

SPEKTROSCOPI FTIR DAN SIFAT MEKANIK NANOKOMPOSIT GRAFTING HDPE DAN NANOPRECIPITATED CALCIUM CARBONATE (NPCC)

(FTIR SPECTROSCOPY AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES GRAFTING HDPE AND NANOPRECIPITATED CALCIUM CARBONATE)

Arum Yuniari dan Emiliana Kasmujiastuti
Balai Besar Kulit, Karet dan Plastik, Yogyakarta
Email: arumyuniari@yahoo.com

Diterima: 10 Juli 2012

Direvisi: 16 Oktober 2012

Disetujui: 15 Nopember 2012

ABSTRACT

The purpose of this research based on high density polyethylene (HDPE) and nanoprecipitated calcium carbonate (NPCC) was to evaluate the effect of nanoprecipitated calcium carbonate (NPCC) on FTIR spectroscopy and mechanical properties. The nanocomposites was prepared with a rheomix 3000 Haake at 180 °C and 50 rpm of rotor speed for 10 minutes. The composition of HDPE and additives were permanently, and NPCC content varied 10, 15, 20, 30, 40 and 50 phr (per hundred resin) respectively and control was made inherent NPCC. The nanocomposites were characterized using tensile strength, hardness tester, electro densimeter and Fourier Transform Infra Red (FTIR) spectroscopy techniques. The results of mechanical properties showed that the increasing the amount of NPCC was able increase hardness and density while elongation at break more stable and tensile strength decreased. Analysis functional group on nanocomposites with Fourier Transform Infra Red (FTIR) indicated a new peak on wave band 3472,49 cm⁻¹ (OH stretching).

Key words: HDPE, NPCC, FTIR, mechanical properties

ABSTRAK

Penelitian tentang pembuatan nanokomposit dari bahan *high density polyethylene* (HDPE) dan *nanoprecipitated calcium carbonate* (NPCC) bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan *filler* NPCC terhadap sifat mekanik dan spektroskopi. Nanokomposit dibuat dengan Rheomix 3000 Haake pada suhu 180°C dan kecepatan 50 rpm selama 10 menit. Komposisi HDPE dan bahan *aditif* dibuat tetap, dan kandungan NPCC divariasasi berturut-turut 10 ; 20 ; 30; 40 dan 50 *phr* (*per hundred resin*) dan dibuat kontrol tanpa ditambah NPCC. Sifat mekanik diuji dengan alat uji *tensile strength*, *hardness*, densimeter dan karakterisasi gugus fungsi ditentukan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Hasil uji sifat mekanik menunjukkan semakin tinggi jumlah NPCC kekerasan dan densitas naik, kemuluran tetap sedangkan kuat tarik cenderung turun. Spektrum nanokomposit HDPE/NPCC menunjukkan terjadinya puncak baru pada bilangan gelombang 3472,49 cm⁻¹ (OH stretching).

Kata kunci: HDPE, NPCC, FTIR, sifat mekanik

PENDAHULUAN

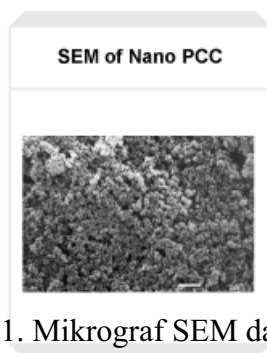
Nanokomposit dengan kandungan calcium carbonat (CaCO₃) rendah merupakan polimer yang sangat diminati, hal ini disebabkan nanokomposit mempunyai sifat mekanik tinggi dan ketahanan termal serta sifat *barrier*

yang dimiliki relatif baik (Pinnaviaia, *et al.*, 2000 *cit* Mahmood, *et al.*, 2009). Dalam kelompok poliolefin, *polyethylene* (PE) sering digunakan dalam pembuatan nanokomposit karena memiliki rantai molekul nonpolar. *Polyethylene* merupakan salah satu polimer

dengan struktur molekul paling sederhana, bersifat termoplastik dibuat dari polimerisasi *ethylene* (C_2H_4). Polimer termoplastik adalah polimer yang dapat mencair dan mengalir pada suhu tinggi. *High Density Polyethylene* (HDPE) dihasilkan dari proses polimerisasi monomer *ethylene* pada suhu dan tekanan rendah dengan berbagai katalisator umumnya adalah logam transisi seperti krom dan titanium, kadang-kadang digunakan *co-catalyst* seperti aluminium *alkyl*.

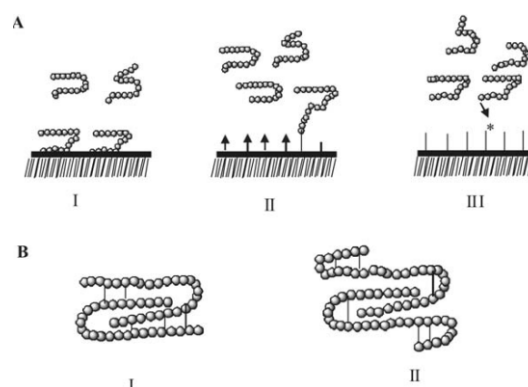
Precipitated Calcium Carbonate (PCC) adalah produk turunan kapur yang telah mengalami proses rekarbonisasi. PCC umumnya dibuat dari batuan kalsium karbonat dengan kemurnian tinggi. PCC dikenal sebagai kalsium karbonat yang dimurnikan. Bentuk umum dari PCC adalah kristal heksagonal yang dikenal dengan *calcite*, dengan turunannya adalah *skalenohedral*, *rhombohedral* dan *prismatik*. Bentuk lainnya adalah *aragonite* dan *vaterite* PCC dibuat dari sintesa *slurry* $CaCO_3$ dan gas CO_2 dengan suhu $0-60^\circ C$. PCC yang dihasilkan partikel terkecil dengan ukuran $1,5-6,5 \mu m$ dan partikel terbesar berukuran $15-25 \mu m$ (Gane, *et al.*, 2010; Jasminka, K. *et al.*, 2011).

Nano- partikel adalah partikel yang mempunyai ukuran $< 100 \text{ nm}$ atau $0,1 \mu$. Nano partikel telah dikenal dalam beberapa tahun terakhir sedangkan jenis nano-PCC telah digunakan secara komersial lebih lama lagi. Nano-PCC jenis SMI's *ultrafine* diproduksi dalam berbagai ukuran partikel dari $0,06 \mu m$ atau 60 nm sampai dengan dengan $0,15 \mu m$ atau 150 nm . Keunggulan nano ultrafine PCC yaitu dalam aplikasi polimer akan meningkatkan dispersi *filler* dan meminimalkan interaksi dengan *aditif* polimer lainnya.



Gambar 1. Mikrograf SEM dari nano PCC

Menurut Bhattacharya, *et al.* (2009) teknik utama untuk membuat polimer multikomponen adalah dengan metode *physiosorption*, *grafting* dan ikatan silang, yaitu menggabungkan berbagai komponen fungsional dalam bahan tunggal. Pemisahan mikro dan makro fase langsung mempengaruhi sifat fisika dan kimia dari polimer multi komponen. *Graft* kopolimer adalah gabungan beberapa makromolekul yang bercabang dan memiliki tipe ikatan yang berbeda. *Grafting* adalah proses ikatan kovalen dan *irreversible*. Skema diagram *Physiosorption*, *grafting* dan *crosslinking* terdapat pada Gambar 2. *Physiosorption*, *grafting* dan *crosslinking* merupakan teknik untuk menggabungkan polimer dan monomer. *Physiosorption* berkaitan dengan sifat fisika, prosesnya *reversibel* satu dengan yang lain berhubungan pada permukaannya atau dihubungkan dengan *surfactant*.



Gambar 2. Skema diagram (I) *physiosorption*, (II) *grafting to*, (III) *grafting* dari B. skema diagram (I) *crosslinking* intermolekular dan (II) *crosslinking* intramolekular

Mahmood, *et al* (2009) dalam penelitiannya tentang HDPE-g-MA/*clay* nanokomposit melaporkan bahwa terjadi interkalasi cukup tinggi antara partikel *clay* sehingga kuat tarik nanokomposit relatif tinggi, disamping itu maleat anhidrat dapat menaikkan tingkat interkalasi. Polimerisasi antara HDPE dan $CaCO_3$ menyebabkan terjadinya ekfoliasi $CaCO_3$ kedalam matriks HDPE (Alexandre, *et al.*, 2002).

BAHAN DAN METODE PENELITIAN

Bahan penelitian

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah plastik jenis *high density polyethylene* (HDPE) produksi dalam negeri merek Asrene SI 5230 *injection grade* dengan *melt temperature* 175–235°C. *Filler nano precipitated calcium carbonate* (NPCC) yang digunakan merek SHENGKE dengan spesifikasi NPCCA-601, CaCO_3 (*coated*) $\geq 95\%$, bentuk partikel: kubus, ukuran partikel rata-rata: 40 nm, kadar air 0.5%, brightness $\geq 90\%$, absorpsi minyak: 25–40 ml/100g, *specific gravity*: 2,5 g/cm³, *specific surface area* (BET) ≥ 20 m²/g, HCl insoluble: 0,1–0,2%, derajat aktivitas: $\geq 99\%$, pH: 8,5–10,5. Maleat anhidrat (MA) sebagai *compatibilizer*, dicumyl peroksida (DCP) sebagai *inisiator*, antioksidan (AOX), antimoni trioksida sebagai *flame retardant* dari Jerman, calcium stearat sebagai *heat stabilizer* buatan Singapura merk FACI, dan asam stearat sebagai *lubricant* produksi lokal.

Alat penelitian

Peralatan untuk pembuatan nanokomposit terdiri atas: timbangan digital merk Mettler Toledo, Hot Blender : Rheomic 3000 Haake, *hydraulic press* MN *Vulcanizing Press Spec* XLB, D 400 x 400 x1, tahun 2000, *mesin pelletizing* merk Suzhou, dan *injection molding* Merk COSMO, kode TTI 330/100HT.

Alat uji meliputi: untuk uji morfologi: *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) merk Shimadzu IR Prestige 21, AIM-8800, alat uji sifat mekanik: *tensile strength tester* merk Troning Albert tipe QC II-M-18, *hardness tester* merk Toyoseiki (Durometer D), dan Electro Densimeter merk Mirage EW-200SG.

Metode penelitian

Nanokomposit dibuat dari campuran HDPE, NPCC serta bahan aditif. Perbandingan HDPE/NPCC dalam formulasi yang diteliti adalah 100/10; 100/20; 100/30, 100/40; 100/50 dan sebagai kontrol digunakan perbandingan HDPE/PCC 100/0. Bahan lainnya adalah *flame retardant*, asam stearat,

anti oksidan, *compatibilizer* dan inisiator dibuat tetap. Bahan –bahan ditimbang sesuai formulasi dan dicampur dalam mesin Rheomic 3000 Haake pada suhu 180°C selama 10 menit dengan kecepatan rotor 50 rpm. Campuran dialirkan ke mesin *pelletizing* sehingga diperoleh butiran nanokomposit. Nanokomposit dipress dengan mesin hydraulic press bertekanan 150 kg/cm² untuk persiapan pengujian.

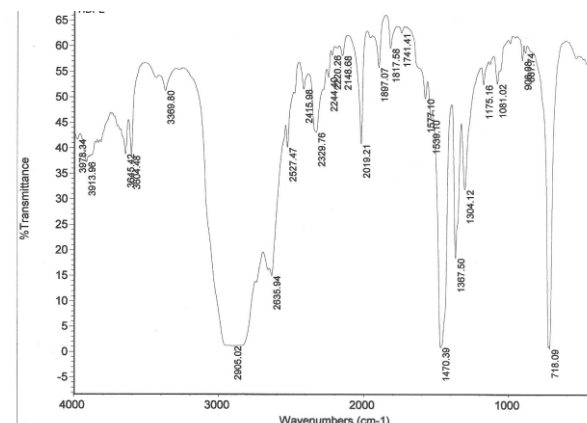
Pengujian sifat nanokomposit

Pengujian dilakukan untuk mengetahui kualitas nanokomposit HDPE/NPCC, yang meliputi uji sifat mekanik: densitas, kuat tarik, kemuluran, dan kekerasan. Uji densitas dilakukan menggunakan alat densimeter dan mengacu metode uji ASTM D792. Uji kuat tarik dan kemuluran dilakukan dengan menggunakan alat uji *tensile strength tester*, uji kekerasan menggunakan *hardness tester*. Karakterisasi gugus fungsi nanokomposit menggunakan alat *Fourier Transform Infra Red* (FTIR).

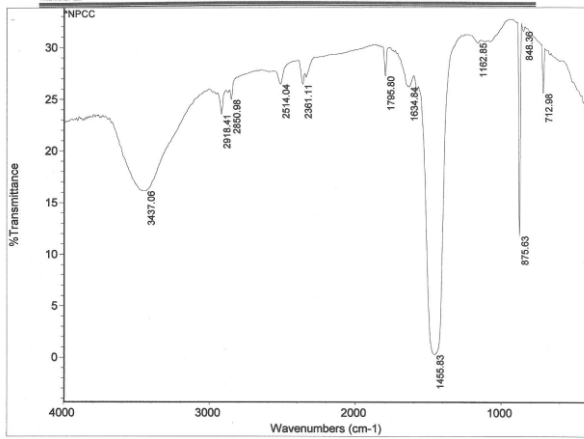
HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa Infrared Spectroscopy

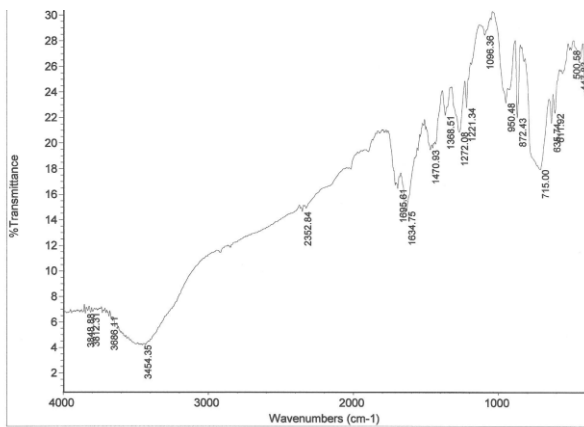
Karakterisasi gugus fungsi nanokomposit HDPE/NPCC ditentukan dengan alat *Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer* (FTIR) dan hasil pantauan gugus fungsi disajikan pada Gambar 3, 4, 5 dan 6.



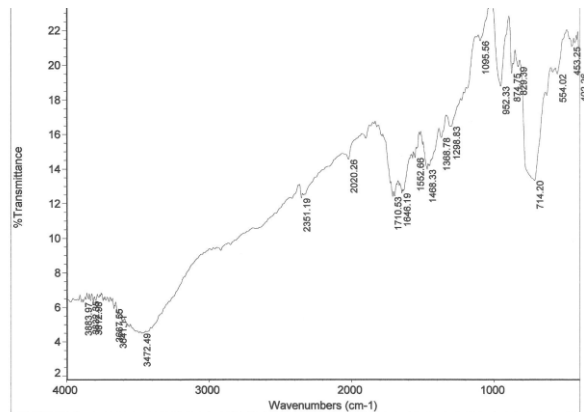
Gambar 3. Spektrum FTIR HDPE



Gambar 4. Spektrum FTIR NPCC



Gambar 5. Spektrum FTIR komposit tanpa NPCC



Gambar 6. Spektrum FTIR nanokomposit dengan NPCC 5 phr

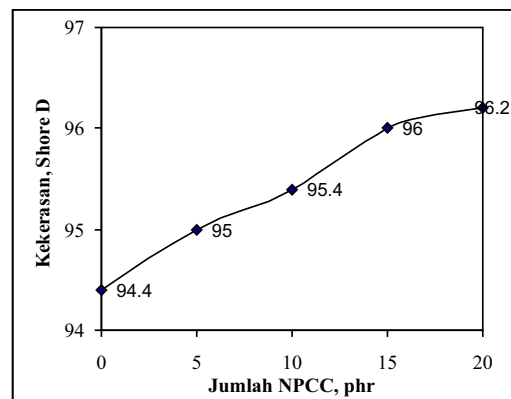
Gambar 3. spektrum FTIR HDPE menggambarkan pita serapan didaerah didaerah bilangan gelombang berturut-turut: 3913,96–3604,48; 2905,02 cm^{-1} (C-CH₃),

2635,94 cm^{-1} , 1470,39–1539,10 cm^{-1} (C=C), 1304,12–1367,50 cm^{-1} (C-H), 11751,16 cm^{-1} , 1081,02 cm^{-1} (CH₂), 718,09 cm^{-1} (*acetate*) (Peacock, 2000). Spectra *nano precipitated calcium carbonate* (Gambar 4) terdiri atas beberapa puncak kuat didaerah 3437,06; 2918,41 – 1795,8; 1800; 1634,84; 1455,83 (vaterite), 1162,85; 875,63 cm^{-1} (*calcite*) dan 712,98 cm^{-1} (*aragonite*) (Kevin, 2004; Saedi, M and Salman, J, S., 2011). Spektrum FTIR komposit HDPE tanpa NPCC (Gambar5) terlihat adanya puncak serapan didaerah bilangan gelombang berturut-turut: 1710,53 cm^{-1} *asymmetric stretching* dari carbonyl (C=O) dari maleat anhidrat dan 1695,61 cm^{-1} *symetric stretching* dari carbonyl (C=O) dari maleat anhidrat sedangkan puncak serapan didaerah 715 cm^{-1} (C-H stretching). Spektrum FTIR nanokomposit HDPE/NPCC (Gambar 6) menunjukkan puncak serapan didaerah 3883,97–3472,49 cm^{-1} (OH stretching); 2351,19–2020,28; 1710,53 cm^{-1} (OH); 1646,19; 1468,33; 874,75, dan 714,20 cm^{-1} (CH stretching) (Durmus, *et al.*, 2007).

Sifat mekanik nanokomposit

Kekerasan nanokomposit

Kekerasan nanokomposit disajikan pada Gambar 7. kekerasan komposit makin naik sejalan dengan bertambahnya jumlah bahan pengisi NPCC. Hal ini dikarenakan NPCC merupakan *filler* kaku dan kristalin maka makin banyak NPCC yang ditambahkan akan mengisi matriks HDPE dengan demikian kekerasan komposit akan naik.

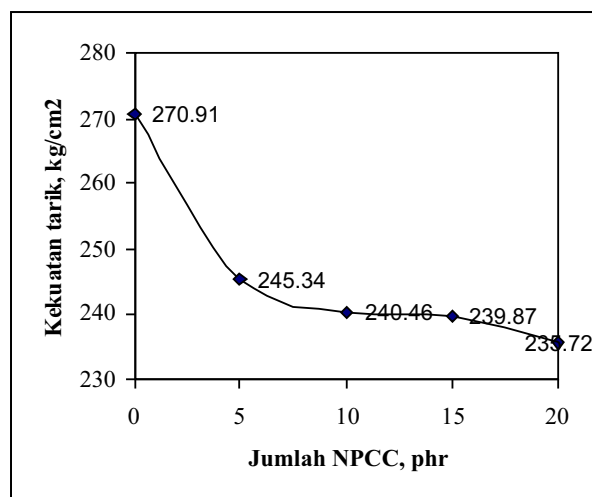


Gambar 7. Grafik kekerasan nanokomposit HDPE/NPCC

Gambar 7. memperlihatkan bahwa penambahan NPCC 5 phr hanya menaikkan kekerasan 0,64%, dan penambahan NPCC sampai 20 phr menaikkan kekerasan sampai 1,9%. Walaupun penambahan NPCC tidak begitu banyak namun tetap ada interaksi *interfacial adhesion* diantara NPCC dengan HDPE. Ukuran *filler* (NPCC) makin kecil ternyata memberikan interaksi *interfacial* yang makin besar. Hal ini juga senada dengan yang dilaporkan oleh Liang (2002) yang menyatakan bahwa penggunaan partikulat *inorganic rigid* dengan ukuran yang lebih kecil seperti CaCO₃ dalam polimer dapat memperbaiki *interfacial adhesion* diantara matrik dan *filler*. *Filler* jenis NPCC hanya sedikit memiliki cacat permukaan dan mudah didispersikan kedalam matrik polimer.

Kuat Tarik

Pengaruh penambahan *filler* NPCC terhadap kuat tarik nanokomposit disajikan pada Gambar 8. Hasil uji menunjukkan makin banyak *filler* NPCC yang ditambahkan kuat tarik nanokomposit akan turun.



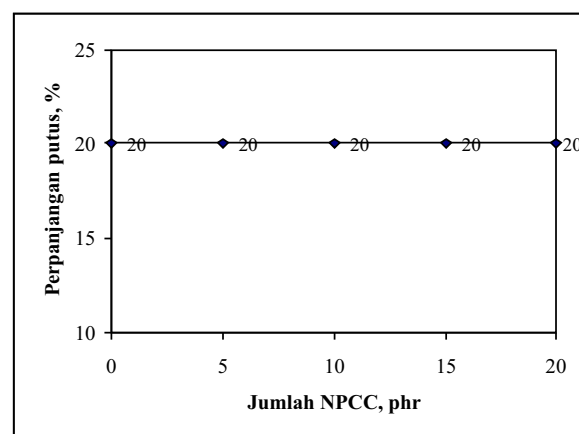
Gambar 8. Kuat tarik nanokomposit dengan *filler* NPCC

Hal ini dikarenakan *interfacial adhesion* diantara HDPE sebagai matrik dan *filler* NPCC melemah, sehingga bila ada tarikan tidak dapat menahannya yang menyebabkan komposit putus. Kuat tarik nanokomposit dipengaruhi oleh bentuk kristal dari *filler*,

jenis kompatibiliser dan *physicochemical*. Kristal NPCC merupakan jenis kristal sangat kaku (150 – 250 GPA) yang dapat berakibat melemahkan *interfacial adhesion* (Durmus, *et al.*, 2007 dan Durmus, *et al.*, 2008). Pada Gambar 8 terlihat bahwa penambahan NPCC 5 phr nilai kuat tarik turun sebesar 9,44%, dan penambahan sampai 20 phr kuat tarik turun sampai 13,03%. Penambahan NPCC sampai 5 phr menghasilkan kuat tarik paling maksimal (Durmus, *et al.*, 2007 dan Kusmono, 2010). Diameter partikel *filler* makin kecil maka makin banyak masa *filler* yang mengisi matrik antar molekul plastik sehingga mobilitas struktur HDPE berkurang. Hal ini berbeda dengan pendapat Mahmood, *et al.*(2009) yang mengatakan bahwa terjadi interkalasi cukup tinggi antara partikel NPCC sehingga kuat tarik nanokomposit tinggi, hal ini disebabkan dalam penelitian tersebut digunakan larutan *dodecylamine* sebagai bahan yang berfungsi untuk pendispersi dan adhesi NPCC dalam matrik polimer.

Kemuluran

Kemuluran nanokomposit disajikan pada Gambar 9. Kemuluran nanokomposit untuk semua variasi jumlah penambahan NPCC adalah sama yaitu 20 %.



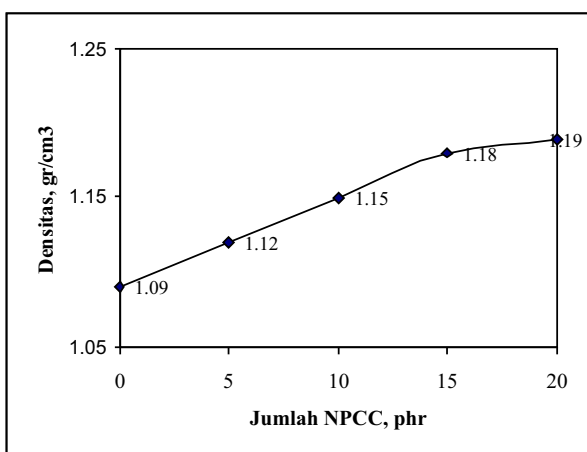
Gambar 9. Kemuluran nanokomposit dengan *filler* NPCC

Kemuluran nanokomposit dipengaruhi oleh jumlah NPCC dalam matriks campuran dan makin banyak jumlah NPCC yang ditambahkan maka kemulurannya makin turun, hal ini disebabkan terjadi interaksi yang

kurang baik antara matriks polimer dan nano *filler*. Polimer akan kehilangan sifat-sifat plastiknya menyebabkan nanokomposit menjadi kaku (Supri, A.G.H. *et al.*, 2008).

Densitas

Densitas nanokomposit disajikan pada Gambar 10. Densitas nanokomposit meningkat dengan bertambahnya jumlah filler NPCC. Kenaikan densitas nanokomposit dikarenakan densitas *filler* lebih tinggi dari densitas HDPE. Penambahan NPCC 5 phr menaikkan densitas nanokomposit sebesar 2,75%, dan penambahan NPCC 20 phr menaikkan densitas nanokomposit sebesar 9,17%. Menurut Gupta R.K. (1994) densitas HDPE > 0,954 gr/cm³.



Gambar 10. Densitas komposit LHE dengan filler NPCC

KESIMPULAN

Sifat mekanik nanokomposit HDPE/NPCC menunjukkan bahwa kekerasan dan densitas naik seiring naiknya jumlah NPCC, nilai kekerasan tertinggi adalah 96,2 shore A dan nilai densitas tertinggi sebesar 1,19 gr/cm³. Sedangkan kuat tarik nanokomposit turun dengan meningkatnya jumlah NPCC. Kuat tarik terendah sebesar 235,72 kg/cm². Analisa gugus fungsi nanokomposit menunjukkan adanya puncak baru pada bilangan gelombang 3472,49 cm⁻¹ (OH *stretching*).

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan Terima kasih disampaikan kepada:

1. Ir. Dwi Wahini M.Eng yang telah membimbing dalam melakukan penelitian.
2. Dodi Irwanto, M.Eng yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Alexandre, M., Dubis, P., Sun, T., Garces, I.M. and Jerome, R., 2002. Polyethylene layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization filling technique: synthesis and mechanical properties. *Polymer*, 43: 2123-2132.
- Bhattacharya, A., James, W. R. and Paramitha, R., 2009. *Polimer Grafting and crosslinking*. A John Wiley & Sons, Inc. Publication ISBN 978-0-470-40465-2.
- Durmus, A., Woo, M., Kasgos, A., Christopher, W.M and Tsapatsis, M., 2007. Intercalated Linier Low Density Polyethylene (LLDPE/clay) Nanocomposites Prepared With Oxidized Polyethylene as a New type Compatibilizer, Structural, Mechanical and Barrier Properties. *European Polymer Journal* 43 : 3737-3749.
- Durmus, A., Kasgos, A. and Christopher, W.M., 2008. Mechanical Properties of Linier Low Density Polyethylene (LLDPE)/clay Nanocomposites Estimation of aspect Ratio and interfacial Strength by Composites Models. *Journal of Macromolecular Science. Part B Physics* 47: 608-619. ISSN 022-2348.
- Gane, Patrick, Arthur, Charles, Burl, Mathias, Pohl and Michael, 2010. Process to prepare Precipitated Calcium Carbonate Implementing Low Charge Acrylate A/O Maleinate- Containing Polymer. English. Patent No. Wo2010018432.
- Gupta, R.K., 1994. *Handbook of Small Scale Plastics Projects & Processing Techniques*. Small Business Publication, Roop Nagar, Delhi-India.

- Jasminka, K., Marko, U., Vesna, B.I. and Damir, K., 2011. Synthesis of Calcium Carbonate by Semicontinuous Carbonation Method in the Presence of Dextran. *Croatica Chemica ACTA CCACAA*, ISSN 0011-1643, e ISSN 1334-417X *Croat. Chem. Acta* 84 (1) 25-32. CCA-3446.
- Kevin, D.O.J., 2004. A Guide to Identifying Comnuce Inorganic Filler and Activators using Vibrational Spectroscopy *The Internet Journal of Vibration Spectroscopy Vol 2/edition 3*.
- Kusmono, 2010. Studi Sifat Mekanik dan Morfologi Nanokomposit berbasis Poliamid 6/Polipropilen/Clay. Seminar Nasional Tahunan Teknik Mesin (SNTTM) ke 9 Palembang.
- Liang, J.Z., 2002. Toughening and Reinforcing in Rigid Inorganic Particulate Filled Poly(propylene). *Journal of Apllied Polymer Science Vol 83, Issue 7: 1547-1555*.
- Mahmood, M., Musa R.K., and Gustavo, Q., 2009. Maleic Anhydride Grafting onto HDPE, by In situ Reactive Extrusion and its Effect on Intercalation and Mechanical Properties of HDPE/Clay Nanocomposite. *Iranian Polymer Journal* 18: 10.
- Pinnavaia, J. J. and Beall G.W., 2000. *Polymer Nanocompsites*. John Wiley, New York.
- Peacock, A.J., 2000. *Hand Book Of Polyethylene, Structures, Properties and Applications* marcel Dekker. Inc.
- Saeedi, M. And Salman, J.S., 2011. Morphological and Thermal Properties of HDPE/CaCO₃ Nanocomposites, Effect of Content of Nano and MFI. *International Conference on Nanotechnology and Biosensors. IPCBEE vol 25. IPCBEE vol 25 IACSIT Press. Singapore*.
- Supri, A.G.H., Salmah and Hazwan, K., 2008. Low Density Polyethylene-Nanoclay Composites, the Effect of Poly(acrylic acid) on Mechanical Properties, XRD, Morphology Properties and Water Absorption. *Malaysian Polymer Journal (MPJ)*. Vol.3 No.2, p 39-53.