

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 [De dan Bhowmick, 1990] :

- (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)

Sedangkan TPE dapat diklasifikasikan sesuai kimia dan morfologinya sebagai berikut [De dan Bhowmick, 1990] :

- (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.

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, 2000]. Penelitian-penelitian tersebut dilakukan dengan menggunakan berbagai jenis karet dan *thermoplastic* 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), *polymethyle 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, 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 kontiniu. 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 *supramolekular*, 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]:

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

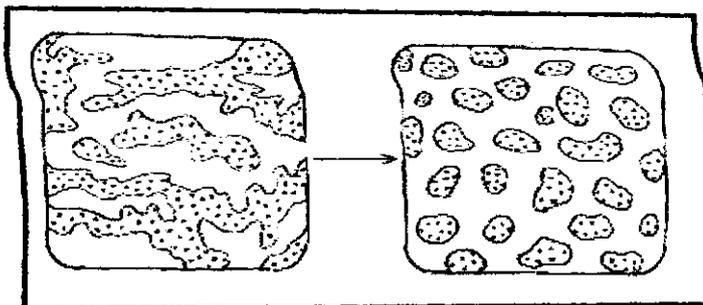
Dimana η_1 dan η_2 adalah viskositas leleh komponen murni, sedangkan ϕ_1 dan ϕ_2 adalah fraksi volume komponen pada fasa inversi.

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 kontiniu 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

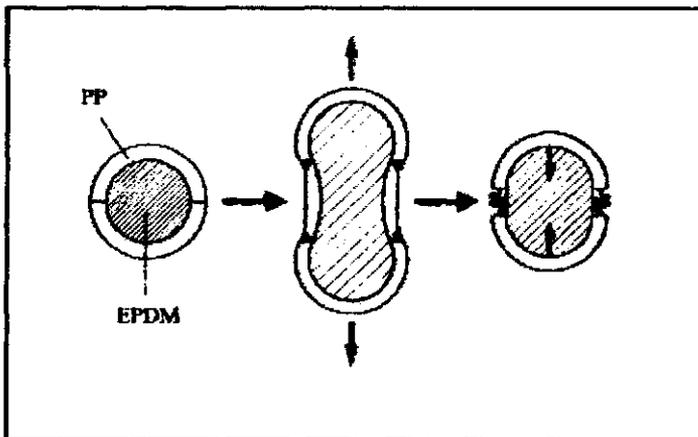
Morfologi fasa terdistribusi dapat diamati dengan kombinasi teknik electron microscopy dan energy-dispersive microanalysis [Sabet, 2000]. Menurut Kanauzova dkk pada suhu tinggi, kristalisasi PP menghasilkan kombinasi γ dari interaksi antarmolekul PP polimer dan rantai-rantai EPDM pada batas permukaan. Pembentukan hal tersebut dalam *blend* PP/EPDM ditentukan dengan metode

radio thermoluminescence 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 matriks karet EPM; sedangkan *blend* yang mengandung EPM yang tervulkanisasi, fasa PP menjadi fasa kontiniu. 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 matriks PP.

Perkembangan morfologi, kelakuan rheologi 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 matriks PP. Morfologi akhir dikontrol secara simultan oleh laju *break-up* (pemecahan) dan *coalesce* (penggabungan) partikel karet sebagai dua mekanisme yang saling berlawanan. Namun, jika sampel

lelahan 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.