

Analisis Pengaruh Variasi Temperatur *Annealing* Terhadap Ukuran Kristal Film PVDF

Dedy Setiawan, Ambran Hartono

Program Studi Fisika, FST UIN Syarif Hidayatullah Jakarta, Jl.Ir. Juanda 95 Ciputat, Indonesia
Email: dedysetiawan.indonesia@gmail.com; ambranhartono@yahoo.com

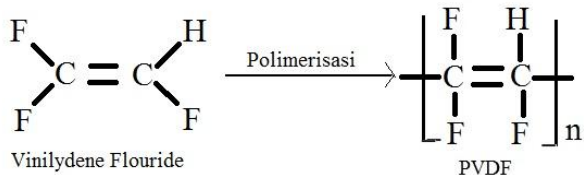
Abstrak

Telah dilakukan fabrikasi film PVDF dengan menggunakan mesin *roll hot press*. Pembuatan sampel dilakukan dengan memanaskan dan penggilingan serbuk PVDF. Proses *annealing* dilakukan pada temperatur 130 °C s/d 150 °C. Kondisi ini dilakukan untuk melihat pengaruh temperatur *annealing* terhadap ukuran kristalit dari film PVDF. Untuk mendapatkan pola difraksi dari sampel maka dilakukan karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction*. Selanjutnya dari pola difraksi yang diperoleh, dilakukan perhitungan untuk menentukan ukuran kristalit dari sampel dengan menggunakan persamaan Scherrer. Dari hasil eksperimen dan perhitungan diperoleh ukuran kristalit untuk sampel dengan temperature *annealing* 130 °C, 135 °C, 140 °C, 145 °C, dan 150 °C secara serempak yaitu 7,2 nm, 7,9 nm, 8,7nm, 10,93 dan 14 nm. Hasil ini memperlihatkan bahwa semakin bertambahnya temperatur akan semakin bertambah pula ukuran kristalitnya. Hal ini terjadi karena dengan semakin bertambahnya temperatur menyebabkan semakin tinggi derajat kristalisasi sampel film PVDF yang terbentuk, sehingga ukuran kristalit juga bertambah.

Keywords: PVDF, *Roll hot press*, *Scherrer equation*, *Annealing Temperature*, *Cristal Size*, *X-Ray Diffraction*.

1. Pendahuluan

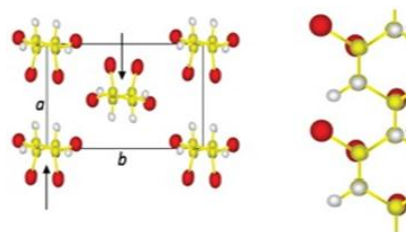
Akhir-akhir ini teknologi fabrikasi dan pemanfaatan film tipis polimer berkembang sangatlah pesat, terutama sekali film tipis polimer polyvinylidene fluoride (PVDF). Polimer PVDF merupakan tipikal material yang digunakan untuk aplikasi yang memerlukan kemurnian tinggi bila dibandingkan dengan polimer lainnya. PVDF sangat mudah untuk dilelehkan karena memiliki titik leleh yang rendah[1]. Polimer PVDF bisa diperoleh melalui proses sintesis dari suatu gas monomer VDF melalui suatu proses polimersasi radikal bebas, seperti diperlihatkan pada gambar 1.



Gambar 1. Proses polimerisasi PVDF

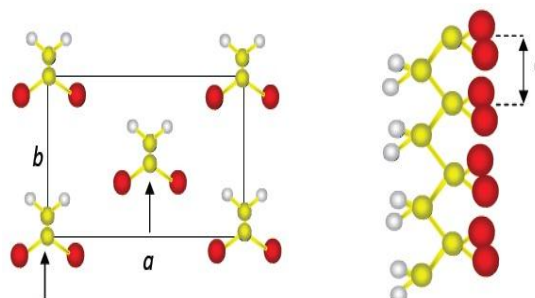
Polimer PVDF mempunyai tiga bentuk struktur molekul yaitu fase- α , fase- β dan fase- γ [2].

Struktur rantai pvdf untuk fase- α ditunjukkan pada gambar 2. PVDF dengan fase- α memiliki konformasi struktur TGTG[2].



Gambar 2. Struktur rantai fase- α PVDF

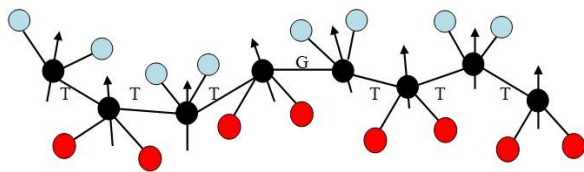
Polimer PVDF dengan fase ini paling sering dijumpai. Sementara itu polimer PVDF dengan struktur fase- β diperlihatkan dalam gambar 3. PVDF dengan struktur molekul fase- β mempunyai bidang formasi zigzag yang semuanya berbentuk TTTT[3] dengan defleksi kecil dikarenakan atom-atom fluor terikat oleh monomer terdekatnya.



Gambar 3 Struktur rantai fase- β PVDF

Belakangan ini, PVDF dengan struktur fase- β adalah sangat luas dikembangkan, ini dikarenakan PVDF dengan struktur ini memiliki sifat piezoelektrik yang paling besar dibandingkan polimer PVDF dengan struktur lainnya.

Sedangkan polimer PVDF dengan struktur molekul fase- γ diperlihatkan dalam gambar 4. PVDF dengan struktur fase- γ memiliki konformasi struktur TTTGTTTG[4].



Gambar 4 Unit sel fase gamma [4]

Studi tentang polimer PVDF sangat menarik untuk dikemukakan karena masih banyak hal-hal yang bisa dikaji atas keberadaan material ini. Selain sifat fisis berupa karakteristik piezoelektrik dan pyroelektriknya masih banyak lagi parameter-parameter yang dapat dikaji lebih jauh lagi seperti sifat konduktivitas dan resistivitasnya, juga terkait dengan ukuran kristal dari film PVDF itu sendiri. Dalam paper ini akan dipaparkan mengenai pengaruh temperatur *annealing* terhadap ukuran kristal film PVDF.

2. Pengaruh Temperatur Terhadap Ukuran Kristal Film PVDF

Polimorf yang paling umum dihasilkan selama kristalisasi dari pelelehan adalah dalam bentuk fase- α , yang pada dasarnya adalah satu-satunya kristal yang didapatkan sampai mencapai temperatur 150°C. Kinetika kristalisasi itu sendiri telah dipelajari oleh Gianotti dan kawan-kawan (1973) pada kisaran temperatur 147°C – 165°C [5], Nakamura dan kawan-kawan (1975) pada

temperatur antara 148°C - 155°C [6] dan Mancarella dan Martuscelli (1977) pada temperatur 134°C dan 149°C[7], serta Gomez dan kawan-kawan (2010) pada temperatur 80 °C – 140 °C [8]. Ketergantungan volume spesifik kristal dan amorf pada temperatur telah dipelajari secara sistematis oleh Nakagawa dan Ishida (1973) [9], dan telah menjelaskan hubungan temperatur dengan volume spesifik (volume per massa) kristal PVDF dari Persamaan (1) dan (2). Berdasarkan Persamaan (1) dan (2) terlihat bahwa volume spesifik kristal PVDF bertambah dengan bertambahnya temperatur. Dalam eksperimen ini sampel film PVDF yang dihasilkan adalah untuk temperatur 130°C sampai dengan 150°C.

$$\bar{V}_c = 0.532 + 0.7 \times 10^{-4}T + 4 \times 10^{-7} T^2 \quad (1)$$

dan

$$\bar{V}_a = 0.589 + 3.6 \times 10^{-4}T + 4 \times 10^{-7} T^2 \quad (2)$$

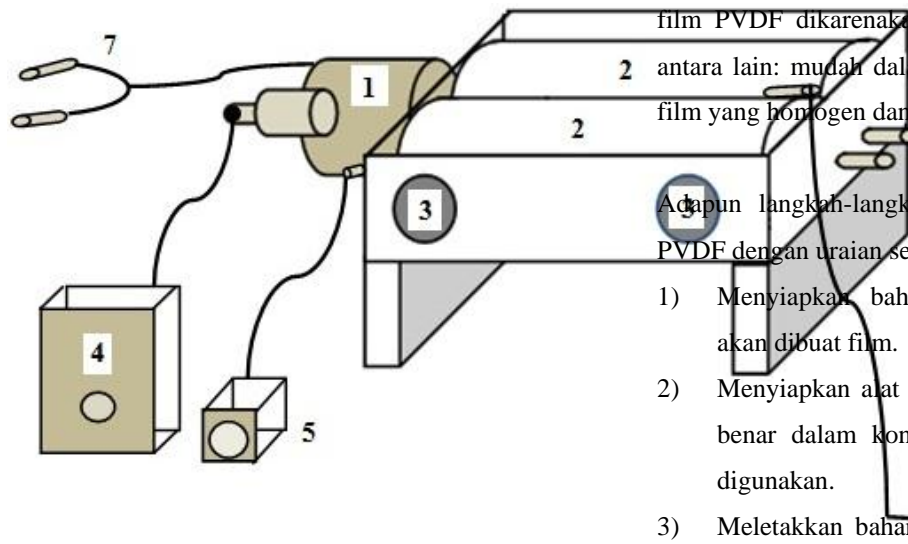
Sementara itu, ukuran kristal dari sampel film PVDF ditentukan dengan menggunakan persamaan Scherrer (C. Suryanarayana and M. Grant Norton, 1998)[10]:

$$B_{crystallite} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (3)$$

dimana λ adalah panjang gelombang sinar-x, θ adalah sudut Bragg yang digunakan, L adalah "rata-rata" ukuran kristal yang diukur arah tegak lurus terhadap permukaan spesimen, dan k adalah konstanta. Persamaan (3) umumnya dikenal sebagai persamaan Scherrer dan diturunkan berdasarkan pada ukuran seragam. Persamaan ini sering digunakan untuk memperkirakan ukuran kristal dari kedua bahan kubik dan nonkubik. Konstanta k telah ditentukan bervariasi antara 0,89 dan 1,39, tetapi biasanya diambil asumsi bahwa $k = 1.0$ yang umumnya bisa dibenarkan.

3. Eksperimen

Alat Roll Hot Press merupakan alat yang digunakan untuk memipihkan bahan PVDF menjadi sebuah film. Proses pemipihan ini disebut proses calendaring. Alat ini terdiri dari dua buah silinder yang di dalamnya terdapat pemanas, kontrol kecepatan perputaran silinder, termokopel serta sensor temperatur yang berguna untuk mengatur temperatur yang diberikan kepada silinder (Gambar 5).



Gambar 5 Peralatan Roll Hot Press

Bagian-bagian dari alat Roll Hot Press adalah:

1. Motor penggerak
Motor penggerak merupakan perangkat motor yang berfungsi menggerakkan silinder pemipih bahan PVDF.
2. Batang silinder
Batang silinder adalah silinder yang terdiri dari dua buah silinder yang bisa berputar dan berfungsi untuk memipihkan bahan PVDF untuk dijadikan film tipis.
3. Skrup pemutar
Berfungsi untuk mengatur posisi silinder
4. Speed control
Speed control merupakan perangkat motor yang berfungsi untuk mengatur kecepatan perputaran silinder.

5. Pemanas/Termokopel

Pemanas/termokopel adalah alat yang berfungsi memberikan pemanasan pada silinder.

6. Sensor temperatur

Sensor temperatur merupakan instrument yang berfungsi untuk mengatur temperatur pemanasan dari silinder.

7. Kabel konektor ke power *supply*

Alat *Roll Hot Press* ini digunakan untuk pembuatan film PVDF dikarenakan memberikan keuntungan antara lain: mudah dalam pengoperasian, ketebalan film yang homogen dan kualitas film cukup baik.

Adapun langkah-langkah untuk pembuatan film PVDF dengan uraian sebagai berikut:

- 1) Menyiapkan bahan oligomer PVDF yang akan dibuat film.
- 2) Menyiapkan alat *Roll Hot Press* agar benar-benar dalam kondisi steril bersih dan siap digunakan.
- 3) Meletakkan bahan PVDF pada silinder *Roll Hot Press* dengan hati-hati.
- 4) Nyalakan mesin *Roll Hot Press* lalu aktifkan pemanas untuk melelehkan PVDF. Setelah sampai pada temperatur yang diinginkan dan PVDF sudah meleleh dilakukan penggilingan berulang-ulang hingga ketebalan yang diinginkan kemudian didinginkan kembali sampai suhu ruang.
- 5) Film yang telah ditipiskan dan diratakan dengan ketebalan yang diinginkan, kemudian diambil secara perlahan-lahan dari silinder. Pada saat pengambilan dipastikan film jangan sampai robek.
- 6) Pembuatan film dilakukan untuk tiga temperatur berbeda dan dengan tiga ketebalan berbeda untuk masing-masing temperatur tersebut.

- 7) Film yang telah jadi selanjutnya di potong dengan ukuran panjang dan lebar sesuai yang diinginkan dan diukur ketebalannya.

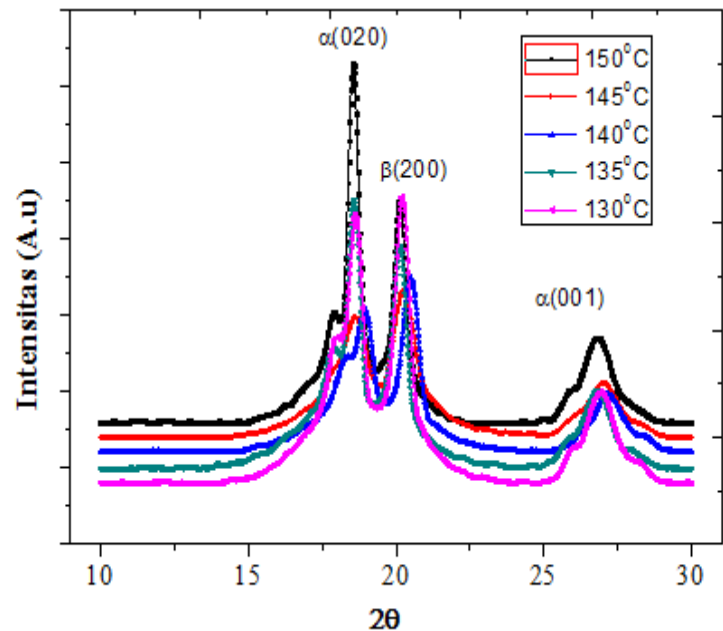
4. Hasil dan Pembahasan

Telah dilakukan fabrikasi film PVDF dengan menggunakan mesin *roll hot press*. Pembuatan sampel dilakukan dengan penggilingan serbuk PVDF disertai dengan pemberian temperatur (*annealing*). Proses *annealing* dilakukan pada temperatur 130 °C s/d 150 °C. Kondisi ini dilakukan untuk melihat pengaruh temperatur *annealing* terhadap ukuran kristalit dari film PVDF. Untuk mendapatkan pola difraksi dari sampel maka dilakukan karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction*. Alat roll hot press yang digunakan untuk fabrikasi film PVDF diperlihatkan pada gambar 6.



Gambar 6 Perangkat alat Roll Hot Press

Hasil karakterisasi XRD untuk variasi temperatur sampel dari 130 °C sampai dengan 150 °C diperlihatkan pada Gambar 7.



Gambar 7 Hasil XRD sampel film PVDF untuk variasi temperatur 130 °C s/d 150 °C

Dalam eksperimen untuk temperatur fabrikasi 130°C diperoleh bahwa ketiga refleksi memiliki indeks (020), (200) dan (001) pada nilai 2θ masing-masing $18,67^\circ$, $20,40^\circ$, dan $27,09^\circ$. Dari karakterisasi ini dan perhitungan yang telah dilakukan diperoleh ukuran kristal sebesar 7,2 nm. Dari eksperimen kedua untuk temperatur 135°C adalah ditemukan bahwa nilai ketiga refleksi memiliki indeks (020), (200) dan (002) pada 2θ masing-masing $18,72^\circ$, $20,51^\circ$, dan $27,19^\circ$. Dari karakterisasi ini dan perhitungan didapatkan ukuran kristal sebesar 7,9 nm. Dari pola difraksi untuk temperatur pemanasan 140°C, kami menemukan bahwa ketiga refleksi memiliki indeks (020), (200) dan (022) pada 2θ dengan nilai masing-masing $18,63^\circ$, $20,40^\circ$, dan $27,08^\circ$. Dari karakterisasi ini dan perhitungan diperoleh ukuran kristal sebesar 19 nm (Ambran dkk, 2012 dan 2013)[10, 11]. Hasil lengkap untuk nilai *hkl* dan ukuran kristal dari eksperimen ini dinyatakan dalam Tabel 1.

Table 1. Ukuran kristal untuk tiap temperatur

Temperatur	2θ	hkl	B_c (rad) Cos θ ($\times 10^{-2}$)	Ukuran kristal (nm)
130 ^o C	18.67	020	2.27	7.2
	20.405	200	1.76	
	27.09	001	2.42	
135 ^o C	18.72	020	2.25	7.9
	20.51	200	2.09	
	27.19	002	1.5	
140 ^o C	18.63	020	2.41	8.7
	20.40	200	1.61	
	27.08	022	1.57	
145 ^o C	18.72	020	2.032	10.93
	20.51	200	1.093	
	27.18	022	1.102	
150 ^o C	18.49	020	0.84	14
	20.225	200	1.241	
	26.92	022	1.181	

Hasil ini menunjukkan bahwa peningkatan temperatur pemanasan juga akan meningkatkan ukuran kristal sampel. Hal ini terjadi karena dengan meningkatnya temperatur menyebabkan semakin tinggi derajat kristalisasi yang terbentuk dari sampel film PVDF, sehingga ukuran kristal juga meningkat. Peningkatan temperatur menyebabkan volume spesifik sampel bertambah seperti yang diisyaratkan dalam Persamaan 1 dan 2 yang berarti juga menyebabkan ukuran kristal bertambah besar seiring dengan bertambahnya temperatur.

5. Kesimpulan

Telah berhasil dibuat film PVDF menggunakan alat Roll Hot Press. Diperoleh ukuran kristal untuk variasi temperatur annealing 130 °C, 130 °C , 130 °C , 130 °C dan 130 °C berturut turut 7,2 nm, 7,9 nm, 8,7 nm, 10,3 nm dan 14 nm. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan kenaikan ukuran kristal sampel film PVDF seiring dengan kenaikan temperatur annealing yang diberikan. Ini terjadi karena dengan adanya kenaikan temperatur menyebabkan peningkatan derajat kristalin film PVDF yang terbentuk, sehingga ukuran kristalpun meningkat.

Daftar Acuan

- [1] Lovinger, A.J,” Poly(Vinylidene Fluoride)” in Development in Crystalline Polymers, edited by David Clifford Bassett, London, Applied Science Publisher, 1982, pp. 195-261.
- [2] Mancarella, C. and Martuscelli. : Crystallization Kinetics of Poly(vinylidene fluoride),” *Polymer*, 1977, Vol. **18**, No. 12, pp. 1240-1242
- [3] C.L. Radiman, *Kimia Polimer*, Bandung : Penerbit ITB, 2004, pp.5-20.
- [4] Lovinger, A. J., Poyivinylidene fluoride, 1981, 202
- [5] Gianotti, G., Capizzi, A. and Zamboni, V. “Polymer materials and widely used in industrial settings as well as in medical instruments”, *Chim.e Industr.*, 1973, **55**, 501
- [6] Nakagawa, K. and Ishida, Y.: Change in structure. *Polymer “Kolloid Z.-Z, Polymere*, 1973, **251**, 103
- [7] C. Suryanarayana and M. Grant Norton, “ X-Ray Diffraction A Practical Approach” Plenum Press New York and London, 1998
- [8] Eka S.N. ”Penguujian dan Karakterisasi Film Polyvinylidene Fluoride sebagai Piezoelektrik, *skripsi fisika* ITB, Bandung 2008
- [9] Nakamura S., T. Sasaki, J. Funamoto and K. Matsuzaki. (1975): Dynamic Cooling and Isothermal Crystallizations of Poly (vinylidene fluoride) from the Melt, *Die Makromolekulare Chemie*, **176**, No. 11, 3471-3481, doi: 10.1002/macp.1975.021761128
- [10] Gomez dkk., : Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vynilidene fluoride), *Smart Mater. Struct.*, 2010, **19**, 065010
- [11] Ambran H, Mitra Djamal, Suparno, Herman Bahar Ramli, Edi Sanjaya. (2014): *Effect of Fabrication Temperature on Crystallite Size of PVDF Film*, AIP Conf. Proc. **1589**, 217-220 (2014)

