

ANALISIS FASA DAN STRUKTUR MIKRO NANOPARTIKEL CaCO_3 HASIL *MECHANICAL MILLING* SEBAGAI *FILLER* NANOKOMPOSIT $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$

(ANALYSIS OF PHASE AND MICROSTRUCTURE ON THE CaCO_3 NANOPARTICLE BY *MECHANICAL MILLING* PRODUCT AS A *FILLER* OF $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$ NANOCOMPOSITE)

Deswita dan Wisnu Ari Adi

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir, BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

E-mail : deswita@batan.go.id

Received : 6 Juni 2011; revised : 22 Juni 2011; accepted : 11 Juli 2011

ABSTRAK

Telah dilakukan karakterisasi struktur *single phase* nanopartikel CaCO_3 dengan menggunakan *mechanical milling* sebagai *filler* nanokomposit $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$. Sampel CaCO_3 di *milling* dengan variasi waktu selama 6, 12, 18, dan 24 jam. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa sampel CaCO_3 setelah *milling* 24 jam merupakan *single phase* calcite berstruktur hexagonal dengan space group $R\bar{3}c$ (167) dan parameter struktur $a = 4.9951(5) \text{ \AA}$, $b = 4.9951(5) \text{ \AA}$ dan $c = 17.082(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 120^\circ$, $V = 369,1(1) \text{ \AA}^3$ dan $\rho = 2.701 \text{ gr.cm}^{-3}$. Ukuran partikel menjadi lebih kecil berkisar 200 nm sampai 1 μm . Sedangkan ukuran kristalinitasnya sebesar 24,88 nm. Disimpulkan bahwa telah berhasil dibuat polimer nanokomposit $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$ dengan *filler* nanopartikel CaCO_3 yang terdistribusi merata di seluruh permukaan polimer, sehingga tujuan dari penelitian ini telah tercapai dengan baik.

Kata kunci : Nanopartikel, Kalsium karbonat (CaCO_3), *Mechanical milling*, Nanokomposit $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$

ABSTRACT

Characterization of single phase CaCO_3 nanoparticle produced from mechanical milling as a filler of $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$ nanocomposite have been performed. The CaCO_3 material is milled during 6, 12, 18, and 24 hours. The refinement result of x ray diffraction profile shows that after milling for 24 hours the CaCO_3 sample was calcite single phase with crystal structure of hexagonal, space group $R\bar{3}c$ (167) dan parameter struktur $a = 4.9951(5) \text{ \AA}$, $b = 4.9951(5) \text{ \AA}$ and $c = 17.082(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$, $V = 369.1(1) \text{ \AA}^3$ and $\rho = 2.701 \text{ gr.cm}^{-3}$. The particle size is about 200 nm – 1 μm . And the crystallite size is 24.88 nm. We conclude that the nanocomposite of $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$ has been made successfully with the filler of CaCO_3 nanoparticle that uniform distributed on all surfaces of polymer.

Key words : Nanoparticle, Calcium carbonat (CaCO_3), *Mechanical milling*, $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$ nanocomposite

PENDAHULUAN

Dewasa ini penggunaan bahan pengemas yang fleksibel seperti plastik, sangat berkembang pesat terutama di era komunitas global sekarang ini, tercatat angka pemakaiannya mencapai hingga \$ 38 milyar (Hanim dkk 2008). Disamping bentuknya yang fleksibel, plastik juga memiliki beberapa keunggulan seperti sifat yang kuat, ringan, stabil, transparan, tidak berkarat, bentuk

dan warna yang beraneka ragam, serta harganya yang relatif murah. Dan berdasarkan data statistik bahwa jumlah permintaan bahan pengemas terutama dari plastik ini terus meningkat sekitar 3,5% per tahun. Akibatnya persaingan pasar antar produsen untuk bahan pengemas ini sangat tinggi. Sehingga mendorong diperlukannya inovasi untuk

meningkatkan kualitas pengemas yang dapat memperhatikan limbah bahan pengemas itu sendiri.

Salah satu inovasi yang telah berkembang saat ini adalah teknologi komposit polimer yang memegang kunci kemajuan bahan pengemas di masa depan. Komposit polimer merupakan pencampuran antara polimer dengan *filler*. Keunggulan dari komposit polimer ini memiliki sifat mekanik lebih unggul dari pada bahan polimernya. Namun penambahan *filler* ini juga dapat mengakibatkan hilangnya sifat fleksibilitas dari bahan pengemas, apabila ukuran *filler*nya relatif besar dan kandungannya di atas 50% berat. Hal ini dimungkinkan sekali karena dengan ukuran partikel *filler* yang relatif besar menyebabkan distribusi partikel *filler* ini kurang merata di dalam matrik polimer tersebut, sehingga terdapat rongga di dalamnya. Untuk itu diperlukan inovasi lagi yang dapat mengatasi kelemahan komposit polimer tersebut. Kemudian dikembangkan komposit polimer dengan partikel *filler* berukuran nanometer yang selanjutnya dikenal dengan polimer nanokomposit.

Partikel *filler* yang berukuran nanometer dapat menghasilkan luas permukaan yang lebih luas dibandingkan dengan partikel *filler* yang berukuran jauh lebih besar. Dengan kata lain bahwa ukuran partikel *filler* yang sangat kecil dapat memberikan nilai perbandingan antara luas permukaan dan volume jauh lebih besar bila dibandingkan dengan partikel yang sejenis berukuran lebih besar. Sehingga distribusi partikel *filler* ini dapat terdistribusi merata di seluruh permukaan matrik polimer. Fenomena ini berdampak kuat pada karakteristik sifat polimer tersebut seperti perubahan warna yang dipancarkan, transparansi, kekuatan mekanik, konduktivitas listrik, dan magnetisasinya.

Pada penelitian ini, bahan plastik yang digunakan adalah jenis polietilen seperti *HDPE*, *LDPE* atau *LLDPE*. Polimer ini merupakan jenis bahan yang banyak digunakan di industri kemasan (Bashan and Vasquez 2000). Sedangkan salah satu bahan pengisi atau *filler* yang digunakan pada penelitian ini adalah kalsium karbonat (CaCO_3). Hal ini disebabkan CaCO_3 sangat melimpah di alam, harganya relatif murah, tidak beracun, memiliki titik leleh yang tinggi, bersifat inert, dan dapat mengontrol sifat reologi polimer yang dihasilkan (Zebarjad *et al.* 2007). Selain itu, pemakaian CaCO_3 sebagai *filler* dalam industri polimer mencapai hingga 700 juta ton/tahun.

Jadi tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh bahan nanopartikel CaCO_3 yang

dapat digunakan sebagai *filler* dari matrik polimer *HDPE*. Hasil ini diharapkan dapat memberikan informasi kepada masyarakat ilmiah dan dunia industri yang terkait mengenai teknologi polimer nanokomposit tersebut. Sehingga dapat menghasilkan bahan plastik yang memiliki sifat mekanik dan fisik yang lebih baik dan dapat diaplikasikan sebagai bahan pengemas dengan harga yang relatif murah.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan polimer sintesis yang digunakan pada penelitian ini adalah *HDPE* yang diproduksi oleh PT Titan Petrokimia Indonesia, Cilegon. Bahan CaCO_3 yang digunakan sebagai bahan pengisi (*filler*) diperoleh dari produk Merck dengan kemurnian di atas 99%. Bahan tambahan lain yang digunakan untuk membuat komposit polimer ini adalah nitrogen cair, dan mika plastik merek Yashica. Alat yang digunakan untuk teknik *mechanical alloying* adalah *High Energy Milling* (HEM) Spex 8000. HEM ini berada di laboratorium Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN), Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN) dengan spesifikasi *normal speed* 1400 rpm, *run time* 90 menit, *of time* 30 menit, dan *on of cycle* 1 kali. Dimensi *vial* HEM, panjang 7,6 cm dan diameter 5,1 cm. Sedangkan diameter *ball mill* sebesar 12 mm, terbuat dari bahan *stainless steel*.

Metode

Serbuk CaCO_3 yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam *vial* dan ditambahkan etanol di lingkungan udara. Selanjutnya campuran di-*milling* dengan variasi waktu 0, 3, 6, 9, 12, dan 24 jam pada suhu ruang. *Labo plastomill* yang digunakan adalah merek Toyoseiki, alat cetak *film* (ukuran 15 x 15 cm, tebal 0,1 cm) mesin pengepres panas (*Hydraulic Press*), mesin pengepres dingin alat pembuat *dumb bell* (*die cut* merek Dumb Bell Ltd dengan standar ASTM-D 1822-1).

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan polimer komposit dari bahan *HDPE* yang berfungsi sebagai matriks, dan CaCO_3 yang telah berukuran nanometer sebagai *filler*, dimana konsentrasi CaCO_3 yang digunakan adalah mulai dari 55% berat. Proses pencampuran dilakukan dengan menggunakan *Labo Plastomil* pada temperatur operasi 160 °C, kecepatan putar 40 rpm dan waktu

pencampuran selama 10 menit. Proses pencampuran diawali dengan memasukkan *HDPE* ke dalam *labo plastomill* terlebih dahulu. Kemudian bahan *HDPE* digiling pada suhu 160 °C hingga meleleh sempurna. Kemudian CaCO_3 dicampur secara perlahan-lahan sambil terus digiling. Setelah itu campuran dibiarkan selama 10 menit dengan kecepatan putar 40 rpm. Proses pembuatan nanokomposit ini dilakukan untuk komposisi *HDPE* : CaCO_3 sebesar 45% : 55%, 40% : 60%, 35% : 65%, dan 30% : 70%.

Kualitas dan kuantitas fasa-fasa yang ada di dalam sampel diukur menggunakan alat X – Ray Diffractometer (XRD) Philip tipe PW1710. Pengukuran pola difraksi sampel dilakukan dengan berkas sinar-X dari tube anode Cu dengan panjang gelombang, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, mode continuous-scan, step size 0,02°, dan time per step 0,5 detik. Profil difraksi sinar-X dianalisis menggunakan perangkat lunak program GSAS (Rietveld Analysis) 1994 (Klug and Alexander 1962). Sedangkan pengamatan struktur mikro dilakukan dengan menggunakan alat Scanning Electron Microscope (SEM) merek JEOL JED-2300.

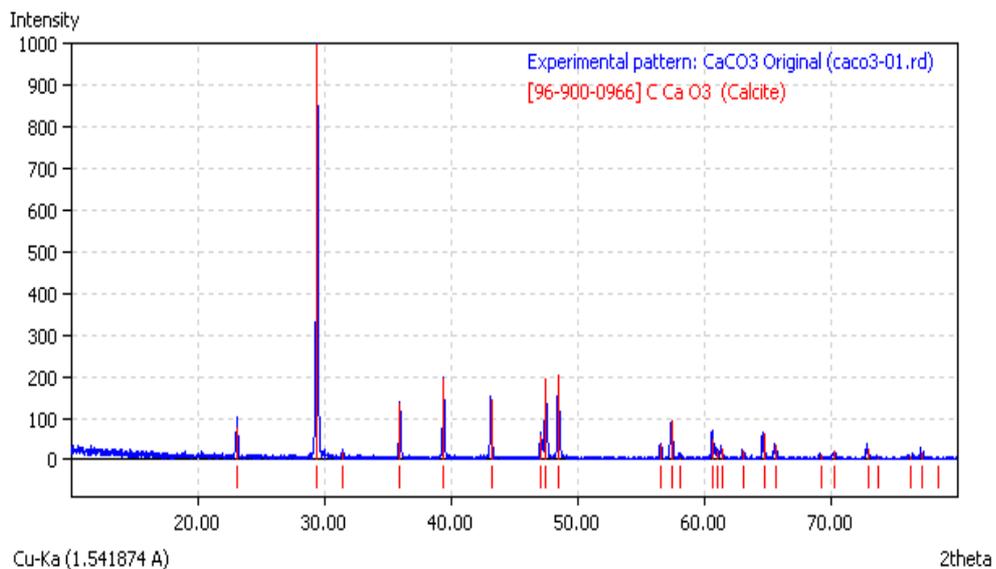
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi awal dari bahan CaCO_3 sebagai bahan filler pada komposit ini menggunakan pengujian difraksi sinar-X untuk mengetahui fasa yang terkandung dalam sampel

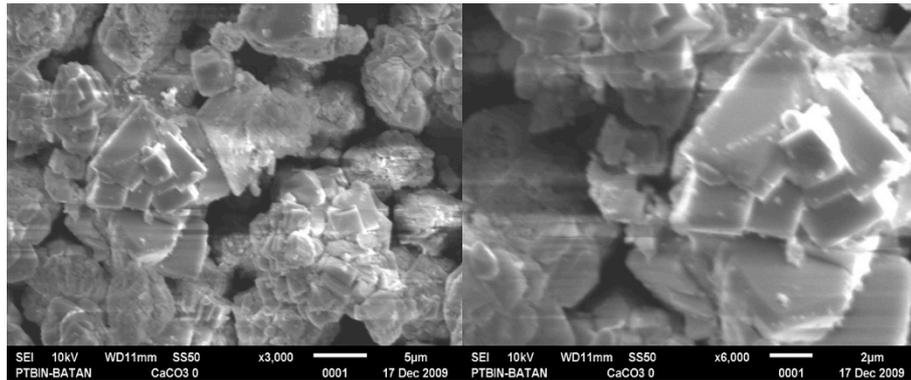
dan SEM untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel awal dari sampel tersebut. Karakterisasi awal ini bertujuan untuk memastikan bahwa sampel tersebut adalah CaCO_3 yang memiliki ukuran partikel awal tertentu. Pada Gambar 1 diperlihatkan pola difraksi sinar-X sampel CaCO_3 sebelum dilakukan proses milling. Sedangkan Gambar 2 diperlihatkan morfologi partikel sampel CaCO_3 .

Gambar 1 menunjukkan bahwa telah terbentuk puncak-puncak difraksi bragg yang diduga memiliki fasa tunggal (single phase) CaCO_3 . Identifikasi fasa merujuk pada hasil penelitian Markgraf dan Reeder (1985), ICDD 96-900-0966. Dan berdasarkan Gambar 1 tersebut dapat diasumsikan bahwa sampel tidak menghadirkan fasa asing, namun diperlukan data lain yang dapat mendukung sejauh mana fasa ini terbentuk dengan baik. Salah satunya adalah pengamatan struktur mikronya seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.

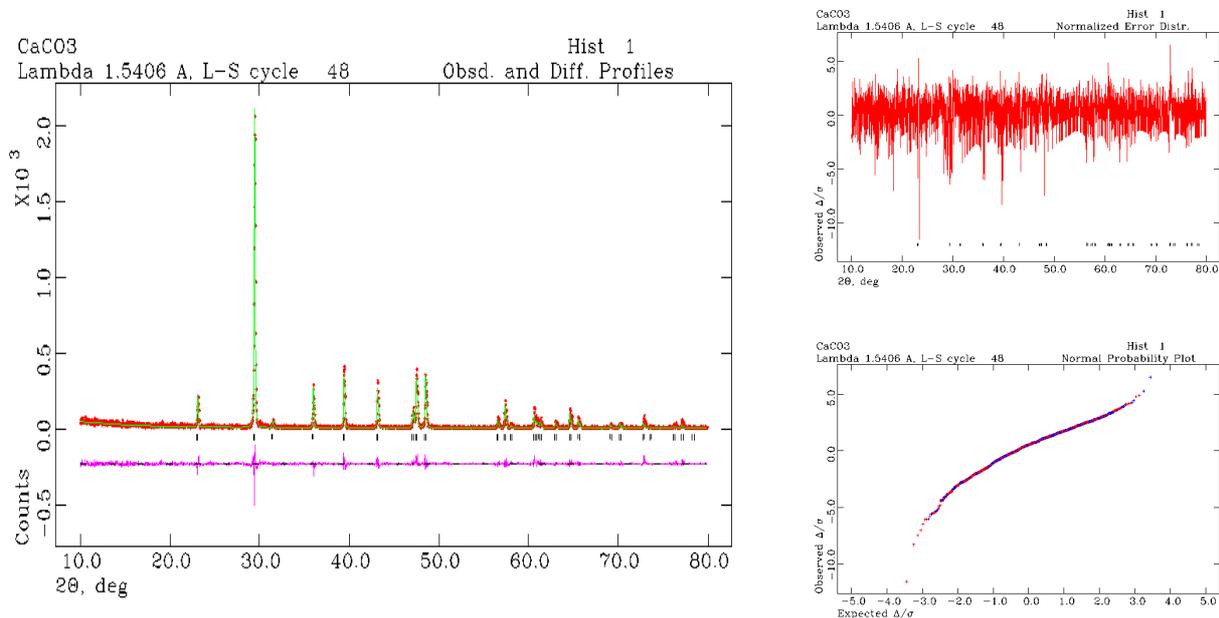
Berdasarkan hasil analisis morfologi permukaan sampel menunjukkan bahwa sampel memiliki bentuk partikel yang relatif sama dengan ukuran partikel sekitar 2 μm sampai 7 μm . Dengan demikian diduga bahwa bahan tersebut memiliki fasa tunggal. Namun sejauh mana karakteristik struktur kristal bahan ini perlu dianalisis lebih lanjut menggunakan perangkat lunak GSAS untuk mengetahui parameter-parameter struktur kristal bahan ini seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 1. Pola XRD sampel CaCO_3 Original



Gambar 2. Morfologi permukaan sampel CaCO₃ Original



Gambar 3. Refinement pola difraksi sinar-X sampel CaCO₃

Tabel 1. *Criteria* (factor R) dan *goodness of fit* (S)

| Fasa CaCO ₃ (referensi Markgraf (Izumi 1996)) | | |
|--|---------------------------|--------------------------------------|
| Grup ruang (space group) : R -3 c (167) | | |
| Sistem kristal : Hexagonal | | |
| Parameter kisi : | | |
| a = 4.9977(2) Å, b = 4.9977(2) Å dan | | |
| c = 17.0871(9) Å, α = β = 90° dan γ = 120° | | |
| V = 369.60(3) Å ³ dan ρ = 2.698 gr.cm ⁻³ | | |
| Factor R | wRp = 20,95 Rp = 11,79 | χ ² (chi-squared) = 1,248 |

Pada Gambar 3 ditunjukkan hasil *refinement* pola difraksi sinar-X sampel CaCO₃. Hasil *refinement* ini menghasilkan kualitas *fitting*

sangat baik dengan faktor R yang sangat kecil juga. Faktor R merupakan *criteria of fit* dan faktor S adalah *goodness of fit* yang bernilai sangat kecil seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1, dan menurut Izumi nilai S yang diperkenankan maksimum 1,3 (Izumi 1996).

Criteria fitting (faktor R) dan *goodness of fit* (χ²) dari hasil *refinement* pola difraksi sinar-X sampel CaCO₃ ditunjukkan pada Tabel 1.

Pada Gambar 3 tampak hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X sampel CaCO₃ menunjukkan bahwa antara kurva observasi (kurva hasil pengukuran) dan kurva kalkulasi (kurva hasil perhitungan dengan menggunakan hasil penelitian dari referensi) terlihat sangat berhimpit. Selisih kurva keduanya ditunjukkan

pada kurva dari *normalized error distribution* hanya meninggalkan puncak-puncak *background* saja yang berasal dari pengukuran sampel. Dan kualitas *fitting* juga ditunjukkan pada kurva normal *probability plot* yang idealnya merupakan garis lurus.

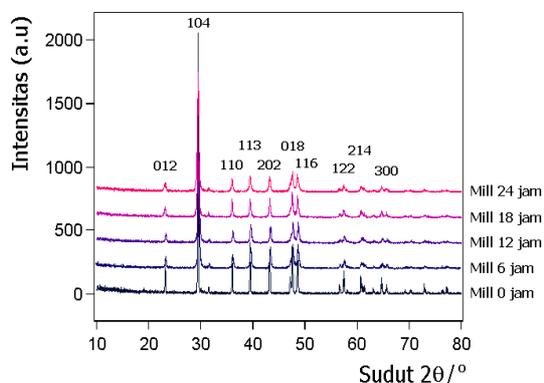
Hasil pengukuran pola difraksi sinar-X dari proses *mechanical milling* yang diharapkan dapat terbentuk CaCO_3 nanopartikel ditunjukkan seperti pada Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan pola difraksi sinar-X dengan variasi waktu *milling* 0, 6, 12, 18, dan 24 jam. Identifikasi fasa menunjukkan bahwa sampel setelah *dimilling*, memiliki fasa yang tidak berubah, dengan kata lain bahwa *milling* tidak ditemukan adanya fasa asing. Namun, identifikasi ini diperlukan analisis lebih lanjut pada sampel yang telah *dimilling* selama 24 jam dengan menggunakan *rietveld analysis* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.

Pada Gambar 4, nilai intensitas masing-masing puncak Bragg tampak semakin menurun dengan bertambahnya waktu *milling*. Hal ini mengindikasikan bahwa diduga ukuran partikel dari sampel tersebut semakin mengecil. Pada Gambar 5 ditunjukkan hasil *refinement* pola difraksi sinar-X sampel CaCO_3 setelah *dimilling* selama 24 jam. Hasil *refinement* ini menghasilkan kualitas *fitting* sangat baik dengan faktor R yang sangat kecil juga.

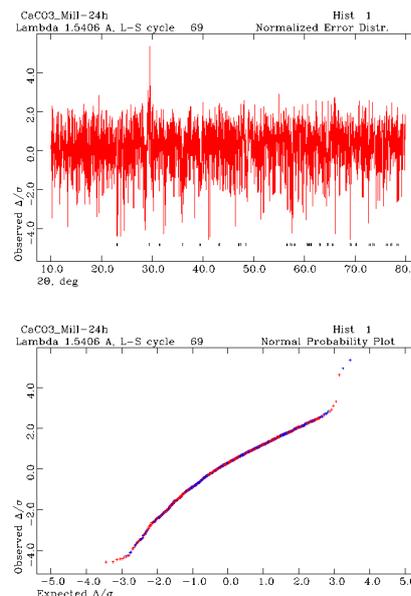
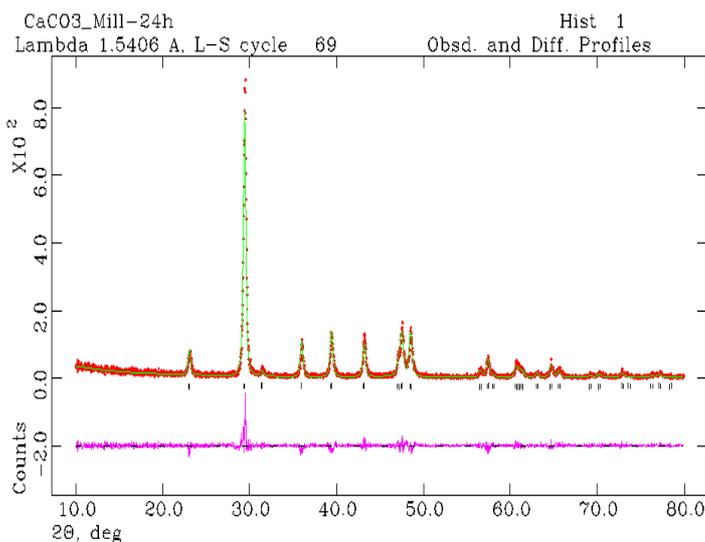
Criteria *fitting* (faktor R) dan *goodness of fit* (χ^2) dari hasil *refinement* pola difraksi sinar-X

sampel CaCO_3 setelah *milling* selama 24 jam ditunjukkan pada Tabel 2.

Berdasarkan formula dari Debye-Scerrer diperoleh hasil perhitungan ukuran kristalit dari bahan seiring dengan meningkatnya waktu *milling* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Pada Gambar 6 tampak bahwa ukuran kristalit sampel CaCO_3 semakin menurun dengan meningkatnya waktu *milling*. Hal ini mengindikasikan bahwa dengan bertambahnya waktu *milling* mengakibatkan ukuran partikel sampel semakin kecil. Hasil ini didukung dengan pengamatan morfologi partikel masing-masing waktu *milling* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7.

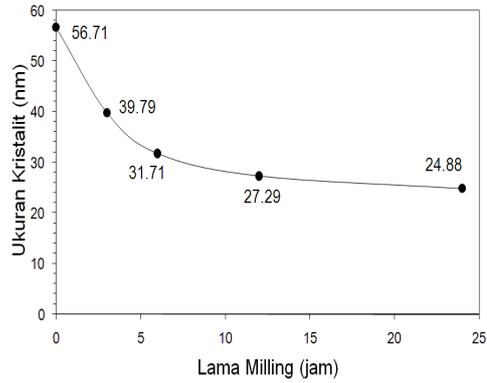
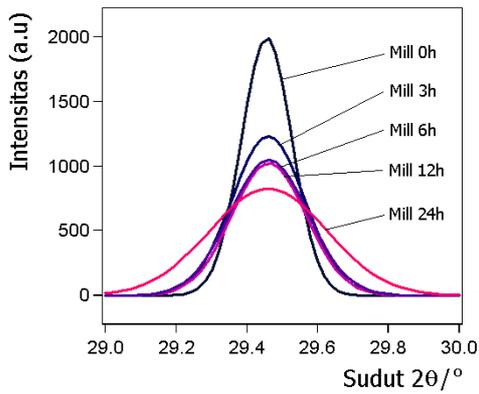


Gambar 4. Pola difraksi sinar-X CaCO_3 variasi waktu *milling*

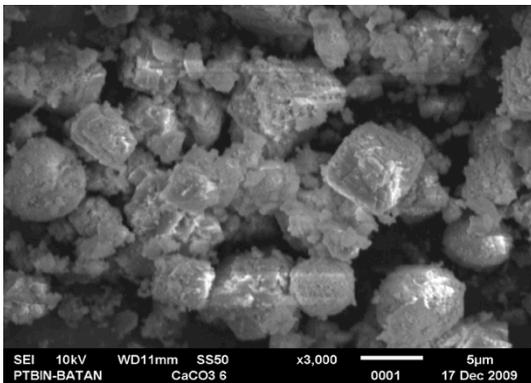


Gambar 5. *Refinement* pola difraksi sinar-X sampel CaCO_3 yang telah *dimilling* selama 24 jam

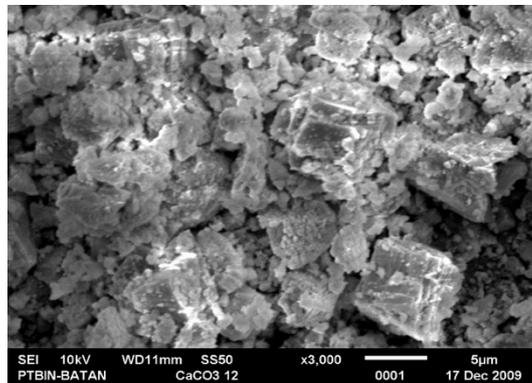
| Tabel 2. <i>Criteria</i> (factor R) dan <i>goodness of fit</i> (S) | | |
|--|-------------|--------------------------------------|
| Fasa CaCO ₃ (referensi Markgraf (Izumi 1996)) | | |
| Grup ruang (space group) : R -3 c (167) | | |
| Sistem kristal : Hexagonal | | |
| Parameter kisi : | | |
| a = 4.9951(5) Å, b = 4.9951(5) Å dan c = 17.082(2) Å, | | |
| α = β = 90° dan γ = 120° | | |
| V = 369.1(1) Å ³ dan ρ = 2.701 gr.cm ⁻³ | | |
| Factor R | wRp = 24.50 | χ ² (chi-squared) = 1.276 |
| | Rp = 17.53 | |



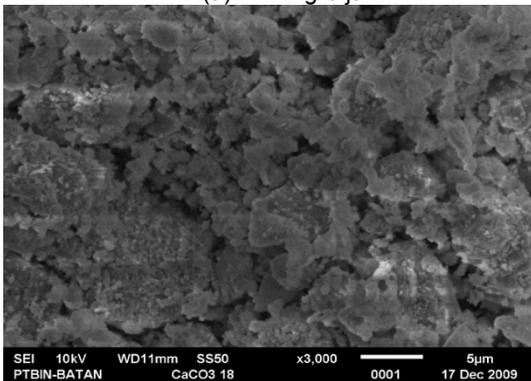
Gambar 6. Hasil perhitungan ukuran kristalit fungsi waktu *milling*



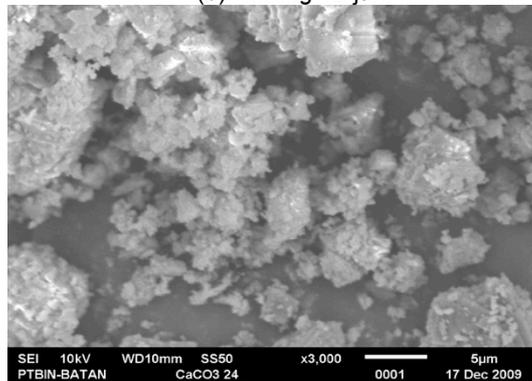
(a) *Milling* 6 jam



(b) *Milling* 12 jam



(c) *Milling* 18 jam



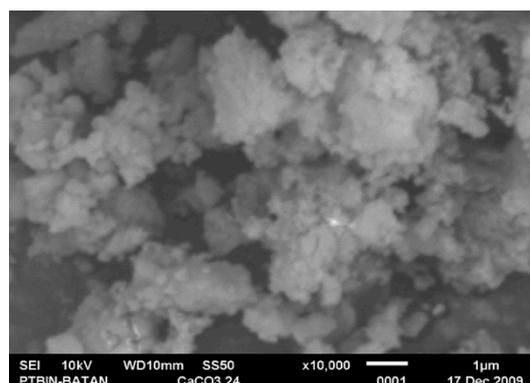
(d) *Milling* 24 jam

Gambar 7. Morfologi permukaan sampel CaCO_3 setelah *milling*

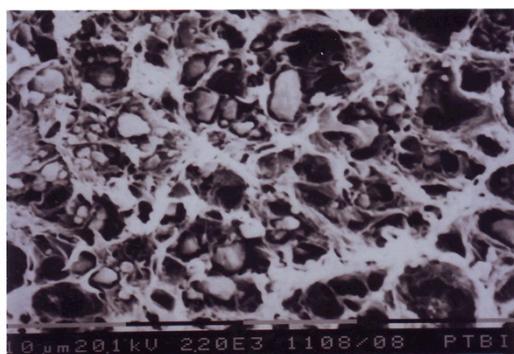
Pada Gambar 7 terlihat bahwa ukuran partikel sampel CaCO_3 semakin mengecil dengan meningkatnya waktu *milling*. Dari hasil pengamatan diperkirakan bahwa ukuran partikel sampel CaCO_3 berkisar 1 – 7 μm , 1 – 5 μm , 500 nm – 2 μm , dan 200 nm – 1 μm yang berturut-turut dengan waktu *milling* setelah 6, 12, 18, dan 24 jam. Dengan demikian telah diperoleh bahan *filler* dari bahan CaCO_3 dengan ukuran partikel berkisar 200 nm – 1 μm seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8. Sehingga diharapkan dengan ukuran partikel yang relatif kecil ini dapat diperoleh nanokomposit polimer $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$ dengan distribusi partikel *filler* yang merata di seluruh permukaan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 9.

Pada Gambar 9 diperlihatkan polimer nanokomposit $\text{HDPE}/\text{CaCO}_3$ dengan komposisi $\text{HDPE} : \text{CaCO}_3$ sebesar 45% : 55%, 40% : 60%, 35% : 65%, dan 30% : 70% berat. Pada Gambar 9 juga tampak bahwa distribusi *filler* dari partikel CaCO_3 merata di seluruh permukaan matrik HDPE dengan kandungan *fillernya* hingga mencapai 70% berat walaupun masih tampak

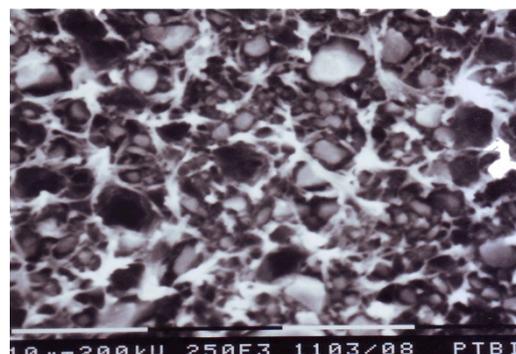
terdapat aglomerasi-aglomerasi partikel CaCO_3 di tiap *fillernya*. Berdasarkan hasil ini dapat disimpulkan bahwa telah berhasil dibuat polimer nanokomposit dengan *filler* nanopartikel CaCO_3 yang terdistribusi merata di seluruh permukaan polimer, sehingga tujuan dari penelitian ini telah tercapai dengan baik.



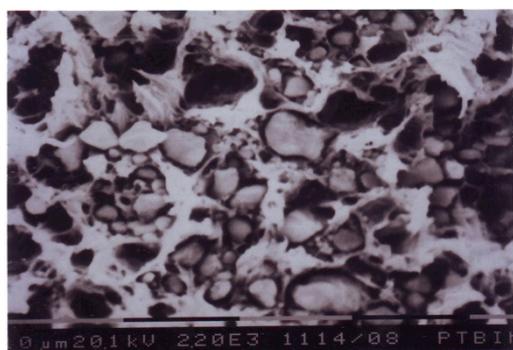
Gambar 8. Morfologi partikel sampel CaCO_3 setelah *milling* selama 24 jam



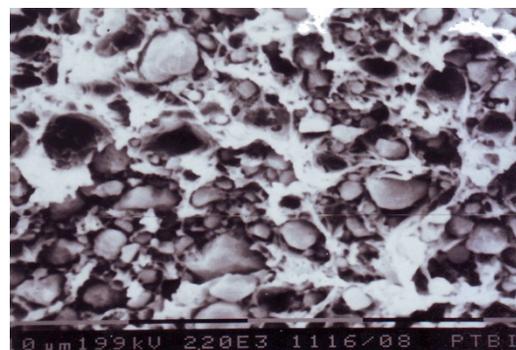
(a) HDPE 45 % dan CaCO_3 55%



(b) HDPE 40 % dan CaCO_3 60%



(c) HDPE 35 % dan CaCO_3 65%



(d) HDPE 30 % dan CaCO_3 70%

Gambar 9. Morfologi permukaan sampel CaCO_3 setelah *milling*

KESIMPULAN

Partikel CaCO_3 yang digunakan sebagai *filler* memiliki fasa Calcite dengan *space group* $R\bar{3}c$ (167) dan parameter struktur $a = 4.9977(2)$ Å, $b = 4.9977(2)$ Å dan $c = 17.0871(9)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 120^\circ$, $V = 369.60(3)$ Å³ dan $\rho = 2.698$ gr.cm⁻³. Ukuran partikel awal 2 µm sampai 7 µm. Partikel CaCO_3 setelah *milling* selama 24 jam memiliki fasa yang tetap dan tidak ditemukan adanya fasa asing. Parameter struktur $a = 4.9951(5)$ Å, $b = 4.9951(5)$ Å dan $c = 17.082(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 120^\circ$, $V = 369.1(1)$ Å³ dan $\rho = 2.701$ gr.cm⁻³. Ukuran partikel menjadi lebih kecil berkisar 200 nm sampai 1 µm. Sedangkan ukuran kristalinitasnya menjadi 24,88 nm.

DAFTAR PUSTAKA

- Hanim, H., R. Zarina, M.Y. Ahmad Fuad, Z.A. Mohd. Ishak and Azman Hassan. 2008. *Malaysian Polymer Journal* (3) : 38-49.
- Bashan, Y., P. Vazquez. 2000. *Biol Fertil Soils* (30) : 450 – 459.
- Zebarjad, S.M., S. Abdolkarim Sajjadi, M. Tahani, A. Lazzeri. 2007. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* (12): 234 – 239.
- Donners, J. J. J. M., Roeland J. M. Nolte dan Nico A.J.M. Sommerdijk. 2002. *J.Am.Chem.Soc* (124) : 9700-9701. http://www.orgchem.science.ru.nl/pubs/10.1021_ja0267573.pdf
- Klug, H. P. and Alexander, L. E.. 1962. *X-ray Diffraction Procedures*. John Wiley & Sons Inc. London.
- Markgraf, S. A. and Reeder R. J. 1985. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite sample: T = 24 °C. *American Mineralogist* (70) : 590-600.
- IZUMI, F. 1996. *A Rietveld-Refinement Program RIETAN-94 for Angle-Dispersive X-Ray and Neutron Powder Diffraction*. National Institute for Research in Inorganic Materials 1-1 Namiki. Tsukuba. Ibaraki 305, Japan. Revised on June 22, 1996.