



e-ISSN Number
2655 2967

Available online at <https://jurnal.teknologiindustriumi.ac.id/index.php/JCPE/index>

Journal of Chemical Process Engineering

Volume 4 Nomor 2 (2019)



SINTA 3 Accreditation
Number 28/E/KPT/2019

Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Polipropilena Dan Maleated Natural Rubber

(Liquid-Liquid Equilibrium of Polypropylene-Maleated Natural Rubber System)

Russita Martani, Bahruddin, Amun Amri

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau, Jl. HR. Subrantar KM 12,5, Pekanbaru & 28293, Indonesia

Inti Sari

Pada campuran polipropilena (PP)-maleated natural rubber (MNR), MNR berfungsi sebagai *compatibilizer* yang melakukan modifikasi terhadap permukaan matrik PP untuk memudahkan masuknya *filler* sehingga dihasilkan campuran yang lebih kompatibel. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan kemampuan campur *maleated natural rubber* (MNR) dalam polipropilena (PP) pada berbagai variasi suhu. Penelitian diawali dengan prediksi kesetimbangan cair-cair sistem PP-MNR dengan menggunakan metode UNIFAC dilanjutkan dengan validasi model kesetimbangan. Validasi model kesetimbangan cair-cair sistem PP-MNR diawali dengan mencampurkan karet alam dan *maleic anhydride* (MAH) dalam *internal mixer* untuk penyiapan MNR. MNR yang telah disiapkan lalu dicampurkan dengan PP dalam *internal mixer* dengan kadar MNR dan temperatur proses divariasikan berdasarkan prediksi kesetimbangan cair-cair UNIFAC. Kemudian campuran PP-MNR dianalisa dengan uji *difference scanning calorimetry* (DSC). Hasil uji DSC digunakan untuk melakukan validasi hasil perhitungan kesetimbangan cair-cair UNIFAC. Hasil perhitungan UNIFAC merupakan kesetimbangan cair-cair sistem PP-MNR berupa kadar MNR dan temperatur proses pencampuran. Pada campuran ini MNR berfungsi sebagai *compatibilizer*. Kadar MNR pada campuran adalah 4,4%–11,16% dan temperatur proses adalah 170°C–210°C. Semakin besar kadar MNR dalam campuran, semakin rendah suhu proses pencampuran. Hasil validasi uji DSC sesuai dengan prediksi kesetimbangan cair-cair sistem PP-MNR menggunakan metode UNIFAC.

Kata Kunci: Karakteristik termal, kemampuan campur, metode UNIFAC, termodinamika polimer

Key Words : *miscibility, polymer thermodynamics, thermal characteristic, UNIFAC methods*

Abstract

In a system of polypropylene (PP) -maleated natural rubber (MNR), MNR serves as a compatibilizer that modifies surface of matrix PP to facilitate fillers for compatible mixture. The purpose of this research was to determine MNR mixing ability in PP at various temperature. The first step of this research was prediction of liquid-liquid equilibrium of the PP-MNR system using UNIFAC method and then validation of equilibrium model. Validation of liquid-liquid equilibrium model of PP-MNR begins with mixing natural rubber and maleic anhydride (MAH) in internal mixer for MNR preparation. Then, MNR mixed with PP in internal mixer. MNR levels and process temperature was varied based on UNIFAC's liquid-liquid equilibrium prediction. Then the PP-MNR system was analyzed by difference scanning calorimetry (DSC) test. DSC test results are used to validate the results of UNIFAC liquid-liquid equilibrium calculations. The results of the UNIFAC calculation are liquid-liquid equilibrium of PP-MNR system

Published by

Department of Chemical Engineering
Faculty of Industrial Technology
Universitas Muslim Indonesia, Makassar

Address

Jalan Urip Sumohardjo km. 05 (Kampus 2 UMI)
Makassar- Sulawesi Selatan

Phone Number

+62 852 5560 3559
+62 823 4988 0792

Corresponding Author

bahruddin@lecturer.unri.ac.id



Journal History

Paper received : 19 April 2019
Received in revised : 05 Agustus 2019
Accepted : 25 Oktober 2019

for MNR levels and process temperatures. In this system MNR serves as a compatibilizer. MNR level in the mixture is 4.4% -11.16% and process temperature is 170°C-210°C. The greater the MNR level in the mixture, the lower the mixing process temperature. The results of the validation of the DSC test were in accordance with the predicted liquid-liquid equilibrium of the PP-MNR system using the UNIFAC method.

PENDAHULUAN

Salah satu hal yang menjadi penentu nilai *miscibility* campuran polimer adalah termodinamika campuran. Pada sistem pencampuran polimer berlaku prinsip hukum termodinamika, dimana sistem akan menyusun pada konfigurasi yang memiliki energi bebas minimum (Kittel dan Kroemer, 1980).

Pada campuran PP-MNR, MNR berfungsi sebagai *compatibilizer* yang melakukan modifikasi terhadap permukaan matrik PP. Modifikasi ini dilakukan untuk memudahkan masuknya *filler* ketika ditambahkan pada matrik sehingga campuran yang dihasilkan akan lebih kompatibel. *Filler* yang ditambahkan pada matrik dapat berupa serbuk kayu (untuk menghasilkan WPC), karet alam (untuk menghasilkan TPV) atau *filler* lainnya sesuai dengan kebutuhan. Kompatibilitas campuran *filler* pada PP ditentukan oleh kesetimbangan campuran *filler* dan PP (Bahruddin dkk, 2014). PP/MNR merupakan campuran polimer dengan *binary system* cair-cair yang dapat dilihat menggunakan perhitungan termodinamika.

Termodinamika campuran komposit telah diteliti oleh Bahruddin dkk (2014) pada campuran PP-Karet alam yang ditambahkan *compatibilizer* MAPP. Penelitian yang menggunakan perhitungan termodinamika untuk kesetimbangan cair-cair juga telah dilakukan oleh Moura dkk (2013). Model termodinamika kesetimbangan cair-cair dapat dihitung dengan menggunakan metode E-UNIQUAC seperti yang dilakukan oleh Hamta dkk (2018). Utami dkk (2013) juga telah melakukan penelitian kesetimbangan cair-cair untuk sistem α -pinene, α -Terpineol dan air dengan menggunakan metode NRTL dan UNIQUAC.

Miscibility ini perlu diperhatikan karena adanya ikatan dispersi, ikatan polar dan ikatan hidrogen yang ikut mempengaruhi titik leleh dan energi bebas pencampuran yang mempengaruhi material atau produk yang dihasilkan. *Miscibility* campuran polimer telah diteliti oleh Reddy dkk (2015) pada campuran Pectin-Poly(vinyl alcohol) di dalam air. *Miscibility* campuran dilihat dari densitas dan viskositas

campuran. Marwat dan Baloch (2015) juga meneliti *miscibility* campuran polystyrene/polystyrene-co-acrylonitrile dengan melihat morfologi, karakteristik termal dan karakteristik mekanik campuran. *Miscibility* campuran polimer poly(acrylic acid) (PAA) dan poly(sodium styrene sulfonate) (PSSNa), dalam H₂O diteliti oleh Melad (2016) dengan menggunakan *dilute solution viscometry method* (DSV) yang hasilnya didukung oleh hasil pengujian *fourier transform infrared* (FTIR) dan *differential scanning calorimetry* (DSC).

Penelitian ini mempelajari kesetimbangan sistem PP (sebagai komponen utama matrik termoplastik) dan MNR yang berfungsi sebagai *compatibilizer*. Kesetimbangan sistem PP-MNR ditentukan dengan menggunakan metode UNIFAC. Metode UNIFAC dipilih karena dalam menentukan kesetimbangan tidak memerlukan data eksperimen. Namun, pada penelitian ini, setelah diperoleh model kesetimbangan cair-cair *binary system* PP-MNR, akan dilakukan validasi dan ditentukan nilai *miscibility* campuran dengan pengujian DSC.

METODE PENELITIAN

Alat Penelitian

Alat utama yang digunakan untuk penelitian ini adalah *internal mixer* dengan kapasitas 50cc untuk membentuk blending antara PP dan MNR.

Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah polipropilena (PP) homopolymer dengan nama produk HE 2.0 TF diperoleh dari Chandra Asri Petrochemical; karet alam dengan tipe *crumb rubber* SIR 20 yang di peroleh dari PT. Ricry; dan *Maleat Anhidrat* (MAH) produksi Merch; Toluena sebagai pelarut untuk melarutkan MAH berlebih pada MNR. Karet alam dan MAH digunakan untuk proses pembuatan MNR.

Metode Penelitian

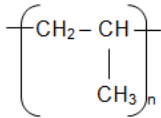
Prediksi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem PP-MNR

Perancangan model kesetimbangan Cair-cair PP dan MNR dilakukan dengan menggunakan metode

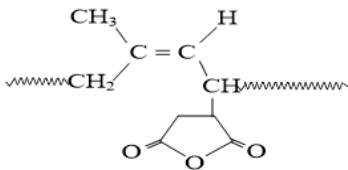
UNIFAC. Beberapa asumsi yang dibuat untuk perhitungan ini adalah:

- Berat molekul masing-masing komponen yang digunakan adalah berat molekul rata-rata, yaitu PP 100.000 (Tarmizi dkk, 2014) dan MNR 100.000 (Anogoro, 2012), dengan struktur monomer sebagai berikut:

PP:



MNR:



- Gugus – gugus fungsi dari masing-masing komponen adalah
 PP : 1CH₃, 1CH₂, 1CH
 MNR : 1CH₃, 2CH₂, 1CH, 1C=CH, 2COO
- Parameter dari masing-masing gugus dapat dilihat pada tabel 3.1. berdasarkan tabel 8-23 dari buku *The Properties Gasses and Liquid*, Poling dkk, 2001.

Tabel 1. UNIFAC Parameter (v, R dan Q) Gugus PP dan MNR (Polling dkk, 2001)

		V	R	Q
PP	CH3	1	0,9011	0,8480
	CH2	1	0,6744	0,5400
	CH	1	0,4469	0,2280
MNR	CH3	1	0,9011	0,8480
	CH2	2	0,6744	0,5400
	CH	1	0,4469	0,2280
	C = CH	1	0,8860	0,6760
	COO	2	1,3800	1,2000

(Sumber: Polling dkk, 2001)

- Parameter volume molekular (r_i) dan surface area (q_i) untuk PP dan MNR diperoleh dari data molekular Van der Waals, R_k dan Q_k , berdasarkan Polling, dkk (2001) dan telah dicantumkan pada poin E nomor 6.5 point tentang metode UNIFAC.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \dots \dots \dots (1)$$

dan

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \dots \dots \dots (2)$$

- Parameter ϕ_i dan θ_i diperoleh dari data r_i dan q_i . Nilai L_i juga diperoleh dari data r_i dan q_i .

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \dots \dots \dots (3)$$

dan

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \dots \dots \dots (4)$$

- Parameter l_i juga diperoleh dari data r_i dan q_i .
 $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) z = 10 \dots \dots \dots (5)$

- Persamaan UNIFAC, berdasarkan Polling dkk, 2001, yaitu:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{Res} \dots \dots \dots (6)$$

Dimana

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \dots \dots \dots (7)$$

Dan

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \dots \dots \dots (8)$$

- Untuk koefisien aktifitas pada residu, digunakan persamaan berikut :

$$\ln \Gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \dots \dots \dots (9)$$

Dimana

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \psi_{mn}} \right] \dots \dots \dots (10)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \dots \dots \dots (11)$$

$$\psi_{mn} = \exp \left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \dots \dots \dots (12)$$

Keterangan :

- x_i = Fraksi mol komponen i
- θ_i = Fraksi area
- ϕ_i = Fraksi segmen
- r_i = Volume komponen i
- q_i = Luas area komponen i

U_{mn} = ukuran interaksi energi antara grup m dan n
 a_{mn} = parameter interaksi grup diperoleh dari data eksperimen kesetimbangan fasa ($a_{mn} \neq a_{nm}$)

Nilai parameter interaksi grup diperoleh dari Table 8-24 dari buku *The Properties Gasses and Liquid*, Poling dkk, 2001.

$$a_{1,2} = 86,02$$

$$a_{2,1} = -35,36$$

$$a_{1,41} = 387,10$$

$$a_{41,1} = 529,00$$

- Kesetimbangan PP-MNR pada fasa cair-cair ditentukan dengan persamaan berikut ini (Polling, dkk, 2001):

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (13)$$

Penyiapan Campuran PP-MNR

Penyiapan campuran diawali dengan pembuatan *compatibilizer* MNR. Pembuatan MNR diawali dengan proses mastikasi karet alam (NR) di dalam internal mixer jenis Banbury Type B60 B selama 2 menit dengan temperatur 150°C dengan kecepatan 60 rpm. kemudian ditambahkan *maleat anhidrida* (MAH) dengan konsentrasi 8 phr dan di-*mixer* selama 8 menit. MAH yang tidak ter-*grafting* pada karet alam dihilangkan dengan cara merefluks dengan toluena pada suhu 110°C selama 3 jam. Kemudian MNR yang telah bebas MAH dikeringkan dengan pengovenan pada suhu 40°C selama 24 jam.

Proses selanjutnya adalah pencampuran MNR dan PP. Kondisi proses *Internal mixer* disetting pada suhu 180°C dan kecepatan 80 rpm. PP dilelehkan di dalam *internal mixer* selama 4 menit. Setelah PP meleleh ditambahkan MNR dengan konsentrasi bervariasi (sesuai hasil kesetimbangan termodinamika) dan di-*mixer* selama 8 menit.

Pengujian Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Sampel ditimbang sekitar 6 mg dan dimasukkan dalam *crucible* 40 µL. Analisa dilakukan dengan program temperatur dari 50°C → 140°C → -100°C → 100°C. Kecepatan pemanasan – pendinginan – pemanasan adalah 50°C/min; 50°C/min dan 30°C/min. Sebagai *purge gas* digunakan gas nitrogen dengan kecepatan aliran 20 ml/min. Alat uji yang digunakan adalah *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) Perkin Elmer tipe DSC 8000 [wirjosentono, 1995]. Hasil pengujian DSC merupakan kurva termogram yang dapat digunakan untuk menentukan suhu transisi glass dan suhu leleh.

Validasi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem PP-MNR

Hasil pengujian DSC dari sistem PP-MNR dibandingkan dengan hasil perhitungan prediksi kesetimbangan cair-cair UNIFAC. Perbandingan dilakukan untuk proses validasi model, untuk melihat kesesuaian hasil perhitungan dan hasil eksperimen.

HASIL DAN PEMBAHASAN

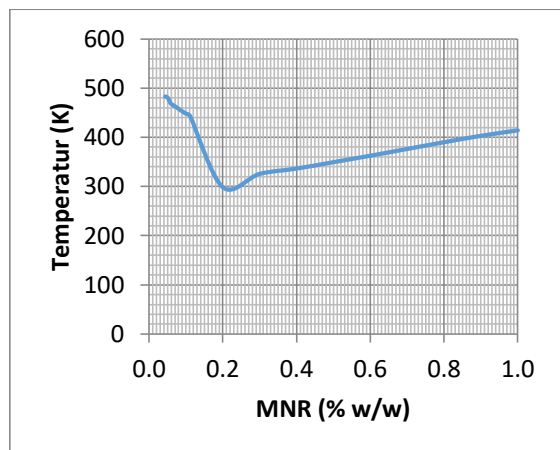
Pencampuran PP dan MNR dilakukan pada suhu lelehnya sehingga dianggap berada pada fasa cair-cair. Kesetimbangan cair-cair dari sistem PP-MNR diprediksi dengan menggunakan UNIFAC model. Perhitungan kesetimbangan cair-cair dengan metode lain seperti E-UNIQUAC oleh Hamta dkk (2018) atau NRTL dan UNIQUAC oleh Utami dkk (2013) memerlukan data percobaan awal. Pada penelitian ini belum memiliki data percobaan awal sebagai permulaan pemodelan. Oleh karena itu dipilih metode UNIFAC.

Perhitungan kesetimbangan PP-MNR dengan metode UNIFAC melibatkan pengumpulan data, perhitungan dan pembuatan grafik. Data yang dikumpulkan adalah berat molekul dari MNR dan PP, gugus fungsi dan parameter UNIFAC masing-masing gugus yaitu parameter volume (R) dan parameter area (Q) berdasarkan van der Waals. Jumlah gugus dinyatakan dengan parameter v. Dari parameter ini dapat dihitung nilai ri dan qi, yaitu volume dan luas area komponen i. Berdasarkan persamaan-persamaan UNIFAC pada metode penelitian, diperoleh hasil perhitungan sebagai berikut:

Tabel 2. Hasil Perhitungan Persamaan UNIFAC

T	x1	lnγ1	lnγ2
443	0,11166	-1,9828	-2,7179
448	0,10000	-1,9729	-2,6891
453	0,09000	-1,9687	-2,6865
458	0,08000	-1,9636	-2,6830
463	0,07083	-1,9585	-2,6811
468	0,06000	-1,9573	-2,7047
473	0,05625	-1,9471	-2,6700
478	0,05292	-1,9421	-2,6562
481,1094	0,05000	-1,9464	-2,6801
483	0,04437	-1,9446	-2,6923

Dari perhitungan persamaan UNIFAC tersebut, fungsi komposisi MNR dan temperatur digunakan sebagai variabel proses pencampuran MNR pada PP.

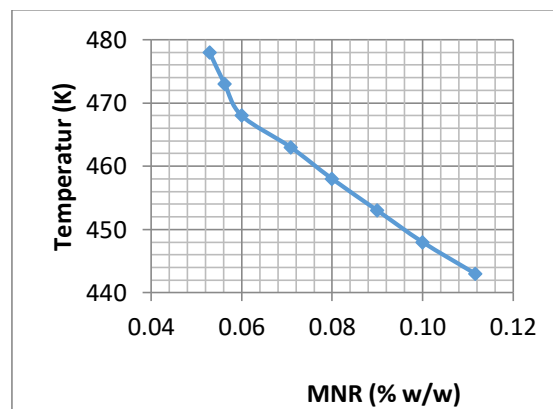


Gambar 1. Model Kesetimbangan Cair-Cair UNIFAC Sistem MNR-PP terhadap Temperature

Model perhitungan UNIFAC digunakan untuk memprediksi kelarutan MNR pada PP. Trend pada Gambar 1. menunjukkan bahwa semakin besar komposisi MNR pada PP, temperatur proses semakin menurun. Temperatur proses dilakukan di atas temperatur leleh bahan, yaitu 170°C – 210°C (perhitungan dilakukan pada satuan temperatur Kelvin). Pada temperatur 170°C , komposisi MNR yang dapat bercampur pada PP berdasarkan model UNIFAC adalah 11,16% sedangkan temperatur 210°C , komposisi MNR yang dapat bercampur pada PP hanya 4,4%. Ketika kadar MNR semakin ditingkatkan 20% temperatur proses semakin menurun hingga dibawah titik leleh PP. Temperatur proses semakin meningkat ketika kadar MNR semakin ditingkatkan hingga mencapai 100%, namun masih tetap berada di bawah titik leleh PP. Dari grafik pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa kesetimbangan sistem PP-MNR yang dapat diproses adalah pada kadar MNR 4,4% hingga 11,16%. Gambar perbesaran kesetimbangan cair-cair sistem PP-MNR dari perhitungan UNIFAC yang dapat diproses adalah sebagai berikut.

Pada campuran ini, MNR berfungsi sebagai *compatibilizer*. *Compatibilizer* berfungsi memodifikasi permukaan termoplastik sehingga memudahkan filler tercampur dalam termoplastik. Pada penelitian ini hanya diteliti proses modifikasi *compatibilizer* terhadap permukaan *thermoplastic* tanpa menambahkan *filler*. Modifikasi permukaan *thermoplastic* dapat dilihat dari proses tercampurnya MNR pada matrik PP. Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa hubungan antara suhu dan kadar *compatibilizer*

MNR berbanding terbalik. Semakin besar MNR yang dicampurkan ke dalam PP, maka suhu pencampuran yang digunakan semakin kecil.



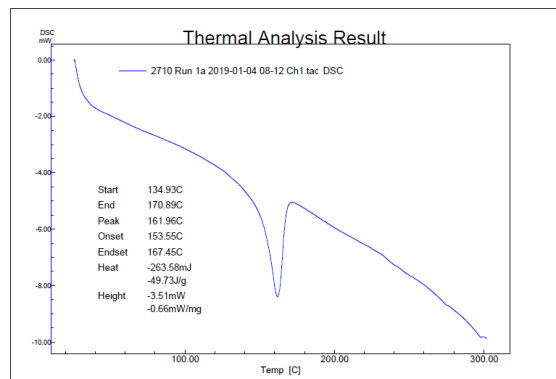
Gambar 2. Kesetimbangan Cair-Cair UNIFAC Sistem MNR-PP pada kadar MNR 4,4%–11,16%

Tren pada Gambar 2. tersebut sesuai dengan fungsi *compatibilizer* untuk memodifikasi permukaan *thermoplastik* sehingga memudahkan *filler* terdistribusi dalam campuran (bahruddin dkk, 2011). Fungsi *compatibilizer* pada komposit ini juga dilakukan oleh Zabihzadeh dkk (2011) pada *chemimechanical pulp-PP reinforced composite*. Penambahan *compatilizer* pada komposit tersebut terbukti meningkatkan stabilitas termal komposit. Penelitian oleh Miao dkk (2018) juga mendukung pernyataan tersebut. Penambahan PP-g-MA pada komposit *graphene oxide (GO)-polypropylene (PP) composite fibers* meningkatkan stabilitas termal komposit dan ikatan interfasa GO dalam matrik PP. Dari penelitian-penelitian yang telah dilakukan tersebut dapat dikatakan bahwa ketika modifikasi permukaan *thermoplastik* berjalan baik, dilihat dari pencampuran MNR terhadap PP, suhu pencampuran yang dibutuhkan semakin kecil.

Hasil pemodelan UNIFAC pada Gambar 2. menunjukkan kondisi optimum proses pencampuran MNR-PP berupa suhu proses pencampuran dan kada MNR. Kadar MNR di luar kondisi optimum pemodelan perlu divalidasi untuk dapat dibandingkan dengan kondisi optimum pada pemodelan.

Model kesetimbangan PP-MNR yang dihasilkan, secara perhitungan UNIFAC merupakan kondisi optimum proses pencampuran. hasil perhitungan tersebut kemudian divalidasi dengan membuat sampel berupa sistem PP-MNR dengan

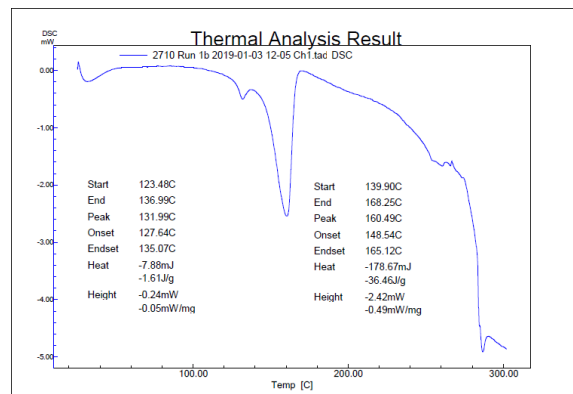
komposisi dan kondisi proses sesuai hasil perhitungan prediksi kesetimbangan UNIFAC. Selanjutnya sistem PP-MNR tersebut dianalisa dengan pengujian *differential scanning electron* (DSC) untuk melihat karakteristik termalnya.



Gambar 3. Hasil Uji DSC pada Suhu 170°C dan Kadar MNR 11,16%

Dari Gambar 3. dapat dilihat bahwa campuran PP-MNR yang dicampurkan pada suhu 170°C dengan kadar MNR 11,16% memiliki satu titik leleh yaitu pada suhu 161,96°C. Titik ini berada diantara titik leleh MNR yaitu 135°C dan titik leleh PP yaitu 170°C. Dari gambar ini dapat diketahui bahwa campuran PP-MNR membentuk campuran baru yang homogen ditunjukkan dengan titik leleh campuran yang hanya berada pada satu titik. Hal ini menunjukkan bahwa pemodelan UNIFAC pada titik ini telah divalidasi secara eksperimen. MNR dengan kadar 11,16% dapat tercampur sempurna dalam matrik PP pada suhu pencampuran 170°C.

Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. Bahruddin dkk (2014) menambahkan PP-g-MA pada komposit PP-Karet alam yang meningkatkan sifat mekanik dan morfologi komposit. Razak dkk (2013) juga mengatakan bahwa sifat mekanik komposit meningkat seiring dengan peningkatan kadar *compatibilizer* hingga jumlah maksimumnya. Guigon dkk (2017) juga mengatakan bahwa secara umum, penambahan *compatibilizer* pada komposisi yang sesuai akan meningkatkan sifat sifat mekanik, stabilitas termal dan morfologi komposit.



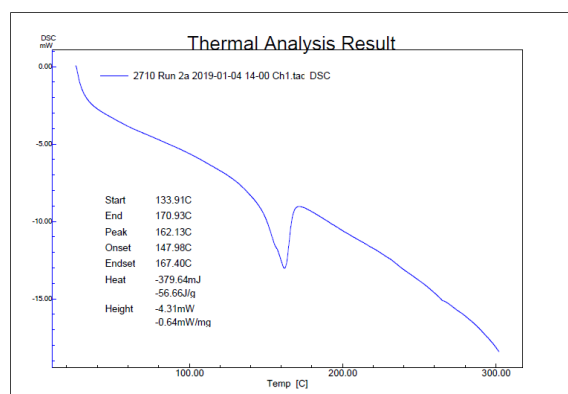
Gambar 4. Hasil Uji DSC pada Suhu 170°C dan Kadar MNR 12,16%

Pada hasil DSC Gambar 4. dapat dilihat bahwa pada pencampuran MNR-PP dengan suhu 170°C dan kadar MNR 12,16% memiliki dua titik leleh. Hal ini menunjukkan bahwa campuran MNR-PP tersebut tidak tercampur sempurna. Titik leleh pertama berada pada suhu 139,99°C yang mendekati titik leleh MNR sebelum dicampurkan dengan PP. Titik leleh kedua berada pada suhu 160,49°C yang mendekati titik leleh PP sebelum dicampurkan. Hal ini menunjukkan bahwa sifat masing-masing bahan yang dicampurkan masih belum berubah. Pencampuran yang tidak sempurna ini ini disebabkan oleh kadar MNR yang berlebih. Pada pemodelan UNIFAC, titik ini tidak berada pada garis pemodelan. Pada suhu pencampuran 170°C, kadar MNR optimal adalah 11,16%.

Gambar 3 merupakan hasil uji validasi dari model kesetimbangan UNIFAC dari Gambar 1. Sedangkan Gambar 4 merupakan hasil uji validasi di luar batas model kesetimbangan UNIFAC. Dapat dilihat bahwa Gambar 3 memiliki kondisi stabilitas termal yang lebih baik dibandingkan Gambar 4. Hal ini terjadi karena berdasarkan perhitungan dengan metode UNIFAC, kadar MNR yang ditambahkan memiliki pengaruh terhadap suhu pencampuran. pada Gambar 3 kadar MNR 11,16% dan suhu pencampuran 170°C menghasilkan campuran yang homogen. MNR memodifikasi permukaan matrik PP dengan optimal sehingga campuran yang dihasilkan memiliki stabilitas termal yang baik.

Ketika kadar MNR ditambahkan menjadi 12,16% dan suhu pencampuran tetap 170°C, stabilitas termal campuran menurun seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Dapat dilihat bahwa campuran memiliki dua titik leleh. Hal ini terjadi karena pada jumlah MNR

berlebih, modifikasi permukaan matrik PP terjadi secara berlebihan. Hal ini menyebabkan degradasi rantai polimer matrik sehingga menyebabkan campuran tidak homogen. Hal ini sesuai dengan Razak dkk (2013) yang mengatakan bahwa penambahan *compatibilizer* diatas titik maksimum akan menurunkan sifat komposit. Pada penelitiannya Razak dkk menambahkan maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) dan maleic anhydride grafted styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS-g-MAH) pada komposit Polyethylene terephthalate (PET)-polypropylene (PP). *Impact strength* komposit mengalami peningkatan hingga mencapai maksimal pada PP-g-MA 4 phr dan SEBS-g-MAH 8phr dan mengalami selanjutnya penurunan sifat ketika kadar *compatibilizer* ditingkatkan.



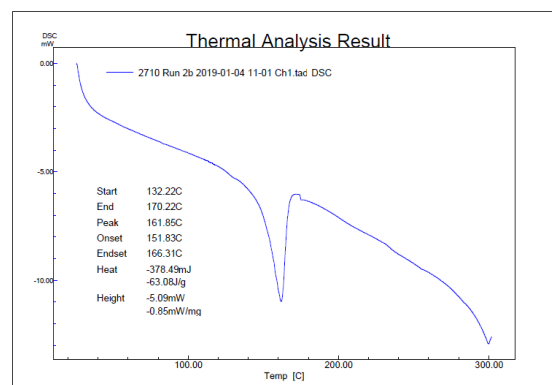
Gambar 5. Hasil Uji DSC pada Suhu 200°C dan Kadar MNR 5,6%

Dari Gambar 5. dapat dilihat bahwa campuran MNR-PP dengan kadar MNR 5,6% pada suhu 200°C memiliki satu titik leleh yaitu 162,13°C. Hal ini menunjukkan bahwa campuran MNR-PP tercampur sempurna. hal ini sesuai dengan hasil pemodelan UNIFAC yang telah dilakukan. Seperti pada Gambar 3, Gambar 5 merupakan validasi pada titik optimum kesetimbangan. MNR dengan 5,6% memodifikasi permukaan matrik PP dengan optimum sehingga dihasilkan campuran yang homogen dengan stabilitas termal yang baik.

Jika dibandingkan dengan Gambar 3, Gambar 5 memiliki stabilitas termal yang lebih baik. Campuran memiliki titik leleh yang lebih tinggi. Hal ini terjadi karena dengan titik leleh PP 166°C dan 222,93°C serta titik leleh MNR 132,84°C dan 242,28°C, pada suhu 200°C PP dan MNR meleleh sempurna. PP dan MNR yang berada pada fasa liquid yang sempurna

menyebabkan dispersi fasa MNR pada PP lebih mudah terjadi. Hal ini menyebabkan modifikasi MNR pada permukaan PP lebih merata sehingga campuran PP dan MNR lebih homogen. Kadar MNR 5,6% berdasarkan perhitungan UNIFAC juga merupakan kadar sesuai pada proses pencampuran pada suhu optimum.

Pengaruh suhu pencampuran pada campuran polimer ini juga telah diteliti oleh Masnada dkk (2013) yang mengatakan bahwa temperatur memberikan pengaruh yang signifikan terhadap *miscibility* campuran polimer.



Gambar 6. Hasil Uji DSC pada Suhu 200°C dan Kadar MNR 6,6%

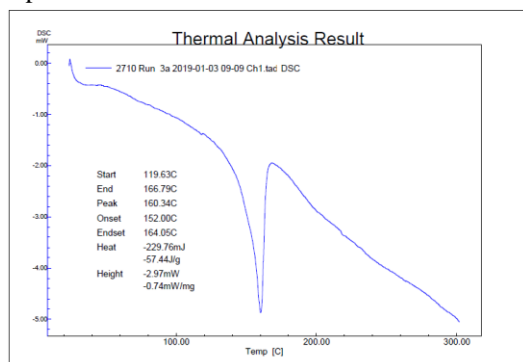
Gambar 6. merupakan hasil uji DSC pencampuran MNR-PP pada kondisi suhu pencampuran 200°C dengan kadar MNR 6,6%. Kondisi proses ini berada di luar kondisi proses optimum pemodelan UNIFAC yang ditunjukkan pada Gambar 2. dengan kelebihan kadar MNR 1%. Dari Gambar 6. dapat dilihat bahwa campuran MNR-PP memiliki satu titik leleh yaitu 161,85°C, namun memiliki loncatan pada akhir titik leleh. Hal ini terjadi karena pada temperatur 200°C PP dan MNR berada pada fase liquid sempurna. Hal ini memudahkan proses dispersi MNR dalam PP. Namun, ketika kadar MNR melebihi batas maksimum, sisi radikal dari MNR dapat menyebabkan degradasi pada rantai polimer PP.

Hal ini sesuai dengan penelitian Nakason dkk (2006) yang mengatakan bahwa peningkatan MNR diatas batas maksimal menyebabkan degradasi PP sehingga menurunkan *tensile strenght* dari komposit. Hal ini juga sesuai dengan penelitian Razak dkk (2013) yang menyatakan bahwa penambahan *compatibilizer* diatas titik maksimum akan menurunkan sifat komposit.

Pada kondisi proses suhu 200°C dan kadar MNR 6,6%, campuran MNR-PP lebih homogen, jika

dibandingkan dengan campuran MNR-PP pada kondisi suhu 170°C dan kadar MNR 12,16%. Hal ini terjadi karena pada suhu 210°C PP dan MNR telah leleh sempurna dispersi MNR pada matrik PP lebih mudah. Dispersi MNR pada PP dalam fase liquid ini memudahkan MNR memodifikasi permukaan PP sehingga campuran PP-MNR lebih homogen. Sedangkan pada suhu 170°C kemungkinan masih terdapat PP dan MNR yang belum leleh sempurna dan menimbulkan aglomerasi. Timbulnya aglomerasi ini menyebabkan MNR tidak dapat mencapai seluruh permukaan PP sehingga kemungkinan terdapat permukaan PP yang tidak termodifikasi MNR. Ketika sebagian matrik PP tidak termodifikasi *compatibilizer* MNR, campuran yang dihasilkan tidak homogen. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4. Hasil uji DSC menunjukkan bahwa campuran memiliki titik leleh lebih dari satu titik.

Hasil penelitian ini sesuai dengan Masnada dkk (2013) yang mengatakan bahwa temperatur memberikan pengaruh yang signifikan terhadap *miscibility* campuran polimer. Namun, hasil penelitian ini berbeda dengan Martani dkk (2012) yang menyatakan bahwa semakin tinggi temperatur proses, maka semakin menurun sifat mekanik komposit.

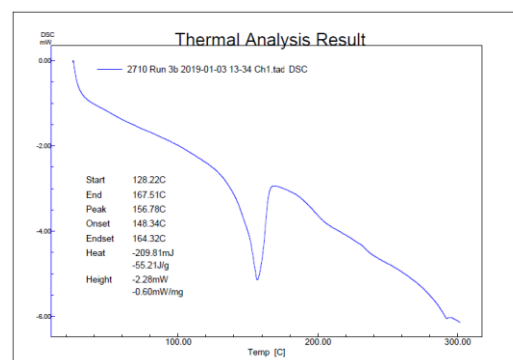


Gambar 7. Hasil Uji DSC pada Suhu 210°C dan Kadar MNR 4,4%

Suhu tertinggi yang dihitung pada pemodelan UNIFAC adalah 210°C. Pada suhu 210°C, kadar MNR optimum adalah 4,4%. Pada kondisi ini, titik leleh campuran diperoleh pada suhu 160,34°C. Dari Gambar 7 dapat dilihat bahwa secara umum, sistem PP-MNR pada kondisi ini memiliki stabilitas termal yang baik. Namun, jika dibandingkan dengan kondisi pada Gambar 3 (MNR 11,16% dan suhu 170°C) dan Gambar 5 (MNR 5,6% dan suhu 200°C), sistem ini memiliki

stabilitas termal paling rendah. Penurunan stabilitas termal ini dipengaruhi oleh suhu yang terlalu tinggi.

Hasil penelitian ini berbeda dengan Masnada dkk (2013) yang mengatakan bahwa temperatur memberikan pengaruh yang signifikan terhadap *miscibility* campuran polimer. Namun, hasil ini sesuai dengan pernyataan Martani dkk (2012), bahwa semakin tinggi temperatur proses, maka semakin menurun sifat mekanik komposit. Hal ini terjadi karena suhu proses yang terlalu tinggi dapat menyebabkan proses degradasi rantai polimer.



Gambar 8. Hasil Uji DSC pada Suhu 210°C dan Kadar MNR 5,4%

Hasil uji DSC campuran MNR-PP pada Gambar 8. menunjukkan bahwa campuran memiliki satu titik leleh yaitu pada suhu 156,78°C. Proses pencampuran dilakukan pada kondisi suhu pencampuran 210°C dan kadar MNR 5,4% yang merupakan kondisi di luar kondisi optimum pemodelan UNIFAC pada Gambar 2. Dibandingkan sistem MNR pada Gambar 7, sistem ini memiliki loncatan-loncatan kecil yang menunjukkan bahwa karakteristik termal sistem kurang stabil. Hal ini terjadi karena pada suhu 210°C kadar MNR maksimum adalah 4,4%. Ketika kadar MNR berlebih, sisi radikal MNR dapat menyebabkan degradasi rantai polimer.

Hasil ini sesuai dengan penelitian Nakason dkk (2006) yang menyatakan bahwa peningkatan MNR diatas batas maksimal menyebabkan degradasi PP sehingga menurunkan *tensile strenght* dari komposit dan Razak dkk (2013) yang menyatakan bahwa penambahan *compatibilizer* diatas titik maksimum akan menurunkan sifat komposit.

Namun, sistem MNR-PP pada kondisi ini lebih homogen dibandingkan sistem pada Gambar 4 (MNR 12,16% suhu 170°C) yang memiliki dua titik leleh. Hal

ini terjadi karena pada suhu 170°C terjadi aglomerasi yang menyebabkan dispersi MNR pada matrik PP tidak merata. Sedangkan pada suhu 210°C PP dan MNR telah meleleh secara sempurna sehingga dispersi MNR pada PP terjadi secara merata. Sedangkan jika dibandingkan dengan sistem pada Gambar 6 (MNR 6,6% dan Suhu 200°C), sistem ini memiliki stabilitas termal yang lebih rendah. Hal ini terjadi karena pada sistem ini suhu yang terlalu tinggi menyebabkan degradasi rantai polimer.

Hal ini sesuai dengan penelitian oleh Martani dkk (2012) yang menyatakan bahwa peningkatan temperatur diatas titik maksimalnya akan menurunkan sifat dan karakteristik komposit. Marsac dkk (2010) juga mengatakan bahwa peningkatan temperatur dapat melemahkan ikatan intermolekular polimer.

Sistem pada Gambar 4, 6 dan 8 merupakan sistem yang berada di luar garis kesetimbangan. Pada sistem ini terjadi degradasi rantai polimer oleh *compatibilizer* berlebih yang menyebabkan penurunan stabilitas termal sistem. Namun, masing-masing sistem memiliki karakteristiknya masing-masing. Pada Gambar 4 suhu pencampuran tidak cukup tinggi yaitu 170°C sehingga terjadi aglomerasi yang menyebabkan dispersi MNR terhadap PP tidak merata. Pada permukaan yang tidak terjadi aglomerasi, MNR berlebih menyebabkan degradasi rantai polimer.

Pada Gambar 6, suhu 200°C memungkinkan PP dan MNR meleleh sempurna sehingga dispersi MNR terhadap PP terjadi secara lebih merata. MNR berlebih menyebabkan penurunan stabilitas termal sistem dibandingkan Gambar 5. Pada gambar 8, suhu yang terlalu tinggi yaitu 210°C dan MNR berlebih menyebabkan degradasi rantai polimer. Hal ini menyebabkan penurunan stabilitas termal sistem dibandingkan Gambar 6. Namun, karena pada suhu tinggi PP dan MNR dapat meleleh sempurna, dispersi MNR pada permukaan PP dapat terjadi secara merata sehingga sistem ini lebih baik dibandingkan sistem pada gambar 4.

Hasil penelitian ini sesuai dengan Nakason dkk (2006) dan Razak dkk (2013) terkait kadar MNR sebagai *icompatibilizer* serta Msnada dkk (2013) dan Martani dkk (2012) terkait pengaruh temperatur proses. Peningkatan *compatibilizer* akan meningkatkan sifat dan karakteristik komposit sampai titik maksimal. Ketika melewati titik maksimal peningkatan *compatibilizer* akan menurunkan sifat dan karakteristik komposit. Semakin meningkat suhu

proses, semakin meningkat sifat dan karakteristik komposit sampai pada suhu maksimal. Ketika melewati suhu maksimal, peningkatan suhu akan menyebabkan penurunan sifat dan karakteristik komposit. Semakin meningkat kadar *compatibilizer* (MNR) yang ditambahkan, semakin kecil suhu proses yang dibutuhkan.

Berdasarkan hasil uji DSC yang telah dilakukan terhadap sistem PP-MNR, dilakukan validasi untuk membandingkan hasil perhitungan UNIFAC dengan hasil eksperimen. Dari Gambar 3, 5 dan 7 dapat dilihat bahwa prediksi kesetimbangan cair-cair sistem PP-MNR yang dihitung dengan menggunakan metode UNIFAC sesuai dengan eksperimen. Hal ini ditunjukkan dengan hasil uji DSC sampel yang hanya memiliki satu titik leleh. Hal ini menunjukkan bahwa sistem tercampur secara merata.

Pengujian juga dilakukan pada beberapa titik diluar sistem prediksi yang ditunjukkan oleh Gambar 4, 6 dan 8. Hasil uji DSC pada Gambar 4, 6 dan 8 menunjukkan sistem yang memiliki lebih dari satu titik leleh (Gambar 4) atau sistem yang berada pada kondisi mendekati homogen (Gambar 6 dan 8).

Hasil pengujian DSC pada Gambar 4–8 menunjukkan bahwa metode UNIFAC dapat digunakan untuk melakukan perhitungan prediksi kesetimbangan cair-cair sistem PP-MNR. Metode UNIFAC ini sesuai digunakan untuk menentukan kesetimbangan cair-cair sistem yang belum memiliki data eksperimen. Hasil validasi ini sesuai dengan hasil penelitian terkait prediksi kesetimbangan cair-cair menggunakan metode UNIFAC yang telah dilakukan oleh peneliti-peneliti terdahulu dengan sistem yang berbeda.

Amorim dkk (2018) telah melakukan prediksi kesetimbangan cair-cair dengan metode UNIFAC dari sistem N-methyl-2-hydroxyethyl ammonium alkylates dengan butanol+air dan pentanol+air. Perhitungan UNIFAC dilakukan pada tiga variasi suhu. Hasil penelitian menunjukkan hydrophilicity dari N-methyl-2-hydroxyethyl ammonium alkylates terhadap butanol+air dan pentanol+air lebih rendah dari 1, sesuai dengan prediksi UNIFAC.

Cheng dan Li (2012) melakukan modifikasi model UNIFAC pada sistem polimer dan membandingkan dengan metode UNIFAC-FV dan Entopic-FV-1.2. Hasil penelitian menunjukkan bahwa model UNIFAC lebih baik dan secara akurat valid terhadap data eksperimen sistem polimer tanpa

memerlukan data tambahan. Xia dkk (2016) juga melakukan penelitian terkait prediksi kesetimbangan sistem polimer dengan menggunakan metode UNIFAC yang dimodifikasi. Proses prediksi ini sama dengan metode UNIFAC dengan beberapa data tambahan yang dimodifikasi. Hasil penelitian tidak hanya membantu perkembangan prediksi UNIFAC, namun juga membantu proses campuran silikon polimer.

Ebrahimzadeh dan Pazuki (2018) juga telah melakukan prediksi kesetimbangan uap-cair dan cair-cair dengan menggunakan metode UNIFAC-FV untuk sistem *hyperbranched polymers*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa model yang diusulkan memiliki akurasi yang sangat baik.

Dari hasil penelitian ini dan penelitian-penelitian sebelumnya dapat dikatakan bahwa prediksi kesetimbangan cair-cair sistem polimer dapat dilakukan dengan menggunakan metode UNIFAC. Hasil validasi model kesetimbangan terhadap eksperimen menunjukkan akurasi yang sangat baik.

KESIMPULAN

Dari hasil percobaan dapat disimpulkan bahwa semakin besar kadar *compatibilizer* MNR yang ditambahkan pada matrik PP, semakin rendah suhu proses yang dibutuhkan. Untuk pencampuran PP-MNR rentang suhu proses adalah 170°C–210°C dengan kadar MNR antara 4,4%–11,16%. Hasil validasi uji DSC sesuai dengan prediksi kesetimbangan cair-cair sistem PP-MNR menggunakan metode UNIFAC.

DAFTAR PUSTAKA

- Amorim, A.S., A.G. Soares, F.M. Ganem, E.A, de Souza dan S. Mattedi. (2018). Liquid-Liquid Equilibria Data of N-methyl-2-hydroxyethyl ammonium alkylates with Butanol+Water and Pentanol+Water at 293,15K, 313,15K and 333,15K. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* Vol. 35 (2)
- Anorogo, T. (2012). Komposisi Kimia Lateks Karet Alam. *Scribs* 94027758
- Bahrudin, Irdoni, I. Zahrina, dan Zulfansyah,. (2011). *Studi Pembuatan Material Wood Plastic Composite Berbasis Limbah Pelepah sawit*. Jurnal Teknobiologi, Volume 2, No.1:77–84
- Bahrudin, Irdoni, dan Muhammad. (2014). *Termodinamika Kecampuran Polipropilen – Karet Alam Yang Ditambahkan Kompatibilizer Maleated Polypropylene*, Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan, Vol.10, No.1, : 25-33, Unsyiah, Banda Aceh, ISSN 1412-5064
- Cheng, Z. Dan C. Li. (2012). A Modified UNIFAC Model for Polymer Solutions. *Asian Journal of Chemistry* Vol. 25(2): 731-734
- Ebrahimzadeh, J. Dan G. Pazuki. (2018). Prediction of the Phase Behavior of Hyprbranched Polymer Solutions by the Group Contribution Method. *Theoretical Foundation of Chemical Engineering* Vol. 52(3): 447–458
- Guigon, F.J.C., D.E.R. Felix, M.M.C. Ortega, H.C.S. Ortega, S.E.B. Ibarra, J.C.E. Encinas, M.P. Jatome, P.J.H. Franco, dan T.J.M. Santana. (2017). Preparation and Characterization of Extruded Composites based on Polypropylene and Chitosan Compatibilized with Polypropylene-Graph-Maleic Anhydride. *J. Material (Basel)* Vol. 10(2): 105
- Hamta, A., A. Muhammadiyah, M. R. Deghani, dan F. Feyzi. (2018). Liquid-Liquid Equilibria and Thermodynamic Modeling of Aqueous Two-Phase System Containing Polypropylene Glykol and NaClO₄ at T= (288,15 and 198,15) K. *J Solution Chem* 47 : 1 -12.
- Kittel, C., dan Kroemer, H. (1980). *Thermal Physics*, 2nd edn. San Fransisco : W.H Freeman and Co.,
- Martani, R., Bahrudin, S. Daud, dan N. Yanti. (2012). Optimalisasi Kondisi Proses Pencampuran untuk Meningkatkan Morfologi dan Sifat Thermoplastic Vulcanizate Berbasis Karet Alam dengan Compatibilizer Maleated natural Rubber. *Jurnal Teknobiologi, II (2): 115–125*
- Marsac, P.J., A.C.F. Rumondor, D.E. Nivens, U.S. Kestur, L. Stanciu dan L.S. Taylor. (2010). Effect of Temperature and Mointure on the Miscibility of Amorphous Dispersions of Felodipine and Poly(vinyl Pyrrolidone). *Journal Pharmaceutical Sciences* Vol 99(1): 169–185
- Marwat, Z. K. Dan M. K. Baloch. (2015). Investigating Miscibility of Polymers and Its Impact on the Morphology, Thermal, and Mechanical Properties of Polymer Blends. *International Journal of Thermoplastic* Vol. 36 : 2755–2768

- Masnada, E.M., G. Julien dan D.R. Long. (2013). Miscibility Maps for Polymer Blends: Effect of Temperature, Pressure, and Molecular Weight. *Journal of Polymer Science, Part B Vol. 52 (6)*: 419-443
- Melad, O. (2016). Studies on the miscibility and effect of the addition of urea to poly(acrylic acid) and poly(sodium styrene sulfonate) blends by dilute solution viscometry method. *Polymer Science Series A Vol. 58* : 550 – 555
- Miao, M., C. Wei, Y. Wang dan Y. Qian. (2018). Effect of Compatibilizer on the Interface Bonding of Graphene Oxide/Polypropylene Composite Fibers. *J. Polymer MDPI, 10, 1283*
- Moura, S. L., J. A. V. Sandos, dan F. C. M. Silva. (2013). Thermodynamic Study of the Liquid-Liquid Equilibrium Water-Chloroform-Acetic Acid. *American Journal of Physical Chemistry 2013: 2(6)* : 117 – 121
- Nakason, C., S. Saiwari, dan A. Kaesaman. (2006). Thermoplastic Vulcanizate based on maleated Natural Rubber/Polypropylene Blends: Effect of Blend Ratios on Rheological, Mechanical, and Morphological Properties. *J. Polymer Engineering and Science Vol 46 (5)*: 594–600
- Poling, B.E., J.M. Prausnitz, J.P. O’Connell. (2001). *The Propertie of Gases and Liquids 5th Ed.* New York: McGraw-Hill
- Razak N.C.A., I.M. Inuwa, dan A. Hasan. (2013). Effwcts on Mechanical Properties of PET/PP Blends. *Journal Composites Interphase Vol. 20: 507–515*
- Reddy, V.N.M., K.S.V. Krishna Rao, M.C.S. Subhs, K. Madhusudhan Rao, dan K. Chowdoji Rao. (2015). Miscibility Behavior of Pectin-Poly(Vinyl Alcohol) Blends in Water at 35°C. *Indian Journal of Advances in Chemical Science. Vol. 3(2)* : 178 – 184
- Tarmizi, D., K. N. Hafni, dan A. H. Simamora. (2014). Sifat-Sifat Mekanik Komposit Polipropilen Berpengisi Abu Pembakar Biomassa Kelapa Sawit. *Jurnal Teknik Kimia USU, Vol. 3, No. 1 (Maret 2014)*
- Utami, H. Sutijan, Roto, dan W. B. Sediawan. (2013). Liquid-Liquid equilibrium for the Binary Mixtures of α -pinene + Water and α -Terpineol + Water. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering Vol 7, No. 6*
- Wirjosentono, B. 1995. *Perkembangan Industri Polimer di Indonesia*. Orasi Ilmiah Lustrum 6. Universitas Sumatera Utara, Medan
- Xia, Y., Z. Wu, B. Lu, T. Wang dan J. Li. (2016). A modified UNIFAC-ZM model and phase equilibrium prediction of silicone polymers with ABE solution. *Journal RSC Advances Vol.6(59)*
- Zabihzadeh, S.M., G. Ebrahimi, dan A.A. Enayati. (2011). Effect of Compatibilizer on Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Chemimechanical Pulp-reinforced PP Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Material Vol. 24, Issues.*