapa puncak yang muncul pada spektra FTIR. Pada *sizing* dengan *silane coupling agent* (SCA) terdapat puncak Si-O-Si yang mengindikasikan

Tabel 12.

Nilai IFSS dari masing-masing material *sizing*

Material <i>Sizing</i>	IFSS		Kenaikan (%)
	SB (MPa)	SS (MPa)	
SCA	40,72	58,03	42,5
		72,09	24
	58,15	76,99	32
		79,09	36
	83,8±11,1	96,0±17,8	14,5
Poliuretan	23 dan 22	59 dan 59	156 dan 168
	28,0±6	13,5±2	-

Tabel 13.

Nilai ILSS dari masing-masing material *sizing*

Material <i>Sizing</i>	ILSS		Kenaikan (%)
	SB (MPa)	SS (MPa)	
SCA	50,43	67,55	34
Poliuretan	61,7±1,3	88,6±3,9	44

keberadaan lapisan polisiloksan pada permukaan serat karbon, selain itu juga puncak Si-O-C yang mengindikasikan terjadinya rekasi kondensasi antara SCA dan serat karbon pada permukaan serat. Pada *sizing* dengan poliuretan terdapat puncak karbamat pada permukaan serat karbon. Pada *sizing* dengan poliimida ditandai dengan terdapatnya puncak asimetris dan simetris C=O, terdapat C-N, dan hilangnya puncak N-H pada permukaan serat karbon yang mengindikasikan *polyamic acid* (PAA) telah berubah menjadi poliimida. Hasil pengujian XPS ditunjukkan pada Tabel 11.

Morfologi serat karbon dengan *sizing* yang didapatkan dari beberapa material *sizing* menunjukkan perbedaan dibandingkan serat karbon tanpa perlakuan. Serat karbon dengan *sizing* dapat menutupi tekstur alur sepanjang serat karbon tanpa perlakuan yang berasal dari prekursor PAN yang digunakan dalam pembuatan serat karbon. Material *sizing* SCA dan poliuretan dapat meningkatkan kekasaran permukaan dari serat karbon. Pada *sizing* serat karbon dengan poliimida tidak meningkatkan kekasaran permukaan, namun dapat menutupi tekstur alur dari serat karbon tanpa perlakuan. Peningkatan kekasaran pada serat karbon dapat meningkatkan *interlocking* mekanik, karena matriks dapat mengalir di atas serat karbon, mengisi rongga, kerutan, dan pori-pori pada permukaan serat karbon dan mengikat ke permukaan tersebut [23].

Untuk pengaruh *sizing* pada serat karbon terhadap morfologi komposit epoksi/serat karbon didapatkan bahwa material *sizing* SCA dan poliuretan dapat meningkatkan antarmuka antara serat karbon dan matriks epoksi. Antarmuka dari komposit epoksi/serat karbon dengan *sizing* terlihat mulus. Selain itu, komposit epoksi/serat karbon dengan *sizing* juga menunjukkan berkurangnya jarak pada antarmuka dibandingkan dengan serat karbon tanpa perlakuan. Pada komposit epoksi/serat karbon tanpa perlakuan terdapat jarak yang jelas, *pull-out* dan *debonding* antara serat karbon dan matriks epoksi. *Debonding* berasal dari sifat antarmuka yang lebih lemah. *Debonding* adalah mekanisme energi disipasi moderat yang menahan kerja fraktur di bagian depan retak dengan mengonsumsi sebagian energi yang diterapkan secara eksternal. Pada hasil patahan serat karbon yang diberi *sizing* didapatkan permukaan serat



karbon yang kasar karena matriks epoksi yang masih melekat pada serat karbon yang mengindikasikan bahwa antarmuka antara serat dan matrik yang baik karena matriks epoksi dapat mengikat serat karbon [24].

Dari hasil penelitian terkait *sizing* pada serat karbon terhadap komposit epoksi/serat karbon dengan SCA dan poliuretan, didapatkan bahwa pemberian *sizing* dapat meningkatkan nilai IFSS dari komposit epoksi/serat karbon. Kenaikan nilai IFSS dengan *sizing* didapatkan karena lapisan *sizing* pada permukaan serat karbon meningkatkan gaya geser pada antarmuka dan meningkatkan transfer beban antara permukaan matriks epoksi dan serat karbon [25]. Kekuatan antarmuka menentukan tingkat *debonding* dan panjang serat *pull-out*. Kekuatan antarmuka yang lebih rendah memberikan panjang *debond* yang lebih besar dan kemungkinan lebih tinggi untuk kegagalan serat [24]. Selain itu peningkatan kekasaran permukaan dan kompatibilitas kimia yang lebih baik dengan matriks juga menjadi alasan peningkatan nilai IFSS dari masing-masing material *sizing*. Tabel komparasi nilai IFSS dari masing-masing material *sizing* ditunjukkan pada Tabel 12.

Nilai ILSS dari masing-masing serat karbon dengan *sizing* mengalami kenaikan dibandingkan serat karbon tanpa perlakuan. Peningkatan ini membuktikan ikatan antarmuka antara matriks dan serat yang lebih baik dibandingkan tanpa *sizing*, dimana transfer tegangan menjadi lebih efisien [25], [26]. Peningkatan ini juga dikarenakan serat karbon sesuai dengan perannya yaitu sebagai penguat. Kegagalan interlaminar biasanya karena matriks yang sifatnya lebih lemah mengatur kekuatan struktural komposit [27]. Meningkatnya kandungan gugus fungsional yang mengandung oksigen dapat meningkatkan aktivitas kimia antara serat karbon dan resin epoksi, yang juga menghasilkan peningkatan adhesi serat karbon dan epoksi dan akhirnya dapat meningkatkan sifat mekanik dari komposit [28]. Tabel komparasi nilai ILSS dari masing-masing material *sizing* ditunjukkan pada Tabel 13.

Sensitivitas sifat komposit terhadap adhesi serat-matriks akan diatur oleh bagaimana matriks dan serat dihubungkan dan bagaimana beban yang diterapkan ditransfer dan didistribusikan dalam komposit. Kekuatan tarik dapat meningkat dengan meningkatnya kekuatan IFSS hanya selama kegagalan terutama pada antarmuka. Namun, jika kekuatan antarmuka terlalu lemah, komposit gagal sebelum waktunya karena pelemahan kumulatif material. Ketika kekuatan ikatan antarmuka berlebihan, mode kegagalan berubah menjadi seperti material getas. Selain kekuatan tarik, kekuatan flexural juga mengalami peningkatan ketika antarmuka antara serat dan matrik menjadi lebih baik. Peningkatan ini terlihat pada kekakuan dan kekuatan flexural ketika IFSS meningkat dari tingkat sedang ke tingkat tertinggi. Peningkatan kekakuan ini disebabkan oleh adanya interfase modulus tinggi dan bahwa kekuatan dikaitkan dengan kemampuan antarmuka yang kuat untuk menekan kegagalan interlaminar [28]. Pada aplikasi bilah turbin angin dibutuhkan nilai ILSS sebesar 47 MPa untuk mencegah terjadinya kegagalan delaminasi pada struktur komposit [2]. Penggunaan *sizing* dengan SCA dapat memenuhi nilai ILSS tersebut yaitu dengan nilai 67,55 MPa. Untuk *sizing* poliuretan didapatkan nilai ILSS sebesar 88,6±3,9 MPa.

#### IV. KESIMPULAN

Pada tinjauan ini telah dilakukan analisis pengaruh jenis material *sizing* pada serat karbon terhadap morfologi dan sifat mekanik komposit epoksi/serat karbon. Pada morfologi serat karbon didapatkan bahwa pemberian *sizing* dengan SCA dan poliuretan dapat meningkatkan kekasaran pada serat karbon dan melapisi tekstur alur yang terdapat pada permukaan serat karbon. Sedangkan dengan *sizing* poliimida dapat melapisi tekstur alur yang terdapat pada permukaan serat karbon. Untuk morfologi komposit epoksi/serat karbon didapatkan bahwa pemberian *sizing* dengan SCA dan poliuretan dapat mengurangi jarak antara serat karbon dan matriks epoksi, patahan serat karbon masih berikatan dengan matriks epoksi. Untuk *sizing* dengan poliimida belum ada publikasi terkait pengaruh *sizing* poliimida terhadap komposit epoksi/serat karbon. Untuk sifat mekanik dengan pemberian *sizing* SCA dapat meningkatkan nilai IFSS sebesar 14,5-42,5% dan ILSS sebesar 34%, sedangkan *sizing* poliuretan dapat meningkatkan nilai IFSS sebesar 156-168% dan ILSS meningkat sebesar 44%. Jenis material *sizing* yang paling efektif untuk komposit epoksi/serat karbon adalah poliuretan, dengan meningkatkan nilai IFSS sebesar 156-168% dan nilai ILSS sebesar 44%. Hasil ILSS dari masing-masing material *sizing* dapat memenuhi standar nilai ILSS yang dibutuhkan dari aplikasi bilah turbin angin yaitu 67,55 MPa untuk *sizing* SCA dan 88,6±3,9 MPa untuk *sizing* poliuretan.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Y. Ren, L. Qiu, S. Yuan, and F. Fang, "Gaussian mixture model and delay-and-sum based 4D imaging of damage in aircraft composite structures under time-varying conditions," *Mech. Syst. Signal Process.*, vol. 135, p. 106390, 2020.
- [2] N. Hiremath, S. Young, H. Ghossein, D. Penumadu, U. Vaidya, and M. Theodore, "Low cost textile-grade carbon-fiber epoxy composites for automotive and wind energy applications," *Compos. Part B Eng.*, p. 108156, 2020.
- [3] Z. Wu, Q. Zhuo, T. Sun, and Z. Wang, "Mechanical properties of epoxy resins reinforced with synthetic boehmite (AlOOH) nanosheets," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 5, 2015.
- [4] S. Jiang, Q. Li, Y. Zhao, J. Wang, and M. Kang, "Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 110, pp. 87–94, 2015.
- [5] R. Ma, W. Li, M. Huang, X. Liu, and M. Feng, "Enhancing strength and toughness of carbon fibers reinforced rigid polyurethane composites with low fiber content," *Polym. Test.*, vol. 71, pp. 156–162, 2018.
- [6] J. Jang and H. Yang, "The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 9, pp. 2297–2303, 2000.
- [7] J. Zhang, "Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites," 2012.
- [8] F. Gnädinger, P. Middendorf, and B. Fox, "Interfacial shear strength studies of experimental carbon fibres, novel thermosetting polyurethane and epoxy matrices and bespoke sizing agents," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 133, pp. 104–110, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.07.029.
- [9] H. Somarathna, S. N. Raman, D. Mohotti, A. A. Mutalib, and K. H. Badri, "The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 190, pp. 995–1014, 2018.
- [10] Z. Wen *et al.*, "A two-step carbon fiber surface treatment and its effect on the interfacial properties of CF/EP composites: The electrochemical oxidation followed by grafting of silane coupling agent," *Appl. Surf. Sci.*,

- vol. 486, pp. 546–554, 2019.
- [11] E. A. M. Hassan, D. Ge, S. Zhu, L. Yang, J. Zhou, and M. Yu, “Enhancing CF/PEEK composites by CF decoration with polyimide and loosely-packed CNT arrays,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 127, p. 105613, 2019.
- [12] M. Andideh and M. Esfandeh, “Effect of surface modification of electrochemically oxidized carbon fibers by grafting hydroxyl and amine functionalized hyperbranched polyurethanes on interlaminar shear strength of epoxy composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 123, pp. 233–242, 2017.
- [13] N. Zheng, J. He, D. Zhao, Y. Huang, J. Gao, and Y.-W. Mai, “Improvement of atomic oxygen erosion resistance of carbon fiber and carbon fiber/epoxy composite interface with a silane coupling agent,” *Mater. Des.*, vol. 109, pp. 171–178, 2016.
- [14] S. He *et al.*, “Polyimide nano-coating on carbon fibers by electrophoretic deposition,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 381, no. 1–3, pp. 118–122, 2011.
- [15] H. Yuan, C. Lu, S. Zhang, and G. Wu, “Preparation and characterization of a polyimide coating on the surface of carbon fibers,” *New Carbon Mater.*, vol. 30, no. 2, pp. 115–121, 2015.
- [16] G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, and H.-G. Herrmann, *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Woodhead Publishing, 2016.
- [17] A. Kumari, J. Kaur, and S. Bhattacharyya, “Application of fourier transform-infrared spectroscopy as a tool for early cancer detection,” *Am. J. Biomed. Sci.*, vol. 10, no. 3, 2018.
- [18] M. Inagaki and F. Kang, *Materials science and engineering of carbon: characterization*. Butterworth-Heinemann, 2016.
- [19] T. Zhang, Y. Zhao, H. Li, and B. Zhang, “Effect of polyurethane sizing on carbon fibers surface and interfacial adhesion of fiber/polyamide 6 composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 16, p. 46111, 2018.
- [20] A. Reghunadhan and S. Thomas, “@article{dilsiz2000effect, title={Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion}, author={Dilsiz, Nursel and Wightman, JP}, journal={Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects}, vol.,” in *Polyurethane Polymers*, Elsevier, 2017, pp. 1–16.
- [21] N. Dilsiz and J. P. Wightman, “Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 325–336, 2000.
- [22] B. Yu, Z. Jiang, X.-Z. Tang, C. Y. Yue, and J. Yang, “Enhanced interphase between epoxy matrix and carbon fiber with carbon nanotube-modified silane coating,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 99, pp. 131–140, 2014.
- [23] J. von Fraunhofer, “Adhesion and Cohesion,” *Int. J. Dent.*, 2012.
- [24] K. G. Dassios, “A review of the pull-out mechanism in the fracture of brittle-matrix fibre-reinforced composites,” *Adv. Compos. Lett.*, vol. 16, no. 1, p. 096369350701600102, 2007.
- [25] W. Han, H.-P. Zhang, J. Tavakoli, J. Campbell, and Y. Tang, “Polydopamine as sizing on carbon fiber surfaces for enhancement of epoxy laminated composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, pp. 626–632, 2018.
- [26] S. Chen, Y. Cao, and J. Feng, “Polydopamine as an efficient and robust platform to functionalize carbon fiber for high-performance polymer composites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 1, pp. 349–356, 2014.
- [27] R. Talreja and C. V. Singh, *Damage and failure of composite materials*. Cambridge University Press, 2012.
- [28] L. T. Drzal and M. Madhukar, “Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 3, pp. 569–610, 1993.