

BAB 2

LANDASAN TEORI

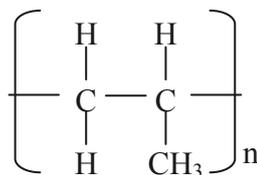
2.1. POLIPROPILENA (PP)

2.1.1. Umum

Bahan baku polipropilena didapat dari penguraian petroleum (nafta) dengan cara polimerisasi gas propilena kemurnian tinggi yang dikendalikan dari *cracking* aliran gas di dalam kilang olefin dan penyulingan minyak. Reaksi polimerisasi adalah proses bertekanan rendah yang menggunakan bahan katalis Ziegler–Natta (aluminum alkil dan titanium halida). bahan katalis dapat menjadi bubuk di dalam campuran hidrokarbon untuk memfasilitasi transfer kalor. Reaksi tersebut dikirim reaktor continuous yang beroperasi pada temperatur antara 50 dan 80°C dan tekanan sekitar 5 sampai dengan 25 atm [1].

Secara bahasa, *polypropylene* berasal dari kata “*poly*” yang berarti banyak dan “*propylene*” yang berarti senyawa hidrokarbon yang memiliki atom karbon berjumlah tiga dan atom hidrogen berjumlah enam dengan satu ikatan rangkap pada atom karbonnya dengan rumus molekul C₃H₆. Sehingga polipropilena dapat diartikan sebagai suatu molekul besar dengan banyak unit berulang yang mana setiap unitnya identik dengan propilena. Gambar 2.1 di bawah ini memberikan ilustrasi struktur monomer molekul PP secara kasar.

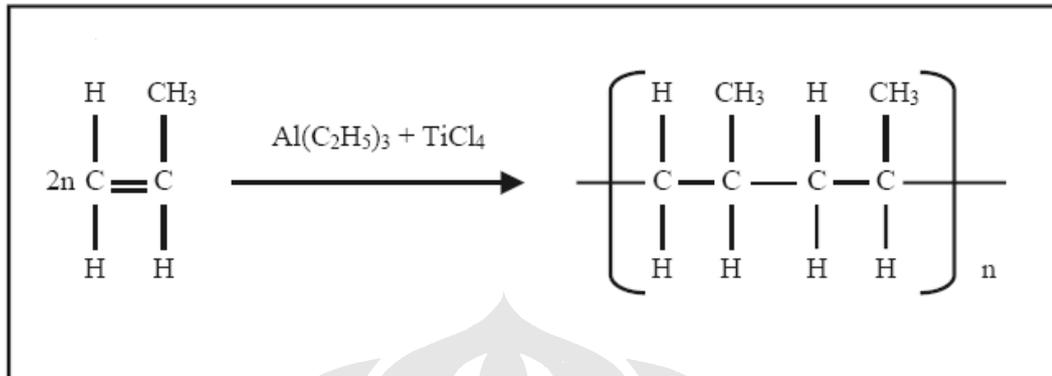
Diantara semua komoditi plastik, PP merupakan plastik teringan berdensitas yang rendah (*specific mass of 0.9*) memberikan keuntungan dalam kebutuhan material yang lebih sedikit untuk menghasilkan suatu *part* dibandingkan plastik lainnya [2].



Gambar 2.1. Struktur Kimia Polipropilena [1].

Proses polimerisasi terhadap propilen dapat dilakukan berkat penemuan sistem katalis *Ziegler-Natta* pada tahun 1954. Dengan melakukan polimerisasi

propilen pada temperatur 70-80 °C, tekanan 100 atm dan katalis campuran *Titanium tetrachloride* (TiCl_4) dan *Alumuniumtriethyl chloride* ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) maka akan diperoleh polimer polipropilen seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Reaksi polimerisasi propilena menjadi polipropilena [3].

PP digolongkan sebagai polimer semikristalin, sehingga sifat fisik dan mekaniknya dipengaruhi oleh derajat kristalinitasnya. Kenaikan kristalinitas akan meningkatkan sifat kekuatan tarik (*tensile strength*) dan kekakuan namun menurunkan ketangguhannya.

Adanya kelompok metil (CH_3) pada propilen menyebabkan terjadinya sedikit kekakuan rantai dan dapat mengganggu kesimetrisan molekulnya. Hal tersebut menyebabkan PP mengalami kenaikan suhu T_g (*glass temperature*), kekakuan yang lebih dan T_m (*melting point temperature*) mencapai 170°C. Di lain pihak, kehadiran ikatan tersier (*tertiary carbon*) di rantai utama mengakibatkan tingginya sensitivitas PP atau lemah terhadap reaksi oksidasi, *environmental exposure*, atau pada temperatur tinggi [2].

2.1.2. Struktur Polipropilena

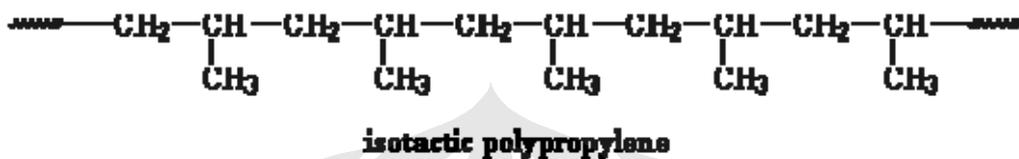
Kristalisasi dari rantai makromolekul merupakan faktor yang menentukan dalam pembentukan morfologi polipropilena. Salah satu parameter terpenting dalam menentukan derajat kristalisasi adalah keteraturan (*stereogularitas*). Struktur polipropilena dibedakan menjadi 3 macam struktur, yaitu [4]:

1) Isotaktik

Pada isotaktik, seluruh grup metil terletak disisi yang sama pada rantai karbon. Polimer komersial biasanya mengandung > 95% isotaktik. Bentuk isotaktik adalah bentuk yang paling biasa dan bersifat kaku dengan kristalinitas

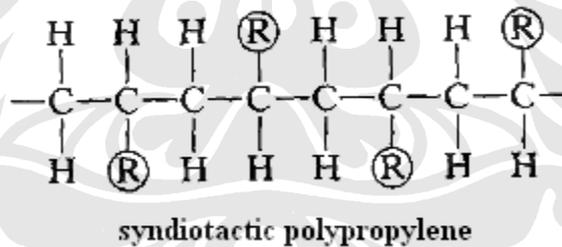
yang tinggi serta titik lebur yang tinggi pula. Dalam polimer komersial, makin tinggi isotaktiknya, makin tinggi pula kristanilitas serta kekuatan tarik, modulus dan kekerasannya sedangkan sifat-sifat struktur lainnya tetap. Dengan keteraturan gugus metil ini, maka rantai polimer dapat dikemas lebih padat sehingga menghasilkan plastik yang tahan panas dan kuat.

- Isotaktik PP → Teratur → High density → High crystal → Strong PP



2) Sindiotaktik

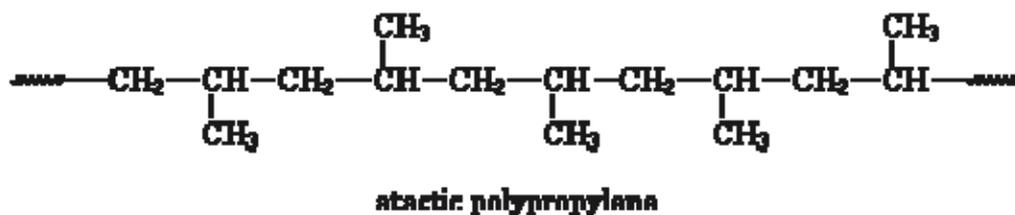
Pada sindiotaktik, grup metil terletak berselang-seling pada sisi yang berbeda. Terjadi peningkatan fleksibilitas rantai sindiotaktik PP, dibandingkan bentuk isotaktik. Eksperimen terbaru mengindikasikan bahwa peningkatan fleksibilitas menyebabkan secara signifikan jumlah molekul yang terlibat makin tinggi dalam lehan, yang berperan dalam ketahanan UV dan radiasi gamma, meningkatkan elastisitas dan kekuatan robek pada lembaran tipis [5].



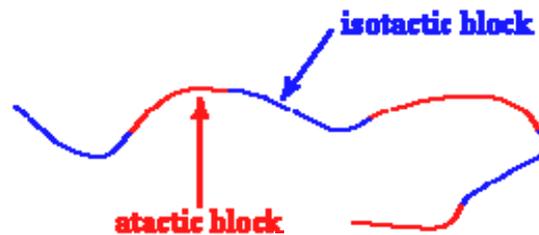
3) Ataktik

Pada ataktik, grup metil terletak acak. Memiliki kristalinitas yang rendah. Apabila PP dalam keadaan seluruhnya ataktik, maka bersifat amorf. Wujud fisiknya antara karet dan lilin.

- Ataktik PP → Acak → Low density → Amorph → Rubbery PP

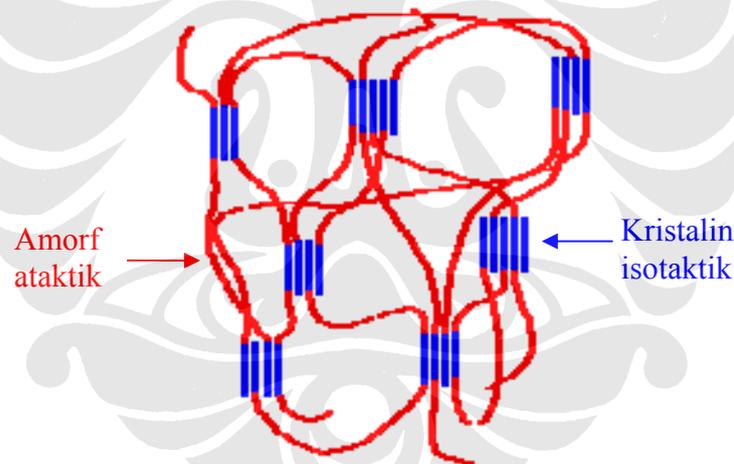


Bahkan, dengan menggunakan spesial katalis metallocene, kita dapat membuat kopolimer PP yang berisi blok isotaktik polipropilena dan blok ataktik polipropilena di rantai polimer yang sama, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Kopolimer PP [4].

polimer ini bersifat *elastis*, dan membuat sifat elastomer yang baik. Hal ini terjadi karena blok isotaktik membentuk kristal dengan sendirinya. tetapi karena blok isotaktik digandengkan dengan blok ataktik, gumpalan kecil yang keras pada kristal isotaktik polipropilena diikat bersama oleh rantai pengikat elastis lunak ataktik polypropylene [5], seperti pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Polipropilena elastomer [4].

Ataktik polipropilena seharusnya menjadi elastis tanpa bantuan dari blok isotaktik, tetapi ini tidak akan menjadi kuat. Kerasnya blok isotaktik menahan material isotaktik elastis bersama-sama, untuk memberikan sifat material yang lebih kuat. kebanyakan jenis karet memiliki ikatan silang yang membuatnya kuat, tetapi tidak untuk polipropilena elastomer [4].

2.1.3. Sifat-Sifat Dasar

Seperti polimer pada umumnya, PP merupakan isolator panas dan listrik yang baik, bahan yang relatif ringan, dan mudah dibentuk. PP memiliki ketahanan kimia dan fatik yang baik. PP memiliki kejernihan *translucent* (pertengahan antara tembus pandang dan buram). PP adalah material dengan perbandingan kekuatan dan berat jenis paling tinggi di antara material-material lain, sehingga berdasarkan sifat ini PP menjadi polimer yang paling banyak digunakan.

PP merupakan suatu polimer termoplastik, artinya polimer yang apabila dipanaskan pada temperatur tertentu dapat meleleh. Sifat termoplastik ini menyebabkan PP dapat diproses dengan pemanasan sampai di atas temperatur lelehnya kemudian dapat dibentuk dan setelah pemakaian dapat didaur ulang kembali menjadi produk baru.

PP adalah polimer semi-kristalin, yang mana terdiri dari campuran dua bagian, yaitu fasa kristalin dan fasa *amorf*. Fasa kristalin adalah bagian di mana rantai-rantai molekul PP tersusun secara teratur, sedangkan fasa *amorf* adalah bagian di mana rantai-rantai molekul tersusun secara acak dan tidak beraturan. Fasa kristalin merupakan fasa dengan berat jenis lebih berat dibandingkan dengan fasa *amorf*. Fasa kristalin memberikan kekuatan, kekakuan, dan kekerasan pada PP, namun di sisi lain fasa kristalin juga menyebabkan PP menjadi lebih getas sehingga mengurangi ketangguhan dan mudah pecah terutama pada temperatur rendah [6].

Pengaruh kristalinitas terhadap karakteristik PP secara umum adalah sebagai berikut [7]:

- 1) Kristalinitas yang semakin tinggi maka molekul PP berkumpul lebih rapat dan karakteristik seperti densitas, kekerasan, shrinkage akan bertambah. Molekul-molekul yang lebih rapat akan membutuhkan gaya yang lebih besar untuk memisahkannya sehingga akan menyebabkan kekakuan dan kekuatan tarik akan meningkat pula.
- 2) Peningkatan kristalinitas akan menurunkan elongasi dari polimer dan akan mengurangi ketahanan impak polimer.
- 3) Kristalinitas yang semakin tinggi juga menyebabkan sifat optis yaitu keburaman akan meningkat. Keburaman ini disebabkan oleh

ketidakhomogenan yang membuat sinar terpengaruh atau berhamburan dari polimer atau dari permukaan. Celah, kekosongan dan inklusi menyebabkan sinar terpengaruh pada polimer kristal atau amorf.

- 4) Molekul yang lebih rapat jika kristalinitas tinggi menyebabkan polimer tahan terhadap gas dan zat air sehingga akan berguna untuk pengemasan makanan dan *protective coating*.
- 5) Peningkatan kristalinitas akan menyebabkan meningkatnya temperatur lebur[3].

Sebagai polimer semi-kristalin, PP memiliki dua temperatur transisi, yaitu temperatur transisi glass (T_g) dan temperatur leleh (T_m). Temperatur transisi glass adalah temperatur di mana terjadi perubahan fasa dari fasa *glassy* atau rigid (kaku) menjadi fasa *rubbery* (kekaretan, lentur), sedangkan temperatur leleh adalah temperatur di mana PP mulai berubah fasa dari solid ke liquid (meleleh) [5]. Pada saat meleleh kristalinitas menghilang menjadi amorf sehingga material PP menjadi liquid dan transparan.

Pembentukan inti kristal pada PP terjadi pada saat pendinginan dari temperatur kristalisasi sampai temperatur transisi glass atau sampai kristal yang telah tumbuh saling menyentuh kristal yang lain. Temperatur kristalisasi adalah temperatur di antara temperatur transisi glass dan temperatur leleh, yang mana pada temperatur ini mulai terjadi pertumbuhan inti kristal.

Mengacu pada Tabel 2.1, PP memberikan keuntungan untuk produk yang dihasilkan oleh *injection molding*. *Shrinkage* yang terjadi lebih sedikit dibandingkan dengan polyolefin lainnya, keseragaman pada arah flow juga lebih besar. Karena PP memiliki gugus metil pada rantai utamanya, sehingga memiliki sifat mekanis yang lebih kuat dibanding PE, sehingga banyak digunakan sebagai *automotive parts*, alat-alat listrik dll. Selain itu, dari tabel tersebut, PP juga memiliki ketahanan uap air dan ketahanan kimia yang baik, sehingga dapat digunakan pada aplikasi kemasan.

Tabel 2.1. Sifat-Sifat Fisik PP [7,8,9].

Sifat	Uji ASTM	Nilai
MFI, gr/10 min	D 1238	0,4 – 38.0
Suhu Leleh, °C		160 - 175
Suhu Proses	-	190 – 288 (inj) 204 – 260 (ext)
Tensile at break, psi	D 638	4500 – 6000
Elongation at break, %	D 638	100 – 600
Tensile yield strength, psi	D 638	4500 – 5400
Hardness, Rockwell	D 785	R80 – 102
Specific gravity, gr/cm ³	D 792	0,90 – 0,92
Kekilapan film, %	D 2457	75
Keburaman, %	D 1003	3
Water absorption (24 jam), %	D 570	< 0,01 – 0,03
Ketahanan Kimia	Tahan terhadap kebanyakan asam, alkali dan larutan saline, bahkan pada temperatur yang lebih tinggi, tahan terhadap pelarut alifatik. Diatas suhu 95 °C dapat larut pada aromatik, toluene dan xylene serta hidrokarbon klorin.	
Metode Proses	Ekstrusi, injection molding, rotational molding, thermoforming, blow molding.	

2.2. REOLOGI

2.2.1. Definisi Reologi

Konsep cairan sudah tampak jelas, tidak seorangpun ragu bahwa air atau bensin itu cair. Tetapi bagaimana dengan pasta gigi atau perekat cair? Contoh sederhana ini menunjukkan bahwa tidak cukup untuk memaknai cairan itu merupakan material yang dapat mengalir. Hal ini perlu mengenal lebih banyak definisi yang tepat dan membandingkan kelakuan material sesungguhnya dengan definisi seperti itu [10].

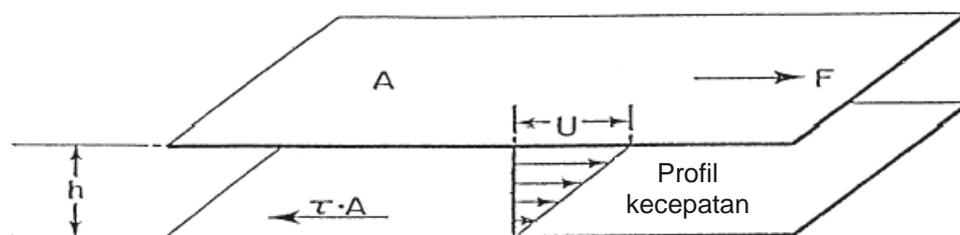
Istilah *rheology* dikarang oleh Profesor Bingham dari *Lafayette College, Easton*. Reologi adalah ilmu yang mempelajari tentang deformasi dan aliran material. Definisi ini diterima ketika Masyarakat Reologi Amerika (*American Society of Rheology*) didirikan tahun 1929 [11]. Reologi mencoba memahami hubungan antara tekanan, tegangan, dan hasil deformasi yang diterapkan, terutama untuk material yang memberikan respon tidak sederhana. Penerapan reologi berusaha menghubungkan sifat dasar material dan proses kenyataannya[12].

2.2.2. Viskositas Dan Indeks Alir Lelehan

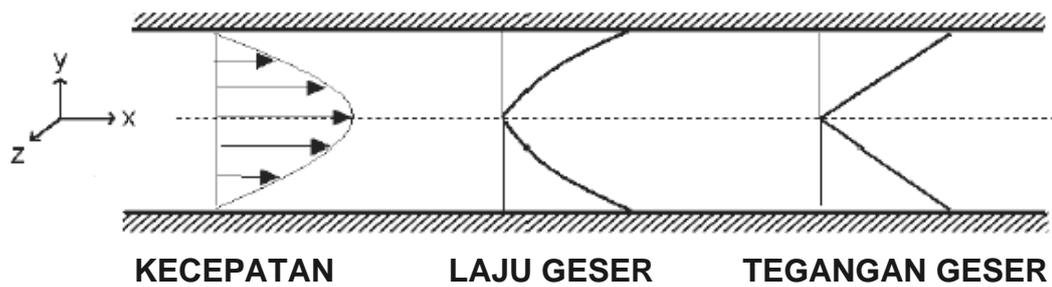
Viskositas adalah ketahanan material untuk mengalir. Sifat ini sangat penting dalam lelehan polimer. Viskositas PP paling penting dalam keadaan leleh karena berhubungan dengan bagaimana produk PP dapat mudah di ekstrusi atau pencetakan suntik [13]. Berdasarkan Gambar 2.5, viskositas dapat ditentukan sebagai rasio dari tegangan geser (gaya F, diaplikasikan secara tangensial, dibagi luas permukaan A), dan laju geser (kecepatan V, dibagi jarak h).

$$\eta = \frac{\text{TEGANGAN GESER}}{\text{LAJU GESER}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{F/A}{V/h} \quad (2.1)$$

Untuk aliran yang melalui tabung silinder atau antara dua pelat datar, tegangan geser bervariasi secara linier dari nol di sepanjang sumbu tengah sampai nilai maksimum di sepanjang dinding. Laju geser bervariasi tidak secara linier dari nol di sepanjang sumbu tengah sampai maksimum di sepanjang dinding. Profil kecepatannya adalah kuasi-parabolik dengan nilai maksimum di bidang tengah dan nol di dinding, seperti ditunjukkan Gambar 2.5, untuk aliran di antara dua pelat datar.



Gambar 2.5. Aliran geser sederhana [14].



Gambar 2.6. Profil kecepatan, tegangan geser, dan laju geser untuk aliran di antara dua pelat datar [14].

Viskositas dalam SI memiliki satuan Pa.s (*Pascal.second*). Sebelum adanya SI, poise adalah satuan yang paling sering dipakai ($1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ poise}$). Berikut adalah beberapa faktor konversi penting.

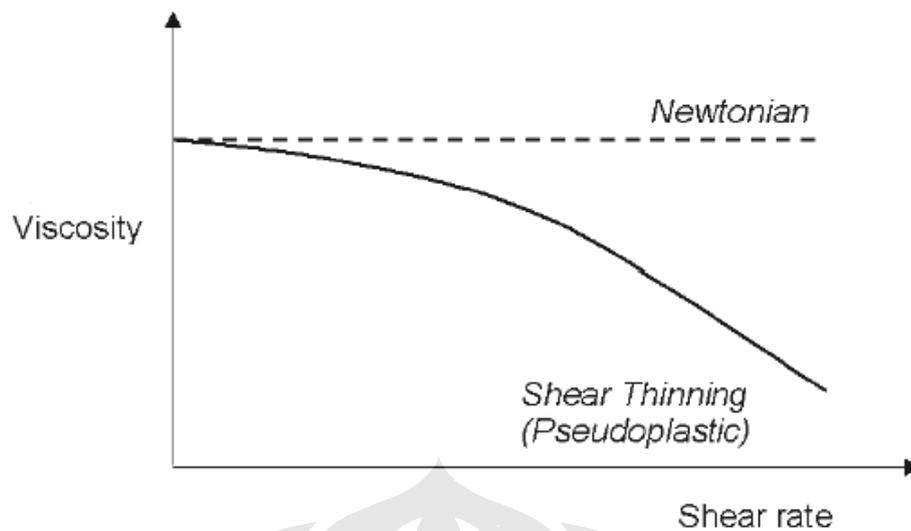
$$1 \text{ Pa.s} = 1.45 \times 10^{-4} \text{ lb}_f \text{ s/in}^2 = 0.67197 \text{ lb}_m/\text{s ft} = 2.0886 \times 10^{-2} \text{ lb}_f \text{ s/ft}^2$$

Viskositas air adalah 10^{-3} Pa.s sementara viskositas kebanyakan polimer leleh di bawah pengaruh kondisi ekstrusi bervariasi dari 10^2 Pa.s sampai 10^5 Pa.s . Tegangan geser memiliki satuan Pa (N/m^2) atau psi (lb_f/in^2) dan laju geser memiliki satuan s^{-1} . Viskositas polimer relatif tinggi jika dibandingkan dengan air (lihat Tabel 2.2).

Tabel 2.2. Ciri khas kekentalan beberapa material [15].

Material	Kekentalan (Pa.s)
Udara	10^{-5}
Air	10^{-3}
Polymer latex	10^{-2}
Minyak zaitun	10^{-1}
Gliserin	1
Polymer melts	$10^2 - 10^6$
Aspal (Ter)	10^9
Plastik	10^{12}
kaca	10^{21}

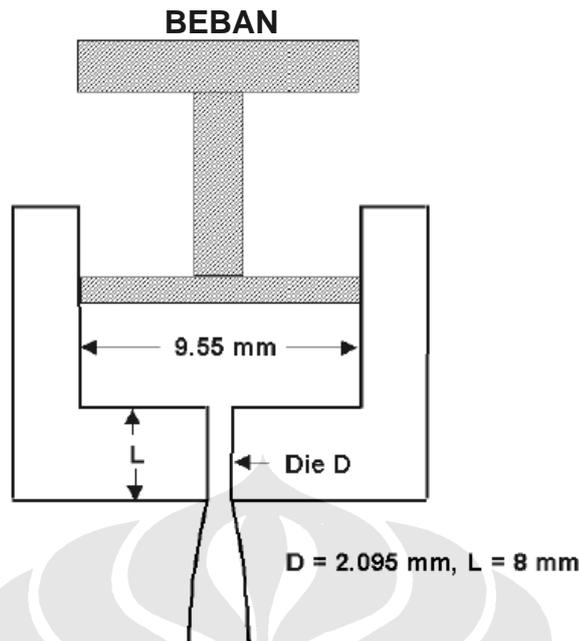
Salah satu sifat yang luar biasa dari cairan polimer adalah sifat penipisan-geser (*shear-thinning*), dikenal juga sebagai sifat pseudoplastik. Jika laju geser ditingkatkan (mempercepat ekstrusi melalui *die*), viskositas menurun, seperti terlihat pada Gambar 2.7. Penurunan viskositas ini disebabkan oleh susunan molekul dan pelepasan lilitan rantai panjang polimer.



Gambar 2.7. Sifat viskositas *Newtonian* dan *shear-thinning* [14].

Semakin tinggi laju geser, semakin mudah untuk menekan polimer untuk mengalir melewati *die* dan peralatan proses. Selama ekstrusi *screw* tunggal, laju geser dapat mencapai 200 s^{-1} dalam saluran *screw* di dekat barrel, dan jauh lebih tinggi di antara *flight tips* dan barrel. Pada bibir *die*, laju geser dapat mencapai setinggi 1000 s^{-1} . Laju geser rendah pada *die* menandakan pergerakan lambat polimer leleh pada permukaan logam. Beberapa disainer *die* mencoba membuat *die* untuk operasi *cast film* atau *blown film* yang tidak punya laju geser dinding kurang dari, katakanlah 10^{-1} , untuk mencegah masalah potensial material leleh. Ketika tegangan geser dinding melebihi 0.14 MPa , *sharkskin* (kekasaran permukaan) terjadi pada perhitungan viskometer kapiler dengan menggunakan beberapa *grade* HDPE. Pada laju geser yang sangat tinggi, ketidakstabilan alir yang disebut sebagai kegagalan leleh (*melt fracture*) terjadi.

Indeks alir lelehan (untuk PP) dalam gram per 10 menit yang keluar dari *die* dengan dimensi yang ditentukan menurut standar ASTM di bawah tekanan beban spesifik seperti digambarkan pada Gambar 2.8. Untuk polietilena (ASTM D1238) beban adalah 2.16 kg dan dimensi *die*, $D = 2.095 \text{ mm}$ dan $L = 8 \text{ mm}$. Percobaan dilakukan pada temperatur 190°C (PE), dan temperatur 230°C (PP) dengan memakai beban dan dimensi yang sama.



Gambar 2.8. Skema *melt indexer* (alat uji indeks alir lelehan) [14].

Dalam kondisi pengukuran indeks lelehan dengan beban 2.16 kg, tegangan geser dinding dapat dihitung menjadi $\tau_w = 1.94 \times 10^4$ Pa (= 2.814 psi) dan laju geser dinding mendekati $\dot{\gamma} = (1838/\rho) \times \text{MFI}$ (*melt flow index* = indeks alir lelehan) di mana ρ adalah massa jenis lelehan dalam kg/m^3 . Dengan mengasumsikan $\rho = 766 \text{ kg/m}^3$ untuk lelehan PE, maka didapat $\dot{\gamma} = 2.4 \times \text{MFI}$. Indeks leleh kecil berarti berat molekul tinggi, polimer yang sangat kental (viskositas tinggi). Indeks leleh tinggi berarti berat molekul rendah, polimer dengan viskositas rendah. Jika indeks leleh kurang dari 1, maka material dapat dikatakan memiliki indeks leleh kecil. Material seperti itu digunakan untuk ekstrusi film. Kebanyakan *grade* PE ekstrusi jarang melebihi $\text{MFI} = 12$, tetapi, untuk cetak injeksi, MFI biasanya berkisar antara 5-100.

Viskositas dapat dihitung dengan viskometer kapiler ataupun rotasional. Pada viskometer kapiler, tegangan geser dihitung dari tekanan yang dihasilkan oleh piston. Laju geser dihitung dari laju alir.

$$\tau_w = \frac{\Delta P_{\text{cap}}}{L/R} \quad \text{tegangan geser} \quad (2.2)$$

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \text{laju geser } \textit{apparent} \quad (2.3)$$

Di mana ΔP_{cap} adalah penurunan tekanan, L adalah panjang pipa kapiler, R adalah radius, dan Q adalah volum laju alir.

Laju geser *apparent* (*apparent shear rate*) tersebut mirip dengan sifat perilaku *Newtonian* (fluida dengan viskositas konstan). Sebuah pembetulan diperlukan (*Rabinowitsch correction*) untuk fluida dengan sifat penipisan geser (*shear-thinning*). Untuk model *power-law*, laju geser yang sebenarnya (*true shear rate*) (berdasarkan *Rabinowitsch correction*) menjadi,

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.4)$$

Ini berarti bahwa untuk material dengan indeks *power-law* $n = 0.4$ (sangat umum), hubungan antara laju geser *apparent* dan *true* adalah,

$$\dot{\gamma}_{true} = 1.375 \times \dot{\gamma}_{apparent} \quad (2.5)$$

Jika kapiler relatif pendek ($L/R < 50$), diperlukan *Bagley correction* untuk memperhitungkan penurunan tekanan berlebih ΔP_e pada pintu masuk kapiler. Persamaan *Bagley correction* biasanya seperti,

$$n_B = \frac{\Delta P_E}{2\tau_w} \quad (2.6)$$

Di mana n_B bervariasi dari 0 sampai mungkin 20 jika material polimer diekstrusi dekat pada tegangan kritis untuk *sharkskin*. Untuk fluida *Newtonian*, nilai n_B adalah 0.587. Tegangan geser berdasarkan *Bagley correction* menjadi,

$$\tau_w = \frac{\Delta P_{cap} + \Delta P_e}{2\left(\frac{L}{R} + n_B\right)} \quad (2.7)$$

Untuk mengaplikasikan *Bagley correction*, diperlukan sedikitnya pengukuran dengan 2 kapiler.

Sifat penipisan geser (*shear-thinning*) sering dirumuskan dalam model *power-law*,

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.8)$$

Di mana m adalah tetapan dan n adalah eksponen *power-law*. Untuk $n = 1$, didapat model *Newtonian* (viskositas konstan). Semakin kecil nilai n , polimer akan semakin bersifat *shear-thinning*. Rentang yang umum untuk eksponen *power-law* adalah antara 0.8 (untuk PC) dan 0.2 (untuk campuran karet). Untuk variasi *grade* polietilena, rentangnya adalah $0.3 < n < 0.6$. Tetapan mempunyai nilai pada rentang umum yaitu $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (beberapa resin PET) sampai $100,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ untuk

PVC kaku dengan kekentalan tinggi. Model *power-law* ini bagus untuk data viskositas pada laju geser tinggi tapi tidak untuk laju geser rendah (karena jika $\dot{\gamma}$ mendekati nol, maka viskositas mendekati tak hingga).

Perhitungan yang mendekati untuk m dan n dapat dilakukan dengan menggunakan dua nilai indeks lelehan (MFI dan HLMI). MFI berdasarkan pada beban standar 2.16 kg dan HLMI (*High Load Melt Index*) pada beban tinggi (10 kg atau 21.6 kg). Dengan memanipulasi persamaan yang tepat untuk penurunan tekanan (*pressure drop*), tegangan geser, dan laju alir, didapatkan:

$$\text{Eksponen } power\text{-law } n = \frac{\log(HL) - \log(LL)}{\log(HLMI) - \log(MI)} \quad (2.9)$$

$$\text{Tetapan } m = \frac{8982 \times (LL)}{\left[\frac{1838}{\rho} \times MI\right]^n} \quad (2.10)$$

Di mana LL adalah beban standar (biasanya 2.16 kg) dan HL adalah beban tinggi (*High Load*) umumnya menggunakan massa 10 kg atau 21.6 kg.

Dua model lain sering digunakan untuk penyesuaian data yang lebih baik pada keseluruhan rentang laju geser:

❖ **Carreau-Yasuda**

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (2.11)$$

Di mana η_0 adalah viskositas pada saat laju geser sama dengan nol dan λ , a , dan n adalah parameter.

❖ **Cross Model**

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (2.12)$$

Di mana η_0 adalah viskositas pada laju geser nol dan λ dan n adalah parameter.

Dengan viskometer rotasional (*cone-and-plate* atau *parallel-plate*), tegangan geser ditentukan dari torsi yang bekerja dan laju geser dari kecepatan rotasi dan jarak di mana fluida digeser.

Viskometer kapiler biasanya digunakan untuk rentang laju geser dari sekitar 2 s^{-1} sampai mungkin 3000 s^{-1} . Viskometer rotasional biasanya digunakan untuk rentang 10^{-2} s^{-1} sampai sekitar 5 s^{-1} . Pada kecepatan rotasi yang tinggi, aliran sekunder dan ketidakstabilan mungkin terjadi yang membuat asumsi aliran geser sederhana menjadi tidak berlaku.

Viskositas polimer leleh bervariasi terhadap temperatur secara eksponensial:

$$\eta = \eta_{ref} \exp(-b\Delta T) \quad (2.13)$$

Nilai koefisien sensitivitas temperatur b berkisar dari sekitar 0.01 sampai 0.1 °C⁻¹. Untuk *grade* umum poliolefin, dapat diasumsikan bahwa $b = 0.015$. Ini berarti bahwa untuk peningkatan temperatur $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, viskositas berkurang 14%.

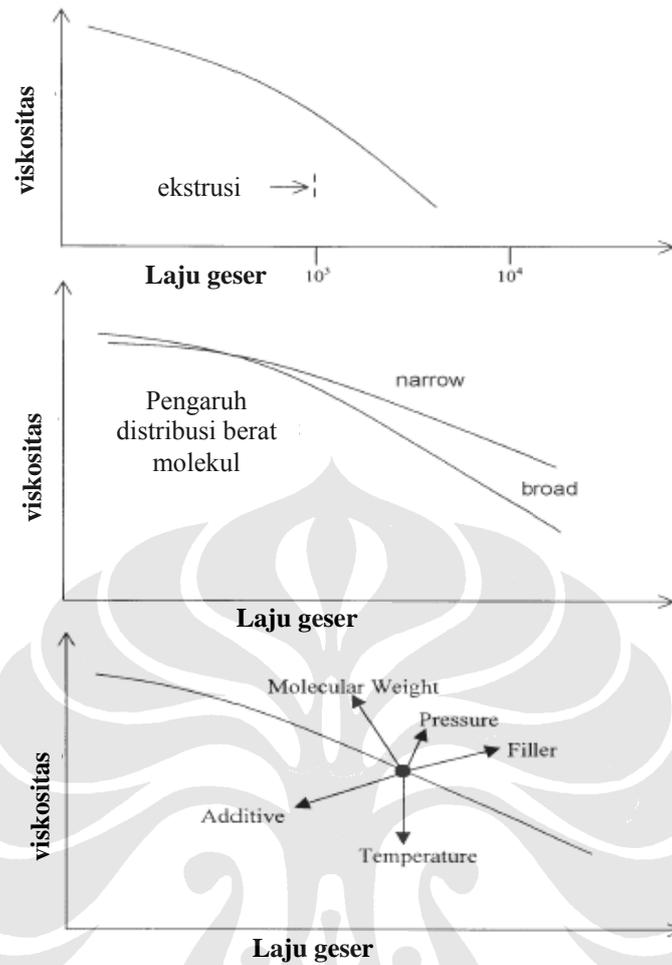
Pengaruh dari bermacam-macam faktor pada viskositas dirangkum pada Gambar 2.9. Polimer dengan distribusi berat molekul sempit linier (contohnya *metallocenes*) lebih kental daripada polimer dengan distribusi berat molekul lebar. *Filler* dapat meningkatkan viskositas (sangat besar). Tekanan menyebabkan peningkatan viskositas (dapat diabaikan pada kondisi ekstrusi normal). Aditif yang bermacam-macam disediakan dan didisain untuk menurunkan viskositas. Viskositas pada saat tidak ada geseran meningkat dengan berat molekul rata-rata:

$$\eta_0 = \text{const} M_w^{3.4} \quad (2.14)$$

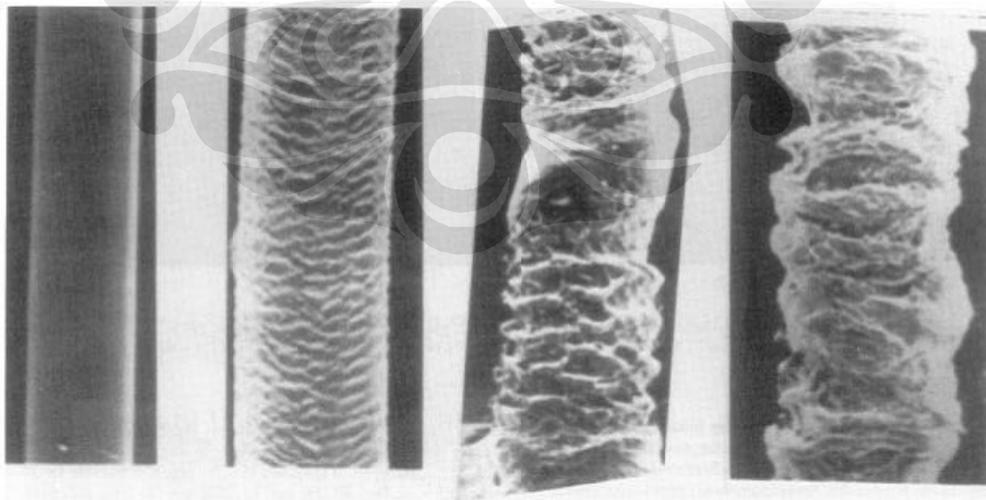
Untuk beberapa PE *metallocene* dengan percabangan rantai yang panjang, eksponen bisa jauh lebih tinggi (sekitar 6.0).

Pada perhitungan viskositas di atas, diasumsikan bahwa kondisi non-slip pada dinding *die* adalah valid. Tetapi, kasus nyatanya tidak selalu seperti ini. Kenyataannya, pada tingkat tegangan geser sekitar 0.1 MPa untuk PE, terjadi slip. Slip pada dinding berkaitan dengan fenomena *sharkskin* seperti pada Gambar 2.10. Slip pada dinding dihitung dengan metode Mooney di mana laju geser *apparent* ($4Q / \pi R^3$) di-plot terhadap $1/R$ untuk beberapa kapiler yang mempunyai radius berbeda-beda. Dengan tidak adanya slip, plot menjadi horizontal. Kemiringan (*slope*) garis sebanding dengan 4 x (kecepatan slip).

Gambar 2.10 menunjukkan hubungan extrudate LLDPE terhadap peningkatan laju geser, gambar tersebut mengilustrasikan perubahan dari permukaan halus menuju *sharkskin* dan kemudian lelehan rusak. Untuk beberapa polimer, dapat terjadi perubahan menjadi lelehan rusak tanpa melalui *sharkskin*. Misalnya mulai dari permukaan mengkilat dan halus lalu terdistorsi menjadi lelehan rusak setelah mengalami peningkatan kecepatan laju geser.



Gambar 2.9. Pengaruh beberapa parameter terhadap viskositas polimer [14].



Gambar 2.10. Extrudat yang diperoleh dari kapiler pada laju geser *apparent* 37, 112, 750, 2250 s^{-1} [14].

2.3. INDEKS ALIR LELEHAN (*MELT FLOW INDEX*)

2.3.1. Pengertian

Indeks alir lelehan (MFI) adalah ukuran kemudahan alir dari suatu lelehan polimer termoplastik. Ukuran tersebut didefinisikan sebagai massa polimer dalam gram per 10 menit yang keluar melalui lubang kapiler dengan diameter dan panjang tertentu dan didorong oleh tekanan dari beban alternatif pada temperatur alternatif. Metode ini tercantum dalam ASTM D1238 dan ISO 1133.

MFI adalah ukuran tidak langsung dari berat molekul. Sebagai contoh, indeks alir lelehan yang tinggi mengindikasikan berat molekul yang rendah. Pada waktu yang sama, indeks alir lelehan dapat diartikan pula sebagai ukuran kemampuan lelehan material untuk mengalir di bawah tekanan. Indeks alir lelehan berbanding terbalik dengan viskositas lelehan pada kondisi pengujian, meskipun viskositas material apapun bergantung pada beban yang dipakai. Perbandingan antara dua nilai indeks alir lelehan untuk satu material sering digunakan sebagai ukuran penyebaran distribusi berat molekul.

MFI biasa digunakan untuk poliolefin, polietilena diukur pada 190°C dan polipropilena pada 230°C. Pembuat plastik harus memilih material dengan indeks lelehan yang tinggi sehingga ia dapat dengan mudah membentuk polimer dalam bentuk leleh menjadi bentuk yang diinginkan, tapi sebaliknya pilih yang indeks lelehan rendah sehingga kekuatan mekanis dari bentuk akhir polimer sesuai untuk penggunaannya.

MFI adalah indikator berat molekul dan berhubungan sebaliknya. Resin dengan MFI 50 g/10 menit mengindikasikan berat molekul yang lebih rendah daripada yang memiliki MFI 10 g/10 menit. Material dengan MFI tinggi mungkin lebih mudah diproses, tetapi sifat-sifat fisik yang berkaitan dengan berat molekul, seperti ketahanan impak, sering menurun.

Secara umum, MFI biasa digunakan sebagai spesifikasi penerimaan material oleh produsen dan juga sebagai alat untuk membandingkan resin-resin dari sumber yang berbeda. MFI juga punya banyak kegunaan pada kontrol kualitas. Tidak hanya variasi pada polimerisasi dan pencampuran dapat memengaruhi MFI dari resin yang datang, tapi juga sebagai indikator degradasi resin yang disebabkan oleh kondisi transportasi atau penyimpanan, atau

pengeringan yang kurang bagus. Pengujian MFI secara teratur setelah pencetakan atau ekstrusi dapat membantu menunjukkan kondisi proses yang kurang tepat. MFI juga dapat menjadi indikator sederhana bagaimana penambahan bahan daur ulang memengaruhi kemampuan proses dan performa akhir dari resin asli.

Sebagai contoh, ada sebuah studi kasus: benda polikarbonat cetak retak ketika jatuh. Resin asli punya MFI sebesar 28.5 g/10 menit. Sampel dari benda-benda yang “bagus” dihancurkan dan diuji pada alat *melt indexer*. Sampel tersebut punya MFI 27, dalam toleransi ($\pm 30\%$). Tapi benda yang “bermasalah” menunjukkan nilai MFI 90. Dari bukti tersebut, diketahui bahwa bagian yang “buruk” tersebut terdiri dari sejumlah besar bahan daur ulang yang telah terdegradasi termal selama proses.

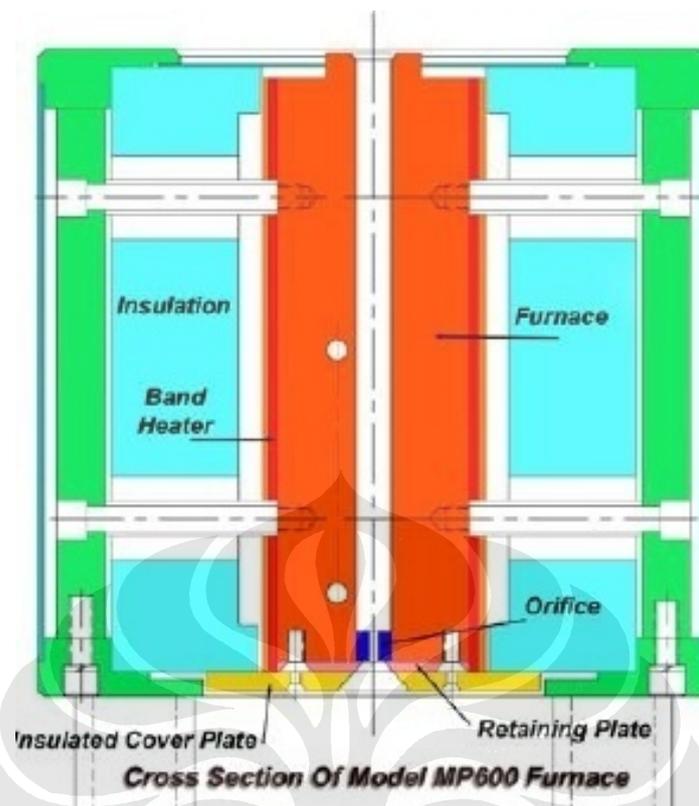
2.3.2. Pengujian Indeks Alir Lelehan

Pengujian indeks alir lelehan menggunakan suatu alat yang disebut *melt flow indexer/melt indexer*, atau dikenal juga sebagai *extrusion plastometer*. Alat ini sudah lama digunakan untuk menentukan indeks alir lelehan atau *Melt Flow Index* (MFI) dari resin termoplastik asli atau campuran. Untuk memenuhi standar kualitas, lebih banyak produsen plastik yang menggunakan alat ini untuk mengevaluasi material yang datang dan menguji produk akhir.

Pengujian alir lelehan yang tercantum di ASTM D1238 dan ISO 1133 dengan cepat mengukur satu titik pada kurva viskositas di bawah kondisi standar. Alat *melt indexer* telah mengalami perubahan yang sangat tajam sejak kemunculannya di tahun 1950-an. Komputerisasi dan otomatisasi telah mengurangi variabel antar operator, dan mengeluarkan hasil dengan akurasi dan kemampuan uji ulang yang lebih tinggi.

Alat *melt indexer* terdiri dari rangkaian piston dan barel yang dipanaskan, seperti ilustrasi pada Gambar 2.13, untuk diisi oleh sampel resin. Beban tertentu diberikan pada piston, dan lelehan polimer keluar melalui *die* kapiler berdimensi tertentu.

Massa resin, dalam gram, yang keluar per 10 menit adalah nilai indeks alir lelehan, dalam satuan gram/10 menit. Beberapa alat juga dapat menghitung kecepatan *shear*, tegangan *shear*, dan viskositas dalam *centipoise*.



Gambar 2.11. Penampang tungku *melt indexer* [16].

Sifat dasar yang diukur pada pengujian indeks alir lelehan ini adalah viskositas lelehan pada tegangan geser (berhubungan dengan beban yang dipakai) dan temperatur tertentu. Rantai-rantai polimer yang pendek dan dengan geometri sederhana saling “meluncur” satu sama lain dan memiliki sedikit ketahanan alir. Sebaliknya, rantai-rantai panjang dengan berat molekul tinggi dan dengan struktur yang lebih kompleks menghasilkan ketahanan alir dan viskositas yang lebih besar.

2.3.2.1. Prosedur Pengujian A

ASTM D1238/ISO 1133 memberikan dua variasi pengujian MFI standar, yaitu Prosedur A dan Prosedur B. Prosedur A menjelaskan *melt indexer* manual yang dasar. Prosedur ini mencakup pembuatan “*cut-off*” ekstrudat pada interval waktu tertentu ketika lelehan keluar dari *die* ekstrusi pada temperatur dan beban pengujian tertentu. *Cut-off* ditimbang untuk menentukan massa rata-rata dan nilai ini dikonversi ke massa yang akan keluar dalam 10 menit, itulah nilai MFI.

Beban pengujian berkisar dari 1.2 sampai 21.6 kg untuk mengukur material dengan rentang dari viskositas yang sangat rendah ke viskositas yang

sangat tinggi. Semakin kental lelehan maka membutuhkan beban lebih berat untuk menekannya keluar dari *die*. Beban dan temperatur yang digunakan tergantung pada material dan metode pengujian.

Semua *melt indexer* terbaru sekarang dilengkapi dengan penghitung waktu otomatis, dan beberapa punya pemotong ekstrudat otomatis. Walaupun pemotong ekstrudat otomatis bekerja dengan baik pada beberapa plastik, beberapa lelehan resin bersifat lengket dan sulit untuk membuat potongan yang bersih dan dalam banyak kasus, pemotong otomatis tidak dapat menyamai tangan manusia.

2.3.2.2. Prosedur Pengujian B

Pengujian Prosedur B lebih sederhana karena tidak ada pemotongan ekstrudat atau penimbangan karena bersifat volumetrik. Volume resin yang diekstrusi didapat dari geometri barel dan jarak tempuh piston pada periode waktu tertentu. Cara ini menghasilkan yang disebut *Melt Volume Rate* (MVR) dalam satuan cc/10 menit. Dari nilai ini dan kepadatan lelehan resin yang sudah diketahui, MFI dapat dihitung secara otomatis. Dengan pengujian Prosedur B, operator hanya perlu mengisi barel dengan sampel, memulai pengujian, dan alat tersebut yang akan menghitung hasilnya.

Keuntungan pertama Prosedur B terhadap Prosedur A adalah prosedur ini mengukur 20, 30, atau 40 titik pengukuran dalam satu kali pengujian dan menghitung secara statistik mana hasil yang termasuk dalam rentang toleransi dan mana yang tidak karena gelembung udara atau pengotor yang lain. Keuntungan kedua adalah lebih sedikitnya campur tangan operator. Maka hasil akan lebih akurat dan lebih mampu diproses ulang.

Di sisi lain, pengujian Prosedur B memerlukan nilai akurat densitas lelehan resin pada temperatur pengujian. Nilai-nilai tersebut tersedia dalam literatur. Sebagai contoh, nilai untuk PE dan PP “generik” tertera di standar ASTM D1238. Tetapi, kebanyakan sumber menganggap lebih akurat bila mengukur densitas lelehan aktual dari resin yang sedang diuji. Ini dilakukan dengan menggabungkan elemen-elemen Prosedur A dan B dalam satu pengujian untuk mendapatkan data berat dan volume-kemudian didapat densitas. *Melt indexer* Prosedur B sekarang dapat digunakan untuk menjalankan kedua pengujian tersebut.