



Termodinamika Campuran Polipropilen/Karet Alam yang Ditambahkan Kompatibilizer Maleated Polypropylene

Thermodynamic of Maleated Polypropylene Compatibilized Polypropylene/Natural Rubber Blends

Bahrudin^{1*}, Irdoni¹, Muhammad²

¹Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Riau

Kampus Bina Widya Simpang Baru Panam Pekanbaru 28312

² Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Malikussaleh

Kampus Utama Cot Teungku Nie Reuleut, Muara Batu, Aceh Utara 24355

*Email: bahrudin@unri.ac.id

Abstrak

Kajian terhadap aspek termodinamika suatu sistem campuran polimer-polimer diperlukan untuk mendapatkan informasi mengenai kemampuan pencampuran maksimal dan pemisahan fasa dari sistem campuran tersebut. Penelitian ini bertujuan untuk memperkirakan kemampuan pencampuran sistem karet alam (natural rubber, NR) dan polipropilen (PP) yang ditambahkan kompatibilizer Maleated Polypropylene (MAPP), dimana fasa NR ter Vulkanisasi dinamik dalam matrik PP dengan cross-link agent sulfur. Estimasi kemampuan pencampuran didasarkan pada energi bebas pencampuran yang dihitung dengan persamaan Flory-Huggins. Entalpi pencampuran dan volume molar masing-masing dihitung dengan persamaan van Krevelen dan metode Group Contribution Volume (GCVol). Parameter kelarutan juga dihitung menggunakan metode van Krevelen. Energi bebas pencampuran dihitung pada komposisi NR antara 0 sampai dengan 100% dan suhu 30°C. Proses vulkanisasi fasa NR dianggap menghasilkan jumlah molekul yang berikatan silang sebanyak 1113 dan terjadi secara monosulfidik. Komposisi MAPP divariasikan antara 0 sampai 10% massa, sedangkan jumlah gugus anhydrate (MA) dalam molekul MAPP berkisar antara 1 sampai 5% mol. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa penambahan MAPP pada sistem campuran NR/PP dengan fasa NR ter Vulkanisasi dinamik hanya dapat menurunkan nilai energi bebas pencampuran, namun tidak mengubah sifat ketidakmampuan campurnya. Kadar MA dalam MAPP relatif tidak mempengaruhi kemampuan pencampuran sistem campuran tersebut.

Kata kunci: energi bebas pencampuran, karet alam, kemampuan pencampuran, maleated polypropylene, polipropilen

Abstract

Studies on the thermodynamic aspects of polymer systems are required to obtain miscibility and phase separation of the system. This study aims to estimate miscibility of the natural rubber (NR)-polypropylene (PP)-maleated polypropylene (MAPP) system. The NR phase is sulfur vulcanized in the PP matrix. Estimation of the miscibility was based on free energy of mixing which is calculated by the Flory-Huggins equation. Mixing enthalpy and molar volume were calculated by the van Krevelen and Group Contribution Volume (GCVol) methods, respectively. Solubility parameter was also calculated using van Krevelen method. Free energy of mixing was calculated on the composition of the NR between 0 to 100% and temperature of 30°C. Vulcanization process of NR phase was considered to produce 1113 cross-linked molecules and occurred as monosulfidic bonding. The MAPP composition varied in the range of 0 to 10% (wt), while the number of anhydrate (MA) group in MAPP molecules ranged from 1 to 5% (mol). The results show that the addition of the MAPP on a mixed system of NR/PP with NR vulcanized dynamically can only decrease the free energy of mixing, but does not change the nature of immiscibility properties. The MA level in MAPP relatively does not affect the miscibility of the systems.

Keywords: maleated polypropylene, miscibility, mixing free energy, natural rubber, polypropylene

1. Pendahuluan

Kunci sukses pencampuran suatu sistem polimer adalah kompatibilitas komponen-komponen penyusunnya untuk menghasilkan performa campuran yang sesuai. Cam-

puran polipropilen (PP) dengan karet alam (natural rubber, NR) adalah campuran dari komponen-komponen yang mempunyai berat molekul besar. Campuran tersebut cenderung membentuk pemisahan fasa, dimana adhesi antar komponennya lemah.

Hal ini mengakibatkan sifat-sifat yang muncul dari campuran tersebut adalah sifat dari masing-masing komponen dalam campuran secara individual (Mangaraj, 2005). Padahal karakteristik pemrosesan dan performa campuran yang diinginkan adalah kombinasi dari komponen-komponen penyusunnya.

Campuran PP dan NR dapat menghasilkan material termoplastik vulkanisat (TPV). Bidang aplikasi material ini menyerupai karet termoset, namun dapat diproses seperti termoplastik. Umumnya material TPV yang sudah dikembangkan berbasis karet sintetik seperti ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), ethylene-propylene rubber (EPR) dan butadiene acrylonitrile rubber (NBR), atau modifikasinya (Sabet dan Datta, 2000). Pembuatan TPV berbasis NR belum banyak dikembangkan. Padahal, NR lebih murah dibandingkan dengan EPDM, sehingga mempunyai potensi yang besar untuk menggantikan EPDM. Disamping itu, campuran termoplastik dengan NR berpotensi untuk meningkatkan sifat-sifat NR, mengubahnya menjadi bahan baru, dan aplikasinya dapat lebih diperluas (Pascual dkk., 2005). Campuran PP dan NR juga diyakini lebih ekonomis dan mempunyai green strength yang tinggi dibandingkan dengan campuran PP/EPDM (Sabet dan Datta, 2000).

Termodinamika kelakuan fasa untuk sistem campuran polimer-polimer dapat dianalisis secara eksperimental maupun model-model termodinamika yang sesuai. Secara eksperimental, kelakuan fasa dapat diamati dengan menggunakan metoda mikroskopi (seperti: SEM, TEM, dan optikal), difraksi (seperti: LS, SANS, SAXS, dan WAXS), termal (seperti DSC), atau gabungan dari metode-metode tersebut, tergantung ukuran domain fasa terdistribusi (Utracki, 1990; Marcus dkk, 1995). Sedangkan analisis termodinamika kelakuan fasa dapat dilakukan berdasarkan energi bebas pencampuran (Mezzenga dkk., 2000; Fried, 1995; Borrajo dkk., 1995). Umumnya, model-model termodinamik yang sudah dikembangkan berdasarkan model Flory-Huggins (FH) dan model equation of state (EoS) (Sanchez dan Stone, 2000).

Energi bebas pencampuran suatu campuran polimer biner pada suhu (T) dan tekanan (P) tertentu, dinyatakan dengan persamaan (1).

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1)$$

dimana ΔG_M adalah energi bebas pencampuran, ΔS_M adalah entropi pencampuran dan ΔH_M adalah entalpi pencampuran.

Sistem dapat saling campur jika ΔG_M bernilai negatif. Karena ΔS_M bernilai positif, maka ΔG_M negatif jika $\Delta H_M < T\Delta S_M$. Disamping ketentuan tersebut, kestabilan fasa dari suatu campuran juga harus memenuhi kriteria berikut:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Entalpi pencampuran dapat dihubungkan dengan parameter kelarutan komponen-komponen dalam campuran, yang dinyatakan dengan persamaan Scatchard-Hildebrand, sebagai mana diuraikan oleh Fried (1995) berikut ini:

$$\Delta H_M = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

dimana ϕ_1 dan ϕ_2 masing-masing adalah fraksi volume komponen 1 dan 2, δ_1 dan δ_2 masing-masing adalah parameter kelarutan komponen 1 dan 2. Nilai ΔH_M kecil jika nilai $(\delta_1 - \delta_2)^2$ kecil. Persamaan (3) berlaku jika tidak ada interaksi spesifik antar struktur. Jika salah satu komponen mempunyai polaritas lebih kuat dan ada ikatan hidrogennya, maka ΔH_M menjadi lebih besar dari persamaan (3), sehingga ada kemungkinan ΔG_M positif walaupun $\delta_1 = \delta_2$. Krevelen dan Hoftzyer (1990) memasukkan parameter-parameter interaksi nonpolar atau dispersi (d), interaksi polar (p) dan interaksi ikatan hidrogen (h) untuk menentukan parameter kelarutan, sehingga persamaan (3) menjadi:

$$\Delta H_M = V\phi_1\phi_2\Delta\delta^2 \quad (4)$$

$$\Delta\delta^2 = (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \quad (5)$$

Parameter kelarutan dari masing-masing interaksi tersebut dapat diprediksi dengan metode group contribution (GCVol) dengan rumus berikut ini (Krevelen dan Hoftzyer, 1990):

$$\begin{aligned} \delta_d &= \frac{\sum F_{di}}{V} \\ \delta_p &= \frac{\sqrt{\sum F_{pi}}}{V} \\ \delta_h &= \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \end{aligned} \quad (6)$$

dimana F adalah parameter group contribution, E_h adalah energi ikatan hidrogen, dan

V adalah volume molar.

Model yang paling sederhana untuk menjelaskan energi bebas pencampuran polimer biner adalah didasarkan pada model Flory-Huggins (1953), dimana term entropi pada persamaan (1) untuk sistem dengan volume V_0 sama dengan entropi pencampuran kombinatorial:

$$\Delta S_M = -R \left[\frac{\phi_1}{z_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{z_2} \ln \phi_2 \right] \quad (7)$$

dimana, R adalah konstanta gas, dan z_i adalah panjang rantai relatif komponen i . Panjang rantai relatif dinyatakan sebagai:

$$z_i = \frac{M_i}{\rho_i V_0} \quad (8)$$

dimana M_i dan ρ_i adalah berat molekul dan densitas komponen i . Volume referen V_0 pada persamaan (8) adalah volume unit ulang polimer yang paling kecil, dan dihitung dengan rumus:

$$V_0 = \frac{M_M}{\rho_M} \quad (9)$$

Disini, M_M dan ρ_M masing-masing adalah berat molekul dan densitas dari unit ulang yang paling kecil. Entalpi pencampuran dalam volume V_0 dinyatakan dengan rumus:

$$\Delta H_M = RT \chi \phi_1 \phi_2 \quad (10)$$

dimana, χ adalah parameter interaksi Flory-Huggins, yang dapat didefinisikan dengan persamaan berikut:

$$\chi = \frac{V \Delta \delta^2}{RT} \quad (11)$$

Kombinasi persamaan (7) dan (10) menghasilkan hubungan Flory-Huggins dengan energi bebas pencampuran dalam volume V_0 :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \left[\frac{\phi_1}{z_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{z_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right] \quad (12)$$

Untuk campuran polimer biner, peningkatan nilai entropi sangat kecil dan dapat diabaikan. Sehingga kemampuan pencampuran (miscibility) sistem lebih ditentukan dari nilai parameter interaksi Flory-Huggins

atau selisih nilai parameter kelarutan antara komponen-komponen dalam sistem. Untuk sistem campuran yang multi komponen, persamaan (12) dapat ditulis menjadi (Plummer dan Mezzenga, 2001):

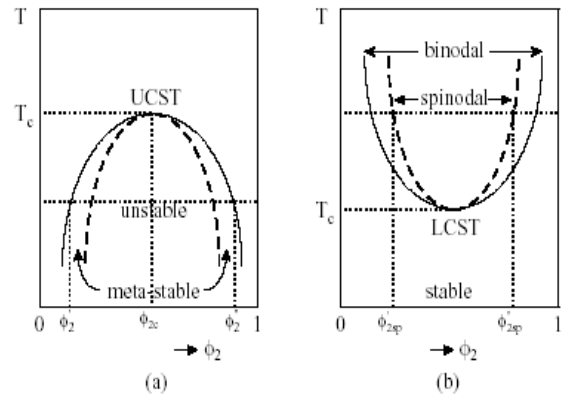
$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \left[\sum_i \frac{\phi_{1,i}}{z_{1,i}} \ln \phi_{1,i} + \frac{\phi_2}{z_2} \ln \phi_2 + \chi(1 - \phi_2) \phi_2 \right] \quad (13)$$

dan $\Delta \delta$ dari persamaan (4) dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$\Delta \delta^2 = (\delta_{d1} - \delta_d)^2 + (\delta_{p1} - \delta_p)^2 + (\delta_{h1} - \delta_h)^2 \quad (14)$$

dimana $\bar{\delta}$ adalah parameter kelarutan campuran, yang dinyatakan dengan persamaan berikut (Prausnitz, 1986):

$$\bar{\delta} = \sum_i \phi_i \delta_i \quad (15)$$



Gambar 1. Perilaku fasa liquid-liquid campuran biner: (a) upper critical solution temperature, UCST; (b) lower critical solution temperature, LCST; (—) kurva binodal, (- - -) kurva spinodal (Fried, 1995).

Mekanisme pemisahan fasa pada suatu campuran homogen dapat ditunjukkan seperti diagram pada Gambar 1. Upper critical solution temperature (UCST) dan lower critical solution temperature (LCST) masing-masing adalah suhu maksimum dan suhu minimum T_c (dan komposisi ϕ_c), dimana sistem mulai berpisah fasa. Pemisahan fasa pada komposisi ϕ_2' dan ϕ_2'' terjadi jika kriteria stabilitas seperti persamaan (2) tidak terpenuhi untuk semua komposisi. Pada komposisi antara $\phi_{2,sp}'$ dan $\phi_{2,sp}''$, turunan persamaan (2) bernilai negatif, dan fluktuasi konsentrasi me-

nyebabkan energi bebas kecil dan pemisahan fasa terjadi secara spontan (daerah unstable pada Gambar 1). Untuk komposisi antara ϕ_2' dan ϕ_{2sp}' , dan ϕ_2'' dan ϕ_{2sp}'' , nilai turunan kedua dari persamaan tersebut adalah positif, dan sistem stabil terhadap fluktuasi konsentrasi lelehan.

Daerah meta-stable dan pemisahan fasa terjadi melalui mekanisme nukleasi dan pertumbuhan. Spinodal didefinisikan sebagai batas meta-stable. Kondisi spinodal adalah:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (16)$$

Spinodal dapat diturunkan dari persamaan (16) dan (12), diperoleh:

$$\frac{1}{z_1 \phi_1} + \frac{1}{z_2 \phi_2} - 2\chi = 0 \quad (17)$$

Ketika persamaan (17) tidak sama dengan nol, maka dapat digunakan untuk menguraikan fluktuasi konsentrasi campuran polimer. Umumnya, perilaku UCST didominasi oleh pengaruh entalpi, sedangkan LCST oleh pengaruh entropi untuk terjadinya pemisahan fasa. Pemisahan fasa pada sistem LCST umum terjadi pada campuran polimer, sedangkan perilaku UCST biasanya terjadi pada campuran komponen-komponen berberat molekul rendah (Mathot dan Bellemans, 1957).

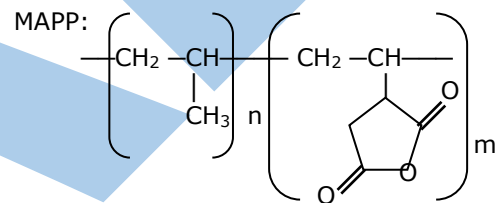
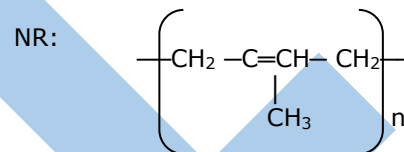
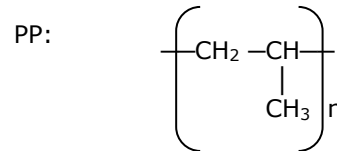
Tulisan ini mengkaji aspek termodinamika untuk mendapatkan informasi kemampuan pencampuran maksimal dan pemisahan fasa yang mungkin terjadi pada sistem campuran PP/NR yang ditambahkan kompatibilizer Maleated Polypropylene (MAPP). Pemisahan fasa dapat mengurangi kualitas dari produk akhir yang diinginkan. Sehingga baik pada pemrosesan maupun penggunaannya, kondisi yang menyebabkan terjadinya pemisahan fasa harus dihindari (Mezzenga dkk., 2000). Fokus kajian yang dilakukan meliputi analisis kemampuan pencampuran PP dan NR pada berbagai komposisi dan jumlah molekul NR yang mengalami ikat-silang NR, suhu, komposisi MAPP dan jumlah gugus anhidrid (MA) dalam MAPP, menggunakan model energi bebas pencampuran Flory-Huggins.

2. Metodologi

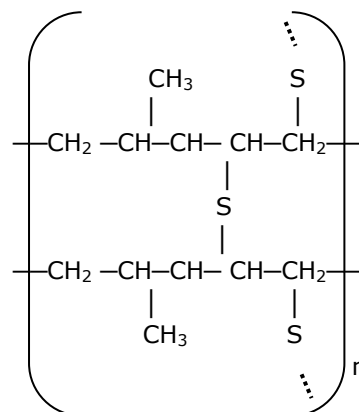
Kemampuan pencampuran NR/PP dengan fasa NR ter Vulkanisasi dinamik diestimasi

dari nilai energi bebas pencampuran yang dihitung berdasarkan persamaan Flory-Huggins. Beberapa anggapan dalam perhitungan tersebut adalah sebagai berikut:

- Berat molekul masing-masing komponen yang digunakan adalah berat molekul rata-ratanya, yaitu NR 1000000; PP 100000; dan MAPP 9100, dengan struktur monomer sebagai berikut:



- Reaksi vulkanisasi fasa NR dengan sulfur membentuk molekul crosslinked NR monosulfidik sebagai berikut:



- Jumlah molekul NR yang berikatan silang dapat bervariasi, dan dapat ditentukan berdasarkan suhu transisi gelas (T_g) hasil eksperimen, mengikuti persamaan berikut (Bicerano, 2002):

$$T_g(n) = T_g(\sim) \left[1 + \frac{C}{n \cdot N_{rot}} \right] \quad (18)$$

dimana T_g (\sim), c dan N_{rot} adalah konstanta yang tergantung jenis elastomer yang mengalami ikat-silang, dan n adalah jumlah molekul elastomer yang berikatan silang. Untuk NR (Bicerano, 2002), maka:

$$T_g (\sim) = 212,7 \text{ K}$$

$$c = 6,28$$

$$N_{rot} = 4$$

- MAPP dan PP bersama-sama membentuk fasa kontinu (matrik)
- Jumlah gugus anhydride (MA) pada molekul MAPP bervariasi.

Gugus-gugus fungsi dari masing-masing komponen adalah sebagai berikut:

PP : $1\text{CH}_3, 1\text{CH}_2, 1\text{CH}$

MAPP : $n\text{CH}_3, (n+2m)\text{CH}_2, (n+2m)\text{CH}, 2m\text{CO}, m\text{O}$ dan m ring

NR ikat-silang: $n_x\text{CH}_3, 2n_x\text{CH}_2, 3n_x\text{CH}, n_x\text{S}$, dimana x adalah jumlah molekul NR yang berikatan silang.

Volume molar PP dan NR dihitung menggunakan metode group contribution volume (GCVol) (Elbro dkk., 1991), yaitu dengan persamaan:

$$V(T) = \sum_i n_i \Delta v_i \quad (19)$$

dimana:

$$\Delta v = A_i + B_i T + C_i T^2$$

n_i : jumlah gugus i

$A_i, B_i,$ dan C_i adalah parameter volume gugus i .

Tabel 1. Nilai parameter gugus untuk penghitungan volume molar

Gugus Fungsi	A	$10^3 \times B$	$10^6 \times C$
CH ₃	18,96	45,58	0
CH ₂	12,52	12,94	0
CH	6,297	-21,92	0
=CH	6,761	23,97	0
C	1,296	-59,66	0
=C	-0,3971	-14,1	0

Sumber: Bicerano, 2002

Tabel 2. Parameter gugus untuk penghitungan volume van der Waals

Gugus Fungsi	r_i
CH ₃	0,9011
CH ₂	0,6744
CH	0,4469
CHS	1,1589

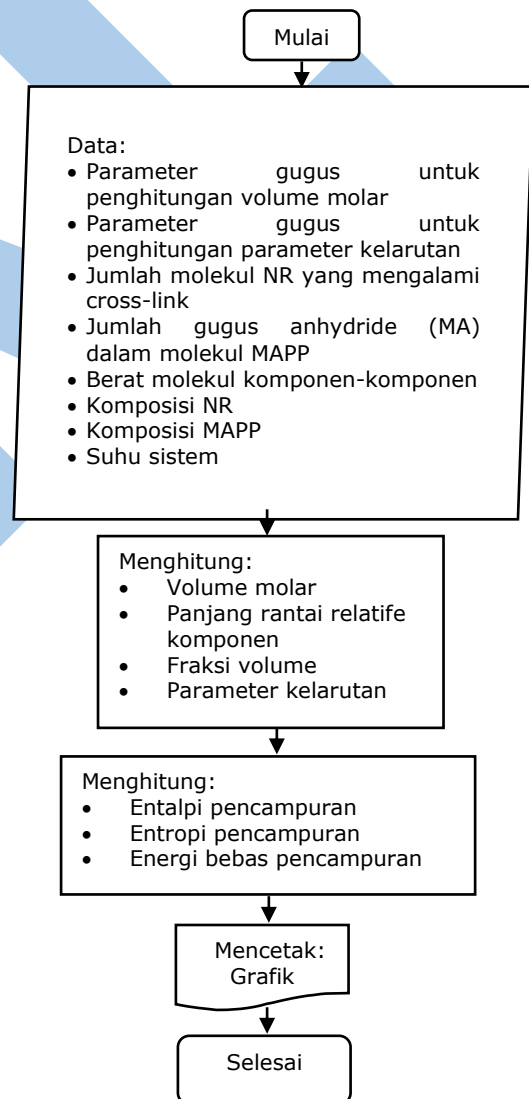
Sumber: Poling dkk., 2001

Nilai parameter dari masing-masing gugus fungsi untuk perhitungan volume molar adalah sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 1. Volume molar NR yang terikat-silang dihitung dengan metode van Krevelen sebagaimana diuraikan oleh Bicerano (2002), yaitu dengan persamaan:

$$V(T) = V_w \left[1.42 + 0.15 \left(\frac{T}{T_g} \right) \right] \quad (20)$$

V_w adalah volume van der Waals, yang dihitung dengan metode Bondi (1968), yaitu:

$$V_w = 15.17 r_i \quad (21)$$



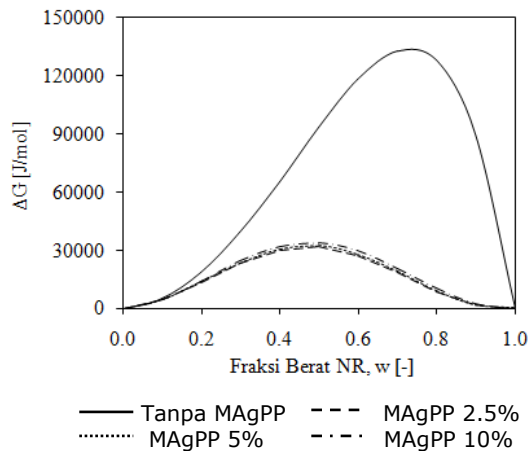
Gambar 2. Prosedur perhitungan energi bebas pencampuran sistem campuran NR/PP dengan penambahan kompatibilizer MAPP

Parameter r_i dari masing-masing gugus fungsi untuk perhitungan volume van der Waals ditunjukkan pada Tabel 2. Sedangkan untuk perhitungan parameter kelarutan ditunjukkan pada Tabel 3. Estimasi kemampuan pencampuran sistem NR/PP berdasarkan nilai parameter energi bebas pencampuran, secara skematis ditunjukkan pada Gambar 2.

Tabel 3. Parameter gugus untuk penghitungan parameter kelarutan

Gugus Fungsi	F_d	F_p	E_h
CH ₃	420	0	0
CH ₂	270	0	0
CH	80	0	0
C	-70	0	0
=CH	200	0	0
=C	70	0	0
S	410	0	0

Sumber: Krevelen dan Hoftzyer, 1990



Gambar 3. Pengaruh fraksi berat NR terhadap energi bebas pencampuran NR/PP pada berbagai komposisi kompatibelizer MAgPP dan suhu 30°C

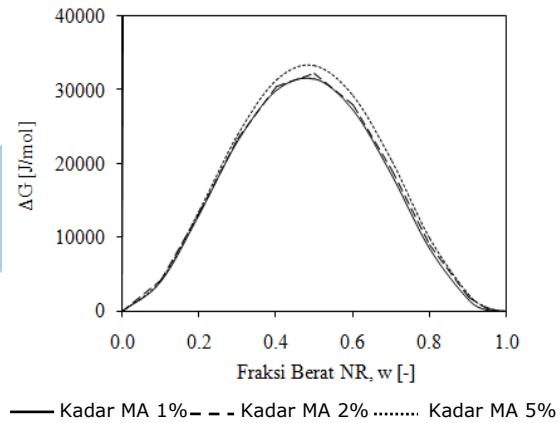
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh Komposisi MAPP

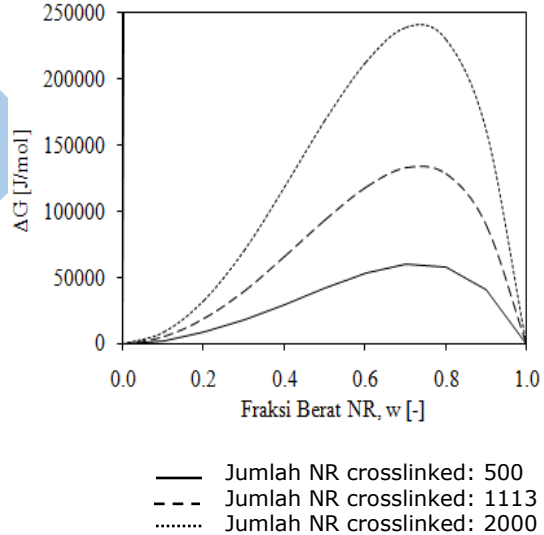
Untuk sistem campuran NR/PP dimana fasa NR divulkanisasi, penambahan MAPP dapat menurunkan energi bebas pencampurannya, sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 3. Penurunan komposisi MAPP dapat menurunkan energi bebas pencampuran, meskipun relatif kecil. Bahkan pada komposisi MAPP 2,5% mol (kadar MA 2% mol) atau lebih kecil dan komposisi NR > 98% berat, sistem dapat saling campur.

Hal ini disebabkan oleh parameter kelarutan NR dan NR vulkanisasi lebih rendah dari PP.

Peningkatan kadar MA menyebabkan selisih parameter kelarutan NR terdivulkanisasi menjadi semakin meningkat. Meskipun mempengaruhi nilai energi bebas pencampuran, penurunan MA dalam MAPP relatif tidak mempengaruhi kemampuan pencampuran NR/PP. Sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4, penurunan kadar MA dalam MAPP juga tidak dapat membuat NR terdivulkanisasi dan PP dapat saling campur, karena $\Delta G > 0$.



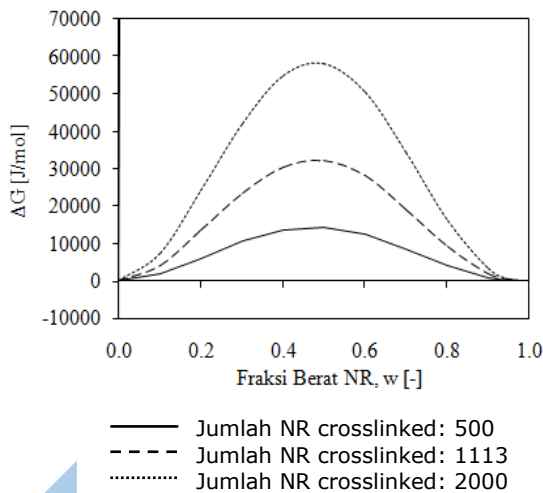
Gambar 4. Pengaruh fraksi berat NR terhadap energi bebas pencampuran NR/PP pada berbagai kadar MA dalam kompatibelizer MAPP dan suhu 30°C



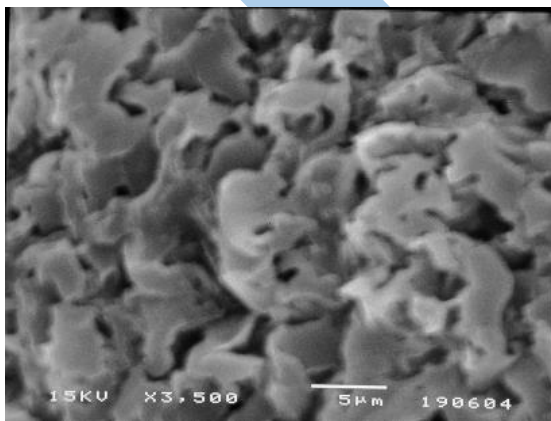
Gambar 5. Pengaruh fraksi berat NR terhadap energi bebas pencampuran NR/PP pada berbagai jumlah NR berikatan silang dan suhu 30°C, tanpa MAPP

Penambahan MAPP ke dalam sistem campuran NR/PP dimana fasa NR terdivulkanisasi, dapat menurunkan energi bebas pencampurannya sekitar 75%. Perbandingan nilai energi bebas pencampuran sistem campuran tersebut dengan dan tanpa penambahan MAPP dapat dilihat pada Gambar 5 dan 6. Dari kedua gambar

tersebut dapat dilihat bahwa untuk sistem campuran tanpa penambahan MAPP, energi bebas pen-campuran NR/PP pada komposisi NR 70% berat mencapai 53000 J/mol, 118000 J/mol dan 212500 J/mol, masing-masing jika jumlah molekul NR yang berikatan silang 500, 1113 dan 2000. Sedangkan untuk sistem campuran dengan penambahan MAPP 5% berat (kadar MA 2% mol), energi bebas pencampurannya menjadi 12500 J/mol, 28000 J/mol dan 50500 J/mol. Meskipun nilai energi bebas pencampuran NR/PP dengan fasa NR divulkanisasi dapat diturunkan dengan penambahan MAPP, namun nilainya yang negatif hanya dapat diperoleh pada komposisi NR > 98% berat dan kadar MA < 2% mol serta komposisi MAPP < 5% berat.

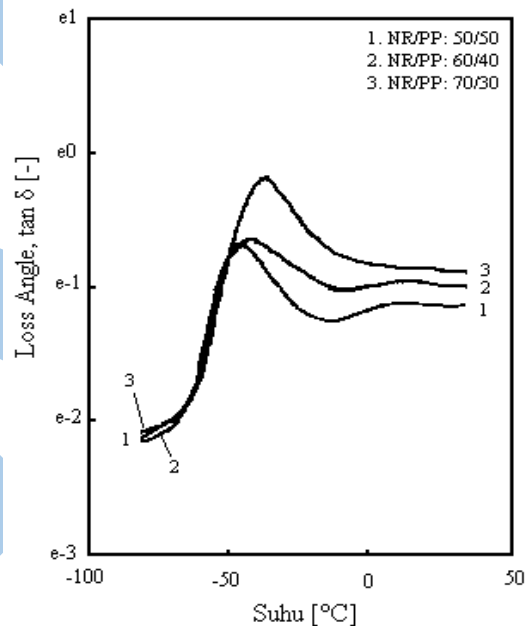


Gambar 6. Pengaruh fraksi berat NR terhadap energi bebas pencampuran NR/PP pada berbagai jumlah NR berikatan silang dan suhu 30°C, dengan MAPP (komposisi 5% dan kadar MA 2% mol)



Gambar 7. Pengaruh kompatibiliser MAPP terhadap morfologi campuran NR/PP 50/50, MAPP 5% massa (Bahrudin dkk., 2007)

Secara eksperimen, kemampuan pencampuran NR/PP juga sudah dipelajari pada penelitian sebelumnya (Bahrudin dkk., 2007), yaitu dengan menggunakan scanning electron microscopy (SEM) dan visco-elastomer (VE), sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 7 dan Gambar 8. Terlihat pada mikrograf tersebut bahwa fasa PP dan fasa NR menunjukkan morfologi yang saling terpisah. Sedangkan dari termogram, pemisahan fasa tersebut ditandai dengan munculnya dua nilai suhu transisi gelas (peak T_g) yang mewakili kedua komponen tersebut, yaitu T_{g1} dan T_{g2} . Sebagai contoh untuk sistem NR/PP 60/40, transisi pertama (T_{g1}) pada suhu -48°C dan transisi kedua (T_{g2}) adalah pada +9°C.



Gambar 8. Sifat loss angle campuran NR/PP dengan kadar MAPP 5% massa (Bahrudin dkk., 2007)

Penambahan MAPP dalam campuran NR/PP vulkanisasi dinamik dapat membantu memperbaiki distribusi dan ukuran partikel terdispersi. Adanya kompatibiliser menyebabkan terjadinya peningkatan interaksi kimia dari matrik PP. Interaksi tersebut menurunkan tegangan muka dan menghasilkan adhesi yang lebih baik dengan NR, sehingga dapat membantu meningkatkan dispersi dan mempertahankan reflokulasi partikel NR yang terdispersi.

Ukuran partikel yang semakin kecil dan dispersi yang semakin merata dari fasa terdistribusi dapat menghasilkan sifat tensile campuran yang semakin meningkat (Kuriakose dkk., 1985). Peningkatan komposisi MAPP menghasilkan distribusi partikel NR

yang semakin merata dan ukuran yang semakin kecil dalam matrik PP, yang ditunjukkan oleh semakin meningkatnya sifat mekanik. Namun, fasa NR dengan kadar yang lebih besar dari PP cenderung dapat membentuk fasa ko-kontinyu disamping fasa PP dalam campuran karena viskositas PP yang lebih rendah pada waktu proses pencampuran (Asaletha, 1998), sehingga sifatnya menjadi menurun.

Disamping itu, karena sistem juga divulkanisasi dinamik selama proses pencampuran, maka hal ini menyebabkan peningkatan viskositas campuran (Asaletha, 1998). Akibatnya aksi gesekan yang terjadi semakin meningkat selama proses pencampuran, sehingga ukuran partikel menjadi lebih kecil dan dispersi fasa NR dalam matrik PP lebih merata. Vulkanisasi dinamik fasa NR dalam matrik PP mengubah sifat mekanik menjadi seperti karet vulkanisasi. Partikel NR yang ter Vulkanisasi berukuran kecil dan terdispersi merata dalam matrik PP. Ukuran dispersi yang kecil dan ter Vulkanisasi menjadikan partikel-partikel terdistribusi tersebut lebih memudahkan inisiasi dan pergerakan aliran matrik.

4. Kesimpulan

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa penambahan MAPP pada sistem campuran NR/PP dengan fasa NR ter Vulkanisasi dinamik dapat menurunkan nilai energi bebas pencampuran, namun tidak mengubah sifat ketidakmampuan campurnya. Kadar MA dalam MAPP relatif tidak mempengaruhi kemampuan pencampuran sistem tersebut.

Daftar Pustaka

- Asaletha, R., Kumaran, M. G., Thomas, S. (1998) Thermal behavior of natural rubber/polystyrene blends: thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis, *Polymer Degradation and Stability*, 61, 431-439.
- Bahrudin, Sumarno, Wibawa, G., Soewarno, N. (2007) The effect of maleated polypropylene on the morphology and mechanical properties of dynamically vulcanized natural rubber/polypropylene blends, *14th Regional Symposium of Chemical Engineering (RSCE)*, Yogyakarta, 4-5 Desember.
- Bicerano, J. (2002) *Prediction of Polymer Properties*, 3rd ed, Marcel Dekker, Inc, New York.
- Bondi, A. (1968) *Physical properties of molecular crystals, liquid and glasses*, Wiley, New York.
- Borrajao, J., Riccardi, C.C., Williams, R.J.J., Cao, Z. Q., Pascault, J. P. (1995) Rubber-modified cyanate esters: thermodynamic analysis of phase separation, *Polymers*, 36, 3541-3547.
- Elbro, H. S., Fredenslund, A., Radmunsen, P. (1991) Group contribution method for the prediction of liquid densities as function of temperature for solvents, oligomers, and polymers, *Industrial Engineering & Chemistry Research*, 30, 2576-2582.
- Flory, P.J. (1953) *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London.
- Fried, JR. (1995) *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, New Jersey.
- Krevelen, V., Hoftyzer, PJ. (1990) *Properties of Polymer: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contribution*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam.
- Kuriakose, B, Chakraborty, S.K., DE, S.K. (1985) Scanning electron microscopy studies on tensile failure of thermoplastic elastomer from poly-propylene-natural rubber blends. *Material Chemistry and Physics*, 12, 157-170.
- Mangaraj, D. (2005) *Rubber recycling by blending with plastics*, in Rubber Recycling by De, S.K., Isayev, A.I., dan Khait, K. (editors), Taylor & Francis, New York.
- Marcus, A.H., Hussey, D.M., Diachun, N.A., Fayer, M.D. (1995) Nano domain formation in liquid polymer blend: the initial stages of phase separation, *Journal of Chemistry & Physics*, 103, 8190-8200.
- Mathot, V., Bellemans, A. (1957) *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland, London.
- Mezzenga, R., Boogh, L., Manson, J. A. E. (2000) A thermodynamic model for thermoset polymer blends with reactive modifiers, *Journal of Polymer Science*, 38, 1893-1902.

- Pascual, S., Derouet, D., Phinyocheep, P. (2005) Polymer grafted natural rubber by radical controlled grafting, *Thai-French Seminar "Rubber: from Trees to End-Products"*, Bangkok, 20-21 June.
- Plummer, C.J.G., Mezzenga, R. (2001) Phase separation in epoxy resin-reactive dendritic hyperbranched polymer blend, *Polymer Engineering and Science*, 41, 43-52.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P. (2001) *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., The McGraw-Hill Companies, Inc., New York.
- Prausnitz, J. M. (1986) *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Prentice-Hall Inc, New Jersey.
- Sabet, S. A., Datta, S. (2000) *Thermoplastic vulcanizates*, in polymer blends, (Ed: Paul, D.R. & C.B. Bucknall), Vol. 2, John Wiley & Sons, San Francisco.
- Sanchez I.C., Stone, M.T. (2000), *Statistical thermodynamics of polymer solutions and blends*, in polymer blends, (Ed: Paul, D.R. & C.B. Bucknall), Vol. 1, John Wiley & Sons, San Francisco.
- Utracki, L. A. (1990) *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, New York.

REKYL