

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Klasifikasi polymer blend dan thermoplastic elastomer (TPE)

Polymer blend secara umum dapat dikategorikan dalam dua klas utama: immiscible blend dan miscible blend. Immiscible blend adalah campuran yang terdiri dari dua fasa yang berbeda, tetapi dalam aplikasinya masih banyak digunakan, seperti toughened plastic. Miscible blend adalah campuran yang mempunyai fasa homogen tunggal dan bisa menghasilkan sifat tertentu yang berbeda dengan komponen penyusunnya. Selain dari dua kategori tersebut, terdapat juga blend kategori yang ketiga, sering dikenal sebagai technologically compatible blend atau alloy. Alloy adalah campuran yang mempunyai dua atau lebih fasa berbeda skala mikro, tetapi sifat-sifat makroskopiknya sama dengan material satu fasa (Utracki, 1990).

Blend rubber-thermoplastic dapat diklasifikasikan dalam tiga jenis:

- (1) Rubber toughened thermoplastic tahan bentur;
- (2) Blend vulcanizable rubber, yang mengandung sejumlah resin yang dapat beraksi sebagai reinforcing agent atau stiffening agent; dan
- (3) Blend yang mempunyai sifat thermoplastic elastomer, atau secara umum dikenal sebagai thermoplastic elastomer (TPE) (De dan Bhowmick, 1990).

Sedangkan TPE dapat diklasifikasikan sesuai kimia dan morfologinya sebagai berikut:

- (1) Lunak (soft) triblock copolymer; seperti styrene-butadiene-styrene (SBS) atau styrene-ethylenebutylene-styrene (SEBS) dan lain-lain;
- (2) Keras (hard) multiblock copolymer, seperti thermoplastic polyurethane (TPU), thermoplastic polyamide (TPA) dan lain-lain; dan
- (3) Blend rubber dengan thermoplastic dan aplikasi vulkanisasi dinamik, seperti polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber (PP/EPDM) tanpa cross-link dan dengan cross-link atau cross-link sebagian (De dan Bhowmick, 1990).

Bidang TPE yang berbasis polyolefin rubber/thermoplastic, berkembang dalam dua klas produk berbeda. Klas yang pertama adalah blend sederhana yang disebut

dengan thermoplastic elastomeric olefin (TEO) yang didasarkan ASTM D5593. Klas yang kedua adalah fasa karet yang divulkanisasi dinamik, menghasilkan thermoplastic vulcanizate (TPV) atau dynamic vulcanizate (DV) yang didasarkan pada ASTM D5046.

2.2. Vulkanisasi Dinamik

Proses vulkanisasi dinamik pertama sekali ditemukan oleh Gessler tahun 1962. TPE pertama yang diperkenalkan ke pasaran yang didasarkan pada crosslinked rubber-thermoplastic, adalah produk hasil temuan W. K. Fisher, yaitu blend PP/EPDM dimana fasa EPDM divulkanisasi secara parsial dengan peroksida, pada tahun 1972. Fisher mengontrol derajat vulkanisasi dengan jumlah peroksida yang dibatasi, untuk menjaga blend agar dapat diproses seperti memproses thermoplastic. Peningkatan properti blend tersebut dilakukan oleh Coran, Das dan Patel pada tahun 1978 dengan memvulkanisasi pada kondisi dynamic shear, disamping plastisitas blend tetap terjaga. Selanjutnya properti blend tersebut ditingkatkan lagi oleh Sabet Abdou-Sabet dan Fath pada tahun 1982 dengan menggunakan resin phenolic sebagai curative, untuk meningkatkan sifat seperti karet dan karakteristik alir (pemrosesan). Sejumlah penelitian mengenai TPE yang divulkanisasi dinamik dilakukan secara intensif oleh Coran dan Patel pada awal tahun 1980 (Sabet dan Datta, 2000). Penelitian-penelitian tersebut dilakukan dengan menggunakan berbagai jenis karet dan thermoplastik pada berbagai komposisi. Karet yang digunakan meliputi butyl rubber (IIR), EPDM, natural rubber (NR), butadiene rubber (BR), styrene-butadiene rubber (SBR), ethylene vinyl acetate (EVA), acrylate rubber (ACM), chlorinated polyethylene (CM), polychloroprene (CR) dan nitrile rubber (NBR). Thermoplastic yang digunakan meliputi polypropylene (PP), polyethylene (PE), polystyrene (PS), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), styrene acrylonitrile (SAN), polymethyl methacrylate (PMMA), polybutylene terephthalate (PBT), polyamide (PA) dan polycarbonate (PC). Hanya sedikit dari blend tersebut yang sudah komersial, karena kebanyakan dari blend tersebut tidak kompatibel secara teknologi dan kemudian memerlukan satu atau lebih tahapan untuk membuatnya kompatibel.

TPV merupakan produk kedua terbesar dari kelompok soft thermoplastic elastomer, setelah styrenic-based block copolymer. Dynamic vulcanizate yang sudah komersial umumnya didasarkan pada blend karet EPDM tak jenuh dan polypropylene, dan selebihnya adalah kombinasi dari butyl rubber, natural rubber atau nitrile rubber

dengan polypropylene (Sabet dan Datta, 2000). Sistem-sistem blend tersebut yang mempunyai properti yang paling mirip dengan karet vulkanisasi adalah pada kisaran hardness 40-90 Shore A.

2.3. Produksi Thermoplastic Vulcanizate (TPV)

Polymer blend biasanya dibuat dengan metode melt mixing, solution blending atau latex blending. TPV normalnya diproduksi dengan teknik melt mixing. Umumnya, extruder dan co-rotating intermeshing twin screw extruder dengan rasio L/D besar dapat digunakan untuk membuat TPV secara proses kontinyu. Untuk proses batch, biasanya digunakan internal mixer.

Proses vulkanisasi dinamik tidak sepenuhnya sesuai untuk membuat TPV yang lunak (soft), karena jika komposisi karet tinggi, sulit diperoleh pencampuran yang baik. Sebagai contoh, blend tersebut memberikan hasil ekstrusi yang jelek atau malah tidak bisa diekstrusi. Oleh sebab itu, diperlukan suatu proses yang dapat menghasilkan TPE yang lunak (soft) dan extrusion-fabricable. S. Abdou-Sabet menemukan bahwa pada proses pembuatan TPV berbasis PP/EPDM dengan vulkanisasi dinamik, peningkatan properti dapat diperoleh jika shear rate pencampuran sekurang-kurangnya 2000 detik^{-1} dalam suatu co-rotating twin screw extruder, pada suhu 170-230 °C. Pada kondisi tersebut, proses vulkanisasi membutuhkan waktu 20-60 detik. TPV yang dihasilkan mempunyai properti tensile yang baik, yaitu tensile strength yang lebih tinggi dan elongasi yang lebih besar serta prosesabilitas yang lebih baik.

2.4. Morfologi Thermoplastic Vulcanizate (TPV)

Morfologi suatu material merupakan organisasinya pada skala supra-molekular, yaitu bentuk, ukuran dan orientasi dari bagian kristal, bidang (domain), struktur gugus molekul komponen dan batas-batasnya, dan derajat kristalinitas. Morfologi polymer blend dipahami sebagai diskripsi kualitatif susunan spatial fasa-fasa komponen dalam blend.

Beberapa studi yang sudah dilakukan pada morfologi polymer blend, terutama tergantung pada (Naskar, 2004):

- (1) Viskositas masing-masing komponen;

- (2) Rasio komponen;
- (3) Tegangan muka dua komponen polimer;
- (4) Bahan tambahan lainnya seperti extender, stabilizer, lubricant, dan lain-lain; dan
- (5) Kondisi pemrosesan seperti shear rate, suhu, tipe aliran selama pemrosesan, dan lain-lain.

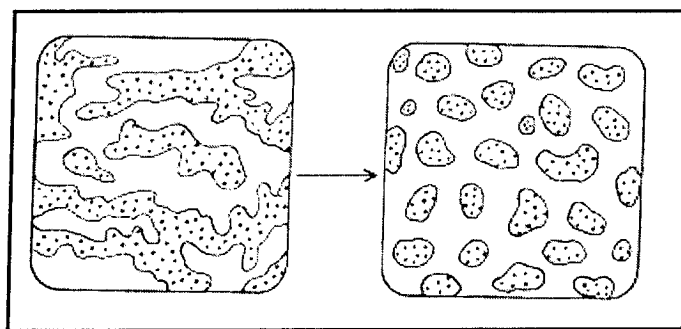
Morfologi suatu polymer blend yang immiscible dapat divisualisasi dengan suatu emulsi dimana suatu liquid terdispersi dalam liquid lainnya. Jika fraksi fasa terdistribusi melewati suatu nilai kritis, suatu bagian komposisi dapat terlihat sebagai fasa co-continuity. Morfologi co-continuous ini merupakan struktur antara pada daerah fasa inversi dan fasa terdistribusi menjadi fasa matriks dan sebaliknya. Titik tengah bagian fasa inversi secara umum dapat dinyatakan sebagai (Naskar, 2004):

$$\frac{\phi_1 \eta_2}{\phi_2 \eta_1} = 1 \quad (1)$$

Dimana η_1 dan η_2 adalah viskositas leleh komponen murni, sedangkan ϕ_1 dan ϕ_2 adalah fraksi volume komponen pada fasa inversi.

Properti mekanik ditentukan tidak hanya pada jenis dan kadar komponen, tetapi juga pada morfologi fasa dan interaksi antara fasa. Pembentukan morfologi, kompatibilitas termodinamik antara komponen-komponen polimer dan parameter-parameter crosslinking fasa karet terdistribusi menentukan level properti akhir TPV. Kresge mempelajari morfologi blend PP/EPDM yang divulkanisasi dinamik dengan curative agent sulfur menyimpulkan bahwa hasil crosslinking dan pemecahan rantai selama pencampuran dan blending menghasilkan partikel elastomer berkisar 0,5 sampai 5 μm dalam fasa kontinyu PP. Sabet Abdou-Sabet dkk dan kemudian Radusch dkk perubahan morfologi selama proses vulkanisasi dinamik blend PP/EPDM yang menggunakan resin fenolik sebagai curative agent (Naskar, 2004). Menurut Radusch, tujuan utama prosedur vulkanisasi dinamik sebenarnya adalah menghasilkan morfologi fasa tipikal TPV. Jika partikel karet relatif sebagian besar dapat terdistribusi dengan ukuran $< 0,5 \mu\text{m}$ dalam matriks thermoplastic, maka TPV dengan tipikal elastomer dan properti mekanik dapat diperoleh. Disini seakan-akan permasalahannya adalah kesulitan

untuk mendispersi komponen karet, sebagai akibat dari jumlah karet yang lebih banyak dan mempunyai viskositas paling tinggi, di dalam komponen thermoplastic yang mempunyai viskositas rendah, yang harus membentuk matriks pada akhir proses. Pada sistem biner, biasanya komponen yang lebih banyak membentuk sebagai matrik dan komponen yang lebih sedikit membentuk droplet fasa terdistribusi. Normalnya, hanya droplet yang mempunyai viskositas rendah dalam matrik yang mempunyai viskositas tinggi mampu terdistribusi secara efektif. Dalam shear flow fields, tidak mungkin mengganggu/merusak suatu droplet secara efektif jika rasio viskositas fasa terdistribusi terhadap fasa matrik lebih > 1 . Namun pada kondisi vulkanisasi dinamik diperlukan suatu morfologi fasa inversi yang dikarakterisasi oleh suatu fasa matrik yang mempunyai komposisi kecil. Sehingga, tidak ada shear deformation sebagai mekanisme utama untuk dapat terjadinya pencampuran, tetapi deformasi elongasional yang terutama diperlukan sebagai penkodisian awal untuk dapat terjadinya suatu proses dispersi yang efektif. Grace melaporkan bahwa shear flow yang non-rotational menghasilkan elongational flow dengan pemecahan (break-up) dan dispersi yang lebih efektif dibandingkan yang rotational. Dalam kasus ini, diperoleh bahwa morfologi fasa co-continuous pada saat awal proses pencampuran merupakan persyaratan untuk menghasilkan morfologi fasa terdistribusi pada akhir proses. Pada proses pembuatan TPV, viskositas fasa karet meningkat dengan tajam akibat terjadinya reaksi crosslink pada saat awal proses, sehingga stress dalam material tersebut meningkat tajam, yang memudahkan untuk memecah fasa karet co-continuous menjadi partikel-partikel kecil. Investigasi menunjukkan bahwa periode transformasi morfologi dari morfologi blend co-continuous menjadi morfologi karet terdistribusi dalam matriks thermoplastic sangat singkat. Crosslinking molekul-molekul karet menaikkan viskositas partikel-partikel karet dan menahan penggabungan (coalescence) partikel-partikel. Perkembangan morfologi fasa terdistribusi dari fasa co-continuous dilukiskan pada Gambar 2.1. Hal ini merupakan suatu kelebihan blend yang divulkanisasi dinamik dibandingkan dengan tanpa vulkanisasi, yaitu morfologi tetap pada crosslinking dan tidak berubah oleh akibat proses melt mixing selanjutnya.

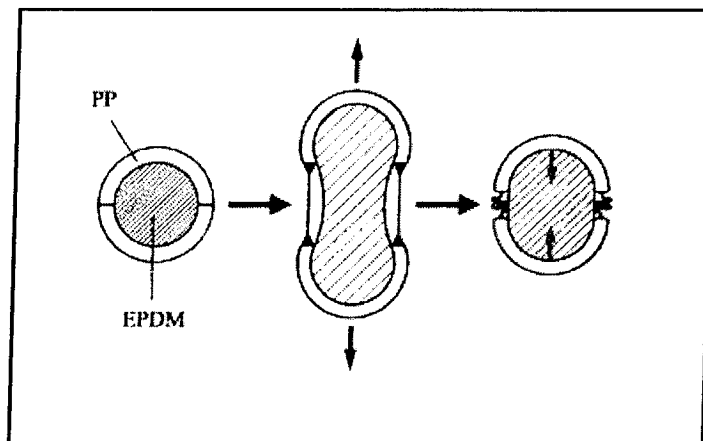


Gambar 2.1. Perkembangan morfologi pada suatu thermoplastic vulcanizate:
fasa terdistribusi dari fasa co-continuous

Morfologi fasa terdistribusi dapat diamati dengan kombinasi teknik electron microscopy dan energy-dispersive microanalysis (Sabet dan Datta, 2000). Menurut Kanauzova dkk pada suhu tinggi, kristalisasi PP menghasilkan kombinasi γ dari interaksi antarmolekul PP polimer dan rantai-rantai EPDM pada batas permukaan. Pembentukan hal tersebut dalam blend PP/EPDM ditentukan dengan metode radiothermoluminescence pada nilai maksimum dari hubungan antara intensitas luminescence dan suhu. D'orazio dkk mempelajari morfologi PP/EPM yang divulkanisasi dinamik dengan peroksida menggunakan DSC, optik, SEM dan TEM; dengan WAXS dan SAXS. Mereka mengamati bahwa blend yang mengandung EPM yang tidak tervulkanisasi dikarakterisasikan dengan adanya domain PP yang terdistribusi secara random dalam matrik karet EPM; sedangkan blend yang mengandung EPM yang tervulkanisasi, fasa PP menjadi fasa kontinyu. Kristal di dalam struktur yang menyerupai jaring laba-laba, tetap berada mengelilingi partikel EPM yang tervulkanisasi tersebut. Selain itu, jaring PP tersebut tersusun dalam sekumpulan lamellae struktur garis. Diperoleh bahwa penambahan fasa EPM sangat mempengaruhi proses kristalisasi PP, sehingga sangat memodifikasi morfologi intrinsik (ukuran, kerapian dan keberaturan spherulite, inner struktur spherulite, dan lain-lain). Pengaruh tersebut lebih kuat, jika fasa PP mengkristal dalam kondisi adanya EPM yang tervulkanisasi. Perilaku elastis material thermoplastic elastomer ditentukan oleh morfologi dan struktur fasa PP, yang terkristalisasi pada kondisi adanya EPM yang tervulkanisasi. Radusch dkk melaporkan baru-baru ini, TPV PP/EPDM yang divulkanisasi dengan sulfur bahwa dengan semakin besarnya konsentrasi sulfur, tensile strength meningkat tetapi storage modulus (E') yang diperoleh dari

analisis mekanikal dinamik menurun. Hal ini karena menyempitnya celah PP untuk dispersi partikel karet yang lebih kecil dalam matrik PP. Perkembangan morfologi, kelakuan reologi dan properti viskoelastik bahan isian carbon black, thermoplastic elastomer berbasis dan rasio bervariasi PP/EPDM yang divulkanisasi dinamik dengan sulfur, juga dipelajari dan dibandingkan, tetapi dengan sampel tanpa bahan isian, oleh Katbab dkk. Morfologi dua fasa teramati pada semua sampel yang divulkanisasi dinamik, dimana partikel karet terdistribusi dalam matrik thermoplastic. Disamping itu, morfologi blend PP/EPDM (40/60 w/w) pada kondisi leleh menunjukkan partikel karet terdistribusi merata dalam matrik PP. Morfologi akhir dikontrol secara simultan oleh laju break-up (pemecahan) dan coalescence (penggabungan) partikel karet sebagai dua mekanisme yang saling berlawanan. Namun, jika sampel lelehan didinginkan sampai suhu ruang, morfologi dua fasa co-continuous teramati sebagai gabungan partikel karet lebih dominan. Ellul dkk menggunakan teknik mikroskopik baru, STEM (scanning transmission electron microscope) untuk mengkarakterisasi TPE yang vulkanisasi dinamik. Akhir-akhir ini, AFM (atomic force microscope) juga banyak digunakan untuk mendapatkan gambar permukaan polimer dengan resolusi tinggi.

Pemahaman dari pada elastisitas TPV masih menjadi bahan perdebatan, karena elastic recovery terhadap tension dan compression pada suhu moderate berbeda dengan komponen thermoplastic. Soliman dkk mempelajari mekanisme deformasi TPV PP/EPDM yang divulkanisasi dengan phenolic resin. Menurut mereka, selama proses penarikan blend tersebut kebanyakan PP beraksi sebagai perekat antara partikel EPDM, yang terdeformasi. Hanya sedikit fraksi PP yang terdeformasi irreversible. Selama proses recovery, fraksi PP ini tertarik kembali secara parsial akibat recovery EPDM. Model mekanisme deformasi TPV yang diperkenalkan mereka adalah sebagaimana pada Gambar 2.2. Sedangkan menurut Sabet-Abdou-Sabet, celah PP (PP-interstices) antara partikel-partikel karet terlalu kecil untuk terdapatnya PP kristal, tetapi fasa PP merupakan amorfos sehingga dapat terdeformasi juga.



Gambar 2.2. Model mekanisme deformasi TPV

Kelakuan stress-strain TPV juga sudah dipelajari oleh Boyce dkk. Model konstitutif yang mereka peroleh menunjukkan prediksi yang sesuai dengan data pengamatan kelakuan stress-strain. Mekanisme deformasi dan recovery skala mikro dalam TPV Juga dipelajari oleh Boyce dkk, menggunakan suatu model micro-mechanical seri. Sedangkan aplikasi model dynamic scaling untuk analisis proses pembentukan aglomerasi antara partikel-partikel karet yang divulkanisasi selama proses vulkanisasi dinamik TPV sudah diinvestigasi oleh Goharpey dkk.

Dengan aplikasi suatu desain percobaan, S. Datta mengamati bahwa tensile strength paling tinggi dari TPV PP/EPDM yang divulkanisasi dengan phenolic resin dapat diperoleh jika fasa EPDM mengandung ethylene dan diene yang tinggi. Pada keadaan ini, viskositas karet EPDM tidak terlalu mempengaruhi. Dengan kata lain, properti karet yang lebih baik, yaitu set dan impact strength serta solvent resistance, dapat dicapai jika kandungan ethylene, kandungan diene dan viskositas karet EPDM rendah; ukuran partikel karet lebih kecil; dan densitas crosslinking merata.