



TESIS - TK185401

**PROSES PEMBUATAN PLASTIK FOAM
MIKROSELULER DENGAN PEMANFAATAN IRADIASI
ULTRASONIK**

FAJAR FIRSTYA ADAM

02211850010006

DOSEN PEMBIMBING

Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

**Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
2020**



TESIS-TK185401

PROSES PEMBUATAN PLASTIK FOAM MIKROSELULER DENGAN PEMANFAATAN IRADIASI ULTRASONIK

FAJAR FIRSTYA ADAM
02211850010006

DOSEN PEMBIMBING
Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2020

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memeroleh gelar
Magister Teknik (M.T.)
Di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Fajar Firstya Adam
NRP: 02211850010006

Tanggal Ujian: 5 Agustus 2020
Periode Wisuda: September 2020

Disetujui Oleh:

Pembimbing:

1. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.
NIP: 1964 06 08 1991 02 1001



Penguji

1. Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M.Eng.
NIP: 1966 05 23 1991 02 1001
2. Dr. Eng. Widiyastuti, S.T., M.T.
NIP: 1975 03 06 2002 12 2002
3. Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng.Sc. Ph.D
NIP: 1977 05 29 2003 12 1002



Kepala Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Dr. Eng. Widiyastuti, S.T., M.T.
NIP: 1975 03 06 2002 12 2002

*"The Experimentalists said "The Theorists are nuts;"
"The Theorists said, "Every other theorist is nuts."*

- William C Moss

PROSES PEMBUATAN PLASTIK FOAM MIKROSELULER DENGAN PEMANFAATAN IRADIASI ULTRASONIK

Nama Mahasiswa	: Fajar Firstya Adam
NRP	: 02211850010006
Dosen Pembimbing	: Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

ABSTRAK

Plastik foam mikroselular merupakan termoplastik *foam* dengan morfologi sel tertutup, diameter dibawah $50\text{ }\mu\text{m}$ dan densitas sel sekitar $10^9\text{-}10^{15}\text{ sel/cm}^3$. Struktur selular yang terbentuk dapat meningkatkan kekuatan *thermal* dan mekanis dari material tanpa penambahan bahan baku. Tahapan proses pembuatan plastik *foam* yaitu penjenuhan polimer dengan *blowing agent* (CO_2 superkritis), dianjutkan pembentukan struktur selular melalui penurunan tekanan & peningkatan suhu pada system polimer/gas, lalu stabilisasi struktur terbentuk. Tahapan pembentukan sel yang melibatkan fenomena nukleasi & pertumbuhan sel menentukan struktur selular yang dihasilkan. Sehingga, laju nukleasi sel dan pertumbuhan dalam proses foaming harus dikendalikan dengan baik. Pada studi ini, akan dilakukan pembuatan plastic foam mikroselular kerapatan sel tinggi melaui metode *temperature induced batch foaming* dengan pemanasan yang memanfaatkan iradiasi ultrasonik secara simultan. Ini dilakukan untuk mempertahankan kondisi super-saturasi dan meningkatkan laju pembentukan sel. Hasil dari metode kemudian dibandingkan dengan metode konvensional yang menggunakan pemanasan saja melalui karakterisasi densitas sel, ukuran sel, morfologi dan rasio ekspansi. Sebagai tambahan, fenomena yang berkaitan akan disimulasikan untuk mendukung pernyataan bahwa laju nukleasi akan meningkat dengan semakin efektifnya proses pemanasan melaui pendekatan transfer panas konduksi 1D yang diintegrasikan dengan persamaan laju nukleasi. Hasilnya foaming dengan iradiasi ultrasonik simultan, rasio ekspansi meningkat 1,52 kali lipat, meningkat seiring dengan suhu pemanasan. Densitas sel lebih tinggi diperoleh dengan penerapan ultrasonik suhu foaming 50°C , namun hanya sedikit perbedaan yang dapat dilihat, yaitu sekitar $10^{10}\text{-}10^{11}\text{ sel / cm}^3$. Dari hasil distribusi ukuran sel, sel terdistribusi di sekitar $0,5\text{-}3,5\text{ }\mu\text{m}$, dengan atau tanpa perlakuan ultrasonik untuk 60 dan 70°C . Sementara itu pada suhu foaming 50°C , ukuran sel lebih rendah diperoleh pada kondisi foaming dengan ultrasonik yaitu di kisaran $0,3\text{-}2,4\text{ }\mu\text{m}$, dibandingkan tanpa ultrasonic. Melalui hasil simulasi, proses foaming dengan ultrasonic dapat meningkatkan laju pemanasan dan laju nukleasi akibat penambahan generasi panas kedalam polystyrene, namun energy dari ultrasonic sangat dipengaruhi suhu medium perambatan. Perbedaan nampak pada suhu $40\text{-}50^\circ\text{C}$. Hal ini dipengaruhi oleh pengaruh energy dari kavitasi yang nilainya semakin kecil dengan peningkatan suhu. Meskipun hasil prediksi masih memberikan error SSE sebesar 33 untuk pemanasan tanpa ultrasonic dan 44.6 dengan ultrasonik, namun simulasi cukup memberikan hasil yang representatif.

Kata Kunci : *polystyrene, plastic foam mikroseluler, iradiasi ultrasonik, CO_2 superkritis*

FABRICATION PROCESS OF MICROCELLULAR PLASTIC FOAM USING ULTRASOUND IRRADIATION

Student Name	: Fajar Firstya Adam
Student Identity Number	: 02211850010006
Supervisor	: Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

ABSTRACT

Microcellular Plastic Foam is a thermoplastic foam which characterized by its cell size and density below $50 \mu\text{m}$ $10^9\text{-}10^{15}$ cell/cm 3 respectively. Dispersed gas that trapped inside its matrices which form cellular structure was benefit to strengthen its thermal and mechanical properties without both the addition of any raw materials and losing its main properties. The process stages of making plastic foam are include the saturation of polymer with a blowing agent (supercritical CO₂), then cellular structure is formed by perturb the thermodynamic-stable of the system with pressure drop or temperature increment, and finally the cellular structure stabilized by terminate its growth. The cellular formation which related with nucleation and growth of the cell determine the structure obtained. Hence, strictly speaking that both of the nucleation rate and growth should be well controlled. In this study, temperature induced foaming with simultaneously ultrasound irradiation will be carried out to to optimize the heating process in the making of production the high-density microcellular foam. This method is carried out in order to maintain the supersaturation degree, furthermore enhance the nucleation rate. The results upcoming will be compared with the conventional heating method through cell density, cell size, morphology and foam expansion ratio. Additionally, the phenomena related with this technique will be modeled and simulated to justify that the effective heating process, the higher nucleation rate will be, through 1D conductive heat transfer approximation which integrated into nucleation rate equation. The results demonstrate, that foaming under ultrasound, the expansion ratio attained up to 1.52 fold, increased along with the heating temperature. Higher cell densities obtained with ultrasound applied at 50°C, however only slight difference can be seen, which about $10^{10}\text{-}10^{11}$ cell/cm 3 . From the cell size distribution results, cell distributed around 0.5-3.5 μm , with or without ultrasound applied for 60 and 70°C, meanwhile at 50°C of foaming, the lowest cell size obtained with the aid of ultrasound in the range of 0.3-2.4 μm . From simulation results, the ultrasonic foaming process is able to increase the heating rate and nucleation rate due to the addition of heat generation into polystyrene, however the energy from ultrasonic is strongly influenced by the temperature of the propagation medium. Discrepancies are shown at a temperature of 40-50°C. This is influenced by the cavitation activity energy, which diminished with increasing the temperature. Even though the prediction results still give an error with SSE 33 for without ultrasound and 44.6 with ultrasound irradiation, the simulation is sufficient to provide representative results.

Keywords: *polystyrene, microcellular plastic foam, ultrasonic irradiation, supercritical CO₂*

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadirat Tuhan YME karena atas Rahmat dan karunia-Nya kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan tesis ini dengan judul

“Proses Pembuatan Plastik Foam Mikroselular Dengan Pemanfaatan Irradiasi Ultrasonik”

Dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang setulus-tulusnya kepada :

1. Ibu Dr.Eng. Widystuti, S.T., M.T selaku Kepala Departemen Teknik Kimia FTI-ITS dan Dosen Pengaji Tesis
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja M.Eng selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Teknik Kimia FTI-ITS dan Dosen Pengaji Tesis
3. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng selaku Dosen Pembimbing dan Kepala Laboratorium Teknologi Material atas bimbingan dan arahan yang diberikan.
4. Bapak Firman Kurniawansyah S.T., M.Eng.Sc Ph.D selaku Dosen Pengaji Tesis atas saran dan kritik terhadap tesis ini.
5. Bapak dan Ibu dosen pengajar serta seluruh karyawan Departemen Teknik Kimia.
6. Kedua orangtua, saya yang telah mendukung secara moril dan materiil.
7. Tim Mikroselular Plastik Foam yang telah berkerjasama dalam riset untuk kemajuan tema ini, kemudian kepada seluruh anggota Laboratorium Teknologi Material termasuk Ibu Prida Novarita Trisanti, S.T., M.T selaku Penanggungjawab Laboratorium yang telah memberikan banyak diskusi berharga dalam keilmiahannya selama di laboratorium.
8. Rekan-rekan mahasiswa pascasarjana dan semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Semoga dengan disusunnya tesis ini, dapat bermanfaat bagi kita semua

Surabaya, 17 Juli 2020

Penyusun

“If you want to have good ideas you must have many ideas. Most of them will be wrong, and what you have to learn is which ones to throw away.”

Linus Carl Pauling (1901–1994)

DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	vii
KATA PENGANTAR	8
DAFTAR ISI.....	10
DAFTAR GAMBAR	13
DAFTAR TABEL.....	20
DAFTAR NOTASI.....	22
BAB 1 PENDAHULUAN	28
1.1. Latar Belakang.....	28
1.2. Perumusan Masalah	38
1.3. Tujuan Penelitian.....	41
1.4. Manfaat Penelitian	41
BAB 2 KAJIAN PUSTAKA	44
2.1. Foam Polymer.....	44
2.3. Foam Plastik Mikroseluler	45
2.4. Solid-State Batch Foaming	46
2.5. Nukleasi.....	49
2.5.1. Suku Energi (Suku Eksponensial).....	49
2.5.2. Suku Kinetika (Suku Pre-Eksponensial).....	58
2.3 Supercritical CO ₂	63
2.3.1. Diffusivitas Supercritical CO ₂	64
2.3.2. Solubilitas Supercritical CO ₂	66
2.4 Plastisisasi Polymer	71
2.5. Gelombang Ultrasonik.....	73

2.8.1. Fenomena Medan Tekanan Akustik.....	76
2.8.2. Fenomena Pelemahan Gelombang Ultrasonik (Attenuasi)	83
2.8.2.1. Hamburan (<i>Scattering</i>).....	83
2.8.2.2. Diffraksi.....	84
2.8.2.3. Absorpsi.....	86
2.8.3. Fenomena Kavitasi Akustik.....	89
2.8.3.1 Rezim Kavitasi Akustik	90
2.8.3.2 Energi dan Dinamika Kavitasi Akustik	94
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	108
3.1. Eksperimen.....	108
3.1.1. Bahan Penelitian	108
3.1.2 Peralatan Penelitian	108
3.1.3. Variabel Penelitian	110
3.1.4. Prosedur Penelitian	110
3.1.5. Diagram Proses Saturasi dengan CO₂ Superkritis.....	113
3.1.6. Diagram Blok Ultrasound Foaming.....	114
3.1.7. Analisa Hasil	114
3.2. Simulasi	117
3.2.1 Konstruksi Model	118
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	134
4.1. Hasil Eksperimen Proses TIF dengan Ultrasonik.....	135
4.1.1. Tekanan Penjenuhan 20 MPa	136
4.1.2. Tekanan Penjenuhan 22 MPa	145
4.2. Simulasi Proses Foaming metode TIF Ultrasonik	158
4.2.1. Proses Penjenuhan.....	158
4.2.2. Proses Desorpsi	159

4.2.3. Pemanasan Tanpa Irradiasi Ultrasonik	163
4.2.4. Pemanasan Dengan Irradiasi Ultrasonik	168
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	184
 5.1. Kesimpulan	184
 5.2. Saran	186
DAFTAR PUSTAKA	187
 A-1 LAMPIRAN	210
 A-2 LAMPIRAN	220
 A-3 LAMPIRAN	224
 A-4 LAMPIRAN	228
 A-5 LAMPIRAN	232
 A-6 LAMPIRAN	236
 A-7 LAMPIRAN	240
 A-8 LAMPIRAN	242
 A-9 LAMPIRAN	246
 A-10 LAMPIRAN	252
 BIODATA PENULIS	260
 BIOGRAPHICAL VITAE NOTE	260

“Axiom 1. Engineering is at its best when it serves the needs of humankind.”

- Professor Nam Pyo Suh (1990)

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1.	Skema Quick-Heating didalam tangki penjenuhan (Sumarno 2000), (Ariani et al, 2006), (Sulistiyono, 2007), (Minah, M.N et al, 2009).	32
Gambar 1.2.	Skema Late-Heating/Temperature Induced Foaming didalam heating bath oleh (Sumarno et al, 2000).	33
Gambar 1.3	Skema <i>Quick-Oil-Heating</i> didalam tangki penjenuhan (Ariani et al, 2006)	34
Gambar 1.4	Skema <i>Quick-Electric-Heating</i> didalam tangki penjenuhan (Ariani et al, 2006)	34
Gambar 2.1	Perbedaan morfologi (a) <i>open-cell foam</i> dan (b) <i>closed-cell foam</i> (Altan 2018; Okolieocha et al. 2015)	46
Gambar 2.2	Solid-state batch foaming	48
Gambar 2.3	<i>Pressure Induced Foaming</i>	49
Gambar 2.4	<i>Temperature Induced Foaming</i>	49
Gambar 2.5	Pembentukan gelembung nukleasi berdasarkan fungsi energi bebas Gibbs pada nukleasi homogen (sel berbentuk bola dengan jari-jari r)	51
Gambar 2.6	Perubahan energi bebas pada nukleasi homogen (sel berbentuk bola dengan jari-jari r)	52
Gambar 2.7	Perubahan energi bebas pada nukleasi homogen sebagai fungsi dari jumlah molekul gas (n).	53
Gambar 2.8	Lennard-Jones potensial yang menunjukkan energy dari gaya gaya antar molekul sebagai fungsi jarak yang memisahkan	57
Gambar 2.9	Diagram fase P vs T untuk komponen CO ₂	64

Gambar 2.10	Perhitungan solubilitas terhadap suhu system Polystyrene-CO ₂ (perhitungan berdasarkan S-L EOS korelasi oleh (Sato et al. 1996))	70
Gambar 2.11	Perbandingan nilai solubilitas N ₂ dan CO ₂ didalam Polystyrene terhadap suhu system (Gendron 2004)	72
Gambar 2.12	Ilustrasi perubahan T _G polimer dari proses penjenuhan hingga foaming	73
Gambar 2.13	Klasifikasi Penggunaan Ultrasonik berdasarkan Power dan Frekuensi (Legay et al. 2011)	75
Gambar 2.14	Perbedaan gelombang transversal dan longitudinal	76
Gambar 2.15	Sistem Ultrasonik Bath dengan posisi transduser dibawah bath medium liquid (Yasui and Ashokkumar 2011)	81
Gambar 2.16	Pembentukan Gelombang Berdiri dan Berjalan	82
Gambar 2.17	Pola gelombang akustik berdiri (<i>acoustic standing wave</i>) dengan lokasi <i>node</i> dan <i>antinode</i> .	83
Gambar 2.18	Gelombang berdiri teredam (<i>damped standing wave</i>)	83
Gambar 2.19	Refleksi dari, dan transmisi melalui batas dua media (Grieser 2015)	85
Gambar 2.20	Skematik pembentukan gelembung kavitas berdasarkan radius gelembung (dalam mikrometer) terhadap waktu (dalam mikrodetik) melalui tinjauan densitas liquid dan tekanan akustik. (Ashokkumar, 2016)	91
Gambar 2.21	Rezim kavitas berdasarkan radius gelembung kavitas dan intensitas akustik (Torres-Sanchez 2010) dengan perubahan	92
Gambar 2.22	Klasifikasi Gelembung berdasarkan energi yang dihasilkan dan aktivitas prilaku pembentukannya	93
Gambar 2.23	Melalui persamaan (2.81) didapat hubungan radius gelembung dengan p_{blake} (Grieser, 2015)	95
Gambar 3.1	Peralatan Hot-Press	109

Gambar 3.2	Peralatan Proses Saturasi (Penjenuhan)	110
Gambar 3.3	Peralatan Proses Foaming Ultrasonik	110
Gambar 3.4	Skema Proses Foaming Dengan Irradiasi Ultrasonik	112
Gambar 3.5	Skema Proses Foaming dengan Spesimen Polystyrene berada didalam bulk heating yang berada didalam ultrasonic bath	118
Gambar 3.6	Model Skema Proses Penjenuhan yang digunakan dalam simulasi	119
Gambar 3.7	Model Skema Proses Desorpsi yang digunakan dalam simulasi	121
Gambar 3.8	Model Skema Conduction Heat Transfer yang digunakan dalam simulasi pemanasan tanpa ultrasonik	123
Gambar 3.9	Model Skema Conduction Heat Transfer yang digunakan dalam simulasi pemanasan dengan adanya ultrasonik	124
Gambar 3.10	Deskripsi lattice, <i>occupied site</i> dan <i>vacant site/hole</i> didalam sebuah volume polimer.	125
Gambar 4.1	Pengaruh suhu <i>foaming</i> terhadap rasio volume ekspansi pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C	138
Gambar 4.2	Pengaruh suhu <i>foaming</i> terhadap densitas sel pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C	139
Gambar 4.3	Pengaruh suhu <i>foaming</i> terhadap densitas sel dan ukuran diameter sel rata-rata pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C	140
Gambar 4.4	Pengaruh suhu <i>foaming</i> terhadap densitas sel dan ukuran diameter sel rata-rata pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C	143
Gambar 4.5	Pengaruh suhu foaming terhadap morfologi struktur mikroselular pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C	145
Gambar 4.6	Pengaruh suhu <i>foaming</i> terhadap rasio volume ekspansi pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C	147

Gambar 4.7	Pengaruh suhu <i>foaming</i> terhadap densitas sel pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C	148
Gambar 4.8	Pengaruh suhu <i>foaming</i> terhadap densitas sel dan ukuran diameter sel rata-rata pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C	151
Gambar 4.9	Pengaruh suhu <i>foaming</i> terhadap densitas sel dan ukuran diameter sel rata-rata pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C	154
Gambar 4.10	Pengaruh suhu foaming terhadap morfologi struktur mikroselular pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C	156
Gambar 4.11.	Fenomena Pemanasan dengan Irradiasi Ultrasonik secara simultan	157
Gambar 4.12.	Fenomena Pemanasan Tanpa Irradiasi Ultrasonik	158
Gambar 4.13.	Model Skema Proses Penjenuhan yang digunakan dalam simulasi	159
Gambar 4.14.	Melalui grafik diatas, diketahui dengan tekanan 22 MPa dan suhu 60 °C. Berdasarkan hasil perhitungan maka didapatkan bahwa waktu penjenuhan adalah 4 jam (<i>pada x=0</i>)	160
Gambar 4.13.	Model Skema Proses Desorpsi yang digunakan dalam simulasi	161
Gambar 4.14	Profil Konsentrasi Gas didalam posisi ketebalan spesimen terhadap waktu desorpsi tertentu	162
Gambar 4.15	Profil nilai T_G untuk berbagai waktu desorpsi	163
Gambar 4.16.	Model Skema Conduction Heat Transfer yang digunakan dalam simulasi pemanasan tanpa ultrasonik	165
Gambar 4.17	Profil nilai $T_{foaming}$ terhadap waktu foaming/pemanasan untuk masing-masing suhu foaming yang dikondisikan (pada x=0)	166
Gambar 4.18	Nilai densitas sel untuk suhu foaming tertentu, 40, 50, 60,dan 70°C. Untuk perhitungan berdasarkan persamaan	168

nukleasi klasik yang dimodifikasi ditunjukkan oleh garis.

Hasil eksperimen oleh titik.

- Gambar 4.19** Model Skema Conduction Heat Transfer yang digunakan dalam simulasi pemanasan dengan adanya ultrasonik 170
- Gambar 4.20** Skema Proses Foaming dengan Spesimen Polystyrene berada didalam bulk heating yang berada didalam ultrasonic bath 171
- Gambar 4.21** Nilai Tekanan akustik maksimum dan minimum pada x ketinggian liquid dari $h=0$ didalam bak ultrasonik 172
- Gambar 4.22** Grafik ekspansi relative dari gelembung kavitas untuk suhu liquid tertentu yang diiradiasi ultrasonic 174
- Gambar 4.23** Grafik kompresi relative dari gelembung kavitas untuk suhu liquid tertentu yang diiradiasi ultrasonic 174
- Gambar 4.24** Nilai Energi Kavitas dengan suhu liquid tertentu didalam bak ultrasonik 176
- Gambar 4.25** Profile Suhu yang dibentuk pada saat pemanasan terhadap waktu. Perbedaan dengan Ultrasonik garis putus-putus dan tanpa Ultrasonik garis tebal 177
- Gambar 4.26** Garis putus-putus hijau merupakan profile gradient nilai T_G didalam ketebalan specimen dari $-L/2$ hingga $+L/2$. Heating Line tanpa Ultrasonik ditunjukkan oleh garis berwarna biru. Heating Line dengan Ultrasonik ditunjukkan oleh garis berwarna merah 178
- Gambar 4.27** Nilai densitas sel untuk suhu foaming ultrasonic tertentu, 40, 50, 60,dan 70°C. Untuk perhitungan berdasarkan persamaan nukleasi klasik yang dimodifikasi ditunjukkan oleh garis. Hasil eksperimen oleh titik. 181
- Gambar 4.28** Perbandingan simulasi hasil nilai densitas sel sebagai fungsi suhu foaming untuk pemanasan dengan dan tanpa irradiasi ultrasonik 182

Gambar	Representasi skematis dari metode numerik eksplisit dan implisit	252
A.10.1		
Gambar	Rumusan penyelesaian beda hingga / finite difference	253
A.10.2	bergantung waktu melibatkan titik-titik diskrit (node) dalam ruang dan waktu.	

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Parameter Karakteristik untuk S-L EOS	71
Tabel 2.2	Properti dari medium ultrasonic pada suhu tertentu	89
Tabel 4.1	Nilai solubilitas dan T_g Polystyrene untuk berbagai kondisi penjenuhan	136
Tabel 4.2	Nilai Properti Heat Transfer untuk PS-CO ₂	165
Tabel 4.3	Nilai Properti liquid (air) pada suhu irradiasi	173
Tabel A1.1	Data perhitungan rasio volume ekspansi dan densitas bulk (Tekanan Penjenuhan = 20 MPa) foaming dengan ultrasonic	216
Tabel A1.2	Data perhitungan rasio volume ekspansi dan densitas bulk (Tekanan Penjenuhan = 20 MPa) foaming tanpa ultrasonic	217
Tabel A1.3	Data perhitungan rasio volume ekspansi dan densitas bulk (Tekanan Penjenuhan = 22 MPa) foaming dengan ultrasonic	218
Tabel A1.4	Data perhitungan rasio volume ekspansi dan densitas bulk (Tekanan Penjenuhan = 22 MPa) foaming tanpa ultrasonic	219
Tabel A2.1	Data perhitungan densitas dan diameter specimen foam untuk <i>foaming tanpa ultrasonik</i> (Tekanan Penjenuhan = 20 MPa)	221
Tabel A2.2	Data perhitungan densitas dan diameter specimen foam untuk <i>foaming dengan ultrasonik</i> (Tekanan Penjenuhan = 20 MPa)	222
Tabel A2.3	Data perhitungan densitas dan diameter spesimen foam untuk <i>foaming tanpa ultrasonik</i> (Tekanan Penjenuhan = 22 MPa)	222
Tabel A2.4	Data perhitungan densitas dan diameter spesimen foam untuk <i>foaming dengan ultrasonik</i> (Tekanan Penjenuhan = 22 MPa)	222
Tabel A3.1	Hasil perhitungan dan pengamatan nilai intensitas melalui teknik kalorimetri pada bak ultrasonic.	225
Tabel A3.2	Hasil perhitungan nilai tekanan akustik maksimum pada berbagai suhu irradiasi liquid	226
Tabel A8.1	Hasil perhitungan densitas karbon dioksida pada T dan P	243
Tabel A8.2	Hasil perhitungan property termal PS-CO ₂	244
Tabel A-3.2	Hasil perhitungan nilai tekanan akustik maksimum pada berbagai suhu irradiasi liquid	246

Tabel 4.3	Nilai Properti liquid (air) pada suhu irradiasi	246
Tabel A9.1	Nilai Energi Kavitasasi pada suhu liquid tertentu	251

DAFTAR NOTASI

Simbol	Keterangan	Satuan
A_M	Luas area Mikrograf	m^2
A	Koefisien Attenuasi Overall (<i>ultrasonic</i>)	m^{-1}
A	Luas permukaan sferik (<i>nukleasi</i>)	m^2
$A_{transdcr}$	Luas permukaan transducer (<i>ultrasonic</i>)	m^2
A	Dimensionless Empirical Constant (<i>nukleasi</i>)	[$-$]
B	Dimensionless Empirical Constant (<i>nukleasi</i>)	[$-$]
$B(T)$	Bulk Modulus Polimer fungsi suhu	$N.m^{-2}$
Bo	Biot Number	[$-$]
β_0	Laju Evaporasi Molekul Gas Cluster	$molekul\ s^{-1}$
$\beta_{tumbukan}$	Laju tumbukan molekul	$molekul\ s^{-1}$
α	Koefisien absorpsi (<i>ultrasonic</i>)	[$-$]
α	Thermal diffusivity	$m^2\ s^{-1}$
α_T	Ekspansifitas Termal	$m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$
a_0	Percepatan Partikel	$m.s^{-2}$
C_n	Konsentrasi molekul gas dalam larutan	$molekul/m^3$ polymer
$C(x,t)$	Konsentrasi gas dalam polimer pada x dan t	g/m^3 polymer
c_L	Kecepatan suara	$m.s^{-1}$
C_p	Konstanta Kapasitas Panas	$N\ m\ K^{-1}\ kg^{-1}$
D	Diffusivitas Gas	$m^2.s^{-1}$
D_0	Pre-eksponensial factor Diffusivitas	$m^2.s^{-1}$
E_{cav}	Daya Akustik Gelembung Cavity	$N\ m\ s^{-1}$
ε_0	Laju kondensasi Molekul Gas Cluster	$molekul\ s^{-1}$
ε	Jarak kisi equilibrium molekul (LJ-6-12)	
ϵ	Energi potensial molekul pada equilibrium (LJ-6-12)	
f	Driving Frekuensi Ultrasonik	Hertz (Hz)
f_o	Factor frekuensi dari molekul	s^{-1}
F_A	Gaya Tarik menarik antar molekul (attractive)	N

F_R	Gaya Tolak menolak antar molekul (repulsion)	N
Fo	Fourier Number	[$-$]
h	Koefisien heat transfer	$\text{W/m}^2 \text{ K}$
γ	Koefisien politropik	[$-$] 1.4
I	Intensitas	W/m^2
J_x	Flux perpindahan massa	$\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
J	Laju nukleasi	$\text{sel/cm}^3 \text{ s}$
L	Ketebalan polimer	m
$ l $	Mean Jump Length	m
k	Jumlah Gelombang (<i>ultrasonic</i>)	[$-$]
k_{12}	Parameter interaksi biner	[$-$]
k	Konstanta Boltzman (<i>nukleasi</i>)	J/K
k_A	Konstanta attraktif	[$-$]
k_R	Konstanta repulsif	[$-$]
K_p	Konstanta Henry	kg MPa cm^{-3} (STP)
M_w	Berat molekul	kg/kgmol
M_P	Structural Units Polymer Molecular Weight	g/g mol
M_D	Diluent/Gas Molecular Weight	g/g mol
M_t	Total massa gas (t)	kg
μ_i	Potensial Kimia komponen i	kcal mol^{-1}
μ_L	Viskositas liquid	Pa s
η	Viskositas	Pa s
n	Jumlah molekul per satuan volume polimer	Molekul cm^{-3} polimer
n^*	Jumlah molekul kritis untuk membentuk nuclei	Molekul cm^{-3} polimer
N	Jumlah sel nukleasi	sel/m^3 per plastic
N_f	Jumlah nukleasi sel per satuan volume	jumlah sel/ m^3
N_{hom}	Laju nukleasi homogen sel	jumlah sel/ $\text{m}^3 \cdot \text{s}$

Nu	Nusselt Number	[-]
P _A	Tekanan Amplitude	N.m ⁻²
P _{blake}	Ambang Tekanan Blake	N.m ⁻²
P _{bub} ^{crit}	Tekanan kritis gas (bubble nucleation)	N.m ⁻²
P _{crit}	Tekanan kritis (bubble cavity)	N.m ⁻²
p ₀	Tekanan Atmosferik	N.m ⁻²
p ^{sat}	Tekanan uap	N.m ⁻²
P	Tekanan	N.m ⁻²
p(x,t)	Tekanan amplitude akustik pada x dan t	N m ⁻²
P*	Parameter Tekanan Karakteristik (EOS-SL)	N.m ⁻²
q̇	Laju generasi panas	W/m ³
r*	Jari-jari nukleasi gelembung gas kritis	m
R	Koefisien Refleksi Gelombang	[-]
R _g	Konstanta gas	cm ³ bar /mol K
R ₀	Radius Cavity (Ultrasound)	m
R _{max}	Radius Cavity maksimum (Ultrasound)	m
R _{crit}	Radius Cavity kritis Flynn (Ultrasound)	m
R (T,P)	Jarak Interaksi Karakteristik (Nukleasi)	m
S	Kelarutan gas dalam polimer	kg-gas/kg-polimer
T	Koefisien Transmisi Gelombang	[-]
T	Suhu	K
T(x,t)	Suhu pada x dan t	K
T*	Parameter Suhu Karakteristik (EOS-SL)	K
T _{G0}	Suhu Transisi Gelas Polimer Murni	K
T _G	Suhu Transisi Gelas Polimer-Solvent	K
t	Waktu	s
τ _{cav}	Umur Cavity/ <i>Bubble lifetime (ultrasonic)</i>	s
VE	Volume ekspansi	[-]
v ₀	Kecepatan partikel	m.s ⁻¹
V _b	Volume gelembung nucleus	m ³

$V_m(P,T)$	Volume molar structural unit polimer	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
V_g	Volume molar solvent/gas	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
V_E	Rasio ekspansi volume	m^3
V_{fo}	Volume foam spesimen	m^3
V_i	Volume spesimen mula – mula	m^3
V_w	Volume Van der Waals (<i>Nukleasi</i>)	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
w_1	Fraksi berat komponen 1 (gas)	[$-$]
w_2	Fraksi berat komponen 2 (polimer)	[$-$]
W_k	Berat bandul kosong	kg
W_b	Berat kawat	kg
W_{fo}	Berat spesimen foam	kg
W_t	Berat total spesimen kawat dan pemberat	kg
W_{iso}	Kerja Total Cavity Isotermal (<i>ultrasonik</i>)	N m
W_{ad}	Kerja Total Cavity Adiabatik (<i>ultrasonik</i>)	N m
W_{cav}	Net Positif Kerja Cavity (<i>ultrasonik</i>)	N m
x	Posisi dari titik awal	m
z	Lattice coordinate number	[$-$]
Z	Impedansi akustik (<i>ultrasonik</i>)	Pa s m^{-3}
Z	Faktor Zeldovich (<i>nukleasi</i>)	molekul^{-1}
$\Delta\delta\epsilon$	Potential energetic different polymer-solvent dalam kisi	N m
ΔF_k	Energy Bebas Helmholtzs	N m
ΔE_D	Energy Activation untuk Diffusi	J mol^{-1}
ΔG_{hom}	Energy Bebas Nukleasi	N m
ΔG_{hom}^*	Energy Bebas Kritis Nukleasi	N m
ΔG_{sol}	Energi bebas dissolution (pelepasan)	N m
ΔU	Perubahan Energy Potensial Kisi	N m
ΔP	Pressure drop (System-Atmospheric)	N m^{-2}
ΔC_{pp}	Ekses Isobaric Heat Capacity	kcal/mol K
σ_{bp}	Surface tension bubble-polymer	N m^{-1}
σ_L	Surface tension liquid (<i>ultrasound</i>)	N m^{-1}
ω	Angular Frequency	rad s^{-1}

λ	Panjang Gelombang (<i>ultrasound</i>)	m
$k(T_G)$	Konduktifitas Termal Polimer pada T_G	W/m K
$k(T)$	Konduktifitas Termal Polimer pada T	W/m K
$k(CO_2)$	Konduktivitas Termal CO ₂	W/m K
ρ_L	Densitas liquid medium	kg m ³
ρ_{mix}	Densitas Campuran Polimer-gas	kg m ³
ρ^*	Parameter Densitas Karakteristik (<i>EOS-SL</i>)	kg m ³
ζ	Rasio $T(x,t)$ dan T_G	[\cdot]
χ	Parameter interaksi flory-huggins	[\cdot]
ϕ_1	Fraksi Volume Solvent/gas	[\cdot]
ϕ_2	Fraksi Volume polymer	[\cdot]

*"It is the lone worker who makes the first advance in a subject,
the details may be worked out by a team"*

- Alexander Fleming, 1881–1955

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Plastik sebagai salahsatu komoditi yang umum ditemui, penggunaannya menjadi bagian yang tak mungkin terhindarkan di kehidupan sehari-hari (Chanda 2018; Crawford 1998). Sebagai contoh, yaitu plastic jenis *foam* yang mudah dijumpai misalkan pada pembungkus atau *packaging* material, peralatan olahraga, perabotan rumah tangga, perlengkapan *furniture*, perlengkapan fitur interior kendaraan, isolator panas, dan aplikasi umum lainnya (Eaves 2004). **Plastik *foam*** tersusun dari sebuah polimer plastic padat yang didalamnya mengandung fase gas terdispersi membentuk kantung kantung gas dan terjebak diantara matriks polimer yang dinamakan “sel” (Raps et al. 2015). Plastik *foam* lebih diunggulkan dibandingkan material padat lainnya karena lebih ringan, tahan lama, fleksibel, dan insulasi thermal yang sangat baik (Altstädt and Krausch 2015). Kehadiran sel-sel ini dapat mengurangi densitas dari bahan dan material menjadi lebih ringan, juga dapat menekan ongkos pembuatan material hingga 50-70% (Wong et al. 2016) (Arab-Baraghi et al, 2014). Disisi lain isu lingkungan juga dapat ditekan karena penggunaan bahan baku yang minimal, dimana plastik disintesis oleh bahan baku turunan dari minyak bumi (Lee & Scholz 2009; Yetkin et al. 2013).

Plastik *foam* polistiren merupakan salah satu contoh plastic *foam* yang cukup banyak dikaji dan dikembangkan dalam pemrosesan plastic *foam*. Material ini memiliki morfologi sel yang tertutup (*closed-cell-foam*), sifat mekanis yang *rigid/semi-rigid*, insulasi termal yang baik, tahan redam dan banting, membuat termoplastik foam ini sangat cocok untuk aplikasi *packaging*. Selain itu, penerapan teknologi *foaming* ini bersifat ekonomis dan terbukti ramah sehingga plastic foam polistiren cukup kompetitif di industry *packaging* skala besar dibandingkan plastic/polimer lain (Plastics Insight 2017; Reuters 2018). Bahkan, terbaru segmen industry *packaging* ini memberikan kontribusi sebesar 38% dari kebutuhan total untuk skala global di pasar GP/HIPS (*General Purpose/High-Impact Polystyrene*) di tahun 2017 (IHS Markit 2017; MarketWatch 2018).

Perkembangan teknologi *foaming* memberikan warna baru, khususnya klasifikasi pada ukuran sel yang dibentuk dari berbagai teknik pemrosesan plastik *foam*. Sebelumnya, dikenal metode *foaming* konvensional (ukuran sel 30-300 μm & densitas sel 10^2 - 10^6 sel/cm 3) lebih dikenal dengan (***cellular foam***) yang sudah cukup lama diperkenalkan ke public dari tahun 1940. Kemudian pada tahun 1981 (Martini-Vvedensky 1984; Martini 1981; Suh 2003), Professor Nam Pyo Suh, dari MIT memperkenalkan sebuah produk plastic foam bernama ***microcellular foamed plastic*** (dengan ukuran sel $< 50 \mu\text{m}$ & densitas 10^{15} sel/cm 3 - 10^{12} sel/cm 3) (Wong et al. 2016). Apabila ditinjau dari asal-muasal gas terdispersi di dalam matriks polimer, dikenal 2 jenis *blowing agent* dalam teknologi *foaming* polimer yaitu ***chemical blowing agent (CBA)***, diantaranya natrium bikarbonat, azodikarbonamida, dll. Senyawa tersebut dicampurkan dalam polimer kemudian dengan memanfaatkan reaksi dekomposisi akan dihasilkan gas yang terjebak di dalam matriks polimer. Kemudian dikenal ***physical blowing agent (PBA)*** diantaranya solven organic/hidrokarbon dan gas non reaktif/*inert* seperti N₂, CO₂, CFC dan HCFC. Gas-gas tersebut kemudian dilarutkan dalam polimer dengan melihat solubilitas dan difusivitasnya terhadap polimer (Iannace and Park 2015). Dalam teknologi foaming menggunakan PBA, banyak studi berfokus kepada penggunaan CO₂ sebagai *blowing agent*, selain ramah lingkungan, tidak beracun dan tidak mudah terbakar, terlebih kondisi superkritis CO₂ (T_C = 31.1°C; P_C = 31 bar) yang mudah dicapai dapat dimanfaatkan sebagai *blowing agent* dalam *foaming* polimer (Di Maio & Kiran 2018; Tsivintzelis et al. 2016; Hu et al. 2018).

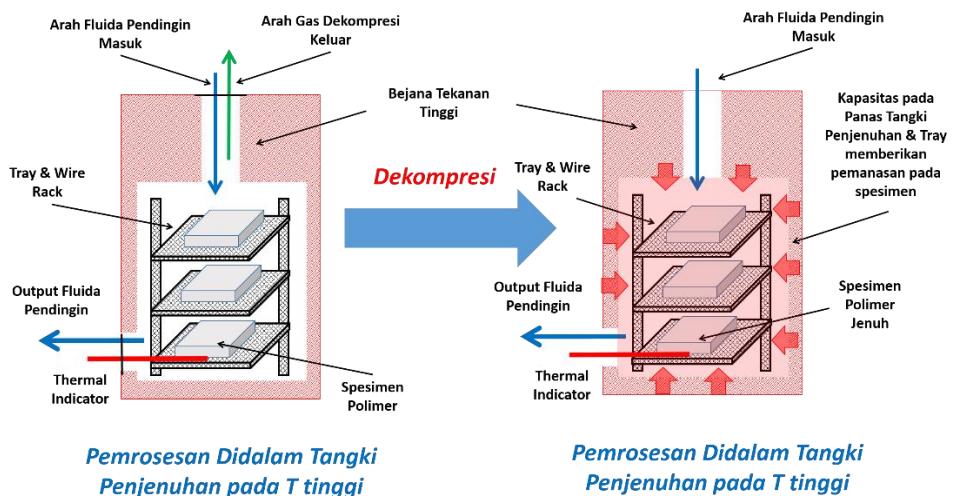
Secara umum, teknologi *foaming* dengan PBA (*physical blowing agent*) melibatkan 3 tahapan proses (Di Maio and Kiran 2018; Okolieocha et al. 2015) yaitu **1.) Pembentukan system polimer-gas.** Tahapan ini dicapai dengan menjenuhkan polimer menggunakan *solvent* sebagai *blowing agent* yaitu gas non-reaktif ataupun fluida superkritis. Disini solubilitas *blowing agent* didalam polimer akan menentukan konsentrasi gas yang dapat larut didalamnya, semakin tinggi solubilitas akan menurunkan suhu transisi glass T_G (*glass transition temperature*) dari polimer. **2.) Pembentukan sel.** Pada tahap ini diawali dengan fenomena nukleasi, peristiwa tumbuhnya miliaran sel dengan cara memberikan gangguan termodinamika pada system polimer-gas yang sangat stabil (kondisi saturasi) pada

suhu dan tekanan tertentu. Keadaan termodinamika tidak stabil dapat dipicu dengan penurunan tekanan (*pressure drop*) secara mendadak ataupun dengan penaikan suhu (*temperature increment*). Kondisi ini, mendorong pemisahan fase pada system dan penurunan solubilitas gas dalam polimer cukup tinggi, akibatnya nukleasi terjadi, kemudian dalam beberapa milidetik, disusul dengan pertumbuhan dari sel yang ternukleasi tersebut. **3.) Pertumbuhan & stabilisasi sel.** Disini sejumlah konsentrasi gas yang masih berada di dalam matriks polimer akan membantu evolusi sel sehingga struktur foam akan terbentuk secara bertahap. Pada tahap ini, kondisi operasi suhu dan waktu *foaming* akan mengendalikan secara langsung laju difusi gas, perilaku viskoelastik dan derajat super-saturasi system polimer-gas. Setelah waktu *foaming* tertentu, struktur sel pada *foam* akan terbentuk dan pertumbuhan sel dihentikan melalui pendinginan. Disini stabilitas sel terbentuk bergantung kepada kekuatan lelehan polimer dan *stress* dari sel yang telah tumbuh (Lee & C B. Park 2017)

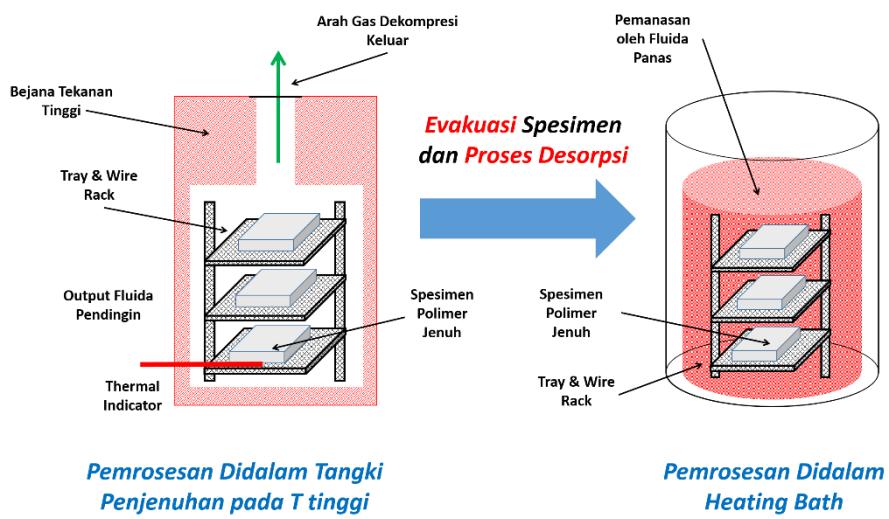
Ketiga tahapan proses yang sebelumnya telah disebutkan, dalam teknologi *foaming* plastic mikroseluler menggunakan fluida superkritis dapat ditempuh melalui 2 rute batch (Okolieocha et al. 2015; Rezvanpanah et al, 2017; Ruiz, et al. 2011), yaitu ***Pressure-induced batch foaming (PIF)*** dengan cara pelarutan polimer dan fluida superkritis pada tekanan dan suhu tinggi. Setelah kondisi saturasi tercapai, dilakukan dekompreksi cepat menuju atmosferik. Nukleasi sel dan pertumbuhan sel kemudian terjadi. Berikutnya dilakukan pendinginan untuk menghentikan proses foaming (Goel and Beckman 1994a; 1994b; Arora, et al 1998a). Alternatif lain yaitu ***Temperature-induced batch foaming (TIF)*** dengan cara menjenjukan polimer dengan fluida superkritis pada tekanan tinggi dan suhu yang relative rendah (Urbanczyk et al. 2010; Ruiz, et al. 2011). Menurut penelitian Kumar (Vipin Kumar 2005; V. Kumar and Weller 1994) dan Suh (Suh 2003; Colton and Suh 1987; Martini-Vvedensky 1984), proses *heating* ditempuh menggunakan metode pemanasan *late-heating* pada spesimen jenuh didalam medium *oil/glycerine bath* atau *water bath*. Pemanasan dilakukan pada suhu melewati T_G polimer-terjenuhkan dan waktu tertentu. Namun, dalam metode ini, antara proses dekompreksi dan *heating* terdapat waktu interval sehingga *gas loss* tidak dapat

terhindarkan serta proses nukleasi dan *growth* sel terjadi pada level saturasi yang lebih rendah. Hasilnya, rasio ekspansi dan densitas sel rendah (Sumarno, 2000).

Beberapa upaya dilakukan untuk memperbaiki kelemahan yang sudah diapaparkan diatas. Salahsatunya dengan teknik pemanasan cepat tanpa interval waktu atau metode ***quick-heating*** oleh (Sato et al. 2000; Sumarno et al. 2000) yaitu pada metodenya yang memanfaatkan *heat capacity* pada *saturation vessel*. Metode ini diharapkan dapat mencegah *gas-loss* sekaligus menjaga derajat saturasi sebaik mungkin sehingga dapat mengoptimalkan proses nukleasi. Metode ini diilustrasikan oleh gambar 1.1. Melalui metode ini, tahapan desorpsi dihilangkan, sehingga terbentuknya struktur kulit tebal dibagian permukaan sangat minimum. (Sumarno et al, 2000) juga membandingkan metode ini dengan metode ***Temperature-induced batch foaming*** yang sudah banyak dikaji, dan diilustrasikan oleh gambar 1.2.



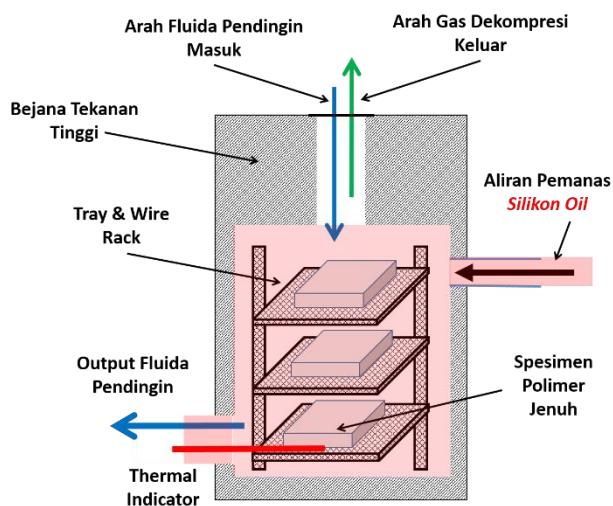
Gambar 1.5. Skema Quick-Heating didalam tangki penjenuhan (Sumarno 2000), (Ariani et al, 2006), (Sulistyo, 2007), (Minah, M.N et al, 2009).



Gambar 1.6. Skema Late-Heating/Temperature Induced Foaming didalam heating bath oleh (Sumarno et al, 2000).

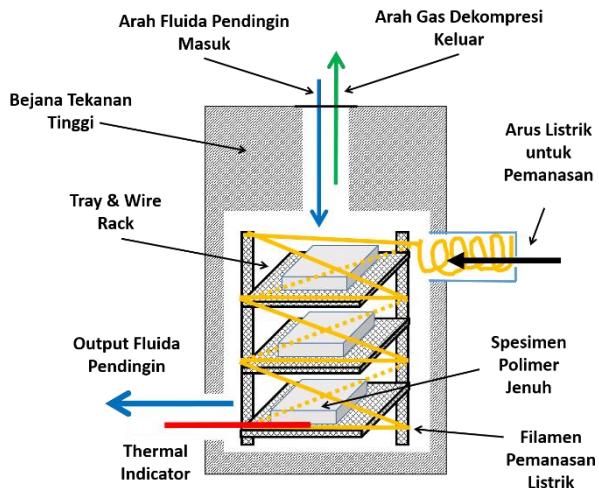
Secara proses dan teknik, sepertinya metode **quick-heating** hampir serupa seperti **Pressure Induced Foaming**, bagaimanapun, pada **quick-heating**, adanya proses pemanasan setelah proses dekompreksi sistem, mungkin dapat mengendalikan proses pertumbuhan sel. Untuk proses **Late-Heating**, disini (Sumarno, et al, 2000) melakukan pemanasan setelah dekompreksi dilakukan pada suhu penjenuhan dan tekanan tinggi, kemudian pemanasan dilakukan didalam medium pemanas.

(Ariani et al, 2006) kemudian melakukan modifikasi teknik pemanasan cepat (**quick-heating**) yang sudah dilakukan oleh (Sumarno, 2000) pada polymer semi-kristalin yang mana sudah memberikan hasil cukup baik untuk polymer amorf (Sumarno, 2000). Hal ini dilakukan untuk memperbaiki beberapa hasil foam mikroselular untuk polimer semi-kristal pada penelitian oleh (Sumarno, 2001), (Putu Teta, 2002) dan system foam polimer-aditif oleh (Sulistiyono, 2004). Pada penelitiannya, (Ariani et al, 2006) menawarkan metode pemanasan dengan fluida panas berupa silicon oil yang dialirkkan kedalam tangki penjenuhan setelah dilakukan dekompreksi. Teknik ini diilustrasikan pada **gambar 1.3**.



Gambar 1.7. Skema *Quick-Oil-Heating* didalam tangki penjenuhan
 (Ariani et al, 2006)

Kemudian (Ariani et al, 2006) membandingkannya dengan pemanasan menggunakan filament panas (electric-heating) didalam tray polimer dan tangki penjenuhan. Skema teknik pemanasan ini dapat diilustrasikan pada **gambar 1.4**.



Gambar 1.8. Skema *Quick-Electric-Heating* didalam tangki penjenuhan
 (Ariani et al, 2006)

Menariknya melalui hasil (Ariani et al, 2006), pada metode pemanasan dengan mengalirkan *silicon oil*, tidak memberikan struktur mikroselular yang diharapkan. Beberapa daerah unfoamed bahkan cukup terlihat dengan kemunculan

sel yang jarang. Sedangkan pada metode pemanasan menggunakan filament elektrik, terbentuk struktur mikroselular yang lebih baik. Namun struktur yang dibentuk lebih terlihat bimodal dengan kemunculan ukuran sel besar (4.5-15.1 μm) dan kecil (1.6-6.1 μm). Kami mempercayai bahwa struktur bimodal ini akibat proses pemanasan yang tidak seragam karena meskipun kecepatan pemanas sangat tinggi diberikan oleh arus listrik, namun hanya di bagian tertentu saja pada specimen polymer. Hal ini sesuai apa yang sudah dilakukan oleh (Nicolae, A, 2018), proses pemanasan dengan teknik ini, belum memberikan hasil pemanasan/foaming dengan bentuk selular yang seragam karena daerah yang sangat dekat dengan kawat filament memberikan densitas sel tinggi dan ukuran yang kecil. Kemudian (Ariani et al, 2006) menunjukkan hasil lain dengan metode quick-heating sebelumnya oleh (Sumarno, 2001), (Putu Teta et al, 2002), dan justru hasilnya struktur selular masih lebih baik melalui teknik ***quick-heating***.

(Minah, M.N et al, 2009) melakukan kajian proses foaming plastic mikroselular melalui teknik pemanasan ***quick-heating***. Hal tersebut di-ilhami oleh temuan (Ariani et al, 2006) dan suksesnya teknik pemansan ***quick heating*** pada polymer semi-kristalin oleh (Putu Teta et al, 2002) dan (Sulistyo et al, 2007), Maka kemudian (Minah, M.N et al, 2009), memberikan perbedaan yang cukup berharga dengan apa yang sudah dilakukan oleh (Sumarno et al, 2000) pada proses foaming menggunakan teknik pemanasan quick-heating dalam system polimer amorf, disini, polystyrene. (Minah, M.N et al, 2009), memperlihatkan struktur mikroselular yang bimodal dengan menggunakan nucleating agent didalam matriks polystyrene. Perbedaan antara aditif organic dan anorganik yang ditambahkan didalam polistirene sebelum ***di-foaming***, memberikan hasil yang berbeda, seperti pada system polimer semi-kristalin PP oleh (Sulistyo et al, 2007). Dengan penambahan aditif dan pengaturan kondisi operasi penjenuhan CO_2 , didapat struktur mikroselular dengan densitas sel tinggi dan ukuran sel minimum. Secara teoritis, hal ini akibat dari proses nukleasi yang mengikuti nukleasi heterogen karena adanya partikel padat. Sehingga, bagaimanapun, tetap hasilnya menunjukkan keseragaman sel yang tidak teratur, atau bimodal, terlihat dari munculnya beberapa sel dengan ukuran cukup tinggi dan beberapa sel ukuran sangat kecil.

Terlepas dengan masing masing pro-kontra, metode *PIF* (Li et al 2014; Keramati et al. 2012; Liao et al 2013) dan *TIF* (Ruiz, et al. 2011; H. Guo & Kumar 2015; Forest et al. 2015b) masih terus digunakan oleh beberapa peneliti dalam studi teknik *foaming* mikroseluler yang tepat dan mudah dikendalikan. Karena dari kedua batch proses diatas, tujuannya tetaplah untuk menghasilkan produk foam mikroseluler yang dapat di control/kendalikan dengan mudah sehingga didapat morfologi sel, densitas dan ukuran sel yang diinginkan (Urbanczyk et al. 2010). Bagaimanapun, fenomena nukleasi dan pertumbuhan akan berlangsung bersamaan, maka laju pertumbuhan sel harus ditekan dengan meningkatkan laju nukleasi sel, sehingga diperlukan pengembangan metode untuk dapat mengendalikan laju keduanya (Byon and Youn 1990).

Selain metode pemanasan konvensional yang sudah disebutkan sebelumnya, adapun metode pemanasan dengan memanfaatkan gelombang *microwave* dalam proses *foaming* mikroseluler (Rezvanpanah et al 2017; Song et al. 2013; Choe et al. 2016). Melalui teknik ini, didapatkan foam dengan struktur sel seragam (Rezvanpanah et al 2017) namun, penentuan dengan tepat jumlah aditif berupa carbon-nanotube sebagai *solid nucleator* diperlukan karena dispersi aditif sangat menentukan pemanasan yang selektif dari gelombang microwave. Teknik lainnya seperti penggunaan *sinar laser* dalam proses pemanasan juga dilakukan (Ock, et al 2013), (Li & Ock, 2014) untuk system PMMA-CO₂. Namun disini, hasil dari irradiasi laser, hanya mampu memberikan area yang ter-foam sesuai area focus dari laser. Meskipun, struktur pori yang terbentuk cukup seragam didaerah area focus laser tersebut. Keunggulan teknik ini adalah proses pemanasan yang lebih cepat tanpa medium pemanasan (Ock, et al 2013), (Li & Ock, 2014).

Pemanfaatan gelombang akustik yang dihasilkan dari *Irradiasi Ultrasonik* diketahui dapat memperbaiki proses foaming plastic mikroseluler dan sudah banyak dikaji dengan rute batch microcellular foaming (Byon & Youn 1990; Wang & Kumar, 2006; Li & Kumar, 2008; Wang & Li, 2007; Zhai, et al 2008; Wang et al. 2011; Gandhi et al. 2014;; Ji et al. 2013; Guo et al, 2013; Gandhi & Bhatnagar 2015), hingga rute kontinyu pada proses foaming ekstrusi (Isayev et al 1991; Chen & Li 2006; Yang & Li 2018). Seperti yang sudah diketahui secara umum bahwa gelombang akustik memiliki energy (Mamvura et al 2018), dan dapat

mempengaruhi medium yang dilewati seiring transmisi berlangsung dimana sebagian energy akan diserap kedalam material kemudian berubah menjadi panas, beberapa menyebutnya sebagai *local heating* (Hallez et al. 2010; B. Liu et al. 2013). Hal ini menjadi alternative lain dalam proses foaming dengan menerapkan teknik ultrasonik bersamaan dengan berlangsungnya pemanasan (***-simultaneously-while-foaming***), dimana ultrasonik dapat membantu pembentukan struktur mikroselular (Gandhi and Bhatnagar 2015).

Studi pemanfaatan gelombang ultrasonic dalam proses *batch foaming* mikroselular diketahui dapat meningkatkan laju nukleasi sel pada foaming polystyrene (PS) menggunakan gas CO₂ sebagai *blowing agent*. (Zhai, et al 2008) melakukan foaming polystyrene didalam *ultrasonication bath* 20 kHz dalam suhu dan waktu tertentu. Hasilnya densitas sel dan rasio ekspansi volume meningkat dengan pemanasan dengan iradiasi ultrasonik dibandingkan tanpa iradiasi ultrasonik. Selanjutnya, (Wang et al. 2011), melakukan proses yang sama pada polimer semikristalin poly(lactic-acid) dengan *blowing agent* CO₂. Dalam penelitiannya, dilakukan penjenuhan pada tekanan 5 MPa di suhu ruang, kemudian foaming dilakukan di *ultrasonication bath* dengan frekuensi 20 kHz pada suhu *foaming* tertentu. Hasilnya, tidak hanya densitas sel dan rasio ekspansi, namun juga property mekanik yang lebih baik dibandingkan pemanasan tanpa ultrasonik.

Studi lain (Gandhi et al. 2014) mencoba *foaming* mikroselular ABS menggunakan iradiasi ultrasonic dan menghasilkan mikroselular ABS foam dengan rasio ekspansi dan densitas sel yang tinggi. Pada spesimen jenuh dilakukan iradiasi ultrasonic terlebih dahulu selama beberapa detik di *ultrasonication bath* (***-pre-irradiation treatment***), kemudian dilakukan foaming di medium pemanas dengan suhu tinggi (100-140 °C). Dibandingkan dengan tanpa iradiasi ultrasonic, rasio ekspansi dan densitas sel dari foam mikroselular dengan iradiasi ultrasonik cukup tinggi. Temuan lainnya adalah perbedaan morfologi sel yang didapat dengan penerapan frekuensi yang berbeda, dan dikatakan bahwa dengan frekuensi rendah (25 kHz) menghasilkan *foam* dengan distribusi sel yang seragam, frekuensi lebih tinggi (45 kHz) menghasilkan struktur bimodal. Namun, belum dijelaskan secara rinci, bagaimana fenomena ini dapat terjadi. Dan hanya menjelaskan apabila

kavitasi akustik dan pecahnya gelembung kavitasii-lah yang bertanggung jawab pada pengaruh perbedaan frekuensi terhadap morfologi (Gandhi et al. 2014).

Adapun studi lain (Gandhi and Bhatnagar 2015) yang mendukung bahwa medan kavitasii yang dibentuk oleh gelombang ultrasonik akan mempengaruhi hasil foam yang terbentuk. Dengan metode yang sama, (*-pre-irradiation treatment*) (Gandhi et al. 2014) dan hasilnya dengan peningkatan pressure amplitude (80%) memberikan densitas sel & rasio ekspansi lebih tinggi dibandingkan dengan pressure amplitude lebih rendah (40%). Selain itu posisi *node* dan *antinode* dari gelombang berdiri (*standing wave*), sangat krusial, ketika *foaming* dilakukan pada posisi *node*, rasio ekspansi dan denistas sel lebih kecil dibandingkan pada posisi *antinode*. Hal ini tentunya masuk akal karena pada posisi *node*, pressure amplitude bernilai minimum (energy diserap) dan sebaliknya pada pressure *antinode* bernilai maksimum (ketika energy dilepaskan) (Torres-Sánchez and Corney 2008).

Beberapa kajian diatas menggunakan teknik irradiasi ultrasonic pada frekuensi dalam cakupan kilohertz. Adapun pengamatan lain yang menggunakan teknik ultrasonic intensitas dan frekuensi tinggi (*High-Intensity Focused Ultrasonic*). (Wang & Li, 2007) dan (Li & Kumar, 2008) melakukannya pada system PMMA-CO₂ menggunakan HIFU frekuensi 2 MHz. Temuannya adalah bahwa ukuran pori dapat dikendalikan dengan mengatur kecepatan *scanning* dan power input pada HIFU. Namun, pembentukan struktur selular hanya terjadi di area focus ultrasonic, disekitar area tersebut, struktur selular cenderung tidak seragam dan terdapat beberapa daerah yang *unfoamed*. Mereka menegaskan bahwa fenomena heating dan implosion yang diberikan oleh HIFU, berhubungan dengan hasil yang didapat (Wang & Li, 2007).

Selain teknik irradiasi ultrasonic untuk membantu proses pemanasan, terdapat beberapa kajian yang menggunakan teknik ini sebagai (*-post-treatment ultrasonic*) (Wang & Kumar, 2006), (Gandhi, 2011) (Guo, et al). Teknik ini bertujuan untuk membuka struktur sel dari tertutup, menjadi saling berhubungan (inter-connected), sehingga struktur menjadi lebih ber-pori. Daerah kulit tebal dan inti dari foam yang tersusun oleh struktur selular, terlubangi oleh pecahnya gelembung kavitasii akustik akibat aktivitas ultrasonic yang intensif (Wang &

Kumar, 2006). Teknik irradiasi dilakukan setelah foam dibentuk pada proses pemanasan.

Melalui beberapa studi yang sudah disebutkan, berbagai modifikasi teknik pemrosesan pada pembuatan plastic foam mikroseluler dilakukan dengan tujuan untuk dapat dengan mudah mengendalikan pembentukan struktur mikroselular yang diinginkan. Salah satu gagasan muncul sebagai alternatif dalam teknologi foaming mikroselular, yaitu pemanfaatan irradiasi ultrasonic pada foaming. Berbagai macam studi, tidak hanya teknik penggunaanya dalam proses foaming mikroselular melainkan juga system polimer-gas yang diamati cukup banyak dipelajari. Bagaimanapun, dalam cakupan studi yang sudah dievaluasi, fenomena dari adanya irradiasi ultrasonic ini belum mampu dibahas secara detil dan komprehensif. Pengaruhnya terhadap pembentukan struktur mikroselular melalui fenomena nukleasi dan pertumbuhan sel perlu dihubungkan sehingga perlunya penelitian lebih lanjut dan model simulasi yang dapat mewakili, sangat diperlukan.

1.2. Perumusan Masalah

Garis besar proses pembuatan plastic foam mikroselular terdiri dari tiga tahapan proses yaitu penjenuhan *blowing agent* kedalam polimer, kemudian pembentukan struktur mikroselular melalui *proses foaming* yang didalamnya melibatkan fenomena nukleasi dan pertumbuhan sel, lalu pengendalian dan stabilisasi struktur mikroselular melalui proses pendinginan. Ketiga tahapan proses ini masing-masing memiliki aspek dan faktor yang harus dipertimbangkan dan sudah dijelaskan pada sub bab sebelumnya. Dalam pembuatan plastic foam mikroselular yang memiliki kerapatan tinggi (*high-density microcellular foam*) pengendalian akan proses pembentukan struktur mikroselular melalui teknik foaming yang tepat diperlukan, terutama proses yang dapat dikendalikan dengan mudah. Plastik foam mikroselular kerapatan tinggi memiliki struktur bertingkat dengan bagian mikroselular inti, transisi dan struktur kulit tebal dibagian luarnya. Untuk membentuk plastic foam mikroselular jenis ini, metode *temperature induced-foaming* dapat digunakan. Hal ini karena tingkat ketebalan struktur, densitas sel, ukuran sel dan rasio ekspansi dapat dikendalikan dengan mengatur proses pemanasan.

Dalam teknik pembuatan plastic foam mikroselular, ***temperature induced foaming (TIF)*** kurang lebih sama seperti teknik *late heating* pada beberapa penelitian yang sudah dilakukan, oleh (Sumarno, 2000), (Vipin Kumar 2005; V. Kumar and Weller 1994) dimana proses desorpsi pada saat pemindahan specimen jenuh kedalam bak pemanas terjadi selama sekian waktu, akibatnya konsentrasi gas didalam specimen menjadi sangat rendah. Hasil berbeda yang didapatkan oleh (Ruiz, et al. 2011; H. Guo & Kumar 2015) dengan pengamatan oleh (Sumarno, 2000), (Ariani et al, 2006), (Minah, M.N et al, 2009) dimana menurut (Sumarno, 2000), (Ariani et al, 2006) (Minah, M.N et al, 2009), proses *late heating* ini memberikan hasil rasio ekspansi, densitas sel yang lebih rendah, bahkan dengan waktu pemindahan atau desorpsi specimen yang sangat cepat menuju medium pemanas.

Upaya yang dilakukan oleh (Ariani et al, 2006) dengan ***quick-heating modifikasi*** menggunakan teknik pemanasan filament listrik dan silicon oil, pada akhirnya tetap tidak lebih baik ketika dibandingkan dengan metode ***quick-heating***. Terbaik dari analisa kami, disini masalah utama adalah pada proses penjenuhan. Pada (Ariani et al, 2006) proses penjenuhan dan dekompresi dilakukan pada suhu tinggi. Hal ini semerta-merta untuk meningkatkan solubilitas blowing agent (N_2) didalam polimer, namun, tentunya pada saat dekompresi dilakukan, proses desorpsi akan terjadi lebih hebat karena diffuse gas yang sangat cepat pada suhu tinggi, meskipun proses pemanasan dengan mengalirkan arus listrik atau silicon oil dilakukan secepat mungkin. Sehingga konsentrasi N_2 akan sangat rendah pada saat foaming dilakukan. Teknik pemanasan ***quick-heating*** maupun ***quick-heating modifikasi***, dilakukan pada suhu penjenuhan yang tinggi, dan mengingat bahwa solubilitas CO_2 di dalam polystyrene semakin kecil dengan meningkatnya suhu penjenuhan, maka dengan konsentrasi CO_2 yang terbatas, proses foaming menjadi sulit dikendalikan. Mungkin untuk prilaku system dengan *reverse solubility* pada suhu tinggi seperti N_2 -polymer proses ini cukup tepat. Hal ini mengakibatkan laju pertumbuhan sel akan lebih tinggi, kemudian banyak sel tergabung, sehingga densitas sel turun secara signifikan serta diameter sel rata-rata menjadi meningkat.

Temperature-induced batch foaming, dapat memberikan pengendalian lebih baik terhadap ukuran dan densitas sel pada foam dibandingkan dengan

decompression foaming. Karena proses penjenuhan dapat dilakukan pada suhu lebih rendah sehingga solubilitas CO₂ lebih tinggi. Dengan mempertahankan derajat saturasi polimer-gas sebaik mungkin, akan meningkatkan laju nukleasi sel, dimana, nukleasi sel merupakan kunci proses untuk menentukan struktur dari foam mikroselular. Pada ***Temperature-induced foaming***, parameter yang mengendalikan adalah suhu foaming dan waktu foaming pada saat heating atau pemanasan (Ruiz, et al. 2011). Karena metode ini memanfaatkan property termal dari polystyrene yang berubah ketika sejumlah gas larut didalamnya. Pada saat polimer terjenuhkan, interaksi polimer dengan CO₂ membuat suhu transisi glass (T_G) dari polimer menjadi turun (Chow 1980; Gutiérrez et al. 2014; Wessling et al. 1994; R. Li et al. 2015) mendekati *rubbery state* akibatnya polimer menjadi terplastisasi (*plasticized*), lebih jauh sifat viskoelastik polimer turun. Sehingga hanya dengan meningkatkan suhu system diatas nilai T_G PS-CO₂, nukleasi sel dan pertumbuhan sel akan terjadi. Metode ***Temperature-induced foaming*** memiliki kelemahan seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya, sehingga kehilangan gas pada saat dekompresi dilakukan, diupayakan dengan proses pendinginan perlahan, dan mempertahankan system bertekanan. Hal ini akan memperlambat laju desorpsi gas CO₂ menuju atmosferik dari dalam polystyrene.

Beberapa teknik pemanasan yang dikaji sebelumnya pada penelitian lain bertujuan untuk meningkatkan laju transfer panas kedalam polymer, sehingga laju nukleasi meningkat. Pada studi kali ini, pada saat proses foaming dilakukan, teknik pemanasan akan diperbaiki dengan adanya *irradiasi ultrasonic* pada saat foaming berlangsung. Dalam irradiasi ultrasonic, gelombang suara ditransmisikan dengan frekuensi diatas 20 kHz (Lawrence E Kinsler 2000; Yasui 2018), artinya sebanyak puluhan ribu gelombang ditransmisikan dalam waktu satu detik. Energi dalam bentuk gelombang suara (energy akustik) ini (B. Liu et al. 2013) (Mamvura, et al 2018), akan mengirimkan sebagian energinya dalam bentuk panas kedalam medium pemanas dan polymer yang dipanaskan. Efek termal termal yang diberikan, lebih jauh akan meningkatkan derajat super-saturasi dari polimer jenuh pada saat berlangsungnya foaming dalam pemanasan. Beberapa fenomena yang berkaitan seperti propagasi gelombang ultrasonic, kavitasi akustik (Gandhi, 2014;2015), dan streaming akustik dapat merubah laju heat transfer pada medium pemanas dan

material polimer. Kajian mengenai **TIF** melalui pemanasan ultrasonic simultan sebelumnya belum mencoba untuk membahas melalui tinjauan model dan teoritis, sehingga disini, pendekatan eksperimen dan model akan dilakukan. Simulasi dilakukan pada model teori nukleasi klasik modifikasi yang akan diintegrasikan dengan laju konduksi transfer panas dengan dan tanpa irradiasi ultrasonik. Teori nukleasi klasik akan dimodifikasi dengan memperhitungkan free volume akibat perubahan nilai T_G dan interaksi CO_2 -polimer sebagai fungsi suhu pada saat terjadinya nukleasi.

1.3. Tujuan Penelitian

- ❖ Mempelajari proses pembuatan mikroselular plastic foam dengan pemanasan yang dibantu oleh irradiasi ultrasonic pada frekuensi 40 kHz.
- ❖ Mempelajari pengaruh suhu foaming pada waktu foaming, pada kondisi penjenuhan (suhu dan tekanan penjenuhan tertentu) dengan dan tanpa penerapan irradiasi ultrasonic terhadap morfologi sel yang terbentuk, termasuk densitas sel, ukuran sel dan rasio ekspansi
- ❖ Melakukan simulasi proses pemanasan pada saat foaming dan prediksi nilai jumlah sel yang terbentuk, dengan dan tanpa adanya irradiasi ultrasonic, melalui persamaan teori nukleasi klasik yang terintegrasi oleh laju heat transfer dan nilai T_G

1.4. Manfaat Penelitian

- ❖ Pengembangan metode *foaming* plastic mikroselular dengan bantuan irradiasi ultrasonic sebagai alternatif lain dalam teknik pemrosesan plastic *foam*
- ❖ Memberikan informasi terkait fenomena nukleasi sel dan mekanisme perambatan energy pada *foaming* plastic mikroselular dengan bantuan irradiasi ultrasonic
- ❖ Hasil model simulasi dapat digunakan sebagai studi awal proses untuk memilih dan menentukan parameter-parameter yang dianggap dapat mempengaruhi hasil dari foam mikroselular yang diinginkan.

"It is in conformity with the essence of the physical method that we should begin by reducing such acoustical complexes to much simpler elementary phenomena."

*- Marcel Minnaert, On musical air-bubbles and the sounds of running water,
1933*

“Instead of overcoming the prohibitively high energy barrier for dissociation of the reacting molecules, the catalyst offers an alternate reaction path through formation of intermediate chemisorption complexes whose energy differences can be readily surmounted by the available thermal energy.”

Gerhard Ertl (Nobel Lecture, 2007)

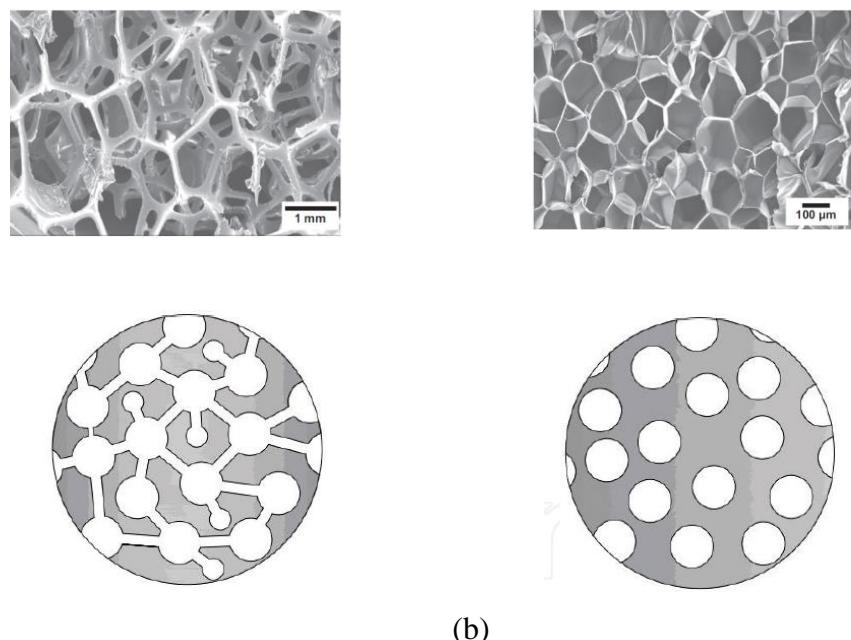
BAB 2

KAJIAN PUSTAKA

2.1. Foam Polymer

Foam plastik, juga disebut sebagai plastik seluler atau foam polymer dengan tidak hanya property thermal dan mekanis yang lebih baik dibandingkan plastik *unfoamed* (Chanda 2018), namun juga *lightweight* (Duvigneau, et al 2015; Sorrentino, et al 2011). Sehingga, membuat plastik foam sebagai insulator panas yang baik berdasarkan konduktivitas rendah dari gas yang terdispersi dalam matriks polimer (Raps et al. 2015; Altstädt and Krausch 2015), kemudian memiliki rasio *flexural modulus* yang lebih tinggi terhadap densitas plastic *unfoamed*, lalu memiliki *load-bearing capacity* per satuan berat yang tinggi, dan memiliki *energy-storing capacity* atau *energy-dissipating capacity* yang jauh lebih besar daripada plastic *unfoamed* (Chanda 2018; Okolieocha et al. 2015). Umumnya foam plastic dilihat dari keseragaman ukuran sel, kualitas permukaan, stabilitas termal dan dimensi, kemudian sifat mekanik termasuk kekuatan dan *shock absorption* sebagai sifat-sifat penting yang menentukan aplikasinya. (Nee 2015). Beberapa foam polymer atau foam plastic diproduksi secara massal seperti polyurethane, polyvinylchloride, polyetherimide, polysulfone, polymethylmethacrylate, polyethylene, polypropylene, acrylonitrile-butadiene-styrene dan polystyrene. Selain polimer thermoplastic, polimer thermosetting juga dapat diproduksi dalam bentuk selular (Chanda 2018).

Plastik foam dikelompokkan berdasarkan morfologi sel yang dibentuk menjadi *closed-cell foam* dan *open cell foam* (Altan 2018; Nee 2015). Dalam *closed-cell foam* setiap sel kurang lebih berbentuk spherical dan benar-benar tertutup oleh dinding plastik, sedangkan dalam *open-cell foam*, tiap sel saling terhubung, seperti dalam spons (Chanda 2018; Okolieocha et al. 2015).



Gambar 2.1 Perbedaan morfologi (a) *open-cell foam* dan (b) *closed-cell foam*

(Altan 2018; Okolieocha et al. 2015)

Meskipun, polymer foam sudah dikenal dan diproduksi secara massal dari tahun 1930an, (Chanda 2018; Nee 2015; Krevelen et al 2009) kemajuan teknologi proses pembuatan foam plastic di akhir 1980an hingga 2000an memberikan klasifikasi baru mengenai beberapa jenis foam plastic yang selama ini dikenal secara public (Okolieocha et al. 2015; Nadella et al 2002). Diantaranya, *foam* makroseluler ($> 100 \mu\text{m}$), *foam cellular* ($10-100 \mu\text{m}$) *foam* mikroseluler ($1-10 \mu\text{m}$), ultra-mikroseluler ($0,1-1 \mu\text{m}$), dan nanoseluler ($0,1-100 \text{ nm}$). (Nee 2015; Okolieocha et al. 2015; Yeh et al. 2017), bagaimanapun klasifikasi ini harus tetap ditinjau kepada bagaimana densitas *foam* yang dihasilkan, rasio ekspansi dan tingkat densitas selnya. Karena *foam* mikroselular dan makroselular dengan tingkat ekspansi dan densitas *foam* yang sama, mikroselular tetap diunggulkan dalam sifat mekanis dan termalnya, hal ini diakibatkan oleh keseragaman sel dan tingkat kepadatan sel dari 2 jenis foam ini memberikan perbedaan yang cukup signifikan (Okolieocha et al. 2015; Altstädt and Krausch 2015).

2.3. Foam Plastik Mikroseluler

Gagasan untuk pembuatan plastik mikroseluler diciptakan pada tahun 1980 ketika Gordon Brown, visioner eksekutif dari *Estman Kodak* dan Profesor Nam Pyo Suh, Direktur Program, mengadakan pertemuan makan siang untuk membahas

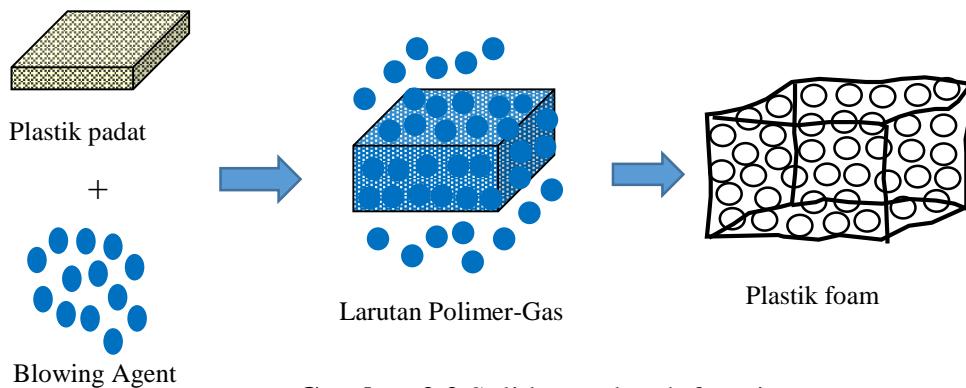
proyek penelitian masa depan yang harus dilakukan oleh Program *Polymer Processing Industry - Massachusetts Institute of Technology* untuk *Eastman Kodak*. Gordon Brown, menyarankan bahwa teknologi yang dapat mengurangi jumlah plastik yang digunakan dalam membuat bagian-bagian plastik tanpa mempengaruhi properti mereka atau mengubah bentuk geometris akan sangat besar penting bagi *Eastman Kodak*, karena sebagian besar produk *Eastman Kodak* terbuat dari polimer. Hingga pada tahun 1984 (Jane E. Martini-Vvedensky 1984) akhirnya proses pembuatan foam plastic mikroselular pertamakali dipatenkan (Wong et al. 2016).

Foam plastic mikroselular merupakan jenis foam polimer termoplastik yang memiliki ukuran sel dibawah 50 mikrometer dengan struktur *rigid* dan densitas sel yang dihasilkan $10^9\text{-}10^{15}$ sel/cm³ (Okolieocha et al. 2015; Wong et al. 2016; Nadella, Kumar, and Li 2002), meskipun beberapa pengembangan sudah dilakukan menuju ukuran sel yang lebih kecil (Costeux 2014; Khan & Costeux 2015; Ruiz et al. 2011; H. Guo and Kumar 2015; Forest et al. 2015b; 2015a; Yeh et al. 2017). Termoplastik foam jenis ini dapat diproduksi dengan salah satu dari beberapa proses yang umum dikenal dan sudah banyak mengalami perubahan tidak hanya dari material yang dihasilkan namun juga teknologi prosesnya yang sudah cukup banyak mengalami perbaikan dan perubahan, dengan tujuan menghasilkan struktur foam plastic yang diinginkan (Okolieocha et al. 2015). Diantaranya adalah *batch-wise foaming process*, *extrusion foaming* dan *inject moulding*. Melalui proses *batch-wise foaming*, plastic polymer dilarutkan dengan *blowing agent* dalam kondisi padat, sehingga dengan pada saat dilarutkan dengan kondisi tekanan dan suhu tertentu, polimer akan melunak dan terisi oleh *blowing agent* hingga lewat jenuh. Sehingga proses ini biasa disebut *solid-state batch foaming process* (Nee 2015; Vipin Kumar 2005; H. Guo and Kumar 2015; Holl et al. 1999; Weller and Kumar 2010; Di Maio & Kiran 2018).

2.4. Solid-State Batch Foaming

Seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya, solid state batch foaming merupakan pembuatan foam plastic polimer dengan cara menjenuhkan atau melarutkan blowing agent didalam matriks polimer tanpa harus merubah fase polimer menjadi lelehan atau melting. Dalam solid state foaming, tiga tahapan

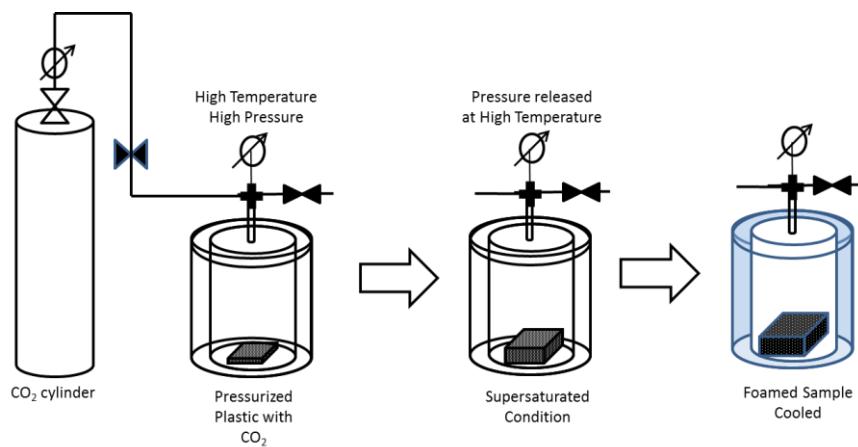
proses penting berlangsung yaitu pembuatan larutan polimer-blowing agent, pembentukan sel sekaligus pertumbuhannya dengan cara menggeser kesetimbangan termodinamika pada kondisi superjenuh larutan polimer-gas kemudian langkah terakhir adalah pendinginan polimer foam yang terbentuk (Okolieocha et al. 2015; Lee and N.S. Ramesh 2004b; Nee 2015).



Gambar 2.2 Solid-state batch foaming

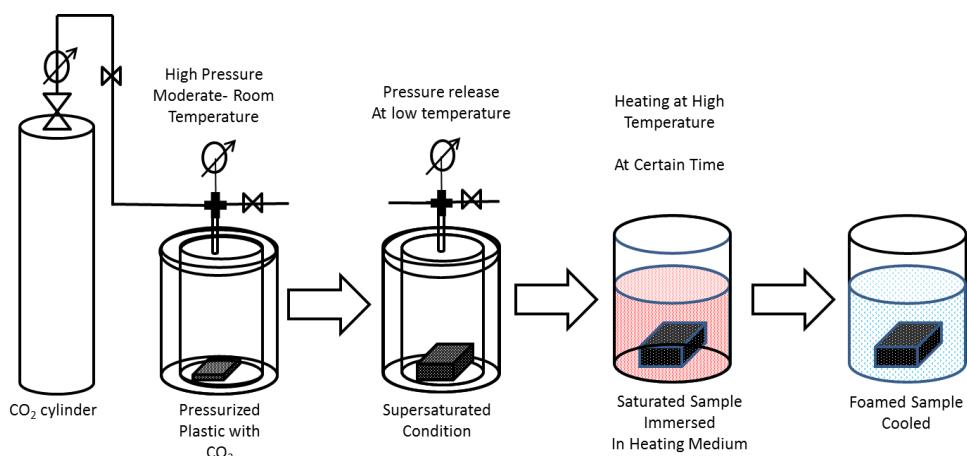
Tiga tahapan utama dalam proses pembuatan foam plastik dapat dilakukan dengan 2 rute batch yang telah banyak dipelajari dalam proses pembuatan foam polimer termoplastik. Utamanya adalah perbedaan dalam pembentukan selnya, ketika kondisi superjenuh pada larutan polimer-gas yang berada dalam keadaan setimbang, digeser menjadi tidak stabil, sehingga memicu terbentuknya ribuan sel melalui fenomena nukleasi (Okolieocha et al. 2015; Rezvanpanah, et al 2017; Ruiz, et al. 2011; Urbanczyk et al. 2010).

Pertama adalah PIF atau *Pressure Induced Foaming*. Disini polimer dilarutkan dengan physical blowing agent pada suhu tinggi dan tekanan tinggi hingga kondisi saturasi tercapai. Nukleasi akan terjadi setelah melewati kondisi superjenuh dengan menurunkan tekanan system secepat mungkin, kemudian dilakukan pendinginan untuk mengehentikan pertumbuhan sel. Dengan batch rute ini, pembentukan dan pertumbuhan sel akan ditentukan oleh laju pressure drop. Ketika laju pressure drop rendah, maka pertumbuhan akan lebih dominan, sedangkan apabila laju pressure drop tinggi, pembentukan sel lebih dominan (Arora, et al 1998a; 1998b; Goel and Beckman 1994a; 1995; Okolieocha et al. 2015) beberapa mengatakan bahwa rute ini merupakan rute batch foaming satu tahap (Ruiz, et al. 2011)



Gambar 2.3 Pressure Induced Foaming

Rute batch yang lain adalah TIF atau *Temperature Induced Foaming* yang ditempuh dengan cara menjenukan polimer dan blowing agent pada tekanan tinggi dan suhu yang relative rendah dibandingkan PIF. Setelah kondisi superjenuh tercapai, dilakukan dekompresi cepat pada polimer terjenuhkan, kemudian nukleasi akan dipicu dengan menaikan suhu pada polimer tersebut melalui perendaman dalam medium pemanas (H. Guo and Kumar 2015; Rezvanpanah, et al 2017). Dalam TIF, spesimen terjenuhkan blowing agent akan mengalami plastisisasi, sehingga T_G dari polimer turun drastis, akibatnya ketika pemanasan berlangsung diatas T_G polimer terjenuhkan, pemisahan fase berlangsung yang menyebabkan lahir dan tumbuhnya sel (Urbanczyk et al. 2010; Ruiz, et al. 2011). Dalam waktu pemanasan tertentu, maka foam yang terbentuk didinginkan untuk menghentikan proses foaming (Okolieocha et al. 2015)



Gambar 2.4 Temperature Induced Foaming

Upaya untuk membuat sel skala nanometer dalam material plastik polimer pada konsepnya merupakan keberlanjutan dari teknologi foam plastic mikroseluler. Meskipun gagasan ini cukup menarik, namun terbatasnya teknik pemrosesan menyebabkan eksplorasi hingga tahap tersebut masih sedikit dilakukan (Nee 2015).

2.5. Nukleasi

2.5.1. Suku Energi (Suku Eksponensial)

Nukleasi didefinisikan sebagai awal dari formasi acak suatu fase baru thermodinamika yang memiliki kemampuan untuk tumbuh secara *irreversible* menjadi *nukleus* yang lebih besar dalam suatu fase induk *metastable*. Fase baru yang dihasilkan tersebut memiliki energi bebas lebih rendah dari fase induk. Pada *foaming* polimer, fase baru dan fase induk disebut sebagai *bubble (foam cell)* dan polimer lmasing-masing. Yang menyebabkan hal tersebut adalah perbedaan energi bebas dari kedua system (Okolieocha et al. 2015). Menurut Praustnitz, perubahan **Energi Gibbs** yang dibutuhkan untuk melahirkan sebuah **fase baru** adalah dapat dituliskan sebagai berikut (Prausnitz, et al., 1986) (Bromberg, 1980),

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dx_i + A d\sigma \quad (2.1)$$

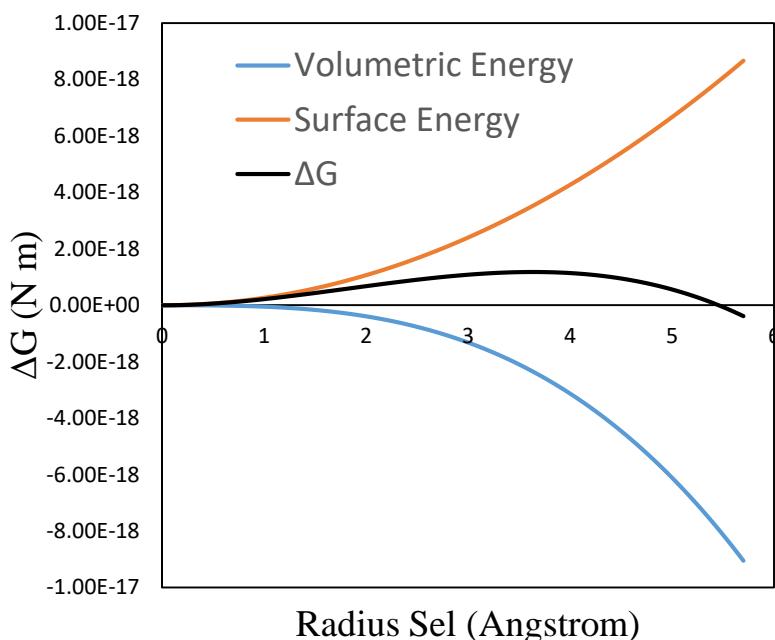
Dengan P merupakan tekanan, V adalah volume, S adalah entropi, μ adalah potensial kimia untuk masing-masing spesi i, A merupakan luas permukaan fase baru dengan nilai tegangan antar-muka σ fase-baru dan fase metastabil. Dalam penerapannya untuk proses pembentukan sel, menurut (Colton & Suh, 1987) system dianggap **isothermal reversible tertutup** dan **memenuhi kesetimbangan kimia** (Blander and Katz 1972; 1975), sehingga memberikan (Colton & Suh, 1987),

$$\Delta G = -V\Delta P + A\sigma \quad (2.2)$$

Kemudian fase baru yang terbentuk atau yang dinamakan sel, dianggap **berbentuk bola**, sehingga, akan mengikuti jari-jari bola, kemudian persamaan perubahan energy gibbs menjadi,

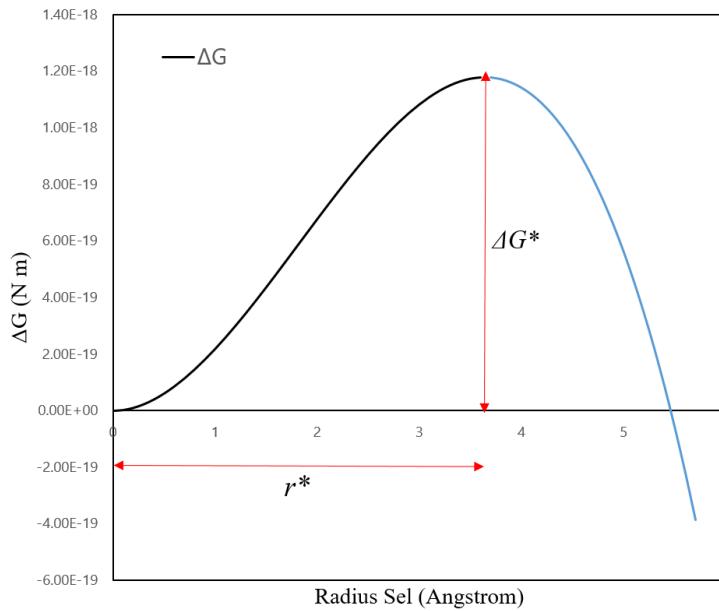
$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.3)$$

Dalam teori nukleasi klasik, proses nukleasi dibedakan menjadi dua, yaitu nukleasi homogen dan nukleasi heterogen. Persamaan (2.3) merupakan persamaan nilai **energy bebas gibbs** untuk system **homogen** tanpa adanya partikel solid, Pada persamaan, suku pertama yang merupakan fungsi beda tekanan adalah suku energy volumetric, kemudian suku kedua yang merupakan fungsi surface tension adalah suku energy permukaan. Keduanya akan saling berhubungan dalam fenomena nukleasi untuk proses foaming plastic mikroselular. Dengan masing masing V_b = volume *bubble nucleus*, ΔP = Tekanan gas dalam *bubble* A_{bp} = Luas permukaan *bubble* σ_{bp} = Surface energy pada polimer-*bubble interface*. (Okolieocha, 2015). Persamaan (2.3) dapat dengan mudah dijelaskan melalui **gambar 2.5** berikut,



Gambar 2.5 Pembentukan gelembung nukleasi berdasarkan fungsi energi bebas Gibbs pada nukleasi homogen (sel berbentuk bola dengan jari-jari r)

Apabila persamaan (2.3) dievaluasi dengan melihat (r) sebagai variable, maka kita dapat membentuk grafik kontribusi energy permukaan dan energy volumetric. Dengan membuat masing-masing plot energy terhadap jari-jari klaster atau nuclei, diperoleh masing masing nilai dari suku energy dan nilai energy bebas Gibbs pembentukan sel.



Gambar 2.6 Perubahan energi bebas pada nukleasi homogen (sel berbentuk bola dengan jari-jari r)

Pada **Gambar 2.6** dapat dilihat bahwa dengan semakin meningkatnya *interfacial* dengan r^2 dan meningkatnya volume energi bebas dengan r^3 , pembentukan gelembung berukuran kecil akan menyebabkan energi bebas meningkat sampai jari-jari gelembung nukleasi lebih besar dari ukuran kritis. *Critical radius* (r^*) berhubungan dengan energi bebas maksimum. Pada r^* , $(dG/dr) = 0$ dan $(d^2G/dr^2) < 0$, gelembung nukleus dalam ekulilibrium yang tidak stabil dengan lingkungan. Jika $r < r^*$, maka sistem dapat mengurangi energi bebasnya dengan melepaskan gas dalam polimer, dan jika $r > r^*$, maka pertumbuhan gelembung gas menyebabkan pengurangan energi bebas (Colton & Suh, 1987).

Penurunan persamaan (2.3) menghasilkan persamaan untuk jari-jari kritis sebagai berikut (r^*),

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad (2.4)$$

Persamaan diatas merupakan *persamaan Laplace-Kelvin* (Blander & Katz, 1975), Dapat pula ditulis sebagai berikut,

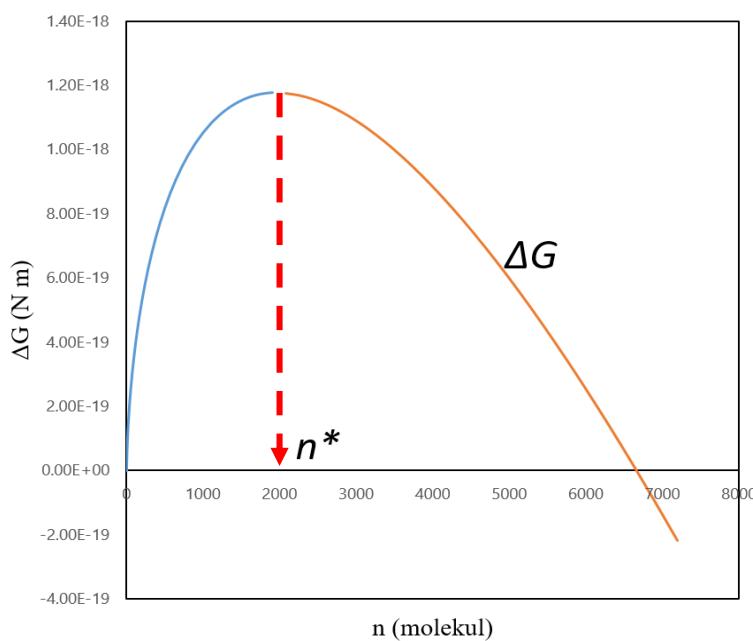
$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta P}$$

Dengan ΔP merupakan perbedaan **tekanan didalam nucleus dan tekanan di fase bulk**. Pada akhirnya, pengertian dari r^* menjadikan bahwa, jari-jari kritis merupakan jari-jari yang dibentuk oleh sejumlah molekul untuk membentuk nuclei stabil. Dalam suku jumlah molekul (n) yang menuju radius kritis r^* dapat diketahui dengan merubah ekspresi energy bebas gibbs dalam suku jumlah molekul, secara sederhana melalui penurunan, didapatkan,

$$\Delta G_{homogen} = -nkT + 4\pi^{1/3} \left(\frac{3kT}{P_{crit}} \right)^{2/3} \sigma n^{2/3} \quad (2.5)$$

Pada persamaan diatas, nilai ΔP didekati dengan tekanan gas didalam nuclei, disini P_{crit} untuk memudahkan. Pada saat ΔG maks, $dG/dn \rightarrow 0$, maka, **Jumlah molekul yang bergabung** untuk membentuk nuclei stabil adalah,

$$n^* = \frac{32\pi\sigma^3}{3kTP_{crit}^2} \quad (2.6)$$



Gambar 2.7 Perubahan energi bebas pada nukleasi homogen sebagai fungsi dari jumlah molekul gas (n).

Melalui plot jumlah molekul vs ΔG didapat grafik pada **gambar 2.7** dengan ΔG maks merupakan ΔG^* dan n^* merupakan jumlah molekul menuju nucleus kritis. Dengan mensubstitusikan nilai r^* dan atau n^* kedalam **persamaan energy bebas**

gibbs pada persamaan (2.3), Maka kita akan mendapatkan persamaan **energy bebas gibbs** yang harus dicapai untuk membentuk nucleus stabil, adalah,

$$\Delta G_{homogen}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta P)^2} \quad (2.7)$$

ΔG^* homogen merupakan juga **halangan energy atau batasan energy** yang harus dicapai untuk terjadinya **pembentukan (nukleasi) sel** (Blander & Katz, 1975) (Colton & Suh, 1987). Partikel atau cluster molekul harus **mendapatkan tingkatan energy** yang terus tinggi hingga mencapai maksimum ΔG^* apabila tidak, maka partikel atau cluster molekul ini akan kembali larut kedalam larutan polimer-gas. Ketika energi permukaan pada *interface* menurun atau tekanan saturasi meningkat, maka menyebabkan energi bebas *Gibbs* berkurang, dan akan ditunjukkan dengan meningkatnya laju nukleasi dan jumlah gelembung yang diproduksi (Colton and Suh 1986).

Kemudian, persamaan **nukleasi klasik** untuk proses pembentukan struktur sel, mengikuti fungsi eksponensial sebagai berikut, dengan menambahkan faktor pre-eksponensial yang memberikan arti kinetika gas molekul yang bergabung membentuk fase baru, sebagai berikut,

$$J = C_0 f_0 \exp\left(\frac{16\pi\sigma^3}{kT3(\Delta P)^2}\right) \quad (2.8)$$

C_0 merupakan konsentrasi gas dalam molekul per cm^3 yang merupakan juga nucleation sites, kemudian f_0 merupakan faktor frekuensi molekul gas untuk saling berkumpul membentuk fase baru. f_0 melambangkan kinetika gas molekul didalam larutan polimer-gas, penjelasan lebih detail terdapat di bagian **sub-bab 2.5.2**. Persamaan ini merupakan dasar berbagai persamaan yang sudah digunakan oleh (Martini, 1980) (Baldwin, 1981) dan (Colton and Suh 1986).

Keterbatasan pada persamaan CNT dalam menjelaskan fenomena nukleasi pada proses foaming plastic foam mikroselular memberikan beberapa modifikasi yang diperlukan pada persamaan. Menurut Colton pada 3 publikasinya, hal ini diakibatkan pada CNT tidak memperhitungkan keberadaan nilai energy yang berkurang akibat adanya perubahan volume polymer dan pengaruh free volume. Padahal, free volume akan berubah dengan adanya interaksi berupa ekspansi

termal, keberadaan gas terlarut dan keberadaan partikel padat (nucleating additives). Perubahan free volume akan mempengaruhi perubahan energy yang ada didalam system. Sehingga, Colton & Suh memperkenalkan modifikasi untuk nilai ΔG^* . Akibat adanya perubahan oleh perlakuan termal, gas terlarut dan aditif, maka nilai ΔG^* berkurang oleh adanya $\Delta \mathcal{U}$ yaitu perubahan energy potensial kisi (*lattice potential energy*). Nama ini untuk membedakan dengan ΔU (energy internal) pada termodinamika umum. Karena $\Delta \mathcal{U}$ diturunkan melalui beda potensial antar molekul yang dimodelkan melalui Lenard-Jones 6-12 potential. Secara sederhana dapat ditulis sebagai berikut,

$$\Delta G^{**} = \Delta G^* - \Delta \mathcal{U} \quad (2.9)$$

Nilai $\Delta \mathcal{U}$ merupakan perubahan kondisi awal energy potensial kisi dalam system polimer-gas \mathcal{U}_1 menuju \mathcal{U}_2 . Sebelum lebih jauh pada persamaan energy potensial kisi, dengan meninjau perubahan volume polimer akibat adanya perlakuan termal dapat dituliskan sebagai berikut,

$$\Delta V = \alpha_T (T_2 - T_{ref}) \quad (2.10)$$

Dengan α merupakan ekspansi termal. Kemudian perubahan volume akibat adanya gas terlarut, maka dapat dituliskan

$$\Delta V = V \Delta P / 3B(T) \quad (2.11)$$

Dengan ΔP merupakan beda tekanan system dan $B(T)$ adalah modulus bulk sebagai fungsi suhu. Suku-suku perubahan volume sebelumnya, kemudian disusun dalam satu persamaan dengan mengevaluasi nilai volume molar polimer awal, sehingga didapat V sebagai fungsi suhu dan gas terlarut,

$$V(T, P) = [V_0 + \alpha_T (T_2 - T_{ref})]^* \left[1 + \frac{\Delta P}{3B(T)} \right] \quad (2.12)$$

Di mana V_0 adalah volume polimer pada suhu referensi, T_0 , tanpa tekanan gas internal atau komponen terlarut. Persamaan menganggap bahwa efek dari setiap sifat termodinamika pada volume tidak tergantung pada efek lainnya. Akibat adanya pengaruh free volume, disini terjadi perubahan rantai polimer akibat relaksasi volume. Perubahan energi potensial sistem karena perubahan pada jarak

antara rantai polimer akan mempengaruhi jumlah energi yang dibutuhkan dari sumber lain untuk mendorong nukleasi. Colton menggunakan model (Yannas-Luise, 1983) untuk menjelaskan interaksi rantai polimer sebagai berikut,

$$R(T, P) = 2 \sqrt[3]{V(T, P) / \left(\frac{4}{3}\right)\pi N} \quad (2.13)$$

Kemudian Colton menentukan nilai energy potensial melalui hubungan persamaan Lennard-Jones 6-12. Model ini memperkirakan, energy potensial untuk 2 molekul yang saling tidak melakukan interaksi. Interaksi antar medan listrik dari molekul yang bermuatan negative, dan nuclei potensial yang bermuatan positif akan meningkatkan gaya interaksi diantara pasangan molekul ini yang bergantung pada sifat alamiah molekul dan jarak yang memisahkan antar keduanya. Menurut (Moore, 1972) Gaya yg terjadi akibat repulsive elektrostatis antara electron yang berada diluar dengan molekul (repulsive), dan gaya yang terjadi akibat net attraksi gaya dari posisi electron pada molekul satu dengan electron pada molekul yang lain (atraktif). Gaya repulsif terjadi dengan jarak yang lebih pendek antar molekul. Karena semakin dekat molekul, pada saat molekul akan saling tumpang tindih, energy yang perlu ditambahkan lebih besar, karena gaya tolak akan berkerja yang mendorong molekul-molekul saling berjauhan. Pada jarak tersebut, gaya repulsive (tolak-menolak) lebih besar dibandingkan gaya atraktif (Tarik-menarik). Dengan adanya pemisahan sebesar r , besarnya diwakili oleh inverse 13 orde melalui persamaan,

$$F_R = k_R r^{-13} \quad (2.14)$$

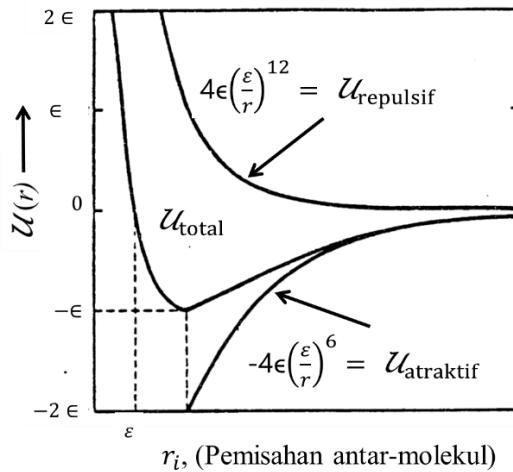
Gaya atraktif mencakup interaksi dipol-dipol molekul dan dispersi London. Nilainya berkurang dengan adanya pemisahan sebesar inverse 7 orde. Apabila molekul adalah sphere atau didekati dengan bentuk bola, maka gaya adalah isotropic. Ini diwakili oleh persamaan

$$F_A = -k_A r^{-7} \quad (2.15)$$

Kemudian jumlah kedua gaya yang berkerja antar molekul ini, memberikan,

$$\begin{aligned} \sum F &= F_A + F_R \\ F &= k_R r^{-13} + k_L r^{-7} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Kemudian, energy potensial diturunkan dengan menganggap semakin jauh jarak antar kedua molekul, nilai energy potensial adalah nol, $r = \infty$; $\mathcal{U}(r) = 0$. Ini diilustrasikan oleh grafik pada **gambar 2.8**,



Gambar 2.8 . Lennard-Jones potensial yang menunjukkan energy dari gaya-gaya antar molekul sebagai fungsi jarak yang memisahkan Energi potensial antar molekul kisi kemudian ditulis sebagai berikut,

$$\mathcal{U}(r) = \left(\left[\frac{k_R}{12} \right] r^{-12} - \left[\frac{k_A}{6} \right] r^{-6} \right) \quad (2.17)$$

Dalam bentuk standar, persamaan 2.17 dapat ditulis sebagai,

$$\mathcal{U}(r) = 4 \epsilon \left(\left[\frac{\epsilon}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\epsilon}{r} \right]^6 \right) \quad (2.18)$$

Dengan ϵ , merupakan nilai energy atraksi maksimum atau kedalaman energy potensial (dapat dilihat pada potensial minimum nilai total \mathcal{U} di **gambar 2.8**). Kemudian ϵ adalah nilai r untuk $\mathcal{U}(r) = 0$. Melalui persamaan tersebut, artinya dengan adanya perubahan jarak diantara molekul polimer, energy potensial kisi yang terdapat didalam matriks akan berubah. Nilai dari jarak antar molekul polimer akan berubah, ketika pelarut dengan molekul yang lebih kecil menempati kisi-kisi didalam polimer yang berupa volume kosong (free-volume fraction). Free volume ini juga akan berubah ukuran dan jumlahnya akibat adanya perlakuan termal pada sistem polimer (Van Krevelen, 2009). (Nagarajan, 1994) (Chow, 1995). Sehingga perubahannya dari kondisi awal (refrensi) menuju kondisi berikutnya akan

memberikan energy potensial kisi yang berubah pada saat proses foaming polimer melalui persamaan yang serupa, sebagai berikut,

$$\Delta \mathcal{U}(T, P) = \mathcal{U}_0 \left(\left[\frac{R_0}{R(T, P)} \right]^{12} - 2 \left[\frac{R_0}{R(T, P)} \right]^6 \right) \quad (2.19)$$

dimana \mathcal{U}_0 adalah kedalaman minimum energi dan R_0 adalah jarak antar-rantai pada saat equilibrium. Nilai ekuilibrium untuk \mathcal{U}_0 dapat diperkirakan melalui zero-point entalphy \mathcal{H}_0 . Dengan asumsi kisi packing heksagonal dan nilai koordinasi 12 (Yannas-Luise, 1983) sebagai pendekatan,

$$\mathcal{U}_0 = \mathcal{H}_0 / 6 \quad (2.20)$$

Dengan nilai \mathcal{U}_0 terhitung untuk polystyrene adalah 1.8 kcal/mole per unit (3.2 kT) (Yannas-Luise, 1983). Jarak interaksi karakteristik antar rantai pada saat kesetimbangan dapat dihitung dari volume van der Waals, V_w yang melambangkan kisi yang ditempati molekul polimer itu sendiri, dan diberikan oleh (Yannas-Luise, 1983), melalui model strophon (rantai molekul polimer dianggap dapat berputar dengan sudut tertentu),

$$R_0 = \sqrt[3]{2 \left(\left[\frac{3}{4(\pi N)} \right]^1 * V_w \right)} \quad (2.21)$$

Perubahan signifikan yang menarik adalah perubahan energi potensial sistem karena gas dan komponen terlarut. Persamaan kemudian menghasilkan energi potensial sistem pada suhu tertentu, tekanan gas terlarut. Perubahan $\Delta \mathcal{U}$ dapat dituliskan, sebagai fungsi suhu dan jarak rantai antar molekul,

$$\Delta \mathcal{U} = \mathcal{U}_1(R(P, T)) - (R(P_0, T_0) \mathcal{U}_0) \quad (2.22)$$

Kemudian nilai $\Delta \mathcal{U}$ ini dihitung dan siubsitusikan ke $\Delta G^{**} = \Delta G^* - \Delta \mathcal{U}$ (persamaan 2.8) untuk mendapatkan ΔG^{**} yang merupakan energy bebas gibbs kritis yang memperhitungkan perubahan ***energy potensial pada kisi*** yang berubah akibat perubahan suhu (Colton & Suh, 1987).

Menurut Kweeder 1993, beberapa keterbatasan pendekatan oleh Colton – Suh, Colton tidak membahas kesesuaian penggunaan potensial untuk menjelaskan perubahan energetik dalam sistem polimer. Sementara gaya dispersi London

memainkan peran besar dalam mekanika statistik, misalnya antar-molekul (dipol-dipol, misalnya) lainnya dan potensi intramolekul (getaran, rotasi) namun tidak diperhitungkan atau dibahas. Colton melakukan koreksi pada suku energy barrier atas dasar karena pada model sebelumnya milik (Martini 1980) dan (Youn 1986), masalah adalah pada suku energy dimana, sepertinya ada energy lain yang terlibat dalam nukleasi. Hal yang sama diungkapkan oleh (Ramesh, 1993), Colton melakukan pendekatan energy potensial melalui persamaan potensial L-J dari dua molekul yang tidak berinteraksi (terisolasi). Beberapa gaya lain seperti potensial intermolecular dan intramolecular yang ada namun tidak dipertimbangkan. Colton melaporkan bahwa polimer memiliki 13% volume bebas dalam matriksnya. Namun free-volume ini tidak diperhitungkan selama perhitungan.

Dalam suku eksponensial terutama berhubungan dengan halangan energy nukleasi, beberapa peneliti melakukan modifikasi (Han & Han, 1991) dan hal ini adalah wajar, salah-satunya mencoba untuk memperbaiki teori nukleasi melalui CNT dengan pendekatan serupa yang dilakukan oleh Colton & Suh, Han & Han mengusulkan dua perubahan berbeda pada energi bebas gibbs. Yang pertama didasarkan pada non-idealitas larutan polimer, Han dan Han memodifikasi suku energy melalui pendekatan ketidak-idealitas menurut teori Flory-Huggins (Flory, 1953) dan memperhitungkan perubahan dalam potensi kimiawi untuk pelarut. Kedua adalah kenyataan bahwa CNT mengasumsikan bahwa cluster kritis berada dalam kesetimbangan dengan fase curah metastabil. Namun faktanya sistem polimer, nukleasi selalu terjadi dalam kondisi jenuh. Tekanan uap ekuilibrium dan tekanan di dalam gelembung gas tidak selalu diharapkan sama. Sehingga adanya nilai perubahan energy gibbs yang dimodifikasi berdasarkan rumusan tersebut (Han & Han, 1990). Pada modelnya, mereka merumuskan persamaan energy barrier nukleasi baru dengan faktor frekuensi kinetic gas molekul dibuat sebagai konstanta penyesuaian (fitting parameter) dengan eksperimen.

2.5.2. Suku Kinetika (Suku Pre-Eksponensial)

Fenomena nukleasi sel pada proses pembentukan struktur selular dari foam plastic mikroselular mengikuti implementasi dari teori nukleasi klasik. Dalam teori nukleasi klasik, laju pembentukan pembentukan nuclei pada fase metastabil atau

supersaturasi, berkaitan dengan kinetika transisi fase (Volmer & Weber 1926) dan pembentukan nuclei berkaitan erat dengan energi aktivasi pembentukannya. Dengan pertimbangan termodinamika dan pendekatan kinetika pada fluktuasi spontan alamiah yang terjadi (Einstein 1910) dalam pembentukan nucleus kritis, maka kerja minimum yang dibutuhkan dapat dituliskan,

$$Nucleation Probability = e^{\left(-\frac{\Delta F_k}{k.T} \right)} = e^{\left(-\frac{16\pi\sigma^3 v_{droplet}}{3k^3.T^3 \log\left(\frac{p_{vap}}{p_{vap}^\infty}\right)} \right)} \quad (2.23)$$

Kemudian dengan prinsip dasar dari teori ini yang menganggap bahwa terjadinya fluktuasi memberikan sebuah nucleus kritis yang dapat terbentuk ataupun menghilang kembali. Kemudian, Onsager mengembangkan ide yang menerapkan hukum makroskopis untuk entitas mikroskopis seperti embrio gelembung yang mengandung kelompok molekul gas.(Onsager 1931).

Distribusi laju pengurangan dan penambahan molekul pada persamaan nukleasi klasik, bermula dari persamaan Fokker-Planck, yang tertulis sebagai,

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ f_0 \left[\frac{\partial f(n, t)}{\partial n} + \frac{\partial f(n, t)}{kT} \frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n} \right] \right\} \quad (2.24)$$

Pada persamaan diatas, $f(n, t)$ merupakan distribusi dari molekul n dengan ukuran tertentu sebagai fungsi waktu t dan f_0 merupakan koefisien yang memperhitungkan laju penyatuan tiap molekul yang bertumbuhan dan dinamakan factor frekuensi. Persamaan Fokker-Planck adalah hasil estimasi persamaan beda hingga (finite difference equation) dengan persamaan diferensial yang diperoleh setelah diperluas dalam deret Taylor (McQuarie, 1987)

Diawali dengan neraca molekul dan premis bahwa laju perubahan fungsi distribusi kluster, $f(n, t)$ hanya terkait dengan laju penambahan atau pengurangan molekul didalam nuclei clusters, menurut (Feder 1966), dapat secara matematis dituliskan,

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = -f(n, t)[\beta_0 A(n) + \epsilon_0(n)A(n)] + f(n-1, t)\beta_0 A(n-1) + \dots + f(n+1, t)\epsilon_0(n+1)A(n+1) \quad (2.25)$$

Dengan β_0 , dan ϵ_0 merupakan laju kondensasi dan evaporasi masing-masing untuk molekul yang bergabung dan meninggalkan kluster dari fase induk

N adalah jumlah total molekul dalam sistem dan A adalah luas permukaan sebuah nuclei kritis yang merupakan fungsi dari jumlah molekul dalam nuclei kritis (n). Dalam keadaan *steady-state* maka $\mathbf{f}(\mathbf{n},\mathbf{t})$ menjadi $\mathbf{f}(\mathbf{n},\mathbf{0})$ sehingga,

$$f(n, 0)\beta_0 A(n) = f(n, 0)(n + 1)\varepsilon_0(n + 1)A(n+1) \quad (2.26)$$

Kemudian $f(n, 0)$ disubstitusikan pada $f(n, t)$ sehingga mendapatkan persamaan,

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = \beta_0 A(n)f(n, 0) \left\{ \frac{f(n, t)(n + 1)}{f(n, 0)(n + 1)} - \frac{f(n, t)(n)}{f(n, 0)(n)} \right\} - \beta_0 A(n - 1)f(n, 0)(n - 1) \left\{ \frac{f(n, t)(n)}{f(n, 0)(n)} - \frac{f(n, t)(n - 1)}{f(n, 0)(n - 1)} \right\} \quad (2.27)$$

Melalui **perluasan dengan deret Taylor** pada persamaan differensial diatas, didapat, dengan f_0 merupakan produk dari β_0 , dan ε_0

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ f_0 \left[\frac{\partial f(n, t)}{\partial n} + \frac{\partial f(n, t)}{kT} \frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n} \right] \right\} \quad (2.28)$$

Menurut Frenkel, (1955); Feder, et al., (1966); Zeldovich, (1942); Blander dan Katz, (1975) bersama dengan sebagian besar penulis lain berasumsi bahwa distribusi cluster molekul ekuilibrium mengikuti distribusi Boltzmann. Sehingga menjadikan $f(n)$ hanya sebagai distribusi tunggal terhadap molekul, yang dapat dituliskan,

$$f(n) = C_0 e^{-\frac{\Delta G(n)}{kT}} \quad (2.29)$$

C_0 merupakan konsentrasi jumlah gas didalam suatu volume cluster molekul. Perlu dicatat bahwa distribusi cluster, $f(n)$ dalam persamaan tidak lagi merupakan fungsi waktu karena pada kesetimbangan, **jumlah bersih cluster dari ukuran tertentu, n , tidak berubah.** Menurut Feder, et al., 1966 dan Wilt, 1986, nilai f_0 pada pers. Fokker-Planck, adalah **fungsi kinetic molekul dan luas permukaan cluster.** Sehingga,

$$f_0 = \beta A \quad (2.30)$$

Menggunakan persamaan distribusi cluster dan memperkenalkan koefisien β yang merupakan faktor kinetic molekul, maka persamaan integrasi laju nukleasi steady-state didapatkan melalui persamaan Fokker-Planck. Persamaan integral laju nukleasi steady-state yang didapatkan melalui persamaan Fokker-Planck, (Zeldovich, 1942; Frenkel, 1955; Feder, et al., 1966; Blander and Katz, 1975; Wilt, 1986) dapat dituliskan,

$$J = \frac{\beta}{\int_0^\infty \frac{dn}{C_0 e^{\left(-\frac{\Delta G(n)}{kT}\right)}}} \quad (2.31)$$

Untuk menyelesaikan integrasi, perubahan energi Gibbs diperluas dalam deret Taylor pada n^* dan kemudian deret diakhiri setelah dua suku deret (truncated taylor series), yang menghasilkan pendekatan kuadratik untuk nilai ΔG , sebagai,

$$\Delta G(n) = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta P)^2} - \frac{kT(\Delta P)^2}{64\pi\sigma^3} (n - n_c) \quad (2.32)$$

Penggunaan (*truncated taylor series*) sekitar $(r - r^*)$ untuk pendekatan ΔG adalah tepat. Penggunaan estimasi kuadratik ini memadai karena kontribusi terbesar dari integral yang digunakan untuk memperkirakan ΔG , terjadi pada jari-jari sangat dekat dengan radius kritis. Kemudian persamaan untuk $\Delta G(n)$, disubstitusikan ke persamaan integral J , lalu integrasi dilakukan pada batas 0 hingga ∞ maka akan didapatkan persamaan akhir sebagai,

$$J = \frac{\sqrt{kT}\Delta P\beta AC_0}{8\pi\sigma^{3/2}} e^{\left(-\frac{\Delta G(n)}{kT}\right)} \quad (2.33)$$

Meskipun bentuk lain persamaan diatas memiliki ekspresi sebagai berikut (Frenkel, 1955; Feder, et al., 1966; Blander and Katz, 1975),

$$J = Z\beta AC_0 e^{\left(-\frac{\Delta G(n)}{kT}\right)}$$

Sehingga dengan begitu, $\frac{\sqrt{kT}\Delta P}{8\pi\sigma^{3/2}}$ merupakan faktor Zeldovich yang merupakan **faktor termodinamik**, dapat dilambangkan dengan Z (White, 1969, Wegener, 1987; Shafi and Flumerfelt, 1996, 1997).

$$Z = \sqrt{\left[\frac{1}{2kT\pi} \frac{d^2\Delta G(n)}{dn^2}\right]} = \frac{\sqrt{kT}\Delta P}{8\pi\sigma^{3/2}} \quad (2.34)$$

Pada persamaan akhir untuk laju nukleasi, yaitu,

$$J = Z\beta AC_0 e^{\left(-\frac{\Delta G(n)}{kT}\right)} \quad (2.35)$$

Faktor kinetic f_0 , dapat dimasukkan. Menurut Janani, 2010. Faktor kinetic atau yang disebut faktor frekuensi, merupakan laju penyatuan molekul, dengan dikalikan oleh faktor termodinamik Z , maka Zf_0C_0 disebut faktor pre-eksponensial.

$$f_0 = \beta A \quad (2.36)$$

β merupakan kinetika molekul gas pada permukaan dari klaster nuclei (McDonald, 1962; Bromberg, 1980) Persamaan untuk frekuensi dalam teori nukleasi klasik mengikuti teori yang dikemukakan oleh (Farkas, 1927). mengenai kinetika nukleasi pada kasus uap super jenuh bahwa benturan molekul dalam ruang secara acak dapat menyatukan beberapa molekul kemudian membentuk nuklei, atau fase baru. Asumsi ini berdasarkan kecenderungan suatu molekul yang terlarut dalam suatu fluida, akan bergerak secara acak meskipun dalam keadaan fluida yang tenang (Gerak Brown).

$$f_0 = Z \cdot (4\pi r_c^2) \beta_{tumbukan} \quad (2.37)$$

Pada gerak Brown, Einstein menunjukkan bahwa difusi suatu objek yang mengalami gerakan Brown akan berdifusi pada laju tertentu dan laju ini bergantung pada jumlah atom atau molekul dalam satu mol cairan (Einstein, 1906). Menurut (Goel & Beckman 1995) penentuan faktor frekuensi f_0 ditentukan oleh Zeldovich Factor dan Laju Tumbukan molekul terhadap nuclei kritis Dimana Laju Tumbukan molekul dikalikan dengan Faktor Zeldovich (Z) dan $\beta_{tumbukan}$ pada permukaan nuclei kritis. Meskipun Zeldovich meninjau fenomena nukleasi ini pada kavitasi pendidihan, untuk kasus ini berlaku $Z = 0.01$

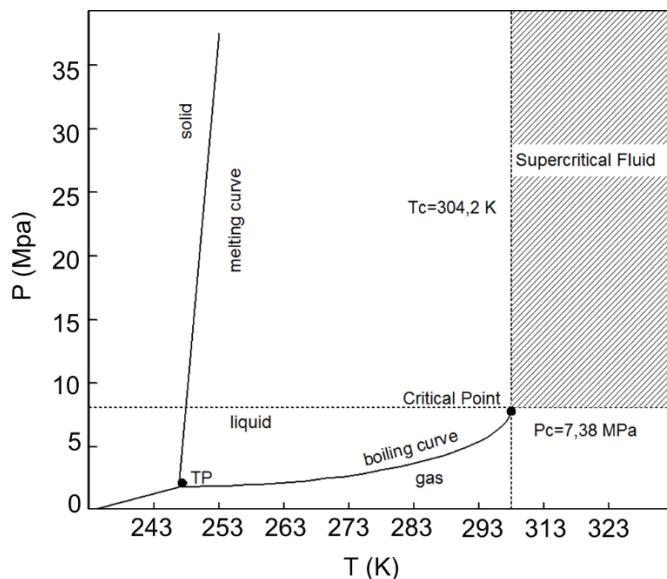
Kemudian nilai tumbukan ini didapatkan dari persamaan yang diturunkan oleh (Reiss 1955), (Reiss 1950) sehingga akan mempengaruhi faktor pre-eksponensial factor, sehingga $\beta_{tumbukan}$ menjadi (Janani and Famili 2010)

$$\beta^*(n) = \frac{D}{|l|^2} \frac{3}{C_0} \quad (2.38)$$

Dimana C_0 merupakan konsentrasi molekul dengan $|l|$ merupakan *mean jump length* molekul yang bergerak berdasarkan kecepatan D (diffusivitas). Menurut Reiss, nilai ini cukup akurat digunakan dalam penggunaannya di pre-eksponensial factor dalam persamaan nukleasi klasik. Menurut Martini (1981) dan Waldman (1982), nilai l atau mean jump length molekul CO₂ didalam polystyrene mengikuti bentuk heksagonal packing dari site yang tersusun didalam matriks polistiren. Nilainya diperkirakan 6.91×10^{-7} cm atau 7A.

2.3 Supercritical CO₂

Salahsatu keunggulan dari penggunaan PBA (Physical Blowing Agent) dalam pembuatan larutan polimer-gas untuk proses foaming adalah tidak meninggalkan residiu dari blowing agent, sehingga cocok untuk aplikasi pengemasan makanan dan produk medis (Iannace and Park 2015). PBA yang umum digunakan biasanya inert namun bersifat soluble, contohnya clorofluorokarbon (CFC), hidroklorofluorokarbon (HFC141b) dan (HFC142b); hidrokarbon (HC) propana, butana, dan pentana; dan gas N₂ atau CO₂ (Iannace and Park 2015; Wypych 2017). Bagaimanapun kekhawatiran akan penipisan lapisan ozon, potensi pemanasan global, toksitas blowing agent, dan alasan keamanan seperti mudah terbakar, yang menyertai blowing agent jenis HC, HCFC, HFA dan CFC konvensional, sehingga penggunaanya semakin diperketat melalui pakta Montreal Protocol dll (Lee and Park 2017).



Gambar 2.9 Diagram fase P vs T untuk komponen CO₂

Sehingga, blowing agent dengan tingkat resiko rendah dan ramah lingkungan semakin banyak dikaji, seperti N₂ dan CO₂, terlebih dalam kondisi superkritis yang mudah dicapai, memberikan beberapa keuntungan dalam teknologi pemrosesan. Fluida superkritis didefinisikan sebagai substansi yang dikondisikan berada pada suhu dan tekanan diatas nilai kritis, sehingga memiliki viskositas dan diffusivitas seperti gas, namun memiliki densitas seperti liquid. Dikarenakan kondisi kritis yang mudah dicapai pada CO₂ yaitu suhu kritis sebesar 31,1 °C dan tekanan kritis sebesar

7.38 MPa, property seperti viskositas, densitas dan diffusivitas dapat dengan mudah dikondisikan dengan mengatur kondisi operasi (J. K. Lee et al. 2017). Tunabilitas sifat-sifat tersebut memberikan peluang dalam memodulasi interaksi polimer-blowing agent. Daya tarik lebih lanjut dari penggunaan CO₂ terkait dengan beban yang lingkungan lebih rendah dibandingkan dengan blowing agent konvensional lainnya (Di Maio & Kiran 2018; Tsivintzelis et al. 2016; Tomasko et al. 2009; Salerno and Domingo 2019). Sehingga penggunaan CO₂ superkritis dapat diterapkan baik untuk pemrosesan polimer batch maupun kontinyu.

2.3.1. Diffusivitas Supercritical CO₂

Diffusi merupakan mekanisme perindahan utama dalam pertumbuhan bubble, terlepas apakah kasusnya pada foaming termoplastik atau thermosetting. Difusi terjadi setiap saat, diakibatkan driving force gradient konsentrasi pada antarmuka-sel/polimer, ketika sel mulai tumbuh, peningkatan volume sel mengakibatkan berkurangnya konsentrasi gas menuju sel dari dalam matriks polimer (Lee, Park, & Ramesh 2007). Diffusivitas akan menentukan seberapa cepat penetrasi gas CO₂ kedalam matriks polimer, sehingga aksesibilitas CO₂ tentunya harus dipertimbangkan untuk memperhitungkan waktu yang harus ditempuh untuk membuat kondisi super-saturasi pada larutan polimer-gas (R. Li et al. 2015; J. K. Lee et al. 2017; Lee & Scholz 2009). Pada saat berlangsungnya proses diffuse, terdapat 2 tahapan yaitu ketika konsentrasi penetrant secara kontinyu berubah (unsteady-diffusion) hingga mencapai ekuilibrium ketika konsentrasi penetrant menjadi tidak berubah terhadap waktu (steady-diffusion) (J. K. Lee et al. 2017). Pada Unsteady-Diffusion, dimana flux perpindahan massa berubah terhadap waktu, sebelum proses berlangsungnya diffuse menuju keadaan setimbang (ekuilibrium). Beberapa model untuk diffuse unsteady sudah dirangkum dalam paper (J. K. Lee et al. 2017) berkaitan dengan diffuse fluida superkritis didalam polimer, seperti model Park-Crank, model dual-sorption, model gas-polymer matrix, model free volume, model transfer massa dan beberapa model empiris.

Dari beberapa model, Crank's Model dan Mass Transfer Model paling sering digunakan. (J. K. Lee et al. 2017; Crank 1975; Sato et al. 2001). Dalam model transfer massa, model ini mengikuti Hukum Kedua Fiks, melalui model ini dapat menentukan koefisien diffusivitas dengan cara mengukur konsentrasi gas didalam

matriks polimer. Prosedural dasar dari model ini dengan cara eksperimental fitting data konsentrasi gas dengan data yang diprediksi. Dalam keadaan transient, konsentrasi penetrasi dapat diekspresikan oleh fungsi waktu dan lokasi gas didalam spesimen. Koefisien difusi adalah parameter optimasi dalam fungsi ini. Persamaan mendasar untuk model ini adalah (J. K. Lee et al. 2017),

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.39)$$

Dengan C adalah konsentrasi gas, t adalah waktu dan x adalah arah pergerakan gas di dalam spesimen dan D adalah koefisien diffusivitas. Persamaan ini telah dimodifikasi oleh beberapa studi (Kundra et al. 2011). Dengan menerapkan kondisi batas, kondisi initial akan diberikan dengan menetapkan $t = 0$, disini dianggap belum terdapat konsentrasi gas didalam polimer (Crank 1975),

$$C(x, 0) = 0 \quad 0 < x \leq L$$

$$C(0, t) = C(t) \quad 0 \leq t \leq T$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x = L \quad \text{when } 0 \leq t \leq T$$

Persamaan ini dapat didekati secara numeric, sehingga penyelesaian untuk menentukan koefisien diffusivitas atau waktu penjenuhan dengan kondisi tertentu, atau gradient konsentrasi pada posisi di dalam matriks polimer melalui asumsi nilai awal mengikuti prosedural iterative (Arora et al, 1998a; Durrill and Griskey 1966; Kumar & Weller 1994; J. K. Lee et al. 2017; Vipin Kumar and Stolarszuk 1999),

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = \sum_{n=0}^x \frac{4(-1)^n}{(2n+1)\pi} \cos\left(\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \frac{2x}{L}\right) \exp\left(-\frac{tD}{(L/2)^2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2\right) \quad (2.40)$$

Nilai koefisien Diffusivitas suatu gas didalam matriks polimer dapat didekati melalui persamaan teoritis (Gendron 2004). Dalam pendekatan nilai koefisien diffusivitas sebuah gas didalam matriks polimer, dapat didekati persamaan *Arrhenius Thermal Dependency* (Lee, Park, & Ramesh 2007; Mozaffari, et al 2010; Gendron 2004),

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{R.T}\right) \quad (2.41)$$

Dengan nilai D_0 dan E_D dapat diperoleh melalui beberapa korelasi yang diberikan

oleh (Durrill & Griskey 1966; 1969; Griskey 1995; Mozaffari, et al 2010) untuk system Polystyrene dan CO₂ pada suhu tertentu.

2.3.2. Solubilitas Supercritical CO₂

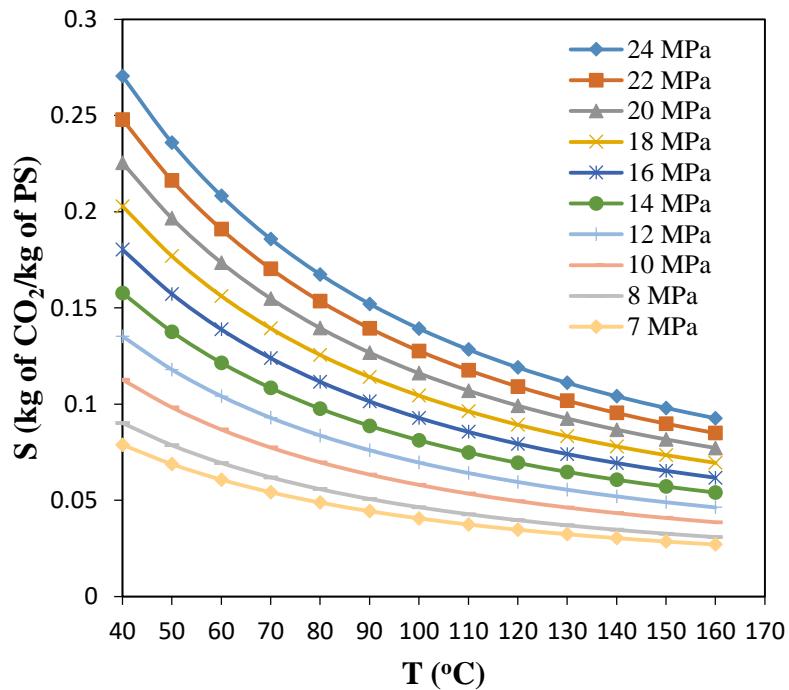
Solubilitas dapat menggambarkan bagaimana ketertarikan atau affinitas dari sebuah pelarut (blowing agent) terhadap polimer (R. Li et al. 2015). Sehingga solubilitas akan menentukan seberapa banyak blowing agent yang dapat larut didalam matriks plastic polimer (Hasan 2013; Lee & Scholz 2009). Informasi mengenai solubilitas solvent blowing agent terhadap polimer sangat krusial mengingat jumlah konsentrasi gas akan menentukan ukuran sel dan jumlah sel yang akan terbentuk dalam proses pembuatan plastic foam mikroselular (H. Guo, et al 2015; J. K. Lee et al. 2017). Dengan larutnya sejumlah blowing agent kedalam polimer, maka viskoelastik dari polimer turun dan meningkatkan *free volume* dari polimer (Kikic 2009). Beberapa kajian dan data solubilitas sudah tersedia, dengan berbagai system polimer-CO₂ (Hasan 2013; J. K. Lee et al. 2017). Cukup banyak model pendekatan termodinamika telah dikembangkan mempelajari perilaku kesetimbangan fase antara fluida superkritis dan polimer (Tsivintzelis et al. 2016; J. K. Lee et al. 2017), menggunakan teori dasar berbagai persamaan keadaan (*Equation of State*) secara empiris maupun model teoritis. Selain melalui persamaan keadaan (*Equation of State*), pendekatan termodinamika statistikal muncul dengan beberapa kelebihan dalam akurasi, parameter, sedikit penggunaan data dan model yang lebih reliable.

Studi Hukum Henry sebagai dasar perhitungan solubilitas fluida gas atau superkritis dapat digunakan meskipun bukan termasuk model berdasarkan persamaan keadaan. Beberapa menggunakannya sebagai korelasi perhitungan solubilitas dari fitting parameter yang sudah didapatkan sebelumnya dengan persamaan eksponensial (Sato et al. 1996). Bagaimanapun Hukum henry hanya akurat pada tekanan rendah dan deviasi semakin besar di tekanan gas yang tinggi (Stiel & Harnish 1976; Durrill & Griskey 1966; 1969; J. K. Lee et al. 2017). Studi lain memperbaikinya dengan cara memperhitungkan sorpsi isothermal Langmuir didalam microvoid (Eslami and Florian Muller-Plathe 2007). Selain itu, terdapat model sel (*cell theory*) klasik berdasarkan segmen-segmen rantai molekul polimer yang terisi oleh sejumlah molekul molekul pelarutnya (Flory 1941; Huggins 1941)

lebih dikenal dengan Flory-Huggins theory. Teori ini berdasarkan asumsi di mana segmen polimer dan molekul pelarut bisa menggantikan satu sama lain dalam satu *liquid lattice*. Energi pencampuran untuk sistem campuran ini merupakan bagian dari masing-masing entalpi dan entropi pencampuran. Model ini menunjukkan bahwa property termodinamik dari campuran sangat bergantung pada property komponen murninya (J. K. Lee et al. 2017). Beberapa kelemahan model Flory-Huggins dimodifikasi oleh model berikutnya berdasarkan kisi fluida (*lattice fluid*) (Lacombe and Sanchez 1976; Sanchez and Lacombe 1978) dalam teori Sanchez-Lacombe ini sel sel kosong diperkenalkan dalam kisi untuk menggambarkan perubahan entropi ekstra dalam sistem sebagai fungsi volume dan suhu sistem campuran polimer/gas. Perubahan volume hanya terjadi ketika lubang baru atau site kosong terjadi pada kisi-kisi karena ukuran kisi atau volume sel (yaitu, volume yang ditempati) adalah tetap. Sama seperti teori Flory-Huggins, Sanchez-Lacombe EOS membutuhkan parameter karakteristik p^* , T^* dan v^* dalam perhitungan (J. K. Lee et al. 2017). Model tersebut diperbaiki oleh (Panayiotou 1987) dengan memperhitungkan interaksi kuat dari ikatan hydrogen pada system polimer-solvent. Untuk memperbaiki model Flory-Huggins, *hole theory* diajukan oleh Simha dan Somcynsky berdasarkan *lattice hole theory* (Simha and Somcynsky 1969; Lee & Park 2014). Model hole-lattice theory mempertimbangkan kisi sel, yang masing-masing dapat mengakomodasi molekul kecil atau segmen rantai. Serupa dengan *lattice fluid model*, *hole theory* memperkenalkan ruang kosong sebagai lubang dalam kisi, yang dapat menggambarkan ekspansi termal. Pada Simha-Somcynsky EOS parameter karakteristik dihitung dengan pendekatan “square well” pada cell potential. Tidak seperti Sanchez-Lacombe EOS, disini perubahan tekanan dan suhu mempengaruhi volume sel yang sudah ditempati sebelumnya. Menariknya dari perbedaan S-S EOS dan S-L EOS adalah pada kesesuaian dan konsistensi terhadap data percobaan, dimana S-S EOS cukup akurat untuk data polimer sedangkan S-L EOS akurat untuk data gas (J. K. Lee et al. 2017; Q. Guo et al. 2007). Model lainnya yaitu *Statistical Association Fluid Theory* (Lee and Park 2014) dimana ini merupakan teori *EOS based* yang menganggap fluida real berada di ruang kontinyu daripada di kisi (lattice) (Chapman et al. 1989; J. K. Lee et al. 2017). Dalam model SAFT, liquid (molekul) digambarkan sebagai segmen spherical berukuran sama

yang berinteraksi sesuai dengan *square-well potential* (Ott and Caneba 2010; Huang and Radosz 1990; Chapman et al. 1989). Selain model diatas, beberapa model berdasarkan grup kontribusi dapat diterapkan untuk system polimer-solvent (Wibawa et al. 2002). Beberapa model termodinamika untuk solubilitas CO₂ yang sudah dijelaskan akan kemudian disesuaikan dengan beberapa teknik pengukuran secara eksperimental seperti metode gravimetrik, piezoelectric (Wibawa et al. 2002), teknik manometrik, *pressure decay* (Sato et al. 2001), pengukuran kromatografi dan metode spektroskopik (J. K. Lee et al. 2017).

Untuk solubilitas CO₂ superkritis didalam polystyrene, pengukuran sudah dilakukan berdasarkan korelasi data pengukuram eksperimental menggunakan metode *pressure decay* dan dengan S-L EOS dengan hasil yang cukup akurat (Hilic et al. 2001; Sato et al. 1996; 1999; Sun et al. 2015). Menariknya, pada studi (Sato et al. 1996) mengenai solubilitas CO₂ & N₂ superkritis untuk data pada suhu dan tekanan tinggi, keduanya memiliki prilaku berbeda terhadap kelarutannya di dalam matriks polystyrene. N₂ memperlihatkan *reverse solubility* pada suhu tinggi dimana solibilitas tetap naik pada suhu tinggi berkebalikan dengan CO₂ dimana solibilitas semakin turun pada suhu tinggi untuk tekanan tertentu, bagaimanapun pada tekanan 20 MPa, suhu 100°C dan 180°C, solubilitas CO₂ 7-16 kali lebih besar dibandingkan N₂ (Sato et al. 1996; Lee and Scholz 2009). Hal ini diakibatkan nitrogen memiliki property suhu kritis yang rendah yaitu -140°C perilaku yang serupa dapat dilihat untuk oksigen hydrogen atau helium (Sato et al. 1996; Lee and Park 2014) Kecilnya solubility N₂ juga didukung oleh kontribusi hole filling pada sorpsi gas, hal ini tentunya juga akibat perbedaan interaksi gas-polimer, ukuran molekul gas dan *hole* nya (Sato et al. 1999; Lee & Park 2014).



Gambar 2.10 Perhitungan solubilitas terhadap suhu system Polystyrene-CO₂
(perhitungan berdasarkan S-L EOS korelasi oleh (Sato et al. 1996))

Data eksperimen dari (Sato et al. 1996) dikorelasikan dengan (*Equation of State*) Sanchez-Lacombe (Sanchez & Lacombe 1978 Panayiotou 1987) untuk menghitung nilai solubilitas pada suhu 40-160 °C dan tekanan 7-24 MPa.

$$\tilde{P} = -\tilde{\rho}^2 - \tilde{T} \left[\ln(1-\tilde{\rho}) + (1 - \frac{1}{r})\tilde{\rho} \right] \quad (2.42)$$

Dengan masing masing *reduced properties*,

$$\tilde{P} = P / P^* \quad \tilde{\rho} = \rho / \rho^* \quad \tilde{T} = T / T^* \quad r = M \cdot P^* / R T^* \rho^*$$

Dimana nilai bertanda (*) merupakan parameter karakteristik masing masing untuk nilai tekanan, densitas dan suhu (Sun et al. 2015). Lalu dengan menerapkan kaidah pencampuran (*Mixing Rule*) dan *Combining Rule* (Poling, et al 2000; Iannace and Park 2015) didapat,

$$P^* = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j P_{ij}^* \quad (2.42a)$$

$$P_{ij}^* = (1 - k_{ij}) \sqrt{(P_i^* P_j^*)} \quad (2.42b)$$

$$T^* = P_i^* \sum_i (\phi_i^0 T_i^* / P_i^*) \quad (2.42c)$$

$$\frac{1}{r} = \sum_i (\phi_i^0 / r_i^0) \quad (2.42d)$$

$$\phi_i^0 = (\phi_i^0 P_i^* / T_i^*) / \sum_j (\phi_j^0 P_j^* / T_j^*) \quad (2.42e)$$

$$\phi_i = (w_i / \rho_i^*) / \sum_j (w_j / \rho_j^*) \quad (2.42f)$$

Dimana T_i^* , P_i^* , ρ_i^* , dan r_i^0 merupakan parameter karakteristik untuk komponen 1 dalam kondisi murni. Dengan menganggap monodisperse polystyrene memiliki berat molekul 7.03×10^4 dan tidak larut dalam fase gas CO₂, kemudian μ_1 dihitung dengan persamaan,

$$\begin{aligned} \mu_1 = RT & \left\{ \frac{\ln \phi_1 + (1 - r_1/r_2)\phi_2 + r_1^0 \tilde{\rho} (P_1^* + P_2^* - 2P_{12}^*)}{(P_1^* \tilde{T}_1) \phi_2^2} \right\} + \\ r_1^0 RT & \left\{ \frac{-\tilde{\rho}}{\tilde{T}_1} + \frac{\tilde{P}_1}{(\tilde{\rho} \tilde{T}_1)} + \left(\frac{1}{\tilde{\rho} - 1} \right) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(\frac{1}{r_1^0} \right) \ln \tilde{\rho} \right\} \end{aligned} \quad (2.42g)$$

Persamaan kemudian diselesaikan lalu parameter biner k_{ij} ditentukan untuk mendapatkan fitting yang tepat dengan data eksperimen

Tabel 2.1 Parameter Karakteristik untuk S-L EOS

Material	ρ^* (kg/m ³)	P^* (MPa)	$T^*(K)$
<i>Polystyrene</i>	1108	387	739.9
<i>CO₂</i>	1580	720.3	$208.9 + 0.459T - 7.56 \times 10^{-4}T^2$

Sumber :(Sun et al. 2015; Sato et al. 1996; 1999)

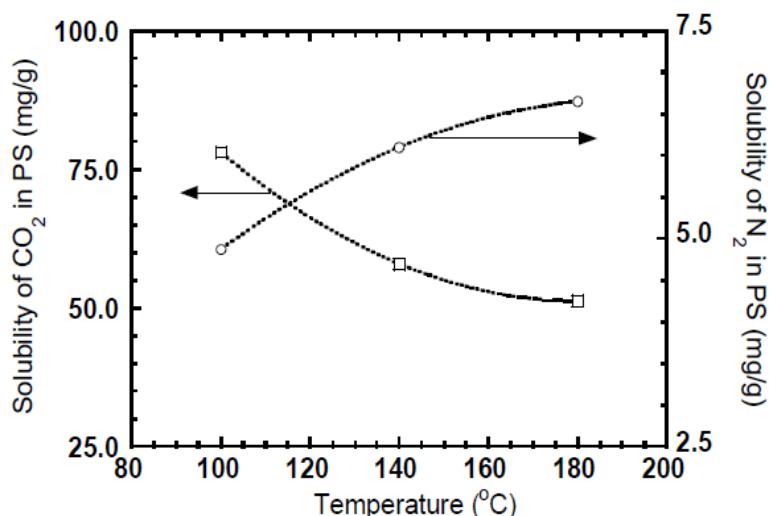
$$k_{12} = 0.289 - 9.800 \times 10^{-4}T \quad (2.43)$$

Setelah mendapatkan parameter biner, melalui korelasi dengan hukum Henry didapatkan konstanta Henry, K_P (kg MPa cm⁻³ (STP)) (Sato et al. 1996), untuk system Polystyrene-CO₂ diberikan,

$$\ln \left(\frac{1}{K_P} \right) = 6.498 + 2.380 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \quad (2.44)$$

Dengan mendapatkan nilai K_P akan didapatkan nilai masing masing solubilitas pada tekanan tertentu dan suhu tertentu. Dari **Gambar 2.10 dan 2.11** dengan jelas memperlihatkan bahwa solubilitas pada tekanan penjenuhan tinggi akan

menurunkan nilainya, sedangkan dengan tinggi nya tekanan penjenuhan, akan meningkatkan solubilitas sesuai Hukum Henry.



Gambar 2.11 Perbandingan nilai solubilitas N₂ dan CO₂ didalam Polystyrene terhadap suhu system (Gendron 2004)

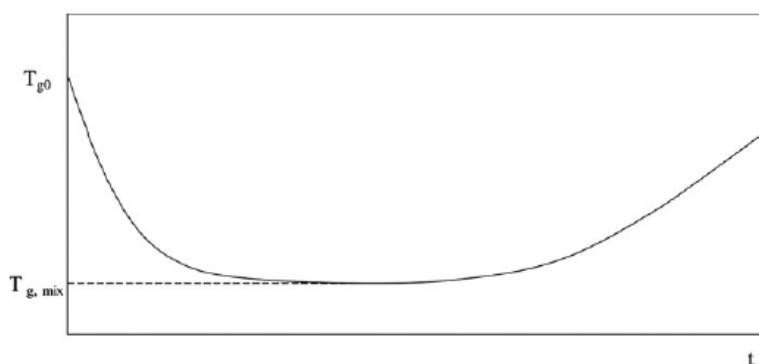
Sehingga untuk mendapatkan struktur selular dengan jumlah sel mendekati 10^{15} dan ukuran sel dibawah 10 mikrometer, suhu penjenuhan plastic polimer dengan CO₂ perlu dipertimbangkan, ini didukung dengan beberapa studi yang melakukan penjenuhan di suhu yang justru relative lebih rendah, (Ruiz, et al. 2011; H. Guo and Kumar 2015; Duvigneau, et al 2015; Guo et al 2015; Forest et al. 2015b), selain itu, mengingat bahwa persamaan nukleasi klasik pada pembentukan sel merupakan fungsi pre-eksponensial dari konsentrasi gas di dalam matriks polimer (Sun et al. 2016; H. Guo and Kumar 2015; Okolieocha et al. 2015).

2.4 Plastisisasi Polymer

Salah satu konsekuensi dengan melarutkan sejumlah *blowing agent* kedalam polimer adalah penurunan suhu transisi gelas polimer karena efek plastisisasi, atau lebih dikenal dengan T_G *decline*. Ketika sejumlah blowing agent yang terserap kedalam plastic polimer, maka molekul *blowing agent* ini akan bertindak seperti pelumas/*lubricants* sehingga membuat rantai polimer bebas bergerak, karena menurunnya sifat viskoelastik dari plastic polimer, meningkatkan *free volume* dari plastic polimer, lebih jauh plastic polimer melunak (Kikic 2009; Gutiérrez et al. 2014). Dengan ini, mengakibatkan property dari plastic polimer

berubah ditandai dengan turunnya T_g (Gutiérrez et al. 2014). Peristiwa ini bermanfaat dalam proses pembentukan foam karena pada saat pemanasan polimer terjenuhkan oleh *blowing agent*, kondisi suhu hanya perlu dinaikkan ke suhu transisi glass dari sistem gas-polimer untuk menghasilkan sejumlah sel melalui peristiwa nukleasi (Nee 2015). Pada saat proses *foaming* suhu foaming sangat mempengaruhi struktur mikro dari foam terbentuk (Ding, Ma, and Zhong 2013; Guo and Kumar 2015; Li et al. 2015), ketika T_g tercapai melalui proses foaming, maka segmers akan mulai bergerak, hal tersebut dinyatakan dengan suhu minimum untuk beberapa suhu penjenuhan tertentu dalam proses foaming (Weller and Kumar 2010), kemudian menurut (Holl et al. 2001) titik tersebut merupakan suhu terendah untuk terjadinya nukleasi sel dalam polimer.

Perubahan nilai T_g dapat dijelaskan melalui ilustrasi yang diberikan oleh (Li et al. 2015) dibawah ini,



Gambar 2.12 Ilustrasi perubahan T_g polimer dari proses penjenuhan hingga foaming

Suhu transisi gelas dari *neat* polimer yaitu T_{g0} akan turun hingga ditunjukkan pada gambar yaitu T_{GMIX} yang berarti T_g dari polimer ketika telah terjenuhkan CO_2 . Kemudian seiring waktu berlangsung menuju proses foaming pada (t), CO_2 akan terdifusi keluar, dari campuran pada suhu tertentu dan sejumlah CO_2 akan terus berkurang, hingga T_g meningkat melewati suhu foaming. Pada kondisi ini, struktur selular berhenti untuk tumbuh dan terjebak didalam matriks polimer (Li et al. 2015).

Sehingga untuk memperhitungkan kondisi foaming yang tepat, perlu adanya teknik pengukuran dan perhitungan dari T_g yang terjenuhkan oleh blowing

agent, beberapa melakukan pengukuran dengan DSC high-pressure untuk menentukan suhu actual polimer tertentu yang terjenuhkan dengan blowing agent (Vrentas and Vrentas 1991; Vrentas and Duda 1977; Wissinger and Paulaitis 1991; 1987; Handa and Zhang 2000; Zhang and Handa 1998; Gutiérrez et al. 2014). Namun juga penentuan T_g pada kondisi tertentu dapat dilakukan estimasi dengan beberapa model yang tersedia, analitis maupun empiris. Terdapat 3 model yang sering digunakan dalam studi T_g dalam foaming mikroselular (Li et al. 2015). Model semi-empirik oleh (Chow 1980), kemudian model empiris (Yoon and Cha 2001) dan model teoritis oleh (Condo et al. 1992). Dari seluruh model perhitungan untuk T_g decline, persamaan Chow memiliki keuntungan dalam mengestimasi nilai T_g , yaitu dengan pendekatan yang mudah dan sederhana juga dikenal cukup akurat untuk system polystyrene-CO₂. Persamaan diturunkan berdasarkan termodinamika statistic dan klasik kemudian dengan menerapkan kriteria Gibbs-DiMarzio (Gibbs and DiMarzio 1958; Dimarzio and Gibbs 1963) dimana, suhu transisi gelas adalah hasil dari sebuah system yang kehilangan konfigurasi entropi,

$$\ln\left(\frac{T_g}{T_{g0}}\right) = \beta[(1-\theta)\ln(1-\theta) + \theta\ln(\theta)] \quad (2.45)$$

$$\theta = \frac{M_p}{z.M_d} \cdot \frac{\omega}{1-\omega} \quad (2.45a)$$

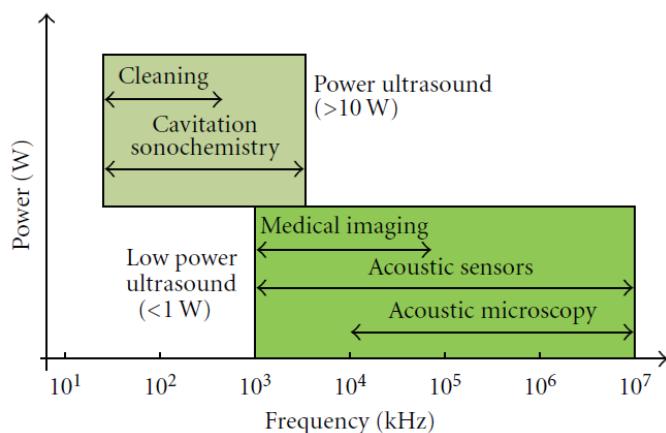
$$\beta = \frac{z.R}{M_p \Delta C_{pp}} \quad (2.45b)$$

Dimana kedua non dimensional parameter tersebut dapat diidentifikasi dari polimer dan pelarutnya. Dimana: T_g : suhu glass Transisi untuk polimer - gas system, T_{g0} merupakan suhu glass Transisi untuk polimer murni, M_p adalah berat molekul dari monomer, M_d berat molekul dari pelarut (disini CO₂), Z adalah lattice coordination number, ω merupakan fraksi pelarut per sistem pelarut-polimer, R merupakan konstanta gas dan ΔC_{pp} merupakan ekses isobarik heat capacity dari T_g polimer murni.

2.5. Gelombang Ultrasonik

Ultrasonik merupakan gelombang sonic atau suara yang memiliki frekuensi diatas 18 kHz dimana ini merupakan diatas frekuensi gelombang yang dapat

didengar oleh manusia (berdasarkan usia dan gender). Biasanya, gelombang ultrasonic dikelompokkan melalui frekuensi dan intensitas yang digunakan. Gelombang diantara 20 kHz hingga 100 kHz dinamakan frekuensi ultrasonic rendah atau disebut “*power ultrasound*”. Gelombang ultrasonic jenis ini ditransmisikan dengan tingkat power/kekuatan yang cukup tinggi sehingga mampu untuk mempengaruhi beberapa medium yang dilewati (Legay et al. 2011). Kemudian gelombang ultrasonic dengan frekuensi diatas 1 MHz, dengan frekuensi tinggi dan intensitas cukup rendah, diklasifikasikan sebagai “*low power ultrasound*” yang biasa diaplikasikan untuk medical diagnosis atau medical imaging (Mason and Peters 2002)



Gambar 2.13 Klasifikasi Penggunaan Ultrasonik berdasarkan Power dan Frekuensi (Legay et al. 2011)

Gelombang suara merupakan bentuk energy (Torres-Sanchez and Corney 2008) yang dihasilkan dari konversi beberapa energy melalui piranti transduser ultrasonic. Didalam piranti transduser ultrasonic, pada awalnya energy listrik dari sumber (power supply) dirubah menjadi energy mekanik dalam bentuk osilasi tekanan pada material piezoelectric (Yasui 2018). Energi mekanik ini kemudian dikonversi menjadi energy akustik dalam bentuk gelombang ultrasonic. (Mamvura, Iyuke, and Paterson 2018).

Ketika gelombang ultrasonic berpropagasi pada suatu medium (umumnya dirambatkan melalui medium cair) maka materi dari medium tersebut akan terosilasi dan menyebabkan materi tersebut memiliki energy untuk berpindah dari posisi semula (Mamvura, Iyuke, and Paterson 2018)

Perpindahan molekul dari posisi semula ini dijelaskan dengan persamaan

$$x = x_0 \sin(2\pi f t) \quad (2.46)$$

Dengan perpindahan (x) dari posisi semula (x_0) dihasilkan dari gelombang sinusoidal oleh suara dengan waktu (t) dan frekuensi tertentu (f). Persamaan diatas diturunkan terhadap waktu akan memberikan persamaan kecepatan partikel diakibatkan oleh gelombang suara yang melaluinya, penurunan persamaan diatas memberikan,

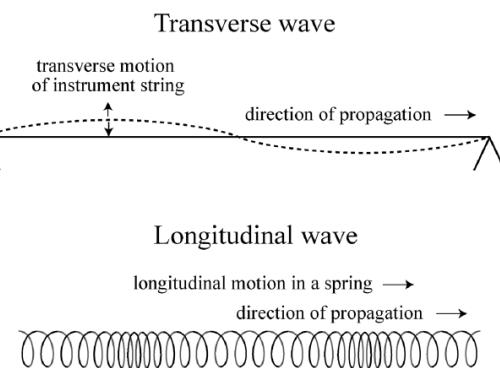
$$v = \frac{dx}{dt} = v_0 \cdot \cos(2\pi f t) \quad (2.47)$$

Dengan (v_0) adalah kecepatan maksimum partikel dari perpindahan posisi maksimum partikel semula (x_0). Kemudian turunan kedua dari persamaan jarak atau turunan pertama dari kecepatan, akan memberikan nilai percepatan dari partikel ketika dilalui oleh gelombang suara, memberikan,

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2} = -a_0 \cdot \sin(2\pi f t) \quad (2.48)$$

$$a_0 = (-4\pi^2 \cdot f^2 \cdot x_0) \quad (2.49)$$

Dengan (a_0) merupakan percepatan maksimum partikel dari perpindahan posisi maksimum partikel semula (x_0). (Mamvura, Iyuke, and Paterson 2018; Lawrence E Kinsler 2000). Konsekuensi dari disposisi ini, akan memberikan tekanan didalam medium yang berubah-rubah ketika dilalui oleh gelombang suara, dengan kata lain, berlangsungnya siklus kompresi-ekspansi. Perpindahan medium partikel akan sejajar dengan arah dimana gelombang suara merambat. Dengan sifat seperti ini maka gelombang suara dikelompokan sebagai gelombang longitudinal.



Gambar 2.14 Perbedaan gelombang transversal dan longitudinal

2.8.1. Fenomena Medan Tekanan Akustik

Meninjau pergerakan gelombang suara dari arah sumbernya, dikenal gelombang planar (*plane waves*) dan gelombang sperikal (*spherical waves*) (Lawrence E Kinsler 2000). Pada *plane wave*, distrurbansi dirambatkan menuju satu arah, sedangkan pada *spherical wave*, disturbansi dirambatkan keluar menuju segala arah. *Plane wave* dapat dianggap terjadi pada jarak dari sumber tergantung panjang gelombang dari suatu gelombang suara itu sendiri. Untuk frekuensi tinggi, dapat dianggap planar, karena panjang gelombang hanya berkisar di ukuran cm. Kemudian untuk frekuensi rendah, dibutuhkan jarak tertentu dari sumber agar mendekati sifat geombang planar (Ginsberg 2017)

Konsekuensi dengan adanya propagasi gelombang suara didalam medium yang dirambatkan adalah terjadinya siklus kompresi dan ekspansi secara berulang didalamnya. Akibatnya, tekanan akustik didalam medium akan berubah menurut keadaan waktu dan posisi (*time & space function*) (Blackstock 2001, Ashokkumar 2016) Tekanan akustik sebagai fungsi waktu dan posisi $p_A(x,t)$ dapat diselesaikan melalui persamaan gelombang (Blackstock 2001, Ashokkumar 2016, Kim 1999),

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} c^2 = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (2.50)$$

Persamaan diatas merupakan persamaan gelombang 1 dimensi dengan c merupakan kecepatan suara, (u) merupakan variabel berubah terhadap waktu (t) dan posisi (x). Persamaan diatas adalah umum, dapat diperluas sesuai tinjauan, apabila *spherical wave*, maka posisi akan berubah terhadap posisi radial (r) sedangkan untuk *plane wave 3D* dapat menambahkan koordinat y dan z . (Blackstock 2001). Hubungannya dengan tekanan persamaan menjadi,

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} c^2 = \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (2.51)$$

Dengan p sebagai fungsi waktu (t) dan posisi (x). Untuk penyelesaian persamaan diatas, dapat dilakukan operasi penyeelsaian variabel terpisah (*separation variables*) atau lebih dikenal penyelesaian **d'Alembert** (Ashokkumar

2016). Operasi ini melibatkan pemisahan 2 variabel terkait terhadap masing-masing fungsi posisi dan waktu secara independen, maka dapat dituliskan,

$$p_A = T(t) \cdot X(x) \quad (2.52)$$

Perlu dicatat pada bagian sub-bab ini T adalah fungsi terhadap waktu dan X adalah terhadap posisi. Sebelum penyelesaian lebih lanjut, kondisi awal dan batas ditentukan, dengan asumsi bahwa gelombang merupakan sebuah senar sepanjang $x=L$ dengan posisi pengamatan awal adalah $x=0$. Kondisi ini akan menentukan perpindahan partikel (ζ), kecepatan partikel (u) dan tekanan (p). Karena pada sub-bab kali ini hanya meninjau tekanan maka variabel ini akan ditentukan kondisi awal dan batasnya.

Kondisi Awal (IC)

$$p(x,0)=f(x)$$

Kondisi Batas (BC)

$$p(0,t)=p_i$$

$$p(L,t)=0$$

Setelah kondisi batas dan awal ditentukan, persamaan (2.47) disubstitusikan ke persamaan (2.46) menghasilkan,

$$X \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \frac{1}{c^2} = T \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (2.53)$$

Kemudian ruas kiri dan kanan dibagi dengan XY , memberikan,

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \frac{1}{c^2} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (2.54)$$

Sekarang, persamaan gelombang diatas menjadi masing masing pada ruas kiri adalah fungsi waktu dan ruas kanan adalah fungsi posisi. Langkah berikutnya adalah dengan menganggap fungsi di kedua ruas sebagai konstanta. Kita dapat menentukan bagian mana dulu yang akan diselesaikan. (Ashokkumar 2016, Blackstock, 2001). Untuk fungsi waktu diselesaikan dengan memberikan suatu konstanta pada fungsi ini, kita sebut k , sehingga didapat,

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -k^2 = \frac{1}{c^2} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}; \quad (2.55)$$

$(-k^2)$ disini merupakan konstanta pemisahan (*separation constant*) Sehingga persamaan gelombang sekarang dapat berpisah menjadi 2 persamaan differensial ordiner dengan masing-masing akan diselesaikan. Persamaan diatas, disebut juga sebagai **persamaan Helmholtz**, secara jelas dituliskan sebagai,

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -k^2 \frac{\partial X}{\partial x} \quad (2.56)$$

Dengan penyelesaian persamaan diatas sebagai berikut,

$$X = A_1 \cos kx + A_2 \sin kx \quad (2.57)$$

Hal ini pun berlaku juga untuk fungsi posisi yang diselesaikan dengan menganggapnya konstan sebagai,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = -k^2 c^2 \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.58)$$

Dengan penyelesaian persamaan diatas sebagai berikut,

$$T = A_3 \cos \omega t + A_4 \sin \omega t \quad (2.59)$$

Dimana masing-masing nilai A adalah konstanta yang sesuai. Kemudian konstanta $\omega^2 = k^2 c^2$. *Dengan kata lain, $k = \pm \omega/c$.* Melalui persamaan diatas, nilai k menjadi konstanta yang dimana ini adalah jumlah gelombang (*wave number*). Hasil dari penyelesaian untuk T dan X disubstitusikan pada persamaan pemisahan awal sehingga mendapatkan,

$$p_A = (A_1 \cos kx + A_2 \sin kx)(A_3 \cos \omega t + A_4 \sin \omega t) \quad (2.60)$$

Persamaan diatas merupakan penyelesaian umum persamaan gelombang, untuk kemudian nilai konstanta A akan ditentukan melalui penentuan kondisi awal dan batas yang memenuhi fungsi (x) dan (t) (Blackstock, 2001; Ashokkumar 2016).

2.8.1.1. Medan Akustik pada Ultrasonik Bath

Pada *plane wave*, gelombang berjalan dengan pressure amplitude maksimum konstan, namun nilai pressure amplitude akan berbeda, terhadap waktu dan posisi arah propagasinya. Kemudian memberikan persamaan untuk nilai

pressure amplitude atau tekanan akustik kearah propagasi *sumbu x positif* memberikan (Lawrence E Kinsler 2000; Ginsberg 2017),

$$p = p_A \cdot \sin(k.x - \omega.t) \quad (2.61)$$

Dengan (k) adalah jumlah gelombang yaitu $k = \omega/c$, (x) merupakan posisi arah propagasi gelombang, (ω) adalah frekensi angular dan (t) adalah waktu (Yasui 2018). Dengan memperkenalkan nilai k maka dengan jelas bahwa kecepatan propagasi gelombang suara (akustik) kearah (x) adalah sebanding dengan kecepatan suara (c). Kecepatan suara merupakan frekuensi dengan panjang gelombang dinyatakan dengan (Ginsberg 2017; Pierce 2007),

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2.62)$$

Contohnya, Pada sudut fase tertentu dalam fungsi sinusoidal di persamaan tadi, memberikan,

$$(k.x - \omega.t) = const. \quad (2.63)$$

Kemudian, kecepatan propagasi pada fase tertentu diturunkan dengan mendifferensiasi kedua suku di persamaan, terhadap waktu (t),

$$k \frac{d.x}{d.t} - \omega = 0 \quad (2.64)$$

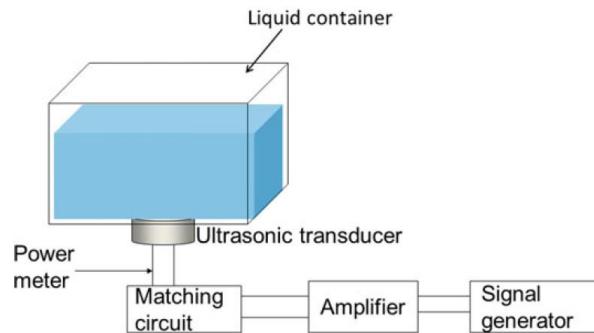
Kemudian,

$$\frac{d.x}{d.t} = \frac{\omega}{k} = c \quad (2.65)$$

Apabila, gelombang suara berjalan menurut propagasinya kearah *sumbu x negatif*, maka tekanan akustik dapat ditulis menjadi (Lawrence E Kinsler 2000; Ginsberg 2017; Pierce 2007),

$$p = p_A \cdot \sin(k.x + \omega.t) \quad (2.66)$$

Pada ultrasonic bath, beberapa elemen transduser sebagai sumber gelombang ultrasonic terpasang di luar bagian (dibawah bath atau disamping dinding bath) biasanya berbentuk persegi dengan permukaan bebas diatasnya (Ashokkumar et al. 2016b; Yasui 2018; Tangsopa and Thongsri 2019).



Gambar 2.15 Sistem Ultrasonik Bath dengan posisi transduser dibawah bath medium liquid (Yasui and Ashokkumar 2011)

Ultrasonik dari transduser akan membentuk pola gelombang planar berdiri (*standing wave plane pattern*) meskipun beberapa deviasi terkadang muncul diakibatkan hadirnya beberapa gelombang berjalan (*traveling wave*) di sekitar emitter (Ashokkumar et al. 2016b) (Wood, Lee, and Bussemaker 2017). Hal ini dikarenakan pada ultrasonic bath gelombang ultrasonic sepenuhnya terpantulkan di permukaan liquid, dan di samping dinding bath (Yasui 2018; Wood, Lee, and Bussemaker 2017). Ketika transduser ultrasonic terpasang dibawah ultrasonic bath, arah x positif diambil menuju permukaan cairan planar dari dasar bath. Permukaan cair planar berada pada $x = 0$ (bagian bawah bak adalah pada $x = -L < 0$, dimana L adalah ketinggian medium cairan). Kemudian, gelombang ultrasonik dipancarkan dari transduser ultrasonik di bagian bawah sebagai beberapa gelombang berjalan (*traveling waves*) terdiri dari gelombang datang dan gelombang terpantulkan pada permukaan medium cair, dinyatakan sebagai berikut,

$$p_i = p_{a,i} \cdot \sin(-k \cdot x + \omega t) \quad (2.66a)$$

$$p_r = -p_{a,i} \cdot \sin(k \cdot x + \omega t) \quad (2.66b)$$

Dimana p_i dan p_r merupakan tekanan akustik dari gelombang datang dan gelombang terpantulkan (Lawrence E Kinsler 2000; Yasui 2018; Pierce 2007). Nilai koefisien tekanan yang terpantulkan dapat dihitung dengan persamaan (R).

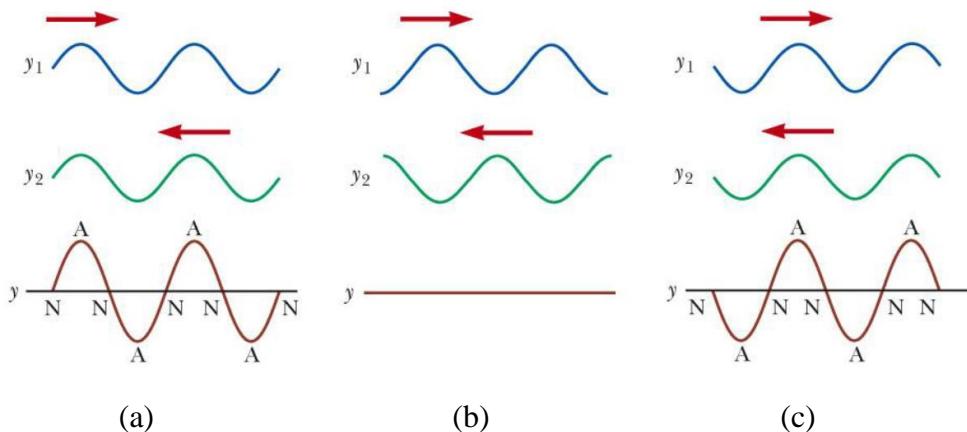
Kemudian dari prinsip superposisi untuk gelombang suara linear, tekanan akustik didalam medium liquid dijelaskan dengan, menggunakan manipulasi matematis untuk fungsi sinusoidal,

$$(\sin A - \sin B = 2 \cos \frac{A+B}{2} \sin \frac{A-B}{2}) \quad (2.67)$$

Sehingga,

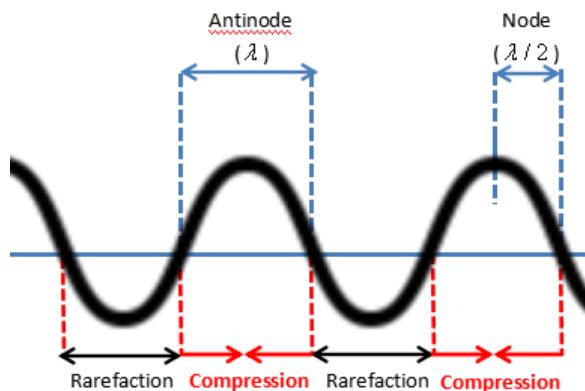
$$p = p_i + p_r = p_{a,i} [\sin(-kx + \omega t) - \sin(kx + \omega t)] = 2p_{a,i} \cos(\omega t) \sin(-kx) \quad (2.68)$$

Akibatnya gelombang yang muncul tidak merambat, sebagai konsekuensi dari superposisi dari dua gelombang berjalan berlawanan (*travelling waves*) dan disebut gelombang berdiri (*acoustic standing waves*) (Grieser 2015; Ashokkumar et al. 2016a).



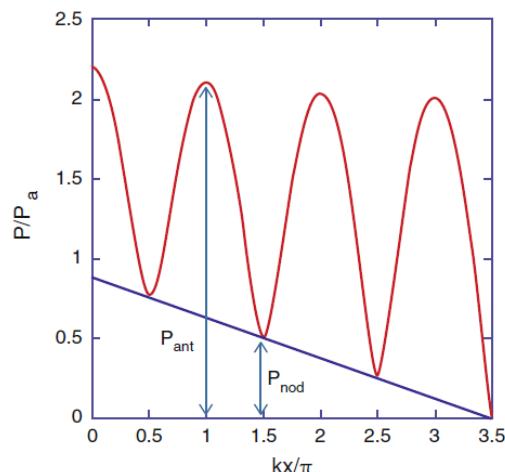
Gambar 2.16. Pembentukan Gelombang Berdiri dan Berjalan. Pada saat $t = 0$ (a), $t = T/4$ (b), $t = T/2$ (c) interferensi dari gelombang datang (biru) dengan gelombang pantul (hijau) membentuk pola gelombang berdiri dengan masing masing node dan antinode.

Perlu dicatat bahwa pada persamaan diatas, bentuk gelombang $2p_{a,i}\sin(-kx)$ tidak berubah terhadap waktu dan osilasi sementara pada tekanan akustik hanya berada dalam fase ($2p_{a,i}\sin(-kx) > 0$) atau di antifase ($2p_{a,i}\sin(-kx) < 0$). Untuk beberapa bidang termasuk permukaan medium liquid pada ($x=0$) yang memenuhi $x = -n\pi/k = -n\lambda/k$ dimana n adalah bilangan bulat dan lamda adalah penjang gelombang didalam medium liquid, tekanan akustik selalu bernilai nol. Lokasi ini dinamakan *pressure node*, berkebalikan, untuk beberapa bidang yang memenuhi $x = -\frac{(n\pi - \pi/2)}{k} = \left(-\frac{n}{2} + \frac{1}{4}\right)\lambda$, merupakan lokasi *pressure antinode* dimana nilai absolut maksimum tekanan akustik berada.



Gambar 2.17 Pola gelombang akustik berdiri (*acoustic standing wave*) dengan lokasi *node* dan *antinode*.

Jarak antara *node* yang berurutan (*antinode*) adalah setengah panjang gelombang ($\lambda/2$) sedangkan jarak antara node yang bersebelahan dengan antinode adalah seperempat panjang gelombang ($\lambda/4$). Ketika *pattern* dari *standing wave* muncul di sumbu y positif, energy diserap, ketika muncul di sumbu y negative, energy diberikan (Tzanakis et al. 2017).



Gambar 2.18 Gelombang berdiri teredam (*damped standing wave*), garis putus biru merupakan komponen gelombang berjalan (*travelling waves*) (Yasui and Ashokkumar 2011)

Dalam eksperimen sebenarnya menggunakan ultrasonic bath, bagaimanapun selalu mempertimbangkan terjadinya attenuasi atau pelemahan suatu ultrasonic dalam gelembung yang berada dalam medium liquid. (Yasui 2018; Lawrence E Kinsler 2000) Dalam kasus ini, menjadikan gelombang akustik terdiri dari gelombang

berjalan (*travelling wave*) dan gelombang berdiri (*standing wave*), yang biasa disebut gelombang berdiri teredam pada medan suara yang terbentuk (Wood, Lee, and Bussemaker 2017). Sehingga pada *pressure node* (nilai minimum tekanan akustik pada bidang), tekanan akustik tak lagi nol kecuali di permukaan medium liquid (kanan **Gambar 2.18**). Karena medan suara terdiri dari gelombang berdiri maupun berjalan (Wood, Lee, and Bussemaker 2017), persentasi keduanya dapat ditentukan dengan persamaan (Leighton 1994) dibawah ini,

$$\frac{P_{ANTINODE} - P_{NODE}}{P_{ANTINODE} + P_{NODE}} \times 100\% \quad (2.69)$$

Dimana masing masing tekanan akustik menyatakan tekanan akustik pada antinode dan node, namun nilai ini tetap bergantung pada jarak dari bagian bawah medium perambat (bath ultrasonic) tempat terpasangnya transduser x=0 pada **Gambar 2.18** (Yasui 2018; Yasui and Ashokkumar 2011).

2.8.2. Fenomena Pelemahan Gelombang Ultrasonik (Attenuasi)

Ketika gelombang suara berpropagasi melalui medium, intensitas dari gelombang suara pada posisi tertentu akan berkurang, seiring meningkatnya jarak dari sumber suara (Lawrence E Kinsler 2000; Mason & Peters 2002; Mamvura, et al 2018; Lavon & Kost 1998; Parker 1983; Grieser 2015). Intensitas akustik merupakan rata rata flux energy akustik dari energy ultrasonic yang dipancarkan per unit surface area transducer per waktu (Cheeke 2002; Hallez et al. 2007; A. Kumar, et al 2007). Pelemahan intensitas suara (ultrasonic) dapat disebabkan oleh Hamburan (Scattering), Absorpsi, dan Diffraksi (Pantulan dan Belokan) (Mamvura, et al 2018). Absorpsi merupakan fenomena attenuasi yang merubah energy menjadi panas, sedangkan lainnya membelokkan energy (Bruinewoud 2005).

2.8.2.1. Hamburan (*Scattering*)

Hamburan terjadi pada medium heterogen (melibatkan partikel padat) dimana dapat menyebabkan absorpsi energy ultrasonic tambahan (Bruinewoud 2005; Cheeke 2002). Prilaku hamburan medium bergantung pada dimensi, densitas dan kompresibilitas partikel (Babick, Hinze, and Ripperger 2000). Apabila panjang gelombang ultrasonic lebih kecil daripada partikel hamburan, maka terjadi diffraksi gelombang, sebaliknya apabila panjang gelombang ultrasonic lebih besar, maka

terjadi hamburan Rayleigh. Bagaimanapun, hamburan Rayleigh tidak berpengaruh banyak pada koefisien attenuasi keseluruhan (Bruinewoud 2005; Cheeke 2002). Pada ultrasonic bath bebas partikel pengotor, attenuasi yang disebabkan oleh hamburan gelombang dapat diabaikan.

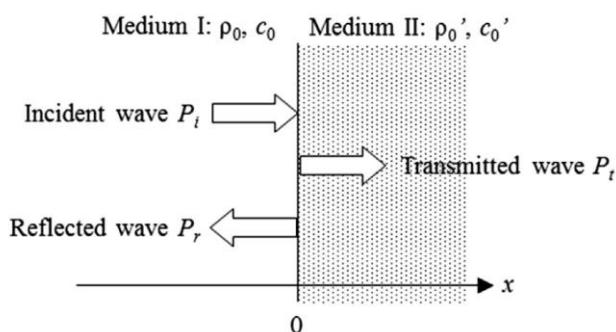
2.8.2.2. Diffraksi

Pada sebuah batas medium, sama halnya dengan gelombang cahaya, sebuah gelombang suara mengalami perubahan arah sebagian, dapat terpantulkan (reflected) atau diteruskan (transmitted) dengan berbelok arah/refraksi (Grieser 2015; Cheeke 2002). Pada ultrasonic bath, gelombang suara (akustik) ter-pantulkan pada permukaan medium liquid dan dinding bath kemudian sebagian yang lain diteruskan (Yasui 2018). Koefisien tekanan amplitudo akustik beberapa gelombang yang diteruskan (transmitted) dan dipantulkan (reflected) dinyatakan dengan,

$$(Koefisien Refleksi) R = \frac{P_{a,R}}{P_{a,i}} \quad (2.70a)$$

$$(Koefisien Transmisi) T = \frac{P_{a,t}}{P_{a,i}} \quad (2.70b)$$

Dimana, $p_{a,i}$ merupakan tekanan amplitudo akustik dari gelombang datang (*incident waves*) kemudian $p_{a,t}$ merupakan tekanan amplitudo akustik dari gelombang yang diteruskan (*transmitted waves*), dan $p_{a,R}$ merupakan tekanan amplitudo akustik dari gelombang yang dipantulkan (*reflected waves*).



Gambar 2.19 Refleksi dari, dan transmisi melalui batas dua media (Grieser 2015)

Nilai dari $p_{a,R}$ bernilai negatif ketika bergeser di fase π pada saat terpantulkan. Kemudian, ini juga berlaku pada intensitas gelombang, yang

terpantulkan atau diteruskan. Koefisien intensitas refleksi dan transmisi diberikan sebagai berikut,

$$(\text{Koefisien Refleksi}) \quad R_t = \frac{I_R}{I_i} = |R|^2 \quad (2.71\text{a})$$

$$(\text{Koefisien Transmisi}) \quad T_t = \frac{I_t}{I_i} = \frac{z_2}{z_1} |R|^2 \quad (2.71\text{b})$$

Dimana, I_i merupakan intensitas akustik dari gelombang datang (*incident waves*) kemudian I_R merupakan intensitas dari gelombang yang diteruskan (*reflected waves*), dan I_t merupakan intensitas akustik dari gelombang yang dipantulkan (*transmitted waves*). z_1 dan z_2 merupakan karakteristik impedansi akustik medium 1 dan medium 2, yang merupakan produk dari kecepatan suara didalam medium dikalikan densitas equilibrium medium dengan $z_1 = \rho_1 c_1$ dan $z_2 = \rho_2 c_2$. Persamaan diatas diturunkan dari intensitas akustik sebuah gelombang planar (*acoustic plane wave*) yang diberikan melalui persamaan $I = p_{a,i}^2/2z_i$ dengan i adalah medium 1 atau 2. (Yasui 2018).

Ketika gelombang berjalan, terpantulkan pada insidensi normal di planar antar-muka (*planar interface*) diantara dua media, koefisien tekanan refleksi dan transmisi dapat diturunkan (Lawrence E Kinsler 2000). Dimana, gelombang datang (insiden) dan gelombang transmisi (*transmitted*) berpropagasi kearah sumbu x positif dan gelombang yang terpantulkan berpropagasi kearah sumbu x negative. Kondisi batas pada planar antarmuka ($x=0$) memberikan,

$$p_{a,i} + p_{a,R} = p_{a,t} \quad (2.78\text{a})$$

$$v_{a,i} + v_{a,R} = v_{a,t} \quad (2.78\text{b})$$

yang $v_{a,i}$ merupakan amplitudo dari kecepatan partikel untuk gelombang datang, dan $v_{a,R}$ untuk gelombang terpantulkan kemudian tiap amplitudo dari kecepatan partikel dapat bernilai negative (Yasui 2018). Kemudian akan memberikan persamaan,

$$\frac{p_{a,i} + p_{a,R}}{v_{a,i} + v_{a,R}} = \frac{p_{a,t}}{v_{a,t}} \quad (2.79)$$

Mengingat bahwa gelombang planar berjalan memiliki impedansi yang nilainya bergantung pada arah propagasinya, sehingga persamaan diatas menjadi,

$$z_1 \frac{P_{a,i} + P_{a,R}}{P_{a,i} - P_{a,R}} = z_2 \quad (2.80)$$

Kemudian menghasilkan koefisien refleksi tekanan akustik melalui persamaan $R=p_{ai}/p_{ar}$,

$$R = \frac{1 - z_1 / z_2}{1 + z_1 / z_2} \quad (2.81a)$$

Karena $I+R=T$, maka,

$$T = \frac{2}{1 + z_1 / z_2} \quad (2.81b)$$

Nilai negative dari R berarti bahwa fase dalam fungsi sinusoidal suatu gelombang terpantulkan bergeser sebanyak π . (Yasui 2018) Sehingga koefisien refleksi dan transmisi intensitas akustik memberikan,

$$R = \frac{(1 - z_1 / z_2)^2}{(1 + z_1 / z_2)^2} \quad (2.82a)$$

$$T = 4 \cdot \frac{z_1 / z_2}{(1 + z_1 / z_2)^2} \quad (2.82b)$$

Sehingga, koefisien intensitas refleksi akan mendekati 1 yaitu apabila nilai karakteristik impedansi akustik medium 1 dan 2 perbedaannya cukup besar ($r_1 \gg r_2$ atau $r_1 \ll r_2$), dengan kata lain di batas interface liquid dan gas, gelombang ultrasonic sepenuhnya terpantulkan.

2.8.2.3. Absorpsi

Dari sekian fenomena pelemahan suara atau attenuasi, absorpsi merupakan fenomena attenuasi yang melibatkan pengiriman dan perubahan energy akustik dari gelombang ultrasonic (Bruinewoud 2005; Lawrence E Kinsler 2000). Pada saat partikel dari medium yang dirambatkan bergerak karena propagasi gelombang suara, maka akan mengalami interaksi viscous yang akan menurunkan energi akustik menjadi panas dan penyerapan energi akustik kedalam medium yang dilewati, kemudian memberikan efek pemanasan pada saat irradiasi ultrasonic berlangsung (Mason and Peters 2002; Mamvura, Iyuke, and Paterson 2018; Tzanakis et al. 2017).

Mekanisme penyerapan berlangsung ketika sebuah energy dari gelombang akustik berubah menjadi panas selama berlangsungnya propagasi, lalu, gelombang bidang (*plane wave*) ini akan kehilangan intensitasnya secara eksponensial berdasarkan jarak tempuh dari sumber gelombang (Parker 1983; Mamvura, Iyuke, and Paterson 2018; Bruinewoud 2005; Lavon and Kost 1998; Mason and Peters 2002; Grieser 2015). Nilai intensitas pada jarak tertentu dapat dituliskan,

$$I_x = I_0 \cdot \exp(-2\alpha x) \quad (2.83)$$

Dimana I pada titik x tertentu dari $x=0$ dengan I_0 dan α merupakan koefisien absorpsi medium. Pada setiap titik, dalam medium menyerap panas yang dihasilkan ultrasonic dengan laju $2\alpha I_x \text{ W/cm}^3$ (Parker 1983; Grieser 2015). Ketika iradiasi ultrasonic berlangsung, dan teruju pada posisi tertentu, maka tekanan maksimum yang terjadi akibat iradiasi, bergantung kepada intensitas yang diberikan dari piranti transduser, kerapatan medium dan cepat rambat suara didalam medium, sehingga intensitas dapat dituliskan,

$$I_0 = \frac{(P_A)^2}{2\rho c} \quad (2.84)$$

Dengan P_A merupakan tekanan amplitude maksimum yang diberikan oleh trasnduser ketika berpropagasi melalui medium dengan kerapatan dan cepat rambat tertentu. Dengan mengetahui nilai intensitas, dapat dihitung nilai daya yang terdisipasi kedalam medium yang dikenai oleh iradiasi ultrasonic dengan mengalikan intensitas dan surface area dari transducer (Hallez et al. 2007),

$$I_{Acoustic} \times S_{transducer} = P_{Acoustic} \quad (2.85)$$

Nilai daya yang terdisipasi kedalam medium dapat didekati melalui metode kalorimetrik dan teknik perhitungan kenaikan suhu dT/dt yang terukur pada (A. Kumar et al 2007; Kikuchi & Uchida 2011; Rahimi, et al 2012). Parameter α dikenal sebagai koefisien atenuasi akibat absorpsi dengan satuan Np/m atau m^{-1} . Np (nepers) merupakan unit tak berdimensi. Absorpsi suara yang disebabkan oleh gesekan internal (viskositas) yang timbul selama getaran partikel dan konduksi panas sebagai konsekuensi dari kenaikan suhu

lokal selama kompresi partikel, merupakan absorpsi klasik. Pada persamaan intensitas nilai α merupakan koefisien absorpsi atau koefisien redaman. Karena nilainya akan berbeda bagaimana gelombang dirambatkan dengan jumlah energy tertentu, dapat didekati dengan persamaan berikut (Rahimi, et al 2012; Moholkar, et al 2000)

$$\alpha = \frac{8\eta\pi^2 \cdot f^2}{3 \cdot \rho \cdot c^3} \quad (2.86)$$

Karena persamaan diatas merupakan fungsi kecepatan suara, viskositas dan densitas yang nilainya berubah terhadap waktu dalam satu pita frekuensi (*frequency bands*), tentunya suhu medium akan memperngaruhi bagaimana gelombang kehilangan sejumlah energinya dalam satuan intensitas.

Tabel 2.2 Properti dari medium ultrasonic pada suhu tertentu

Medium Suhu (C°)	Air			Gliserin		
	c ^(a) (m/s)	p ^(b) (kg/m³)	μ ^{(c)(d)} (kg/m.s)	c ^(e) (m/s)	p ^(b) (kg/m³)	μ ^(c) (kg/m.s)
40	1529.3	992.22	0.000653	1926	1248.52	0.284
50	1542.88	988.04	0.000547	1895	1242.4	0.142
60	1551.26	983.2	0.000466	1862	1236.28	0.0813
70	1555.06	977.76	0.000404	1840	1230.16	0.0506

Sumber: (a) (Wilson 1959) (b) (Volk and Kähler 2018) (c) (Segur and Oberstar 1951) (d) (Cheng 2008) (e) (Bhagavantam and Rao 1939; Schaaffs 2013; Litovitz 1951)

Dengan nilai koefisien absorpsi yang berbeda dari medium, tentunya memberikan perilaku yang berbeda ketika terjadinya propagasi gelombang ultrasonik melalui irradiasi ultrasonic. Beberapa studi menyatakan hadirnya perbedaan dalam pembentukan kavitas akustik pada air, gliserin dan etanol (Tzanakis et al. 2017; Lebon et al. 2018; Klapcsik and Hegedüs 2019), dimana property fisik dari medium lebih jauh akan mempengaruhi pembentukan rezim kavitas sementara atau kavitas stabil (Ashokkumar et al. 2016b). Kemudian (B Niemczewski 1980) membandingkan beberapa organic liquid dengan air hasilnya beberapa organic liquid memiliki intensitas kavitas berbeda, dan maksimum

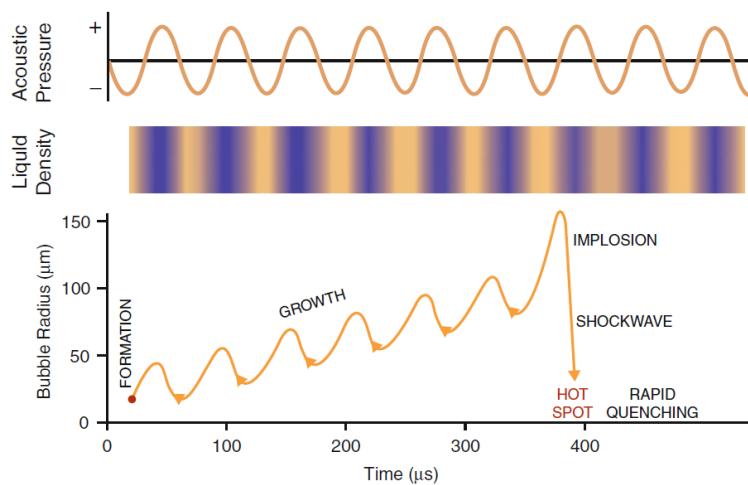
intensitas kavitasi berada pada suhu tertentu. Lalu mengamati proses heating dan cooling pada suhu medium ultrasonic terhadap intensitas kavitasi maksimum pada suhu tertentu, menurutnya frekuensi ultrasonic, power density dan konten udara dalam air menentukan intensitas kavitasi dalam praktisnya pada penggunaan ultrasonic cleaning (Niemczewski 2014; B Niemczewski 2007). Selain kavitasi, streaming akustik pun dipengaruhi bagaimana medium yang dilewati oleh ultrasonic, dimana pada medium glycerol/glycerin *streaming* akustik yang terjadi merupakan *Straight Eckart streaming*, yang dilemahkan karena viskositas fluida. Energi suara terdisipasi dalam larutan gliserin karena memiliki viskositas tinggi yaitu dua tiga kali lipat dari air, sehingga terjadi gradien tekanan dalam perambatan dan streamingnya. Kemudian pada air terjadi *Rayleigh vortex streaming* (Nomura, et al 2000).

2.8.3. Fenomena Kavitasi Akustik

Dalam praktiknya, penggunaan ultrasonik yang dirambatkan didalam medium, beberapa perubahan energi terlibat seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya. Energi termal yang terukur pada saat ultrasonik berlangsung merupakan gabungan antara energi akustik dan energi kavitasi. Energi dari kavitas ini juga merupakan perubahan dari energi akustik (Mamvura, Iyuke, Paterson 2018). Fenomena kavitas ini diakibatkan oleh aktivitas gelembung yang muncul pada saat irradiasi berlangsung, sehingga energi akustik yang terakumulasi didalamnya.. Pada saat gelembung pecah, maka emisi akustik berupa gelombang kejut (*shockwave*) akan dipancarkan didalam liquid (Vogel 1996) (Yasui 2011) (Holzfuss 2010).

Kavitas akustik merupakan pembentukan dan dilanjutkan dengan pecahnya gelembung didalam medium liquid akibat adanya irradiasi gelombang suara yang sangat intens (Yasui 2018) (Brennen, 1995). Gelombang suara atau akustik yang dirambatkan jumlahnya sangat banyak sekitar puluhan hingga ratusan ribu gelombang dalam 1 detik. Seperti yang sebelumnya sudah dijelaskan gelombang akustik memiliki tekanan amplitude pada saat melakukan propagasi didalam medium. Akibatnya dalam medium yang dirambatkan, terjadi perbedaan tekanan

dimana, tekanan uap dari medium pada posisi tertentu nilainya menjadi lebih rendah (Yasui, 2018) (Apfel, 1997). Selanjutnya, akan terbentuk gelembung yang dinamakan gelembung kavitasasi. Gelembung ini akan muncul dan ekspansi di fase refraksi pada tekanan amplitude negatif sebaliknya akan ter-kompresi di fase kompresi pada saat tekanan amplitude negatif (**gambar 2.20**)



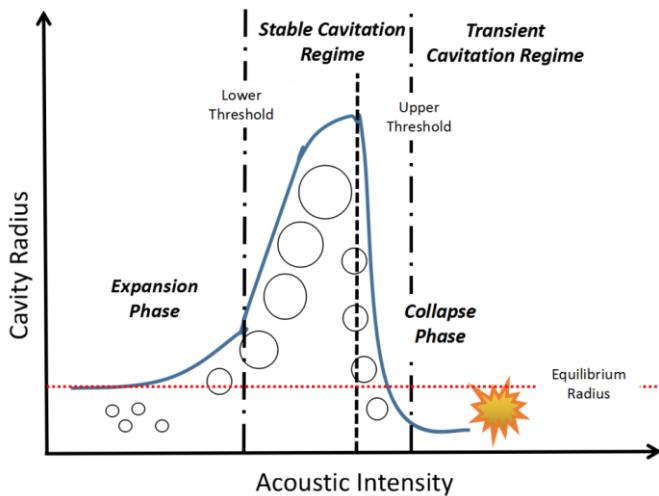
Gambar 2.20 Skematik pembentukan gelembung kavitasasi berdasarkan radius gelembung (dalam mikrometer) terhadap waktu (dalam mikrodetik) melalui tinjauan densitas liquid dan tekanan akustik. (Ashokkumar, 2016)

Melalui **Gambar 2.20**, dapat dilihat pada waktu tertentu, di fase kompresi yang ditunjukkan oleh bagian tekanan akustik, gelembung kavitasasi akan meledak (*implosion*). Selang waktu antara kemunculan gelembung dan pecahnya gelembung merupakan waktu hidup gelembung kavitasasi (*bubble lifetime*). *Bubble lifetime* ini dipengaruhi oleh banyak faktor yang dapat dianalisa melalui studi dinamika gelembung kavitasasi akustik. Bagaimanapun, dalam hal ini, peninjauan dinamika dapat dilakukan melalui analisis satu gelembung kavitasasi (*single-bubble dynamics*) (Crum, 1994; R.Mettin 2007, Yasui 2018). Apabila interaksi antar gelembung dianggap berpengaruh, dapat dilakukan analisa gelembung kavitasasi jumlah tertentu (*multiple-bubbles dynamics*) (Pak Kon Choi, 2016; Ashokkumar 2016).

2.8.3.1 Rezim Kavitasasi Akustik

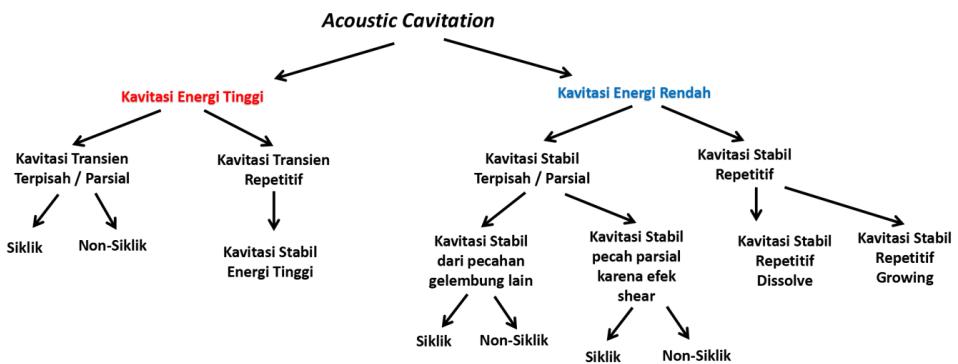
Berdasarkan aktivitasnya, kavitasasi dibagi menjadi 2 tipe, yaitu **kavitasasi transien** dan **kavitasasi stabil** (Apfel, 1981), (Crum, 1982) (Yasui, 2018). Pada kavitasasi stabil, gelembung akustik memiliki waktu (*lifetime*) yang cukup lama dan

pada akhirnya bersatu dengan gelembung yang lain sedangkan kavitas transien memiliki *lifetime* yang pendek sebelum akhirnya meledak dan mengantarkan emisi energi didalam liquid.



Gambar 2.21 Rezim kavitas berdasarkan radius gelembung kavitas dan intensitas akustik (Torres-Sanchez 2010) dengan perubahan

Seperti yang tercantum pada **gambar 2.20**, apabila intensitas akustik tinggi dan kemampuan gelembung mengalami ekspansi diatas radius awal, gelembung mengalami pertumbuhan isotermal hingga setelah melewati ambang batas kavitas bawah. Pada rezim ini, kavitas stabil berlangsung. Apabila radius gelembung pada waktu tertentu mengalami peningkatan intensitas akustik dari gelombang ultrasonik, maka ambang batas atas kavitas dilewati. Pada keadaan tersebut, gelembung mengalami kompresi hingga melewati radius kritis, lebih jauh, secara adiabatik gelembung pecah memberikan ledakan. Sebagai tambahan, pada keadaan tersebut sejumlah energi dilepaskan didalam liquid. Leighton (Leighton 1995). dalam bukunya yaitu *The Acoustic Bubble* mengusulkan sistem klasifikasi alternatif berdasarkan kavitas energi tinggi dan kavitas energi rendah. Hal ini untuk lebih memperjelas aktivitas gelembung kavitas berdasarkan *lifetime*, energy terkandung, efek ledakan dan pengaruh interaksi antar gelembung.



Gambar 2.22. Klasifikasi Gelembung berdasarkan energi yang dihasilkan dan aktivitas prilaku pembentukannya

Melalui klasifikasi **gambar 2.22**, kavitas stabil lebih mudah dibagi menjadi 2 jenis yaitu kavitas stabil dengan umur gelembung yang lama (*long lifetime*) dan kavitas stabil disertai ledakan yang halus (*milder collapse*). Terdapat dimana beberapa gelembung dapat diklasifikasikan pada kavitas sementara dan stabil bersamaan, hal ini tergantung pada definisi (Yasui, 2018), juga prilaku aktivitas gelembung tersebut (Leighton, 1995). Melalui klasifikasi dan pembagian rezim kavitas, secara mungkin kita dapat mengetahui pada kondisi bagaimana kavitas dapat terjadi khususnya kavitas transien. Apabila kondisi tekanan dan frekuensi yang dialami oleh gelembung memenuhi kondisi dimana gelembung melawan tegangan antar-muka liquid, beberapa gelembung akan mengalami kavitas transien. Sebagai pendekatan awal, dapat digunakan algoritma Tekanan *Blake Threshold* (p_{Blake}) dan radius gelembung kritis (R_{crit}). Apabila tekanan akustik p_A lebih besar dari tekanan *Blake Threshold* (p_{Blake}) dan gelembung (R) melewati (R_{crit}) maka kavitas transien mungkin terjadi (Leighton, 1995).

$$P_{blake} = p_0 + \frac{8\sigma}{9} \sqrt{\frac{3\sigma}{2R_{0,Blake}^3 \left[p_0 + \frac{2\sigma}{R_{0,Blake}^1} \right]}} \quad (2.87)$$

Dimana p_{Blake} merupakan tekanan akustik ultrasonik (ambang batas tekanan *blake* untuk kavitas transien) dan $R_{0,Blake}$ merupakan radius gelembung ambient *blake*. p_{Blake} merupakan ambang batas atas gelembung dimana gelembung dapat ekspansi kemudian pecah. Apabila kita tinjau pada kondisi statis, sebuah gelembung memiliki tekanan sebagai berikut (Grieser, 2015)

$$p_{gas}^{static} = p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \quad (2.88)$$

Adalah merupakan jumlah dari tekanan statik dan tekanan laplace dikurangi oleh tekanan uap pada suhu tertentu dengan jari-jari gelembung kondisi statik. Ketika adanya irradiasi ultrasonik, gelembung didalam liquid akan membesar mencapai jari jari tertentu R , sehingga

$$p_{gas}(t) = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \quad (2.89)$$

Dengan persamaan diatas adalah tekanan didalam gelembung kavitas, secara sederhana, tekanan liquid pada dinding gelembung adalah menjadi

$$p_{wall(t)} = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} + p^{sat} - \frac{2\sigma}{R_0} \quad (2.90)$$

Nilai tekanan liquid pada dinding gelembung minimum, akan memenuhi $\partial p_{wall} / \partial R = 0$ sehingga, $R=R_{crit}$. Disini kita akan memandang ekspansi gelembung dimana p_{wall} ketika R_{crit} melebihi R_0 . Pada saat gelembung mengalami ekspansi, dianggap proses adalah isotermal, maka suhu gelembung sekitar liquid dan didalam gelembung adalah equilibrium sehingga memberikan koefisien politripik adalah 1. Maka akan memberikan R_{crit} sebagai

$$R_{crit} = \sqrt[3]{\left(\frac{3R_0^3}{2\sigma} \right) \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right)} \quad (2.91)$$

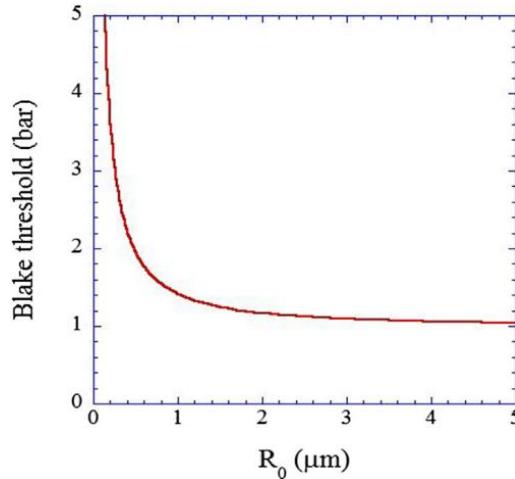
Dan P_{wall} sebagai,

$$p_{wall,min} = p^{sat} - \frac{4\sigma}{3} \sqrt{\left(\frac{2\sigma}{3R_0^3(p_0 + (2\sigma/R_0) - p^{sat})} \right)} \quad (2.92)$$

Apabila irradiasi ultrasonik mucul, maka tekanan liquid jauh dari gelembung adalah jumlah tekanan statik p_0 dan tekanan akustik p_A pada t tertentu. Gelombang ultrasonik memiliki fungsi sinusoidal dengan amplitude tertentu. Sehingga $p_A = A \sin(\omega t)$ dimana nilainya antara +1 dan -1. Jika nilai p_A (-1) maka memberikan nilai $p_{wall,min}$.kemudian gelembung akan ekspansi. Sehingga kondisi batas untuk kavitas (*cavitation threshold*) dengan meninjau tekanan liquid pada dinding gelembung memberikan p_{blake} sebagai berikut,

$$P_{blake} = p_0 - p^{sat} + \frac{4\sigma}{3} \sqrt{\frac{2\sigma}{2R_0^3 \left[p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right]}} \quad (2.93)$$

Pada kondisi ini, ketika $p_A > p_{blake}$ maka gelembung akan ekspansi. Berikut ini merupakan hubungan antara p_{blake} dengan radius gelembung R_0 pada kondisi ambient (Grieser, 2015)



Gambar 2.23. Melalui persamaan (2.81) didapat hubungan radius gelembung dengan p_{blake} (Grieser, 2015)

Melalui **Gambar 2.22**, tipikal radius gelembung untuk frequensi ultrasonik pada frekuensi 20-60 kHz, yaitu sekitar 4-8 mikrometer, maka tekanan akustik diatas 1 atm cukup untuk memberikan ekspansi isotermal gelembung kavitasi. Meskipun persamaan diatas hanya terbatas pada frequensi tertentu, namun untuk frekuensi ultrasonik rendah dibawah 50 kHz, cukup valid. Pada saat gelembung mengalami ekspansi radial, setelahnya gelembung akan mengalami ledakan pada saat keadaan quasi-adiabatic. Dengan pembahasan diatas, maka p_{blake} (*blake threshold*) biasa disebut juga ambang kavitasi (*cavitational threshold*). (Grieser, 2015)

2.8.3.2 Energi dan Dinamika Kavitas Akustik

Melalui analisa dinamika gelembung kavitas tunggal, kita dapat memperkirakan, pengaruh pecahnya gelembung kavitas ini terhadap energi yang dilepas kedalam liquid pada saat berlangsungnya irradiasi ultrasonik (Vichare 2000) (Merouani 2014). (Al-Juboori 2015). Terdapat beberapa model persamaan untuk analisis emisi energi dari ledakan gelembung kavitas, bergantung pada peninjauan mekanisme

pecahnya gelembung. Apabila kita menganggap, gelembung ini memiliki bentuk sperikal bola (Pflieger, 2019), maka dapat dianggap jari-jarinya berubah seiring propagasi gelombang suara dari irradiasi ultrasonik berlangsung. Pada saat siklus kompresi pada tekanan amplitudo negatif, jari-jari mengecil, sebaliknya, gelembung tumbuh di siklus refraksi jari-jari membesar (Ashokkumar, 2016). Untuk mengetahui bagaimana perubahan jari-jari terhadap energi yang diterima oleh gelembung untuk siklus akustik ultrasonik tertentu, persamaan dinamika gelembung kavitas dapat diselesaikan terlebih dahulu (Vichare 2000).

Menurut (Al-Juboori, 2015), energi yang terdapat dalam gelembung kavitas sebelum terjadinya ledakan, dapat dianggap sebagai kerja yang dibutuhkan gelembung sebanyak N untuk tumbuh , dapat dituliskan,

$$W_{\text{cav}} = \frac{4}{3}\pi(P_A + p_0)(R_{\max} + R_0)N_{\text{cav}} \quad (2.94)$$

Dimana kerja gelembung merupakan fungsi radius maksimum gelembung dan tekanan akustik dari gelombang ultrasonik. Tekanan akustik dapat diperoleh dari hubungan intensitas dan medium propagasi (Sulitkov, 1988) (Al-Juboori, 2015).

Nilai R_{\max} yang merupakan radius maksimum ketika mengalami osilasi gelombang ultrasonik, melalui hasil analitik dari penurunan persamaan dinamik *Rayleigh-Plesset* oleh Apfel (Apfel 1981) (Mason Lorimer, 2002) (Leighton, 1995) untuk memprediksi *threshold* kavitas akustik,

$$R_{\max} = \frac{4}{3\omega}(P_A - p_0) \left[\frac{2}{\alpha P_A} \right]^{0.5} \left[1 + \frac{2}{3p_0}(P_A - p_0) \right]^{0.33} \quad (2.95)$$

Dengan nilai ω merupakan frekuensi anguler ($2f\pi$). Menurut Apfel, 1981, kelemahan persamaan untuk R_{\max} diatas adalah pada saat olilasi gelembung berlangsung, dinamika gelembung tidak memperhatikan pengaruh viskositas dan tekanan uap.

Beberapa persamaan dinamik gelembung kavitas adalah non-linear (Pflieger, 2019), (Trujillo 2018), (Louisnard, 2012). Namun secara sederhana,

gelembung didalam liquid, akan mengalami resonansi (bergetar) ketika didalamnya terdapat osilasi periodik gelombang suara dengan nilai R kemudian akan berada disekitar radius awal R_0 (Pfleiger, 2019). Ekspansi menyebabkan penurunan tekanan interior gelembung dan dengan demikian kecenderungan untuk mengembalikan ukuran gelembung asli. Begitu pula sebaliknya, kompresi akan meningkatkan tekanan gas dan menyebabkan *rebound*. Volume gelembung akhirnya membentuk sistem osilasi, dan frekuensi resonansinya sendiri dapat diturunkan sebagai berikut menurut Minnaert (Minnaert, 1933)

$$R_{res} = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{3\gamma p_0}{\rho}} \quad f_{res} = \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{3\gamma p_0}{\rho}} \quad (2.96)$$

Dengan densitas medium propagasi, koefisien politropik dan tekanan ambient. Penurunan persamaan diatas lebih jelas diberikan oleh (Yasui, 2018) (Grieser, 2015). Sebagai pendekatan nilai $R_{res}=R_{max}$ untuk menyelesaikan persamaan energi yang tersimpan didalam gelembung sebelum terjadinya ledakan W_{cav} (Jaganathan, 2010). Namun, faktanya fenomena kavitasasi stabil dan khususnya transien, adalah fenomena non-linear, melibatkan gaya asimetrik terhadap siklus kompresi atau refraksi, yang dilanjutkan oleh adanya peristiwa ledakan gelembung, terlebih pada saat ledakan (*Rayleigh collapse*), nilai radius dapat mendekati nol pada saat tersebut (Pfleiger, 2019).

Model persamaan untuk energy gelembung kavitasasi yang sebelumnya dibahas merupakan model persamaan yang menggunakan pendekatan awal dan relatif lebih sederhana. Tentunya dengan keterbatasan keterbatasan dari model yang menyertainya. Untuk mengestimasi energi didalam gelembung, seperti yang sebelumnya sudah dijelaskan, dapat mengikuti keadaan dimana gelembung dengan radius R , melakukan kerja terhadap liquid disekitarnya. Menurut Vichare (Vichare, 2000), kerja yang dilakukan gelembung selama *lifetime* tertentu, mengikuti proses non-siklik terhadap tekanan dan volume gelembung yang berubah, sehingga

$$W_{cav} = \int_{V_1}^{V_2} p_i \, dV_i \quad (2.97)$$

Pada saat gelembung tumbuh, proses isotermal dapat diasumsikan (Noltingk & Neppiras, 1950) (Neppiras, 1981), sehingga, kerja yang dilakukan oleh gelembung untuk tumbuh adalah $W_{isotermal}$ sebagai,

$$W_{isotermal} = p_i V_i \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (2.98)$$

Dengan p_i dan V_i adalah tekanan dan volume gelembung masing-masing pada waktu instan (t) sedangkan p_1 dan p_2 merupakan kondisi tekanan gelembung awal dan akhir untuk siklus akustik n yang diamati. Anggapan bahwa volume gelembung merupakan sperikal, sehingga nilai $V_i = 4/3 \pi R_i^3$. Pada beberapa siklus, gelembung akan ter-kompresi secara quasi-adiabatik setelah melewati batas radius maksimum (R_{max}) atau radius kritis (R_{crit}). Pada fase tersebut, kerja adiabatik $W_{adiabatik}$ yang dilakukan oleh gelembung (Noltingk & Neppiras, 1950) (Leighton 1995) dapat ditulis sebagai,

$$W_{adiabatik} = \frac{p_i V}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \right] \quad (2.99)$$

Disini, kerja yang dilakukan merupakan *path function*, sehingga masing masing adiabatik dan isotermal perhitungannya dapat dibagi untuk tiap waktu per siklus akustik yang diamati. Jumlah nilai semua segmen akan memberikan total pertukaran kerja selama fase ekspansi dan ledakan dalam kondisi yang ditentukan sebelumnya (Vichare, 2000). Maka kerja yang dilakukan selama ekspansi dianggap negatif dan kerja yang dilakukan pada saat kompresi adalah positif, sehingga, total kerja bersih pada gelembung menjadi

$$W_{cav} = W_{isotermal} - W_{adiabatik} \quad (2.100)$$

Kemudian kerja atau energi yang dilakukan oleh satu gelembung kavitas untuk 1 siklus akustik, dibagi dengan *lifetime* dari gelembung tersebut untuk memberikan energy per satuan waktu, sehingga, $P_{cav} = W_{cav}/\tau_{cav}$ dengan τ_{cav} merupakan *lifetime* atau umur gelembung kavitas (Vichare, 2000). Untuk masing-

masing nilai p_i , yang merupakan tekanan gelembung, baik untuk isotermal dan adiabatik, diberikan persamaan,

$$p_i = \left(\left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right) - p^{sat} \right) \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^3 \quad (2.101)$$

Menurut Flynn, (Flynn, 1964), (Vichare, 2000), (Naidu, 1994) (Merouani, 2015) pada saat ledakan gelembung akan terjadi, gelembung akan menuju sistem tertutup (adiabatik) ketika tekanan dari gelembung menjadi equilibrium dengan tekanan uap liquid. Sehingga, pada suatu kondisi, dimana tekanan didalam gelembung akan melewati tekanan uap liquid, gelembung berada pada fase adiabatik, dimana tidak ada pertukaran massa dan panas (Naidu, 1994) (Vicahre, 2000). Sebelum kondisi ini tercapai, gelembung mengalami fase isotermal, dengan tekanan sebesar p_i melalui persamaan (2.89). Kemudian, fase adiabatik dimulai pada saat jari-jari gelembung tepat berada pada jari-jari kritis R_{crit} , sehingga dengan ini, diberikan (Vichare, 2000),

$$R_{crit} = R_0 \left(\left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right) / 2p^{sat} \right)^{1/3} \quad (2.102)$$

Pada saat dimulainya fase adiabatik, tekanan gelembung adalah 2 kali tekanan uap jenuh liquid, sehingga, tekanan didalam gelembung pada fase adiabatik menjadi (Vichare, 2000),

$$p_i = \left(2p^{sat} \left(\frac{R_{crit}}{R_i} \right)^{3\gamma} \right) \quad (2.103)$$

Melalui kriteria analisis energi dari Flynn, masing-masing p_i dan V_i untuk fase isotermal dan adiabatik dapat diselesaikan untuk mendapatkan energi yang terakumulasi didalam gelembung sebelum terjadi ledakan. Untuk nilai R_i , pada siklus akustik t tertentu, didapat melalui analisis dinamika gelembung menggunakan beberapa model persamaan, (Vichare 2000) menggunakan persamaan Rayleigh-Plesset-Noltingk-Neppiras Poritsky.

Apabila tanpa asumsi Flynn, maka pada saat gelembung ekspansi, kerja total yang dilakukan oleh gelembung pada siklus ini dianggap isotermal, kemudian nilai p_i dapat dihitung menggunakan persamaan (2.89) (Vichare, 2000) dan asumsi gas ideal dapat digunakan. Pada case ini, secara berurutan diikuti oleh siklus quasi-

adiabatik setelah fase isotermal berlangsung, dimana terjadi tepat pada saat $R=R_{max}$ dan $p_i=p_{min}$. Pada siklus adiabatik dimulai, tekanan gelembung dapat dihitung melalui persamaan berikut,

$$p_i = p_{min} \left(\frac{R_{max}}{R_i} \right)^{3\gamma} \quad (2.104)$$

Pada saat adiabatik, gelembung tepat akan meledak atau lebih dikenal (*quasi-adiabatic collapse*) (Vichare, 2000). Nilai R_{max} dan p_{min} akan diketahui setelah menyelesaikan model dinamik gelembung kavitas, dengan ini akan lebih mudah menentukan tahapan perhitungan untuk setiap siklus yang terjadi pada gelembung.

Estimasi jumlah energi yang terakumulasi didalam gelembung kavitas, dapat juga ditinjau menggunakan model gelembung kompresi-adiabatik oleh Merouani (Merouani, 2014). Disinidasarnya adalah dari persamaan internal energi ΔE untuk gelembung kavitas, yang dapat dikatakan, bahwa energi dari gelembung merupakan jumlah dari energi adiabatik $\Delta E_{adiabatik}$ dan isotermal $\Delta E_{isotermal}$ pada saat *lifetime* gelembung tertentu. Merouani meninjau analisis energi pada kompresi gelmbung adiabatik, sehingga pada sistem, dianggap $\Delta E_{isotermal} = 0$, maka dapat ditulis (Merouani, 2014),

$$\Delta E_{cav} = \Delta E_{adiabatik} = \Delta W + \Delta Q \quad (2.105)$$

Dimana Q adalah pertukaran panas sistem, kemudian W adalah kerja yang diberikan oleh gelembung, karena adiabatik, $Q=0$, dan total energi dalam gelembung adalah kerja adiabatis yang dilakukan oleh gelembung. Untuk waktu t adiabatik tertentu, persamaan kerja yang dilakukan oleh gelembung kavitas, $\Delta W = \Delta E_{adiabatik}$ pada tekanan gelembung p_i adalah,

$$\Delta W = \frac{p_i V_i - p_{min} V_{max}}{\gamma - 1} \quad (2.106)$$

Dengan p_i dan V_i masing masing merupakan tekanan dan volume gelembung dengan radius R untuk waktu t . Melalui persamaan,

$$p_i = \left[\left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right) - p^{sat} \left(\frac{R_i}{R_{max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{max}}{R_i} \right)^{3\gamma} \quad (2.107)$$

Kemudian p_{min} pada persamaan (2.94) merupakan tekanan minimum gelembung tepat sebelum terjadinya kompresi adiabatik pada V_{max} dengan radius R_{max} . Untuk mendapatkan energy per satuan waktu, sehingga, seperti (Vichare, 2000), disini $P_{cav} = \Delta W_{cav} / \tau_{cav}$ dengan τ_{cav} merupakan durasi terjadinya *implosion* atau ledakan (Merouani, 2014). Untuk mengetahui nilai R_i dan p_i , pada analisis Merouani menggunakan persamaan dinamik gelembung akustik Keller-Miksis (Keller & Miksis, 1980) (Merouani, 2015).

Pendekatan lainnya yaitu model pecahan gelembung *Rayleigh Collapse*, dengan menganggap bagian-antar-muka gelembung sperikal (*spherical surface*), memiliki kecepatan gelembung yang semakin tinggi membentuk *liquid jet* disekitarnya dan memberikan *shockwave* pada bagian antarmuka gelembung (Yasui, 2018) (Holzfuss, 2010) (Grieser, 2015). Gelembung ini memiliki sejumlah energi didalamnya setelah mengalami siklus osilasi radial akibat adanya gelombang ultrasonik, pada saat kompresi, fenomena tersebut terjadi. Perbedaan yang jelas dibandingkan model sebelumnya adalah, disini, energi dihantarkan setelah terjadinya ledakan *implosion*, sedangkan model sebelumnya adalah analisis terbatas pada pendekatan jumlah energi yang sudah ter-akumulasi didalam gelembung. Energi yang diberikan pada saat *shockwave* terjadi, menurut bagian antar-muka gelembung dan *liquid* dapat dituliskan sebagai (Vogel, Lauterborn & Timm 1989) (Cole, 1965), (Yasui, 2011),

$$W_{cav} = \frac{4\pi r_{shock}^2}{\rho c} \int p_{shock}^2 dt \quad (2.108)$$

Dengan r_{shock} merupakan radius emisi *shockwave*, dan p_{shock} merupakan tekanan yang dihasilkan dari *shockwave* untuk p_i gelembung kavitas. Menurut (Luther, 2000), p_{shock} dapat diestimasi dengan tekanan akustik yang diradiasikan oleh gelembung yang bergerak (*pulsating bubble*), sehingga p_{shock} adalah (Yasui, 2011),

$$p_{shock} = \frac{\rho}{r_{shock}} \left(\ddot{R} R^2 + 2R \dot{R}^2 \right) \quad (2.109)$$

Dengan R merupakan radius gelembung pada t , \dot{R} merupakan kecepatan gelembung dan \ddot{R} adalah akselerasi gelembung. Sehingga energi akustik gelembung yang diradiasikan menjadi (Yasui, 2011),

$$W_{shock} = \frac{4\pi\rho}{c} \int \left(\ddot{R} R^2 + 2R \dot{R}^2 \right)^2 dt \quad (2.110)$$

Lebih jauh energi per-satuan waktu memberikan persamaan menjadi,

$$\dot{P}_{shock} = \frac{4\pi\rho}{c} \int \left(\ddot{R} R^2 + 2R \dot{R}^2 \right)^2 \quad (2.111)$$

Dengan ρ merupakan densitas liquid dan c merupakan kecepatan suara didalam liquid. Persamaan energi diatas dapat secara langsung diturunkan melalui pekerjaan oleh (Holzfuss, 2010), (Yasui, 2011). Disini, Yasui menyelesaikan energi yang diemisikan menggunakan persamaan dinamika gelembung akustik dengan model persamaan Keller-Miksis yang sudah dimodifikasi dimana interaksi gelembung, kondensasi-evaporasi uap pada dinding gelembung ditinjau. (Yasui, 2011). Sebagai tambahan, suku tekanan pada dinding gelembung p_{wall} , ditambahkan faktor viskoelastik oleh (Ichihara, 2004) didalam perhitungannya. Penjelasan lebih jauh mengenai, dinamika gelembung akustik akan dibahas berikut ini di paragraf selanjutnya.

Pada model persamaan energi yang sebelumnya dibahas untuk ledakan gelembung kavitas, nilai R yaitu radius gelembung kavitas akan berubah terhadap waktu t ketika osilasi gelombang ultrasonik untuk sekian siklus akustik berlangsung. Ini akan menyebabkan tentunya nilai volume V dan p dari gelembung menjadi berubah-ubah. Sehingga, dinamika gelembung perlu ditinjau. Beberapa model dinamika gelembung dapat digunakan, salahsatunya menggunakan persamaan differensial non-linear Rayleigh-Plesset untuk menyelesaikan radius gelembung versus waktu (Vichare, 2000) (Gogate, 2000). Persamaan Rayleigh-Plesset (Plesset, 1949) kemudian diturunkan untuk dinamika gelembung kavitas oleh Noltingk dan Neppiras (Noltingk dan Neppiras, 1951), kemudian persamaan diperluas dengan pengaruh viskositas liquid oleh Poritsky (Poritsky, 1952) melalui penggabungan persamaan Navier-Stokes. Sehingga, dikenal persamaan Rayleigh-Plesset yang sudah umum untuk dinamika gelembung kavitas akustik, (Lauterborn 1976). Persamaan non-linear tersebut dikenal dengan ***Persamaan Rayleigh-Plesset-Noltingk-Neppiras-Poritsky (RP-NN-P)*** (Lauterborn 1976). Detail

mengenai penurunan persamaan ini disediakan oleh Leighton dalam (Leighton 1995). (Pfleiger, 2019) (Hegedus, 2015),

$$R_i \ddot{R}_i + \left(\frac{3}{2} \dot{R}_i^2 \right) + \left(\frac{4\mu}{\rho} \frac{\dot{R}_i}{R} \right) + \left(\frac{2\sigma}{\rho R} \right) = \frac{1}{\rho} (p_{bubble}(R_i) - p_0 - p_A \sin(\omega t)) \quad (2.112)$$

Dengan tekanan pada dinding gelembung p_{bubble} disini adalah,

$$p_{bubble}(t) = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right) \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^{3\gamma} + p^{sat} \quad (2.113)$$

Namun, pada persamaan RP-NN-P tidak memberikan fitur kompresibilitas pada liquid, sehingga persamaan tersebut, terbatas pada tekanan amplitudo suara yang kecil, sebagai tambahan, Gogate dan Pandit (Gogate, 2000) (Pandit & Moholkar 1997) melakukan simulasi numerik menggunakan persamaan RP-NN-P yang sudah dimodifikasi dengan adanya kompresibilitas liquid oleh Tomita & Shima (Tomita & Shima 1986) dan cukup mewakili hasil eksperimen (Gogate, 2000). Keterbatasan model persamaan RP-NN-P (Pfleiger, 2019) dalam menjelaskan osilasi radial gelembung kavitas, membuat beberapa model persamaan lain diajukan. Beberapa pendekatan muncul, yaitu *pendekatan Herring* dimana, pada kecepatan suara terbatas, perubahan densitas dari liquid akibat adanya tekanan, memberikan pendekatan akustik untuk kecepatan suara adalah $\sqrt{\partial p / \partial \rho}$ dengan p / ρ adalah konstanta (Leighton, 1995). Sehingga, pada persamaan dinamik, diperkenalkan nilai *Mach number* yang merupakan $M_A = \dot{R} / c$. Kemudian pendekatan *hipotesis Kirkwood-Bethe* untuk menjelaskan kavitas transien pada R_{max} yang cukup tinggi. Pendekatan ini menganggap bahwa kecepatan suara merupakan fungsi persamaan gerak dinamik (*equation of motion*), dan hipotesis yang menganggap bahwa ledakan/pecahnya gelembung kavitas merupakan akibat dari pergerakan gelembung dengan kecepatan sebesar kecepatan pergerakan fluida ditambah kecepatan suara (Moholkar, 2000) (Leighton, 1995) (Akulchiev, 1971). Dinamika kavitas gelembung akustik didalam liquid ter-kompresi, memiliki 2 pendekatan ini. (Leighton, 1995). Beberapa persamaan differensial non-linear untuk model dinamika gelembung kavitas yang memperhitungkan kompresibilitas liquid (Leighton, 1995) adalah **Persamaan**

Gilmore-Herring-Flynn (GHF) (Gilmore, 1952) dan persamaan Keller-Miksis-Kolodner (Keller, Miksis & Kolodner, 1956) atau lebih dikenal **Persamaan Keller-Miksis (KM)** (Keller & Miksis 1980).

Pada **Persamaan Gilmore-Herring-Flynn (GHF)**, meninjau perbedaan entalphy pada dinding gelembung dengan liquid. Pada persamaan GHF, interpretasi kecepatan suara pada nilai *Mach number* merupakan kecepatan suara pada dinding gelembung, yang merupakan fungsi tekanan dinding p_{wall} gelembung terhadap perbesaran jari-jari R , sehingga dengan demikian, diperkenalkan parameter C (Lauterborn & Kurz, 2010) (Moholkar, 2000) (Leighton, 1995) (Johansen, 2017).

$$\left(1 - \frac{\dot{R}_i}{C}\right) R_i \ddot{R}_i + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}_i}{3C}\right) \dot{R}_i^2 = \left(1 + \frac{\dot{R}_i}{C}\right) H(t) + \left(1 - \frac{\dot{R}_i}{C}\right) \frac{R_i}{C} R \frac{dH}{dR} \quad (2.114a)$$

Nilai entalpi dari permukaan gelembung (H) yang merupakan (Moholkar, 2000), (Johansen, 2017),

$$H = \int_{P_\infty}^{P_{wall}} dp / \rho \quad (2.114b)$$

Dengan masing - masing tekanan pada dinding gelembung p_{wall} dan p_∞ adalah

$$p_{wall}(R) = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0^3 - bR_0^3}{R^3 - bR_0^3} \right)^{\gamma} - \frac{2\sigma}{R_i} - \frac{4\mu}{R_i} \dot{R} \quad (2.114c)$$

$$p_\infty = p_0 - p_A \sin(\omega t) \quad (2.114d)$$

Dan parameter C adalah,

$$C = \sqrt{C_0^2 + (n_T - 1)H} \quad (2.114e)$$

Nilai C_0 merupakan kecepatan suara didalam liquid pada $T = 273.15$ K dan $P_0 = 1$ atm. Dihitung dengan persamaan $C_0 = \sqrt{A n / \rho}$ dimana n , A dan b merupakan konstanta empiris yang diberikan oleh (Akulchiev, 1971). Penurunan detail **persamaan Gilmore-Herring-Flynn** terdapat di (Gilmore, 1952), (Akulchiev, 1971), (Brennen, 1995).

Sedangkan pada **persamaan Keller-Miksis (KM)**, menganggap domain liquid tak-terbatas adalah dapat terkompresi, kemudian gelembung sperikal mengalami osilasi radial didalamnya akibat tekanan amplitude yang tinggi (diatas ambang-batas *Blake*) (Keller & Miksis, 1980). Pada **persamaan Keller-Miksis (KM)**, pergerakan

gelembung yang dapat teredam kemudian rebound akibat radiasi akustik (Leighton, 1995), ditinjau dalam perhitungan (Trujillo, 2018). **Persamaan Keller-Miksos (KM)** (Pfleiger, 2019) (Lauterborn & Kurz, 2010) dapat ditulis sebagai berikut,

$$\left(1 - \frac{\dot{R}_i}{c}\right) R_i \ddot{R}_i + \left(\frac{3}{2} - \frac{\dot{R}_i}{2c}\right) \dot{R}_i^2 = \frac{1}{\rho} \left(1 + \frac{\dot{R}_i}{c}\right) p_{wall}(t) + \frac{R_i}{\rho c} \frac{dp_{wall}}{dt} \quad (2.115a) \text{ Dengan}$$

tekanan pada dinding gelembung p_{wall} sebagai berikut,

$$p_{wall}(t) = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0}\right) \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R_i} - \frac{4\mu \dot{R}_i}{R_i} - p_0 - p_A \sin(\omega t) \quad (2.115b)$$

Pada **Persamaan Keller-Miksos (KM)**, seperti pada **persamaan Gilmore**, karena pendekatan yang sudah dijelaskan sebelumnya, memberikan p_{wall} sebagai fungsi tekanan akustik dan gelembung terhadap waktu. Persamaan ini cukup akurat untuk menggambarkan dinamika gelembung akustik pada saat berlangsungnya propagasi ultrasonik untuk tekanan amplitude akustik tinggi (Prosperetti & Lezzi, 1986). Menurut Prosperetti, Crum dan Commander (Prosperetti, 1981), suku pertama pada persamaan untuk p_{wall} yang merupakan p_g atau tekanan gelembung seperti persamaan (2.103a), diperluas dengan memperhitungkan konduktivitas termal gelembung, dan menggabungkan persamaan kontinuitas dan energi didalam gelembung (Leighton 1995). Sehingga memberikan persamaan eksak untuk suku p_g sebagai fungsi waktu dan pertambahan jari-jari (Prosperetti, 1981), (Flynn, 1975), (Trujillo, 2018). Beberapa modifikasi lain untuk tekanan gas, menggunakan persamaan keadaan van der waals, dapat digunakan (Church, 1995) (Leighton, 1995). Dalam papernya, Yasui (Yasui, 1997) (Yasui, 1998) (Yasui, 1999) (Yasui, 2005) (Yasui, 2016) menganalisa dinamika gelembung kavitas melalui **Persamaan Keller-Miksos (KM)** yang dimodifikasi dengan pengaruh pertukaran energi akibat adanya kerja dari gelembung, evaporasi-kondensasi uap air pada dinding gelembung, konduktifitas thermal gelembung, reaksi kinetika kimia dan diffusi (Pfleiger, 2019) (Yasui, 2018). Kemudian, persamaan diperluas dengan memperhitungkan interaksi antar gelembung (Yasui, 2008). Pada persamaan, Yasui (Yasui, 2001) memperkenalkan kecepatan suara pada dinding gelembung c_{wall} untuk menggantikan kecepatan suara didalam liquid c pada suku *Mach Number*

seperti ***Persamaan Gilmore-Herring-Flynn (GHF***, namun dengan formulasi berbeda, sebagai fungsi p_{wall} , ρ_{wall} dan penggunaan beberapa konstanta empiris. Hal tersebut untuk menghindari error pada perhitungan karena, pada ***Persamaan Keller-Miksis (KM)***, valid ketika $|\dot{R}|/c \ll 1$. Terkadang, nilai $|\dot{R}| > c$ (Yasui, 2018).

Ketiga persamaan dinamik diatas merupakan persamaan differensial non-linear dan penyelesaian analitik persamaan diatas masih terbatas. Beberapa metode numerik tersedia dalam pemecahan persamaan, seperti Euler (Yasui, 2018), Runge-Kutta orde 4 (Vichare, 2000) (Merouani, 2015), *PDE approximation* (Hegedus, 2013), Metode Bifurifikasi (Hegedus 2015) dan *Chebysev Collocation Method* (Klapsicik, 2019) dan *Initial value problem solver plus Poincaré section* (Klapsicik, 2017). Bagaimanapun beberapa persamaan hasil linearisasi dapat digunakan seperti model oleh Commander & Prosperetti (Commander & Prosperetti, 1989) yang memberikan linearisasi dari persamaan KM, kemudian digabungkan dengan persamaan Helmholtz (Trujillo, 2020). Model linearisasi lainnya yaitu oleh (Church, 1995) (Hoff, 2000) untuk medium propagasi viskoelastik, dan (Leighton, 1995) untuk menjelaskan prilaku osilasi harmonik, penyusutan dan rebound dari populasi gelembung didalam medan akustik. Model lain dapat digunakan seperti persamaan Caflish (Caflish, 1989) untuk menjelaskan model propagasi akustik didalam liquid heterogen (*bubbly liquid*). yang kemudian digunakan oleh Trujillo untuk model kavitasii akustik yang lebih rumit menggunakan persamaan Helmholtz dengan case serupa (Trujillo, 2018) (Trujillo, 2020).

"All models are wrong; some models are useful."

- George E. P. Box

“The laws of thermodynamics, as empirically determined, express the approximate and probable behavior of systems of a great number of particles.”

- Josiah Willard Gibbs (1839–1903)

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Eksperimen

Secara sistematis, penelitian dilakukan dengan melakukan penjenuhan lembaran polystyrene (ketebalan 0.8 mm) dengan tekanan tertentu menggunakan blowing agent CO₂ superkritis dan dilanjutkan dengan proses *foaming* pada suhu dan waktu foaming tertentu dengan menggunakan ultrasonic pada medium air. Produk hasil *foaming* dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk melihat morfologi sel, densitas sel, dan diameter rata-rata sel, serta metode *buoyancy* untuk mengetahui rasio ekspansi volume dari *foam* yang dihasilkan.

3.1.1. Bahan Penelitian

- Spesimen polimer: Polistirena (PT. Dow Chemical Indonesia)
- *Blowing Agent* : CO₂
- Air pendingin

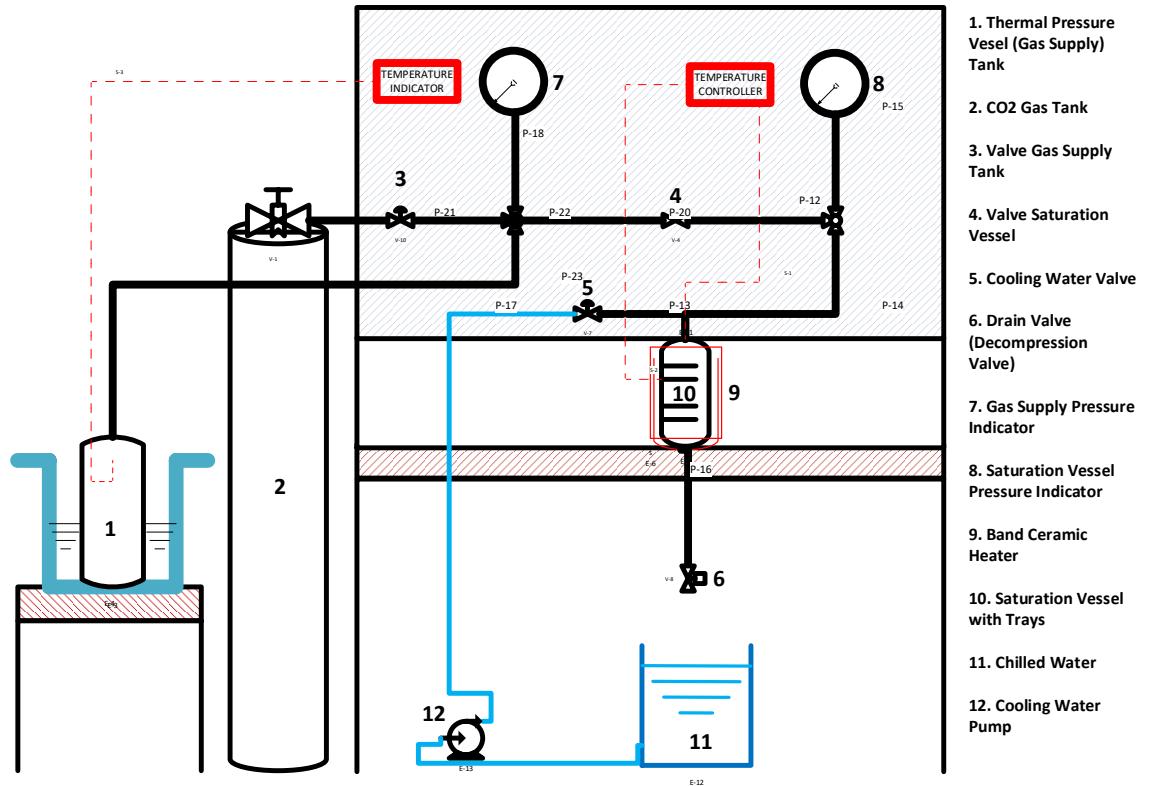
3.1.2 Peralatan Penelitian

3.1.2.i Proses Preparasi spesimen



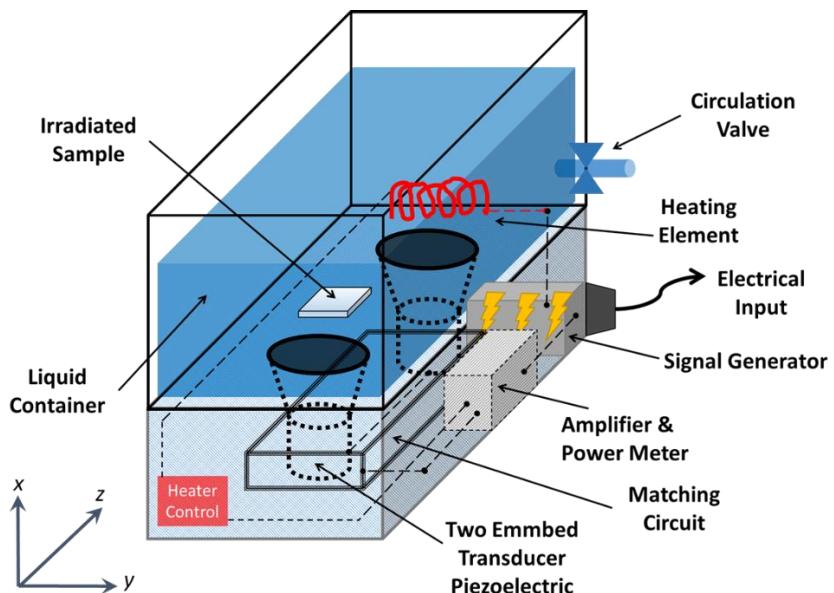
Gambar 3.1 Peralatan *hot press*

3.1.2.ii Proses Saturasi Polimer-Gas



Gambar 3.2 Peralatan Penjenuhan

3.1.2.iii Proses Foaming dengan Ultrasonik



Gambar 3.3 Peralatan ultrasound foaming

3.1.3. Variabel Penelitian

3.1.3.i Variabel Penelitian

Variabel penelitian yang digunakan, yaitu :

- Variabel Tetap
 1. Jenis polistirena : Polistirena (PT. Dow Chemical Indonesia)
 2. *Blowing agent* : CO₂
 3. Ketebalan : 0,8 mm
 4. Frekuensi Ultrasonik : 40 kHz
- Variabel Berubah
 1. Pengaruh Tekanan Penjenuhan 20 MPa dan 22 MPa
 2. Pengaruh Suhu *Foaming* 40, 50, 60, dan 70 °C dan Waktu Foaming 20 detik
 3. Pengaruh Teknik pemanasan pada proses foaming tanpa dan dengan Irradiasi Ultrasonik

3.1.4. Prosedur Penelitian

3.1.4.i Prosedur Persiapan Bahan

Biji polistirena dibentuk menjadi lembaran menggunakan *hot press* dan diatur ketebalannya 0,8 mm. Kemudian spesimen lembaran dipotong dengan ukuran 1 cm x 1 cm.

3.1.4.ii Prosedur Penjenuhan Polystyrene dengan Gas CO₂ superkritis

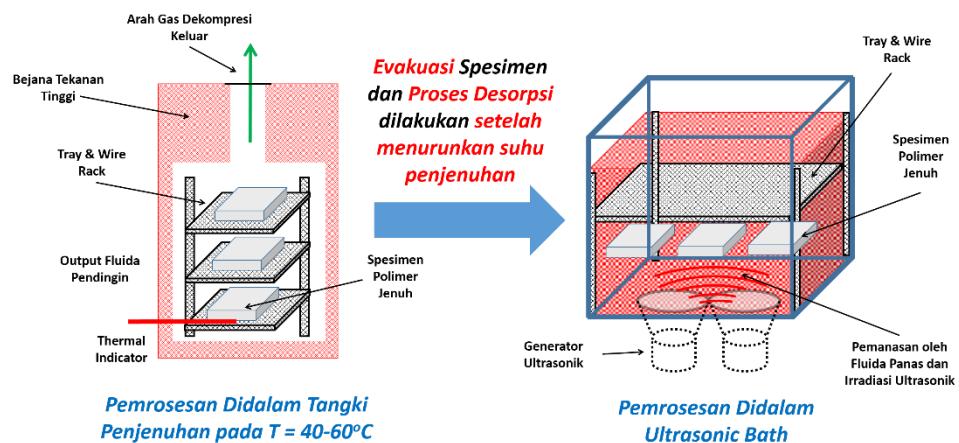
Adapun prosedur untuk saturasi adalah sebagai berikut :

1. Melakukan pengecekan seluruh peralatan (perpipaan dan *valve*) dalam keadaan tertutup dan tidak ada *leakage* (kebocoran).
2. Meletakkan spesimen polistirena yang telah dipotong pada *tray* kemudian memasukkan ke dalam *saturation vessel*.
3. Mengalirkan gas CO₂ ke dalam *thermal pressure vessel* dan melakukan pendinginan dengan menambahkan dengan es batu serta air garam selama ± 1 jam.
4. Menutup semua *valve* tangki.

5. Memanaskan *thermal pressure vessel* dengan air panas hingga mencapai tekanan yang diinginkan, dengan cara menggantikan es batu dengan air panas.
6. Membuka *valve* tangki *thermal pressure vessel* untuk mengalirkan CO₂ superkritis menuju *saturation vessel*.
7. Melakukan tahap penjenuhan pada kondisi sesuai variabel (tekanan, suhu dan waktu yang telah ditentukan).
8. Setelah tahapan penjenuhan tercapai, melakukan proses dekompresi secara mendadak menuju atmosferik dan melakukan pendinginan dengan mengalirkan air pendingin ± 5 °C.
9. Mengeluarkan spesimen hasil penjenuhan untuk melanjutkan ke tahap berikutnya (proses *foaming*)

3.1.4.iii Prosedur Foaming dengan Ultrasonik

Adapun prosedur untuk *foaming*, yaitu, skema proses pemanasan/foaming metode ini, ditunjukkan oleh **gambar 3.4** :



Gambar 3.4 Skema Proses Foaming Dengan Irradiasi Ultrasonik

1. Proses saat dekompresi dilakukan hingga masuknya specimen kedalam ultrasonic bath, dihitung tidak lebih dari 5 menit
2. Meletakkan *saturated sample* pada *ultrasonic bath* dan melakukan proses foaming selama waktu dan suhu yang telah ditetapkan.

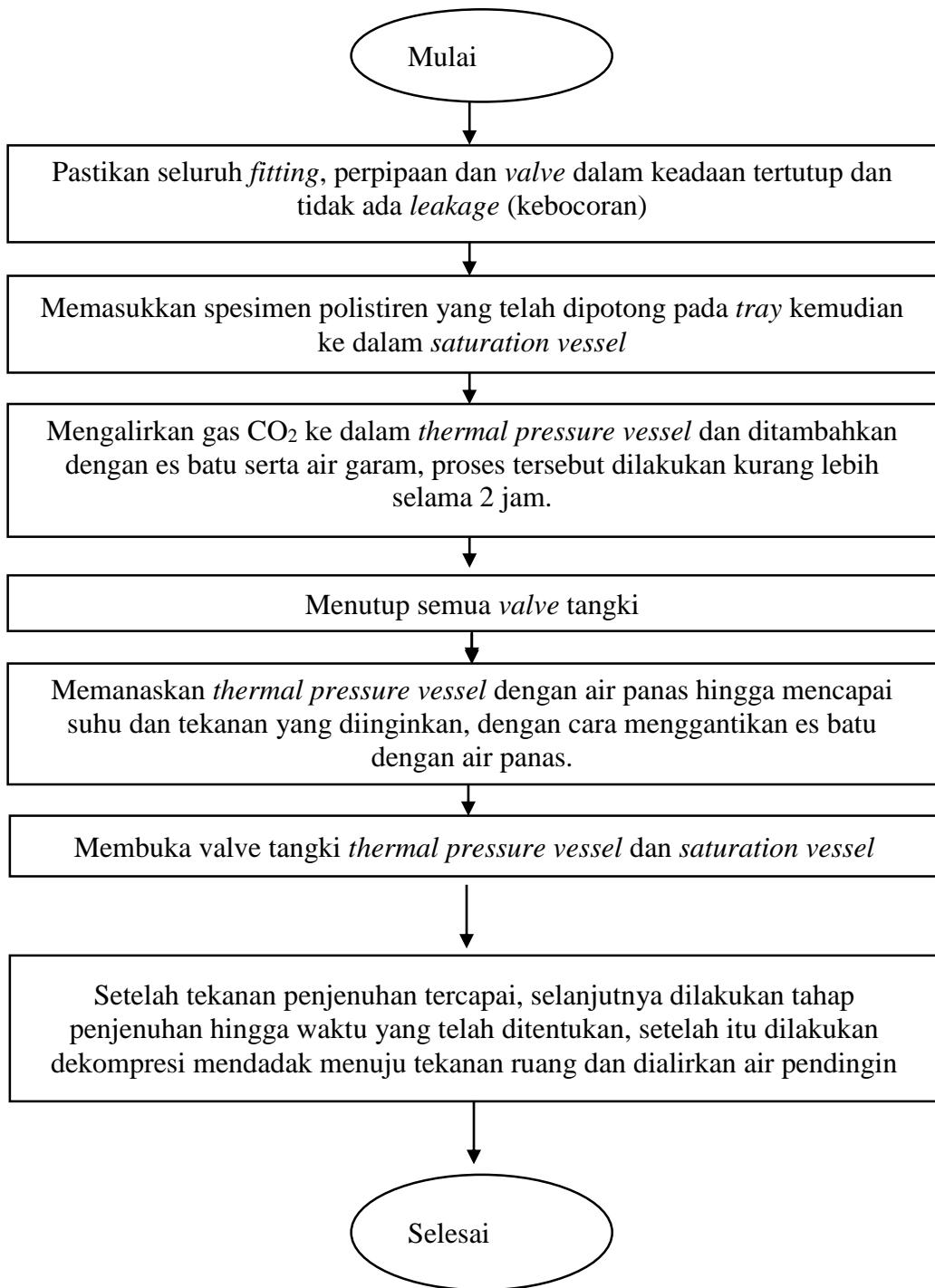
3. Setelah proses *foaming* tercapai, melakukan pendinginan pada spesimen untuk menghentikan proses foaming.
4. Melakukan analisa *buoyancy* dan SEM.

3.1.4.iii Prosedur Pengukuran Nilai Intensitas Ultrasonik

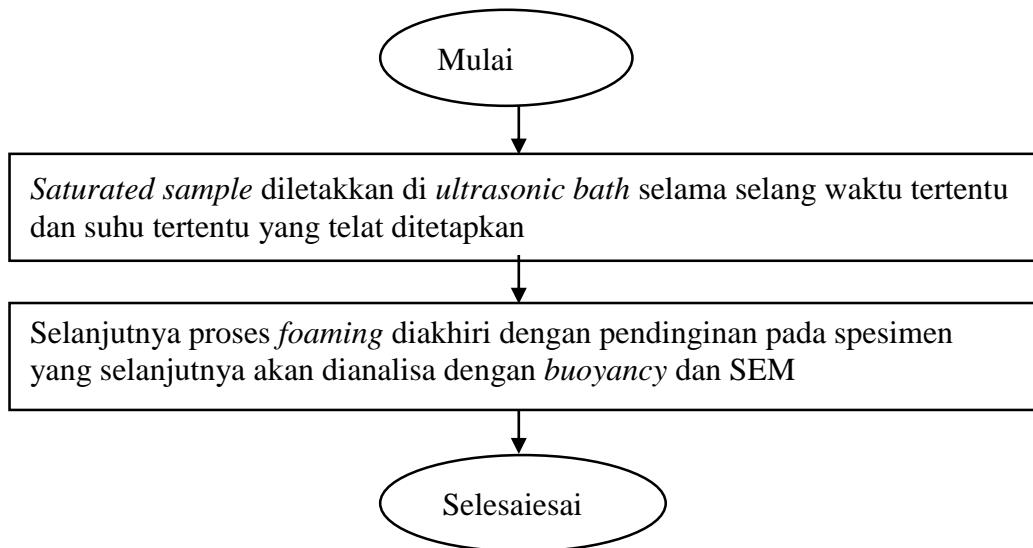
Adapun prosedur untuk mencari nilai *Intensitas Ultrasonik* :

1. Mengukur suhu awal liquid sebelum ultrasonic bath dinyalakan
2. Pada saat ultrasonic bath dinyalakan, setiap kenaikan suhu dicatat hingga waktu yang ditentukan.
3. Kemudian nilai intensitas ultrasonic dihitung dengan persamaan sebagai berikut
4.
$$\text{Intensitas} = \frac{m_{liquid} * c_{p, liquid}}{A_{transducer}} \times \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.1)$$

3.1.5. Diagram Proses Saturasi dengan CO₂ Superkritis



3.1.6. Diagram Blok Ultrasound Foaming



3.1.7. Analisa Hasil

3.1.7.i. Rasio Ekspansi Volume

Densitas spesimen diukur untuk menentukan perubahan volume spesimen sebelum dan sesudah proses *foaming*. Rasio Volume Ekspansi (VE) dihitung dengan membandingkan volume plastik mikroseluler dengan volume mula-mula. Volume sel diukur dengan menggunakan metode *buoyancy* (pengapungan).

$$V_{foam} = \frac{W_{foam} - (W_{total} - W_{kawat})}{\rho_{H_2O}} \quad (3.2)$$

dimana V_{foam} dan W_{foam} masing-masing adalah volume dan berat spesimen *foam*, W_{total} adalah berat total spesimen, kawat dan pemberat sedangkan W_{kawat} adalah berat kawat. Rasio Volume Ekspansi (VE), dihitung dengan persamaan berikut:

$$VE = \frac{V_{foam} - V_i}{V_i} \quad (3.3)$$

dimana V_i adalah volume mula-mula spesimen plastik dan V_{foam} adalah volume spesimen *foam*. Gas yang digunakan untuk mengembangkan spesimen dihitung dengan membandingkan data Rasio Volume Ekspansi (VE) dengan Ratio Volume Ekspansi (VE_{ideal}). Nilai ideal ditentukan dari volume sejumlah gas yang terlarut. Volume gas dihitung pada temperatur pemanasan dan tekanan 0,1 MPa dengan

asumsi semua gas terlarut digunakan untuk ekspansi polimer. Ratio Volume Ekspansi ideal dihitung dengan persamaan :

$$VE_{ideal} = \frac{R_g T S}{P M_w} \rho_{polimer} \quad (3.4)$$

dimana R_g adalah konstanta gas ($\text{cm}^3\text{bar mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), S adalah kelarutan gas dalam plastic (g-gas/g-polymer), M_w adalah berat molekular gas dan $\rho_{polimer}$ adalah densitas spesimen plastik pada temperatur ruang sebelum proses *foaming*.

3.1.7.ii **Ukuran & Densitas Sel**

Ukuran dan densitas sel ditentukan dengan menggunakan metode yang digunakan dalam plastik mikroseluler berdasarkan pada (Kumar and Suh 1990; Kumar 2005). Setelah proses *foaming*, mikrograf irisan patahan permukaan dilihat dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan kemudian disimpan dalam komputer.

Program ImageJ® dari NIH (*National Institute of Health*) disini digunakan untuk pengolahan mikograf hasil SEM. Setiap mikograf SEM masing masing spesimen disimpan dalam format tiff 640 x 480 pixel. Sebelum memulai perhitungan, gambar yang akan diproses terlebih dahulu dikalibrasi skalanya dengan cara sebagai berikut. Pertama, untuk menentukan skala spasial dari gambar aktif sehingga hasil pengukuran nantinya dapat disajikan dalam satuan yang terkalibrasi (mikrometer). Bilah skala (*scale bar*) yang tersedia pada gambar SEM dipilih sebagai pemilihan garis yang sesuai dengan jarak yang diketahui (*known distance*). Langkah selanjutnya adalah memunculkan dialog *Set Scale*, masukkan jarak dan satuan pengukuran yang diketahui, lalu centang opsi *Global* dan klik *OK*. ImageJ® akan secara otomatis mengisi kotak dialog *Distance in Pixels* berdasarkan pada panjang pemilihan garis. Setelah mengatur skala dan kalibrasi, gambar diubah menjadi *8-bit grayscale*, kemudian diikuti dengan meng-*invert* gambar (mirip dengan gambar negatif fotografi) untuk diproses lebih lanjut. Gambar yang sudah di-*invert* kemudian di-*threshold* menjadi *binary image*. Selanjutnya jumlah sel sel terkalkulasi di ImageJ® akan dianggap sebagai partikel dalam image 2-D, dengan menjalankan fungsi pada *dialog bar* untuk *Analyze Particle* untuk area yang dipilih.

Dalam hasil analisis, informasi ukuran sel dan jumlahnya masing-masing kemudian diperoleh (dikenal sebagai Diameter Feret di ImageJ).

Densitas sel mikroseluler dihitung sebagai jumlah sel yang ternukleasi persatuan volume plastik awal. Perhitungan jumlah dan luas area sel yang ternukleasi terukur dari program ImageJ® dihitung sebagai berikut: Apabila luas area mikrograf adalah A_M , dan jumlah sel dalam mikrograf adalah n_c , maka densitas area sel dapat dihitung dengan persamaan :

$$\text{Densitas area sel} = \frac{n_c}{A_M} \quad (3.5)$$

Densitas garis diekspresikan sebagai akar kuadrat dari densitas area:

$$\text{Densitas area sel} = \left[\frac{n_c}{A_m} \right]^{0.5} \quad (3.6)$$

Dengan menganggap densitas sel adalah homogen/seragam dan isotropik melalui spesimen, dan juga ukuran sel merupakan *spherical*, selanjutnya jumlah nukleasi sel per satuan volume *foam* N_f dapat diperkirakan dengan memangkatkan tiga persamaan densitas:

$$N_f = \left[\left[\frac{n_c}{A_M} \right]^{0.5} \right]^3 \quad (3.7)$$

Suatu unit volume material *foam* terdiri atas volume sel dan volume bagian plastik yang tidak ter-*foam* (*unfoamed*):

$$\text{Fraksi volume foam}, V_f = \pi \frac{d^3 N_f}{6} \quad (3.8)$$

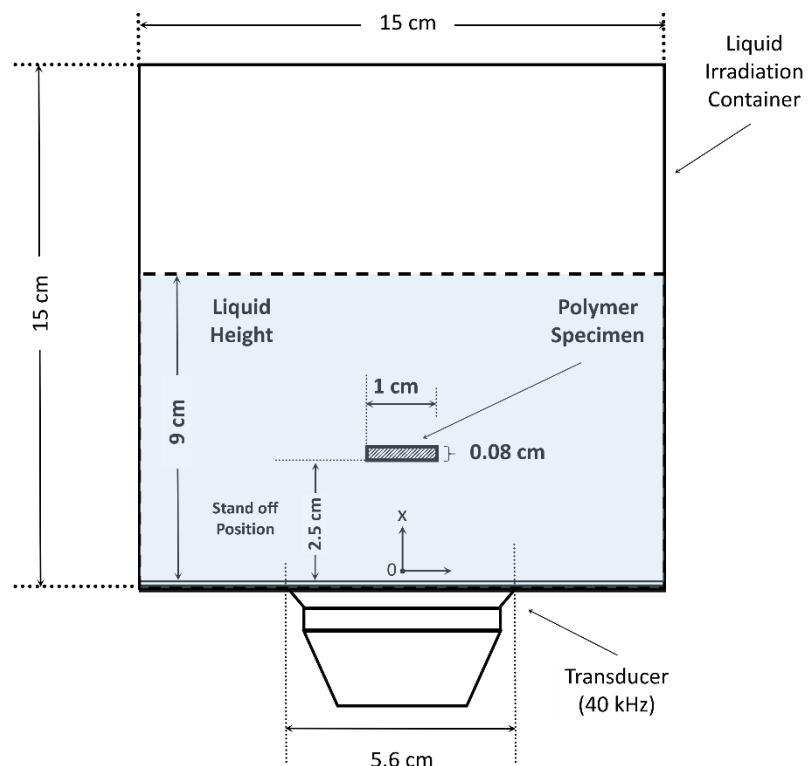
$$\text{Fraksi volume plastik}, = V_f - 1 \quad (3.9)$$

Dimana d adalah diameter rata-rata *foam*. Jumlah nukleasi sel per cm^3 volume plastik awal, N dapat dituliskan sebagai :

$$N, = \frac{N_f}{1 - V_f} \quad (3.10)$$

3.2. Simulasi

Ketika proses foaming berlangsung melalui metode TIF (*Temperature Induced-Foaming*) maka kenaikan suhu akan sangat berpengaruh terhadap proses pembentukan struktur selular. Suhu yang dicapai didalam ketebalan specimen pada saat pemanasan akan sangat menentukan. Pada simulasi kali ini, fenomena nukleasi pembentukan sel akan dihubungkan dengan proses transfer panas didalam slab polymer. Untuk mengetahui bagaimana proses foaming dan pengaruh kecepatan transfer panas kedalam material polymer-gas, maka disini, transfer panas dengan dan tanpa iradiasi ultrasonic akan disimulasikan dan dimodelkan. Konfigurasi model dan ilustrasinya disediakan melalui skema dibawah ini (**Gambar 3.4**),



Gambar 3.5 Skema Proses Foaming dengan Spesimen Polystyrene berada didalam bulk heating yang berada didalam ultrasonic bath

3.2.1 Konstruksi Model

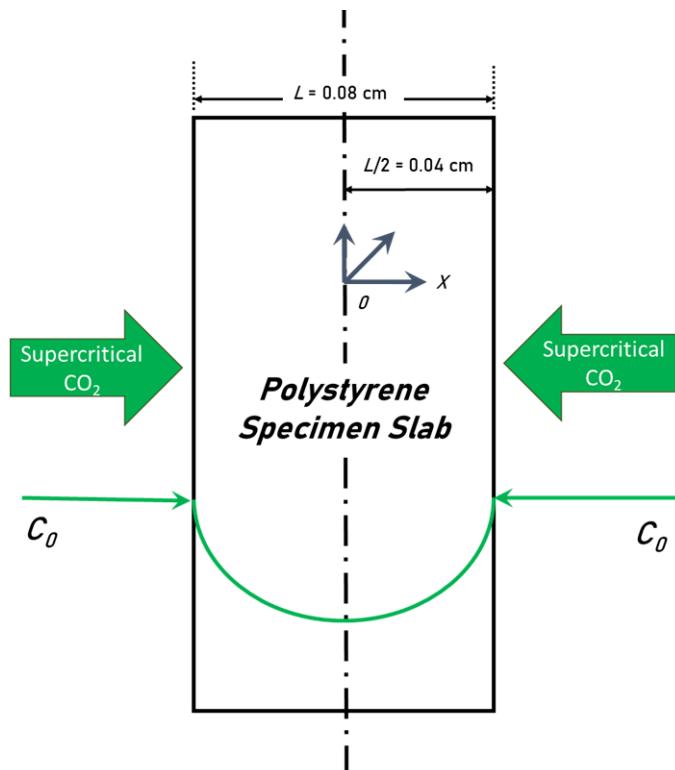
Dalam simulasi kali ini, untuk menjelaskan secara detail proses foaming, maka model persamaan akan mengikuti tahapan proses yang dilakukan seperti mulai dari penjenuhan, desorpsi, kemudian tahapan foaming atau pemanasan.

3.2.1.i Model Untuk Proses Penjenuhan

Proses penjenuhan merupakan proses masuknya gas CO₂ kedalam polimer, hingga konsentrasi gas didalam matriks polimer adalah sama dengan lingkungannya (diluar system polimer). Fenomena ini dijelaskan melalui persamaan eliptik PDE sebagai berikut

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.11)$$

Kemudian secara 1 dimensi, pada arah koordinat x, slab polimer diskemakan sebagai berikut,



Gambar 3.6. Model Skema Proses Penjenuhan yang digunakan dalam simulasi

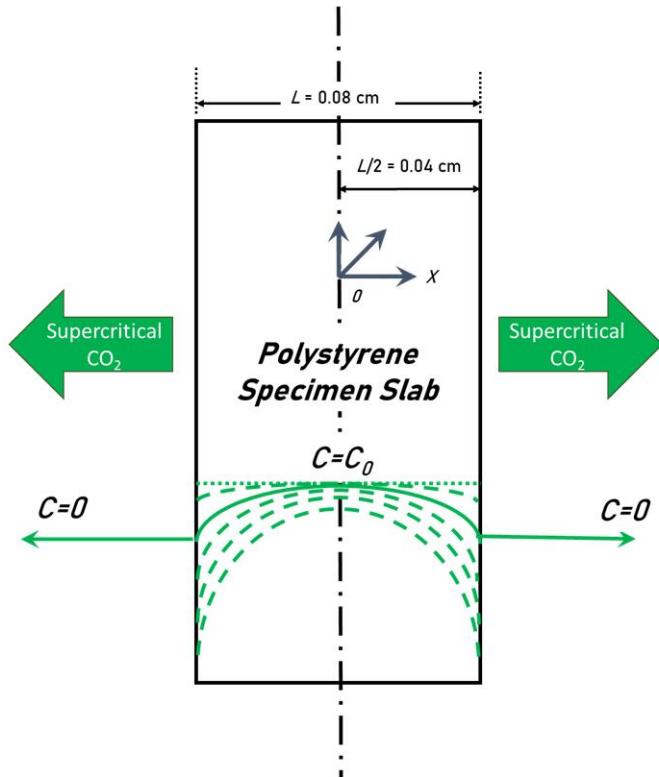
Melalui tinjauan **Gambar 3.6.** pada kondisi awal $t=0$, untuk setiap x didalam ketebalan spesimen dari $+L/2$ dan $-L/2$ menuju $x = 0$ atau titik pusat masa, belum terdapat konsentrasi CO_2 , sehingga melalui asumsi ini kondisi awal dapat ditetapkan. Selanjutnya, polystyrene didalam tangki penjenuhan ditekan oleh CO_2 superkritis pada $T = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$ dan $P = 22 \text{ MPa}$, maka, pada saat ini, waktu mulai berjalan, konsentrasi pada ujung specimen permukaan polystyrene dianggap memenuhi solubilitas CO_2 pada P, T didalam polystyrene. Lalu pada saat jenuh, dianggap tidak ada gradient konsentrasi $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ karena pada t tertentu, konsentrasi didalam polystyrene untuk ketebalan $+L/2$ dan $-L/2$ menuju $x = 0$ adalah sama dengan solubilitas CO_2 didalam polystyrene pada P, T .

3.2.1.i Model Untuk Proses Desorpsi

Sebelum dilakukannya proses foaming atau pemanasan system polimer-gas, pada saat kondisi jenuh, system polimer gas akan kemudian dipindahkan menuju bulk heating atau medium pemanas (disini air panas dengan irradiasi ultrasonik) dari tangki penjenuhan, seiring berjalannya waktu, beberapa konsentrasi CO_2 akan berkurang akibat mengalami desorpsi keluar dari matriks polimer. Hal ini penting untuk untuk memperhitungkan dengan tepat berapa jumlah CO_2 didalam polystyrene pada saat proses foaming berlangsung. Selain itu, gradient konsentrasi yang dibentuk akibat waktu interval ini akan mempengaruhi nilai T_G yang terbentuk disetiap ketebalan specimen polimer-gas.

Fenomena desorpsi ini dapat dijelaskan dengan menggunakan Hukum ke-2 Ficks 1D (persamaan 3.11). Melalui tinjauan **Gambar 3.7**, dapat ditentukan asumsi kondisi awal bahwa spesimen dalam keadaan jenuh sepenuhnya pada proses sebelum desorpsi. Disini, konsentrasi dibagian tengah specimen adalah konsentrasi dari nilai solubilitas CO_2 pada $T & P$ penjenuhan didalam polystyrene. Kemudian pada saat waktu berjalan, konsentrasi pada ujung spesimen $+L/2$ dan $-L/2$ mulai hilang ke lingkungan. Selanjutnya pada waktu t tertentu, tidak terdapat gradient konsentrasi $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$, didalam polystyrene karena telah sepenuhnya hilang ke lingkungan. Maka dengan asumsi tersebut dapat ditentukan kondisi awal dan batas

untuk dapat menyelesaikan konsentrasi untuk seluruh ketebalan spesimen pada waktu desorpsi tertentu (waktu interval pemindahan specimen munju bulk heating).



Gambar 3.7 Model Skema Proses Desorpsi yang digunakan dalam simulasi

Untuk kedua proses diatas, nilai diffusivitas dihitung menggunakan persamaan estimasi sebagai berikut,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{R.T}\right) \quad (2.33)$$

Dimana E_D adalah energi aktivasi molar dari dimensi sistem polimer-gas dan D_0 adalah konstanta empirikal. Pada penelitian ini menggunakan data dari Mozaffari 2010, dengan nilai D adalah $6.44 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pada suhu 300 K dan nilai E_D adalah 38.6 Kj/mol , untuk sistem polistiren-CO₂. Jika ingin mencari pada suhu yang berbeda, maka menggunakan persamaan dari (Griskey 1995).

$$D(T) = D_{300K} \frac{\exp\left[\frac{E_D}{RT}\right]}{\exp\left[\frac{E_D}{R(300K)}\right]} \quad (3.12)$$

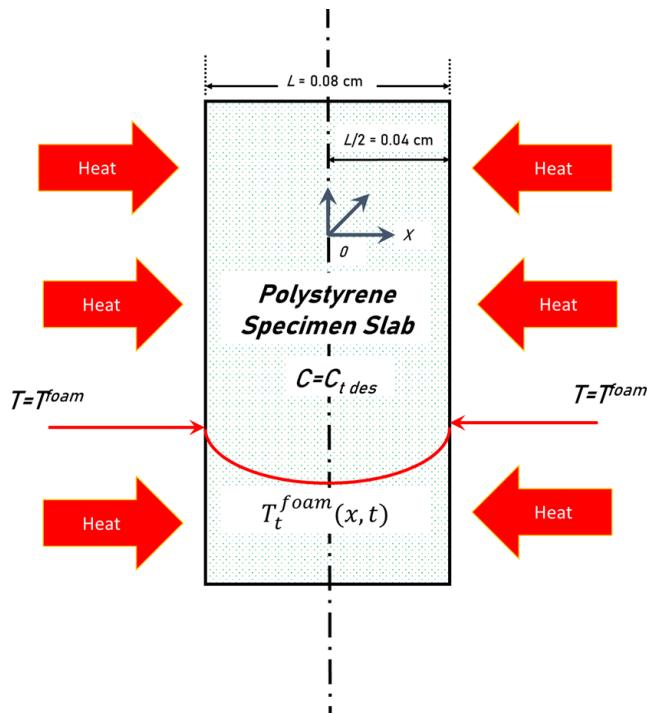
3.2.1.ii Model Untuk Proses Pemanasan/Foaming

Proses naiknya suhu didalam specimen tidak secara langsung steady-state, namun transien bergantung terhadap ruang dan waktu (*time-space dependent*). Hal ini menyebabkan pada waktu dan jarak tertentu, suhu didalam slab polymer-gas adalah tidak seragam, membutuhkan beberapa waktu hingga mencapai suhu yang seragam, terlebih pada polymer terdapatnya gas akan meningkatkan resistensi panas didalam polymer. Terlepas dari hal tersebut, disini, untuk mengetahui suhu yang dicapai didalam ketebalan polymer, persamaan 1D konduksi panas transien didalam polimer harus diselesaikan, persamaan parabolic tersebut dapat dituliskan sebagai berikut,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \frac{\dot{q}}{\rho C_p} \quad (3.13)$$

Persamaan diatas merupakan persamaan 1D konduksi panas dengan suku terakhir merupakan generasi panas yang dapat diberikan ke atau dari dalam specimen. Dengan masing-masing k adalah konduktifitas termal specimen, ρ densitas specimen, dan C_p kapasitas panas spesifik specimen. Persamaan dapat dianalogikan seperti persamaan transfer massa dengan nilai $k/\rho C_p$ adalah α yang merupakan diffusivitas termal. Untuk memberikan hasil yang lebih realistic, nilai k , C_p dan ρ dihitung dengan mempertimbangkan keberadaan konten CO₂ (w_{gas}) didalam polystyrene pada **Lampiran A8**.

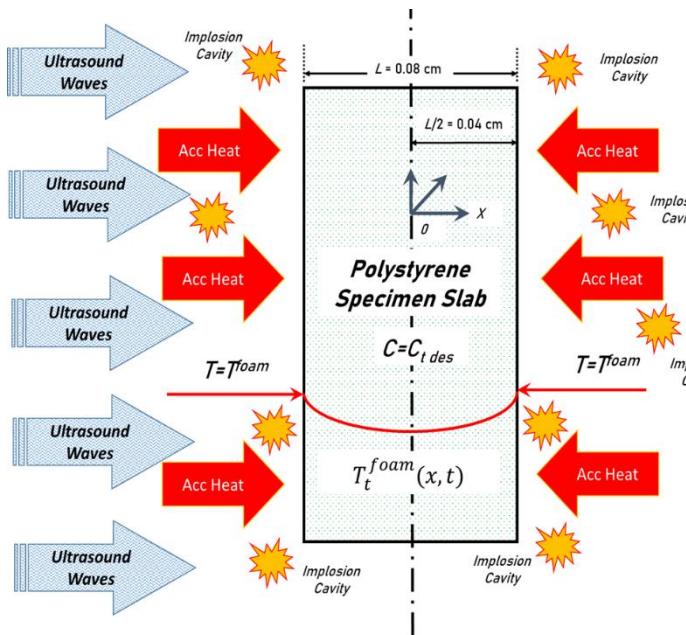
Setelah nilai dari masing-masing property untuk kondisi tertentu, maka persamaan 3.13 dapat diselesaikan. Untuk penyelesaian, terlebih dahulu meninjau system yang akan dimodelkan disini slab polystyrene 1D yang didalamnya berisi konsentrasi CO₂. Kemudian panas bergerak menuju $\pm L/2$ kemudian menuju $x = 0$. Model diilustrasikan oleh **Gambar 3.8**.



Gambar 3.8. Model Skema Conduction Heat Transfer yang digunakan dalam simulasi pemanasan tanpa ultrasonik

Disini pada awalnya polystyrene dengan jumlah CO₂ sebanyak C_{tdes} dalam kondisi suhu ruang untuk ketebalan $x > \pm L/2$. Kemudian, asumsi pada bagian permukaan, Suhu dari slab polystyrene adalah sama dengan suhu pada bulk heating medium pemanasan untuk masing-masing suhu foaming pada $t \geq 0$. **Untuk case pemanasan saja tanpa adanya irradiasi ultrasonik, maka nilai $\dot{q} = 0$.** Setelah didapat profile suhu $T(x,t)$ pada $x=0$, nilai $T(0,0)$ untuk $t=0$ dan hingga $T(0,20)$ untuk $t=20$, maka nilai suhu ini akan kemudian diintegrasikan dengan persamaan laju nukleasi, untuk memberikan prediksi nilai densitas sel yang didapat. Persamaan 3.13 diselesaikan dengan metode numerik eksplisit yang dijelaskan pada **Lampiran A-10.**

Untuk case pemanasan dengan adanya irradiasi ultrasonik, maka nilai $\dot{q} \neq 0$. \dot{q} dihitung dengan mempertimbangkan pengaruh ultrasonic terhadap pemanasan, disini *apabila kavitasi akustik mempengaruhi*, maka nilai \dot{q} harus diperhitungkan melalui fenomena tersebut. Anggapan ini dimodelkan sebagai slab polystyrene 1D yang didalamnya berisi konsentrasi CO₂ dan kemudian akumulasi panas dari aktivitas kavitasi akustik dan medium pemanasan (**Gambar 3.9**).



Gambar 3.9. Model Skema Conduction Heat Transfer yang digunakan dalam simulasi pemanasan dengan adanya ultrasonik

Akumulasi panas bergerak menuju $\pm L/2$ dan diterima oleh PS-CO₂ hingga menuju $x = 0$. Pada proses kavitasasi akustik, energy berasal dari event pecahnya gelembung kavitasasi. Nilai \dot{q} dapat diestimasi melalui metode dan perhitungan yang tertera di **Lampiran A-9**. Pada penyelesaian model pemanasan dengan ultrasonic, batas konveksi akibat pergerakan akustik dipermukaan spesimen diperhitungkan. Penyelesaian numeric dengan metode eksplisit diberikan pada **Lampiran A-10**.

3.2.1.iii Model Persamaan Nukleasi Modifikasi

Persamaan laju nukleasi pembentukan sel dengan mempertimbangkan adanya kontribusi perubahan energy potensial oleh Colton & Suh 1987, tertulis sebagai berikut,

$$J = Z f_0 C_0 e^{-\frac{(\Delta G^* - \Delta U)}{kT}} \quad (2.27)$$

Menurut **Ramesh** (1992) dan **Kweeder** (1993), Colton melakukan pendekatan energy potensial melalui **persamaan potensial L-J** dari dua molekul yang tidak berinteraksi (terisolasi). Memperluas asumsi ini ke sistem saat ini dipertanyakan. Beberapa gaya lain seperti potensial intermolecular dan

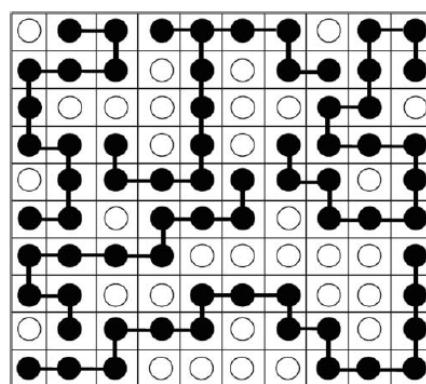
intramolecular yang ada namun tidak dipertimbangkan. Colton tidak membahas kesesuaian penggunaan energy potensial untuk menjelaskan perubahan energetik dalam sistem polimer. dan pendekatan **nilai surface tension** oleh Colton, memungkinkan penaksiran fenomena nukleasi yang keliru.

Terlepas dengan keterbatasan yang sudah disebutkan, dalam proses foaming metode TIF, **pendekatan teoritis Colton mungkin tepat**. Hal ini didukung dengan teknik eksperimen yang serupa. Dalam proses TIF, kembali, **viskoelastik property** sangat menentukan. Menurut Guo 2015 dan Weller 1994, **minimum foaming temperature** dapat ditentukan dengan **menaksir nilai dari Tg**. Menurut Kumar 2005, **property viskoelasik polimer-gas** lebih berpengaruh dibandingkan surface tension, hal ini karena pada teknik, melt-foaming, surface tension sangat penting dalam dinamika pertumbuhan sel. Meskipun pada akhirnya nilai surface tension tetap diperhitungkan sebagai surface tension campuran antara fase polimer dan fase gas Goel & Beckman (1995).

Maka disini, kami melakukan modifikasi pada persamaan Energi sebelumnya oleh Colton & Suh dengan **menambahkan suku energy lain dan nilai potensial energy kisi yang memperhitungkan efek plastisasi**.

- **Pengaruh Interaksi Non-Ideal Polymer-Solvent/Gas**

Ketika polymer-solvent tercampur, maka kedua komponen ini akan saling berbagi tempat kosong pada kisi yang dijelaskan oleh gambar berikut,



Gambar 3.10. Deskripsi lattice, *occupied site* dan *vacant site/hole* didalam sebuah volume polimer

Daerah kosong yang berwarna putih, merupakan daerah yang tidak ditempati oleh molekul polimer, sedangkan polimer ditunjukkan oleh bagian yang berwarna hitam. Daerah ini dibatasi oleh persegi-persegi kecil sehingga 1 tempat kosong akan diisi oleh 1 molekul dari rantai polimer. Persegi kecil ini dapat dinamakan *lattice* atau *kisi*. Dengan **prilaku non ideal** ini maka meskipun sejumlah kecil pelarut berada didalam polimer, namun kontribusinya terhadap volume molar sangat berpengaruh, karena nilai free volume juga ikut bertambah.

Pada saat tekanan system diturunkan dan suhu dinaikkan untuk memicu proses nukleasi, maka solvent akan cenderung lepas dari dalam polimer, namun beberapa molekul solven juga, dapat bergabung membentuk fase baru. Disini adanya perubahan potensial kimia energy pada molekul solvent didalam molekul polymer harus dipertimbangkan. Akibatnya kecenderungan ikatan polimer-solvent semakin **melemah dan akhirnya saling terpisah**. Fenomena tersebut, dapat dijelaskan dengan *Teori-Flory-Huggins* untuk *system polimer-solvent/gas dimana melalui termodinamik statistical, sejumlah molekul kecil (solvent) menempati masing-masing kisi yang diberikan oleh molekul besar (polimer)*.

Perbedaan potensial kimiawi antar polimer-solvent/gas kemudian memberikan persamaan sebagai berikut,

$$\mu_1 - \mu_1^0 = kT \left[\ln\phi_1 + \phi_2 \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) + \chi\phi_2^2 \right] \quad (3.35)$$

Selanjutnya, persamaan untuk potensial kimiawi ini disederhanakan dengan menganggap bahwa **volume molar dari molekul makro, sangat besar**, dibandingkan molekul solvent/gas, sehingga,

$$\mu_1 - \mu_1^0 = n^* kT [\ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2] \quad (3.36)$$

Sebagai asumsi awal, disini, **apabila suhu naik, maka interaksi solvent-polymer semakin lemah**, kemudian semakin tinggi suhu, **sejumlah molekul solvent dapat membentuk fase baru karena interaksi semakin kecil**. Apabila **suhu lebih rendah**, interaksi akan semakin **kuat**, sehingga **hanya sejumlah kecil molekul solvent yang dapat membentuk fase baru**, sebagian lainnya **lepas secara perlahan-lahan keluar system**.

Kemudian dalam fenomena nukleasi, **sejumlah molekul akan membentuk nucleus kritis, molekul ini merupakan molekul yang akan menuju nucleus kritis hingga membentuk nuclei stabil.** Dapat dituliskan sebagai n^* Sehingga persamaan diatas menjadi,

$$\mu_1 - \mu_1^0 = n^* kT [ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2] \quad (3.37)$$

Dengan n^* yang **diturunkan dari persamaan energy gibbs** untuk nukleasi dengan meninjau jumlah molekul adalah,

$$n^* = \frac{32\pi\sigma^3}{3kTP_{crit}^2} \quad (2.7)$$

Kemudian, akan kita namakan suku ini merupakan **perubahan energy gibbs akibat adanya interaksi molecular polimer-solvent** dari larutan homogen,

$$\Delta G_{sol} = n^* kT [ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2] \quad (3.38)$$

Nilai (chi) χ merupakan **parameter interaksi solvent(gas) dan polimer**, menurut Van Krevelen 2009 dapat dituliskan sebagai,

$$\chi = 0.3 + V_g/RT (\delta_p - \delta_g)^2 \quad (3.39)$$

0.3 merupakan **kontribusi entropi** pada nilai interaksi parameter, yang dijumlahkan dengan **kontribusi entalpi**. Menurut Praustniz, kontribusi entropic adalah sebesar 0.45. **Nilai ini yang kita gunakan sebagai nilai kontribusi entropic.** Kemudian untuk **kontribusi entalpik**, menurut Chee, 2005, **nilai δ yaitu besaran potensial energetic difference antar polimer dan solvent dapat dihubungkan dengan nilai T_G polimer.**

Untuk menjawab keterbatasan yang sudah dipaparkan oleh Kweeder dan Ramesh, fungsi suhu foaming dan suhu T_G polimer mungkin dapat menjawab, karena setidaknya, perhitungan nilai T_G yang diestimasi melalui persamaan Chow, diturunkan juga melalui statistical mekanik (Chow, 1980)

Sehingga disini akan dihubungkan nilai $T_{foaming}$ terhadap besarnya nilai dari **potensial energetic difference antar polimer dan solvent dapat dihubungkan dengan nilai T_G polimer.** Kemudian nilai **parameter interaksi akan diberikan dengan persamaan sebagai berikut,**

$$\chi = 0.45 + \frac{V_{gas}}{RT} [\Delta\delta_\epsilon] \quad (3.40)$$

Dengan $\Delta\delta_\epsilon$ merupakan parameter yang di fitting sebagai fungsi T_{foam} dan T_G pada studi ini. Menurut Guo, 2015 dan Chee 2005, nilai $\Delta\delta_\epsilon$ dan χ adalah linear terhadap suhu. Sehingga, akan memberikan persamaan sebagai berikut,

$$\Delta\delta_\epsilon = A[\zeta] + B \quad (3.41)$$

Dengan, A & B adalah konstanta untuk proses pada studi kali ini, dan ζ adalah

$$\zeta = \frac{T_{foam} - T_G}{T_{ref}} \quad (3.42)$$

Sehingga, disini akan digunakan persamaan nukleasi klasik yang dimodifikasi sebagai berikut,

$$J = Z f_0 C_0 e^{\left(-\frac{(\Delta G^* - \Delta G_{sol}) - \Delta U}{kT} \right)} \quad (3.43)$$

Dengan ΔG_{sol} ,

$$\Delta G_{sol} = n^* kT \left[\ln \phi_1 + \phi_2 + (0.45 + \frac{V_{gas}}{RT} [\Delta\delta_\epsilon[\zeta]]) \phi_2^2 \right] \quad (3.44)$$

Dan,

$$\Delta\delta_\epsilon = A[\zeta] + B \quad ; \quad \zeta = \frac{T_{foam} - T_G}{T_{ref}}$$

Pada ΔG^* dan r^* yang tertulis sebagai berikut,

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad \Delta G_{homogen}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta P)^2}$$

Masing-masing nilai didalamnya dapat diintegrasikan **terhadap perubahan suhu**, untuk nilai $\sigma_{mixture}$ dihitung dengan memperhatikan konsentrasi gas didalam polimer dan desitas polimer-gas yang merupakan **fungsi suhu**. Melalui persamaan yang diberikan oleh (Goel & Beckman 1995),

$$\sigma_{mix} = \sigma_p \left[\frac{\rho_{mix}}{\rho_p} \right] (1 - \omega_{gas})^4 \quad (3.45)$$

Untuk nilai densitas mixture, disini digunakan **persamaan Tait** (persamaan 3.17a & b) dan **persamaan keadaan Sanchez-Lacombe** pada (P,T) pada **Lampiran A4**.

Kemudian untuk nilai ΔP , disini kami menggunakan $P_{\text{bubble}} - P_{\text{atmosfer}}$. P_{bubble} pada saat kritis, dapat dihitung melalui Hukum Henry, sebagai berikut, dengan solubilitas dihitung setelah 5 menit pasca dekompresi dilakukan,

$$P_{bub,crit} = \frac{\text{Solubilitas} \left(\frac{g}{g} \right)}{K_h \left(\frac{g}{g} \text{ MPa} \right)} \quad (3.46)$$

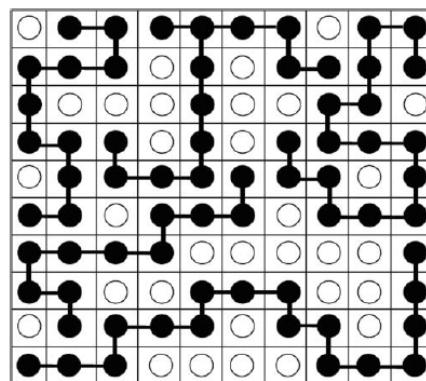
Setelah mendapatkan nilai suhu masing-masing pada saat proses foaming/pemanasan polimer-gas dengan dan tanpa ultrasonik. maka, persamaan laju nukleasi dapat di-integrasi sebagai fungsi waktu foaming selama 20 detik. Nilai suhu yang ditinjau adalah nilai suhu pada titik pusat massa atau $x=0$, untuk $T(0,0)$ hingga $T(0,20)$ melalui persamaan sebagai berikut,

$$J_{total} = \int_0^{20} Zf C_0(x, t) e^{\left(-\frac{(\Delta G^* - \Delta G_{sol}) - \Delta U}{kT} \right)} dt \quad (3.47)$$

Dengan nilai energy gibbs larutan non-ideal pada persamaan (3.44) dan perubahan energy potensial kisi (*lattice potential energy*) yang akan dijelaskan berikut ini.

- **Modifikasi Perubahan Energi Potensial Kisi**

Pada perumusan yang diajukan oleh Colton & Suh, energy potensial kisi berubah akibat ekspansi termal yang menyebabkan jarak interaksi karakteristik berubah, namun tidak memperhitungkan adanya fenomena plastisasi akibat larutnya sejumlah solvent kedalam polimer. Sehingga disini akan diperhitungkan efek plastisasi dengan mengamati system kisi pada polimer.



Gambar 3.10 Deskripsi lattice, *occupied site* dan *vacant site/hole* didalam sebuah volume polimer

Melalui **Gambar 3.10.** kita meninjau system molekul-molekul polimer yaitu n_x dengan site-site kosong yang tidak ditempati molekul-molekul polimer dalam satu kesatuan volume. Sistem ini memiliki tingkatan energi lubang yang diwakili oleh $e_1 e_2$ dst. Kemudian ditentukan pasangan n lubang dengan tingkatan energi yang menyertainya, misal $n_1 n_2$ dst. Keseluruhan tingkat energi dan lubang n saling berpasangan tanpa tumpang tindih. Menurut teori kisi atau lubang, kesatuan ini diukur dalam tinjauan entropi sebagai berikut (Chow, 1984), maka entropi pencampuran antara lubang n_i dan molekul n_x polimer dapat dimasukkan ke dalam bentuk,

$$\Delta S_{mix} = -kT \left[n_x \ln(xn_x/N) + \sum_i n_i \ln(n_i/N) \right] \quad (3.48)$$

Tingkatan energy i dimulai dari 1, 2 hingga L mengikuti jumlah tingkatan yang mungkin didalam satu volume polymer. Karenanya nilai L dianggap sangat besar sehingga kisi N yang diilustrasikan kotak kecil pada **Gambar 3.10** menjadi, $N = xn_x + n$. x merupakan rasio volume molekul polimer terhadap lubangnya (Chow, 1983). Sehingga nilai n harus mengikuti hukum konservasi massa, $\sum_i n_i = n$ dan $\sum_i n_i(e_i + pv) = \Delta H_h$. Dimana ΔH_h merupakan entalpi dari p adalah tekanan, dan v disebut volume lubang. Dengan entropi internal S_h adalah entropi yang dimiliki oleh lubang, maka total entropi meningkat yang merupakan jumlah dari entropi tiap lubang dan perubahan entropi akibat pencampuran molekul polimer berserta lubang yang menyertainya. $\Delta S_i = \Delta S_{mix} + nS_h$. Sehingga energy gibbs meningkat akibat adanya lubang ini akan memberikan (Chow, 1995) (Chow, 1984),

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Kemudian, pada kesetimbangan, distribusi pasangan molekul-molekul polimer dan hole yang menyertainya \bar{n}_i , dapat ditentukan dengan minimasi energy gibbs system molekul-lubang/hole, $\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} = 0$, kemudian substitusi nilai entropi dan entalpi system molekul-lubang.hole untuk mendapatkan persamaan sebagai berikut,

$$\bar{n}_i = \left(\frac{\bar{N}}{\xi} \right) \exp \left[-\frac{(e_i + pV)}{kT} \right] \quad (i = 1, \dots, L) \quad (3.49)$$

Dengan nilai $\xi = \exp(1 - \frac{1}{x} - \frac{S_h}{k})$, $\bar{N} = \bar{n} + xn_x$ dan S_h merupakan entropi internal dari hole (Chow, 1984). Maka kemudian rasio $n_i/N = f_i^{FV}$ yang merupakan kontribusi untuk i th fraksi free volume terhadap nilai ekuilibrium,

$$\bar{f}^{FV} = \sum_i \bar{f}^{FV} = \bar{f}_{T_G}^{FV} \exp \left[-\frac{(e_i + pV)}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_G} \right) \right] \quad (3.50)$$

Dengan nilai $f_{T_G}^{FV}$ sebagai nilai refrensi atau acuan pada T_G . Apabila tidak ada external pressure diberikan, maka $p = 0$, mean energy lubang adalah,

$$\bar{e} = \sum_i e_i \bar{f}_i^{FV} / \bar{f}^{FV} \quad (3.51)$$

Yang memberikan arti iteraksi intermolecular (Chow, 1984). Kemudian total volume pada saat ekuilibrium menjadi sebagai berikut,

$$\bar{V} = \frac{V_{ref}[1 + \alpha_T(T - T_G)]}{(1 - \bar{f}^{FV})} \quad (3.52)$$

Menurut Chow, data eksperimen PVT untuk polimer dapat digunakan sebagai nilai acuan. Nilai V_{ref} dapat dihitung dengan persamaan Tait pada $T = T_G$. Untuk T_G dihitung dengan persamaan Chow (2.45), dimana nilai T_G dari polystyrene akan turun dengan keberadaan sejumlah konsentrasi gas (efek plastisasi). Untuk nilai koefisien ekspansi termal PS diatas suhu T_G diberikan dengan nilai 5.131×10^{-4} . Untuk nilai f^{FV} dihitung dengan persamaan 3.50, dengan nilai e_h yaitu hole energy pada saat polymer berada pada T_G nya sebesar 3.5844 kcal/mol, dan $f_{T_G}^{FV}$ sebesar 0.032. (Chow, 1993)

Untuk menghubungkan dengan persamaan Colton & Suh yang berdasarkan pada strophon model dan Lennard-Jones Potential, maka nilai V dibagi 104.15 g/mol. Kemudian, nilai volume molar melalui persamaan 3.52 disubstitusikan pada persamaan 2.13 untuk mendapatkan nilai R (T,P).

$$R(T, P) = 2 \sqrt[3]{V(T, P) / \left(\frac{4}{3}\right) \pi N} \quad (2.13)$$

Sehingga perubahannya dari kondisi awal (refrensi) menuju kondisi berikutnya akan memberikan energy potensial kisi yang berubah pada saat proses foaming polimer melalui persamaan yang serupa, sebagai berikut,

$$\Delta \mathcal{U}(T, P) = \mathcal{U}_0 \left(\left[\frac{R_0}{R(T, P)} \right]^{12} - 2 \left[\frac{R_0}{R(T, P)} \right]^6 \right) \quad (2.19)$$

dimana \mathcal{U}_0 adalah kedalaman minimum energi dan R_0 adalah jarak antar-rantai pada saat equilibrium. Selanjutnya, dengan meninjau system awal tanpa pengaruh plastisasi berdasarkan nilai referensi, nilai $\Delta \mathcal{U}$ dapat dihitung,

$$\Delta \mathcal{U} = \mathcal{U}_1(R(P, T)) - (R(P_0, T_0) \mathcal{U}_0) \quad (2.22)$$

Kemudian nilai $\Delta \mathcal{U}$ ini disubstitusikan pada persamaan

$$J_{total} = \int_0^{20} Zf C_0(x, t) e^{\left(-\frac{(\Delta G^* - \Delta G_{sol}) - \Delta \mathcal{U}}{kT}\right)} dt \quad (3.47)$$

Sehingga disini, nilai $\Delta \mathcal{U}$ merupakan energy potensial yang berubah akibat perubahan energy kisi didalam polystyrene yang memperhitungkan efek plastisasi akibat adanya sejumlah CO_2 terlarut. Masing-masing suku energy yang sudah dimodifikasi merupakan fungsi suhu foaming dan T_G yang akan diintegrasikan dengan perubahan nilai $T^{foam}(x, t)$ dari $t = 0$ hingga $t = 20$ s.

3.2.1.iv Model Distribusi Tekanan Akustik

Didalam bak ultrasonik seperti ultrasonik cleaner dimana transducer terpasang dibagian bawah dari bak, mekanisme kavitasasi akustik pada range frekuensi kHz terjadi sesuai dengan besarnya tekanan suara dalam cairan. Distribusi tekanan akustik $p(x, t)$ yang disebabkan oleh perambatan gelombang dalam fluida kompresibel non-viscous diatur oleh persamaan PDE hiperbolik untuk gelombang suara 1D yang tertulis sebagai berikut,

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} c^2 = \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (2.46)$$

Dengan p sebagai fungsi waktu (t) dan posisi (x). Pada gambar 3.4, arah rambat gelombang dari titik pusat menuju refleksi bebas di permukaan. Pada titik pusat dimana $x=0$,

$$p(0, t) = P_0 \exp(i\omega t) \quad (3.48)$$

Kemudian pada pemukaan bebas cairan (batas ketinggian liquid)

$$p(l, t) = 0$$

Maka, dengan kondisi batas $P(0)=P$ kemudian $P(l)=0$, penurunan persamaan 2.46 secara analitik memberikan persamaan distribusi tekanan pada x dan t sebagai (Blackstock, 2002),

$$p(x, t) = \frac{P_0}{\sin(kL)} \sin k(L - x) \exp(i\omega t) \quad (3.49)$$

Dengan (k) adalah jumlah gelombang yaitu $k = \omega/c$, (x) merupakan posisi arah propagasi gelombang, (ω) adalah frekensi angular dan (t) adalah waktu. Melalui nilai P_0 yang tidak diketahui, P_{max} dapat digunakan pada saat amplitude maksimum, kemudian nilai tekanan pada posisi lainnya diselesaikan dengan solver. Melalui informasi distribusi tekanan akustik, posisi node dan antinode dapat diprediksi, posisi ini akan menentukan besarnya energy yang diberikan terhadap target irradiasi ultrasonik.

*"Facts and theories are different things,
Not rungs in a hierarchy of increasing certainty.
Facts are the world's data.
Theories are structures of ideas that explain and interpret facts.
Facts do not go away
When scientists debate rival theories to explain them."*

- Stephen Jay Gould, 1941–2002

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Microcellular plastic foam adalah jenis termoplastik dengan karakteristik ukuran sel dalam orde $10 \mu\text{m}$ dan densitas sel $10^9\text{-}10^{15} \text{ sel/cm}^3$ yang merupakan pengembangan dari *foam* plastik seluler. Dalam studi *batch-foaming* baik menggunakan metode PIF (*Pressure Induced-Foaming*) maupun TIF (*Temperature Induced-Foaming*), melibatkan pelarutan polimer dengan *blowing agent*. Dasar yang membedakan adalah bagaimana perturbasi termodinamik terhadap sistem polimer-gas dilakukan. Pada PIF, suhu penjenuhan dibuat tinggi sehingga pada foaming berlangsung pada saat proses depressurisasi dilakukan menuju atmosfer. Pada metode PIF, saat depressurisasi berlangsung, T_g polimer terjenuhkan berada di bawah suhu penjenuhan. Sedangkan pada TIF, penjenuhan polimer dilakukan pada suhu yang relatif lebih rendah, dan foaming berlangsung setelah depressurisasi yang kemudian dilanjutkan dengan memanaskan polimer terjenuhkan di medium pemanas hingga melewati T_g . Dengan masing-masing kekurangan pada kedua metode baik itu PIF dan TIF, maka pemanfaatan irradiasi ultrasonik diajukan untuk memperbaiki kelemahan tersebut. Disini, dalam tahapan *foaming* metode TIF dikembangkan dengan menambahkan irradiasi ultrasonik dengan frekuensi sebesar 40 kHz pada saat pemanasan polimer terjenuhkan berlangsung.

Pada penelitian ini, digunakan lembaran polystyrene dengan ketebalan 0.8 mm sebagai sistem polimer yang akan dijenuhkan dengan blowing agent CO_2 superkritis. Setelah melewati waktu penjenuhan pada kondisi tekanan CO_2 dan suhu tertentu, dilakukan proses foaming untuk membentuk polystyrene foam mikroselular. Secara sistematis, beberapa variabel kunci dalam proses foaming menggunakan ultrasonik dikaji. Untuk mengetahui pengaruh kondisi penjenuhan terhadap proses foaming dengan dan tanpa irradiasi ultrasonik pada frekuensi 40 kHz, kondisi tekanan penjenuhan 20 MPa dan 22 MPa pada suhu 60°C dilakukan, kemudian dilanjutkan tahapan berikutnya yaitu proses foaming dengan dan tanpa irradiasi ultrasonik pada berbagai suhu foaming 40 - 70 °C selama 20 detik. Variabel-variabel yang sudah disebutkan sebelumnya, dan akan mempenaruhi

terhadap karakteristik dari struktur mikroselular hasil TIF dengan ultrasonik dibahas secara komprehensif dalam beberapa sub-bab berikut. Pada studi kali ini, simulasi proses foaming akan dilakukan untuk memperlihatkan sebenarnya fenomena yang terjadi terhadap perbedaan proses foaming dengan dan tanpa ultrasonic. Melalui pendekatan fenomena transfer dan fenomena pembentukan sel. Hasil studi simulasi dan prediksi akan kemudian dikorelasikan dengan hasil dari studi eksperimen

4.1. Hasil Eksperimen Proses TIF dengan Ultrasonik

Kondisi penjenuhan merupakan salah satu parameter penting didalam proses *foaming* plastik foam mikroselular. Secara eksak, tekanan dan suhu penjenuhan akan menentukan *blowing agent uptake* atau konsentrasi *blowing agent* didalam matriks polimer. Konesntrasi *blowing agent* didalam matriks polimer dapat diperhitungkan dengan menggunakan beberapa metode perhitungan solubilitas/kelarutan. Disini, solubilitas CO₂ didalam polistiren dihitung melalui penyelesaian persamaan keadaan Sanchez-Lacombe dan korelasi Hukum Henry. Parameter biner untuk sistem polystyrene-CO₂ disesuaikan dengan hasil eksperimen dalam literatur (Sun et al. 2015; Sato et al. 1996; 1999). Untuk nilai solubilitas CO₂ didalam polystyrene dengan masing-masing kondisi penjenuhan tertulis pada **tabel 4.1**.

Tabel 4.1 Nilai solubilitas dan T_G Polystyrene untuk berbagai kondisi penjenuhan

<i>P</i> (MPa)	<i>T_{sat}</i> (°C)	(Solubility) ^b	<i>T_{g0}</i> (°C)	<i>T_g</i> (°C) ^a
20	60	0.22539	100	28.6
22	60	0.24793	100	29.7
24	60	0.270469	100	32.0

Sumber : (a) Persamaan Chow (b) Persamaan SL & Henry

Apabila sejumlah konsentrasi dari *blowing agent* larut didalam polimer, maka polimer akan mengalami efek plastisasi. Efek plastisasi ini akan mengakibatkan polimer mengalami penambahan jumlah free volume baru sehingga rantai-rantai polimer menjadi lebih fleksibel. Lebih jauh, efek ini mengakibatkan

berubahnya salah satu properti termal dari polimer yaitu T_g . Harga T_g setelah polimer terjenuhkan dengan CO_2 dapat dihitung melalui persamaan Chow (Chow, 1980)

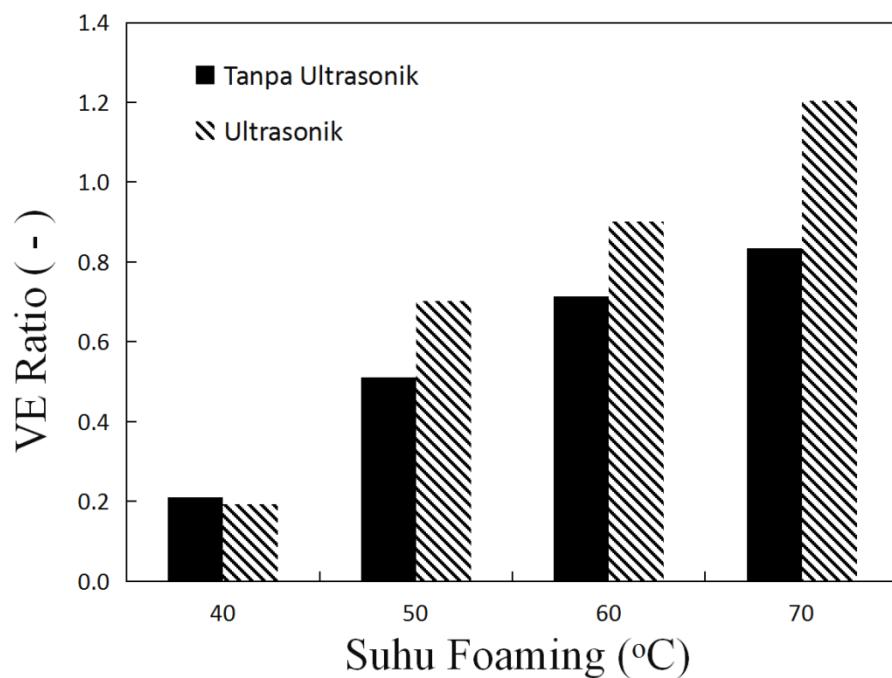
$$\ln\left(\frac{T_g}{T_{g0}}\right) = \beta[(1-\theta)\ln(1-\theta) + \theta\ln(\theta)] \quad (2.37)$$

$$\theta = \frac{M_p}{z.M_d} \cdot \frac{\omega}{1-\omega} \quad \beta = \frac{z.R}{M_p \Delta C_{pp}} \quad (2.38) \text{ & } (2.39)$$

Dimana kedua non dimensional parameter tersebut dapat diidentifikasi dari polimer dan pelarutnya. Dengan : T_g adalah Suhu Transisi Gelas untuk sistem polimer - gas, T_{g0} merupakan Suhu Transisi Gelas untuk polimer murni, M_p adalah berat molekul dari monomer, M_d adalah berat molekul dari pelarut (disini CO_2), z adalah *lattice coordination number*, ω merupakan fraksi pelarut per sistem pelarut-polimer, R merupakan konstanta gas dan ΔC_{pp} merupakan ekses isobarik heat capacity dari T_g polimer murni. Dengan mengetahui jumlah konsentrasi CO_2 didalam polystyrene, nilai T_g dapat dihitung dan nilainya tertera pada **tabel 4.1**.

4.1.1. Tekanan Penjenuhan 20 MPa

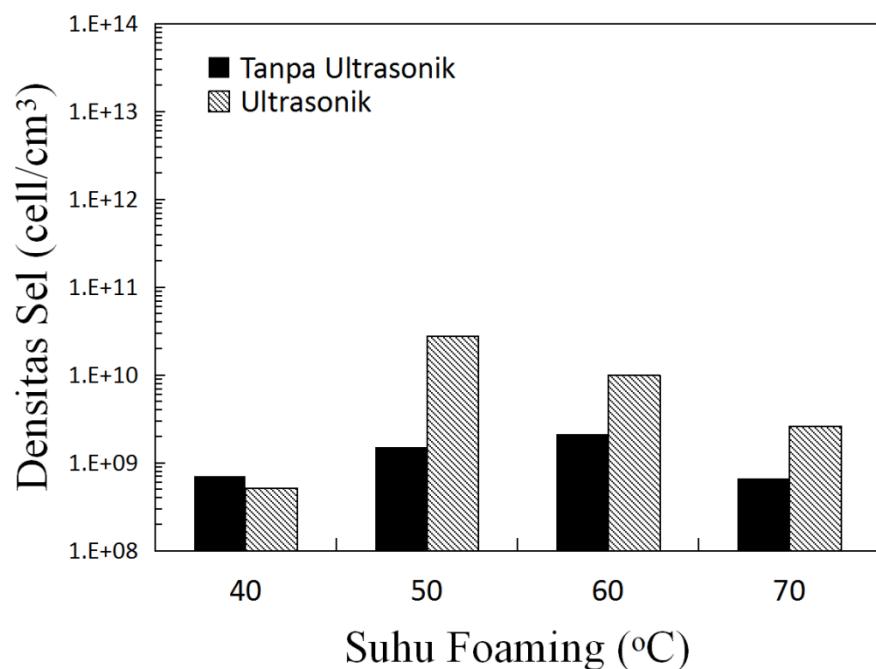
Pengaruh kondisi penjenuhan pada tekanan CO_2 20 MPa dan 60°C dengan berbagai kondisi suhu *foaming* 40 °C, 50 °C, 60 °C, dan 70 °C selama 20 detik diamati. Setelah kondisi penjenuhan dicapai selama 4 jam, dilakukan dekompresi menuju atmosferik. Pada saat dilakukan dekompresi, pendinginan berlangsung untuk mencegah atau membatasi ekspansi foam seminimal mungkin. Pada tahap berikutnya adalah proses foaming dengan memanaskan spesimen didalam *waterbath* ultrasonik. 2 seri percobaan *foaming* dilakukan, yaitu masing-masing spesimen dipanaskan didalam waterbath dengan berlangsungnya irradiasi ultrasonik 40 kHz dan hanya pemanasan tanpa irradiasi ultrasonik. Setelah proses *foaming* selesai, spesimen polystyrene foam mikroseluler diamati dengan melihat rasio volume ekspansi, densitas sel, dan diameter sel.



Gambar 4.1 Pengaruh suhu *foaming* terhadap rasio volume ekspansi pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C

Berikut merupakan hasil dari rasio volume ekspansi pada kondisi penjenuhan 20 MPa dan suhu 60°C. Melalui **Gambar 4.1** terlihat bahwa dengan meningkatnya suhu *foaming*, maka rasio ekspansi mengalami peningkatan. Secara umum, hal ini terjadi baik dengan adanya iradiasi ultrasonik maupun tanpa iradiasi ultrasonik. Fenomena ini dikarenakan dengan meningkatnya suhu *foaming* dapat menyebabkan mobilitas rantai polimer menjadi lebih aktif, sehingga gas CO₂ yang terlarut lebih mudah berdifusi dan akan mempercepat pertumbuhan sel. Selain itu, sistem polimer-CO₂ pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C, membuat T_G polimer turun hingga dibawah 35°C, hal ini menyebabkan turunnya viskoelastisitas polimer, dengan kata lain, surface energy menjadi lebih kecil, akibatnya laju pembentukan sel menjadi semakin mudah. Apabila laju nukleasi dan pertumbuhan sel tinggi maka rasio volume ekspansi foam mikroselular menjadi tinggi. Pengaruh peggunaan ultrasonik pada saat pemanasan/*foaming* cukup terlihat pada suhu 50°C, 60°C dan 70°C dimana iradiasi ultrasonik dapat membantu meningkatkan laju pembentukan sel dan laju pertumbuhan sel. Hasil ini menjelaskan bahwa energi yang dipancarkan oleh iradiasi ultrasonik (Liu, 2013) selain dari media pemanas (air) berkontribusi pada nukleasi dan pertumbuhan sel. *Blowing agent* (di sini CO₂) yang terperangkap

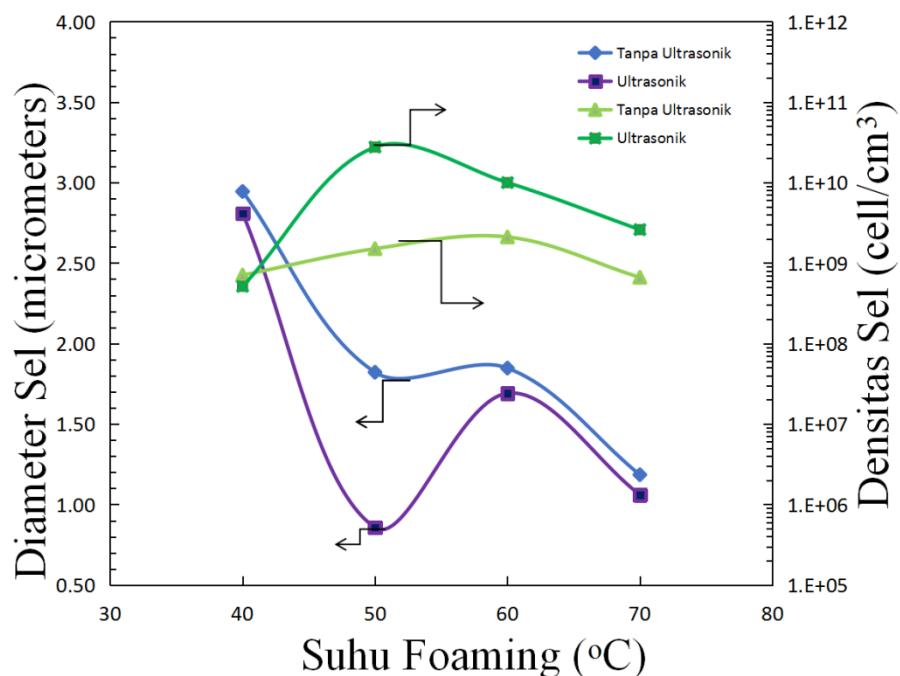
di dalam matriks polimer, mulai berdifusi ketika tekanan di sekitarnya turun ke atmosfer. Kemudian energi panas terakumulasi dari media pemanas dan energi akustik, membuat surface energy turun, difusivitas CO₂ meningkat, berpartisipasi dalam nukleasi dan pertumbuhan sel. Akibatnya rasio ekspansi volume dari foam mikroselular menjadi lebih tinggi dibandingkan tanpa ultrasonik. Sebaliknya, kasus ini tidak muncul dalam kondisi foaming 40°C. Hal ini dapat diakibatkan terbatasnya ekspansi dari polimer akibat kekakuan (*stiffness*) matriks polimer dalam suhu yang relatif rendah (disekitar T_g), sedangkan viskoelastik atau surface energy polimer harus lebih rendah untuk memungkinkan CO₂ berdiffusi keluar (Forest, 2015; Guo & Kumar 2015). Energi dari iradiasi ultrasonik nampaknya tidak cukup untuk memberi energi tambahan pada polystyrene di kondisi suhu foaming 40°C. Temuan ini dapat didukung dengan studi lain (Zhai, 2008) dimana dengan semakin rendahnya suhu foaming, hanya sedikit perbedaan dalam rasio ekspansi antara foaming dengan ultrasonik dan tanpa ultrasonik.



Gambar 4.2 Pengaruh suhu *foaming* terhadap densitas sel pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C

Untuk memperjelas bagaimana peran ultrasonik dalam pembentukan struktur mikroselular, dominasi terhadap laju pembentukan sel ataukah laju pertumbuhan,

dapat dilihat dari hasil densitas sel dan distribusi ukuran sel. Densitas sel dapat disebut sebagai jumlah sel yang ternukleasi persatuan volume plastik awal. Berdasarkan **gambar 4.2** densitas sel pada proses pemanasan tanpa irradiasi ultrasonik, menunjukkan peningkatan densitas sel dari 40°C ke 50°C dan menuju 60°C dengan masing masing nilai densitas 7.08×10^8 , 1.51×10^9 , 2.1×10^9 kemudian menurun pada suhu 70°C dengan nilai 6.64×10^8 . Apabila melihat dari hasil rasio ekspansi yang tinggi, hal ini diakibatkan pada suhu lebih tinggi, laju pertumbuhan lebih mendominasi, akibatnya beberapa jumlah sel mengalami unifikasi satu dengan yang lainnya. Hasil ini juga dapat dihubungkan dengan rata-rata ukuran sel yang terbentuk.



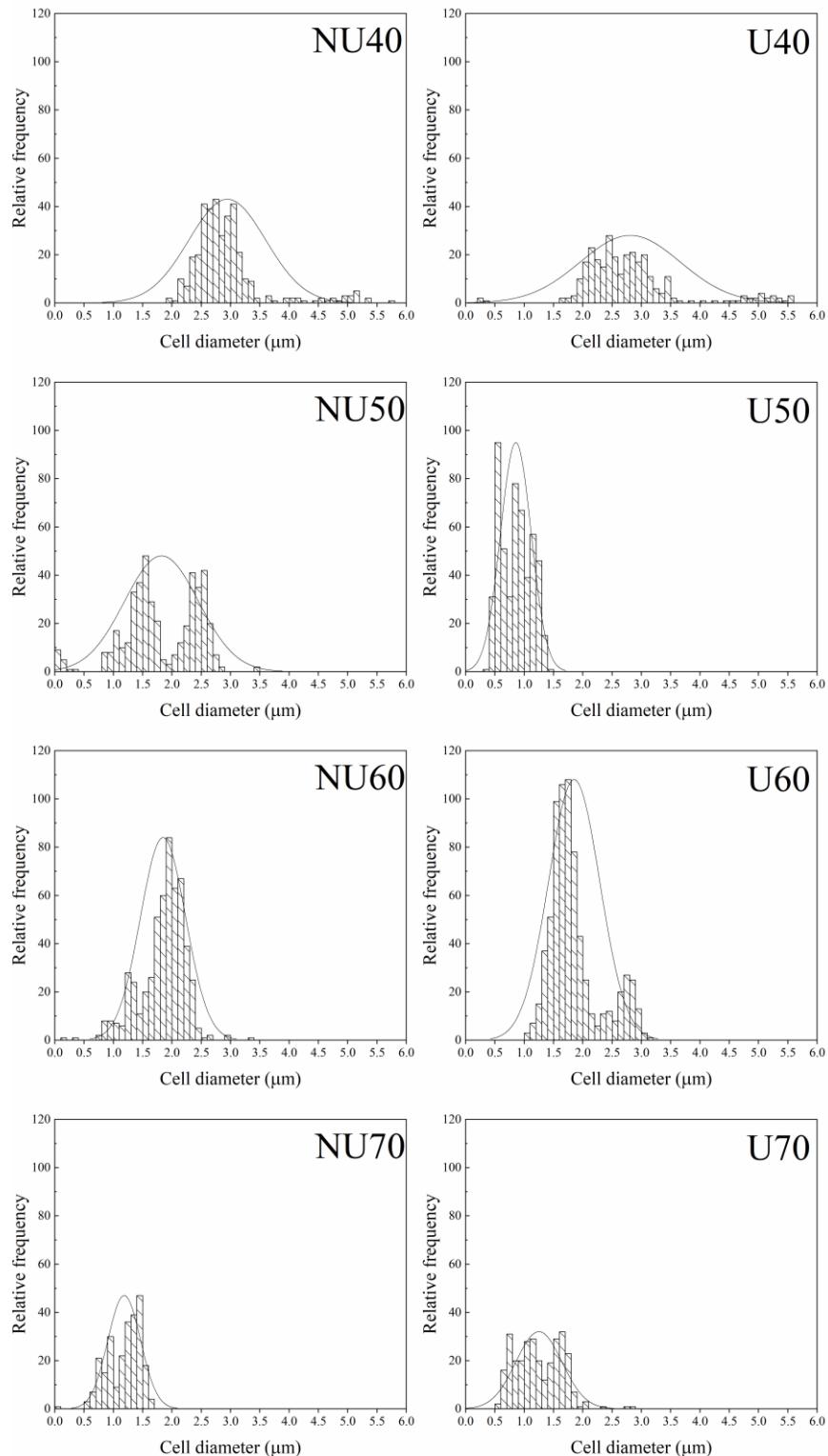
Gambar 4.3 Pengaruh suhu *foaming* terhadap densitas sel dan ukuran diameter sel rata-rata pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C

Melalui **gambar 4.3**, ukuran sel rata-rata untuk kasus foaming tanpa irradiasi ultrasonik, dengan semakin tinggi suhu, ukuran sel rata-rata semakin rendah, sedangkan disisi lain, densitas sel menunjukkan penurunan. Untuk suhu 70°C sebesar $1.18 \mu\text{m}$ dimana, dengan kasus foaming tanpa ultrasound menunjukkan hasil paling rendah. Hasil ukuran sel rata-rata ini, menunjukkan inkonsistensi dengan hasil densitas sel pada kasus foaming tanpa ultrasound. Untuk mempertegas hasil, dapat dilihat melalui hasil distribusi ukuran sel rata-rata dan morfologi

struktur mikroselular. Terkhusus kasus penggunaan iradiasi ultrasonik pada proses pemanasan/*foaming* berlangsung, densitas sel lebih tinggi didapatkan dibandingkan tanpa iradiasi ultrasonik dengan masing masing nilai densitas sel pada suhu 50°C 60°C dan 70°C adalah 2.8×10^{10} , 1×10^{10} , dan 2.6×10^9 yang ditunjukkan oleh **gambar 4.2**. Hasil ini menunjukkan bahwa iradiasi ultrasonik dapat memberikan energi dari luar sistem polimer-gas untuk menurunkan halangan energi nukleasi kemudian meningkatkan laju nukleasi. Namun, semakin tinggi suhu foaming, densitas sel menurun meskipun tidak terlalu signifikan. Salah satu penjelasan yang mungkin adalah dari mekanisme ultrasonik itu sendiri. Disini, gelombang ultrasonik yang digunakan termasuk *power ultrasound* dengan frekuensi 45 kHz. Pada frekuensi ini, efek mekanik yang menyebabkan aktivitas kavitasi lebih dominan (Legay, 2011), meskipun efek lain yang berkaitan, dan mungkin memiliki kontribusi dalam mekanisme peningkatan laju nukleasi. Apabila aktivitas kavitas yang bertanggung jawab dalam menurunkan halangan energi nukleasi, semakin tinggi suhu medium, aktivitas kavitas akan semakin menurun. Alasan ini mungkin dapat menjelaskan hasil densitas sel yang menurun seiring peningkatan suhu foaming. Namun, disisi lain, pada suhu 40°C, tidak menunjukkan peningkatan densitas sel dengan adanya iradiasi ultrasonik, meskipun aktifitas kavitas maksimum terjadi pada suhu sekitar 35°C (Niemczewski, 1980) (Niemczewski, 2014).

Untuk memberikan penjelasan yang lebih baik mengenai pengaruh iradiasi ultrasonik terhadap mekanisme pembentukan struktur mikroselular, distribusi ukuran sel diamati untuk setiap spesimen. Karena ukuran yang tidak teratur diperoleh, distribusi ukuran sel cenderung memberikan perbedaan morfologi yang jelas pada setiap rangkaian percobaan yang dilakukan. Hasilnya pada **gambar 4.4**, pada suhu foaming 40°C, distribusi ukuran sel untuk foaming tanpa iradiasi ultrasonik dan dengan iradiasi ultrasonik, hampir serupa dimana sel terdistribusi pada kisaran 1.8 - 5.5 μm . Meskipun pada kasus penggunaan ultarsonik, muncul beberapa sel dengan ukuran dibawah 0.5 μm , namun juga terlihat muncul sel ukuran lebih besar dari 5 μm . Melalui hasil ini, tidak dapat dipastikan anomali dari penggunaan peran iradiasi ultrasonik pada suhu foaming 40°C, dimana tidak memberikan hasil yang berarti untuk penambahan rasio ekspansi volume maupun

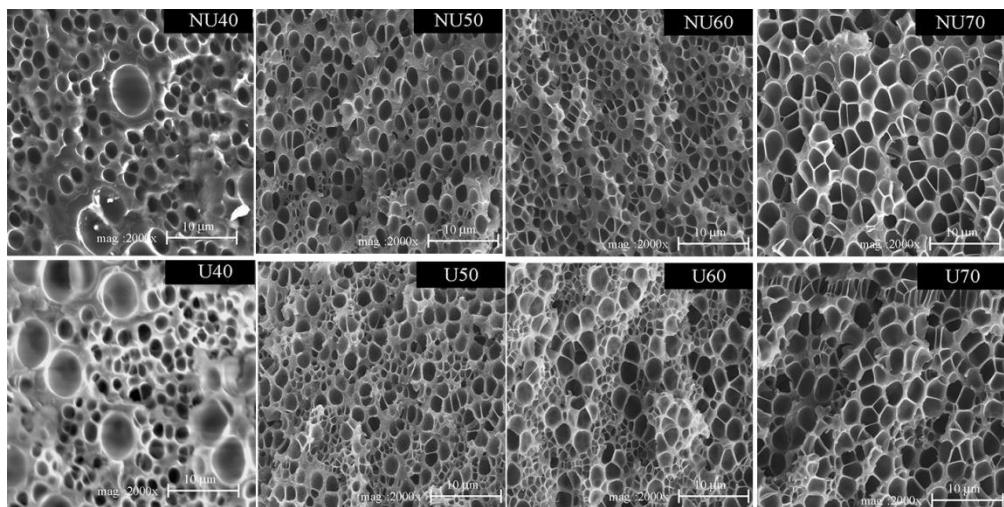
densitas sel. Sebagai tambahan, alasan yang mungkin untuk menjelaskan fenomena ini adalah pada suhu foaming 40°C, surface energy yang masih tinggi menyebabkan kekakuan rantai polimer dan akhirnya, laju nukleasi maupun pertumbuhan sel terhambat, meskipun sel yang berukuran besar diakibatkan oleh diffusi CO₂ menuju sel yang mampu bertahan dan memiliki interfacial energy lebih kecil. Pada suhu foaming 50°C, tanpa penggunaan ultrasonik saat foaming/pemanasan berlangsung, memberikan distribusi sel yang melebar, namun bergeser ke distribusi ukuran yang lebih kecil, nampak beberapa ukuran sel dari 0.1-3.5 μm.



Gambar 4.4 Pengaruh suhu *foaming* terhadap densitas sel dan ukuran diameter sel rata-rata pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C

Dengan menggunakan ultrasonik, distribusi sel menjadi sempit, namun bergeser ke ukuran yang lebih besar, yaitu antara 0.3-1.5 μm . Apabila dikaitkan hasil ini dengan densitas sel dan rasio ekspansi volume, pada suhu foaming 50°C dan secara simultan dibantu dengan iradiasi ultrasonik, peran dari iradiasi ultrasonik ini dapat meningkatkan laju nukleasi sel. Kemudian pada suhu foaming 60°C, foaming tanpa iradiasi ultrasonik memberikan distribusi sel yang lebih lebar, diantara kisaran 0.5-3.5 μm dengan adanya iradiasi ultrasonik, distribusi bergeser ke kisaran 1-3.4 μm . Namun, meskipun cakupan distribusi terlampaui lebar, jumlah sel yang berukuran lebih kecil lebih banyak jumlahnya pada pemanasan dengan ultrasonic. Hasil tersebut dibuktikan dengan tingginya nilai densitas sel. Bagaimanapun, munculnya beberapa sel yang berukuran besar pada pengamatan morfologi sel dan distribusi ukuran sel ini boleh jadi diakibatkan peristiwa penyatuhan sel dan evolusi sel yang lebih cepat. Apabila melihat, tebalnya dinding pada morfologi sel, nampak dengan adanya ultrasonic, dinding sel ini semakin menipis. Peristiwa penyatuhan sel juga diakibatkan laju nukleasi yang lebih tinggi pada daerah tertentu. Kemudian dengan adanya ultrasonic, memberikan laju pemanasan yang lebih tinggi meskipun perbedaannya tidak terlalu signifikan, akhirnya beberapa molekul CO₂ cenderung membantu evolusi dan pertumbuhan sel yang sudah lahir. Akibatnya, muncul beberapa sel dengan ukuran sedikit lebar. Lalu pada suhu foaming 70°C, tanpa ultrasonik, sel terdistribusi di kisaran 0.5-2 μm dan dengan bantuan ultrasonik di kisaran 0.5-3 μm . Bagaimanapun, diatas suhu 50°C, pengaruh ultrasonik semakin menurun terhadap densitas sel dan apabila melihat hasil rasio ekspansi volume, pada suhu 50°C, nampaknya energi akustik yang dikirim dan diakumulasikan dengan energi panas, kemudian diserap oleh sistem polystyrene-CO₂ jenuh, mungkin bertanggung jawab atas bukti ini (Liu, 2013). Lebih jauh, energi penghalang nukleasi menjadi turun dan memberikan tingkat nukleasi yang lebih tinggi. Disisi lain, dengan meningkatnya suhu foaming yaitu 60° dan 70°C, laju nukleasi dan laju pertumbuhan sel saling memperebutkan jumlah CO₂ yang berada dalam matriks polystyrene. Sebagai tambahan, mekanisme lain dari ultrasonik yang mungkin dapat menjelaskan kecenderungan ini adalah aktivitas kavitas akustik (Gandhi, 2014) (Gandhi, 2015), dimana dengan meningkatnya suhu, aktivitas akan

semakin berkurang, hal ini menyebabkan laju nukleasi tidak lagi menjadi dominan, dan akan berkompetisi dengan laju pertumbuhan sel.



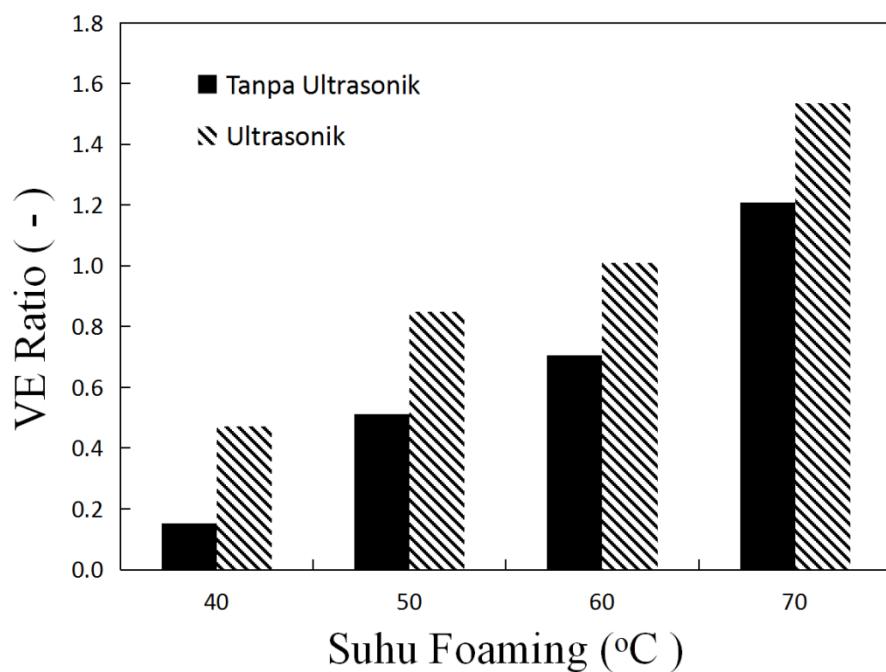
Gambar 4.5. Pengaruh suhu *foaming* terhadap morfologi struktur mikroselular pada kondisi penjenuhan 20 MPa 60°C

Untuk mempertegas hasil dari rasio ekspansi volume, densitas sel dan distribusi ukuran sel, disini akan diselidiki morfologi mikroselular dari spesimen foam yang didapat pada suhu 40°C, 50°C, 60°C dan 70°C dengan dan tanpa irradiasi ultrasonik. Melalui pengamatan morfologi yang tergambar oleh **gambar 4.5**, pada suhu 40°C baik foaming/pemanasan dengan irradiasi ultrasonik maupun tanpa irradiasi ultrasonik, menunjukkan struktur yang tidak isotropik, dimana beberapa sel berukuran besar muncul disamping sejumlah sel yang berukuran lebih kecil. Morfologi ini sesuai dengan pengamatan distribusi ukuran sel, dimana sejumlah sel muncul dengan ukuran sangat beragam. Kemudian didukung dengan rendahnya nilai densitas sel dan rasio ekspansi volume, yang ditunjukkan dengan adanya bagian yang tidak ter-foam. Seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya, ini diakibatkan oleh tingginya surface energy dari sistem polystyrene-CO₂, sehingga laju nukleasi pembentukan sel baru di daerah yang tidak ter-foam menjadi sulit. Suhu 40°C yang merupakan suhu paling rendah disini, belum mampu untuk meningkatkan derajat super-saturasi sistem polystyrene-CO₂. Sebagai tambahan, adanya irradiasi ultrasonik, hanya mampu sedikit membantu diffusi CO₂ menuju sel yang ter-nukleasi, karena surface energy pada sel yang tumbuh lebih rendah dibandingkan untuk melahirkan sebuah sel baru, dimana, ini ditunjukkan oleh

munculnya sel-sel berukuran besar pada mikrograf. Berdasarkan **gambar 4.5**, terlihat semakin tingginya suhu, maka daerah yang tidak ter-foam semakin hilang. Namun berdasarkan tingginya suhu, fenomena ini (yaitu penipisan dinding sel dan tertutupnya daerah tidak ter-foam oleh sel) lebih cepat dicapai dengan foaming/pemanasan pada saat iradiasi ultrasonik berlangsung. Hasilnya pada suhu foaming 50°C dan 60°C struktur seluler lebih sempit, dan hampir semua sel saling bersentuhan. dalam kasus foaming dengan bantuan iradiasi ultrasonik. Pada suhu tinggi, maka laju nukleasi dan pertumbuhan semakin tinggi, artinya jumlah sel semakin banyak disertai ukuran sel yang terus membesar. Faktanya kedua fenomena ini berlangsung bersamaan bahkan saling berkompetisi, sehingga dapat dilihat pada beberapa kasus dimana memiliki densitas sel tinggi, dan juga ukuran sel cukup besar.

4.1.2. Tekanan Penjenuhan 22 MPa

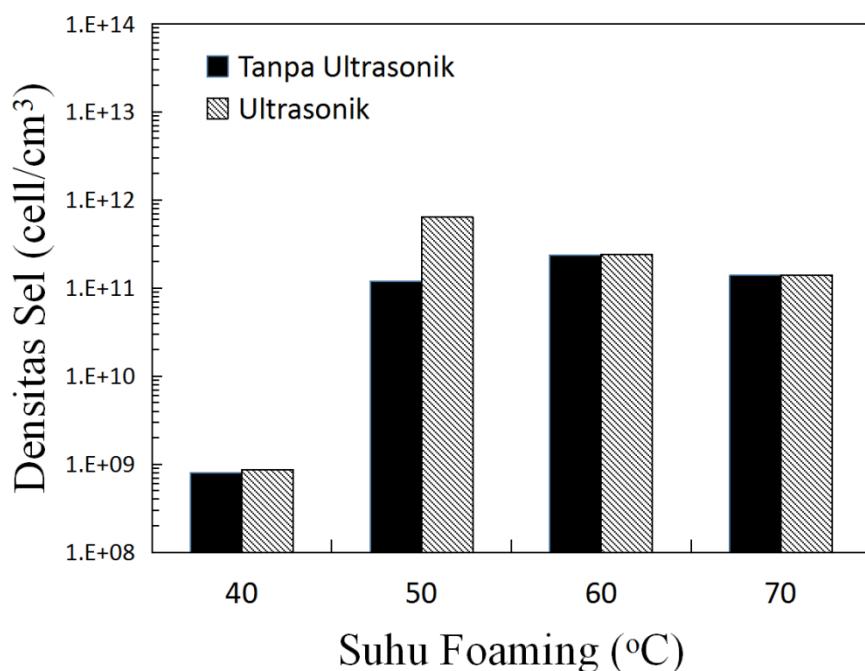
Perbedaan yang mendasar dari pengamatan kondisi penjenuhan ini adalah jumlah CO₂ yang terlarut didalam mariks polystyrene. Sesuai pada **tabel 4.1**. Pada kondisi ini kelarutan CO₂ adalah 0.24793 gram CO₂/ gram polimer dan T_G polystyrene-CO₂ pada nilai 29.3°C. Pengaruh kondisi penjenuhan pada tekanan CO₂ 22 MPa dan 60°C dengan berbagai kondisi suhu *foaming* 40 °C, 50 °C, 60 °C, dan 70 °C selama 20 detik diamati. Setelah kondisi penjenuhan dicapai selama 3 jam, dilakukan dekompresi menuju atmosferik, sambil dilakukan pendinginan pada *high-pressure vessel* untuk membatasi ekspansi atau *pre-foaming*. Lalu tahap berikutnya adalah foaming dengan memanaskan spesimen didalam *waterbath* ultrasonik. 2 seri percobaan *foaming* dilakukan, yaitu masing-masing spesimen dipanaskan didalam *waterbath* dengan berlangsungnya iradiasi ultrasonik pada frekuensi 40 kHz dan hanya pemanasan tanpa iradiasi ultrasonik. Setelah proses *foaming* selesai, spesimen polystyrene foam mikroseluler diamati dengan melihat rasio volume ekspansi, densitas sel, dan diameter sel.



Gambar 4.6 Pengaruh suhu *foaming* terhadap rasio volume ekspansi pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C

Setelah rasio ekspansi volume telah dihitung, data dapat diplot dengan berbagai suhu *foaming*, seperti yang digambarkan dalam **Gambar 4.6** oleh hitam pekat untuk foaming tanpa iradiasi ultrasonik dan bar garis-garis abu yang menunjukkan foaming dengan iradiasi ultrasonik simultan. Hasil menunjukkan bahwa rasio ekspansi meningkat seiring dengan suhu foaming yang lebih tinggi, baik dalam foaming tanpa iradiasi ultrasonik, maupun dengan bantuan iradiasi ultrasonik secara simultan. Menariknya disini, rasio ekspansi yang lebih tinggi diperoleh dengan iradiasi ultrasonik, dibandingkan dengan hanya pemanasan, sekitar 0,33 kali lipat. Temuan ini agak mirip dengan temuan lain oleh beberapa penulis lain yang sudah dilaporkan, kecuali pada suhu foaming 40°C yang belum dilaporkan sebelumnya. Tampaknya energi ultrasonik terlibat dalam kontribusi mekanisme nukleasi dan pertumbuhan sel. Selanjutnya, energi ultrasonik berkontribusi pada pembentukan struktur seluler, kemudian menyebabkan ekspansi pada foam mikroselular yang dibentuk. Bahkan dalam suhu foaming paling rendah pada 40°C, spesimen jenuh dapat di-*foam* dan rasio ekspansi volume yang lebih tinggi diperoleh dengan bantuan iradiasi ultrasonik. Fenomena ini adalah karena setelah

pelarutan CO₂ dalam polystyrene dilakukan, nilai T_G turun jauh dari nilai T_G polystyrene awal pada tingkat tertentu, dengan kata lain, plastis. Sehingga viskoelastisitas polistiren berubah, yang menyediakan surface energy yang lebih rendah. Karena surface energy itu sendiri sangat tergantung pada suhu (Mohyeddin, 2011), dengan demikian, hanya dengan sedikit gradien suhu, dapat memungkinkan sel untuk lahir dan kemudian tumbuh. Selain itu, keberadaan iradiasi ultrasonik saat pemanasan berlangsung dalam proses *foaming* dapat memberikan kontribusi energi lain yang dikirim ke spesimen jenuh. Kami menganggap bahwa energi jenis ini, yang biasanya dikenal sebagai energi akustik berasal dari iradiasi gelombang ultrasonik, tidak hanya memengaruhi mobilitas jumlah CO₂ yang terlarut didalam matriks polystyrene, tetapi juga dapat menurunkan sifat viskoelastik polystyrene sehingga mendukung peningkatan laju nukleasi dan laju pertumbuhan sel.

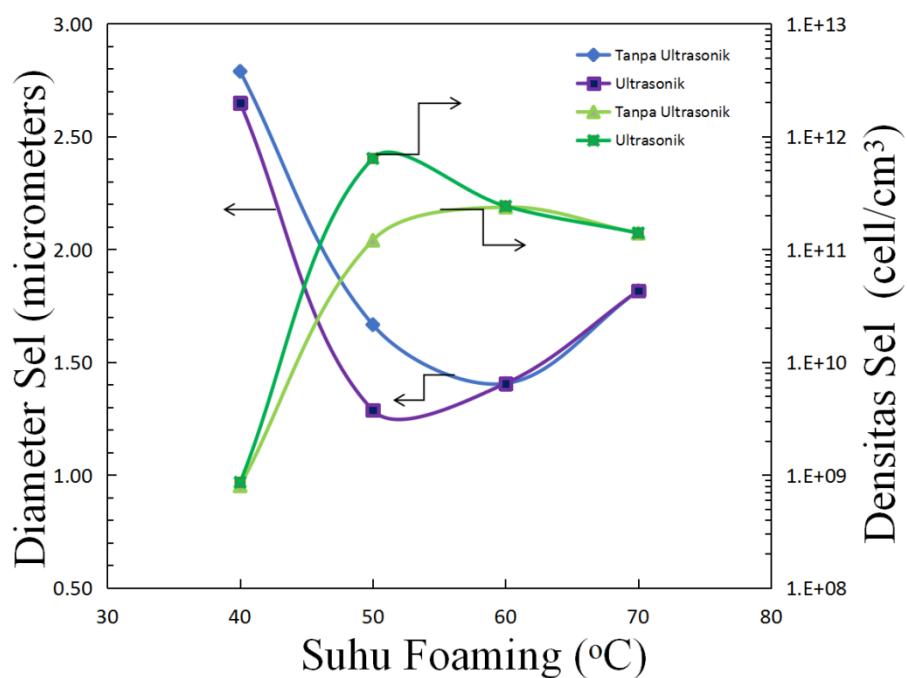


Gambar 4.7 Pengaruh suhu *foaming* terhadap densitas sel pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C

Melalui hasil densitas sel untuk masing-masing variabel spesimen yang dilakukan, dapat teramat bagaimana pembentukan struktur mikroselular, khususnya pengaruh adanya iradiasi ultrasonik. Dalam hubungannya dengan hasil densitas dalam **Gambar 4.7**, untuk perlakuan *foaming/pemanasan* tanpa ultrasonik ditunjukkan

oleh solid bar hitam sedangkan untuk perlakuan foaming/pemanasan dengan ultrasonik ditunjukkan oleh solid bar abu-abu. Secara umum, perolehan tertinggi untuk densitas sel didapatkan dari *foaming*/pemanasan dengan perlakuan ultrasonik, dibandingkan dengan specimen yang hanya dipanaskan. Apabila, meninjau perolehan densitas berdasarkan perubahan suhu, untuk kasus foaming tanpa perlakuan irradiasi ultrasonik, densitas sel mengalami peningkatan dari suhu 40°C ke 50°C kemudian sedikit peningkatan di suhu 60°C kemudian sedikit turun di suhu 70°C, masing-masing dengan nilai 8.0×10^8 , 1.2×10^{11} , 2.36×10^{11} dan 1.39×10^{11} . Sedangkan, untuk kasus foaming dengan adanya irradiasi ultrasonik, terdapat peningkatan jumlah sel ternukleasi dari suhu 40°C ke 50°C, kemudian sedikit menurun pada suhu 60°C dan 70°C, masing-masing dengan nilai 8.61×10^8 , 7×10^{11} , 2.41×10^{11} dan 1.4×10^{11} . Perolehan densitas sel tertinggi didapatkan pada suhu foaming 50°C dengan penerapan ultrasonik yang hampir mencapai $\sim 10^{12}$, dibandingkan dengan hanya pemanasan saja yaitu sekitar $\sim 10^{11}$. Secara garis besar, dampak irradiasi ultrasound terkait dengan suhu foaming, hanya terlihat pada 50°C, yang boleh jadi disebabkan oleh adanya perambatan gelombang ultrasound dalam medium pemanasan serta ke dalam spesimen gas-polimer jenuh. Sementara gelombang ultrasonik merambat, jumlah energinya diberikan sebagai panas yang terdisipasi di lingkungan medium pemanas & perambat sebagai *coupling medium*, dan panas ini diserap oleh medium dan juga spesimen jenuh. Oleh karena itu, memberikan kontribusi lain melalui efek termal tersebut, pada nukleasi sel dan mekanisme pertumbuhan sel. Sementara itu, perolehan densitas sel sedikit menurun pada suhu yang lebih tinggi (60°C dan 70°C), dan densitas sel dalam kasus foaming irradiasi ultrasonik dan tanpa irradiasi ultrasonik tidak menunjukkan hasil yang luar biasa, densitas sel hampir konstan setelah suhu 50°C. Dengan demikian, dari hasil rasio ekspansi dan kepadatan sel, terlihat ketidakkonsistenan di antaranya, meskipun rasio ekspansi semakin tinggi seiring dengan suhu, beberapa sel cenderung tumbuh daripada nukleasi sel baru karena nilai kerapatan sel yang relatif lebih rendah. Berdasarkan temuan ini, pada suhu yang lebih tinggi, energi dari gelombang ultrasonik dapat berkontribusi pada pertumbuhan sel, selanjutnya, memberikan rasio ekspansi yang lebih tinggi. Penjelasan lain yang masuk akal adalah bahwa telah diketahui sebelumnya apabila dengan konsentrasi CO₂ yang

sama di dalam matriks polimer, pemisahan fasa mengarah pada tiga kemungkinan pergerakan molekul CO_2 , yaitu ke dalam pembentukan nuklei yang baru lahir, berpartisipasi dalam pertumbuhan sel yang sudah muncul, atau terlepas sepenuhnya dari matriks ke lingkungan. Hasil yang serupa untuk perolehan densitas sel juga muncul pada suhu 40°C yang merupakan suhu *foaming* terendah dalam pekerjaan ini, dengan atau tanpa iradiasi gelombang ultrasound. Bagaimanapun, pada suhu foaming ini (40°C) rasio ekspansi agak lebih tinggi dengan adanya iradiasi ultrasonik. Apabila hasil ini (kondisi foaming 40°C) dibandingkan berdasarkan kondisi penjenuhan yang sudah dilakukan yaitu pada tekanan 20 MPa dan 22 MPa, terdapat perbedaan yaitu pada tekanan 20 MPa, foaming dengan dan tanpa perlakuan ultrasonik memberikan hasil yang hampir serupa untuk keduanya, sedangkan pada tekanan 22 MPa terdapat perbedaan pada hasil rasio ekspansi volume, dimana dengan adanya ultrasonik, rasio ekspansi volume lebih tinggi. Hal ini mungkin terjadi akibat semakin tingginya konsentrasi dari CO_2 untuk variabel penjenuhan 22 MPa didalam polystyrene memberikan kontribusi free volume yang lebih besar, akibatnya nilai dari T_G untuk polystyrene semakin rendah. Kondisi tersebut memberikan tingkat viskoelastik material lebih rendah, akibatnya rantai polimer cukup fleksibel pada kondisi suhu diatas T_G . Sebagai tambahan, dengan adanya iradiasi ultrasonik, membantu CO_2 didalam matriks polimer untuk bergerak menuju sel yang sedang tumbuh, lebih jauh membantu meningkatkan rasio ekspansi volume. Disisi lain, pada tekanan 20 MPa dengan kata lain jumlah konsentrasi CO_2 yang lebih sedikit, tidak cukup banyak free volume yang diberikan, sehingga, meskipun tingkat viskoelastik cukup rendah, tapi tidak cukup untuk membuat rantai polimer fleksibel dengan kata lain masih kaku (*stiff*). Akibatnya laju pertumbuhan terhambat bahkan dengan adanya iradiasi ultrasonik. Melalui tinjauan efek penurunan T_G akibat efek plastisasi oleh CO_2 pada tabel 4.1, nilai T_G untuk tekanan 20 MPa lebih rendah dibandingkan 22 MPa, alasan diatas bertolak belakang. Bagaimanapun, nilai T_G disini hanyalah perkiraan atau estimasi, sebagai tambahan, persamaan yang digunakan telah diulas oleh (Li, 2015), meskipun persamaan ini mudah dalam penggunaanya, namun salah satu kelemahannya adalah persamaan ini memberikan error dengan meningkatnya konsentrasi diluent didalam matriks polimer.



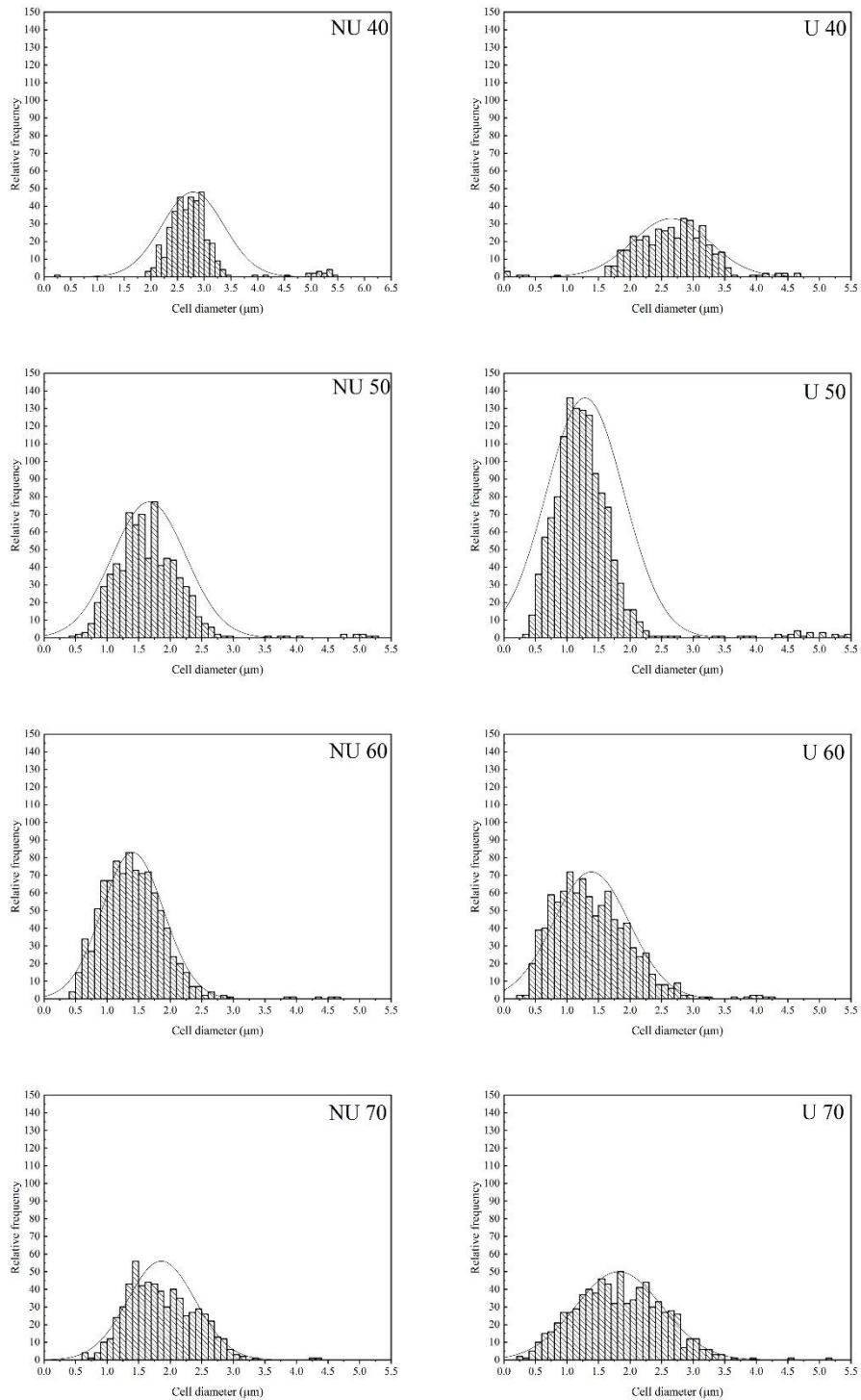
Gambar 4.8 Pengaruh suhu *foaming* terhadap densitas sel dan ukuran diameter sel rata-rata pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C

Nilai dari densitas sel dapat dikorelasikan dengan nilai ukuran sel rata-rata yang disajikan pada grafik di **Gambar 4.8**. Disini dapat dilihat kecenderungan masing-masing nilai densitas sel dan ukuran sel rata-rata. Untuk nilai densitas sel ditunjukkan kurva berwarna hijau dan ukuran sel rata-rata ditunjukkan oleh kurva berwarna biru, dengan masing-masing keterangan untuk perlakuan foaming/pemanasan dengan dan tanpa irradiasi ultrasonik. Disini, nilai densitas sel dan ukuran sel menunjukkan hasil yang sesuai, dimana dengan kecenderungan nilai densitas sel yang meningkat pada suhu 50°C kemudian sedikit turun di suhu 70°C dan 60°C, berkebalikan, untuk nilai ukuran sel rata-rata yang menurun tajam dari suhu 40°C menuju 50°C, kemudian meningkat sedikit di suhu 60°C dan 70°C. Pada suhu 40°C, densitas sel rendah diakibatkan sedikit terjadinya pembentukan sel pada suhu ini, dengan kata lain, laju dan pertmbuhan rendah. Begitupula untuk hasil ukuran sel rata-rata pada suhu ini, besarnya ukuran sel diakibatkan jumlah sel ternukleasi yang sedikit, kemudian sebagian besar CO₂ digunakan untuk pertumbuhan sel dibandingkan untuk melahirkan sebuah sel baru. Peristiwa ini terjadi baik foaming dengan pemanasan saja maupun foaming dengan adanya

irradiasi ultrasonik. Kemudian, berangkat menuju suhu 50°C, peningkatan densitas sel terjadi, dimana dengan penerapan ultrasonik, diperoleh densitas sel yang lebih tinggi. Hal ini secara berkebalikan terjadi pada ukuran sel rata-rata yang menurun hingga 1.2 μm untuk foaming dengan ultrasonik dan 1.7 μm untuk foaming tanpa ultrasonik. Hasil ini menjelaskan bahwa pada suhu ini, sebagian besar CO₂ digunakan untuk melahirkan banyak sel, dibandingkan untuk membantu pertumbuhan sel yang sebelumnya sudah muncul. Kemudian, menegaskan bahwa iradiasi ultrasonik dapat memberikan energi dari luar sistem polimer-gas untuk menurunkan halangan energi nukleasi kemudian meningkatkan laju nukleasi. Alasan tersebut didukung oleh hasil yang menunjukkan densitas tertinggi pada suhu 50°C dengan nilai 7×10^{11} dan rata-rata ukuran sel paling rendah yaitu 1.2 μm . Namun, semakin tinggi suhu foaming, densitas sel menurun juga ukuran sel rata-rata meningkat meskipun tidak terlalu signifikan.

Dari data distribusi ukuran sel, yang dijelaskan oleh **Gambar 4.9** semua sel terdistribusi dalam beberapa rentang. Pada suhu foaming 40°C dan 50°C, beberapa sel dengan ukuran lebar muncul, meskipun banyak sel terdistribusi dalam kisaran masing-masing 2-3,5 μm dan 0,3-2,5 μm , dimana ini masih menunjukkan bahwa ukuran sel seragam. Khusus untuk kasus ketika iradiasi gelombang ultrasonik berjalan saat pemanasan dan hanya pemanasan saja, pada suhu foaming 40°C, distribusi ukuran sel menunjukkan pola yang serupa dan terlihat terdapatnya beberapa sel yang ukurannya lebih besar di atas 3,5 μm . Jika hasil ini dihubungkan dengan nilai densitas sel yang minimum dibandingkan dengan yang kondisi suhu foaming lainnya, pada suhu ini 40°C, rasio ekspansi volume yang lebih tinggi dihasilkan dari laju pertumbuhan sel yang tinggi. Pada suhu foaming 40°C, meskipun polystyrene mengalami plastisasi oleh sejumlah konsentrasi CO₂, surface energy dari sistem polimer-gas masih tinggi, karenanya, CO₂ yang terlarut dalam matriks polystyrene cenderung ter-diffusi menuju sel yang sudah tumbuh dibandingkan berpartisipasi dalam pembentukan sel atau nukleasi. Selain itu, rasio ekspansi volume yang lebih tinggi pada foaming dengan adanya irradiasi ultrasonik mungkin diakibatkan efek termal lain yang diberikan, dari perambatan ultrasonik, sehingga memobilisasi molekul CO₂ ke dalam sel yang tumbuh, yang meningkatkan laju pertumbuhan sel. Sementara itu, pada kondisi foaming 50°C

dengan pemanasan ultrasonik, meskipun rata-rata ukuran sel menjadi kecil yang ditunjukkan oleh gambar 4.8, namun pada suhu 50°C justru terdapat beberapa sel yang berukuran besar muncul, hal ini menyebabkan distribusi menjadi lebih lebar. Apabila dilihat lebih detail, meskipun jumlah sel di kisaran 0,3-2,4 μm . Lebih banyak jumlahnya, hadirnya sel yang berukuran cukup besar menyebabkan distribusi melebar. Jika dibandingkan dengan proses dengan pemanasan tanpa ultrasonic, memberikan distribusi lebih sempit, meskipun dengan munculnya beberapa sel dengan ukuran yang lebih besar. Hal ini diakibatkan, pada proses dengan ultrasonic, laju pemanasan yang lebih cepat akibat adanya aktivitas kavitas akustik, menyebabkan beberapa daerah pada polystyrene memiliki laju nukleasi yang tinggi, namun beberapa sel yang sudah muncul, akhirnya mengalami pertumbuhan sel yang cepat juga karena molekul CO₂ yang lebih membantu proses evolusi sel pada bagian/daerah munculnya ukuran sel besar. Apabila dibandingkan dengan pada suhu foaming 60 dan 70 pada pemanasan dengan dan tanpa iradiasi ultrasonik, distribusi ukuran sel relative semakin sempit, meskipun beberapa sel dengan ukuran yang lebar muncul. Bagaimanapun, densitas sel semakin kecil dan rata-rata ukuran sel lebih lebar dibandingkan dengan pada suhu foaming 50°C seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.8**. Terbaik dari kami, energy yang berasal dari ultrasonic, semakin rendah, dengan semakin tingginya suhu, sehingga laju transfer panas hanya memberikan sedikit perbedaan. Alasan ini akan dikaitkan dengan hasil simulasi pada **sub-bab 4.2**.

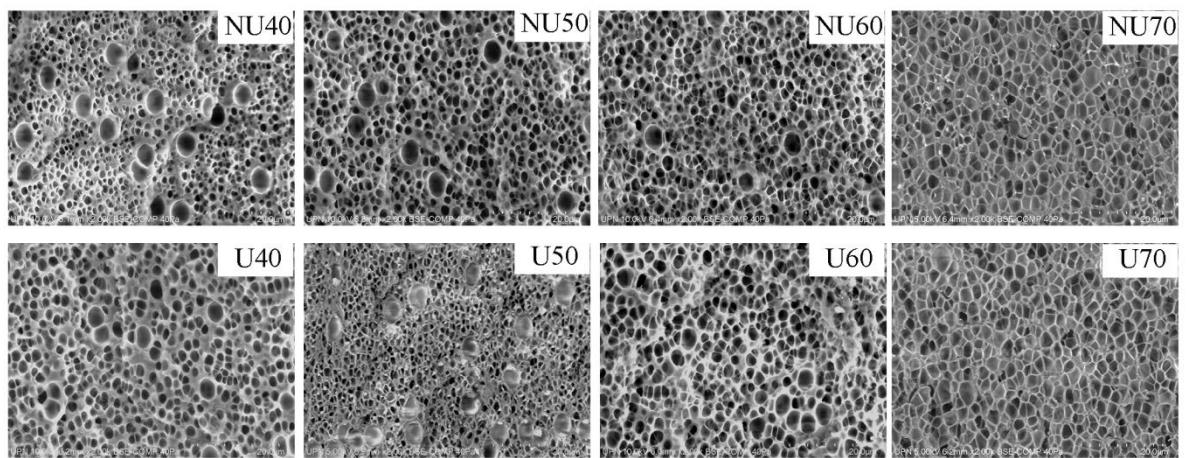


Gambar 4.9 Pengaruh suhu *foaming* terhadap densitas sel dan ukuran diameter sel rata-rata pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C

Gradien suhu yang lebih tinggi dalam proses *foaming*/pemanasan, memberikan tingkat nukleasi dan pertumbuhan sel yang lebih tinggi. Sebagai hasilnya,

kepadatan sel yang lebih tinggi dengan distribusi yang lebih sempit serta ukuran sel yang lebih rendah diperoleh pada suhu foaming 50°C, seperti yang sebelumnya sudah dijelaskan. Terlebih, dengan bantuan iradiasi ultrasonik ketika *foaming/pemanasan*, kepadatan sel meningkat pada suhu ini (50°C) sebagai hasil dari tingkat nukleasi yang lebih tinggi serta pengurangan halangan energi nukleasi. Menurut (Gandhi, 2015) (Gandhi, 2014), halangan energi nukleasi ini dapat berkurang karena adanya aktivitas kavitasi dari iradiasi gelombang ultrasonik. Efek kavitasi ini mengakibatkan ledakan dan melepaskan lompatan lompatan termal secara lokal, di sekitar material jenuh. Selanjutnya, panas yang diserap membuat keadaan termodinamika sistem polimer-gas terganggu untuk memberikan kinetika nukleasi yang lebih tinggi. Fenomena ini mungkin merupakan mekanisme lain yang mungkin dalam kontribusi meningkatkan derajat super-saturasi sistem polimer-gas. Jika kasus ini valid, seiring dengan peningkatan suhu pemanasan, efek kavitasi akan berkurang seperti yang telah diamati oleh Niemczewski (Niemcewzki, 1980) (Niemcewzki, 2014). Bagaimanapun, dalam kasus foaming plastik foam mikroseluler oleh TIF, suhu foaming akan berperan sebagai parameter kunci yang tidak dapat dikecualikan. Ketika suhu semakin tinggi, ukuran sel lebih terdistribusi, dan beberapa ukuran sel lebih besar berkurang, hal ini terjadi baik foaming/pemanasan tanpa, dan dengan bantuan iradiasi gelombang ultrasonik, khususnya, di suhu 60°C dan 70°C yang terletak di kisaran 0,5-3,5 µm. Hasil ini mempertegas bahwa pada suhu foaming 60°C dan 70°C, pertumbuhan sel berkontribusi terhadap peningkatan rasio ekspansi volume.

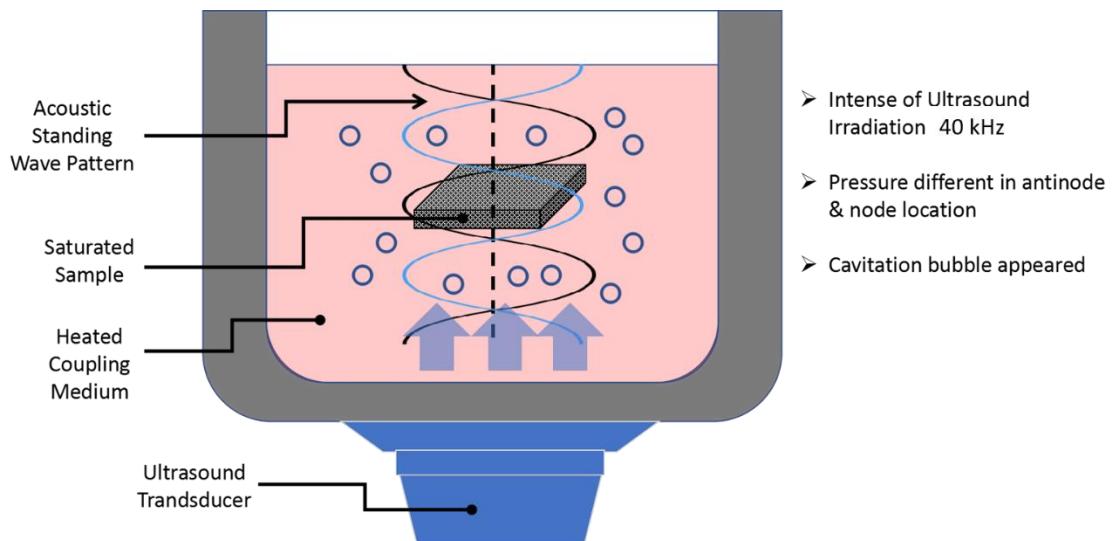
Dalam bagian terakhir dari diskusi ini, untuk memastikan semua karakterisasi morfologi plastik foam mikroseluler diamati yang ditampilkan pada **Gambar 4.10**. Dari mikrograf, pada suhu foaming 40°C, ada beberapa sel yang ukurannya lebih besar muncul dan setiap sel tidak menyentuh satu sama lain, baik kasus foaming dengan iradiasi gelombang ultrasonik maupun kasus foaming tanpa iradiasi gelombang ultrasonik. Hambatan nukleasi energi yang lebih tinggi terkait dengan jumlah sel nukleasi dalam 40°C bertanggung jawab untuk hasil ini. Akibatnya, terlihat daerah yang tidak ter-foam dan beberapa ukuran sel yang lebih besar muncul. Hal ini disebabkan oleh difusi molekul CO₂ ke dalam sel yang sedang tumbuh daripada untuk membuat sebuah sel baru.



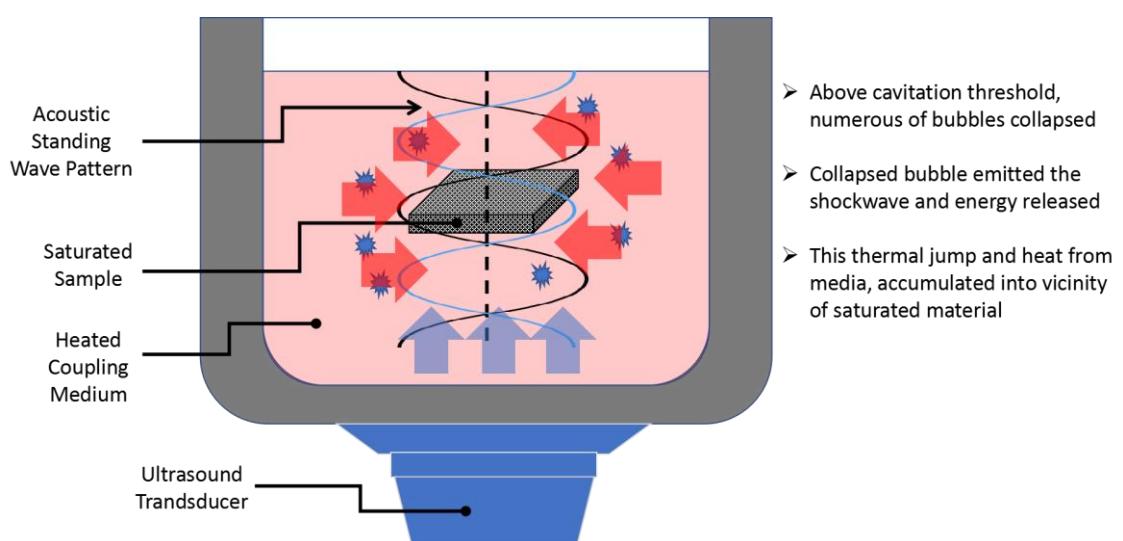
Gambar 4.10 Pengaruh suhu *foaming* terhadap morfologi struktur mikroselular pada kondisi penjenuhan 22 MPa 60°C

Dengan bantuan iradiasi ultrasonik dalam tahap foaming/pemanasan, morfologi busa hampir serupa, meskipun lebih seragam dan beberapa ukuran sel yang lebih besar berkurang. Jika kita berkorelasi dengan hasil lain, dalam hal ini (40°C dengan ultrasonik pada saat foaming), adanya iradiasi ultrasound, menginduksi panas, dan secara kinetik meningkatkan laju difusi molekul CO₂. Karena mekanisme pertumbuhan sel tergantung pada difusivitas CO₂, sebagai hasilnya, meningkatkan laju pertumbuhan sel pada tingkat tertentu, maka sel lebih besar dan menghasilkan rasio ekspansi yang lebih tinggi. Di sisi lain, terdapat perbedaan pada suhu foaming 50°C, di mana dengan penerapan ultrasonik pada saat foaming, morfologi foam mikroselular menunjukkan sel yang ukurannya lebih rendah dibandingkan tanpa iradiasi gelombang ultrasonik, dan pada suhu ini, setiap distribusi sel menjadi lebih sempit. Hasil ini berkaitan dengan pembahasan densitas sel, dimana pengurangan ukuran sel juga disebabkan oleh halangan energi nukleasi yang lebih rendah, sehingga derajat kejenuhan super-jenuh dijaga tetap tinggi untuk menghasilkan lebih banyak sel ter-nukleasi (Wang, 2011) (Zhai, 2008) (Gandhi, 2014). Seperti yang telah diketahui, berdasarkan Teori Nukleasi Klasik, bahwa laju nukleasi meningkat secara eksponensial sehubungan dengan suhu yang lebih tinggi. Hambatan nukleasi yang lebih rendah karena gradien suhu yang lebih tinggi pada suhu ini, menghasilkan surface energy serta sifat viskoelastik dari polystyrene yang lebih rendah, lebih lanjut, molekul CO₂ terlarut dalam matriks, bermigrasi dengan hebat untuk berpartisipasi dalam nukleasi dan pertumbuhan sel. Secara sinergis

dengan bantuan ultrasonik secara simultan pada suhu 50°C, memberikan lompatan termal lebih tinggi karena efek aktivitas kavitasi sedikit lebih tinggi di sekitar spesimen jenuh. Fenomena ini mungkin dapat diilustrasikan sebagai berikut yang ditunjukkan oleh **Gambar 4.11**.

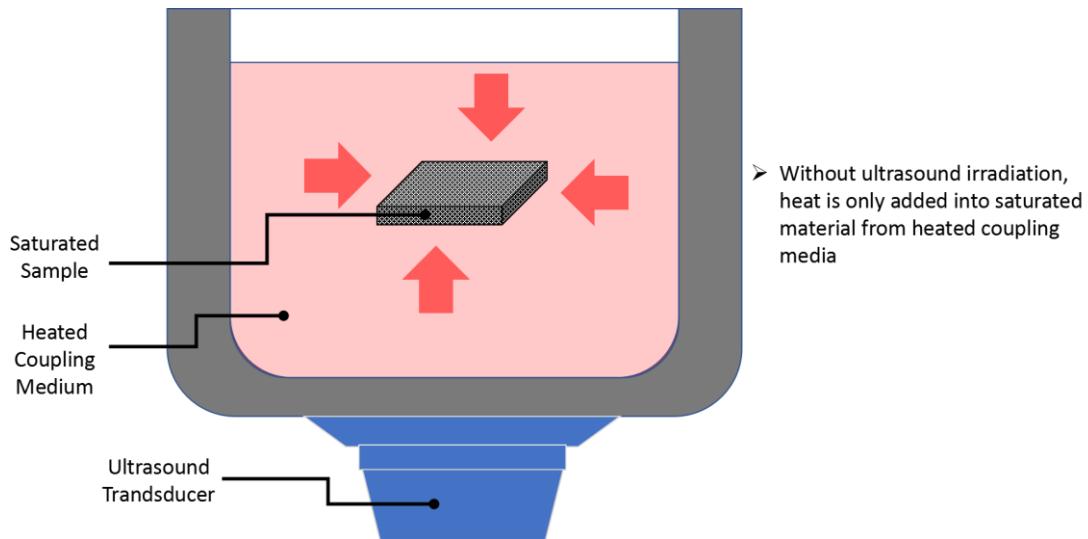


Pada saat pemanasan dan Irradiasi Ultrasonik, Perbedaan Tekanan medium membuat terbentuknya gelembung kavitasii



Gelembung kavitasii dengan umur tertentu (lifetime) akan meledak dan memberikan energy disekitar specimen PS-CO₂

Gambar 4.11 Fenomena Pemanasan dengan Irradiasi Ultrasonik secara simultan



Tanpa Irradiasi Ultrasonik, pemanasan specimen PS-CO₂ hanya memanfaatkan panas dari medium pemanasan.

Gambar 4.12 Fenomena Pemanasan Tanpa Irradiasi Ultrasonik

Oleh karena itu, kedua fenomena tersebut dapat menyeimbangkan satu sama lain untuk memberikan kondisi polystyrene jenuh dengan derajat super-saturasi yang lebih tinggi. Meskipun pada suhu yang lebih tinggi di 60°C dan 70°C, energi yang berasal dari ultrasonik (Mamvura, 2018), tampaknya berkontribusi pada pertumbuhan sel dengan menurunkan surface energy, untuk memberikan energi pada *blowing agent* yang terdifusi menuju sel yang sedang tumbuh (Janani, 2010). Pertumbuhan sel yang berkelanjutan dapat menyebabkan koalesensi sel (*cell coalescence*), untuk memberikan ukuran sel yang lebih besar, alasan ini dapat dikorelasikan dengan hasil rasio ekspansi dalam kasus foaming dengan bantuan iradiasi ultrasonik secara simultan. Dengan mikrograf *SEM*, kita juga dapat mengamati bahwa setiap sel mulai saling bertabrakan, karena difusivitas tinggi gas CO₂ tersebar ke dalam sel ternukleasi untuk pertumbuhan sel, sehingga, mengarah pada pembentukan struktur mikroseluler yang saling terhubung pada suhu foaming 70°C, yang ditunjukkan oleh menipisnya dinding sel, dibandingkan dengan plastik foam mikroselular lainnya pada suhu *foaming* lebih rendah.

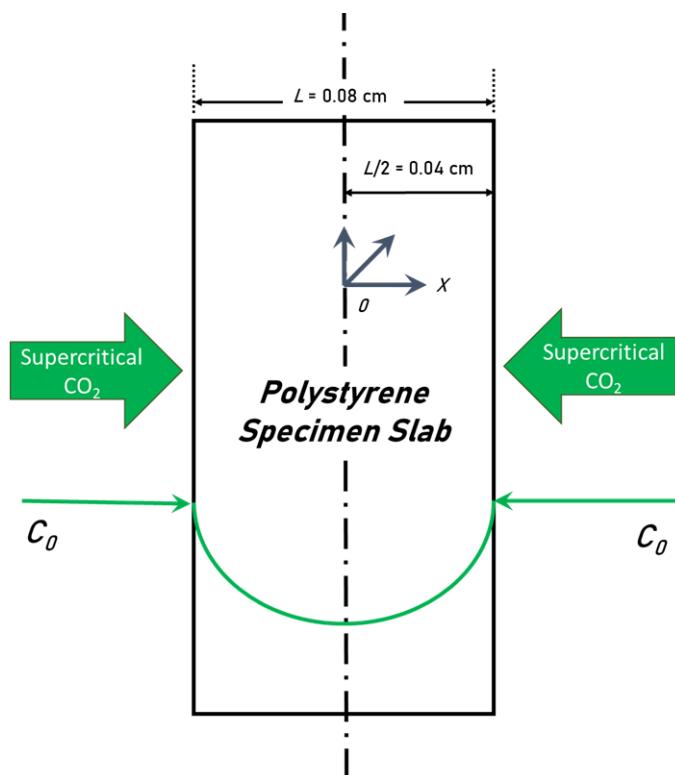
4.2. Simulasi Proses Foaming metode TIF dengan dan tanpa Irradiasi Ultrasonik

4.2.1. Proses Penjenuhan

Proses penjenuhan merupakan proses masuknya gas CO₂ kedalam polimer, hingga konsentrasi gas didalam matriks polimer adalah sama dengan lingkungannya (diluar system polimer). Melalui penyelesaian analitik (*separation of variables*) oleh Crank, 1975, didapat persamaan sebagai berikut

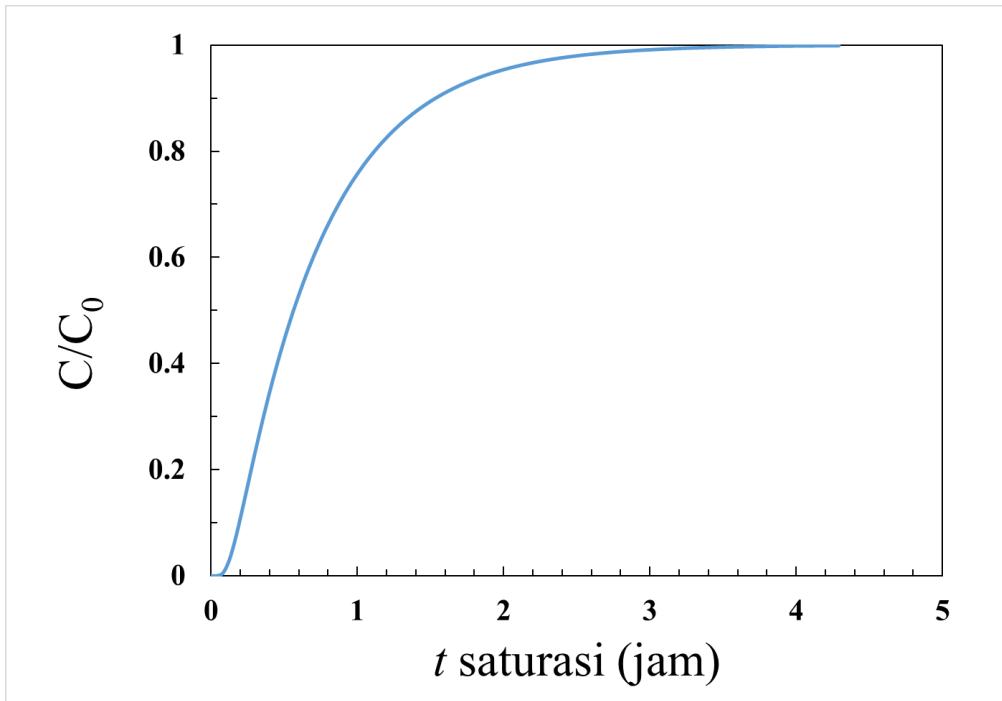
$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos\left(\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \frac{2x}{L}\right) \exp\left(-\frac{tD}{(L/2)^2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2\right)$$

Melalui persamaan diatas, dapat diketahui waktu yang dibutuhkan ketika konsentrasi CO₂ didalam polystyrene seragam di tiap ketebalan, atau dengan kata lain, kondisi jenuh. Dimana, C adalah konsentrasi gas pada waktu t dan jarak x , C_0 adalah konsentrasi gas awal dalam spesimen, C_1 adalah konsentrasi gas pada boundary spesimen, D adalah difusivitas sistem polimer-gas, t adalah waktu, L adalah jarak spesimen, dan x adalah jarak dari tengah spesimen. Penyelesaian didapat melalui teknik yang dijelaskan pada **Lampiran A5**.



Gambar 4.13. Model Skema Proses Penjenuhan yang digunakan dalam simulasi

Berdasarkan persamaan yang diketahui maka didapatkan nilai C/C_0 . Proses penjenuhan dilakukan pada tekanan 22 MPa dan suhu 60 °C.



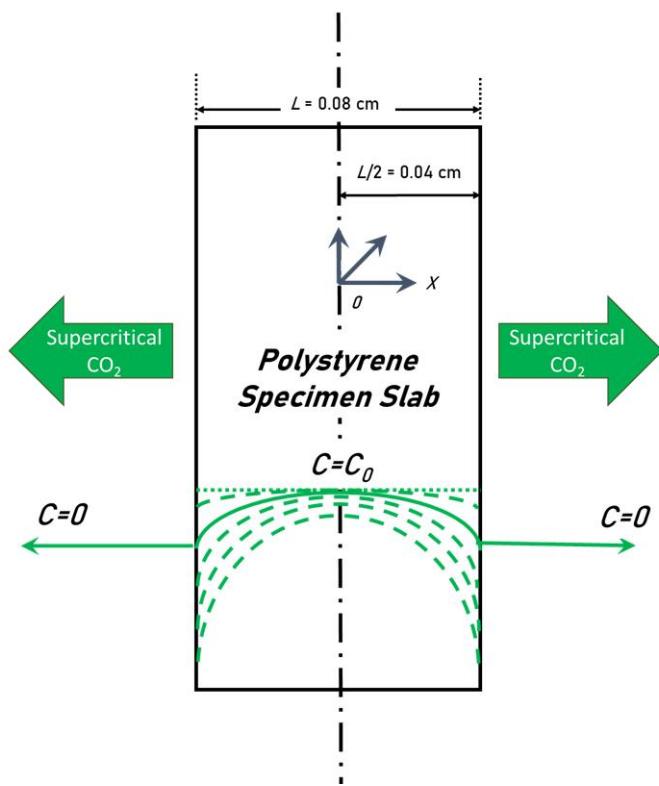
Gambar 4.14. Melalui grafik diatas, diketahui dengan tekanan 22 MPa dan suhu 60 °C. Berdasarkan hasil perhitungan maka didapatkan bahwa waktu penjenuhan adalah 4 jam (*pada x=0*)

Hasil simulasi untuk proses penjenuhan ini tidak di-validasi, namun karena proses penjenuhan dibutuhkan waktu tertentu hingga konsentrasi polymer jenuh dengan CO₂, hasil simulas dapat digunakan untuk prediksi proses penjenuhan. Melalui hasil ini, pada saat eksperimen, penjenuhan dilakukan pada suhu 60°C dan tekanan tertentu, hasilnya pada saat dilakukan foaming terebtuk struktur mikroselular. Artinya, waktu pembentukan larutan polimer-gas selama waktu 4 jam, konsentrasi pada seluruh ketebalan dari x ketebalan polimer sudah seragam pada saat penjenuhan.

4.2.2. Proses Desorpsi

Dalam metode TIF, pada saat polimer sudah mencapai keadaan jenuh dengan CO₂ maka polimer jenuh ini akan dipanaskan untuk membentuk struktur mikroselular. Proses pemanasan dapat dilakukan dengan dan tanpa adanya iradiasi

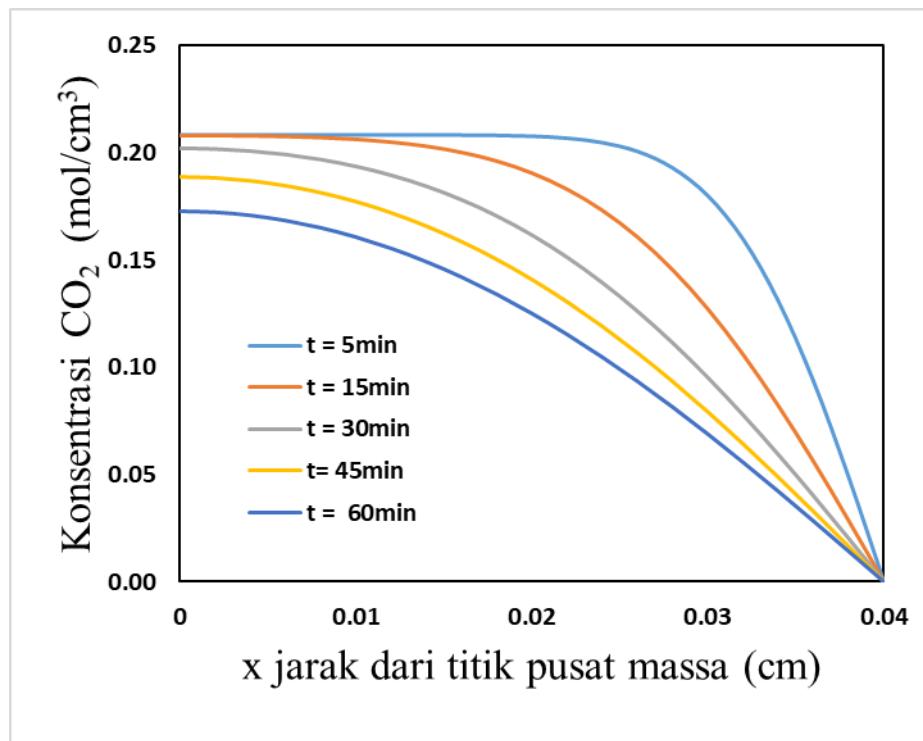
ultrasonic, utamanya adalah meningkatkan suhu hingga melewati batas nilai T_g polimer akibat keberadaan gas yang nilainya sekalu dibawah nilai T_g polimer murni. Pada saat dilakukan dekompresi pada system bertekanan, sejumlah gas yang berada di permukaan polystyrene akan berdiffusi keluar secara cepat, dan tidak sempat membentuk sel atau nukleasi. Sehingga dibutuhkan waktu yang cukup cepat pada saat pemindahan specimen jenuh menuju medium pemanasan. Tahapan ini dapat disebut waktu desorpsi. Namun, ini akan bergantung kepada system polimer-gas yang digunakan. Untuk system Polystyrene-CO₂ dan PS-N₂ akan berbeda, pada PS-N₂, laju pengurangan gas akan lebih cepat dibandingkan CO₂.



Gambar 4.15. Model Skema Proses Desorpsi yang digunakan dalam simulasi

Selain karena property alamiah dari N₂, juga batas kelerutan yang sangat rendah untuk N₂ didalam polystyrene. Dalam studi kali ini, akan melihat seberapa besar hilangnya CO₂ keluar polimer, dimana pada saat dilakukan eksperimen, interval waktu pemindahan diperkirakan selambat-lambatnya adalah 5 menit tepat saat dekompresi mulai dilakukan. Hasil simulasi untuk proses desorpsi ini tidak ter-

validasi, namun karena proses foaming dianggap 5 menit setelah waktu penjenuhan, maka untuk memprediksi nilai konsentrasi CO_2 yang tersisa didalam matriks polystyrene, hasil prediksinya dapat digunakan untuk dihubungkan dengan simulasi dari laju nukleasi pada sub-bab berikutnya. Hal ini karena beberapa peneliti sebelumnya, dalam metode TIF ini, jumlah konsentrasi didalam matriks polymer diukur hingga batas waktu tertentu dan ***model mass transfer*** yang digunakan pada studi ini sudah cukup mewakili. Hasil dari simulasi desorpsi ini juga digunakan untuk menentukan property termal yaitu T_G pada studi kali ini.



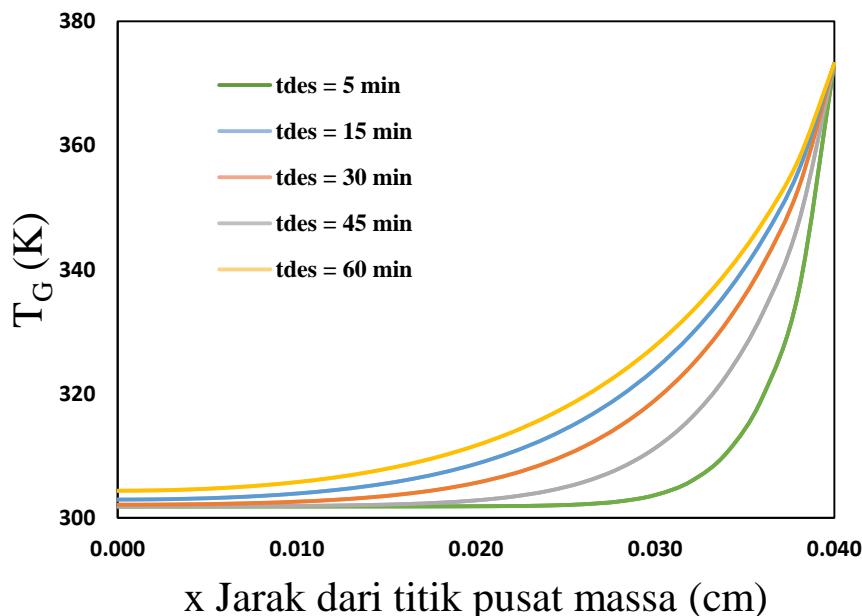
Gambar 4.16 Profil Konsentrasi Gas didalam posisi ketebalan spesimen terhadap waktu desorpsi tertentu

Pada proses desorpsi ini nilai difusivitas yang digunakan yaitu pada suhu $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, suhu ini dipilih karena mengacu pada proses desorpsi ini dilakukan pada kondisi ruang. Berdasarkan hasil perhitungan difusivitas, maka pada suhu $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nilai D adalah 7.50639×10^{-8} . Melalui persamaan berikut dengan memasukkan nilai t desorpsi dan konsentrasi awal gas CO_2 didalam polystyrene (**Lampiran A6**),

$$C = C_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos \left(\left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \frac{2x}{L} \right) \exp \left(-\frac{tD}{(L/2)^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \right)$$

Maka akan didapat **Gambar 4.16** yang menunjukkan grafik waktu desorpsi terhadap konsentrasi CO_2 , apabila desorpsi berlangsung selama 5, menit. Maka perkiraan konsentrasi yang terkandung didalam polystyrene di $x = 0$ tepat sebelum proses foaming dilakukan adalah sekitar 0.2 mol/cm^3 . Semakin lama waktu desorpsi, artinya semakin lama delay atau interval specimen akan dilakukan pemanasan/foaming, maka jumlah konsentrasi gas didalam specimen akan semakin berkurang. Dengan waktu desorpsi 5 menit, sudah terbentuk gradient konsentrasi mulai dari tepi spesimen hingga titik pusat spesimen. Idealnya dalam keadaan jenuh, kurva konsentrasi membentuk garis horizontal yang artinya konsentrasi di tiap titik ketebalan spesimen, adalah seragam.

Dengan melihat fenomena adanya gradient konesntrasi didalam ketebalan specimen, secara langsung hal ini akan memberikan gradient nilai T_G didalam ketebalan specimen. Pada ujung specimen, dimana konsentrasi gas lebih kecil akibat sebagian mengalami desorpsi, maka nilainya akan mendekati nilai T_G polystyrene murni.



Gambar 4.17 Profil nilai T_G untuk berbagai waktu desorpsi

Pada **Gambar 4.17** terlihat dengan semakin lamanya waktu desorpsi, profile T_G yang dibentuk mendekati garis lurus, apabila konsentrasi gas habis tidak tersisa,

maka profile T_G akan membentuk garis horizontal disekitar nilai T_G murninya (373.11 K). Untuk waktu desorpsi 5 menit, nilai T_G masih cukup rendah sehingga proses pemanasan/foaming memberikan struktur mikroselular. Pembentukan kulit tebal mungkin hanya berukuran 50-10 mikrometer. Besarnya nilai ketebalan kulit yang dibentuk dapat diamati melalui metode yang diajukan oleh Wessling 1995, menggunakan titik perpotongan antara T_G line dengan T_{foam} line, T_G line dapat menggunakan beberapa persamaan penaksiran harga T_G salah satunya persamaan oleh Chow, 1980. Kemudian T_{foam} line diselesaikan dengan persamaan heat transfer didalam slab polymer.

Salah satu konsekuensi larutnya sejumlah blowing agent kedalam polimer adalah penurunan suhu transisi gelas polimer karena efek plastisisasi, atau lebih dikenal dengan T_G decline. Ketika sejumlah blowing agent yang terserap kedalam plastik polimer, maka molekul blowing agent ini akan bertindak seperti pelumas/lubricants sehingga membuat rantai polimer bebas bergerak, karena menurunnya sifat viskoelastik dari plastic polimer, meningkatkan free volume dari plastik polimer, lebih jauh plastik polimer melunak (Kikic 2009; Gutiérrez et al. 2014). Dengan ini, mengakibatkan property dari plastik polimer berubah ditandai dengan turunnya T_G (Gutiérrez et al. 2014). Pada persamaan Chow, terlihat dimana konsentrasi gas akan menempati kisi lattice yang dimiliki oleh polimer, secara sederhana, inilah yang mengakibatkan meningkatnya *free volume* didalam polymer.

4.2.3. Proses Foaming/Pemanasan Tanpa Irradiasi Ultrasonik

Proses pemanasan specimen polimer dijelaskan melalui persamaan 1D konduksi panas transien sebagai fungsi ruang dan waktu, sebagai berikut,

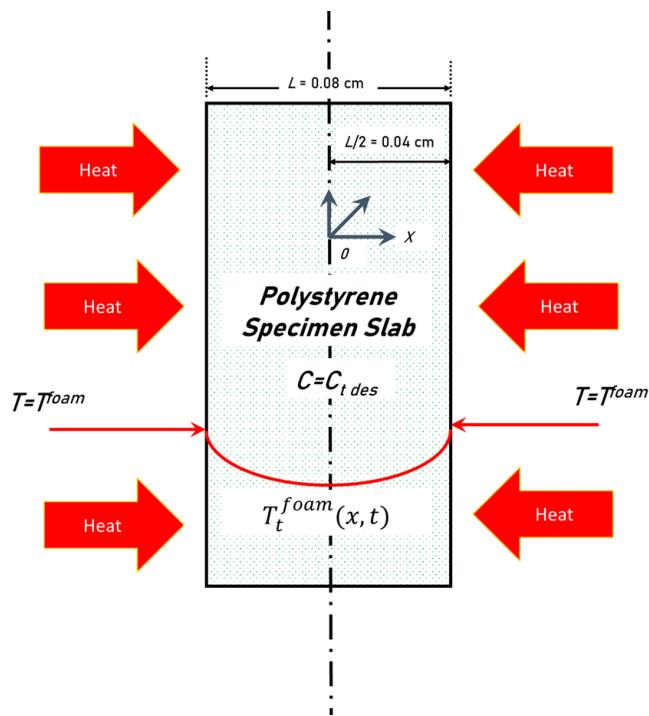
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \frac{\dot{q}}{\rho C_p} \quad (3.13)$$

Persamaan diatas merupakan persamaan 1D konduksi panas dengan suku terakhir merupakan generasi panas yang dapat diberikan ke atau dari dalam specimen. Dengan masing-masing nilai property heat transfer terhitung (k, ρ, C_p, h) yang mempertimbangkan keberadaan gas CO₂. Untuk memudahkan disini, nilai k, ρ, C_p akan dihitung bersama memberikan konstanta α sebagai diffusivitas thermal. Untuk

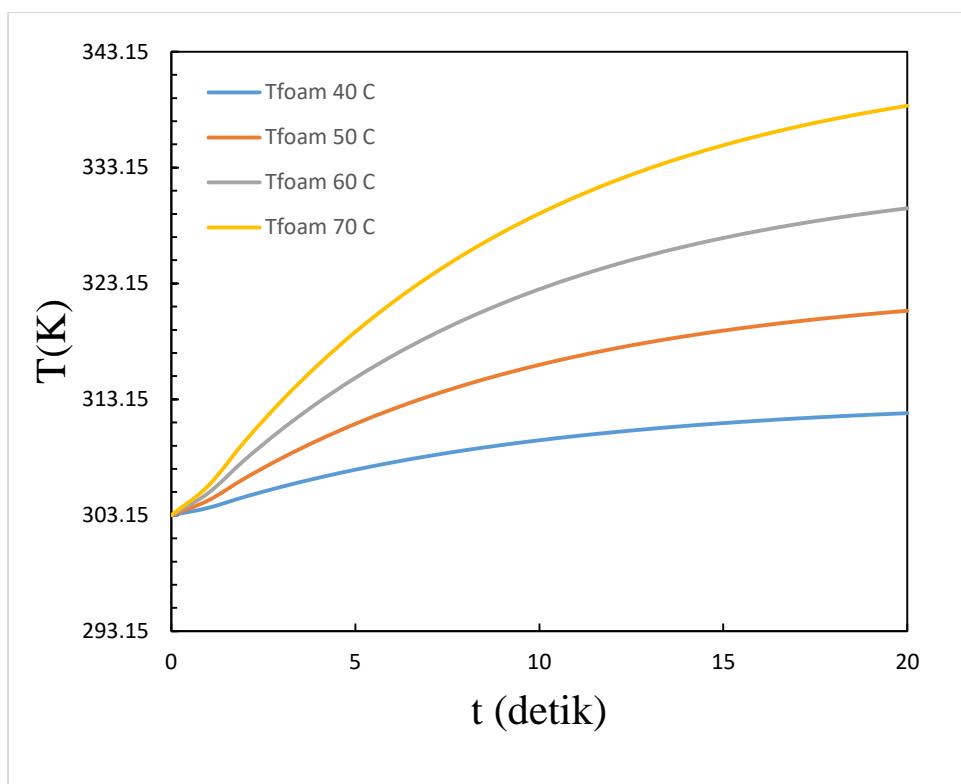
berbagai suhu foaming disini ditabulasikan masing masing nilai dari α sebagai berikut, sehingga profile suhu untuk $x=0$ dari waktu $t=0$ hingga $t=20$ dapat diketahui melalui penyelesaian persamaan 3.13 dengan teknik yang sudah dijelaskan pada **Lampiran A10**. Nilai property specimen PS-CO₂ dihitung melalui teknik yang dijabarkan pada **Lampiran A-8**.

Tabel 4.2 Nilai Properti Heat Transfer untuk PS-CO₂

T (K)	k _{mix} (W/m K)	C _p (J/g K)	ρ (kg/m ³)	α (cm ² /s)
313.15	0.118053536	1.701432	1084.086	0.000640031
323.15	0.117704835	1.721532	1077.12	0.000634768
333.15	0.117343759	1.741632	1070.427	0.000629429
343.15	0.116971668	1.761732	1063.544	0.000624289



Gambar 4.18. Model Skema Conduction Heat Transfer yang digunakan dalam simulasi pemanasan tanpa ultrasonik



Gambar 4.19 Profil nilai $T_{foaming}$ terhadap waktu foaming/pemanasan untuk masing-masing suhu foaming yang dikondisikan (pada $x=0$)

Melalui **Gambar 4.19** yang menjelaskan transfer panas didalam titik pusat massa specimen, semakin tingginya suhu, maka waktu untuk mencapai kondisi steady-state semakin lambat. Kemudian untuk masing-masing suhu, pada $t=20$ belum mencapai suhu target foaming, hal ini dikarenakan disini keberadaan gas dianggap memberikan resistensi panas sehingga property (k, ρ, Cp, h) campuran akan berbeda dengan property murni polystyrene. Meskipun konduksi heat-transfer disini cukup terbilang lamban, namun suhu tersebut sudah mampu untuk surface energy yang rendah dan mampu melewati nilai T_g , sehingga, dapat dianggap cukup untuk melakukan nukleasi sel dan pertumbuhan sel. Hasil simulasi heat transfer pada saat foaming tidak divalidasi, hal ini karena melalui penyelesaian persamaan parsial heat transfer sudah cukup mewakilli proses pemanasan didalam slab polystyrene. Hasil heat transfer ini akan digunakan untuk prediksi perhitungan nilai densitas sel. Kemudian dari hasil heat transfer ini, dapat dilihat meningkatnya rasio ekspansi dari foam adalah karena semakin tinggi suhu yang dicapai oleh

polystyrene, apabila dihubungkan dengan nilai T_G , maka semakin tinggi perbedaan T_G dan T^{foam} maka pembentukan struktur mikroselular akan semakin mudah, laju nukleasi dan pertumbuhan sel tinggi, akibatnya ekspansi dari foam meningkat.

Setelah mendapatkan nilai suhu dari $t=0$ hingga $t=20$ s, maka untuk melihat nilai densitas sel dapat dilakukan dengan melakukan integrasi nilai suhu ini ke persamaan laju nukleasi yang tertulis sebagai berikut,

$$J_{\text{total}} = \int_0^{20} Zf C_0(x, t) e^{\left(-\frac{(\Delta G^* - \Delta G_{\text{sol}}) - \Delta U}{kT}\right)} dt \quad (3.47)$$

Dengan nilai ΔG_{sol} ,

$$\Delta G_{\text{sol}} = n^* kT \left[\ln \phi_1 + \phi_2 + (0.45 + \frac{V_{\text{gas}}}{RT} [\Delta \delta_\epsilon[\zeta]]) \phi_2^2 \right] \quad (3.44)$$

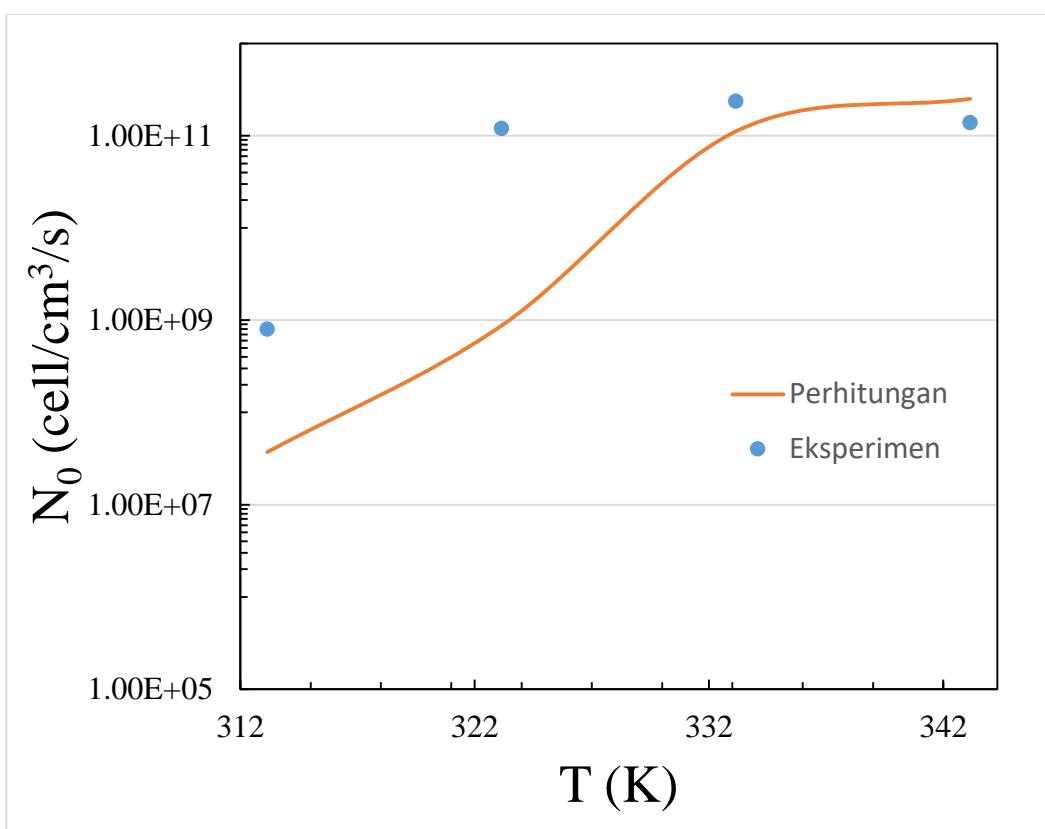
Dan,

$$\Delta \delta_\epsilon = A[\zeta] + B \quad ; \quad \zeta = \frac{T_{\text{foam}} - T_G}{T_{\text{ref}}}$$

$\Delta \mathcal{U}$ dapat dituliskan, sebagai fungsi suhu dan jarak rantai antar molekul,

$$\Delta \mathcal{U} = \mathcal{U}_1(R(P, T)) - (R(P_0, T_0)) \mathcal{U}_0 \quad (2.22)$$

Disini $\Delta \mathcal{U}$ berdasarkan **sub-bab 3.2.1.iii** yang sudah memperhitungkan pengaruh plastisasi pada polystyrene akibat sejumlah gas CO₂ terlarut didalamnya. Karena $\Delta \mathcal{U}$ atau energy potensial kisi yang berubah akibat pengaruh plastisasi, merupakan fungsi nilai T_G dan T_{foam} , maka laju heat transfer akan berpengaruh pada nilai nucleation barrier. Untuk proses foaming pada studi kali ini, konstanta A dan B dioptimasi dengan hasil eksperimen yang memberikan nilai error terkecil sebagai fungsi dari ζ didapat nilai A sebagai -8.7554 dan nilai B = 6.9947. Dengan nilai ini, maka hasil dari prediksi nilai densitas sel dengan hasil eksperimen untuk proses foaming tanpa adanya irradiasi ultrasonic diberikan oleh **gambar 4.20**,



Gambar 4.20 Nilai densitas sel untuk suhu foaming tertentu, 40, 50, 60, dan 70°C. Untuk perhitungan berdasarkan persamaan nukleasi klasik yang dimodifikasi ditunjukkan oleh garis. Hasil eksperimen oleh titik.

Melalui **Gambar 4.20**, terlihat pada hasil perhitungan menggunakan model persamaan nukleasi klasik yang dimodifikasi, semakin tingginya suhu, memberikan nilai yang hamper mendekati hasil eksperimen. Meskipun untuk suhu 40, 50, dan 60°C memberikan hasil yang *underpredict* namun melalui kecenderungan, dalam studi ini model persamaan nukleasi klasik yang dimodifikasi sudah cukup mewakili hasil dari eksperimen. Hasil simulasi dan eksperimen memberikan nilai **sum-squared-error** sebesar 33.

Disini kami membuat hubungan antara T_{foam} dengan T_G untuk memperoleh fungsi yang dapat menjelaskan energy, karena menurut Chee, 2005, nilai δ yaitu besaran potensial energetic difference antar polimer dan solvent dapat dihubungkan dengan nilai T_G polimer sebagai fungsi linear terhadap suhu. Disini semakin tinggi suhu foaming atau suhu system, maka interaksi akan semakin lemah (Guo, 2015), sehingga penggunaan besaran ini pada persamaan ΔG_{sol} menjadi beralasan. Dalam

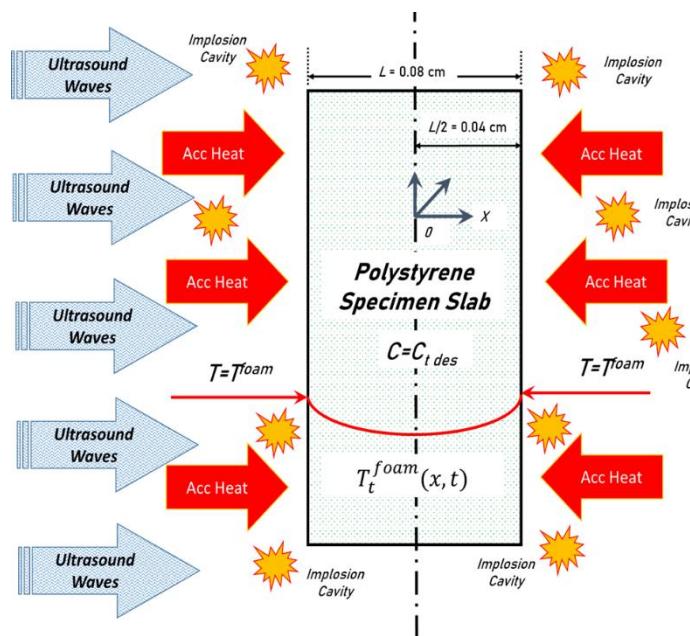
proses foaming, semakin tinggi suhu, kecenderungan gas didalam polimer untuk lepas sepenuhnya akan semakin tinggi, hal ini akan menyebabkan jumlah molekul yang membentuk nucleus kritis semakin banyak jumlahnya, sehingga pada persamaan 3.44 nilai ΔG_{sol} semakin besar, yang akan mengurangi nilai dari ΔG^* atau energy barrier untuk terjadinya nukleasi.

4.2.4. Proses Foaming/Pemanasan Dengan Irradiasi Ultrasonik

Proses pemanasan specimen polimer dijelaskan melalui persamaan 1D konduksi panas transien sebagai fungsi ruang dan waktu, sebagai berikut,

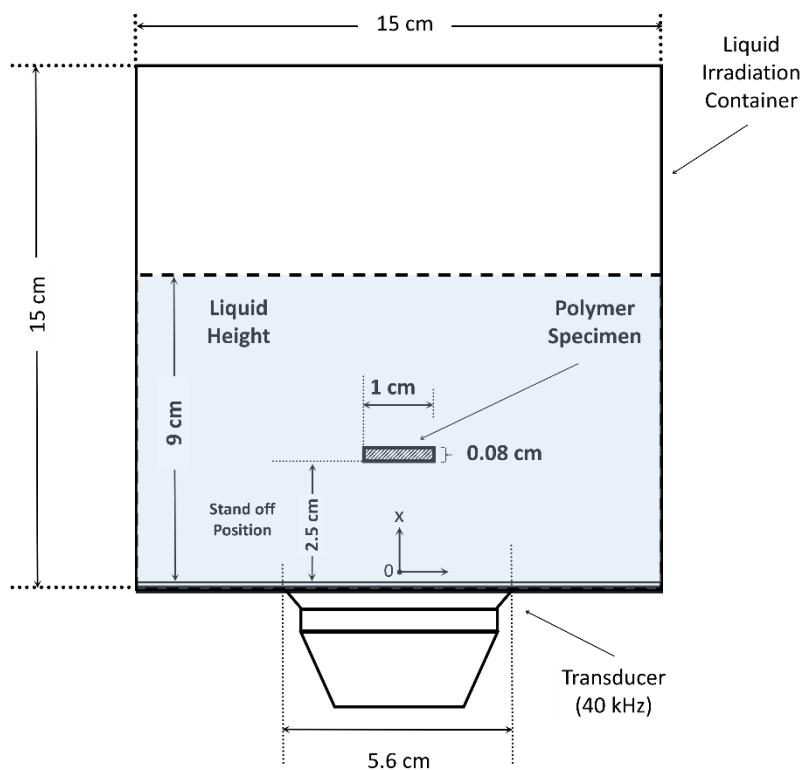
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \frac{\dot{q}}{\rho C_p} \quad (3.13)$$

Dalam case dengan adanya irradiasi ultrasonic, maka nilai q dalam satuan energy per volume per detik perlu diketahui sebelum menyelesaikan persamaan 3.13. Dengan masing-masing nilai property heat transfer terhitung (k, ρ, C_p, h) maka profile suhu untuk $x=0$ dari waktu $t=0$ hingga $t=20$ dapat diketahui. ditambah dengan batas konveksi *akibat pergerakan streaming akustik* (convection boundary) diujung polimer sebagai berikut, $\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L/2} = h(T(x, t) - T_{bulk heating})$ Kemudian suku terakhir untuk *generasi panas* dimasukkan kedalam perhitungan, $\dot{q} \neq 0$. Persamaan 3.13 diatas untuk kemudian diselesaikan melalui teknik yang sudah dijelaskan pada **Lampiran A10**.



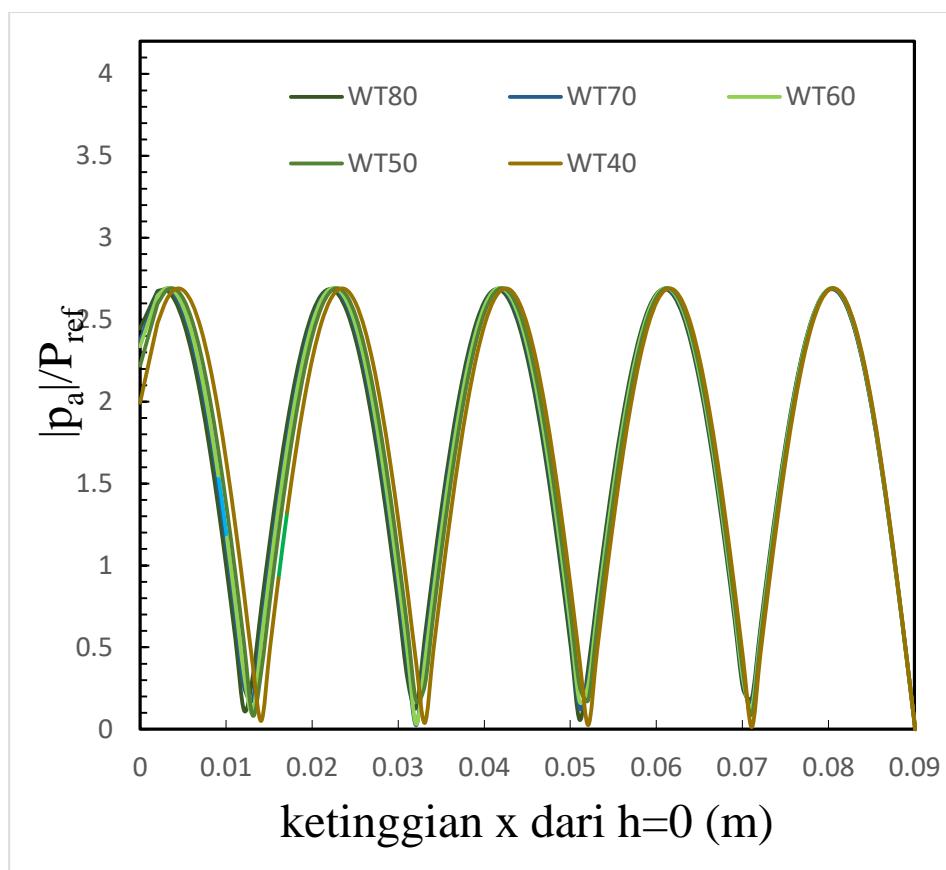
Gambar 4.21. Model Skema Conduction Heat Transfer yang digunakan dalam simulasi pemanasan dengan adanya ultrasonik

Sebelum menuju heat transfer pada system pemanasan dengan irradiasi ultrasonic, Distribusi tekanan akustik $p(x, t)$ mungkin harus diselesaikan terlebih dahulu untuk mengetahui posisi dimana nilai amplitudo maksimum berada. Melalui ilustrasinya disediakan melalui skema dibawah ini (**Gambar 3.4**),



Gambar 4.22 Skema Proses Foaming dengan Spesimen Polystyrene berada didalam bulk heating yang berada didalam ultrasonic bath

Dapat dilihat bahwa distribusi tekanan akustik didalam bak ultrasonic mungkin tidak merata di setiap posisi, namun dengan melihat berdasarkan sumbu x vertikal dari titik nol terhadap ketinggian liquid kemudian menyelesaikan pers 3.49 dapat diketahui lokasi dimana tekanan amplitude maksimum dan minimum. Hasilnya adalah pada **Gambar 4.23** yang menunjukkan tekanan akustik terhadap tekanan referensi (atmosfer) untuk setiap jarak x ketinggian didalam bak ultrasonic,



Gambar 4.23 Nilai Tekanan akustik maksimum dan minimum pada x ketinggian liquid dari $h=0$ didalam bak ultrasonik

Melalui **Gambar 4.23** dapat dilihat, nilai tekanan akustik maksimum terjadi pada $\frac{\lambda\pi}{2}$ dan nilai minimum pada $\frac{\lambda\pi}{4}$. Dengan ini, maka penempatan specimen pada saat berlangsungnya irradiasi ultrasonic akan sangat berpengaruh. Hal ini akan menentukan pengaruh besarnya energy yang dilepaskan pada saat kavitasi akustik terjadi. Seperti yang sudah dibahas sebelumnya bahwa persamaan dinamika gelembung kavitasi untuk meng-estimasi nilai energy ketika ledakan kavitasi akustik terjadi, sangat bergantung kepada nilai dari tekanan akustik. Dengan ketinggian liquid yang diirradiasi ultrasonic adalah 9 cm, dan posisi specimen berada pada ketinggian 2.5 cm, maka melalui **Gambar 4.23**, posisi ketinggian ini, nilai akustik berada pada nilai yang maksimum. Hasil simulasi distribusi akustik ini pada studi kali ini belum divalidasi, namun dari simulasi ini, dapat diketahui bahwa, secara kualitatif, dapat dikatakan pada eksperimen foaming dengan irradiasi

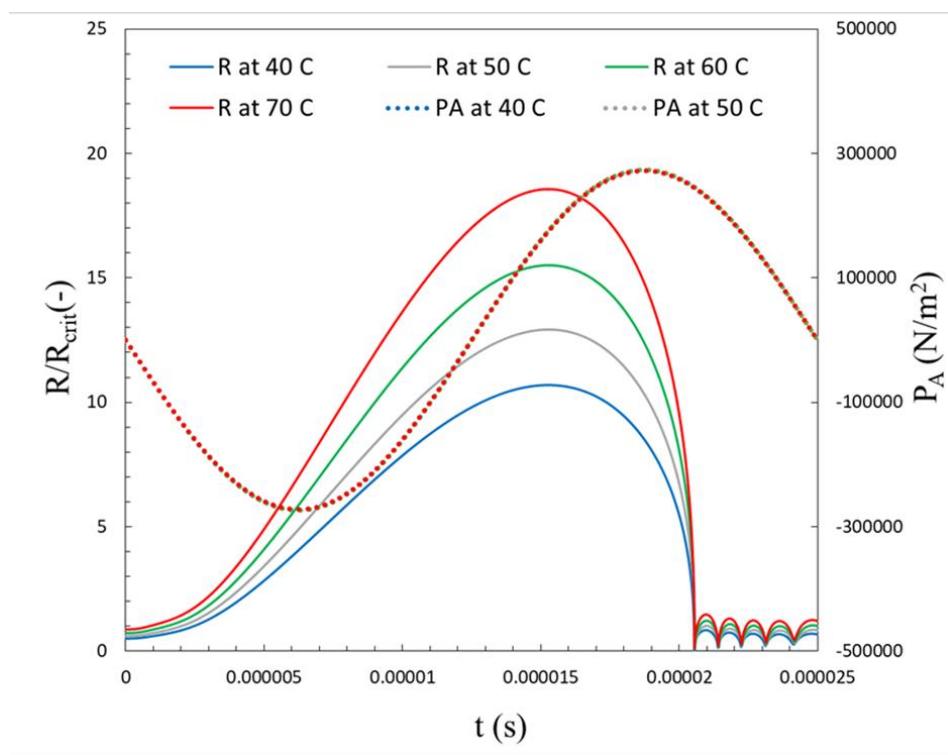
ultrasonic dilakukan pada posisi irradiasi yang tepat dimana memberikan energy maksimum pada saat berlangsungnya irradiasi dan pemanasan/foaming.

Setelah didapat nilai tekanan akustik, maka penyelesaian berikutnya adalah untuk mencari nilai energy pada gelembung kavitas. Metode dan teknik penyelesaian dilampirkan pada **Lampiran A-9**. Nilai energy ini didapat dengan menyelesaikan terlebih dahulu dinamika gelembung akustik. Dalam perhitungan digunakan nilai asumsi $R_e^{cav} = 5 \mu\text{m}$ dan memenuhi kaidah asumsi Flynn dimana pada saat adiabaik, tekanan gelembung kavitas adalah 2 kali lipatnya dari tekanan uap. Kemudian dengan parameter property liquid (air) pada suhu tertentu yang sudah ditabulasikan sebagai berikut, nilai property liquid pada suhu tertentu ini juga diberikan dari **lampiran A-9**.

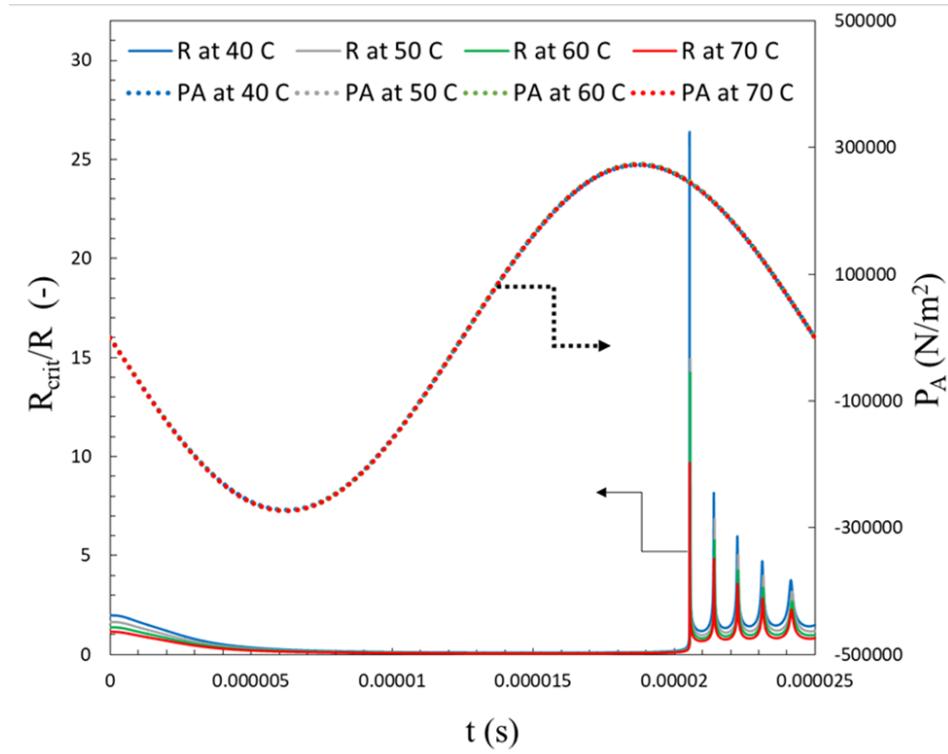
Tabel 4.3 Nilai Properti liquid (air) pada suhu irradiasi

T (K)	ρ_L (kg/m ³)	μ_L (N/m ² s)	c_L (m/s)	σ (N/m)	p^{sat} (N/m ²)	P_A^{max} (N/m ²)
313.15	992.22	0.00065077	1522.3	0.052	7424.41	272177.9
323.15	988.04	0.00054533	1536.2	0.0546	12405.3	273506.1
333.15	983.20	0.00046555	1544.7	0.057	20007	273681.1
343.15	977.76	0.0004036	1548.2	0.059	31255.7	272774.6

Melalui penyelesaian dan simulasi dinamika gelembung akustik, didapat grafik ekspansi relative gelembung dan grafik kompresi relatif sebagai fungsi waktu/umur gelembung kavitas (*bubble cavitation lifetime*). Melalui hasil ini, nilai R_{cav} akan dihitung untuk mendapatkan nilai V_{cav} yang digunakan untuk mendapatkan energy kavitas.



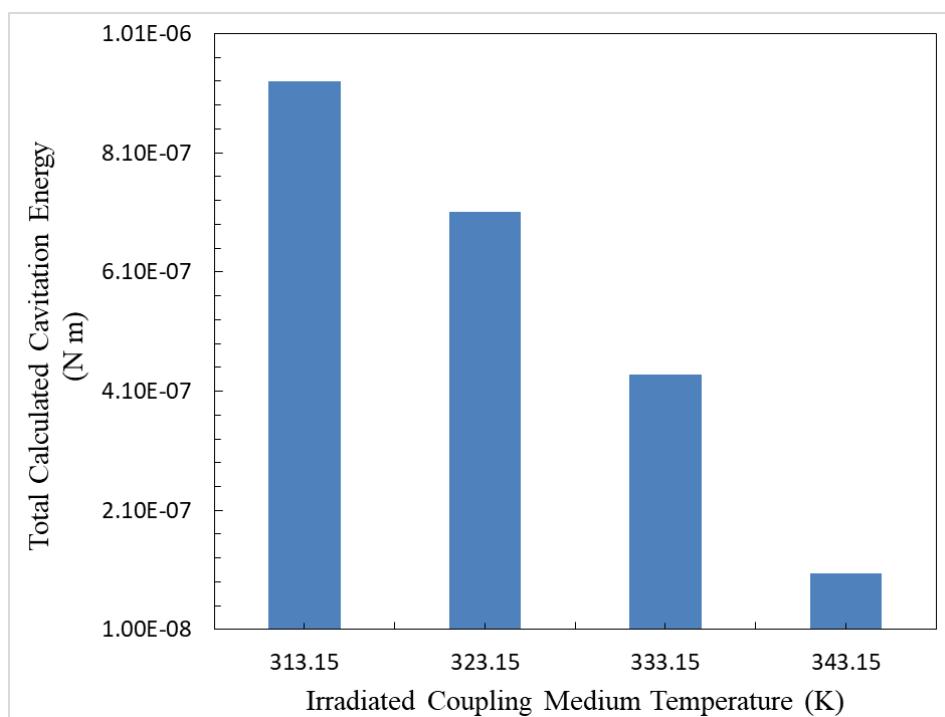
Gambar 4.24 Grafik ekspansi relative dari gelembung kavitasasi untuk suhu liquid tertentu yang diiradiasi ultrasonic



Gambar 4.25. Grafik kompresi relative dari gelembung kavitasasi untuk suhu liquid tertentu yang diiradiasi ultrasonic

Melalui **Gambar 4.24** dapat dilihat semakin tinggi suhu, maka nilai ekspansi relative semakin besar. Hal ini memberikan informasi bahwa pada suhu tinggi, fase ekspansi gelembung lebih lama dibandingkan fase adiabatic. Kemudian dari **Gambar 4.25** dapat dilihat, untuk suhu iradiasi liquid paling rendah menunjukkan nilai rasio kompresi paling tinggi. Hal ini memberikan informasi bahwa pada suhu tinggi, fase ekspansi lebih lama, artinya energy lebih diakumulasi pada fase ini dengan umur gelembung kavitas (bubble lifetime) yang panjang, sedangkan semakin rendah suhu, memberikan fase adiabatic yang lebih lama dengan umur gelembung yang cenderung lebih sebentar. Tentunya, hal tersebut memberikan efek energy yang cukup besar pada suhu iradiasi liquid yang lebih rendah. Untuk lebih memperjelas, nilai energy dapat dihitung dengan mengamati dimana fase adiabatic dan ekspansi isothermal terjadi melalui R_{crit}

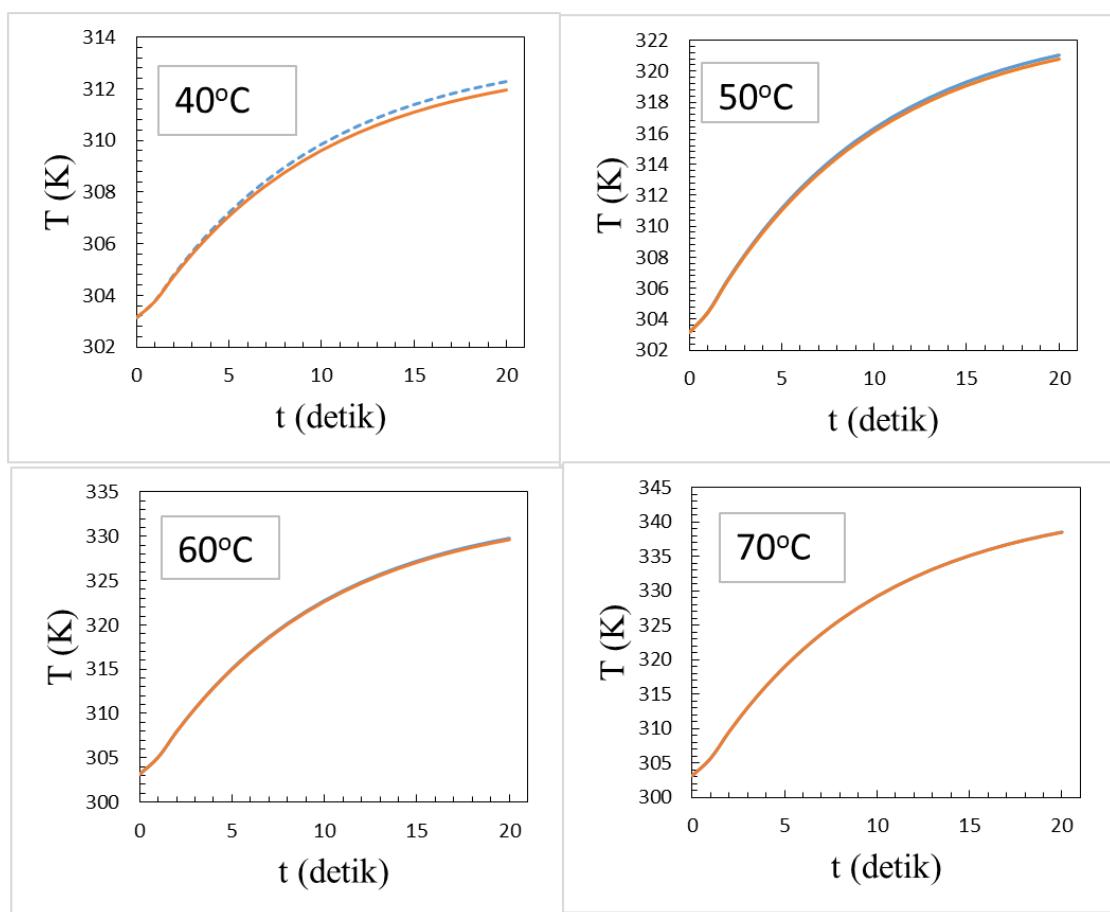
Hasil simulasi dan perhitungan untuk model kavitas akustik kali ini belum divalidasi. Hal ini karena melalui perhitungan energy ini dapat ditentukan nilai generasi panas yang berkontribusi pada proses pemanasan atau foaming. Yang mana nantinya dapat mempengaruhi nilai laju pemanasan. Namun, tekanan akustik yang digunakan untuk simulasi ini sudah berdasarkan hasil pengamatan dan perhitungan nilai intensitas yang disajikan pada **Lampiran A-3**. Hasil energy kavitas pada suhu liquid tertentu didalam bak ultrasonic adalah sebagai berikut (perhitungan pada bab 3 untuk energy gelembung kavitas dilakukan dengan hanya mengambil 1 siklus akustik)



Gambar 4.26 Nilai Energi Kavitasasi dengan suhu liquid tertentu didalam bak ultrasonik

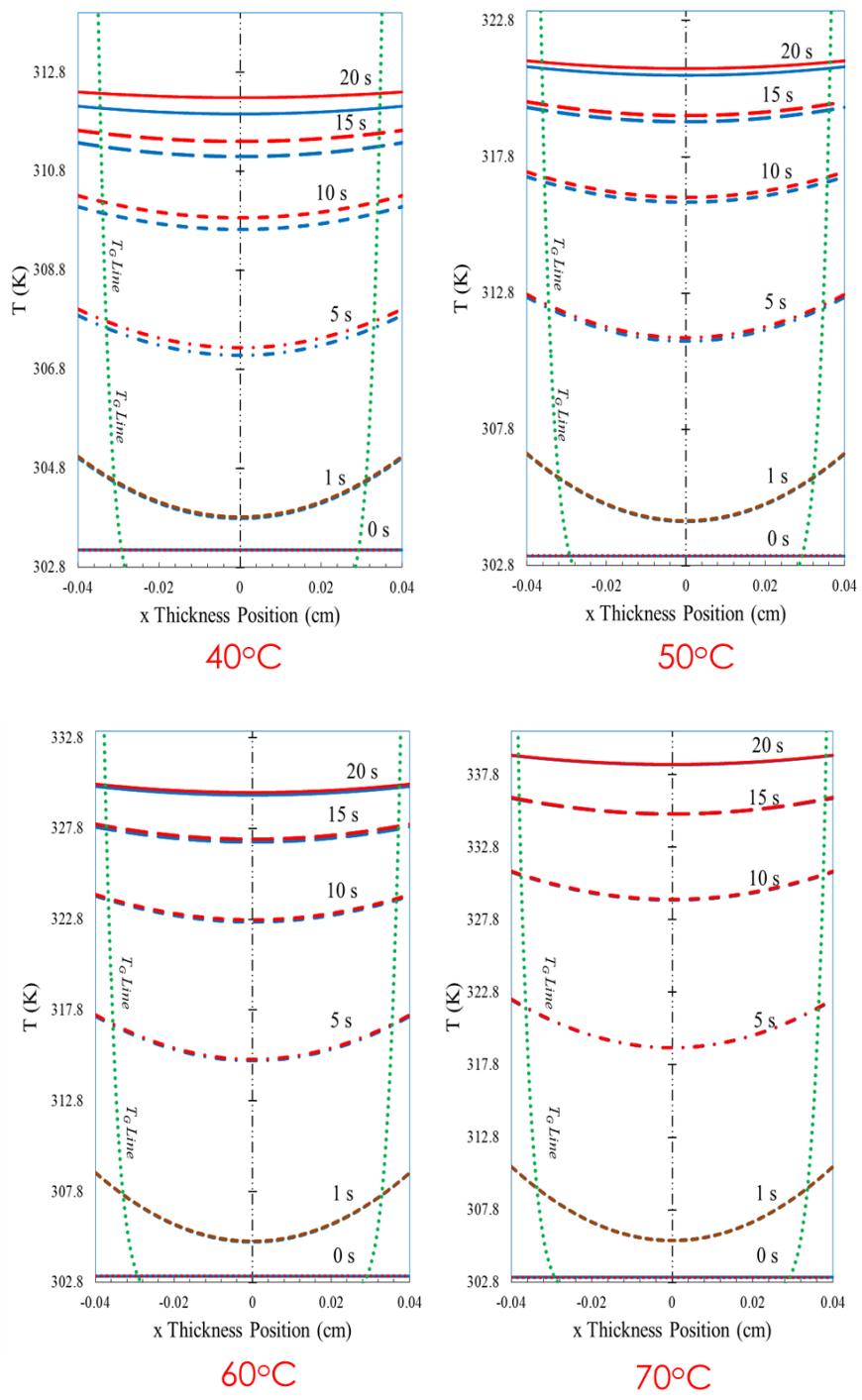
Nilai energy kavitasasi melalui simulasi dinamika gelembung kavitasasi akustik, untuk suhu liquid 40, 50, 60 dan 70°C berturut turut adalah 285.2571 W, 217.8 W, 134 W dan 32 W. Seperti yang sudah dibahas sebelumnya, semakin rendah suhu maka akan memberikan energy kavitasasi yang besar. Hasil simulasi untuk perhitungan nilai

Setelah mendapatkan nilai energy ini, kemudian nilai ini dimasukkan kedalam suku energy pada persamaan 3.13 untuk menyelesaikan laju pemanasan dengan adanya heat transfer sehingga mendapatkan nilai suhu yang dicapai pada kedalaman x=0 dari waktu 0 detik hingga 20 detik.



Gambar 4.27 Profile Suhu yang dibentuk pada saat pemanasan terhadap waktu. Perbedaan dengan Ultrasonik garis putus-putus dan tanpa Ultrasonik garis tebal

Melalui **Gambar 4.27 dan 4.28** dapat dilihat perubahan suhu yang tidak terlalu signifikan untuk pemanasan dengan dan tanpa ultrasonic. Meskipun pemanasan dengan ultrasonik memberikan suhu yang lebih tinggi. Perbedaan yang cukup besar adalah pada suhu pemanasan/foaming 40°C .



Gambar 4.28 Garis putus-putus hijau merupakan profile gradient nilai T_G didalam ketebalan specimen dari $-L/2$ hingga $+L/2$. Heating Line tanpa Ultrasonik ditunjukkan oleh garis berwarna biru. Heating Line dengan Ultrasonik ditunjukkan oleh garis berwarna merah

Namun apabila dikorelasikan dengan hasil eksperimen, secara kualitatif pada hasil ekspansi rasio dari foam untuk tekanan 20 MPa, nilainya lebih kecil pada saat foaming dengan ultrasonic dibandingkan tanpa ultrasonic meskipun perbedaan tidak terlalu signifikan. Berkebalikan dengan hasil ekspansi rasio dari foam untuk tekanan 22 MPa dimana, dengan adanya irradiasi ultrasonic, nilai ekspansi dari foam meningkat sebesar 0.32 dibandingkan tanpa ultrasonic. Hal ini dapat diakibatkan oleh perolehan nilai konsentrasi dari CO₂ yang didapat dari 2 hasil penjenuhan, dimana pada tekanan 20 MPa, konsentrasi CO₂ lebih sedikit dibandingkan pada tekanan 22 MPa, akibatnya nilai T_G yang didapat setelah desorpsi 5 menit nilainya lebih tinggi dibandingkan pada penjenuhan 22 MPa, sehingga dibutuhkan suhu yang lebih tinggi diatas T_G untuk dapat memberikan rasio foam yang lebih besar. Sehingga, pada suhu 50 hingga 70, dapat dilihat rasio ekspansi dengan adanya ultrasonic lebih besar hingga mencapai 1.2 kali lipat untuk polystyrene yang dijenuhkan pada tekanan 20 MPa.

Kembali pada hasil simulasi heat transfer, perbedaan hampir tidak terlihat pada suhu 70°C. Salah satu alasan yang mungkin adalah, semakin tingginya suhu liquid, maka efek kavitasasi akan semakin berkurang karena tekanan uap liquid semakin tinggi, akibatnya gelembung tidak sempat mengalami kompresi adiabatic dan muncul ke permukaan tanpa terjadi ledakan. Mungkin pengaruh *cushioning* gelembung karena populasi gelembung semakin meningkat karena suhu dan jarak antar gelembung kavitasasi akan melebar karena surface tension liquid yang rendah pada dinding batas antar-muka liquid karena meningkatnya suhu. Apabila dikaitkan dengan fenomena proses foaming dengan ultrasonik, pada suhu 60°C dan 70°C tidak memberikan pengaruh yang signifikan. Setelah mendapatkan nilai suhu dari t=0 hingga t=20 s, maka untuk melihat nilai densitas sel dapat dilakukan dengan melakukan integrasi nilai suhu ini ke persamaan laju nukleasi yang tertulis sebagai berikut,

$$J_{total} = \int_0^{20} Zf C_0(x, t) e^{\left(-\frac{(\Delta G^* - \Delta G_{sol}) - \Delta U}{kT} \right)} dt \quad (3.47)$$

Dengan nilai ΔG_{sol},

$$\Delta G_{sol} = n^* kT \left[\ln \phi_1 + \phi_2 + (0.45 + \frac{V_{gas}}{RT} [\Delta \delta_\epsilon[\zeta]]) \phi_2^2 \right] \quad (3.44)$$

Dan,

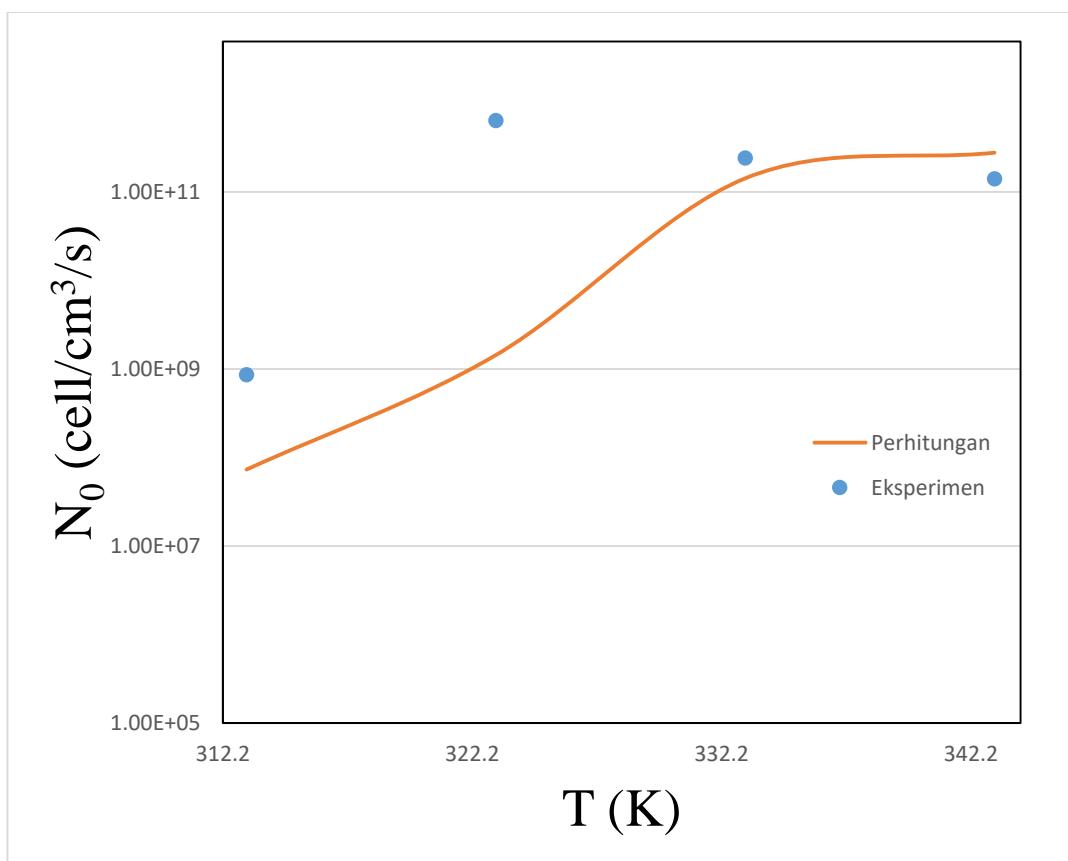
$$\Delta \delta_\epsilon = A[\zeta] + B \quad ; \quad \zeta = \frac{T_{foam} - T_G}{T_{ref}}$$

ΔU dapat dituliskan, sebagai fungsi suhu dan jarak rantai antar molekul,

$$\Delta U = U_1(R(P, T)) - (R(P_0, T_0) U_0) \quad (2.22)$$

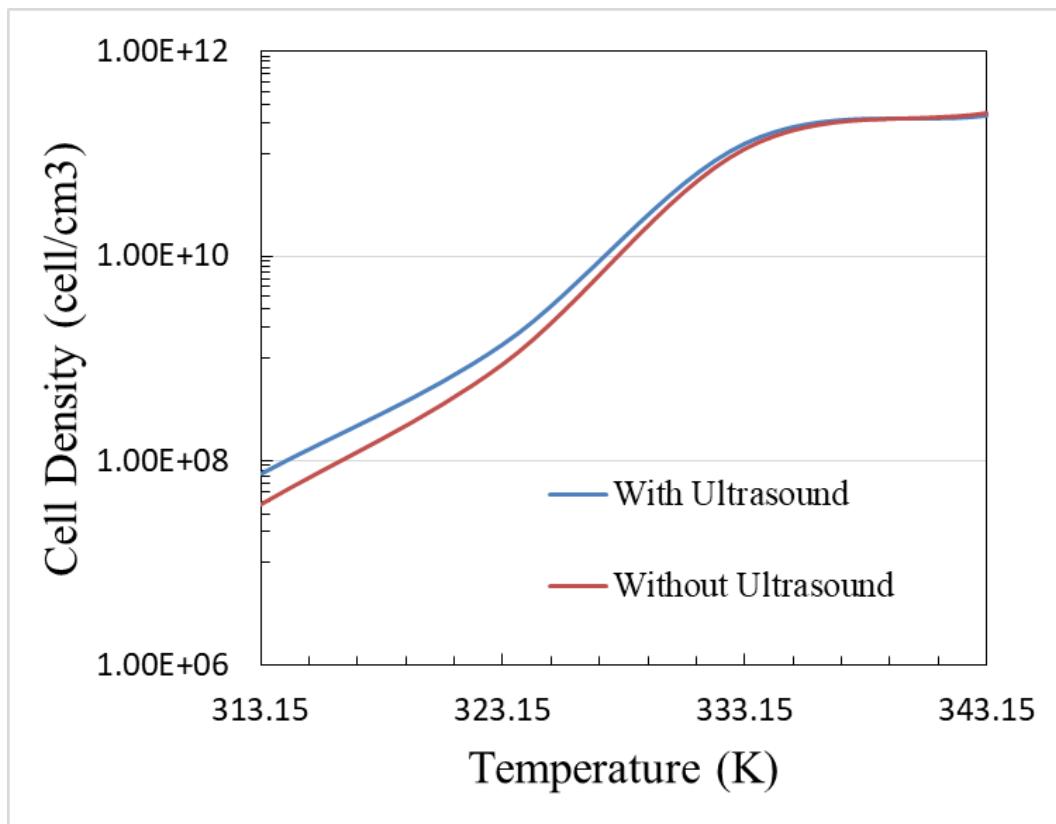
Disini ΔU berdasarkan **sub-bab 3.2.1.iii** yang sudah memperhitungkan pengaruh plastisasi pada polystyrene akibat sejumlah gas CO₂ terlarut didalamnya. Karena ΔU atau energy potensial kisi yang berubah akibat pengaruh plastisasi, merupakan fungsi nilai T_G dan T_{foam}, maka laju heat transfer akan berpengaruh pada nilai nucleation barrier. Sehingga dapat dilihat, dengan adanya energy dari ultrasonic, maka terdapat perbedaan untuk simulasi proses foaming dengan dan tanpa ultrasonic. Semakin cepat suhu specimen mencapai suhu tinggi, maka interaksi gas CO₂ dari dalam kisi polystyrene semakin melemah, kemudian jari-jari interaksi karakteristik polystyrene yang semakin besar perubahannya, akan mempengaruhi nilai energy potensial dari kisi, lebih lanjut, halangan energy nukleasi semakin rendah dan memberikan laju nukleasi yang tinggi. Untuk proses foaming pada studi kali ini, konstanta A dan B dioptimasi dengan hasil eksperimen yang memberikan nilai error terkecil sebagai fungsi dari ζ didapat nilai A sebagai -8.85054 dan nilai B = 7.0095. Dengan nilai ini, maka hasil dari prediksi nilai densitas sel dengan hasil eksperimen untuk proses foaming dengan adanya irradiasi ultrasonic diberikan oleh

Gambar 4.29



Gambar 4.29 Nilai densitas sel untuk suhu foaming ultrasonic tertentu, 40, 50, 60,dan 70°C. Untuk perhitungan berdasarkan persamaan nukleasi klasik yang dimodifikasi ditunjukkan oleh garis. Hasil eksperimen oleh titik.

Melalui **Gambar 4.29**, terlihat pada hasil perhitungan menggunakan model persamaan nukleasi klasik yang dimodifikasi, semakin tingginya suhu, memberikan nilai yang hamper mendekati hasil eksperimen. Kembali pada suhu 40 50 memberikan hasil yang *underpredict*. Untuk suhu foaming 50°C error masih cukup tinggi dimana pada kenyataannya, hasil eksperimen pada suhu tersebut memberikan nilai densitas sel yang tinggi, sedangkan berdasarkan hasil teoritis, densitas sel semakin tinggi dengan semakin meningkatnya suhu, sedangkan hasil eksperimen, semakin tinggi suhu, densitas sel semakin turun. Hasil simulasi dan eksperimen memberikan nilai *sum-squared-error* sebesar 44.6. Pengaruh penyatuhan sel didalam matriks polimer yang sebelumnya sudah dibahas pada hasil eksperimen, mungkin bertanggung jawab atas nilai ini, sedangkan persamaan nukleasi disini tidak mempertimbangkan adanya penyatuhan sel.



Gambar 4.30 Perbandingan simulasi hasil nilai densitas sel sebagai fungsi suhu foaming untuk pemanasan dengan dan tanpa iradiasi ultrasonik

Apabila hasil simulasi untuk 2 proses pemanasan ini dibandingkan, nilai densitas lebih tinggi didapat pada proses foaming dengan menggunakan ultrasonic. Untuk masing-masing kecenderungannya terhadap suhu, perbedaan hanya terlihat pada suhu mulai dari 333.15 hingga 313.15. Hal ini diakibatkan seluruh persamaan merupakan fungsi suhu, kemudian, nilai *potential energy difference* ($\Delta\delta_e$) untuk interaksi CO₂-Polystyrene pada suku energy yang dimodifikasi dengan teori flory-huggins, mengikuti kecenderungan suhu foaming dengan nilai T_G yang tetap. Sehingga hanya melalui pengamatan suhu, nilai densitas sel atau laju nukleasi sel sudah dapat diperkirakan.

"In the first quarter of the nineteenth century the experimental proof for the interdependence of the composition and properties of chemical compounds resulted in the theory that they are mutually related, so that like composition governs like properties, and conversely"

- Wilhelm Ostwald, 1853–1932

"Energy and persistence conquer all things"

- Benjamin Franklin (1706–1790)

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

- Microcellular Plastic Foam dari polystyrene yang diproses melalui metode (*Temperature-Induced Foaming*) TIF dengan bantuan 40 kHz iradiasi gelombang ultrasonik secara simultan pada tekanan tertentu telah dipelajari.
- Hasil rasio ekspansi volume meningkat dengan peningkatan suhu foaming. Dengan adanya ultrasonic pada saat pemanasan, rasio ekspansi volume menjadi lebih tinggi. Untuk rasio ekspansi pada tekanan 20 MPa dengan iradiasi ultrasonic pada suhu foaming 40 50 60 dan 70 berturut turut adalah, 0.1935, 0.6427, 0.9008, 1.2033. Kemudian tanpa iradiasi ultrasonic adalah, 0.2102, 0.5109, 0.7134, 0.8342. Untuk rasio ekspansi pada tekanan 22 MPa dengan iradiasi ultrasonic pada suhu foaming 40 50 60 dan 70 berturut turut adalah, 0.4720, 0.8480, 1.0091, 1.5348. Kemudian tanpa iradiasi ultrasonic adalah, 0.1531, 0.5107, 0.7051, 1.2082.
- Hasil densitas sel meningkat pada suhu foaming 40 menuju 50 namun kemudian sedikit menurun pada 60 dan 70°C. Dengan adanya ultrasonic pada saat pemanasan, densitas sel menjadi lebih tinggi. Untuk densitas sel pada tekanan 20 MPa dengan iradiasi ultrasonic pada suhu foaming 40 50 60 dan 70 berturut turut adalah 5.13×10^8 , 2.76×10^{10} , 9.98×10^9 , 2.60×10^9 . Kemudian tanpa iradiasi ultrasonic adalah, 7.08×10^8 , 1.51×10^9 , 2.11×10^9 , 6.64×10^8 . Hasil densitas sel meningkat pada suhu foaming 40 menuju 50 namun kemudian sedikit menurun pada 60 dan 70°C. Dengan adanya ultrasonic pada saat pemanasan, densitas sel menjadi lebih tinggi. Untuk densitas sel pada tekanan 22 MPa dengan iradiasi ultrasonic pada suhu foaming 40 50 60 dan 70 berturut turut adalah 8.61×10^8 , 6.39×10^{11} , 2.41×10^{11} , 1.4×10^{11} . Kemudian tanpa iradiasi ultrasonic adalah, 8.00×10^8 , 1.20×10^{11} , 2.36×10^{11} , 1.39×10^{11} .

- Berdasarkan hasil morfologi sel, pada tekanan penjenuhan 20 MPa, semakin tinggi suhu, dinding sel semakin menipis begitupula dengan pada tekanan penjenuhan 22 MPa. Untuk perlakuan irradiasi dengan ultrasonic, pada kedua tekanan penjenuhan, dengan adanya irradiasi ultrasonic, dinidng sel semakin menipis. Kemudian pada suhu 40°C terlihat masih adanya daerah yang tidak terfoam.
- Berdasarkan distribusi ukuran sel, pada tekanan penjenuhan 20 MPa, semakin tinggi suhu, distribusi sel semakin menyempit, dengan adanya ultrasonic distribusi memiliki kecenderungan semakin melebar yang dibuktikan dengan adanya beberapa sel dengan ukuran cukup besar. Pada tekanan penjenuhan 22 MPa, semakin tinggi suhu, distribusi sel semakin menyempit pada suhu 50°C, namun semakin tinggi suhu semakin melebar. Dengan adanya ultrasonic distribusi memiliki kecenderungan semakin melebar yang dibuktikan dengan adanya beberapa sel dengan ukuran cukup besar. Kemudian perbedaan paa suhu 50°C 60 °C dan 70°C yang memiliki kecenderungan distribusi sel lebih melebar.
- Melalui pendekatan teoritis dan hasil simulasi, fenomena kecepatan transfer panas pada proses foaming mungkin membedakan proses pemanasan saja dan dengan irradiasi ultrasonic meskipun tidak terlalu signifikan. Melalui prediksi densitas sel dengan hasil eksperimen pada tekanan penjenuhan 22 MPa, menunjukkan hasil yang cukup mewakili, namun hasil densitas sel pada suhu 50°C yang tinggi dengan penerapan ultrasonic memberikan error cukup besar pada persamaan dengan SSE 44.6. Tanpa ultrasonic, nilai SSE sebesar 33. Apabila melihat dari energy kavitasi, densitas sel yang tinggi pada suhu 50°C

5.2. Saran

- Pembuatan plastic foam mikroselular dengan teknik pemanasan irradiasi ultrasonic simultan dapat dikaji lebih lanjut seperti pengaruh frekuensi ultrasonic dan tekanan akustik dapat dilakukan untuk lebih mempertegas fenomena yang sudah diutarakan oleh beberapa penulis
- Studi lain seperti high-intensity frequency ultrasound dapat diterapkan dalam studi teknik pemanasan pada pembentukan plastic foam mikroselular berikutnya.
- Penambahan material lain didalam polimer, baik itu zat aditif nucleating agent yang dapat memberikan distribusi pemanasan dari hantaran irradiasi ultrasonic mungkin dapat dikaji lebih lanjut untuk memberikan proses foaming yang optimal
- Beberapa data penelitian dapat divalidasi ulang kemudian dibangun model persamaan lain yang dapat menjelaskan dan mewakili hasil dari eksperimen foaming plastic mikroselular dengan irradiasi ultrasonik
- Model nukleasi klasik yang sudah dimodifikasi dengan memperhitungkan pengaruh plastisasi, dan interaksi CO₂ didalam matriks polimer mungkin dapat di-integrasikan dengan model pertumbuhan sel seperti diffusion cell growth model. Ketika integrasi nukleasi dan pertumbuhan sel dapat dilakukan secara simultan, integrasi heat transfer conduction didalam polymer slab dapat digunakan untuk dapat mensimulasikan berbagai metode pemanasan.

“The secret to creativity is knowing how to hide your sources.”

- Albert Einstein (1879–1955)

DAFTAR PUSTAKA

- Altan, Mihrigul. 2018. "Thermoplastic Foams: Processing, Manufacturing, and Characterization." In *Recent Research in Polymerization*, edited by Nevin Cankaya. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71083>.
- Altstädt, Volker, and Georg Krausch. 2015. "Special Issue – Polymer Foams." *Polymer* 56 (January): 3–4. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.001>.
- Arab-Baraghi, Mehran, Mahdi Mohammadizadeh, and Reza Jahanmardi. 2014. "A Simple Method for Preparation of Polymer Microcellular Foams by in Situ Generation of Supercritical Carbon Dioxide from Dry Ice." *Iranian Polymer Journal* 23 (6): 427–35. <https://doi.org/10.1007/s13726-014-0237-8>.
- Arora, Kelyn A., Alan J. Lesser, and Thomas J. McCarthy. 1998a. "Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide." *Macromolecules* 31 (14): 4614–20. <https://doi.org/10.1021/ma971811z>.
- Arora, Kelyn A., Alan J. Lesser, and Thomas J. McCarthy. 1998b. "Compressive Behavior of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide." *Polymer Engineering & Science* 38 (12): 2055–62. <https://doi.org/10.1002/pen.10375>.
- Ashokkumar, Muthupandian, Francesca Cavalieri, Farid Chemat, Kenji Okitsu, Anandan Sambandam, Kyuichi Yasui, and Bogdan Zisu, eds. 2016b. *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Springer Reference. Singapore: Springer.
- Ashokkumar, Muthupandian, Francesca Cavalieri, Farid Chemat, Kenji Okitsu, Anandan Sambandam, Kyuichi Yasui, and Bogdan Zisu, eds. 2016a. *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Springer Reference. Singapore: Springer.
- Ashokkumar, Muthupandian, Judy Lee, Yasuo Iida, Kyuichi Yasui, Teruyuki Kozuka, Toru Tuziuti, and Atsuya Towata. 2009. "The Detection and Control of Stable and Transient Acoustic Cavitation Bubbles." *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (43): 10118. <https://doi.org/10.1039/b915715h>.

- Babick, Frank, Frank Hinze, and Siegfried Ripperger. 2000. “Dependence of Ultrasonic Attenuation on the Material Properties.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 172 (1–3): 33–46. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00571-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00571-9).
- Barrer, R. M., and Eric K. Rideal. 1939. “Permeation, Diffusion and Solution of Gases in Organic Polymers.” *Transactions of the Faraday Society* 35: 628. <https://doi.org/10.1039/tf9393500628>.
- Bhagavantam, S., and Ch. V. Joga Rao. 1939. “Ultrasonic Velocity and the Adiabatic Compressibility of Some Liquids.” *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A* 9 (4): 312–15. <https://doi.org/10.1007/BF03048810>.
- Blander, Milton, and Joseph L. Katz. 1972. “The Thermodynamics of Cluster Formation in Nucleation Theory.” *Journal of Statistical Physics* 4 (1): 55–59. <https://doi.org/10.1007/BF01008471>.
- Blander, Milton, and Joseph L. Katz.. 1975. “Bubble Nucleation in Liquids.” *AICHE Journal* 21 (5): 833–48. <https://doi.org/10.1002/aic.690210502>.
- Bruinewoud, Hendrikje. 2005. “Ultrasound-Induced Drug Release from Polymer Matrices: The Glass Transition Temperature as a Thermo-Responsive Switch.” Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven.
- Byon, Sung K., and Jae R. Youn. 1990. “Ultrasonic Processing of Thermoplastic Foam.” *Polymer Engineering and Science* 30 (3): 147–52. <https://doi.org/10.1002/pen.760300304>.
- Chanda, Manas. 2018. *Plastics Technology Handbook, Fifth Edition*. 5th ed. Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press, 2018.
- Chapman, W.G., K.E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz. 1989. “SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids.” *Fluid Phase Equilibria* 52 (December): 31–38. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80308-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5).
- Cheeke, J. David N. 2002. *Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves*. CRC Series in Pure and Applied Physics. Boca Raton: CRC Press.

- Chen, Yingzi, and Huilin Li. 2006. "Effect of Ultrasound on the Viscoelasticity and Rheology of Polystyrene Extruded through a Slit Die." *Journal of Applied Polymer Science* 100 (4): 2907–11. <https://doi.org/10.1002/app.20831>.
- Cheng, Nian-Sheng. 2008. "Formula for the Viscosity of a Glycerol–Water Mixture." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (9): 3285–88. <https://doi.org/10.1021/ie071349z>.
- Choe, Jaeheon, Minkook Kim, Jinwhan Kim, and Dai Gil Lee. 2016. "A Microwave Foaming Method for Fabricating Glass Fiber Reinforced Phenolic Foam." *Composite Structures* 152 (September): 239–46. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.05.044>.
- Chow, T. S. 1980. "Molecular Interpretation of the Glass Transition Temperature of Polymer-Diluent Systems." *Macromolecules* 13 (2): 362–64. <https://doi.org/10.1021/ma60074a029>.
- Colton, J. S., and N. P. Suh. 1987. "The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations." *Polymer Engineering and Science* 27 (7): 485–92. <https://doi.org/10.1002/pen.760270702>.
- Colton, J.S., and N.P. Suh. 1986. "THE NUCLEATION OF MICROCELLULAR THERMOPLASTIC FOAM: PROCESS MODEL AND EXPERIMENTAL RESULTS." *Advanced Manufacturing Processes* 1 (3–4): 341–64. <https://doi.org/10.1080/10426918608953169>.
- Condo, P.D, Isaac C Sanchez, Constantinos G. Panayiotou, and K.P Johnston'. 1992. "Glass Transition Behavior Including Retrograde Vitrification of Polymers with Compressed Fluid Diluentst." *Macromolecules* 25: 9.
- Costeux, Stéphane. 2014. "CO₂ -Blown Nanocellular Foams." *Journal of Applied Polymer Science* 131 (23): 41293–41293. <https://doi.org/10.1002/app.41293>.
- Crank, J. (John), 1916-. 1975. *The Mathematics of Diffusion / by J. Crank*. 2nd ed. Accessed from <https://nla.gov.au/nla.cat-vn794281>. Oxford: Clarendon Press.
- Crawford, R. J. 1998. *Plastics Engineering*. 3rd ed. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann.

- Dimarzio, Edmund A., and Julian H. Gibbs. 1963. "Molecular Interpretation of Glass Temperature Depression by Plasticizers." *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1 (4): 1417–28. <https://doi.org/10.1002/pol.1963.100010428>.
- Ding, Jie, Weihua Ma, and Qin Zhong. 2013. "Foaming of Homogeneous Polypropylene and Ethylene-Polypropylene Block Copolymer Using Supercritical Carbon Dioxide." *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 52(6):592–98. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.762525>.
- Di Maio, Ernesto, and Erdogan Kiran. 2018. "Foaming of Polymers with Supercritical Fluids and Perspectives on the Current Knowledge Gaps and Challenges." *The Journal of Supercritical Fluids* 134 (April): 157–66. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.013>.
- Durrill, Preston L., and Richard G. Griskey. 1966. "Diffusion and Solution of Gases in Thermally Softened or Molten Polymers: Part I. Development of Technique and Determination of Data." *AIChE Journal* 12 (6): 1147–51. <https://doi.org/10.1002/aic.690120619>.
- Durrill, Preston L., and Richard G. Griskey. 1969. "Diffusion and Solution of Gases into Thermally Softened or Molten Polymers: Part II. Relation of Diffusivities and Solubilities with Temperature Pressure and Structural Characteristics." *AIChE Journal* 15 (1): 106–10. <https://doi.org/10.1002/aic.690150124>.
- Eaves, David, ed. 2004. *Handbook of Polymer Foams*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K: Rapra Technology.
- Ebwele, Robert Oboigbaotor. 2000. *Polymer Science and Technology*. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- Einstein, A. 1910. "Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes." *Annalen der Physik* 338 (16): 1275–98. <https://doi.org/10.1002/andp.19103381612>.
- Farkas,L.(1927)."Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen". *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 125U(1), pp. 236-242.
doi:10.1515/zpch-1927-12513
- Flory, Paul J. 1941. "Thermodynamics of High Polymer Solutions." *The Journal of Chemical Physics* 9 (8): 660–660. <https://doi.org/10.1063/1.1750971>.

- Forest, C., P. Chaumont, P. Cassagnau, B. Swoboda, and P. Sonntag. 2015a. “Generation of Nanocellular Foams from ABS Terpolymers.” *European Polymer Journal* 65 (April): 209–20. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.006>.
- Forest, C., P. Chaumont, P. Cassagnau, B. Swoboda, and P. Sonntag. 2015b. “Nanofoaming of PMMA Using a Batch CO₂ Process: Influence of the PMMA Viscoelastic Behaviour.” *Polymer* 77 (October): 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.011>.
- Gandhi, Abhishek, Neelanchali Asija, Hemant Chauhan, and Naresh Bhatnagar. 2014. “Ultrasound-Induced Nucleation in Microcellular Polymers.” *Journal of Applied Polymer Science* 131 (18): 5. <https://doi.org/10.1002/app.40742>.
- Gandhi, Abhishek, and Naresh Bhatnagar. 2015. “Significance of Ultrasonic Cavitation Field Distribution in Microcellular Foaming of Polymers.” *Cellular Polymers* 34 (1): 1–14. <https://doi.org/10.1177/026248931503400101>.
- Gendron, Richard, ed. 2004. *Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development*. Vol. 2. Polymeric Foams. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203502167>.
- Gibbs, Julian H., and Edmund A. DiMarzio. 1958. “Nature of the Glass Transition and the Glassy State.” *The Journal of Chemical Physics* 28 (3): 373–83. <https://doi.org/10.1063/1.1744141>.
- Ginsberg, Jerry H. 2017. *Acoustics - a Textbook for Engineers and Physicists. Volume 1: Fundamentals*. Cham: Springer, ASA Press.
- Goel, Satish K., and Eric J. Beckman. 1994a. “Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. I: Effect of Pressure and Temperature on Nucleation.” *Polymer Engineering and Science* 34 (14): 1137–47. <https://doi.org/10.1002/pen.760341407>.
- Goel, Satish K., and Eric J. Beckman 1994b. “Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. II: Cell Growth and Skin Formation.” *Polymer Engineering and Science* 34 (14): 1148–56. <https://doi.org/10.1002/pen.760341408>.

- Goel, Satish K., and Eric J. Beckman 1995. “Nucleation and Growth in Microcellular Materials: Supercritical CO₂ as Foaming Agent.” *AICHE Journal* 41 (2): 357–67. <https://doi.org/10.1002/aic.690410217>.
- Grieser, Franz, ed. 2015. *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*. Amsterdam: Elsevier.
- Griskey, Richard G. 1995. *Polymer Process Engineering*. Dordrecht: Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0581-1>.
- Guo, Gepu, Qingyu Ma, Bo Zhao, and Dong Zhang. 2013. “Ultrasound-Assisted Permeability Improvement and Acoustic Characterization for Solid-State Fabricated PLA Foams.” *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (1): 137–43. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.06.001>.
- Guo, Huimin, and Vipin Kumar. 2015. “Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part I: Low-Temperature CO₂ Sorption, Diffusion, and the Depression in PMMA Glass Transition.” *Polymer* 57 (January): 157–63. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.029>.
- Guo, Huimin, Andrei Nicolae, and Vipin Kumar. 2015. “Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part II: Low-Temperature Solid-State Process Space Using CO₂ and the Resulting Morphologies.” *Polymer* 70 (July): 231–41. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.031>.
- Guo, Qingping, Chul B. Park, Xiang Xu, and Jin Wang. 2007. “Relationship of Fractional Free Volumes Derived from the Equations of State (EOS) and the Doolittle Equation.” *Journal of Cellular Plastics* 43 (1): 69–82. <https://doi.org/10.1177/0021955X07073140>.
- Gutiérrez, Cristina, Juan Francisco Rodríguez, Ignacio Gracia, Antonio de Lucas, and M. Teresa García. 2014. “Modification of Polystyrene Properties by CO₂: Experimental Study and Correlation.” *Journal of Applied Polymer Science*, November, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.41696>.
- Hallez, L, F Touyeras, J Hihn, and J Klima. 2007. “Energetic Balance in an Ultrasonic Reactor Using Focused or Flat High Frequency Transducers.” *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (6): 739–49. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.012>.

- Hallez, L., F. Touyeras, J.-Y. Hihn, and Y. Bailly. 2010. “Interactions H.I.F.U. / Polymer Films.” *Physics Procedia* 3 (1): 179–84. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.01.025>.
- Handa, Y Paul, and Zhiyi Zhang. 2000. “A New Technique for Measuring Retrograde Vitrification in Polymer-Gas Systems and for Making Ultramicrocellular Foams from the Retrograde Phase.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 10.
- Hasan, Mohammad Monirul. 2013. “A Systematic Study of Solubility of Physical Blowing Agents and Their Blends in Polymers and Their Nanocomposites,” 291.
- Hilic, Sacha, Séverine A. E. Boyer, Agílio A. H. Pádua, and Jean-Pierre E. Grolier. 2001. “Simultaneous Measurement of the Solubility of Nitrogen and Carbon Dioxide in Polystyrene and of the Associated Polymer Swelling: Solubility of Nitrogen and Carbon Dioxide.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39 (17): 2063–70. <https://doi.org/10.1002/polb.1181>.
- Holl, M. R., J. L. Garbini, W. R. Murray, and V. Kumar. 2001. “A Steady-State Mass Balance Model of the Polycarbonate-CO₂ System Reveals a Self-Regulating Cell Growth Mechanism in the Solid-State Microcellular Process.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39 (8): 868–80. <https://doi.org/10.1002/polb.1061>.
- Holl, M R, V Kumar, J L Garbini, and W R Murray. 1999. “Cell Nucleation in Solid-State Polymeric Foams: Evidence of a Triaxial Tensile Failure Mechanism,” 8.
- Hossein Eslami, and Florian Muller-Plathe. 2007. “Molecular Dynamics Simulation of Sorption of Gases in Polystyrene.” *Macromolecules* 40: 8.
- Hu, Dong-dong, Yong Gu, Tao Liu, and Ling Zhao. 2018. “Microcellular Foaming of Polysulfones in Supercritical CO₂ and the Effect of Co-Blowing Agent.” *The Journal of Supercritical Fluids* 140 (October): 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.017>.
- Huang, Stanley H., and Maciej Radosz. 1990. “Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules.” *Industrial & Engineering*

- Huggins, Maurice L. 1941. “Solutions of Long Chain Compounds.” *The Journal of Chemical Physics* 9 (5): 440–440. <https://doi.org/10.1063/1.1750930>.
- Iannace, Salvatore, and Chul B. Park, eds. 2015. *Biofoams: Science and Applications of Bio-Based Cellular and Porous Materials*. 0 ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b19333>.
- IHS Markit. 2017. “Expandable Polystyrene - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit.” 2017. <https://ihsmarkit.com/products/expandable-polystyrene-chemical-economics-handbook.html>.
- Isayev, A. I., and S. Mandelbaum. 1991. “Effect of Ultrasonic Waves on Foam Extrusion.” *Polymer Engineering and Science* 31 (14): 1051–56. <https://doi.org/10.1002/pen.760311409>.
- Jane E. Martini-Vvedensky. 1984. US4473665A - Microcellular closed cell foams and their method of manufacture - Google Patents, issued 1984. <https://patents.google.com/patent/US4473665A/en>.
- Janani, Hamed, and M.H.N. Famili. 2010. “Investigation of a Strategy for Well Controlled Inducement of Microcellular and Nanocellular Morphologies in Polymers.” *Polymer Engineering & Science* 50 (8): 1558–70. <https://doi.org/10.1002/pen.21688>.
- Ji, Guoying, Jing Wang, Wentao Zhai, Dongpo Lin, and Wenge Zheng. 2013. “Tensile Properties of Microcellular Poly(Lactic Acid) Foams Blown by Compressed CO₂.” *Journal of Cellular Plastics* 49 (2): 101–17. <https://doi.org/10.1177/0021955X13477437>.
- Keramati, Mohsen, Ismail Ghasemi, Mohammad Karrabi, and Hamed Azizi. 2012. “Microcellular Foaming of PP/EPDM/Organoclay Nanocomposites: The Effect of the Distribution of Nanoclay on Foam Morphology.” *Polymer Journal* 44 (5): 433–38. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.2>.
- Khan, Irfan, David Adrian, and Stéphane Costeux. 2015. “A Model to Predict the Cell Density and Cell Size Distribution in Nano-Cellular Foams.” *Chemical Engineering Science* 138 (December): 634–45. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.08.029>.

- Kikic, I. 2009. “Polymer–Supercritical Fluid Interactions.” *The Journal of Supercritical Fluids* 47 (3): 458–65. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.016>.
- Kikuchi, T., and T Uchida. 2011. “Calorimetric Method for Measuring High Ultrasonic Power Using Water as a Heating Material.” *Journal of Physics: Conference Series* 279 (February): 012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/279/1/012012>.
- Klapcsik, Kálmán, and Ferenc Hegedűs. 2019. “Study of Non-Spherical Bubble Oscillations under Acoustic Irradiation in Viscous Liquid.” *Ultrasonics Sonochemistry* 54 (June): 256–73. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.031>.
- Krevelen, Dirk W. van, and Klaas te Nijenhuis. 2009. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. 4., completely rev. ed. Amsterdam: Elsevier.
- Kumar, Ajay, Parag R. Gogate, and Aniruddha B. Pandit. 2007. “Mapping of Acoustic Streaming in Sonochemical Reactors.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (13): 4368–73. <https://doi.org/10.1021/ie060575q>.
- Kumar, Vipin, and Nam P. Suh. 1990. “A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts.” *Polymer Engineering and Science* 30 (20): 1323–29. <https://doi.org/10.1002/pen.760302010>.
- Kumar, V., and J. Weller. 1994. “Production of Microcellular Polycarbonate Using Carbon Dioxide for Bubble Nucleation.” *Journal of Engineering for Industry* 116 (4): 413. <https://doi.org/10.1115/1.2902122>.
- Kumar, Vipin. 2005. “Phenomenology of Bubble Nucleation in the Solid-State Nitrogen–Polystyrene Microcellular Foams.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 263 (1–3): 336–40. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.056>.
- Kumar, Vipin, and Paul J. Stolarczuk. 1999. “Microcellular PET Foams Produced by the Solid State Process.” In *Imaging and Image Analysis Applications for Plastics*, 241–47. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-188420781-5.50030-9>.

- Kumar, Vipin, and John E. Weller. 1994. "A Model for the Unfoamed Skin on Microcellular Foams." *Polymer Engineering and Science* 34 (3): 169–73. <https://doi.org/10.1002/pen.760340302>.
- Kundra, Pawan, Simant R. Upreti, Ali Lohi, and Jiangning Wu. 2011. "Experimental Determination of Composition-Dependent Diffusivity of Carbon Dioxide in Polypropylene." *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (1): 21–26. <https://doi.org/10.1021/je100622u>.
- Lacombe, Robert H., and Isaac C. Sanchez. 1976. "Statistical Thermodynamics of Fluid Mixtures." *The Journal of Physical Chemistry* 80 (23): 2568–80. <https://doi.org/10.1021/j100564a009>.
- Landrock, Arthur H. 1995. *Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications*. Park Ridge, New Jersey, U.S.: Noyes Publications.
- Lavon, Ilana, and Joseph Kost. 1998. "Mass Transport Enhancement by Ultrasound in Non-Degradable Polymeric Controlled Release Systems." *Journal of Controlled Release* 54 (1): 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(97\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(97)00112-0).
- Lawrence E Kinsler. 2000. *Fundamental of Acoustic*. Fourth. John Wiley & Sons, Inc.
- Lebon, G.S. Bruno, Iakovos Tzanakis, Koulis Pericleous, and Dmitry Eskin. 2018. "Experimental and Numerical Investigation of Acoustic Pressures in Different Liquids." *Ultrasonics Sonochemistry* 42 (April): 411–21. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.002>.
- Lee, Jason K., Selina X. Yao, Guangming Li, Martin B. G. Jun, and Patrick C. Lee. 2017. "Measurement Methods for Solubility and Diffusivity of Gases and Supercritical Fluids in Polymers and Its Applications." *Polymer Reviews* 57 (4): 695–747. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1329209>.
- Lee, S -T, and Chul B. Park. 2014. *Foam Extrusion: Principles and Practice, Second Edition*. Boca Raton : Taylor & Francis, CRC Press, 2014. |: CRC Press.

- Lee, Shau-Tarng, and Chul B. Park, eds. 2017. *Polymeric Foams: Innovations in Processes, Technologies, and Products*. Boca Raton : Taylor & Francis, CRC Press, 2017. |: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315369365>.
- Lee, Shau-Tarng, and N.S. Ramesh, eds. 2004a. *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*. Polymeric Foams Series 1. Boca Raton: CRC Press.
- Lee, Shau-Tarng, and N.S. Ramesh, eds. 2004b. *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*. Polymeric Foams Series 1. Boca Raton: CRC Press.
- Lee, Shau-Tarng, Chul B. Park, and N. S. Ramesh. 2007. *Polymeric Foams: Science and Technology*. Polymeric Foams Series 3. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- Lee, Shau-Tarng, and Dieter P. K. Scholz, eds. 2009. *Polymeric Foams: Technology and Developments in Regulation, Process, and Products*. Polymeric Foams. Boca Raton: CRC Press.
- Legay, Mathieu, Nicolas Gondrexon, Stéphane Le Person, Primius Boldo, and André Bontemps. 2011. “Enhancement of Heat Transfer by Ultrasound: Review and Recent Advances.” *International Journal of Chemical Engineering* 2011: 1–17. <https://doi.org/10.1155/2011/670108>.
- Leighton, Timothy G. 1994. *The Acoustic Bubble*. London: Acad. Press.
- Li, Manman, Xiaomiao Cao, and Yuanxiang Luo. 2014. “Cell Structure and Impact Properties of Foamed Polystyrene in Constrained Conditions Using Supercritical Carbon Dioxide.” *Iranian Polymer Journal* 23 (10): 775–81. <https://doi.org/10.1007/s13726-014-0273-4>.
- Li, Ruosong, Dan Zeng, Qinli Liu, Zhao Jiang, and Tao Fang. 2015. “Glass Transition Temperature in Microcellular Foaming Process with Supercritical Carbon Dioxide: A Review.” *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 54 (2): 119–27. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.955203>.
- Liao, Xin, Chang Chun Wang, and Xiao Miao Cao. 2013. “Research on the Tensile Properties of Microcellular PS with Supercritical CO₂.” *Advanced Materials Research* 781–784 (September): 395–402. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.395>.

- Litovitz, Theodore A. 1951. "Ultrasonic Absorption of Glycerin in the Liquid and Vitreous State." *The Journal of the Acoustical Society of America* 23 (1): 75–79. <https://doi.org/10.1121/1.1906732>.
- Liu, Bo, Hesheng Xia, Guoxia Fei, Guo Li, and Wenru Fan. 2013. "High-Intensity Focused Ultrasound-Induced Thermal Effect for Solid Polymer Materials." *Macromolecular Chemistry and Physics* 214 (22): 2519–27. <https://doi.org/10.1002/macp.201300320>.
- Liu, Shanqiu, Joost Duvigneau, and G. Julius Vancso. 2015. "Nanocellular Polymer Foams as Promising High Performance Thermal Insulation Materials." *European Polymer Journal* 65 (April): 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.01.039>.
- Lubetkin, S. D. 2003. "Why Is It Much Easier To Nucleate Gas Bubbles than Theory Predicts?" *Langmuir* 19 (7): 2575–87. <https://doi.org/10.1021/la0266381>.
- Mamvura, Tirivaviri A., Sunny E. Iyuke, and Anthony E. Paterson. 2018. "Energy Changes during Use of High-Power Ultrasound on Food Grade Surfaces." *South African Journal of Chemical Engineering* 25 (June): 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.12.001>.
- MarketWatch. 2018. "Polymer Foam Market Is Likely to Show Significant Growth between 2018 - 2024." MarketWatch. 2018. <https://www.marketwatch.com/press-release/polymer-foam-market-is-likely-to-show-significant-growth-between-2018---2024-2018-10-05>.
- Martini, Jane Ellen. 1981. "The Production And Analysis of Microcellular Foam." M.S Thesis, Cambridge, Massachusetts, United States of America: Massachusetts Institute of Technology.
- Mason, Timothy, and Dietmar Peters. 2002. *Uses and Applications of Ultrasound, 2nd Edition*. Elsevier Science.
- Moholkar, Vijayanand S., Shishir P. Sable, and Aniruddha B. Pandit. 2000. "Mapping the Cavitation Intensity in an Ultrasonic Bath Using the Acoustic Emission." *AIChE Journal* 46 (4): 684–94. <https://doi.org/10.1002/aic.690460404>.

- Mohyeddin, Ali, and Abdolhosein Fereidoon. 2011. “A Semi-Empirical Model for Density Gradient in Microcellular Thermoplastic Foams.” *Journal of Cellular Plastics* 47 (5): 413–28. <https://doi.org/10.1177/0021955X11406003>.
- Mozaffari, Farkhondeh, Hossein Eslami, and Jalil Moghadasi. 2010. “Molecular Dynamics Simulation of Diffusion and Permeation of Gases in Polystyrene.” *Polymer* 51 (1): 300–307. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.10.072>.
- Nadella, Krishna, Vipin Kumar, and Wei Li. 2002. “Novel Microcellular Plastics for Lightweight and Energy Efficient Building Applications.” In *Advances in Building Technology*, 121–28. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-008044100-9/50016-4>.
- Nee, Andrew Y. C., ed. 2015. *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*. London: Springer Reference.
- Niemczewski, B. 1980. “A Comparison of Ultrasonic Cavitation Intensity in Liquids.” *Ultrasonics* 18 (3): 107–10. [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(80\)90021-9](https://doi.org/10.1016/0041-624X(80)90021-9).
- Niemczewski, B. 2007. “Observations of Water Cavitation Intensity under Practical Ultrasonic Cleaning Conditions.” *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (1): 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.11.009>.
- Niemczewski, Bogdan. 2014. “Cavitation Intensity of Water under Practical Ultrasonic Cleaning Conditions.” *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (1): 354–59. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.003>.
- Nomura, Shinfuku, Koichi Murakami, and Yuuichi Sasaki. 2000. “Streaming Induced by Ultrasonic Vibration in a Water Vessel.” *Japanese Journal of Applied Physics* 39 (Part 1, No. 6A): 3636–40. <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.3636>.
- Okolieocha, Chimezie, Daniel Raps, Kalaivani Subramaniam, and Volker Altstädt. 2015. “Microcellular to Nanocellular Polymer Foams: Progress (2004–2015) and Future Directions – A Review.” *European Polymer Journal* 73 (December): 500–519. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001>.

- Onsager, Lars. 1931. "Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I." *Physical Review* 37 (4): 405–26. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405>.
- Ott, Brian A., and G. Caneba. 2010. "Solubility of Supercritical CO₂ in Polystyrene during Foam Formation via Statistical Associated Fluid Theory (SAFT) Equation of State." *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 09 (05): 411–26. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2010.95029>.
- Panayiotou, Constantinos G. 1987. "Lattice-Fluid Theory of Polymer Solutions." *Macromolecules* 20 (4): 861–71. <https://doi.org/10.1021/ma00170a026>.
- Parker, Kevin J. 1983. "Ultrasonic Attenuation and Absorption in Liver Tissue." *Ultrasound in Medicine & Biology* 9 (4): 363–69. [https://doi.org/10.1016/0301-5629\(83\)90089-3](https://doi.org/10.1016/0301-5629(83)90089-3).
- Pierce, Allan D. 2007. "Mathematical Theory of Wave Propagation." In *Encyclopedia of Acoustics*, 21–37. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470172513.ch2>.
- Plastics Insight. 2017. "Polystyrene (PS) Production, Price and Market." Plastics Insight. 2017. <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polystyrene/>.
- Pohlhammer, J., and W. D. O'Brien. 1981. "Dependence of the Ultrasonic Scatter Coefficient on Collagen Concentration in Mammalian Tissues." *The Journal of the Acoustical Society of America* 69 (1): 283–85. <https://doi.org/10.1121/1.385349>.
- Poling, B.E., J.M. Prausnitz, and J.P. O'Connell. 2000. *The Properties of Gases and Liquids 5E*. McGraw Hill Professional. McGraw-Hill Education. <https://books.google.co.id/books?id=9tGclC3ZRX0C>.
- Rahimi, Masoud, Maryam Dehbani, and Mahdieh Abolhasani. 2012. "Experimental Study on the Effects of Acoustic Streaming of High Frequency Ultrasonic Waves on Convective Heat Transfer: Effects of Transducer Position and Wave Interference." *International Communications in Heat and Mass Transfer* 39 (5): 720–25. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2012.03.013>.
- Raps, Daniel, Nemat Hossieny, Chul B. Park, and Volker Altstädt. 2015. "Past and Present Developments in Polymer Bead Foams and Bead Foaming

- Technology.” *Polymer* 56 (January): 5–19. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.078>.
- Reglero Ruiz, José Antonio, Michel Vincent, Jean-François Agassant, Tarik Sadik, Caroline Pillon, and Christian Carrot. 2015. “Polymer Foaming with Chemical Blowing Agents: Experiment and Modeling.” *Polymer Engineering & Science* 55 (9): 2018–29. <https://doi.org/10.1002/pen.24044>.
- Reuters. 2018. “At 4.5% CAGR, Polystyrene Market and EPS Industry Set to Register 49 Billion USD by 2025 - Reuters.” 2018. <https://www.reuters.com/brandfeatures/venture-capital/article?id=70186>.
- Reiss, Howard. 1950. “The Kinetics of Phase Transitions in Binary Systems.” *The Journal of Chemical Physics* 18 (6): 840–48. <https://doi.org/10.1063/1.1747784>.
- Rezvanpanah, Elham, S. Reza Ghaffarian Anbaran, and Ernesto Di Maio. 2017. “Carbon Nanotubes in Microwave Foaming of Thermoplastics.” *Carbon* 125 (December): 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.035>.
- Ruiz, Jose Antonio Reglero, Jean Marc-Tallon, Matthieu Pedros, and Michel Dumon. 2011. “Two-Step Micro Cellular Foaming of Amorphous Polymers in Supercritical CO₂.” *The Journal of Supercritical Fluids* 57 (1): 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.01.011>.
- Ruiz, Jose Antonio Reglero, Matthieu Pedros, Jean-Marc Tallon, and Michel Dumon. 2011. “Micro and Nano Cellular Amorphous Polymers (PMMA, PS) in Supercritical CO₂ Assisted by Nanostructured CO₂-Philic Block Copolymers – One Step Foaming Process.” *The Journal of Supercritical Fluids* 58 (1): 168–76. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.04.022>.
- Salerno, Aurelio, and Concepción Domingo. 2019. “Polycaprolactone Foams Prepared by Supercritical CO₂ Batch Foaming of Polymer/Organic Solvent Solutions.” *The Journal of Supercritical Fluids* 143 (January): 146–56. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.08.006>.
- Sanchez, Isaac C, and Robert H Lacombe. 1978. “Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions.” *American Chemical Society* 11: 12.

- Sato, Yoshiyuki, Koji Fujiwara, Tadao Takikawa, Sumarno, Shigeki Takishima, and Hirokatsu Masuoka. 1999. "Solubilities and Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide and Nitrogen in Polypropylene, High-Density Polyethylene, and Polystyrene under High Pressures and Temperatures." *Fluid Phase Equilibria* 162 (1–2): 261–76. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00217-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00217-4).
- Sato, Yoshiyuki, Tadao Takikawa, Shigeki Takishima, and Hirokatsu Masuoka. 2001. "Solubilities and Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide in Poly(Vinyl Acetate) and Polystyrene." *The Journal of Supercritical Fluids* 19 (2): 187–98. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(00\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(00)00092-9).
- Sato, Yoshiyuki, Tadao Takikawa, Michiyo Yamane, Shigeki Takishima, and Hirokatsu Masuoka. 2002. "Solubility of Carbon Dioxide in PPO and PPO/PS Blends." *Fluid Phase Equilibria* 194–197 (March): 847–58. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00687-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00687-2).
- Sato, Yoshiyuki, Shigeki Takishima, Hirokatsu Masuoka, and Sumarno. 2000. "Production of Polystyrene Microcellular Foam Plastics and a Comparison of Late- and Quick-Heating." *Journal of Applied Polymer Science* 77: 13.
- Sato, Yoshiyuki, Ming Wang, Toru Iketani, Shigeki Takishima, Hirokatsu Masuoka, Taku Watanabe, and Yoshihito Fukasawa. 2005. "Solubility of HFC-134a, HCFC-142b, Butane, and Isobutane in Low-Density Polyethylene Melt." *Fluid Phase Equilibria* 232 (1–2): 7.
- Sato, Yoshiyuki, Masashi Yurugi, Koji Fujiwara, Shigeki Takishima, and Hirokatsu Masuoka. 1996. "Solubilities of Carbon Dioxide and Nitrogen in Polystyrene under High Temperature and Pressure." *Fluid Phase Equilibria* 125 (1–2): 129–38. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03094-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03094-4).
- Schaaffs, Werner. 2013. *Molekularakustik: Eine Einführung in die Zusammenhänge Zwischen Ultraschall und Molekülstruktur in Flüssigkeiten und Gasen*. Springer-Verlag.
- Segur, J. B., and Helen E. Oberstar. 1951. "Viscosity of Glycerol and Its Aqueous Solutions." *Industrial & Engineering Chemistry* 43 (9): 2117–20. <https://doi.org/10.1021/ie50501a040>.

- Shieh, Yeonc-Tarnc. 1996. "Interaction of Supercritical Carbon Dioxide with Polymers. II. Amorphous Polymers." *Applied Polymer* 59 (4): 11.
- Simha, Robert, and Thomas Somcynsky. 1969. "On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluids." *Macromolecules* 2 (4): 342–50. <https://doi.org/10.1021/ma60010a005>.
- Song, Seung A., Hyun Ju Oh, Bu Gi Kim, and Seong Su Kim. 2013. "Novel Foaming Methods to Fabricate Activated Carbon Reinforced Microcellular Phenolic Foams." *Composites Science and Technology* 76 (March): 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.12.018>.
- Sorrentino, L., M. Aurilia, and S. Iannace. 2011. "Polymeric Foams from High-Performance Thermoplastics." *Advances in Polymer Technology* 30 (3): 234–43. <https://doi.org/10.1002/adv.20219>.
- Stiel, Leonard I., and Daniel F. Harnish. 1976. "Solubility of Gases and Liquids in Molten Polystyrene." *AICHE Journal* 22 (1): 117–22. <https://doi.org/10.1002/aic.690220114>.
- Suh, Nam P. 2003. "Impact of microcellular plastics on industrial practice and academic research." *Macromolecular Symposia* 201 (1): 187–202. <https://doi.org/10.1002/masy.200351122>.
- Sumarno, Tomoko Sunada, Yoshiyuki Sato, Shigeki Takishima, and Hirokatsu Masuoka. 2000. "Polystyrene Microcellular Plastic Generation by Quick-Heating Process at High Temperature." *Polymer Engineering & Science* 40 (7): 1510–21. <https://doi.org/10.1002/pen.11280>.
- Sun, Ying, Yumi Ueda, Hiroyuki Saganaga, Masashi Haruki, Shin-ichi Kihara, and Shigeki Takishima. 2015. "Pressure Drop Threshold in the Foaming of Low-Density Polyethylene, Polystyrene, and Polypropylene Using CO₂ and N₂ as Foaming Agents." *The Journal of Supercritical Fluids* 103 (August): 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.04.027>.
- Sun, Ying, Yumi Ueda, Hiroyuki Saganaga, Masashi Haruki, Shin-ichi Kihara, and Shigeki Takishima. 2016. "Experimental and Simulation Study of the Physical Foaming Process Using High-Pressure CO₂." *The Journal of Supercritical Fluids* 107 (January): 733–45. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.08.001>.

- Tangsopa, Worapol, and Jatuporn Thongsri. 2019. “Development of an Industrial Ultrasonic Cleaning Tank Based on Harmonic Response Analysis.” *Ultrasonics* 91 (January): 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2018.07.013>.
- Tomasko, David L., Adam Burley, Lu Feng, Shu-Kai Yeh, Koki Miyazono, Sharath Nirmal-Kumar, Isamu Kusaka, and Kurt Koelling. 2009. “Development of CO₂ for Polymer Foam Applications.” *The Journal of Supercritical Fluids* 47 (3): 493–99. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.018>.
- Torres-Sánchez, C., and J.R. Corney. 2008. “Effects of Ultrasound on Polymeric Foam Porosity.” *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (4): 408–15. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.05.002>.
- Torres-Sánchez, Carmen, and Jonathan R Corney. 2008. “Simulation of the Acoustic Environment for the Manufacture of Graded Porosity Materials by Sonication.” *Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference 2008 Hannover*, 6.
- Tsivintzelis, Ioannis, Georgia Sanxaridou, Eleni Pavlidou, and Costas Panayiotou. 2016. “Foaming of Polymers with Supercritical Fluids: A Thermodynamic Investigation.” *The Journal of Supercritical Fluids* 110 (April): 240–50. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.11.025>.
- Tzanakis, I., G.S.B. Lebon, D.G. Eskin, and K.A. Pericleous. 2017. “Characterizing the Cavitation Development and Acoustic Spectrum in Various Liquids.” *Ultrasonics Sonochemistry* 34 (January): 651–62. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.034>.
- Urbanczyk, Laetitia, Cédric Calberg, Christophe Detrembleur, Christine Jérôme, and Michaël Alexandre. 2010. “Batch Foaming of SAN/Clay Nanocomposites with ScCO₂: A Very Tunable Way of Controlling the Cellular Morphology.” *Polymer* 51 (15): 3520–31. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.037>.
- Vieth, W.R, and K.J Sladek. 1965. “A Model for Diffusion in a Glassy Polymer.” *Journal of Colloid Science* 20 (9): 1014–33. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90071-1](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90071-1).

- Volk, Andreas, and Christian J. Kähler. 2018. “Density Model for Aqueous Glycerol Solutions.” *Experiments in Fluids* 59 (5): 75. <https://doi.org/10.1007/s00348-018-2527-y>.
- Volmer, M., and A. Weber. 1926. “Keimbildung in übersättigten Gebilden.” *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 119U (1). <https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927>.
- Vrentas, J. S., and J. L. Duda. 1977. “Diffusion in Polymer—Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-Volume Theory.” *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 15 (3): 403–16. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150302>.
- Vrentas, J. S., and C. M. Vrentas. 1991. “Sorption in Glassy Polymers.” *Macromolecules* 24 (9): 2404–12. <https://doi.org/10.1021/ma00009a043>.
- Wang, Jing, Wentao Zhai, Jianqiang Ling, Bin Shen, Wenge Zheng, and Chul B. Park. 2011. “Ultrasonic Irradiation Enhanced Cell Nucleation in Microcellular Poly(Lactic Acid): A Novel Approach to Reduce Cell Size Distribution and Increase Foam Expansion.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (24): 13840–47. <https://doi.org/10.1021/ie201643j>.
- Weller, John E., and Vipin Kumar. 2010. “Solid-State Microcellular Polycarbonate Foams. II. The Effect of Cell Size on Tensile Properties.” *Polymer Engineering & Science* 50 (11): 2170–75. <https://doi.org/10.1002/pen.21737>.
- Wessling, M., Z. Borneman, Th. Van Den Boomgaard, and C. A. Smolders. 1994. “Carbon Dioxide Foaming of Glassy Polymers.” *Journal of Applied Polymer Science* 53 (11): 1497–1512. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070531112>.
- Wibawa, Gede, Masaki Takahashi, Yoshiyuki Sato, Shigeki Takishima, and Hirokatsu Masuoka. 2002. “Solubility of Seven Nonpolar Organic Solvents in Four Polymers Using the Piezoelectric–Quartz Sorption Method.” *Journal of Chemical & Engineering Data* 47 (3): 518–24. <https://doi.org/10.1021/je010310c>.

- Wilson, Wayne D. 1959. "Speed of Sound in Distilled Water as a Function of Temperature and Pressure." *The Journal of the Acoustical Society of America* 31 (8): 1067–72. <https://doi.org/10.1121/1.1907828>.
- Wissinger, R. G., and M. E. Paulaitis. 1987. "Swelling and Sorption in Polymer-CO₂ Mixtures at Elevated Pressures." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 25 (12): 2497–2510. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090251206>.
- Wissinger, R. G., and M. E. Paulaitis. 1991. "Glass Transitions in Polymer / CO₂ Mixtures at Elevated Pressures." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 29 (5): 631–33. <https://doi.org/10.1002/polb.1991.090290513>.
- Wong, Anson, Huimin Guo, Vipin Kumar, Chul B. Park, and Nam P. Suh. 2016. "Microcellular Plastics: MICROCELLULAR PLASTICS." In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, edited by John Wiley & Sons, Inc., 1–57. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst468.pub2>.
- Wood, Richard James, Judy Lee, and Madeleine J. Bussemaker. 2017. "A Parametric Review of Sonochemistry: Control and Augmentation of Sonochemical Activity in Aqueous Solutions." *Ultrasonics Sonochemistry* 38 (September): 351–70. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.030>.
- Wypych, George. 2017. *Handbook of Foaming and Blowing Agents*. Toronto: ChemTec Publishing.
- Yang, Mingtao, and Jiang Li. 2018. "Continuous Ultrasound-Assisted Fabrication of Lightweight Polypropylene Foam with Low Thermal Conductivity and Excellent Sound Insulation Properties." *Polymer Engineering & Science* 58 (9): 1678–84. <https://doi.org/10.1002/pen.24758>.
- Yasui, Kyuichi. 2018. *Acoustic Cavitation and Bubble Dynamics*. SpringerBriefs in Molecular Science. Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-68237-2>.
- Yasui, Kyuichi, and Muthupandian Ashokkumar. 2011. "Fundamentals of Acoustic Cavitation and Sonochemistry." In *Theoretical and Experimental*

Sonochemistry Involving Inorganic Systems, 1–29. Dordrecht: Springer Netherlands.

- Yeh, Shu-Kai, Yu-Che Liu, Chien-Chia Chu, Kung-Chin Chang, and Sea-Fue Wang. 2017. “Mechanical Properties of Microcellular and Nanocellular Thermoplastic Polyurethane Nanocomposite Foams Created Using Supercritical Carbon Dioxide.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (30): 8499–8507. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00942>.
- Yetkin, Salih Hakan, Huseyin Unal, Abdullah Mimaroglu, and Fehim Findik. 2013. “Influence of Process Parameters on the Mechanical and Foaming Properties of PP Polymer and PP/TALC/EPDM Composites.” *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 52 (5): 433–39. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.748802>.
- Yoon, Jae D, and Sung W Cha. 2001. “Change of Glass Transition Temperature of Polymers Containing Gas.” *Polymer Testing* 20 (3): 287–93. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(00\)00034-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(00)00034-9).
- Zhai, Wentao, Jian Yu, and Jiasong He. 2008. “Ultrasonic Irradiation Enhanced Cell Nucleation: An Effective Approach to Microcellular Foams of Both High Cell Density and Expansion Ratio.” *Polymer* 49 (10): 2430–34. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.002>.
- Zhang, Zhiyi, and Y Paul Handa. 1998. “An in Situ Study of Plasticization of Polymers by High-Pressure Gases.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 36: 6.

"There does not exist a category of science to which one can give the name applied science. There are science and the applications of science, bound together as the fruit of the tree which bears it"

- Louis Pasteur (1822–1895)

A-1
LAMPIRAN

Lampiran A1 berikut berisi perhitungan rasio volume ekspansi dan densitas bulk untuk hasil proses foaming. Prosedur mengikuti apa yang sudah dijelaskan pada sub-bab **3.1.7.ii**

Contoh perhitungan berdasarkan data percobaan spesimen yang *di-foam* dengan ultrasonik dengan suhu *foaming* 80 °C selama 20 detik.

Massa kawat (pemberat, kawat, dan karet) :

Keterangan	Spesimen 1	Spesimen 2	Spesimen 3	Rata-rata
Luar air	6.3186	6.3218	6.3225	6.3186
Dalam air	5.5431	5.5666	5.5879	5.5431

Spesimen Plastik Awal

$$\text{Massa spesimen} = \text{Massa spesimen luar air} - \text{Massa kawat}$$

Dimana,

Massa spesimen : Massa spesimen polimer (g)

Massa spesimen luar air : Massa spesimen polimer di luar air (g)

Massa kawat : Massa kawat (g)

Contoh perhitungan :

Massa luar air : 6.3186 g

Massa kawat : 0,1789 g

Maka :

$$\text{Massa spesimen} = \text{Massa spesimen luar air} - \text{massa kawat}$$

$$= 6,3186 - 0,1789$$

$$= 0.0067 \text{ g}$$

$$V_i = \frac{\text{Massa spesimen luar air} - \text{Massa spesimen dalam air}}{\rho_{\text{air}}}$$

Dimana,

V_i	: Volume awal spesimen polimer (cm^3)
Massa spesimen luar air	: Massa spesimen polimer di luar air (g)
Massa spesimen dalam air	: Massa spesimen polimer di dalam air (g)
ρ_{air}	: Densitas air (g/cm^3)

Contoh perhitungan :

Massa spesimen luar air	: 0,0764 g
Massa kawat	: 0,1789 g
ρ_{air} (suhu 28 °C)	: 0,9962 g/cm^3

Maka :

$$\begin{aligned}
 V_i &= \frac{\text{Massa spesimen luar air} - \text{Massa spesimen dalam air}}{\rho_{\text{air}}} \\
 &= \frac{0,0764 - 0,0067}{0,9962} \\
 &= 0,0700 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

Spesimen	Suhu (°C)	ρ_{air} (g/cm^3)	Massa Spesimen Awal (g)				
			Luar Air				
			1	2	3	Rata-rata	Massa Spesimen
1	29	0.9959	6.3186	6.3218	6.3225	6.3210	0.0764
2			6.3225	6.3278	6.3300	6.3268	0.0822
3			6.3119	6.3142	6.3187	6.3149	0.0704

Spesimen	Massa Spesimen Awal (g)					V_i	V_i Rata-rata		
	Dalam Air								
	1	2	3	Rata-rata	Massa Spesimen				
1	5.5431	5.5666	5.5879	5.5659	0.0067	0.0700	0.0674		
2	5.5572	5.5584	5.5703	5.5620	0.0028	0.0798			
3	5.5743	5.5763	5.5813	5.5773	0.0181	0.0525			

Foam

$$\text{Massa } foam = \text{ Massa } foam \text{ luar air} - \text{ Massa kawat}$$

Dimana,

Massa <i>foam</i>	: Massa <i>foam</i> polimer (g)
Massa <i>foam</i> luar air	: Massa <i>foam</i> polimer di luar air (g)
Massa kawat	: Massa kawat (g)

Contoh perhitungan :

Massa <i>foam</i> luar air	: 6,3536 g
Massa kawat	: 6,2445 g

Maka :

$$\begin{aligned}\text{Massa } foam &= \text{ Massa } foam \text{ luar air} - \text{ Massa kawat} \\ &= 6,3536 - 6,2445 \\ &= 0,1091 \text{ g}\end{aligned}$$

$$V_f = \frac{\text{Massa } foam \text{ luar air} - \text{ Massa } foam \text{ dalam air}}{\rho_{\text{air}}}$$

Dimana,

V_f	: Volume <i>foam</i> polimer (cm^3)
Massa <i>foam</i> luar air	: Massa <i>foam</i> polimer di luar air (g)
Massa <i>foam</i> dalam air	: Massa <i>foam</i> polimer di dalam air (g)
ρ_{air}	: Densitas air (g/cm^3)

Contoh perhitungan :

Massa <i>foam</i> luar air	: 6,3536 g
Massa <i>foam</i> dalam air	: - 0,2064 g
ρ_{air}	: 0,9965 g/cm^3

Maka :

$$V_f = \frac{\text{Massa } foam \text{ luar air} - \text{Massa } foam \text{ dalam air}}{\rho_{\text{air}}}$$

$$= \frac{6,3536 - (-0,2064)}{0,9965}$$

$$= 0,3165 \text{ cm}^3$$

Spesimen	Suhu (°C)	ρ_{air} (g/cm ³)	Massa <i>foam</i> (g)				
			Luar Air				
			1	2	3	Rata-rata	Massa <i>foam</i>
1	27	0.9965	6.3535	6.3536	6.3537	6.3536	0.1091
2			6.3614	6.3616	6.3621	6.3617	0.1172
3			6.3569	6.3535	6.3567	6.3557	0.1112

Spesimen	Massa <i>foam</i> (g)					V_f	V_f Rata-Rata		
	Dalam Air								
	1	2	3	Rata-rata	Massa <i>foam</i>				
1	5.3332	5.3850	5.3402	5.3528	-0.2064	0.3165	0.3344		
2	5.3042	5.3037	5.3046	5.3042	-0.2550	0.3735			
3	5.3570	5.3589	5.3591	5.3583	-0.2008	0.3131			

Perhitungan pertambahan volume, rasio volume ekspansi, dan densitas *foam*.

$$\Delta V = V_f - V_i$$

Dimana,

$$\Delta V : \text{Pertambahan volume}$$

Contoh perhitungan :

$$V_i : 0,0674 \text{ cm}^3$$

$$V_f : 0,3344 \text{ cm}^3$$

Maka :

$$\Delta V = V_f - V_i$$

$$= 0,3344 - 0,0674$$

$$= 0,2670 \text{ cm}^3$$

$$\text{VER} = \frac{V_f - V_i}{V_i} = \frac{\Delta V}{V_i}$$

Dimana,

VER : Volume Ekspansi Rasio

Contoh perhitungan :

ΔV : 0,2670 cm³

V_i : 0,0674 cm³

Maka :

$$\begin{aligned}\text{VER} &= \frac{V_f - V_i}{V_i} = \frac{\Delta V}{V_i} \\ &= \frac{0,2670}{0,0674} \\ &= 3.9598\end{aligned}$$

$$\rho_{foam} = \frac{\text{Massa } foam \text{ luar air}}{V_f}$$

Dimana,

ρ_{foam} : Densitas *foam* polimer (g/cm³)

Contoh perhitungan :

Massa *foam* luar air : 0,1091 g

V_f : 0,3344 cm³

Maka :

$$\begin{aligned}\rho_{foam} &= \frac{\text{Massa } foam \text{ luar air}}{V_f} \\ &= \frac{0,1091}{0,3344} \\ &= 0,3378 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

Pertambahan Volume	VER	ρ_{foam}	ρ_{foam} Rata-Rata
0,2670	3.9598	0,3446	0,3378
		0,3137	
		0,3551	

Tabel App-A1.1. Data perhitungan rasio volume ekspansi dan densitas bulk (Tekanan Penjenuhan = 20 MPa) **foaming dengan ultrasonic**

Variabel	Tekanan Penjenuhan(MPa)	Waktu foaming (s)	Suhu foaming (°C)	Spesimen	Suhu Pengukuran(°C)	ρ_i	Berat spesimen awal (g)									V_o	Vo Rata-Rata	Suhu (°C)	ρ_i			
							Massa Luar Air					Dalam Air										
							1	2	3	rata-rata	masa spesimen	I	II	III	rata-rata	massa spesimen						
Foaming Ultrasonik	20	20	40	1	28	0.9962	6.3425	6.3423	6.3425	6.3424	0.1301	5.5568	5.5571	5.5570	5.5570	0.0039	0.1266	0.1345	28	0.9962		
				2			6.3455	6.3456	6.3451	6.3454	0.1330	5.5407	5.5407	5.5410	5.5408	-0.0122	0.1458					
				3			6.3483	6.3482	6.3479	6.3481	0.1358	5.5583	5.5573	5.5590	5.5582	0.0052	0.1311					
Foaming Ultrasonik	20	20	50	1	27	0.9965	6.3583	6.3585	6.3584	6.3584	0.1139	5.5505	5.5507	5.5507	5.5506	-0.0085	0.1228	0.1149	28	0.9962		
				2			6.3574	6.3571	6.3572	6.3572	0.1127	5.5596	5.5597	5.5595	5.5596	0.0004	0.1127					
				3			6.3472	6.3468	6.3459	6.3466	0.1021	5.5521	5.5521	5.5525	5.5525	-0.0067	0.1092					
Foaming Ultrasonik	20	20	60	1	28	0.9962	6.3660	6.3655	6.3653	6.3656	0.1532	5.5642	5.5637	5.5658	5.5646	0.0115	0.1422	0.1400	28	0.9962		
				2			6.3611	6.3610	6.3608	6.3610	0.1486	5.5540	5.5614	5.5634	5.5596	0.0066	0.1426					
				3			6.3557	6.3557	6.3553	6.3556	0.1432	5.5602	5.5627	5.5620	5.5616	0.0086	0.1351					
Foaming Ultrasonik	20	20	70	1	28	0.9962	6.3605	6.3607	6.3607	6.3606	0.1161	5.5462	5.5595	5.5611	5.5556	-0.0036	0.1201	0.1216	28	0.9962		
				2			6.3692	6.3691	6.3689	6.3691	0.1245	5.5586	5.5590	5.5599	5.5592	0.0000	0.1250					
				3			6.3616	6.3615	6.3612	6.3614	0.1169	5.5565	5.5564	5.5574	5.5568	-0.0024	0.1198					
Foaming Ultrasonik	20	20	80	1	29	0.9959	6.3186	6.3218	6.3225	6.3210	0.0764	5.5431	5.5666	5.5879	5.5659	0.0067	0.0700	0.0674	27	0.9965		
				2			6.3225	6.3278	6.3300	6.3268	0.0822	5.5572	5.5584	5.5703	5.5620	0.0028	0.0798					
				3			6.3119	6.3142	6.3187	6.3149	0.0704	5.5743	5.5763	5.5813	5.5773	0.0181	0.0525					

Variabel	Tekanan Penjenuhan(MPa)	Waktu foaming (s)	Suhu foaming (°C)	Spesimen	Suhu Pengukuran(°C)	ρ_i	Berat foam (g)									V_f	V_{foam} Rata-Rata	Pertambahan Volume	VER	ρ_{foam}	bulk density					
							Massa Luar Air					Dalam Air														
							1	2	3	rata-rata	masa foam	I	II	III	rata-rata	masa foam										
Foaming Ultrasonik	20	20	40	1	28	0.9962	6.3477	6.3470	6.3470	6.3472	0.1027	5.4902	5.5093	5.5131	5.5042	-0.0550	0.1583	0.1605	0.0260	0.1935	0.6489	0.6419				
				2			6.3480	6.3480	6.3480	6.3480	0.1035	5.4954	5.5031	5.4972	5.4986	-0.0606	0.1647									
				3			6.3477	6.3474	6.3472	6.3474	0.1029	5.5041	5.5047	5.5032	5.5040	-0.0552	0.1587									
Foaming Ultrasonik	20	20	50	1	27	0.9962	6.3443	6.3442	6.3441	6.3442	0.0997	5.4880	5.4884	5.4889	5.4884	-0.0707	0.1710	0.1955	0.0806	0.7015	0.5827	0.5599				
				2			6.3561	6.3559	6.3558	6.3559	0.1114	5.4676	5.4716	5.4681	5.4691	-0.0901	0.2022									
				3			6.3611	6.3608	6.3609	6.3609	0.1164	5.4624	5.4636	5.4637	5.4632	-0.0959	0.2131									
Foaming Ultrasonik	20	20	60	1	28	0.9962	6.3597	6.3595	6.3594	6.3595	0.1150	5.4235	5.4233	5.4230	5.4233	-0.1359	0.2519	0.2661	0.1261	0.9008	0.4566	0.4530				
				2			6.3694	6.3695	6.3694	6.3694	0.1249	5.4124	5.4124	5.4126	5.4125	-0.1466	0.2726									
				3			6.3662	6.3661	6.3661	6.3661	0.1216	5.4079	5.4081	5.4080	5.4080	-0.1512	0.2738									
Foaming Ultrasonik	20	20	70	1	28	0.9962	6.3651	6.3652	6.3651	6.3651	0.1206	5.4106	5.4145	5.4137	5.4129	-0.1462	0.2679	0.2680	0.1464	1.2033	0.4577	0.4508				
				2			6.3670	6.3667	6.3665	6.3667	0.1222	5.4150	5.4152	5.4160	5.4154	-0.1438	0.2670									
				3			6.3643	6.3643	6.3639	6.3642	0.1196	5.4110	5.4109	5.4102	5.4107	-0.1485	0.2691									
Foaming Ultrasonik	20	20	80	1	29	0.9959	6.3535	6.3536	6.3537	6.3536	0.1091	5.3332	5.3850	5.3402	5.3528	-0.2064	0.3165	0.3344	0.2670	3.9598	0.3446	0.3378				
				2			6.3614	6.3616	6.3621	6.3617	0.1172	5.3042	5.3037	5.3046	5.3042	-0.2550	0.3735									
				3			6.3569	6.3535	6.3567	6.3557	0.1112	5.3570	5.3589	5.3591	5.3583	-0.2008	0.3131									

Tabel App-A1.2. Data perhitungan rasio volume ekspansi dan densitas bulk (Tekanan Penjenuhan = 20 MPa) *foaming tanpa ultrasonic*

Variabel	Tekanan Penjenuhan(MPa)	Waktu foaming (s)	Suhu foaming (°C)	Spesimen	Suhu Pengukuran(°C)	ρ_i	Berat spesimen awal (g)									Vo	Vo Rata-Rata			
							Massa Luar Air					Dalam Air								
							1	2	3	rata-rata	massa spesimen	I	II	III	rata-rata	massa spesimen				
Foaming	20	20	60	1	29	0.9959	6.3464	6.3467	6.3467	6.3466	0.1021	5.5594	5.5573	5.5597	5.5588	-0.0004	0.1029	0.1124		
				2			6.3513	6.351	6.3509	6.3511	0.1065	5.5492	5.549	5.5475	5.5486	-0.0106	0.1176			
							6.3432	6.343	6.3432	6.3431	0.0986	5.5412	5.5416	5.5414	5.5414	-0.0178	0.1168			
Ultrasonik	20	20	50	1	28	0.9962	6.3616	6.3614	6.3615	6.3615	0.1170	5.5519	5.5524	5.5521	5.5521	-0.0070	0.1245	0.1130		
				2			6.3589	6.3592	6.3584	6.3588	0.1143	5.5631	5.5629	5.5641	5.5634	0.0042	0.1105			
							6.3568	6.3572	6.3571	6.3570	0.1125	5.5685	5.5671	5.5682	5.5679	0.0088	0.1041			
Foaming	20	20	40	1	28	0.9962	6.3594	6.3594	6.3592	6.3593	0.1148	5.5537	5.554	5.5531	5.5536	-0.0056	0.1208	0.1241		
				2			6.3583	6.3578	6.358	6.3580	0.1135	5.5386	5.5387	5.5436	5.5403	-0.0189	0.1329			
							6.3547	6.3545	6.3544	6.3545	0.1100	5.5512	5.5508	5.5507	5.5509	-0.0083	0.1187			
Ultrasonik	20	20	70	1	29	0.9959	6.3551	6.3549	6.3550	6.3550	0.1105	5.5246	5.5252	5.5249	5.5249	-0.0343	0.1453	0.1204		
				2			6.3582	6.3584	6.3585	6.3584	0.1138	5.5598	5.5599	5.5603	5.5600	0.0008	0.1135			
							6.3480	6.3480	6.3481	6.3480	0.1035	5.5604	5.5606	5.5607	5.5606	0.0014	0.1025			

Variabel	Tekanan penjenuhan(MPa)	Waktu foaming (s)	Suhu foaming (°C)	Spesimen	Suhu Pengukuran(°C)	ρ_i	Berat foam (g)									V_{foam}	V_{foam} Rata-Rata	Pertambahan Volume	VER	ρ_{foam}	bulk density			
							Massa Luar Air					Dalam Air												
							1	2	3	rata-rata	massa foam	I	II	III	rata-rata	massa foam								
Foaming	20	20	60	1	29	0.9959	6.349	6.3487	6.3490	6.3489	0.1044	5.47	5.4701	5.47	5.4700	-0.0891	0.1942	0.1926	0.0802	0.7134	0.5373			
				2			6.3528	6.3523	6.3523	6.3525	0.1079	5.4721	5.4718	5.4719	5.4719	-0.0872	0.1959							
							6.345	6.345	6.3449	6.3450	0.1004	5.4726	5.4724	5.4726	5.4725	-0.0866	0.1878							
Ultrasonik	20	20	50	1	28	0.9962	6.35	6.3501	6.35	6.3500	0.1055	5.5050	5.5048	5.5054	5.5051	-0.0541	0.1602	0.1708	0.0578	0.5109	0.6458			
				2			6.3601	6.3595	6.3594	6.3597	0.1151	5.4968	5.4972	5.4975	5.4972	-0.0620	0.1779							
							6.3548	6.3546	6.3546	6.3546	0.1101	5.495	5.496	5.496	5.4957	-0.0635	0.1743							
Foaming	20	20	40	1	28	0.9962	6.3574	6.3578	6.3572	6.3575	0.1129	5.514	5.5114	5.5158	5.5137	-0.0454	0.1590	0.1502	0.0261	0.2102	0.7104			
				2			6.3575	6.3573	6.3573	6.3574	0.1128	5.5295	5.5295	5.5298	5.5296	-0.0296	0.1429							
							6.3615	6.3614	6.3612	6.3614	0.1168	5.5252	5.5262	5.5320	5.5278	-0.0314	0.1488							
Ultrasonik	20	20	70	1	29	0.9959	6.3451	6.3450	6.3451	6.3451	0.1005	5.4648	5.4635	5.4650	5.4644	-0.0947	0.1960	0.2209	0.1005	0.8342	0.5129			
				2			6.3610	6.3608	6.3606	6.3608	0.1163	5.4520	5.4521	5.4524	5.4522	-0.1070	0.2241							
							6.3605	6.3601	6.3596	6.3601	0.1155	5.4302	5.4332	5.4358	5.4331	-0.1261	0.2426							

Tabel App-A1.3. Data perhitungan rasio volume ekspansi dan densitas bulk (Tekanan Penjenuhan = 22 MPa) **foaming dengan ultrasonic**

Variabel	Tekanan Penjenuhan(MPa)	Waktu foaming (s)	Suhu foaming (°C)	Spesimen	Suhu Pengukuran(°C)	ρ_i	Berat spesimen awal (g)									V_o	Vo Rata-Rata	Suhu (°C)	ρ_i			
							Massa Luar Air					Dalam Air										
							1	2	3	rata-rata	masa spesimen	I	II	III	rata-rata	massa spesimen						
Foaming Ultrasonik	22	20	40	1 2 3	28	0.9962	6.3513	6.3504	6.3505	6.3507	6.3507	5.5590	5.5588	5.5590	5.5589	5.5589	0.1068	0.1019	29	0.9959		
							6.3419	6.3416	6.3418	6.3418	6.3418	5.5511	5.5580	5.5555	5.5549	5.5549	0.1019					
							6.3420	6.3430	6.3420	6.3423	6.3423	5.5605	5.5603	5.5603	5.5604	5.5604	0.0970					
Foaming Ultrasonik	22	20	50	1 2 3	28	0.9962	6.3433	6.3432	6.3432	6.3432	6.3432	5.5692	5.5695	5.5656	5.5681	5.5681	0.0901	0.0898	29	0.9959		
							6.3386	6.3387	6.3385	6.3386	6.3386	5.5600	5.5694	5.5606	5.5633	5.5633	0.0902					
							6.3468	6.3469	6.3468	6.3468	6.3468	5.5713	5.5733	5.5741	5.5729	5.5729	0.0889					
Foaming Ultrasonik	22	20	60	1 2 3	28	0.9962	6.3383	6.3385	6.3386	6.3385	6.3385	5.5618	5.5632	5.5649	5.5633	5.5633	0.0901	0.0987	29	0.9959		
							6.3461	6.3464	6.3463	6.3463	6.3463	5.5534	5.5558	5.5580	5.5557	5.5557	0.1056					
							6.3422	6.3421	6.3421	6.3421	6.3421	5.5571	5.5569	5.5565	5.5568	5.5568	0.1003					
Foaming Ultrasonik	22	20	70	1 2 3	28	0.9962	6.3484	6.3482	6.3481	6.3482	6.3482	5.5614	5.5615	5.5626	5.5618	5.5618	0.1014	0.0975	28	0.9962		
							6.3367	6.3367	6.3366	6.3367	6.3367	5.5611	5.5638	5.5654	5.5634	5.5634	0.0882					
							6.3464	6.3463	6.3463	6.3463	6.3463	5.5578	5.5580	5.5592	5.5583	5.5583	0.1030					

Variabel	Tekanan Penjenuhan(MPa)	Waktu foaming (s)	Suhu foaming (°C)	Spesimen	Suhu Pengukuran(°C)	ρ_i	Berat foam (g)									V_{foam}	V _{foam} Rata-Rata	Pertambahan Volume	VER	ρ_{foam}	bulk density					
							Massa Luar Air					Dalam Air														
							1	2	3	rata-rata	masa foam	I	II	III	rata-rata	masa foam										
Foaming Ultrasonik	22	20	40	1 2 3	28	0.9962	6.3495	6.3497	6.3498	6.3497	6.3497	5.5145	5.5143	5.5145	5.5144	5.5144	0.1505	0.1500	-39.8500	-0.9962	0.6987	0.6671				
							6.3414	6.3415	6.3414	6.3414	6.3414	5.5070	5.5081	5.5096	5.5082	5.5082	0.1484									
							6.3426	6.3427	6.3429	6.3427	6.3427	5.5077	5.5056	5.5073	5.5069	5.5069	0.1511									
Foaming Ultrasonik	22	20	50	1 2 3	28	0.9962	6.3428	6.3427	6.3427	6.3427	6.3427	5.4831	5.4858	5.4862	5.4850	5.4850	0.1730	0.1659	-49.8341	-0.9967	0.5675	0.5975				
							6.3426	6.3421	6.3423	6.3423	6.3423	5.4962	5.4960	5.4958	5.4960	5.4960	0.1616									
							6.3458	6.3456	6.3452	6.3455	6.3455	5.4981	5.4979	5.4977	5.4979	5.4979	0.1629									
Foaming Ultrasonik	22	20	60	1 2 3	28	0.9962	6.3371	6.3372	6.3371	6.3371	6.3371	5.5049	5.5051	5.5058	5.5053	5.5053	0.1471	0.1982	-59.8018	-0.9967	0.6295	0.5878				
							6.4064	6.4056	6.4054	6.4058	6.4058	5.4594	5.4595	5.4599	5.4596	5.4596	0.2619									
							6.3410	6.3409	6.3404	6.3408	6.3408	5.4702	5.4703	5.4707	5.4704	5.4704	0.1858									
Foaming Ultrasonik	22	20	70	1 2 3	28	0.9962	6.3465	6.3465	6.3464	6.3465	6.3465	5.4031	5.4034	5.4034	5.4033	5.4033	0.2588	0.2473	-69.7527	-0.9965	0.3939	0.3962				
							6.3366	6.3366	6.3366	6.3366	6.3366	5.4202	5.4210	5.4209	5.4207	5.4207	0.2314									
							6.3446	6.3442	6.3443	6.3444	6.3444	5.4079	5.4083	5.4083	5.4084	5.4084	0.2516									

Tabel App-A1.4. Data perhitungan rasio volume ekspansi dan densitas bulk (Tekanan Penjenuhan = 22 MPa) *foaming tanpa ultrasonic*

Variabel	Tekanan Penjenuhan(MPa)	Waktu foaming (s)	Suhu foaming ($^{\circ}$ C)	Spesimen	Suhu Pengukuran($^{\circ}$ C)	ρ_i	Berat spesimen awal (g)								V_o	Vo Rata-Rata	Suhu ($^{\circ}$ C)	ρ_i			
							Massa Luar Air					Dalam Air									
							1	2	3	rata-rata	masa spesimen	I	II	III	rata-rata	massa spesimen					
Foaming Tanpa Ultrasonik	22	20	40	1	28	0.9962	6.3512	6.3512	6.3512	6.3512	6.3512	5.5522	5.5503	5.5528	5.5518	5.5518	0.1145	0.1106	28	0.9962	
				2			6.3440	6.3442	6.3442	6.3441	6.3441	5.5526	5.5514	5.5539	5.5526	5.5526	0.1065				
				3			6.3440	6.3437	6.3439	6.3439	6.3439	5.5456	5.5492	5.5499	5.5482	5.5482	0.1107				
Foaming Tanpa Ultrasonik	22	20	50	1	28	0.9962	6.3484	6.3484	6.3484	6.3484	6.3484	5.5533	5.5535	5.5533	5.5534	5.5534	0.1101	0.1070	28	0.9962	
				2			6.3458	6.3460	6.3458	6.3459	6.3459	5.5607	5.5604	5.5607	5.5606	5.5606	0.1003				
				3			6.3481	6.3480	6.3480	6.3480	6.3480	5.5527	5.5530	5.5517	5.5525	5.5525	0.1106				
Foaming Tanpa Ultrasonik	22	20	60	1	28	0.9962	6.3457	6.3457	6.3457	6.3457	6.3457	5.5582	5.5595	5.5590	5.5589	5.5589	0.1018	0.1096	28	0.9962	
				2			6.3464	6.3462	6.3462	6.3463	6.3463	5.5459	5.5489	5.5505	5.5484	5.5484	0.1129				
				3			6.3447	6.3446	6.3446	6.3446	6.3446	5.5441	5.5458	5.5467	5.5455	5.5455	0.1142				
Foaming Tanpa Ultrasonik	22	20	70	1	28	0.9962	6.3489	6.3486	6.3483	6.3486	6.3486	5.5533	5.5532	5.5532	5.5532	5.5532	0.1104	0.1087	28	0.9962	
				2			6.3459	6.3461	6.3458	6.3459	6.3459	5.5568	5.5570	5.5570	5.5569	5.5569	0.1040				
				3			6.3546	6.3543	6.3551	6.3547	6.3547	5.5594	5.5589	5.5557	5.5580	5.5580	0.1117				

Variabel	Tekanan Penjenuhan(MPa)	Waktu foaming (s)	Suhu foaming ($^{\circ}$ C)	Spesimen	Suhu ($^{\circ}$ C)	ρ_i	Berat foam (g)								V_{foam}	V _{foam} Rata-Rata	Pertambahan Volume	VER	ρ_{foam}	bulk density					
							Massa Luar Air					Dalam Air													
							1	2	3	rata-rata	masa foam	I	II	III	rata-rata	masa foam									
Foaming Tanpa Ultrasonik	22	20	40	1	28	0.9962	6.3497	6.3503	6.3492	6.3497	6.3497	5.5272	5.5270	5.5271	5.5271	5.5271	0.1378	0.1275	-0.8725	-0.8725	0.7635	0.7910			
				2			6.3431	6.3430	6.3429	6.3430	6.3430	5.5357	5.5355	5.5356	5.5356	5.5356	0.1225				0.8040	0.8056			
				3			6.3431	6.3430	6.3430	6.3430	6.3430	5.5357	5.5356	5.5363	5.5359	5.5359	0.1223								
Foaming Tanpa Ultrasonik	22	20	50	1	28	0.9962	6.3479	6.3481	6.3479	6.3480	6.3480	5.4978	5.4983	5.4980	5.4980	5.4980	0.1652	0.1616	-0.8384	-0.8384	0.6261	0.6331			
				2			6.3453	6.3451	6.3453	6.3452	6.3452	5.5017	5.5022	5.5025	5.5021	5.5021	0.1583				0.6360	0.6372			
				3			6.3476	6.3473	6.3472	6.3474	6.3474	5.5012	5.5012	5.5013	5.5012	5.5012	0.1614								
Foaming Tanpa Ultrasonik	22	20	60	1	28	0.9962	6.3440	6.3442	6.3441	6.3441	6.3441	5.4721	5.4733	5.4732	5.4729	5.4729	0.1866	0.1869	-0.8131	-0.8131	0.5337	0.5336			
				2			6.3444	6.3442	6.3441	6.3442	6.3442	5.4707	5.4714	5.4710	5.4710	5.4710	0.1885				0.5288	0.5383			
				3			6.3447	6.3445	6.3442	6.3445	6.3445	5.4741	5.4743	5.4741	5.4742	5.4742	0.1856								
Foaming Tanpa Ultrasonik	22	20	70	1	28	0.9962	6.3534	6.3530	6.3531	6.3532	6.3532	5.4208	5.4211	5.4214	5.4211	5.4211	0.2476	0.2401	-0.7599	-0.7599	0.4387	0.4314			
				2			6.3449	6.3448	6.3448	6.3448	6.3448	5.4254	5.4250	5.4264	5.4256	5.4256	0.2348				0.4272	0.4284			
				3			6.3466	6.3465	6.3462	6.3464	6.3464	5.4245	5.4238	5.4240	5.4241	5.4241	0.2379								

“Halaman ini sengaja dikosongkan”
“This Page Intentionally Left Blank”

A-2

LAMPIRAN

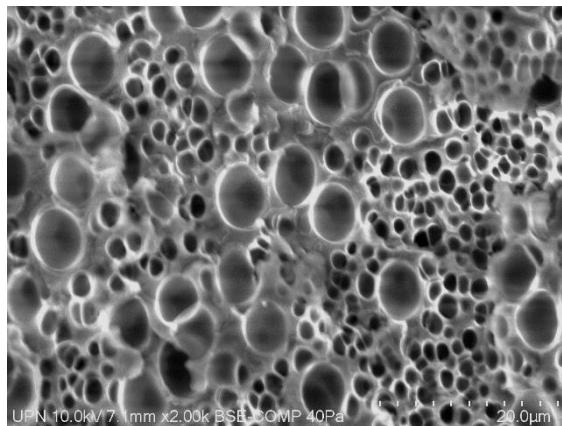
Lampiran A2 berikut berisi perhitungan densitas dan diameter specimen. Prosedur mengikuti apa yang sudah dijelaskan pada bagian **3.1.7.ii**

Perhitungan diameter dan densitas sel dapat diperoleh dengan mengamati foto hasil *foam* dianalisa menggunakan SEM. Perhitungan dilakukan dengan menggunakan program ImageJ. Dari program tersebut dapat diketahui luasan dan panjang dari obyek yang terukur dalam satuan pixel.

Contoh perhitungan :

Spesimen polystyrene

Ketebalan : 0,8 mm	Waktu ultrasonik : 20 detik
Tekanan penjenuhan : 20 MPa	Temperatur ultrasonik : 40 °C
Temperatur penjenuhan : 60 °C	
Waktu penjenuhan : 4 jam	



Hasil pengamatan :

Skala pada foto SEM 1 µm = 20.2167 pixel

$$\text{Luas sel} = \frac{1}{4} \pi d^2$$

$$0.625 (\mu\text{m})^2 = \frac{1}{4} \pi d^2$$

$$d = 0.892 \mu\text{m}$$

Jumlah sel (n_c) = 393 buah

$$\bullet \quad \text{Diameter sel rata - rata} = \frac{\text{Total diameter sel}}{\text{Jumlah sel}}$$

$$\text{Diameter sel rata-rata} = 2.7885 \mu\text{m}$$

$$\text{Luas mikrograf (A)} = 45875.3868 \mu\text{m}^2$$

- Densitas sel foam

$$N_f = \left[\left[\frac{n_c}{A} \right]^{1/2} \right]^3$$

$$N_f = \left[\left[\frac{393}{45875.4} \right]^{1/2} \right]^3$$

$$N_f = 0.000792901 \text{ sel} / \mu\text{m}^3$$

- Fraksi volume *foam* :

$$V_f = \pi \frac{d^3 N_f}{6}$$

$$V_f = 0.008997587$$

- Fraksi volume plastik $= (1 - V_f)$
 $= (1 - 0.008997587)$
 $= 0.991002413$

- Densitas sel :

$$N = \frac{N_f}{1 - V_f}$$

$$N = 0.0008001 \text{ sel} / \mu\text{m}^3$$

$$N = 8.00 \times 10^8 \text{ sel} / \text{cm}^3$$

Tabel A-2.1 Data perhitungan densitas dan diameter specimen foam untuk *foaming tanpa ultrasonik* (Tekanan Penjenuhan = 20 MPa)

Suhu foaming (°C)	Waktu foaming (s)	Diameter (μm)	Densitas (sel/cm³)
40 °C	20	2.9444	7.08×10^8
50 °C	20	1.8215	1.51×10^9
60 °C	20	1.8473	2.11×10^9
70 °C	20	1.1848	6.64×10^8

Tabel A-2.2 Data perhitungan densitas dan diameter specimen foam untuk *foaming dengan ultrasonik* (Tekanan Penjenuhan = 20 MPa)

Suhu foaming (°C)	Waktu foaming (s)	Diameter (μm)	Densitas (sel/cm ³)
40 °C	20	2.8088	5.13 x 10 ⁸
50 °C	20	0.8571	2.76 x 10 ¹⁰
60 °C	20	1.8518	9.98 x 10 ⁹
70 °C	20	1.2509	2.60 x 10 ⁹

Tabel A-2.3 Data perhitungan densitas dan diameter spesimen foam untuk *foaming tanpa ultrasonik* (Tekanan Penjenuhan = 22 MPa)

Suhu foaming (°C)	Waktu foaming (s)	Diameter (μm)	Densitas (sel/cm ³)
40 °C	20	2.7887	8.00 x 10 ⁸
50 °C	20	1.6656	1.20 x 10 ¹¹
60 °C	20	1.4055	2.36 x 10 ¹¹
70 °C	20	1.8162	1.39 x 10 ¹¹

Tabel A-2.4 Data perhitungan densitas dan diameter spesimen foam untuk *foaming dengan ultrasonik* (Tekanan Penjenuhan = 22 MPa)

Suhu foaming (°C)	Waktu foaming (s)	Diameter (μm)	Densitas (sel/cm ³)
40 °C	20	2.6488	8.61 x 10 ⁸
50 °C	20	1.2870	6.39 x 10 ¹¹
60 °C	20	1.4055	2.41 x 10 ¹¹
70 °C	20	1.8162	1.4 x 10 ¹¹

“Halaman ini sengaja dikosongkan”
“This Page Intentionally Left Blank”

A-3

LAMPIRAN

Lampiran A3 berikut berisi Hasil Pengukuran nilai tekanan akustik pada ultrasonic bath. Nilai tekanan akustik akan digunakan untuk penyelesaian persamaan gelembung kavitasasi dinamik.

Ketika ultrasonic berlangsung pada medium, kenaikan suhu didalam medium dapat diamati. Kemudian melalui hubungan kecepatan suara didalam, densitas medium, akan dihubungkan dengan nilai kalor atau Q . Teknik ini merupakan teknik kalorimetrik.

Beberapa informasi penting pada alat diketahui terlebih dahulu,

Dimensi	$p = 29.21 \text{ cm}$; $l = 15.2 \text{ cm}$; $t = 15.2 \text{ cm}$
Tipe/Merk	Cole-Parmer
Frekuensi	($+/- 43 \text{ kHz}$ (40 kHz))
P input	330 W
Arus	1.5 Ampere
Volume Liquid	4 L
Ketinggian Liquid	$t = 9 \text{ cm}$
Area Transducer	$A_{\text{son}} = 25 \text{ cm}^2$

Kemudian, mengikuti prosedur pada bagian **3.1.4.iii**, di bab 3, hasil kenaikan suhu pada waktu tertentu dihitung nilai intensitas menggunakan persamaan berikut,

$$\text{Intensitas} = \frac{m_{\text{liquid}} \times C_{p\text{ liquid}}}{A_{\text{transducer}}} \times \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.1)$$

Nilai daya per waktu yang ditentukan bersama dengan intensitas terhitung pada table berikut.

Tabel A-3.1 Hasil perhitungan dan pengamatan nilai *intensitas* melalui *teknik kalorimetri* pada bak ultrasonic.

<i>Liquid Height (cm)</i>	<i>T(0) °C</i>	<i>T(60) °C</i>	<i>Cp (J/g°C)</i>	<i>density (g/cm³)</i>	<i>mass (g)</i>	<i>A_{son}</i>	<i>I (W/cm²)</i>	<i>W (watt)</i>
9.0	26.00	41.10	4.18	0.996862	3987.4	25	2.796441587	69.91103968
	25.70	37.00	4.18			25	2.09270132	52.31753301
	25.85	39.05	4.18			25	2.444571454	61.11428635
	25.78	38.03	4.18			25	2.268636387	56.71590968
	25.93	40.08	4.18			25	2.620506521	65.51266302

Hasilnya adalah dengan intensitas rata-rata sebesar, 2.4 W/cm² dan nilai energy sebesar 61.1 W. Dari hasil nilai intensitas, maka, nilai tekanan akustik maksimum yang diberikan, dihitung melalui persamaan berikut,

$$I_0 = \frac{(P_A)^2}{2Z} \quad (2.84)$$

Dengan impedansi $Z = \rho_L c_L$ pada suhu pengamatan, maka didapat nilai P_A^{max} maksimum sebesar, 270447 N m⁻². Kemudian, nilai amplitude maksimum, dihitung dengan persamaan,

$$x_0 = \frac{P_A}{2\pi f \rho c}$$

Untuk nilai maksimum x_0 adalah tetap untuk setiap suhu liquid yang di-irradiasi karena nilai amplitude maksimum akan selalu tetap mengikuti *power-rating* ultrasonik *bath*. (Mamvura, 2018). Sehingga nilai P_A pada berbagai suhu akan mengikuti property ρ_L (densitas liquid) dan c_L (kecepatan suara didalam liquid). Nilai amplitude maksimum x_0 sebesar 0.72 μm. Dengan ini, nilai tekanan akustik untuk masing-masing suhu liquid dapat dihitung.

Tabel A-3.2 Hasil perhitungan nilai tekanan *akustik* maksimum pada berbagai suhu irradiasi liquid

$T_L(^oC)$	$x_o (m)$	$c_L (m/s)$	<i>density</i> (g/cm^3)	$P (N/m^2)$	$2 \pi f (/rad)$
40	7.16976E-07	1522.3	0.99222	272177.9617	251327.4
50	7.16976E-07	1536.2	0.98804	273506.1026	251327.4
60	7.16976E-07	1544.75	0.9832	273681.1001	251327.4
70	7.16976E-07	1548.2	0.97776	272774.6848	251327.4

“Halaman ini sengaja dikosongkan”
“This Page Intentionally Left Blank”

A-4

LAMPIRAN

Lampiran A4 berikut berisi metode perhitungan solubilitas dan fraksi berat gas CO₂ didalam polystyrene menggunakan persamaan keadaan Sanchez-Lacombe dan Hukum Henry.

(Sato et al. 1996) (Sato et al. 1999) (Sato et al. 2000) melakukan eksperimen kelarutan CO₂ pada tekanan tinggi dan suhu tinggi (diatas T_c CO₂) didalam polystyrene kemudian hasilnya memberikan nilai interaksi CO₂ terhadap polistirene sebagai fungsi waktu yang diberikan sebagai,

$$k_{12} = 0.289 - 9.800 \times 10^{-4} T \quad (2.43)$$

Melalui persamaan (2.43) pada suhu tertentu, interaksi akan didapat. Langkah berikutnya adalah menyelesaikan persamaan keadaan Sanchez-Lacombe untuk campuran biner polystyrene dan CO₂. Pada saat pencampuran, perlu diingat CO₂ dan Polystyrene adalah dalam keadaan setimbang, sehingga potensial kimia keduanya yang ditinjau dari sisi gas CO₂, memberikan persamaan sebagai,

$$\mu_1^G(T,P) = \mu_1^P(T,P)$$

Notasi superskrip melambangkan fase, G dan P masing-masing gas dan polimer. Sedangkan subskrip adalah prilaku komponen yang diamati. Disini gas CO₂.

$$\begin{aligned} \mu_1^G &= r_1^0 RT \left\{ \frac{-\tilde{\rho}_1}{\tilde{T}_1} + \frac{\tilde{P}_1}{\tilde{\rho}\tilde{T}_1} + \left(\frac{1}{\tilde{\rho}_1} - 1 \right) \ln(1 - \tilde{\rho}_1) + \left(\frac{1}{\tilde{\rho}_1} - 1 \right) \ln \left(\frac{1}{r_1^0} - \tilde{\rho}_1 \right) \right\} \\ \mu_1^P &= RT \left\{ \frac{\ln \phi_1 + (1 - r_1/r_2)\phi_2 + r_1^0 \tilde{\rho}(P_1^* + P_2^* - 2P_{12}^*)}{(P_1^*\tilde{T}_1)\phi_2^2} \right\} + \\ &\quad r_1^0 RT \left\{ \frac{-\tilde{\rho}}{\tilde{T}_1} + \frac{\tilde{P}_1}{(\tilde{\rho}\tilde{T}_1)} + \left(\frac{1}{\tilde{\rho}} - 1 \right) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(\frac{1}{r_1^0} \right) \ln \tilde{\rho} \right\} \end{aligned}$$

Pada persamaan, superskrip 0 adalah murni, dan terpisah, kemudian tanpa superksrip adalah murni didalam campuran, kemudian, subskrip 1-2 merupakan campuran. Simbol bertanda ~ artinya adalah ter-reduksi, yang merupakan rasio terhadap nilai parameter karakteristik. Sebagai berikut,

$$\tilde{P} = P / P^* \quad \tilde{\rho} = \rho / \rho^* \quad \tilde{T} = T / T^* \quad r = M.P^* / RT^* \rho^*$$

Untuk campuran, mixing-rules memberikan parameter karakteristik sendiri, sebagai berikut,

$$P^* = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j P_{ij}^* \quad (2.42a)$$

$$P_{ij}^* = (1 - k_{ij}) \sqrt{(P_i^* P_j^*)} \quad (2.42b)$$

$$T^* = P_i^* \sum_i (\phi_i^0 T_i^* / P_i^*) \quad (2.42c)$$

$$\frac{1}{r} = \sum_i (\phi_i^0 / r_i^0) \quad (2.42d)$$

$$\phi_i^0 = (\phi_i^0 P_i^* / T_i^*) / \sum_j (\phi_j^0 P_j^* / T_j^*) \quad (2.42e)$$

$$\phi_i = (w_i / \rho_i^*) / \sum_j (w_j / \rho_j^*) \quad (2.42f)$$

Dimana T_i^* , P_i^* , ρ_i^* , dan r_i^0 merupakan parameter karakteristik untuk komponen 1 dalam kondisi murni. Nilai Parameter karakteristik diberikan sebagai berikut,

Tabel 2.1 Parameter Karakteristik untuk S-L EOS

Material	ρ^* (kg/m ³)	P^* (MPa)	$T^*(K)$
<i>Polystyrene</i>	1108	387	739.9
<i>CO₂</i>	1397	419.9	341.8

Sumber :(Sun et al. 2015; Von Konigslow 2017)

Setelah mendapatkan k_{12} , maka nilai $w_i = w_{gas}$ pada persamaan (2.42f) didapatkan melalui prosedur iterative yang memberikan nilai $\mu_1^P = \mu_1^G$.

Melalui teknik ini, nilai densitas campuran ρ_{mix} didapatkan dengan menghitung kembali menggunakan EOS-SL sebagai berikut, masing masing T, P, ρ dan r, merupakan nilai parameter campuran, sesuai dengan mixing rule pada pers. 2.42.

$$\tilde{P} = -\tilde{\rho}^2 - \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - \frac{1}{r}) \tilde{\rho} \right]$$

Nilai $\tilde{\rho}$ dievaluasi dengan hubungan $\tilde{\rho} = \rho / \rho^*$ untuk mendapatkan ρ_{mix} . Perhitungan dilakukan hingga nilai ρ_{mix} konvergen melalui prosedur iterative.

Untuk mempermudah, nilai ρ^* untuk campuran, dihitung melalui persamaan berikut

$$\nu^* = \frac{1}{\rho^*} = \phi_i^0 \nu_i^* + \phi_j^0 \nu_j^*$$

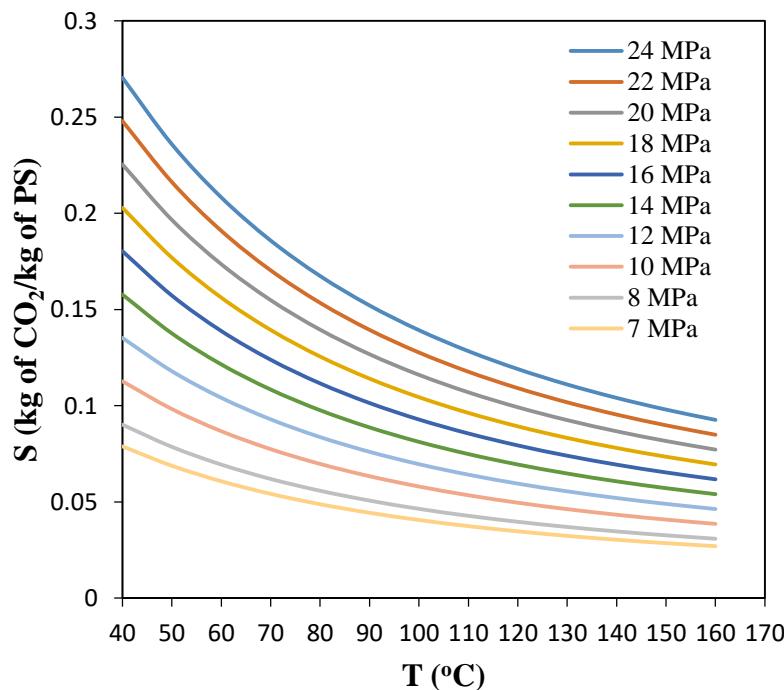
Teknik lain dapat digunakan, (Sato et al. 1996), memberikan persamaan Henry yang sudah dikorelasikan dengan SL-EOS, persamaan sebagai berikut,

$$\ln\left(\frac{1}{K_p}\right) = 6.498 + 2.380\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \quad (2.44)$$

Dengan mendapatkan nilai K_p akan didapatkan nilai masing masing solubilitas pada tekanan tertentu dan suhu tertentu. Untuk mendapatkan nilai konsentrasi CO_2 dalam mol didalam polystyrene, persamaan berikut dapat digunakan,

$$c = \frac{\rho_{polymer}}{K_p V_{m,gas}^0} P$$

Nilai c dalam mol/cm^3 polymer, nilai densitas polimer dapat dihitung melalui persamaan Tait ataupun SL-EOS untuk komponen murni. Berikut merupakan hasil solubilitas pada T, P yang dihitung melalui hubungan $w_{\text{gas}} = s / (s+1)$, s merupakan solubilitas dengan g CO_2 / g PS.



Gambar 2.10 Perhitungan solubilitas terhadap suhu system Polystyrene- CO_2
(perhitungan berdasarkan S-L EOS korelasi oleh (Sato et al. 1996))

“Halaman ini sengaja dikosongkan”
“This Page Intentionally Left Blank”

A-5

LAMPIRAN

Lampiran A5 berikut berisi metode perhitungan konsentrasi CO₂ didalam polystyrene berdasarkan fungsi jarak/ruang dan waktu. Untuk mengetahui waktu polystyrene dalam keadaan *fully saturated*, maka dengan meninjau konsentrasi pada titik pusat masa polystyrene pada x = 0 adalah cukup.

Melalui asumsi-asumsi yang sudah dijelaskan dan diskemakan dengan model pada sub-bab **3.2.1.i** maka dapat dituliskan kembali persamaan 3.11,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.11)$$

Kemudian asumsi memberikan kondisi awal dan batas yang dapat dituliskan sebagai berikut,

$C = 0$	<i>pada t = 0</i>	<i>untuk </i> $0 < x \leq \pm L/2$
$C = C_0$	<i>pada </i> $x = \pm L/2$	<i>untuk </i> $0 < t \leq t^*$
$\frac{\partial C}{\partial x} = 0$	<i>pada </i> $x = 0$	<i>untuk </i> $t \geq t^*$

Sehingga melalui penyelesaian analitik (*separation of variables*) oleh Crank, 1975, didapat persamaan sebagai berikut

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos \left(\left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \frac{2x}{L} \right) \exp \left(- \frac{tD}{(L/2)^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \right)$$

Melalui persamaan diatas, dapat diketahui waktu yang dibutuhkan ketika konsentrasi CO₂ didalam polystyrene seragam di tiap ketebalan, atau dengan kata lain, kondisi jenuh. Dimana, C adalah konsentrasi gas pada waktu t dan jarak x, C₀ adalah konsentrasi gas awal dalam spesimen, C₁ adalah konsentrasi gas pada *boundry* spesimen, D adalah difusivitas sistem polimer-gas, t adalah waktu, L adalah jarak spesimen, dan x adalah jarak dari tengah spesimen.

Untuk kemudian perhitungan dilakukan secara **iterative** hingga nilai rasio konsentrasi awal dengan akhir mendekati 1, dengan kata lain C(0,t)/Cs = 1. Nilai Cs atau konsentrasi pada saat jenuh, dapat diketahui melalui informasi nilai solubilitas. Perhitungan dilakukan dengan $\Delta t = 150 \text{ s}$

Contoh Lembar ***Sheet*** pada perhitungan ***EXCEL***,

Nilai yang diketahui:

- Solubilitas CO₂ didalam Polystyrene pada T = 60 P = 22 MPa
 - $S = 0.191 \text{ g CO}_2 / \text{g PS}$
- Diffusivitas CO₂ didalam Polystyrene pada T = 60 °C
 - $D = 2.985 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Ketebalan Polystyrene (*thickness*)
 - $L = 0.08 \text{ cm } L/2 = 0.04 \text{ cm}$

Untuk t = 150 s

t (detik)	150								
t(menit)	0.041666667								
n	4(-1) ⁿ	(2n+1)π	4(-1) ⁿ /(2n+1)π	-tD/(L/2) ²	(n+0.5) ² π ²	exp		Total	
0	4	3.141593	1.273239545	-0.02798	2.467401	0.933281774	1.188291261		
1	-4	9.424778	-0.424413182	-0.02798	22.20661	0.537174096	-0.227983767		
2	4	15.70796	0.254647909	-0.02798	61.68503	0.17795886	0.045316852		
3	-4	21.99115	-0.181891364	-0.02798	120.9027	0.033933327	-0.006172179		
4	4	28.27433	0.141471061	-0.02798	199.8595	0.003724222	0.00052687		
5	-4	34.55752	-0.11574905	-0.02798	298.5555	0.000235259	-2.7231E-05		
6	4	40.8407	0.097941503	-0.02798	416.9908	8.55383E-06	8.37775E-07		
7	-4	47.12389	-0.084882636	-0.02798	555.1652	1.7901E-07	-1.51948E-08		
8	4	53.40708	0.074896444	-0.02798	713.0789	2.15623E-09	1.61494E-10		
9	-4	59.69026	-0.067012608	-0.02798	890.7318	1.49491E-11	-1.00178E-12		
10	4	65.97345	0.060630455	-0.02798	1088.124	5.96538E-14	3.61684E-15		
11	-4	72.25663	-0.055358241	-0.02798	1305.255	1.37013E-16	-7.58482E-18		
12	4	78.53982	0.050929582	-0.02798	1542.126	1.8113E-19	9.22487E-21		
13	-4	84.823	-0.04715702	-0.02798	1798.735	1.37822E-22	-6.4993E-24		
14	4	91.10619	0.043904812	-0.02798	2075.084	6.03604E-26	2.65011E-27		
15	-4	97.38937	-0.041072243	-0.02798	2371.172	1.52155E-29	-6.24934E-31		
16	4	103.6726	0.038583017	-0.02798	2687	2.20761E-33	8.51763E-35		
17	-4	109.9557	-0.036378273	-0.02798	3022.566	1.84358E-37	-6.70661E-39		
18	4	116.2389	0.03441188	-0.02798	3377.872	8.86139E-42	3.04937E-43		
19	-4	122.5221	-0.032647168	-0.02798	3752.917	2.45158E-46	-8.0037E-48		
20	4	128.8053	0.031054623	-0.02798	4147.701	3.90383E-51	1.21232E-52		
						sigma f	1.00E+00		
						C	0.0000		

Untuk $t = 300$ s

t (detik)	300								
	t(menit)	0.083333333	n	$4(-1)^n$	$(2n+1)\pi$	$-1^n/(2n+1)\pi$	$-tD/(L/2)^2$	$(n+0.5)^2\pi^2$	exp
		0	4	3.141593	1.273239545	-0.05597	2.467401	0.87101487	1.109010576
		1	-4	9.424778	-0.424413182	-0.05597	22.20661	0.288556009	-0.122466974
		2	4	15.70796	0.254647909	-0.05597	61.68503	0.031669356	0.008064535
		3	-4	21.99115	-0.181891364	-0.05597	120.9027	0.001151471	-0.000209443
		4	4	28.27433	0.141471061	-0.05597	199.8595	1.38698E-05	1.96218E-06
		5	-4	34.55752	-0.11574905	-0.05597	298.5555	5.5347E-08	-6.40636E-09
		6	4	40.8407	0.097941503	-0.05597	416.9908	7.3168E-11	7.16618E-12
		7	-4	47.12389	-0.084882636	-0.05597	555.1652	3.20445E-14	-2.72002E-15
		8	4	53.40708	0.074896444	-0.05597	713.0789	4.64932E-18	3.48218E-19
		9	-4	59.69026	-0.067012608	-0.05597	890.7318	2.23476E-22	-1.49757E-23
		10	4	65.97345	0.060630455	-0.05597	1088.124	3.55857E-27	2.15758E-28
		11	-4	72.25663	-0.055358241	-0.05597	1305.255	1.87727E-32	-1.03922E-33
		12	4	78.53982	0.050929582	-0.05597	1542.126	3.28081E-38	1.6709E-39
		13	-4	84.823	-0.04715702	-0.05597	1798.735	1.8995E-44	-8.95749E-46
		14	4	91.10619	0.043904812	-0.05597	2075.084	3.64337E-51	1.59962E-52
		15	-4	97.38937	-0.041072243	-0.05597	2371.172	2.31511E-58	-9.50868E-60
		16	4	103.6726	0.038583017	-0.05597	2687	4.87354E-66	1.88036E-67
		17	-4	109.9557	-0.036378273	-0.05597	3022.566	3.39877E-74	-1.23642E-75
		18	4	116.2389	0.03441188	-0.05597	3377.872	7.85243E-83	2.70217E-84
		19	-4	122.5221	-0.032647168	-0.05597	3752.917	6.01022E-92	-1.96217E-93
		20	4	128.8053	0.031054623	-0.05597	4147.701	1.524E-101	4.7327E-103
							sigma f	9.944E-01	
							C	0.0011	

Untuk $t = 26550$ s

t (detik)	26550								
	t(menit)	7.375	n	$4(-1)^n$	$(2n+1)\pi$	$-1^n/(2n+1)\pi$	$-tD/(L/2)^2$	$(n+0.5)^2\pi^2$	exp
		0	4	3.141593	1.27324	-4.95319	2.467401	4.92E-06	6.27E-06
		1	-4	9.424778	-0.42441	-4.95319	22.20661	1.7E-48	-7.2E-49
		2	4	15.70796	0.254648	-4.95319	61.68503	2E-133	5.2E-134
		3	-4	21.99115	-0.18189	-4.95319	120.9027	8.3E-261	-2E-261
		4	4	28.27433	0.141471	-4.95319	199.8595	0	0
		5	-4	34.55752	-0.11575	-4.95319	298.5555	0	0
		6	4	40.8407	0.097942	-4.95319	416.9908	0	0
		7	-4	47.12389	-0.08488	-4.95319	555.1652	0	0
		8	4	53.40708	0.074896	-4.95319	713.0789	0	0
		9	-4	59.69026	-0.06701	-4.95319	890.7318	0	0
		10	4	65.97345	0.06063	-4.95319	1088.124	0	0
		11	-4	72.25663	-0.05536	-4.95319	1305.255	0	0
		12	4	78.53982	0.05093	-4.95319	1542.126	0	0
		13	-4	84.823	-0.04716	-4.95319	1798.735	0	0
		14	4	91.10619	0.043905	-4.95319	2075.084	0	0
		15	-4	97.38937	-0.04107	-4.95319	2371.172	0	0
		16	4	103.6726	0.038583	-4.95319	2687	0	0
		17	-4	109.9557	-0.03638	-4.95319	3022.566	0	0
		18	4	116.2389	0.034412	-4.95319	3377.872	0	0
		19	-4	122.5221	-0.03265	-4.95319	3752.917	0	0
		20	4	128.8053	0.031055	-4.95319	4147.701	0	0
							sigma f	#####	
							C	0.19090	

“Halaman ini sengaja dikosongkan”
“This Page Intentionally Left Blank”

A-6

LAMPIRAN

Lampiran A6 berikut berisi metode perhitungan nilai konsentrasi CO₂ yang masih berada didalam polystyrene berdasarkan fungsi jarak/ruang ketebalan polystyrene dan waktu desorpsi. Disini, dianggap pada C(x,t) = C(x,0) = Cs. Nilai Cs atau konsentrasi pada saat jenuh, dapat diketahui melalui informasi nilai solubilitas. Untuk mengetahui konsentrasi pada x = 0, maka C(0,t_{des}) dapat dihitung.

Melalui asumsi-asumsi yang sudah dijelaskan dan diskemakan dengan model pada sub-bab **3.2.1.i** maka dapat dituliskan kembali persamaan 3.11,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.11)$$

Kemudian asumsi memberikan kondisi awal dan batas yang dapat dituliskan sebagai berikut,

$C = C_0$	<i>pada t = 0</i>	<i>untuk </i> $0 < x \leq \pm L/2$
$C = 0$	<i>pada x = ± L/2</i>	<i>untuk </i> $0 < t \leq t^\infty$
$\frac{\partial C}{\partial x} = 0$	<i>pada x = 0</i>	<i>untuk </i> $t \geq t^\infty$

Secara analitik, dari kondisi batas dan awal yang sudah di tentukan maka persamaannya adalah menjadi berikut,

$$C = C_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos \left(\left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \frac{2x}{L} \right) \exp \left(- \frac{tD}{(L/2)^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \right)$$

Untuk kemudian perhitungan dilakukan dengan menentukan nilai t untuk waktu desorpsi yang ditentukan dan nilai Diffusivitas pada suhu ruang. Melalui perhitungan akan didapatkan gradient konsentrasi pada ujung spesimen +L/2 hingga 0 dan 0 hingga -L/2.

Contoh Lembar *Sheet* pada perhitungan **EXCEL**,

Nilai yang diketahui:

- Solubilitas CO₂ didalam Polystyrene pada T = 60 P = 22 MPa
 - S = 0.191 g CO₂ / g PS
- Diffusivitas CO₂ didalam Polystyrene pada T = 30 °C
 - D = 7.50639 x 10⁻⁸ cm²/s

- Ketebalan Polystyrene (*thickness*)

- $L = 0.08 \text{ cm}$ $L/2 = 0.04 \text{ cm}$

Untuk $x = 0 \text{ cm}$

t (detik)	300									
t(menit)	5									
x (cm)	0									
n	$4(-1)^n$	$(2n+1)\pi$	$4(-1)^n/(2n+1)\pi$	$-tD/(L/2)^2$	$(n+0.5)^2\pi^2$	exp	$(n+0.5) 2\pi x/L$	$\cos(f(x))$	Result	
0	4	3.141593	1.273239545	-0.01407	2.467401	0.965868685	0	1	1.229782205	
1	-4	9.424778	-0.42441318	-0.01407	22.20661	0.731581599	0	1	-0.310492874	
2	4	15.70796	0.254647909	-0.01407	61.68503	0.419712736	0	1	0.106878971	
3	-4	21.99115	-0.18189136	-0.01407	120.9027	0.182383779	0	1	-0.033174034	
4	4	28.27433	0.141471061	-0.01407	199.8595	0.060029532	0	1	0.008492442	
5	-4	34.55752	-0.11574905	-0.01407	298.5555	0.014965402	0	1	-0.001732231	
6	4	40.8407	0.097941503	-0.01407	416.9908	0.002825898	0	1	0.000276773	
7	-4	47.12389	-0.08488264	-0.01407	555.1652	0.000404175	0	1	-3.43074E-05	
8	4	53.40708	0.074896444	-0.01407	713.0789	4.37851E-05	0	1	3.27935E-06	
9	-4	59.69026	-0.06701261	-0.01407	890.7318	3.59277E-06	0	1	-2.40761E-07	
10	4	65.97345	0.060630455	-0.01407	1088.124	2.23293E-07	0	1	1.35384E-08	
11	-4	72.25663	-0.05535824	-0.01407	1305.255	1.05116E-08	0	1	-5.81902E-10	
12	4	78.53982	0.050929582	-0.01407	1542.126	3.74804E-10	0	1	1.90886E-11	
13	-4	84.823	-0.04715702	-0.01407	1798.735	1.01224E-11	0	1	-4.77343E-13	
14	4	91.10619	0.043904812	-0.01407	2075.084	2.07067E-13	0	1	9.09122E-15	
15	-4	97.38937	-0.04107224	-0.01407	2371.172	3.20834E-15	0	1	-1.31774E-16	
16	4	103.6726	0.038583017	-0.01407	2687	3.76527E-17	0	1	1.45275E-18	
17	-4	109.9557	-0.03637827	-0.01407	3022.566	3.347E-19	0	1	-1.21758E-20	
18	4	116.2389	0.03441188	-0.01407	3377.872	2.25351E-21	0	1	7.75475E-23	
19	-4	122.5221	-0.03264717	-0.01407	3752.917	1.14923E-23	0	1	-3.75193E-25	
20	4	128.8053	0.031054623	-0.01407	4147.701	4.43918E-26	0	1	1.37857E-27	
									sigma f	0.999999995
									C	0.191

Untuk $x = 0.002 \text{ cm}$

t (detik)	300									
t(menit)	5									
x (cm)	0.002									
n	$4(-1)^n$	$(2n+1)\pi$	$4(-1)^n/(2n+1)\pi$	$-tD/(L/2)^2$	$(n+0.5)^2\pi^2$	exp	$(n+0.5) 2\pi x/L$	$\cos(f(x))$	Result	
0	4	3.141593	1.273239545	-0.01407	2.467401	0.965869	0.078539816	0.996917	1.225991197	
1	-4	9.424778	-0.42441318	-0.01407	22.20661	0.731582	0.235619449	0.97237	-0.301913931	
2	4	15.70796	0.254647909	-0.01407	61.68503	0.419713	0.392699082	0.92388	0.098743293	
3	-4	21.99115	-0.181891364	-0.01407	120.9026539	0.182384	0.549778714	0.85264	-0.028285514	
4	4	28.27433	0.141471061	-0.01407	199.8594891	0.06003	0.706858347	0.760406	0.006457703	
5	-4	34.55752	-0.11574905	-0.01407	298.5555331	0.014965	0.86393798	0.649448	-0.001124994	
6	4	40.8407	0.097941503	-0.01407	416.9907859	0.002826	1.021017612	0.522499	0.000144613	
7	-4	47.12389	-0.084882636	-0.01407	555.1652476	0.000404	1.178097245	0.382683	-1.31289E-05	
8	4	53.40708	0.074896444	-0.01407	713.078918	4.38E-05	1.335176878	0.233445	7.6555E-07	
9	-4	59.69026	-0.067012608	-0.01407	890.7317972	3.59E-06	1.492256561	0.078459	-1.88899E-08	
10	4	65.97345	0.060630455	-0.01407	1088.123885	2.23E-07	1.649336143	-0.07846	-1.06221E-09	
11	-4	72.25663	-0.055358241	-0.01407	1305.255182	1.05E-08	1.806415776	-0.23345	1.35842E-10	
12	4	78.53982	0.050929582	-0.01407	1542.125688	3.75E-10	1.963495408	-0.38268	-7.30489E-12	
13	-4	84.823	-0.04715702	-0.01407	1798.735402	1.01E-11	2.120575041	-0.5225	2.49411E-13	
14	4	91.10619	0.043904812	-0.01407	2075.084325	2.07E-13	2.277654674	-0.64945	-5.90428E-15	
15	-4	97.38937	-0.041072243	-0.01407	2371.172457	3.21E-15	2.434734307	-0.76041	1.00202E-16	
16	4	103.6726	0.038583017	-0.01407	2686.999798	3.77E-17	2.591813939	-0.85264	-1.23868E-18	
17	-4	109.9557	-0.036378273	-0.01407	3022.566348	3.35E-19	2.748893572	-0.92388	1.1249E-20	
18	4	116.2389	0.03441188	-0.01407	3377.872106	2.25E-21	2.905973205	-0.97237	-7.54049E-23	
19	-4	122.5221	-0.032647168	-0.01407	3752.917074	1.15E-23	3.063052837	-0.99692	3.74036E-25	
20	4	128.8053	0.031054623	-0.01407	4147.70125	4.44E-26	3.22013247	-0.99692	-1.37432E-27	
									sigma f	0.999999985
									C	0.190900828

Untuk $x = 0.03 \text{ cm}$

t (detik)	300										
t(menit)	5										
x (cm)	0.03										
n	$4(-1)^n$	$(2n+1)\pi$	$4(-1)^n/(2n+1)\pi$	$-tD/(L/2)^2$	$(n+0.5)^2\pi^2$	exp	$(n+0.5)2\pi x/L$	$\cos(f(x))$	Result		
0	4	3.141593	1.273239545	-0.01407	2.467401	0.965869	1.178097245	0.382683	0.470617		
1	-4	9.424778	-0.424413182	-0.01407	22.20661	0.731582	3.534291735	-0.92388	0.286858		
2	4	15.70796	0.254647909	-0.01407	61.68503	0.419713	5.890486225	0.92388	0.098743		
3	-4	21.99115	-0.181891364	-0.01407	120.9027	0.182384	8.246680716	-0.38268	0.012695		
4	4	28.27433	0.141471061	-0.01407	199.8595	0.06003	10.60287521	-0.38268	-0.00325		
5	-4	34.55752	-0.11574905	-0.01407	298.5555	0.014965	12.9590697	0.92388	-0.0016		
6	4	40.8407	0.097941503	-0.01407	416.9908	0.002826	15.31526419	-0.92388	-0.00026		
7	-4	47.12389	-0.084882636	-0.01407	555.1652	0.000404	17.67145868	0.382683	-1.3E-05		
8	4	53.40708	0.074896444	-0.01407	713.0789	4.38E-05	20.02765317	0.382683	1.25E-06		
9	-4	59.69026	-0.067012608	-0.01407	890.7318	3.59E-06	22.38384766	-0.92388	2.22E-07		
10	4	65.97345	0.060630455	-0.01407	1088.124	2.23E-07	24.74004215	0.92388	1.25E-08		
11	-4	72.25663	-0.055358241	-0.01407	1305.255	1.05E-08	27.09623664	-0.38268	2.23E-10		
12	4	78.53982	0.050929582	-0.01407	1542.126	3.75E-10	29.45243113	-0.38268	-7.3E-12		
13	-4	84.823	-0.04715702	-0.01407	1798.735	1.01E-11	31.80862562	0.92388	-4.4E-13		
14	4	91.10619	0.043904812	-0.01407	2075.084	2.07E-13	34.16482011	-0.92388	-8.4E-15		
15	-4	97.38937	-0.041072243	-0.01407	2371.172	3.21E-15	36.5210146	0.382683	-5E-17		
16	4	103.6726	0.038583017	-0.01407	2687	3.77E-17	38.87720909	0.382683	5.56E-19		
17	-4	109.9557	-0.036378273	-0.01407	3022.566	3.35E-19	41.23340358	-0.92388	1.12E-20		
18	4	116.2389	0.03441188	-0.01407	3377.872	2.25E-21	43.58959807	0.92388	7.16E-23		
19	-4	122.5221	-0.032647168	-0.01407	3752.917	1.15E-23	45.94579256	-0.38268	1.44E-25		
20	4	128.8053	0.031054623	-0.01407	4147.701	4.44E-26	48.30198705	-0.38268	-5.3E-28		
								sigma f	0.863796		
								C	0.164899		

Untuk $x = 0.04 \text{ cm}$

t (detik)	300										
t(menit)	5										
x (cm)	0.04										
n	$4(-1)^n$	$(2n+1)\pi$	$-1^n/(2n+1)$	$-tD/(L/2)^2$	$(n+0.5)^2\pi^2$	exp	$(n+0.5)2\pi x/L$	$\cos(f(x))$	Result		
0	4	3.141593	1.27324	-0.01407	2.467401	0.965868685	1.570796327	6.12574E-17	7.53333E-17		
1	-4	9.424778	-0.424441	-0.01407	22.20661	0.731581599	4.71238898	-1.83772E-16	5.706E-17		
2	4	15.70796	0.254648	-0.01407	61.68503	0.419712736	7.853981634	3.06287E-16	3.27357E-17		
3	-4	21.99115	-0.18189	-0.01407	120.9027	0.182383779	10.99557429	-4.28802E-16	1.42251E-17		
4	4	28.27433	0.141471	-0.01407	199.8595	0.060029532	14.13716694	5.51317E-16	4.68203E-18		
5	-4	34.55752	-0.11575	-0.01407	298.5555	0.014965402	17.27875959	-2.45019E-15	4.24429E-18		
6	4	40.8407	0.097942	-0.01407	416.9908	0.002825898	20.42035225	-9.8001E-16	-2.7124E-19		
7	-4	47.12389	-0.08488	-0.01407	555.1652	0.000404175	23.5619449	-2.69522E-15	9.2466E-20		
8	4	53.40708	0.074896	-0.01407	713.0789	4.37851E-05	26.70353756	-4.28769E-15	-1.40609E-20		
9	-4	59.69026	-0.06701	-0.01407	890.7318	3.59277E-06	29.84513021	-2.94025E-15	7.07896E-22		
10	4	65.97345	0.06063	-0.01407	1088.124	2.23293E-07	32.98672286	-4.89951E-16	-6.63314E-24		
11	-4	72.25663	-0.05536	-0.01407	1305.255	1.05116E-08	36.12831552	-3.18528E-15	1.85352E-24		
12	4	78.53982	0.05093	-0.01407	1542.126	3.74804E-10	39.26990817	-2.44921E-16	-4.6752E-27		
13	-4	84.823	-0.04716	-0.01407	1798.735	1.01224E-11	42.41150082	-3.43031E-15	1.63743E-27		
14	4	91.10619	0.043905	-0.01407	2075.084	2.07067E-13	45.55309348	1.0842E-19	9.85673E-34		
15	-4	97.38937	-0.04107	-0.01407	2371.172	3.20834E-15	48.69468613	-3.67534E-15	4.84313E-31		
16	4	103.6726	0.038583	-0.01407	2687	3.76527E-17	51.83627878	-6.86029E-15	-9.96631E-33		
17	-4	109.9557	-0.03638	-0.01407	3022.566	3.347E-19	54.97787144	-3.92037E-15	4.77336E-35		
18	4	116.2389	0.034412	-0.01407	3377.872	2.25351E-21	58.11946409	4.90168E-16	3.80113E-38		
19	-4	122.5221	-0.03265	-0.01407	3752.917	1.14923E-23	61.26105675	-4.1654E-15	1.56283E-39		
20	4	128.8053	0.031055	-0.01407	4147.701	4.43918E-26	64.4026494	7.84062E-15	1.08088E-41		
								sigma f	1.88088E-16		
								C	3.59062E-17		

“Halaman ini sengaja dikosongkan”
“This Page Intentionally Left Blank”

A-7

LAMPIRAN

Lampiran A7 berikut berisi metode perhitungan nilai T_G dari polystyrene pada saat terjenuhkan dengan CO_2

Diketahui solubilitas gas CO_2 didalam polystyrene setelah 5 menit pemindahan dari tangki penjenuhan dengan data sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 C(x,t) &= 0.191 \text{ g CO}_2 / \text{g PS} \text{ (pada } x = 0 \text{ dan } t^{des} = 5 \text{ menit)} \\
 R &= 8.3140 \text{ J/mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 1.98 \text{ kal/mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\
 M_D (\text{CO}_2) &= 44 \text{ g/mol} \\
 T_{g0} &= 100^\circ\text{C} = 373.15 \text{ K} \\
 M_P (\text{PS}) &= 104.15 \text{ g/mol} \\
 \Delta C_p &= 6.45 \text{ kal/mol}^{-1}\text{K} \\
 z &= 1
 \end{aligned}$$

Kemudian nilai T_G pada saat terlarutnya CO_2 , dihitung melalui persamaan berikut, dengan merubah solubilitas $S = C(x,t) = w_{gas} = s / (s+1)$,

$$\ln\left(\frac{T_G}{T_{g0}}\right) = \beta[(1-\theta)\ln(1-\theta) + \theta\ln(\theta)] \quad (2.45)$$

$$\theta = \frac{M_P}{z \cdot M_D} \cdot \frac{w_{gas}}{1 - w_{gas}} \quad (2.45a)$$

$$\beta = \frac{z \cdot R}{M_P \Delta C_p} \quad (2.45b)$$

Sehingga nilai T_G pada saat $w_{gas} = 0.16$ didalam polystyrene adalah 301.83 K

“Halaman ini sengaja dikosongkan”
“This Page Intentionally Left Blank”

A-8

LAMPIRAN

Lampiran A8 berikut berisi metode perhitungan nilai property termal dari polystyrene yang memperhitungkan nilai konsentrasi CO₂.

Pada persamaan persamaan 1D konduksi panas, penyelesaian membutuhkan nilai diffusivitas thermal sama seperti diffusivitas pada persamaan transfer massa. Diffusivitas thermal dilambangkan dengan α yang merupakan produk dari k , C_p dan ρ . Karena keberadaan gas CO₂ dipertimbangkan, maka persamaan diffusivitas termal menjadi,

$$\alpha = \frac{k_{PS-CO_2}}{\rho_{PS-CO_2} C_{pPS-CO_2}}$$

Untuk nilai k , konduktivitas PS dihitung dengan berlarutnya CO₂ melalui persamaan empiris berikut, Untuk nilai k_{mix} melalui persamaan yang diberikan oleh (Algaer 2010),

$$k_{mix}(w_g, P, T) = \frac{(1-w_g)((1-w_g)k_{PS}(P,T) + w_g k_{CO_2}(P,T))}{(0,00904 - 0,00002T)P + (0,6228 + 0,0009T)} \quad (3.14)$$

Dengan mengetahui w_{gas} pada kondisi P,T foaming, maka nilai k_{mix} dapat dihitung. Pada saat foaming, suhu bulk heating adalah 40, 50, 60, dan 70 °C.

Dikarenakan suhu foaming yang digunakan adalah 40, 50, 60, dan 70 °C, dimana suhu foaming tersebut berada dibawah T_G dari PS murni (100°C), maka persamaan yang digunakan untuk mencari nilai k dari PS sebagai berikut.

$$\frac{k(T)}{k(T_g)} = \left(\frac{T}{T_g}\right)^{0.22} \quad (3.15)$$

Dimana, $k(T_g)$ adalah nilai konduktivitas dari polimer pada suhu Tgnya (373.15 K) yaitu sebesar 0.142 (J/m s K), $k(T)$ merupakan nilai konduktivitas pada suhu tertentu (J/m s K), T adalah suhu pada saat pemanasan (K), T_g merupakan *Glass Transition Temperatur* dari polimer (K) (Van Krevelen, 2008).

Untuk mencari nilai k CO₂ pada suhu foaming 40, 50, 60, dan 70 °C dapat dihitung dengan fungsi dari densitas CO₂, $\rho(P, T_v)$, menurut korelasi Amooey (2014) dalam persamaan berikut.

$$kCO_2 = \frac{A_1 + A_2\rho + A_3\rho^2 + A_4\rho^3T_v^3 + A_5\rho^4 + A_6T + A_7T^2}{\sqrt{T}} \quad (3.16)$$

Dimana, T (K) adalah temperatur *foaming*, $\rho(P,T)$ (kg/m³) adalah massa jenis gas CO₂ pada tekanan dan temperature *foaming*, dan A₁ sampai dengan A₇ adalah konstanta dengan nilai: $A_1 = -105.161$, $A_2 = 0.9007$, $A_3 = 7 \times 10^{-4}$, $A_4 = 3.5 \times 10^{-15}$, $A_5 = 3.76 \times 10^{-10}$, $A_6 = 0.75$ dan $A_7 = 1.7 \times 10^{-3}$, sehingga dapat dihitung kCO_2 dalam satuan mW/m.K. (Sovova 2017).

Untuk nilai densitas CO₂ pada P,T dihitung menggunakan persamaan keadaan Sanchez-Lacombe (SL-EOS) seperti pada Lampiran A-4. Nilai densitas dihitung melalui persamaan berikut,

$$\tilde{P} = -\tilde{\rho}^2 - \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - \frac{1}{r})\tilde{\rho} \right]$$

Nilai $\tilde{\rho}$ dievaluasi dengan hubungan $\tilde{\rho} = \rho / \rho^*$ untuk mendapatkan ρ_{CO_2} . Perhitungan dilakukan hingga nilai ρ_{CO_2} konvergen melalui prosedur iterative. Parameter-parameter karakteristik untuk komponen CO₂ diberikan oleh (Von Koonigslow, 2017) yang sudah ditabulasikan pada **table 2.1**. Berikut hasil perhitungan densitas melalui pers EOS-SL,

Tabel A8.1 Hasil perhitungan densitas karbon dioksida pada T dan P

T ^{foaming} (°C)	P _{bub,crit} (Mpa)	ρ _{CO₂} (g/cm ³)
40	16.24346	0.798203
50	18.48932	0.764348
60	20.83126	0.736357
70	23.25175	0.713985

Nilai densitas diatas dihitung pada saat foaming pada suhu tertentu, dan tekanan mengikuti kelarutan gas didalam polimer pada kondisi tertentu, nilai P didapat dari hubungan hukum Henry dengan membagi nilai solubilitas dengan konstanta henry. Konstanta henry didapat melalui **Lampiran A-4**. Untuk nilai densitas, hasilnya sama dengan menggunakan persamaan EOS-Span-Wagner 1996.

Kemudian untuk nilai densitas campuran polimer dengan sejumlah gas dapat digunakan persamaan berikut oleh (Ying Sun, 2015)

$$\rho_{mix} = \rho_{pure,Tait} + (\rho_{mix,S-L} - \rho_{pure,S-L})$$

Dimana densitas dengan subskrip S-L dihitung menggunakan persamaan keadaan Sanchez-Lacombe seperti pada **lampiran A-4**. Kemudian untuk subskrip *pure,Tait* menggunakan persamaan empiris Tait sebagai berikut

$$v(P, T) = v(0, T) \left\{ 1 - 0.089 \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\} \quad (3.17a)$$

$$\rho_{polymer} = \frac{1}{v(P,T)} \quad (3.17b)$$

Dimana, $v(0,T)$ merupakan persamaan Tait parameter yang digunakan untuk polistiren (cm^3/g) dengan nilai $0.9287 \exp(5.131 \times 10^{-4} t)$, $B(T)$ merupakan persamaan Tait parameter yang digunakan untuk polistiren (bar) dengan nilai $2169 \exp(-3.319 \times 10^{-3} t)$. Dimana t merupakan suhu dalam ($^\circ\text{C}$) (Ying Sun 2016).

Untuk nilai C_p , dapat digunakan metode oleh (Bicerano 2002), Untuk asumsi saat pemanasan $T > T_g$,

$$Cp^l = Cp^l(298K) \cdot (0.64 + 1.2 \times 10^{-3}T) \quad (3.18)$$

Adapun nilai dari $Cp^s(298 \text{ K})$ dan $Cp^l(298 \text{ K})$ berturut-turut adalah 126.5 J/mol K dan 174.2 J/mol K (Bicerano, 2002). Berikut hasil dari property termal PS-CO₂ yang ditabulasikan untuk suhu foaming tertentu,

Tabel A8.2 Hasil perhitungan property termal PS-CO₂

T (K)	k _{mix} (W/m K)	Cp (J/g K)	ρ _{mix} (kg/m ³)	α (cm ² /s)
313.15	0.118053536	1.701432	1084.086	0.000640031
323.15	0.117704835	1.721532	1077.12	0.000634768
333.15	0.117343759	1.741632	1070.427	0.000629429
343.15	0.116971668	1.761732	1063.544	0.000624289

Ketika pemanasan dengan ultrasonic, nilai koefisien heat transfer pada batas konveksi diperhitungkan. Maka untuk nilai heat transfer koefisien pada system polystyrene-CO₂ dan liquid yang diiradiasi, dapat dihitung melalui hubungan sederhana sebagai berikut, (Bruinewoud, 2005)

$$\frac{1}{h_{overall}} = \frac{1}{h_{water}} + \frac{1}{h_{polymer}} \quad (3.32)$$

Heat transfer koefisien untuk air yang mengalami irradiasi ultrasonik, dapat diestimasi dengan nilai Nusselt adalah 1, kemudian dengan mengetahui nilai konduktivitas termal air pada suhu tertentu, didapat,

$$h_{water} = \frac{Nu k_{water}}{(W/2)_{polymer}} \quad (3.33)$$

Untuk heat transfer koefisien untuk polymer dihitung dengan persamaan,

$$h_{polymer} = \frac{k_{polymer}(T)}{(L)_{polymer}} \quad (3.34)$$

A-9

LAMPIRAN

Lampiran A9 berikut berisi metode perhitungan nilai heat generation pada saat irradiasi ultrasonic berlangsung.

Karena kavitasasi akustik menyebabkan terjadinya ledakan / implosion didalam medium liquid. Maka untuk menyelesaikan jumlah energy yang dilepas per m^3 per detik, maka penyelesaian persamaan dinamika gelembung akustik diselesaikan terlebih dahulu. Disini beberapa parameter yang berhubungan terlebih dahulu diketahui, untuk liquid dengan suhu 40 50 60 dan 70°C.

Tekanan akustik

Tabel A-3.2 Hasil perhitungan nilai tekanan *akustik* maksimum pada berbagai suhu irradiasi liquid

$T_L(^oC)$	$x_o (m)$	$c_L (m/s)$	<i>density</i> (g/cm^3)	$P (N/m^2)$	$2 \pi f (/rad)$
40	7.16976E-07	1522.3	0.99222	272177.9617	251327.4
50	7.16976E-07	1536.2	0.98804	273506.1026	251327.4
60	7.16976E-07	1544.75	0.9832	273681.1001	251327.4
70	7.16976E-07	1548.2	0.97776	272774.6848	251327.4

Properti liquid

Tabel 4.3 Nilai Properti liquid (air) pada suhu irradiasi

T (K)	ρ_L (kg/m^3)	μ_L ($N/m^2 s$)	c_L (m/s)	σ (N/m)	p^{sat} (N/m^2)	P_A^{max} (N/m^2)
313.15	992.22	0.00065077	1522.3	0.052	7424.41	272177.9
323.15	988.04	0.00054533	1536.2	0.0546	12405.3	273506.1
333.15	983.20	0.00046555	1544.7	0.057	20007	273681.1
343.15	977.76	0.0004036	1548.2	0.059	31255.7	272774.6

Pertama, melakukan Perhitungan nilai Tekanan Akustik Maksimum (*Peak Positive Amplitude*) melalui hasil pengamatan intensitas pada prosedur 3.1.4.iii,

setelah didapat intensitas, nilai P_A didapat, kemudian nilai x_0 (maximum amplitude (m)) didapat. Melalui hubungan sederhana berikut,

$$x_0 = \frac{P_A}{2\pi f \rho c}$$

Untuk nilai awal x_0 adalah tetap untuk setiap suhu liquid yang di-irradiasi karena nilai amplitudo maksimum akan selalu tetap mengikuti *power-rating ultrasonik bath*. Sehingga nilai P_A^{max} pada berbagai suhu akan mengikuti property ρ_L (densitas liquid) dan c (kecepatan suara didalam liquid).

Kemudian disini, model gelembung kavitasasi mengikuti model pers. differensial ***Keller-Miksis (KM)*** (Pflieger, 2019) (Lauterborn & Kurz, 2010) dapat ditulis sebagai berikut,

$$\left(1 - \frac{\dot{R}_i}{c}\right) R_i \ddot{R}_i + \left(\frac{3}{2} - \frac{\dot{R}_i}{2c}\right) \dot{R}_i^2 = \frac{1}{\rho} \left(1 + \frac{\dot{R}_i}{c}\right) p_{wall}(t) + \frac{R_i}{\rho c} \frac{dp_{wall}}{dt} \quad (2.103a)$$

Dengan tekanan pada dinding gelembung p_{wall} sebagai berikut,

$$p_{wall}(t) = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0}\right) \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R_i} - \frac{4\mu \dot{R}_i}{R_i} - p_0 - p_A \sin(\omega t) \quad (2.103b)$$

Setelah penyelesaian persamaan diatas, akan didapat evolusi jari-jari gelembung pada saat fase kompresi dan ekspansi yang mengikuti tekanan akustik didalam liquid. Penyelesaian menggunakan metode numeric Runge-Kutta orde 4.

Kemudian, dari evolusi jari-jari gelembung kavitasasi, menghitung nilai energy melalui persamaan berikut,

$$W_{cav} = W_{isotermal} - W_{adiabatik} \quad (2.88)$$

dengan Wisotermal adalah

$$W_{isotermal} = p_i V_i \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (2.86)$$

Dan kerja adiabatik $W_{adiabatik}$ adalah

$$W_{adiabatik} = \frac{p_i V}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \right] \quad (2.87)$$

Mengikuti asumsi Flynn, maka fase dimana $R > R_{crit}$ adalah kompresi adiabatic dan $R < R_{crit}$ adalah ekspansi isothermal (ketika kompresi, maka pada jari-jari kritis, tekanan gelembung kavitasii menjadi 2 kali lipat tekanan uapnya)

$$p_{isothermal} = \left(\left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right) - p^{sat} \right) \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^3 \quad (2.89)$$

$$R_{crit} = R_0 \left(\left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - p^{sat} \right) / 2p^{sat} \right)^{1/3} \quad (2.90)$$

$$p_{adiabatik} = \left(2p^{sat} \right) \left(\frac{R_{crit}}{R_i} \right)^{3\gamma}$$

Dengan membagi fase isothermal dan adiabatic sesuai nilai R kemudian dibagi dengan umur gelembung kavitasii (dalam mikrodetik) akan didapatkan energy per satuan waktu untuk gelembung kavitasii tunggal.

Menurut Naidu, 1994, melalui eksperimennya, per unit volume liquid sekitar $2.64 * 10^{13}$ gelembung per m^3 liquid dihasilkan. Energi yang dihasilkan oleh proses kavitasii akustik dapat dihitung dengan persamaan,

$$\dot{q} = N_L V_L E_{cav} \quad (3.19)$$

Dengan N_L merupakan jumlah gelembung, dan V_L merupakan volume liquid yang berpindah akibat adanya gelembung. Nilai V_L dapat diestimasi dengan persamaan,

$$V_L = A_{transducer\ ultrasonik} * s \quad (3.20)$$

s merupakan jarak yang ditempuh oleh gelembung kavitasii disekitar transducer ultrasonic yang dapat dihitung dengan

$$s = v_0 * t_{cav} \quad (3.21)$$

v_0 merupakan kecepatan partikel akibat adanya pengaruh tekanan amplitude akustik. t_{cav} merupakan waktu hidup gelembung kavitasii. Nilainya dapat dihitung apabila frekuensi ultrasonic (dalam 1/detik) dan amplitude (dalam m) diketahui.

Program MATLAB untuk penyelesaian persamaan **Keller-Miksits** dengan metode Runge-Kutta orde-4

```
close all;
clc;
close all hidden;
```

```

clear;

%
% ***this program is adapted from Johansen's Works 2018***
%
% Thanks for Dr Bramantyo Airlangga for Compiling and
% editing the Master program for Keller-Miksis Bubble
% Dynamics till it works properly
%
global n amp R_0 p_v p_0 gamma c rho sigma mu omega f q d ;

% equilibrium bubble diameter in m
diameter = 1e-5;
% equilibrium bubble radius in m
R_0 = diameter/2;
% driven frequency of ultrasound in hertz
f = 4.0e4;
% driving period in s
T = 1./f;
% cycle frequency in rad s^(-1)
omega = 2*pi*f;
% ambient pressure far field in Pa
p_0 = 1.013250e5;
% peak positive pressure amplitude in Pa
amp = 273681.100138644;
% specific heat ratio (dimensionless)
gamma = 4/3;
% viscosity of the liquid in Pa s
mu = 0.000465551749119652;
% density of irradiated liquid in kg m^(-3)
rho = 983.2;
% surface tension of irradiated liquid in N m^(-1)
sigma = 0.0570298575774891;
% speed of ultrasound in m s^(-1)
c = 1544.75;
% vapour pressure in Pa
p_v = 20007.0447102931;
% time step
tstep = 1e-9;
% # cycles before ultrasound
m = 0;
% # cycles with ultrasound
n = 3;
% # cycles after ultrasound
o = 0;
% time span in s
tspan = m*T:tstep:(n+o)*T;
% relative tolerance
options = odeset('RelTol',1e-12);
% [R(0) in m , dRdt(0) in m s^(-1) ]
y_0 = [ R_0 0 ];

% Runge-Kutta 4-5 solver
[t2,y2]=ode45('KellerMiksisSingleBubble',tspan,y_0,options);

```

```

plot(t2,y2)

function KellerMiksissSingleBubble=f(t,y)

global R_0 p_0 gamma rho sigma mu c p_ac;
R = y(1);
dRdt = y(2);
m = 0.0;

p1 = (p_0 + 2*sigma/R_0)*((R_0^3 - m*R_0^3)/(R^3 - m*R_0^3))^(gamma) - 2*sigma/R - 4*mu*dRdt/R - p_0 - p_ac(t);

dp1dt_rest=-gamma*(p_0 + 2*sigma / R_0)*((R_0^3-m*R_0^3)/(R^3-m*R_0^3))^(gamma-1)*(3*R^2*dRdt*(R_0^3 - m * R_0^3)/(R^3-m*R_0^3)^2)+(2*sigma* dRdt/(R^2))+(4*mu*dRdt^2)/(R^2)-p_ac2(t);

ddRdt = (1/rho * (1 + dRdt/c)*p1+R*dp1dt_rest/(rho*c)-(3/2-dRdt/(2*c))*dRdt^2)/ ((1-dRdt/c)*R + 4*mu/(rho*c));

KellerMiksissSingleBubble = [dRdt ; ddRdt];

function y=p_ac(t)

global n amp omega ;

% driven frequency of ultrasound in hertz
f = 40e3;

% driving period in s
T = 1./f;

% cycle frequency in rad s^(-1)
omega = 2*pi*f;

% time step
tstep = 1e-9;

% # cycles before ultrasound
m = 0;

% # cycles with ultrasound
n = 3;

% # cycles after ultrasound
o = 0;

% time span in S
t = m*T:tstep:(n+o)*T;

% Heaviside step function

```

```

heav = (t>=0) & (t<=(2*pi*n/omega)) ;
% acoustic driving
RF = -amp*sin(omega*t) .* heav;
y = RF;
end

```

Setelah persamaan (2.88) diselesaikan, nilai energy didapatkan sebagai berikut,

Tabel A.9.1 Nilai Energi Kavitasasi pada suhu liquid tertentu

$T (K)$	$E_{cav} (W)$	$q_{gen} (W/cm^3)$
313.15	285.2571474	0.071314287
323.15	217.8488552	0.054462214
333.15	134.567779	0.033641945
343.15	32.01277019	0.008003193

A-10

LAMPIRAN

Lampiran A10 berikut berisi metode penyelesaian persamaan heat transfer konduksi pada polystyrene slab, dengan dan tanpa penambahan generasi panas dari ultrasonik.

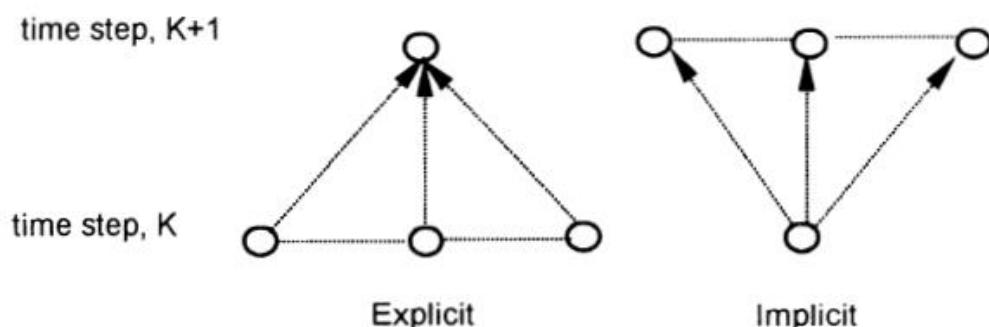
Pada studi kali ini, PDE parabolic diselesaikan secara numeric dengan metode Euler eksplisit. Persamaan dituliskan 1D konduksi panas transien sebagai fungsi ruang dan waktu, sebagai berikut,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \frac{q}{\rho C_p} \quad (3.13)$$

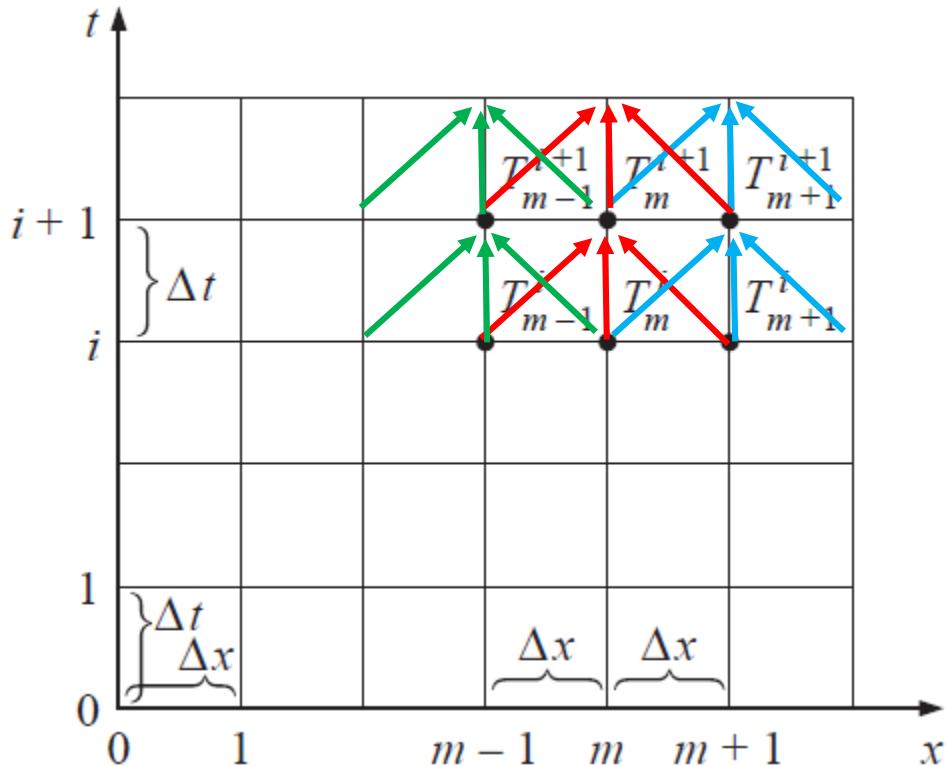
Persamaan diatas merupakan persamaan 1D konduksi panas dengan suku terakhir merupakan generasi panas yang dapat diberikan ke atau dari dalam specimen. Dengan masing-masing nilai property heat transfer terhitung (k, ρ, C_p, h) yang mempertimbangkan keberadaan gas CO₂ dan dihitung pada **Lampiran A8. Untuk case pemanasan saja tanpa adanya irradiasi ultrasonik, maka nilai $\dot{q} = 0$** . Melalui skema model dan asumsi yang diberikan pada sub-bab **3.2.1.ii**, kondisi batas tertulis sebagai berikut,

$$\begin{array}{lll} T = T_{ruang} & \text{pada } x = 0 & t = 0 \\ T = T_{surface} & \text{pada } x = \pm L/2 & t > 0 \end{array}$$

Dengan ini, penyelesaian penyelesaian persamaan 3.13 dapat menggunakan metode numeric. Disini digunakan metode numeric eksplisit atau forward difference method.



Gambar A.10.1 Representasi skematis dari metode numerik eksplisit dan implisit



Gambar A.10.2 Rumusan penyelesaian beda hingga / finite difference bergantung waktu melibatkan titik-titik diskrit (node) dalam ruang dan waktu.

Untuk metode eksplisit, maka nilai yang akan ditentukan mengikuti **Gambar A.10.1**. Arah panah (**hijau, biru dan merah**) menunjukkan nilai yang akan dicari, untuk **nilai initial pada $t = 0$** (**lihat panah**) dapat menggunakan asumsi awal pada kondisi-kondisi yang diasumsikan. Kemudian, pada sumbu x yaitu menjelaskan posisi ruang, beda hingga Δx dapat ditentukan bergantung banyaknya jumlah node atau titik-titik diskrit yang dipilih.

Disini, Δx ditentukan 0.002 cm. Untuk nilai Δt harus memenuhi kriteria kestabilan, sehingga, perlu dihitung melalui persamaan berikut,

$$\frac{\Delta x^2}{2\alpha(1 + Bi)} \geq \Delta t \quad \frac{1}{2(1 + Bi)} \geq Fo$$

Persamaan 3.13 diselesaikan dengan metode numerik eksplisit, dengan nilai $\Delta t = 0.002$ s $\Delta x = 0.002$ cm yang memenuhi kriteria kestabilan perhitungan $\Delta t < 0.0032$ s

dengan Fo (Fourier Number) sebesar 0.312. Untuk bagian internal node, maka dengan menerapkan heat balance pada pers 3.13,

$$T_m^{i+1} = Fo [T_{m-1}^i + T_{m+1}^i] + (1 - 2Fo)T_m^i + Fo \frac{\dot{q}\Delta x^2}{k}$$

Untuk bagian ujung node pada $\pm L/2$, maka dengan menerapkan heat balance pada pers 3.13,

$$T_0^{i+1} = (1 - 2Fo - 2FoBi)(T_0^i) + Fo \left[2T_1^i + 2BiT_a + \frac{\dot{q}\Delta x^2}{k} \right]$$

Untuk case tanpa ultrasonic, maka q bisa di set = 0. Setelah didapat profile suhu $T(x,t)$ pada $x=0$, nilai $T(0,0)$ untuk $t=0$ dan hingga $T(0,20)$ untuk $t=20$, maka nilai suhu ini akan kemudian diintegrasikan dengan persamaan laju nukleasi, untuk memberikan prediksi nilai densitas sel yang didapat.

Untuk proses foaming **dengan adaanya irradiasi ultrasonic**, dengan cara yang sama diselesaikan dengan **kondisi batas** sebagai berikut,

$$\begin{array}{lll} T = T_{ruang} & \text{pada } x = 0 & t = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=\pm L/2} = h(T(x,t) - T_{bulk heating}) & \text{pada } x = \pm L/2 & t > 0 \end{array}$$

Kemudian kondisi batas ditambah dengan batas konveksi **akibat pergerakan streaming akustik** (convection boundary) diujung polimer sebagai berikut,

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L/2} = h(T(x,t) - T_{bulk heating})$$

Kemudian suku terakhir untuk **generasi panas** dimasukkan kedalam perhitungan, $\dot{q} \neq 0$. Persamaan 3.13 dengan nilai heat generation ($\text{W/cm}^3/\text{s}$) diselesaikan dengan metode numerik eksplisit, dengan nilai $\Delta t = 0.002\text{s}$ $\Delta x = 0.002\text{ cm}$ yang memenuhi kriteria kestabilan perhitungan $\Delta t < 0.0031\text{s}$ dengan Fo (Fourier Number) sebesar 0.32 dan Bo (Biot Number) sebesar 0.015.

Contoh Perhitungan untuk suhu foaming $T = 40^\circ\text{C}$ tanpa Irradiasi Ultrasonik ($x = -L/2 \rightarrow x = 0$) ($t = 0 \rightarrow t = 0.092$)

Node x (cm) / time (s)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	0	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01	0.012	0.014	0.016	0.018	0.02	0.022	0.024	0.026	0.028	0.03	0.032	0.034	0.036	0.038	0.04
0	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.002	303.2455926	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.004	303.2790893	303.1806	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.006	303.3104061	303.2023	303.1598	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.008	303.3352885	303.2233	303.1703	303.1531328	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.01	303.3574336	303.2422	303.1818	303.1576138	303.151	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.012	303.3772691	303.2597	303.1934	303.1632238	303.1528	303.15032	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.014	303.3954551	303.2761	303.205	303.169532	303.1553	303.15101	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.016	303.4123121	303.2915	303.2164	303.1763262	303.1585	303.15211	303.1504	303.1500329	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.018	303.4280919	303.3061	303.2276	303.1834405	303.1622	303.15359	303.1508	303.1501272	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.02	303.4429698	303.32	303.2386	303.1907655	303.1662	303.15544	303.1515	303.1503097	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.022	303.4570797	303.3333	303.2494	303.1982224	303.1706	303.15763	303.1524	303.1506004	303.1501	303.15	303.1500011	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.024	303.4705251	303.3461	303.2599	303.2057552	303.1753	303.16011	303.1535	303.1510135	303.1502	303.15	303.1500053	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.026	303.4833883	303.3583	303.2701	303.2133233	303.1802	303.16283	303.1548	303.1515575	303.1504	303.1501	303.1500158	303.150002	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.028	303.4957358	303.3701	303.2802	303.2208969	303.1852	303.16583	303.1563	303.1522371	303.1507	303.1502	303.1503633	303.150006	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.03	303.5076226	303.3815	303.29	303.2284543	303.1904	303.169	303.1581	303.1530534	303.151	303.1503	303.1500707	303.150014	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.032	303.5190942	303.3926	303.2996	303.2359794	303.1957	303.17236	303.161	303.1540052	303.1514	303.1505	303.1501235	303.150028	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.034	303.5301895	303.4033	303.309	303.2434603	303.2011	303.17588	303.162	303.1550895	303.1519	303.1507	303.1501986	303.150051	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.036	303.5409414	303.4137	303.3182	303.2508883	303.2066	303.17953	303.1642	303.156302	303.1525	303.1509	303.1502999	303.150086	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.038	303.5513784	303.4239	303.3272	303.258257	303.2121	303.1833	303.1666	303.1576379	303.1532	303.1512	303.1504311	303.150134	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.04	303.5615252	303.4337	303.3361	303.265652	303.2177	303.18717	303.1691	303.1590916	303.154	303.1516	303.1505953	303.150198	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.042	303.5714035	303.4434	303.3448	303.2728	303.2232	303.19114	303.1717	303.160572	303.1549	303.1521	303.1507952	303.15028	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.044	303.5810323	303.4528	303.3533	303.279969	303.2288	303.19518	303.1744	303.162329	303.1558	303.1526	303.1510332	303.150384	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.046	303.5904287	303.462	303.3617	303.2870767	303.2344	303.19929	303.1772	303.164101	303.1569	303.1531	303.1513114	303.15051	303.1502	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.048	303.5996078	303.471	303.3699	303.2940951	303.24	303.20346	303.1801	303.1659674	303.158	303.1537	303.1516312	303.150662	303.1502	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.05	303.608583	303.4798	303.378	303.3010514	303.2456	303.20767	303.183	303.1679227	303.1592	303.1544	303.151994	303.15084	303.1503	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.052	303.6173666	303.4884	303.3859	303.3079366	303.2512	303.21194	303.1861	303.1699615	303.1605	303.1552	303.1524005	303.15045	303.1504	303.1502	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.054	303.6259697	303.4969	303.3938	303.3147512	303.2568	303.21623	303.1892	303.1720786	303.1618	303.158	303.1528516	303.15128	303.1505	303.1502	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.056	303.6344021	303.5052	303.4015	303.3219458	303.2624	303.20256	303.1924	303.174269	303.1632	303.1568	303.1533476	303.151546	303.1507	303.1503	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.058	303.6426731	303.5134	303.4091	303.3281714	303.2679	303.22492	303.1956	303.1765281	303.1647	303.1578	303.1538886	303.151843	303.1508	303.1503	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.06	303.650791	303.5214	303.4166	303.3347788	303.2734	303.22929	303.1989	303.1788515	303.1663	303.1587	303.1544746	303.152171	303.151	303.1504	303.1502	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.062	303.6587634	303.5292	303.4239	303.3413192	303.2789	303.23369	303.2022	303.181235	303.1679	303.1598	303.1551055	303.152533	303.1512	303.1502	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.064	303.6665974	303.5373	303.4312	303.3477936	303.2844	303.238803	303.2056	303.1836746	303.1696	303.1609	303.1557809	303.152977	303.1514	303.1506	303.1503	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.066	303.6742994	303.5446	303.4384	303.3542033	303.2899	303.24251	303.209	303.1861667	303.1713	303.162	303.1565002	303.153355	303.1517	303.1508	303.1503	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15
0.068	303.6818754	303.5521	303.4454	303.3605495	303.2953	303.24693	303.2124	303.1887077	303.1731	303.1632	303.157263	303.153186	303.1519	303.1509	303.1504	303.1502	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15
0.07	303.689331	303.5595	303.4524	303.3668333	303.3007	303.25136	303.2159	303.1912943	303.1749	303.1645	303.1580687	303.154311	303.1522	303.1511	303.1505	303.1502	303.1501	303.15	303.15	303.15	303.15
0.072	303.6966713	303.5668	303.4593	303.373056	303.3061	303.2558	303.2194	303.1939235	303.1768	303.1658	303.1589163	303.154839	303.1525	303.1513	303.1506	303.1503					

Contoh Perhitungan untuk suhu foaming $T = 40^\circ\text{C}$ tanpa Irradiasi Ultrasonik ($x = +L/2 \rightarrow x = 0$) ($t = 0 \rightarrow t = 0.092$)

Contoh Perhitungan untuk suhu foaming $T = 40^\circ\text{C}$ dengan Irradiasi Ultrasonik ($x = -L/2 \rightarrow x = 0$) ($t = 0 \rightarrow t = 0.092$)

Node Spacing $x (\text{cm})$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	0	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01	0.012	0.014	0.016	0.018	0.02	0.022	0.024	0.026	0.028	0.03	0.032	0.034	0.036	0.038	0.04
0	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	
0.002	303.24567	303.1501	303.1501	303.1500773	303.1501	303.15008	303.1501	303.1500773	303.1501	303.1501	303.1500773	303.150077	303.1501	303.1501	303.1501	303.1501	303.1501	303.1501	303.1501	303.1501	303.1501
0.004	303.2792432	303.1807	303.1502	303.1501547	303.1502	303.15015	303.1502	303.1501547	303.1502	303.1502	303.1501547	303.150155	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502
0.006	303.3106363	303.2026	303.16	303.150232	303.1502	303.15023	303.1502	303.150232	303.1502	303.1502	303.150232	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502	303.1502
0.008	303.3355948	303.2236	303.1706	303.1534421	303.1503	303.15031	303.1503	303.1503093	303.1503	303.1503	303.1503093	303.150309	303.1503	303.1503	303.1503	303.1503	303.1503	303.1503	303.1503	303.1503	303.1503
0.01	303.3578159	303.2426	303.1821	303.1580004	303.1514	303.15039	303.1504	303.1503866	303.1504	303.1504	303.1503866	303.150387	303.1504	303.1504	303.1504	303.1504	303.1504	303.1504	303.1504	303.1504	303.1504
0.012	303.377727	303.2602	303.1938	303.1636877	303.1533	303.15078	303.1505	303.150464	303.1505	303.1505	303.150464	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505
0.014	303.3959886	303.2766	303.2055	303.1700731	303.1559	303.15155	303.1506	303.1505413	303.1505	303.1505	303.1505413	303.150541	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505	303.1505
0.016	303.412921	303.2921	303.217	303.1769445	303.1591	303.15272	303.151	303.1506515	303.1506	303.1506	303.1506186	303.150619	303.1506	303.1506	303.1506	303.1506	303.1506	303.1506	303.1506	303.1506	303.1506
0.018	303.4287762	303.3068	303.2283	303.1841359	303.1629	303.15429	303.1515	303.1508231	303.1507	303.1507	303.1506959	303.150696	303.1507	303.1507	303.1507	303.1507	303.1507	303.1507	303.1507	303.1507	303.1507
0.02	303.4437292	303.3208	303.2394	303.191538	303.167	303.15622	303.1523	303.151083	303.1508	303.1508	303.1507733	303.150773	303.1508	303.1508	303.1508	303.1508	303.1508	303.1508	303.1508	303.1508	303.1508
0.022	303.4579141	303.3342	303.2502	303.1990719	303.1715	303.15848	303.1532	303.151451	303.151	303.1509	303.1508517	303.150851	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509
0.024	303.4714345	303.347	303.2608	303.2066817	303.1762	303.16104	303.1544	303.1519414	303.1512	303.151	303.1509332	303.150928	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509	303.1509
0.026	303.4843725	303.3593	303.2711	303.2143266	303.1812	303.163686	303.1558	303.1525628	303.1514	303.1511	303.1510211	303.151007	303.151	303.151	303.151	303.151	303.151	303.151	303.151	303.151	303.151
0.028	303.4967948	303.3712	303.2812	303.2219771	303.1863	303.16691	303.1574	303.1533196	303.1518	303.1511	303.1511	303.1511188	303.151088	303.1511	303.1511	303.1511	303.1511	303.1511	303.1511	303.1511	303.1511
0.03	303.5087562	303.3827	303.2911	303.2296113	303.1916	303.17016	303.1592	303.1542132	303.1522	303.1515	303.1512306	303.151174	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512
0.032	303.5203025	303.3938	303.3008	303.2372131	303.197	303.1736	303.1612	303.1552423	303.1527	303.1517	303.1513607	303.151266	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512	303.1512
0.034	303.5314722	303.4046	303.3103	303.2447706	303.2025	303.17719	303.1633	303.1564039	303.1533	303.153	303.151531	303.151366	303.1513	303.1513	303.1513	303.1513	303.1513	303.1513	303.1513	303.1513	303.1513
0.036	303.5422985	303.4151	303.3196	303.252752	303.208	303.18092	303.1656	303.1576938	303.1539	303.1523	303.1516918	303.151477	303.1514	303.1514	303.1514	303.1514	303.1514	303.1514	303.1514	303.1514	303.1514
0.038	303.5528098	303.4253	303.3287	303.2597205	303.2136	303.18477	303.1681	303.1591069	303.1547	303.1527	303.1519003	303.151603	303.1515	303.1515	303.1515	303.1515	303.1515	303.1515	303.1515	303.1515	303.1515
0.04	303.5630308	303.4353	303.3376	303.267102	303.2192	303.18872	303.1706	303.1606379	303.1555	303.1532	303.1521418	303.151744	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516
0.042	303.5729832	303.445	303.3464	303.2744164	303.2249	303.19276	303.1733	303.1622808	303.1565	303.1537	303.152419	303.151904	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516	303.1516
0.044	303.5826862	303.4545	303.355	303.2816618	303.2305	303.19688	303.1761	303.1640298	303.1575	303.1543	303.1527344	303.152085	303.1518	303.1517	303.1517	303.1517	303.1517	303.1517	303.1517	303.1517	303.1517
0.046	303.5921566	303.4637	303.3634	303.2888367	303.2362	303.20106	303.179	303.165879	303.1586	303.1549	303.1530899	303.152289	303.152	303.1518	303.1518	303.1518	303.1518	303.1518	303.1518	303.1518	303.1518
0.048	303.6014095	303.4728	303.3717	303.2959405	303.2419	303.20531	303.1819	303.1678227	303.1598	303.1536	303.1534847	303.152518	303.1521	303.1519	303.1519	303.1519	303.1519	303.1519	303.1519	303.1519	303.1519
0.05	303.6104586	303.4817	303.3799	303.302973	303.2476	303.2096	303.185	303.1698552	303.1611	303.1564	303.1539271	303.152773	303.1523	303.1521	303.1521	303.1521	303.1521	303.1521	303.1521	303.1521	303.1521
0.052	303.619316	303.4904	303.3879	303.3099343	303.2532	303.21394	303.1881	303.1719711	303.1625	303.1572	303.154411	303.153056	303.1524	303.1522	303.1522	303.1522	303.1522	303.1522	303.1522	303.1522	303.1522
0.054	303.6279928	303.4989	303.3958	303.316825	303.2589	303.21832	303.1913	303.1741654	303.1639	303.1581	303.1549394	303.153368	303.1526	303.1523	303.1522	303.1521	303.1521	303.1521	303.1521	303.1521	303.1521
0.056	303.6364989	303.5073	303.4036	303.3236457	303.2645	303.22272	303.1945	303.176433	303.1654	303.159	303.155126	303.153711	303.1528	303.1528	303.1528	303.1528	303.1528	303.1528	303.1528	303.1528	303.1528
0.058	303.6448434	303.5156	303.4113	303.3303973	303.2701	303.22716	303.1978	303.1787692	303.167	303.16	303.1561309	303.154085	303.1531	303.1526	303.1524	303.1523	303.1523	303.1522	303.1522	303.1522	
0.06	303.6530348	303.5236	303.4188	303.3370807	303.2757	303.23161	303.2012	303.1811697	303.1686	303.1611	303.1567943	303.154491	303.1533	303.1528	303.1524	303.1523	303.1523	303.1523	303.1523	303.1523	303.1523
0.062	303.6611087	303.5316	303.4263	303.3436969	303.2813	303.23608	303.2046	303.1836303	303.1703	303.1622	303.1575024	303.15493	303.15401	303.1539	303.1528	303.1526	303.1524	303.1524	303.1524	303.1524	303.1524
0.064	303.6688988	303.5394	303.4336	303.3502472	303.2869	303.20456	303.208	303.186147	303.172	303.1634	303.1582551	303.155401	303.1539	303.1528	303.1526	303.1525	303.1525	303.1525	303.1525	303.1525	303.1525
0.066	303.6767634	303.5471	303.4409	303.3567327	303.2924	303.24505	303.2115	303.1887162	303.1739	303.1646	303.1590517	303.155906	303.1542	303.1532	303.1529	303.1527	303.1526	303.1526	303.1526	303.1526	303

Contoh Perhitungan untuk suhu foaming $T = 40^\circ\text{C}$ dengan Irradiasi Ultrasonik ($x = +L/2 \rightarrow x = 0$) ($t = 0 \rightarrow t = 0.092$)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”
“This Page Intentionally Left Blank”

BIODATA PENULIS
BIOGRAPHICAL VITAE NOTE

Personal Details:

Fajar Firstya Adam
Bandung, 2 Agustus 1993

Contacts:

fajarfistya@gmail.com
087722835095
www.linkedin.com/in/fajar-firstya-adam-460681a4
Jalan Mentor 63 Gunung Batu Bandung



Education:

- **Diploma Degree D3** Kimia Industri Universitas Padjadjaran 2011-2014
- **Bachelor S1** Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember 2015-2017
- **Master S2** Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember 2018-2020

Research Works & Publication:

- **Fajar Firstya Adam**, Rizki Arief Istiqomah, Muhammad Adrian Budianto, Prida Novarita Trisanti & Sumarno Sumarno (2020) “*Study of microcellular foaming of polystyrene aided with 45 kHz of ultrasound waves energy*”, Polymer-Plastics Technology and Materials, 59:12, 1343-1349, DOI:10.1080/25740881.2020.1738476.
- **Fajar Firstya Adam**, Anita Cahyaningrum, Firman Kurniawansyah, Prida Nova Trisanti and Sumarno. “*Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol using Cu/ZnO catalyst by Catalytic Transfer Hydrogenation method*”. 3rd International Conference of Industrial Mechanical Electrical and Chemical Engineering 2017 (ICIMECE), Universitas Sebelas Maret (UNS) Surakarta, 13-14 Sept 2017. (Paper not to be published).
- **Fajar Firstya Adam**, Rizki Arief Istiqomah, Muhammad Adrian Budianto, Prida Nova Trisanti and Sumarno. “*Processing of Microcellular Polystyrene Foam assisted with Ultrasonic Irradiation: Effect of Foaming Temperature in Resulting of Foam Morphology*” 14 th of Join Conference on Chemistry 2019 (JCC), Solo Paragon Hotel & Residences, Surakarta, Indonesia, 10-11 Sept 2017. (Paper not to be published)
- **Fajar Firstya Adam**, Rizki Arief Istiqomah, Muhammad Adrian Budianto, Prida Nova Trisanti and Sumarno. “*Study of Microcellular Foaming of*

Polystyrene Aided with 45 KHz of Ultrasound Waves Energy" Innovation in Polymer Science & Tech. 2019 and 7th International Conference on Fuel Cell & Hydrogen Tech. on 16-19 Oct, 2019 The Stones Hotel Legian, Bali, Indonesia (published journal article)

- **Fajar Firstya Adam**, Jeremy Samuel, Calvin Baggery, Prida Nova Trisanti and Sumarno. "*Simulation study of Engineered Integral Layer with Solid Skin in Microcellular Polystyrene Foam using sc-CO₂ as blowing agent by Superheat-Induced-Foaming method*" International Conference on Chemical and Material Engineering (ICCME) October 6 – 7th, 2020 Undip Webinar (abstract accepted)

Achievement & Other Works:

- Internship Task Program at PT Semen Indonesia (2016), "*Mass & Energy Balance Audit on Kiln-Preheater-Cooler System: Review of Coal Efficiency Uses*" and Research Program "*Effects of Various Fly Ash & Additives Composition on Physico-Chemical Properties of Portland Pozzolan Cements*"
- Internship Task Program at PT Dirgantara Indonesia Aerospace (2013) "*Chromic Acid Anodizing Alumunium Alloy 2024 T3 Bare & Specification Testing for Eurocopter Component Parts* in PT Dirgantara Indonesia Aerospace"
- Project Plant Design at Institut Teknologi Sepuluh Nopember (2016) entitled "*Portland Composite Cement Plant Design with Dry Processes*"
- Selected Exacta Research Student Creativity Week (PKM-PE 049) to be funded by Kemenristekdikti towards PIMNAS 2016, entitled "*Production of 1,2-Propanediol from Glycerol through the Hydrogenolysis Process using a Cu/Al₂O₃ catalyst at H₂ ambient pressure*". in 2016