TINJAUAN TENTANG DEKOMPOSISI SPINODAL PADA CAMPURAN BINER POLIMER

REVIEW OF SPINODAL DECOMPOSITION IN BINARY POLYMER MIXTURES

Krisna Lumban Raja

Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi (PATIR) – BATAN
Jl. Lebak Bulus Raya No.49, Pasar Jumat, Jakarta Selatan

email: klraja@hotmail.com

Received 2 Agustus 2012; revised 17 September 2012; accepted 28 September 2012

ABSTRAK

Tujuan makalah adalah memaparkan asal usul dekomposisi spinodal campuran biner polimer atas latar belakang minat pada aplikasi campuran Polisulfon Polivinilpirolidon yang mengalami dekomposisi spinodal sehingga membuat materi gradien menjadi membran hemodialisis. Pembahasan mencakup termodinamika pencampuran, transisi fasa, diagram fasa dan kinetika separasi fasa. Menghitung termodinamika campuran adalah menghitung fungsi entalpi, entropi, dan energi bebasnya. Mencampur dua polimer adalah untuk mendapat sifat baik dari keduanya, namun sulit karena alasan entropi. Variabel kontrol supaya tercampur biasanya suhu dan komposisi. Polimer tergolong materi padat lunak mempunyai sifat istimewa dapat bergabung. Informasi energi bebas terendah karenanya belum cukup menerangkan tipe struktur yang dapat diperolehnya. Dibahas transisi fasa sistem dua cairan tak dapat bersatu di seluruh proporsi pada suhu tinggi namun terpisah menjadi dua fasa bila suhu diturunkan. Diagram fasa menjadi dapat dihitung mempunyai komponen kurva binodal, spinodal, daerah stabil, metastabil, dan tidak stabil. Dekomposisi spinodal terjadi pada daerah tidak stabil dengan difusi terbalik disebabkan oleh lereng potensial kimia. Pola yang diciptakan acak namun berskala karakteristik.

Kata kunci: Dekomposisi spinodal, Pencampuran, Transisi fasa.

ABSTRACT

To understand the forms and patterns in nature, a perpetual series of observations have been conducted. There is always a physical reason behind the shape being observed. This article aims to explain the pedigree of spinodal decomposition in binary polymer mixtures for the background of interest on the application of Polysulfone Polyvinylpyrrolidone mixtures that experiences spinodal decomposition to make gradient material become a hemodialysis membrane. It covers the thermodynamics of mixing, phase transition, phase diagrams, and kinetics of phase separation. To calculate thermodynamics of mixing is to calculate its entalphy, entropy, and free energy functions. Blending two polymers will hopefully have some properties of both, however it is difficult because of the entropy. The variables to control them are usually temperature and composition. Polymers are classified to soft condensed matter and have self assembling feature. Therefore, information regarding the lowest free energy is not sufficient to explain the types of structure one can obtain. Precisely interesting structures are formed in the process which is not yet in equilibrium. A phase transition was discussed in two liquids which are miscible in all proportions at high temperature, but separate into two distinct phases when the temperature is lowered. The phase diagram can be calculated which have components of binodal, and spinodal curves, stable, metastable, and unstable regions. Spinodal decomposition occurs in the unstable region with uphill diffusion due to the gradient of chemical potential. Patterns created by it are random, but have a characteristic length of scale.

Keywords: Spinodal decomposition, Mixing, Phase transition.

PENDAHULUAN

Bahan atau material dalam memenuhi keperluan manusia di dunia ini, terbagi dalam logam dan paduannya, keramik, polimer dan komposit. Dalam rangka memenuhi kebutuhan manusia, ke-4 jenis bahan, digunakan bisa dalam sendiri atau gabungan diantara ke-4 jenis bahan. Untuk gabungan bahan tersebut, umumnya ada bahan yang mayoritas (matriks) dan pengisi (*filler*) sebagai minoritas dalam jumlah. Logam dan paduannya, ditunjukkan

pada besi, *stainless steel*, alumunium, seng dan sebagainya dalam bentuk berbagai rupa. Keramik, ditunjukkan pada gelas, mangkok, piring, berlian, komponen roket antariksa dan sebagainya dalam berbagai bentuk. Polimer, ditunjukkan pada ember, perabot rumah tangga, bangku, jok mobil, penahan panas (insulasi panas), karpet, komponen automotif dan sebagainya dalam berbagai bentuk. Dalam polimer, bila campuran polimer satu dengan polimer lainnya digabung, disebut polipaduan (*immiscible* dan *miscible*). Komposit merupakan gabungan dari ke-4 jenis bahan, seperti komposit polimer merupakan gabungan antara polimer (matriks) dengan pengisi (*filler*), seperti bemper mobil dan bangku mikromini (campuran polimer dengan serat). Komposit berbasis keramik, seperti kaca tahan pukul (campuran keramik dengan polimer tertentu) dan seterusnya.

Polimer sekarang ini dipakai hampir diseluruh bahan untuk memenuhi kebutuhan manusia, karena ringan, murah dan elastis. Dahulu bemper mobil dari logam, sekarang digantikan komposit polimer, kacamata dari keramik sekarang dari polimer (polikarbonat), sebagian besar komponen mobil digantikan atau subtitusi dari bahan polimer. Untuk memahami proses pencampuran antara komponen penyusun berbentuk polimer dalam bentuk *immiscible* atau *miscible*, perlu memahami tentang termodinamika pencampuran, transisi fasa, diagram fasa dan kinetika separasi fasa.

Pada sistem pencampuran polimer akan berlaku juga prinsip hukum termodinamika, dimana sistem akan menyusun kepada konfigurasi yang memiliki energi bebas minimun (Kittel, C., Kroemer, H. 1980). Sedangkan dekomposisi spinodal digambarkan dari transisi fasa dari campuran dua polimer Polisulfon-Polivinil Pirolidon (PSf-PVP) yang dapat diaplikasikan sebagai membran hemodialisis (Mahliçli, F. Y. 2007, Chakrabarty, B., *et.al.* 2008, Ahmed S.F. 2010, Chandrasekaran N. 2010)

Pada termodinamika pencampuran yang terdiri dari pencampuran ideal atau pencampuran non ideal, dalam pembahasannya biner polimer. Sedangkan transisi fasa diterangkan pada materi padat lunak mengingat polimer tergolong materi tersebut. Diagram Fasa adalah bagian yang menerangkan cara merumuskan energi bebas pencampuran, energi bebas pemisahan, kurva binodal, spinodal, suhu kritis, komposisi stabil, metastabil, dan tidak stabil yang merupakan komponen untuk membangun diagram fasa. Pada bagian kinetika separasi fasa, diterangkan adanya dua mekanisme separasi fasa dan dekomposisi spinodal. Bagian dekomposisi spinodal menerangkan adanya difusi terbalik atau difusi *uphill* pada dekomposisi spinodal.

Termodinamika Pencampuran

Menghitung termodinamika suatu campuran adalah menghitung fungsi-fungsi termodinamika pencampuran yaitu entalpi, entropi, dan energy bebas Gibbs campuran tersebut. Menurut ilmu Kimia, campuran ideal atau larutan ideal adalah suatu campuran di mana entalpi larutan atau energi kontak adalah nol. Semakin mendekat ke nol entalpi larutan, semakin menjadi ideal sifat larutan tersebut. Sama halnya, suatu campuran ideal adalah campuran yang koefisien aktivitasnya sama dengan satu. Koefisien aktivitas adalah koefisien yang mengukur pergeseran dari sifat ideal.

Konsep larutan ideal bersifat fundamental dalam termodinamika dan aplikasinya. Sifat ideal pada larutan analog dengan sifat ideal pada gas, dengan perbedaan yang penting yaitu bahwa interaksi intermolekul dalam cairan adalah kuat dan tidak dapat dengan mudah diabaikan seperti dapat diabaikan pada gas ideal. Menggantikan hal itu diasumsikan bahwa kekuatan interaksi rata-rata diantara molekul-molekul dalam larutan adalah sama. Secara formal, untuk suatu campuran molekul A dan B, interaksi diantara molekul berbeda, U_{AB}, dan molekul sama, U_{AA} dan U_{BB} , harus berkekuatan rata-rata sama yakni $2U_{AB}=U_{AA}+U_{BB}$ dan interaksi pada jangkauan yang lebih panjang haruslah nol, atau paling tidak dapat diabaikan. Bila gaya molekul adalah sama diantara AA, AB, dan BB, yaitu $U_{AB}=U_{AA}=U_{BB}$, maka larutan tersebut otomatis disebut ideal.

Bila molekul-molekul secara kimia hampir identik, seperti pada 1-butanol dan 2-butanol, maka larutan tersebutpun akan ideal. Hal ini karena energi interaksi di antara A dan B adalah sama, yang membuat tidak ada perubahan energi (entalpi) secara keseluruhan. Semakin tidak serupa sifat dasar A dan B, larutan tersebut semakin menyimpang dari ideal. Persamaan termodinamika untuk perubahan energi bebas Gibbs pada proses pencampuran, sesuai dengan Persamaan (1).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \qquad (1)$$

Persamaan ini berlaku untuk temperatur T dan tekanan di luar konstan. Perubahan yang dinyatakan dengan Δ, adalah nilai energi bebas G untuk larutan, dikurangi dengan nilai G untuk komponen murninya dalam keadaan terpisah. ΔH_m dan ΔS_m masing-masing adalah kenaikan entalpi dan entropi pencampuran.

Sedangkan untuk larutan ideal, persamaan energi bebas pencampuran sesuai dengan Persamaan (2):

$$\Delta G_{m,mix} = RT\sum_i x_i \ln x_i \qquad (2)$$

Dimana:

R = Konstanta gas

x_i = Fraksi mol dari komponen i pada larutan.

Bila entalpi larutan ideal adalah nol, maka perubahan dalam energi bebas Gibbs pada pencampuran, bergantung pada entropi pencampuran seperti Persamaan (3):

$$\Delta S_{mix} = -R\sum_i x_i \ln x_i \qquad (3)$$

Untuk larutan yang terdiri dari dua komponen yaitu zat A dan zat B, diperlihatkan sesuai dengan Persamaan (4):

$$\Delta G_{m,mix} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (4)$$

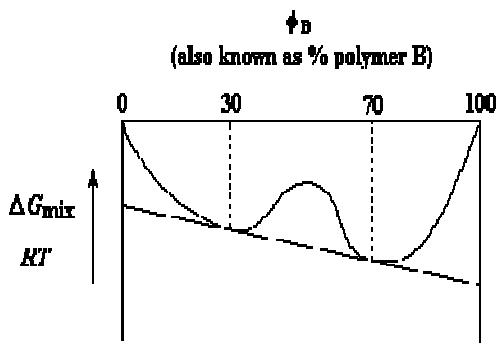
yaitu perubahan energi bebas Gibbs per-mol larutan ideal. Bila diperhatikan energi bebas pencampuran ini adalah selalu negatif (karena setiap x_i adalah positif dan setiap $\ln x_i$ harus menjadi negatif). Berarti larutan ideal selalu tercampur sempurna (*completely miscible*).

Penyimpangan dari keidealan dapat dilukiskan oleh penggunaan fungsi-fungsi Margules atau koefisien aktivitas. Sebuah parameter Margules tunggal cukup untuk menggambarkan sifat-sifat larutan bila penyimpangan dari keidealan adalah sederhana; larutan demikian dinamakan *regular*. Berlawanan dengan larutan ideal, dimana volume adalah aditif atau merupakan penjumlahan sederhana dari volume komponen cairan murni dan pencampuran selalu sempurna, pada larutan non-ideal volume larutan secara umum tidaklah aditif. Demikian pula dengan kelarutan pada larutan non-ideal tidak terjadi pada seluruh daerah komposisi.

Untuk campuran polimer dalam bentuk polipaduan akan berbeda dengan komposit berbasis polimer Ikawa, T.; *et.al.* 1975, Ting, E. P.; *et.all.* 1980, Pearce, E.M. *et al.* 1984, Coleman, M. M. *et.al.* 1991).

Pencampuran polietilen dan polipropilen, yang keduanya bersifat hidrokarbon non polar tetapi kedua polimer tersebut tidak bercampur. Hal ini dikarenakan tinjauan dari entropi bahwa bila sesuatu berubah, ia akan berubah dari keadaan teratur ke keadaan tidak teratur. Bila polimer tersebut oleh dirinya sendiri, seluruh rantainya sudah saling menjerat secara acak dan kacau, entropi polimer tersebut sangat tinggi. Namun karena polimer amorf, awalnya tidak teratur maka tidak mungkin membuat untuk lebih tidak teratur bila dicampur dengan polimer lain. Karena itu pencampuran polimer dengan polimer menjadi tidak diperkenan.

Hanya sedikit pasangan polimer yang dapat bercampur (polipaduan *miscible*). Sebagian besar membentuk polipaduan *immiscible*. Hal ini bergantung pada parameter suhu dan komposisi. Cukup banyak pasangan polimer yang dapat bercampur hanya bila ada jumlah yang lebih besar pada satu polimer daripada polimer yang lain. Akan ada suatu daerah komposisi dimana dua polimer tidak akan tercampur. Bila ada 2 (dua) polimer yaitu polimer A dan polimer B, dimana komposisi kurang dari 30% polimer B, dan sebaliknya hingga komposisi lebih dari 70% polimer B. Komposis antara 30% dan 70% polimer B, campuran berpisah fasa menjadi dua fasa, seperti diperlihatkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva energi bebas pencampuran ΔG_{mix} fungsi dari jumlah relatif komponen B untuk suatu campuran polimer A dan polimer B. (Coleman, M. M., *et.al.* 1991).

Dalam hal ini ϕ_B menyatakan jumlah relatif dari satu komponen terhadap komponen yang lain dalam campuran, jadi kita gunakan ϕ_B menggantikan % B. Dari Gambar 1, menunjukkan bahwa kedua komposisi ini energi bebasnya lebih rendah daripada energi bebas pada komposisi yang lain (Coleman, M. M., *et.al.,* 1991).

Transisi Fasa

Polimer adalah materi yang termasuk *soft condensed matter* (materi padat lunak) yaitu materi yang berbeda dengan cairan atau padatan kristal. Materi padat lunak seringkali mempunyai morfologi dengan struktur yang tidak sederhana. Sifat luar biasa pada struktur ini

yakni kemampuan menaruh diri sendiri secara bersama-sama tanpa ada bantuan dari luar untuk membentuk susunan yang sangat rumit, yang disebut sifat berkumpul sendiri atau *self assemble*. Memahami sifat ini berarti memahami transisi fasa serta kinetikanya (Jones 2002).

Ada 2 (dua) struktur, yaitu struktur yang pada dasarnya sudah dalam kesetimbangan, dan struktur non-kesetimbangan yang terjadi mengikuti perubahan. Struktur mengumpul sendiri non kesetimbangan seringkali terjadi bersamaan dengan transisi fasa. Bila beberapa parameter luar (suhu) diubah, struktur yang mempunyai energi bebas terendah dapat mengubah karakternya secara tidak kontinyu. Sehingga perubahan kualitatif dari struktur dapat terjadi sebagai respon dari perubahan kuantitatif yang menjadi parameter kontrol.

Dalam banyak kasus struktur yang menarik terbentuk pada proses ini, dan walaupun struktur ini belum pada kesetimbangan, secara efektif mereka dapat dibekukan, misalnya dengan mendinginkan cairan melalui suatu transisi gelas.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Diagram Fasa

Menggunakan model tersebut dapat dihitung diagram fasa yaitu keadaan setimbang dari sistem yang merupakan fungsi dari suhu dan komposisi. Selanjutnya diagram fasa ini dipakai sebagai dasar untuk menjelaskan secara teori mekanisme terjadinya pemisahan fasa (Jones 2002), dengan tujuannya untuk penentuan energi bebas pencampuran.

Dari Gambar 2, terlihat ada 2 (dua) zat A dan zat B, dalam keadaan terpisah atau keadaan tak tercampur sehingga energi bebasnya sebagai F_A+F_B. Juga untuk campuran A + B, maka energi bebasnya sebagai F_{A+B}, sehingga energi bebas pencampuran sebesar $F_{mix} = F_{A+B} - (F_A + F_B)$. Diketahui bahwa energi bebas pencampuran bergantung dari komposisi dan suhu dari bahan penyusunnya (Jones 2002).

Untuk sederhana, diasumsikan pencampuran terjadi pada T, p tetap dan dibuat $pV = 0$, artinya perubahan volume dapat diabaikan. Mengingat *G=U+pV-TS* dan *F=U-TS* maka $G = F$. Dengan kata lain energi bebas yang sesuai untuk hal ini adalah energi bebas Helmholtz F daripada energi bebas Gibbs, G. Bila digunakan persamaan energi bebas $F = U - TS$ maka diperoleh energi bebas pencampuran, seperti Persamaan (5).

$$\frac{F_{mix}}{k_B T} = \phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B . \qquad (5)$$

Persamaan (5) diatas menyatakan energi bebas pencampuran fungsi dari konsentrasi pencampuran yang bergantung pada parameter tunggal tak berdimensi χ, yang menggambarkan kekuatan interaksi energi diantara komponen penyusunnya.

Untuk mengerti sifat fasa campuran dapat dilihat dari bentuk kurva energi terhadap perubahan komposisi dengan membuat variasi nilai χ, seperti ditunjukkan pada Gambar 3 [19]. Dari Gambar 3, menunjukkan bahwa untuk nilai negatif dari χ, kurvanya mempunyai suatu minimum tunggal pada $\phi_A = \phi_B = 0.5$, sementara untuk nilai-nilai $\chi \geq 2$ didapatkan dua minimal, dan satu maksimum pada $\phi_A = \phi_B = 0.5$.

Bila volume suatu campuran V_0 yang memiliki fraksi voluma awal dari A adalah ϕ_0 dan $\phi_A = \phi$ serta $\phi_B = 1 - \phi$. Bila campuran ini berpisah menjadi suatu volume V_1 dengan fraksi volume ϕ_1 dan volume V_2 dengan fraksi volume ϕ_2 , maka A dan B dengan $\phi_0 V_0 = V_1 \phi_1 + V_2 \phi_2$, sehingga diperoleh Persamaan (6).

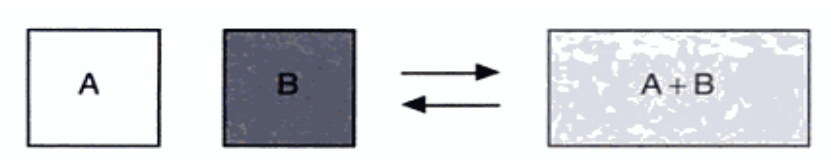
$$\phi_0 = \alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2 \qquad (6)$$

bila proporsi relatif dari kedua fasa α_1 dan α_2 mengikuti Persamaan (7)

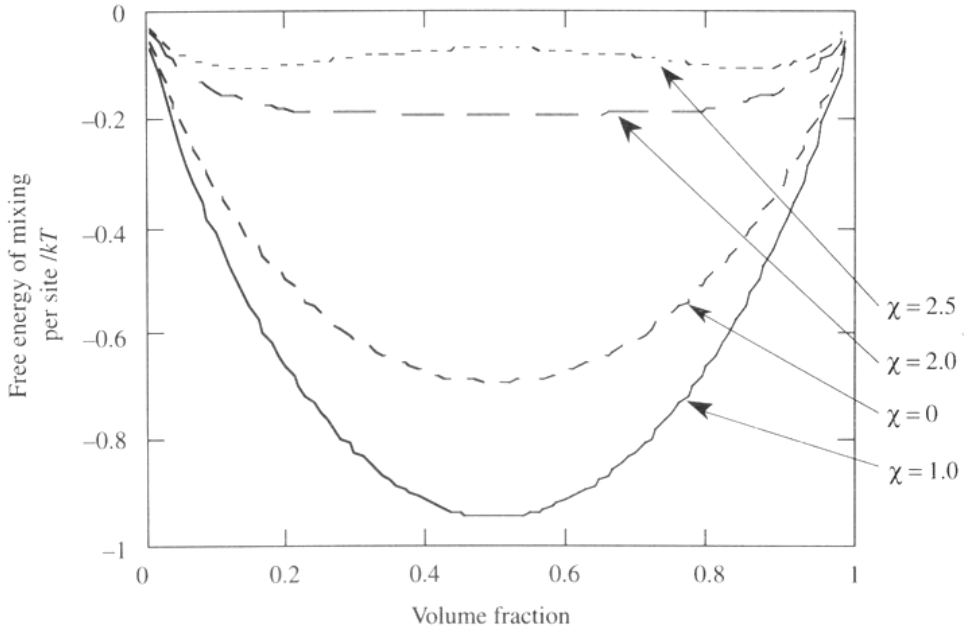
$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1 \qquad (7)$$

Maka energi total sistem fasa terpisah adalah $F_{sep} = \alpha_1 F_{mix}(\phi_1) + \alpha_2 F_{mix}(\phi_2)$, dan diperoleh Persamaan (8).

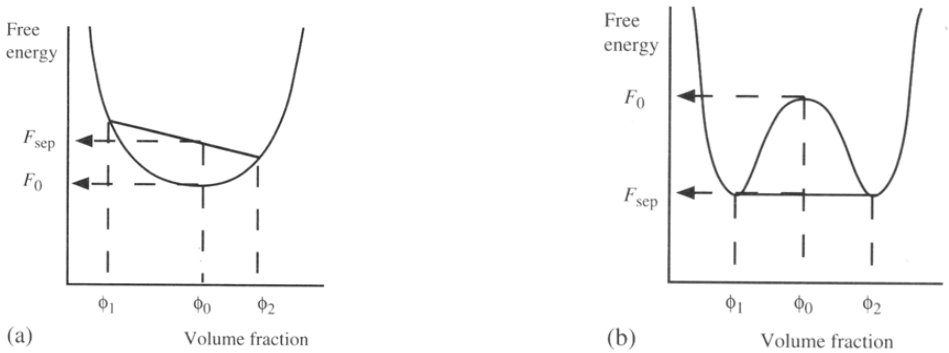
$$F_{sep} = \frac{\phi_0 - \phi_2}{\phi_1 - \phi_2} F_{mix}(\phi_1) + \frac{\phi_1 - \phi_0}{\phi_1 - \phi_2} F_{mix}(\phi_2). \qquad (8)$$



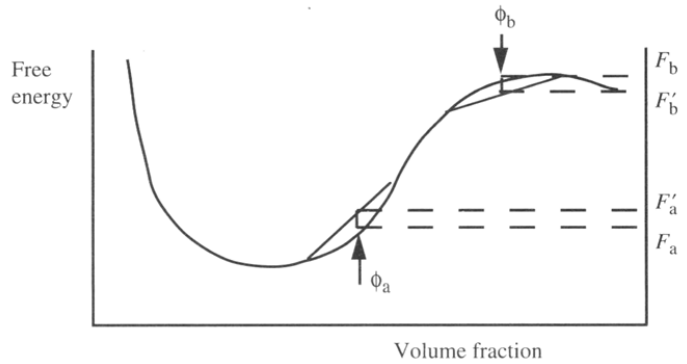
Gambar 2. Energi bebas pencampuran. Di sebelah kiri ada dua zat A dan B dalam keadaan tak tercampur, sementara di sebelah kanan mereka membentuk suatu campuran yang mendalam sampai skala molekul. Energi bebas pencampuran adalah perubahan dalam energi bebas yang berjalan dari satu keadaan ke keadaan lain.



Gambar 3. Energi bebas pencampuran dibagi $k_B T$ sebagai fungsi dari komposisi untuk berbagai nilai dari interaksi parameter χ, sebagaimana diberikan oleh Persamaan (5) bersama dengan asumsi inkompresibilitas $\phi_A + \phi_B = 1$



Gambar 4. Energi bebas pencampuran sebagai fungsi dari komposisi untuk campuran fasa satu dan fasa dua. (a) Komposisi awal ϕ_0 fasa berpisah menjadi fasa dua ϕ_1 dan ϕ_2: energi bebas total dari kedua fasa ini, F_{sep}, selalu lebih tinggi daripada energi bebas komposisi awal F_0 jadi campuran stabil dan (b) campuran dengan komposisi antara ϕ_1 dan ϕ_2 dapat merendahkan energi bebas mereka dengan pemisahan menjadi fasa dua pada komposisi-komposisi tersebut.



Gambar 5. Energi bebas pencampuran sebagai fungsi dari komposisi, menunjukkan perbedaan diantara komposisi yang metastabil seperti pada ϕ_a , dan komposisi yang tidak stabil seperti pada ϕ_b .

Dari Gambar 4(a) memperlihatkan bahwa komposisi awal ϕ_0 berpisah fasa menjadi dua fasa ϕ_1 dan ϕ_2. Energi bebas total dari kedua fasa ini, F_{sep}, yang diberikan oleh Persamaan (8), garis lurus yang menghubungkan $F(\phi_1)$ dan $F(\phi_2)$ sehingga diperoleh fraksi volume sebesar ϕ_0. Energi bebas dihasilkan dari pemisahan fasa menjadi tiap pasangan fraksi volume ϕ_1 dan ϕ_2 adalah selalu lebih tinggi dari energi bebas komposisi awal F_0, artinya campuran yang terbentuk menunjukkan stabil.

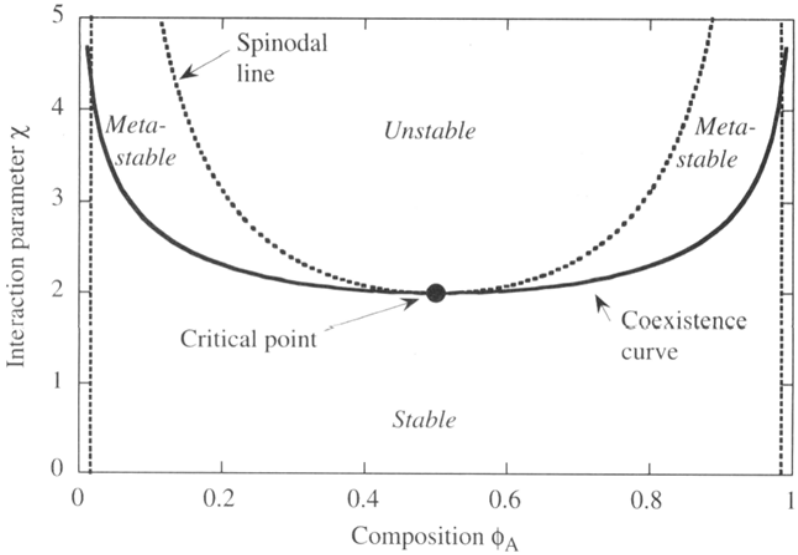
Dari Gambar 4(b), menunjukkan bahwa puncak menggambarkan ada beberapa komposisi awal yang dapat membawa kepada merendahkan energi bebas bila pada komposisi itu terjadi pemisahan fasa. Jelas bahwa komposisi pembatas yang membatasi daerah ini untuk pemisahan fasa adalah komposisi-komposisi yang dihubungkan oleh tangensial bersama, ϕ_1 dan ϕ_2. Komposisi-komposisi ini dikenal sebagai komposisi coexisting, dan tempat komposisi-komposisi ini bila suhu diubah, dan karenanya parameter interaksi juga berubah, dan disebut sebagai kurva coexisting atau binodal.

Fungsi energi bebas $d^2F/d\phi^2$ dapat positif atau negatif. Pada komposisi ϕ_b, pemisahan fasa menjadi dua komposisi yang dekat ke ϕ_b menghasilkan penurunan energi bebas dari F_b ke $F_b^{'}$. Pada komposisi ini, sistem tidak stabil terhadap fluktuasi kecil dalam komposisi, dan akan segera mulai berpisah fasa. Komposisi ini tidak stabil. Tetapi pada komposisi ϕ_a perubahan kecil dalam komposisi, mengalami peningkatan dalam energi bebas dari F_a ke $F_a^{'}$. Terdapat *barier* energi yang perlu diatasi untuk mencapai minimum energi global berkaitan dengan pemisahan fasa, dan sebagai hasilnya komposisi ini adalah metastabil. Jelas batas stabilitas lokal didefinisikan oleh kondisi bahwa kurva $d^2F/d\phi^2 = 0$; tempat titik-titik ini dikenal sebagai spinodal.

Akhirnya diketahui bahwa suhu kritis T_C memisahkan dua jenis keadaaan, bila campuran selalu stabil maka kurva dari fungsi energi bebas $d^2F/d\phi^2$ adalah selalu positif. Sebaliknya keadaan pada komposisi pemisahan fasa, untuk $d^2F/d\phi^2$ adalah negatif dalam daerah ϕ tertentu. Titik kritis karenanya didefinisikan oleh kondisi $d^3F/d\phi^3 = 0$, dan ini adalah titik pada pertemuan kurva coexistence dan garis spinodal.

Mengetahui hubungan ini antara bentuk energi bebas pencampuran sebagai fungsi dari komposisi dan sifat fasa campuran, akan menggambarkan campuran tersebut stabil, tidak stabil, atau metastabil, seperti yang diberikan oleh Persamaan 5. Diagram fasa yang dihasilkan ditunjukkan dalam Gambar 6.

Dari Gambar 6, Untuk parameter interaksi χ lebih kecil dari dua maka campuran tersebut merupakan misibel sempurna pada berbagai komposisi. Bila parameter interaksi χ dengan kurang dari nol, ini berarti bahwa pencampuran adalah disukai secara energi. Bila parameter interaksi χ bernilai antara nol dan dua, berarti pencampuran mempunyai entropi yang besar. Untuk mendapatkan prediksi bermanfaat kelakuan fasa dari model ini yang dapat dibandingkan dengan eksperimen, karena parameter interaksi χ bergantung pada suhu.



Gambar 6. Diagram fasa campuran larutan yang mempunyai energi bebas pencampuran dijelaskan oleh model larutan reguler (Persamaan 5)

Interpretasi paling sederhana dari model ini yaitu interaksi ε_{AA}, ε_{BB}, dan ε_{AB} dan karena bergantung pada suhu maka terjadi perubahan untuk harga $1/T$. Dalam hal ini ε_{AA}, ε_{BB}, ε_{AB} masing-masing adalah energi interaksi antara dua tetangga molekul A, antara dua tetangga molekul B, dan antara sebuah molekul A bertetangga dengan sebuah molekul B. Dalam kasus sederhana ini, didapatkan bahwa suatu campuran akan berpisah fasa pada suhu rendah, namun akan membentuk fasa tunggal pada suhu lebih tinggi. Hal ini untuk mengharapkan bahwa fasa tunggal lebih tidak teratur daripada fasa terpisah

Namun interaksi yang meningkatkan χ dapat termasuk interaksi yang lebih spesifik seperti ikatan hidrogen dan gaya van der Waals, dan biasanya tidak dapat diinterpretasikan hanya dengan ungkapan perubahan energi, karena perlu diperhatikan besaran entropinya.

Kinetika Separasi Fasa

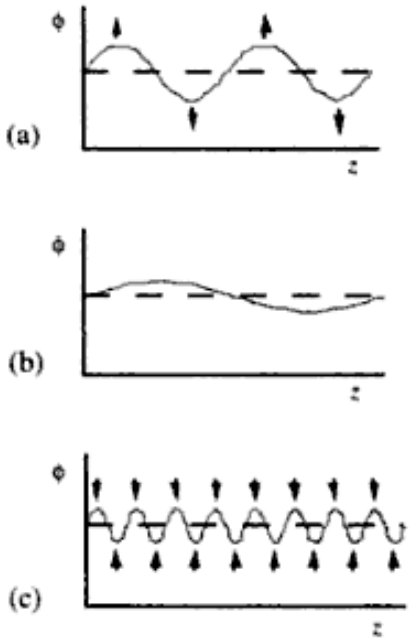
Perbedaan antara komposisi tidak stabil dan komposisi metastabil menggambarkan mekanisme separasi fasa. Dalam bagian tidak stabil pada diagram fasa, separasi fasa terjadi dengan perubahan yang kontinyu dalam komposisi, dengan proses fluktuasi konsentrasi yang ada dalam setiap campuran pada kesetimbangan termal. Proses ini dikenal sebagai dekomposisi spinodal. Sebaliknya, bila suatu campuran murni dalam daerah metastabil pada diagram fasa, dengan komposisi yang besar kemudian bertumbuh ukurannya. Proses ini dikenal sebagai nukliasi homogen. Bila pada fasa baru ternukliasi dengan energi aktivasi lebih rendah daripada nukliasi yang homogen. Keadaan ini disebut sebagai nukliasi heterogen (Jones 2002).

Dekomposisi spinodal terjadi bila komposisi mengakibatkan penurunan energi bebas sehingga sistem menjadi tidak stabil. Akibat dari dekomposisi spinodal komponen penyusun mengalir dari daerah dengan konsentrasi rendah ke daerah dengan konsentrasi tinggi. Ini merupakan kebalikan dari situasi yang normal, hal mana kita berpikir materi berdifusi dari daerah berkonsentrasi tinggi ke daerh berkonsentrasi rendah. Proses ini kadang dikenal sebagai difusi uphill, yang terjadi akibat adanya potensial kimia.

Potensial kimia berkaitan dengan turunan pertama energi bebas terhadap konsentrasi, untuk turunan kedua energi bebas terhadap konsentrasi adalah positip maka daerah dengan konsentrasi tinggi mempunyai potensial kimia tinggi dan difusi adalah normal, arah *downhill*. Tetapi dalam daerah spinodal turunan kedua energi bebas terhadap konsentrasi adalah negatif, gradien potensial kimia mempunyai tanda berlawanan terhadap gradien konsentrasi, dan material mengalir dari daerah dengan konsentrasi rendah ke daerah dengan konsentrasi tinggi – difusi *uphill*.

Gambar 7, memperlihatkan bahwa setiap fluktuasi dalam komposisi akan bertumbuh, akhirnya menuntun ke suatu domain separasi fasa pada komposisi coexisting. Tetapi, tidak semua fluktuasi konsentrasi bertumbuh dengan laju yang sama. Untuk pertumbuhan dari

fluktuasi berpanjang-gelombang yang panjang melibatkan difusi molekul pada jarak yang panjang sehingga relatif lambat. Sedangkan untuk fluktuasi dengan panjang-gelombang pendek bertumbuh, maka akan menciptakan sejumlah besar antar muka (*interface*), yang akan mengkonsumsi energi sangat banyak. Karena itu ada ukuran fluktuasi konsentrasi yang optimal yang bertumbuh paling cepat. Pola-pola yang diciptakan oleh dekomposisi spinodal adalah acak, namun mempunyai panjang skala karakteristik (Jones 2002).



Gambar 7. Fluktuasi konsentrasi dari suatu skala panjang menengah (*intermediate*) khusus bertumbuh paling cepat dalam dekomposisi spinodal. Dalam (b), Suatu fluktuasi berpanjang-gelombang panjang bertumbuh relatif lambat, sama halnya jarak-jarak material harus berdifusi dari palung ke puncak adalah relatif besar. Dalam (c). Terlalu banyak antar muka (*interface*) baru tercipta, dengan konsekuensi energi bebas bersesuaian yang besar; fluktuasi ini tidak bertumbuh sama sekali. Panjang skala menengah (a) bertumbuh paling cepat dan mendominasi pola separasi fasa.

KESIMPULAN

Untuk memahami proses pencampuran antara komponen penyusun berbentuk polimer dalam bentuk *immiscible* atau *miscible*, perlu memahami tentang termodinamika pencampuran, transisi fasa, diagram fasa dan kinetika separasi fasa.

Perhitungan termodinamika campuran ideal dua komponen untuk energi bebas, persamaan (4), analog dengan pada gas ideal dengan perbedaan yang terpenting adalah interaksi intermolekul dalam campuran diasumsikan sama. Perhitungan termodinamika campuran biner polimer untuk energi bebas, persamaan (5), bedanya dengan campuran ideal dua komponen adalah pada parameter tunggal tak berdimensi, χ, yang menggambarkan interaksi di antara komponen.

Dekomposisi spinodal pada campuran biner polimer adalah campuran pada komposisi campuran ϕ tertentu dan suhu campuran T tertentu mempunyai energi bebas Helmholts pencampuran, F_{mix} , di mana $\frac{\partial^2 F_{mix}}{\partial \phi^2} < 0$. Dalam hal ini campuran dalam keadaan tidak stabil, dan setiap fluktuasi kecil pada komposisi ϕ akan bertumbuh dengan pertambahan waktu (diperkuat), serta mengalami difusi *uphill* dengan panjang gelombang difusi moderat dan membentuk struktur dengan domain berskala menengah antara atomik dan makroskopik.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmed S.F. 2010. *Preparation and Characterization of Hollow Fiber Nanofiltration Membranes,* Thesis, Master of Science in Chemical Engineering, University of Technology.

Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., and Purkait, M.K. 2008. *Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive*, Journal of Membrane Science., 315 (1-2) 36-47.

Chandrasekaran N. 2010. Miscibility, Morphology and Biocompatibility Studies of Novel Hemodialysis Membranes with Enhanced Anti-oxidant and Anti-inflammatory Properties, Dissertation, Polymer Engineering, University of Akron.

Coleman, M. M., Graf, J. F. and Painter, P. et al., 1991. Specific Interactions and the Miscibility of Polymer *Blends*, Technomic, p.20.

Ikawa, T.; Abe, K.; Honda, K.; and Tsuchida, E. 1975. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* Ed., 13, 1505.

Jones, R.A.L., 2002. *Soft Condensed Matter*, p.25, 28-31, 32-33, Oxford University Press.

Kittel, C., Kroemer, H. 1980. *Thermal Physics,* p.314, W.H. Freeman and Company New York.

Mahliçli, F. Y. 2007. *Preparation and Characterization of Hemodialysis Membranes*, Thesis, Chemical Engineering, İzmir Institute of Technology, İzmır.

Pearce, E. M.; Kwei, T. K. and Min, B. Y. 1984. *J. Macromol. Sci. Chem.* 21, 1181.

Perrot P. *A to Z of Thermodynamics*. ISBN 0-19-856556-9.

Photo by Hoffman, S. 1997. *Apetic-Revista Mexicana de apicultura* Mexico.

Ting, E. P.; Pearce, E. M. and Kwei, T. K. 1980. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, *18*, 201.

Toth, L.F. 1964. *Regular figures* Pergamon Press Book, Macmillan, New York

Velázquez *Sánchez*, M.E. 2002. *Spinodal decomposition in thin films of binary polymer blends*. Proefschrift. Universiteitsdrukkerij Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven

[1] http://courses.chem.psu.edu/chem451/Lecture16b_simplemix_large_s04.pdf

[2] http://en.wikipedia.org/wiki/Ideal_solution

[3] http://www.en.wikipedia.org/wiki/Flory–Huggins_solution_theory

[4] http://pslc.ws/macrog/blend.htm

[5] IUPAC,*Compendium of Chemical* Terminology (2nd ed.). (the "Gold Book") (1997)
[Online corrected version: (2006–) "ideal mixture"]

[6] http://www.fisicavolta.unipv.it/mihich/Lecture16.ppt