

Received : Sep 12th, 2021

Accepted : Nov 18th, 2021

Web Published ; Feb 28th, 2022

Process and Characterization of Natural Rubber Modification (Sir-20) With Grafting Maleat Anhydride

Murdoni Sipayung* and Eddyanto

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar Pasar V Medan Estate, Medan 20221, Indonesia

*Email: murdonisipayung09@gmail.com

ABSTRACT

Modification of natural rubber by Grafting method using monomer maleate anhydride is a technique of modification of natural rubber polymers that aims to change the physical and chemical sifat of natural rubber polymers. The grafting process is carried out by comparing the amount of MA that is graphed based on the type of peroxide, the variation of peroxide concentration and the variation of MA concentration. FTIR test results showed the appearance of peak absorption at the wave number of 1710-cm cluster C=O carbonyl from MA that is graphed in natural rubber.. Based on the comparison of ir analysis of peroxide concentration used i.e. (0.01, 0.05 and 0.1) molar ratio obtained the largest carbonyl index at DCP concentration of 0.05 mr similarly, the comparison of IR analysis results of MA concentration variations (3, 6, 9, 12) phr shows the largest carbonyl index that appears in the C=O absorption area is in the KA-g-MA sample with a MA variation of 12 phr with Carbonyl index = 45.81. The degree of MA grafting on natural rubber structures increases with increased MA concentration.

Keywords: Natural rubber, grafting, maleat anhydride, initiator

I. Pendahuluan

Karet alam (*natural rubber*) merupakan suatu cairan getah yang bersal dari tumbuhan *Havea Brasiliensis*. Karet alam merupakan polimer alam dengan monomer isoprena. Polimer karet alam terdiri dari 97% polimer Cis-1,-*polysoprene*. Getah karet alam yang didapat biasanya disadap pada pagi hari karna pohon karetanya bisa menghasilkan banyak getah dibandingkan siang atau malam hari. Rumus monomer karet alam adalah (C₅H₈)_n. Poliisoprena tersebut merupakan gabungan dari unit-unit monomer isoprena yang membentuk rantai panjang dengan jumlah yang sangat panjang.

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya ialah keelstisitas yang tinggi, kepegasan, ketahan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun selain dari sifat unggul yang dimiliki karet terdapat pula beberapa kelemahan dari karet alam diantaranya yaitu tidak tahan terhadap panas, kuat tarik dan ketahanan sobek yang rendah untuk produk sarung tangan medis dan kondom, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat non polar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet

alam telah banyak dilakukan. Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (blending) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintetis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi atau metode grafting.

Proses pencangkakan (grafting) gugus telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Teknik grafting merupakan teknik yang relatif sederhana dan mudah dan secara luas telah banyak dilakukan (Siregar, 2015). Maleat anhidrida (MA) telah menjadi monomer yang menarik untuk meningkatkan hidrofilitas NR. Penggunaan MA sebagai senyawa penghubung (Caoupling agent) karena pencangkakan MA kedalam struktur molekul karet alam akan meningkatkan sifat hidrofilik karet alam, selain itu MA yang di grafting ke molekul karet alam dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Machado, 2000).

Penelitian terkait grafting MA pada lateks karet alam (NR) masih sangat terbatas. Sebagai mana diketahui monomer MA diketahui sulit untuk mengalami homopolimerisasi (Caroneet al., 2000). Namun proses grafting MA pada lateks karet alam tidaklah mudah. Untuk meningkatkan monomer MA yang ter-grafting hal yang dilakukan yaitu dengan menggunakan suatu inisiator yaitu senyawa peroksida organik salah satunya yaitu senyawa divinyl peroksida (DPO). Sebagaimana diketahui Inisiator adalah suatu senyawa atau zat yang dapat terurai menjadi radikal bebas untuk digunakan dalam mengawali suatu reaksi. Radikal bebas yang merupakan satu atau lebih elektron yang tidak berpasangan adalah pemicu terjadinya grafting kopolimerisasi. Peroksida organik seperti benzoil peroksida merupakan sumber radikal bebas yang kuat. Digunakan sebagai inisiator polimerisasi, katalis dan agen vulkanisir.

Modifikasi karet alam sangat penting dan menarik sebagai upaya yang efektif untuk menghasilkan berbagai barang kebutuhan manusia terutama dalam industri ban, bahan bangunan, peralatan militer, peralatan kesehatan, dan sebagainya. Modifikasi karet alam pada penelitian ini merupakan rangkaian proses pencangkakan suatu monomer reaktif pada rantai besar polimer karet alam untuk merubah sifat kimia karet tersebut sehingga efektif digunakan sebagai bahan tambah dalam campuran aspal sebagai bahan perekat.

Berdasarkan hal tersebut, maka dalam penelitian dilakukan proses grafting monomer MA

pada lateks NR dengan menggunakan inisiator DCP(dicumyl peroxide). Pengamatan dilakukan pada variasi konsentrasi DCP (0.01, 0,05 dan 0.1) molar ratio dengan parameter yang diukur yaitu % derajat grafting(Dg), grafting efisiensi dan % gel content(Gc) dengan analisis FTIR untuk mengkonfirmasi MA yang ter-grafting pada molekul lateks NR.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan, Peralatan dan Instrumentasi

Bahan utama yang digunakan pada penelitian ini adalah karet alam jenis SIR 20 yang diperoleh dari PTPN III, monomer Maleic Anhidrida(C₄H₂O₃), inisiator Dicumil peroxide(DCP), Benzoil peroxide(BPO), methanol, aseton, H₂O, NaOH, xylene, indicator Fenolftalein dan toluene.

Alat utama yang digunakan pada penelitian ini adalah internal mixer merek HAAKE Polydrive untuk membentuk blending antara NR dengan MA, satu set alat sokletasi untuk proses pemurnian NR hasil grafting, satu set alat refluks, Magnetic stirrer, Hotplate dan Burret untuk proses Titrasi dalam penentuan derajat grafting. Untuk alat instrumen yang digunakan pada penelitian ini ialah FTIR(fourier transform infra-red), XRD(X-Ray Diffractometer) dan termogram DSC(differentiation Scanning Calorimetry).

2.2. Prosedur Penelitian

Proses blending KA grafting MA pada alat internal mixer

Karet alam SIR 20 dipotong kecil-kecil dan ditimbang 30 gram dan di masukkan pada alat internal mixer pada temperatur 180^oC dengan kecepatan 60 rpm. Setelah 2 menit Monomer MA dimasukkan dengan Variasi (3, 6, 9, dan 12)phr sekaligus juga dengan peroksida DCP dengan variasi konsentrasi (0,01, 0,05 dan 0,1) molar ratio dan diproses selama 8 menit. Setelah 8 menit berlangsung rotor diberhentikan dan sampel dikeluarkan kemudian dilakukan hal yang sama untuk variasi konsentrasi MA dan DCP yang berbeda.

Proses pemurnian dan penentuan derajat grafting KA-g-MA

Proses pemurnian perlu dilakukan untuk menghilangkan MA yang tidak tergrafting pada polimer Karet Alam. Pemurnian dilakukan dengan metode sokletasi selama 6 jam menggunakan pelarut aseton. Hasil sokletasi kemudian dikeringkan menggunakan oven selama 2 jam.

Kemudian untuk penentuan nilai derajat grafting dapat diketahui dari hasil uji FTIR dengan menentukan besar carbonil indeks dari masing masing sampel uji. Carbonil indeks dapat dihitung dari luas absorbansi daerah puncak gelombang C=O dibagi dengan luas absorbansi daerah puncak reference C-H.

Penentuan nilai Gel Content (Gc)

Penentuan nilai %Gc dilakukan untuk menentukan gel yang tidak larut yaitu ukuran fraksi yang tidak larut yang disebabkan oleh crosslinking polimer yang dimodifikasi setelah diekstraksi dengan pelarut yang melarutkan kandungan polimer perawan. Pada penentuan gel content ditimbang 1 gram sampel polimer murni karet alam dan hasil olahan ditempatkan dalam kertas saring dan disokletasi pada pekarut xylene selama 24 jam. Pada proses sokletasi pelarut dipanaskan pada suhu 1500°C menggunakan hotplate. Thimble dikeringkan dalam oven vakum pada suhu kamar selama 24 jam dan di timbang. Berat bersih residu diperoleh dan kandungan gel dihitung seperti yang ditunjukkan dalam persamaan :

$$\text{Gel Content (\%)} = \frac{W_1}{W_2} \times 100$$

Dimana,

W₁ = Berat polimer yang diekstraksi yang tetap tidak larut dalam thimble

W₂ = berat polimer sebelum ekstraksi.

III. Hasil dan Diskusi

Grafting MA pada struktur Karet alam

Pada penelitian ini dilakukan blending antara polimer karet alam SIR-20 dengan monomer maleat anhidrat dengan metode lelehan menggunakan alat internal mixer pada temperatur 180°C dan kecepatan Rotor 60 rpm selama 8 menit setelah MA dan DCP dimasukkan. Hasil grafting MA pada struktur karet alam dengan variasi campuran jenis peroksida, variasi konsentrasi DCP dan Variasi konsentasi MA dapat dilihat pada tabel.

Tabel 1. Carbonil Indeks perbedaan peroksida

Jenis Peroksida	LA C=O	LA Puncak Reference	Carbonil Indeks
Tanpa peroksida	0,915	0,067	13.6
BPO	0.807	0.075	10.73

DCP	2.932	0.065	45.10
-----	-------	-------	-------

*LA= Luas Absorbansi

Tabel 2 . Carbonil Indeks variasi DCP

Variasi DCP (mr)	LA C=O	LA puncak reference	Carbonil indeks
0.01	1.126	0.068	16.55
0.05	2.932	0.065	45.10
0.1	2.033	0.063	32.2

Tabel 3. Carbonil indeks variasi MA

Variasi MA(phr)	LA C=O	LA puncak reference	Carbonil indeks
3	0,203	0,071	2.86
6	0.599	0.075	7.98
9	1.889	0.065	29
12	2.932	0.065	45.1

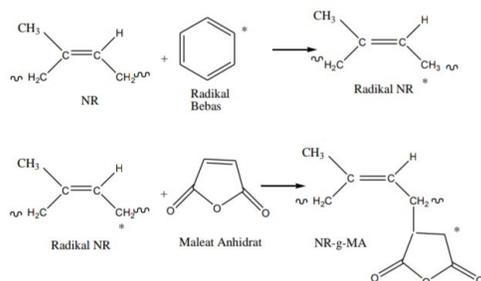
Penentuan Besar derajat pencangkakan MA yang menempel pada struktur karet alam dilihat dari bilangan gelombang yang muncul hasil Uji FTIR sampel karet termodifikasi. Bilangan gelombang yang menunjukkan keberadaan MA yang tergrafting pada struktur karet alam ditunjukkan pada bilangan gelombang 1710^{cm} yang merupakan gugus C=O (karbonil). Luas absorbansi pada puncak daerah C=O yaitu 1710^{cm} - 1850^{cm} menentukan besar derajat pencangkakan MA pada struktur karet alam. Derajat pencangkakan dari berbagai variasi campuran dilihat dari besar besar Carbonil indeks masing-masing variasi pencampuran. Carbonil Indeks dihitung dengan menggunakan software OMNICK dengan menghitung luas absorbansi dari seluruh puncak C=O (karbonil) yang muncul daerah bilangan 1710^{cm}-1850^{cm} dibagi dengan luas absorbansi puncak reference daerah bilangan gelombang C H seperti persamaan berikut.

$$\text{Carbonil indeks} = \frac{\text{luas absorbansi puncak C = O}}{\text{luas absorbansi puncak reference}}$$

Penggunaan Monomer MA yang berfungsi sebagai senyawa penghubung (Caoupling agent) akan meningkatkan sifat hirofilik dari karet alam dan juga sebagai senyawa yang berperan sebagai emulsifier dalam dua campuran yang tidak dapat bercampur. Pada blending MA dengan karet alam

diperlukan suatu inisiator sebagai pembentuk radikal bebas pada reaksi KA-graf-MA. Dengan inisitor DCP yang digunakan pada penelitian ini akan meningkatkan jumlah MA yang tergrafting pada struktur polimer karet alam.

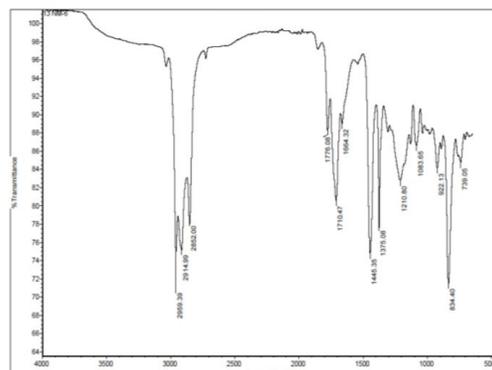
Mekanisme reaksi yang terjadi pada pembentukan karet alam grafting MA ditunjukkan pada reaksi berikut:



Gambar 1. Mekanisme Reaksi KA-g-MA

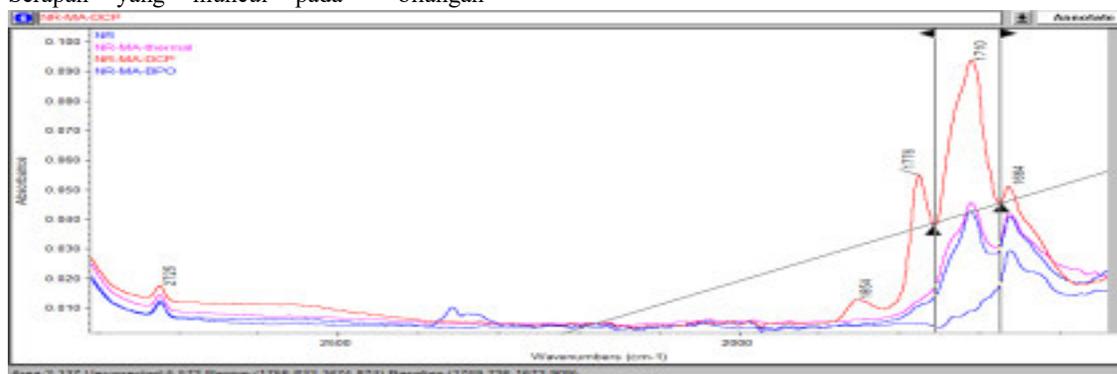
Pada gambar 2. Menunjukkan serapan-serapan yang muncul pada hasil uji FTIR karet alam tergrafting MA. Bilangan gelombang khas dari karet alam dapat dilihat pada puncak serapan yang muncul pada 2960 cm⁻¹ (C-H), 1625-1663 cm⁻¹ stretching C=C, 1446 cm⁻¹ stretching -CH₂-, 1375 cm⁻¹ (-CH₃), dan 839 cm⁻¹ mewakili deformation =C-H sedangkan Serapan yang muncul pada bilangan

gelombang 1710^{-cm} merupakan gugus karbonil C=O dari MA yang berhasil tergrafting pada struktur polimer MA

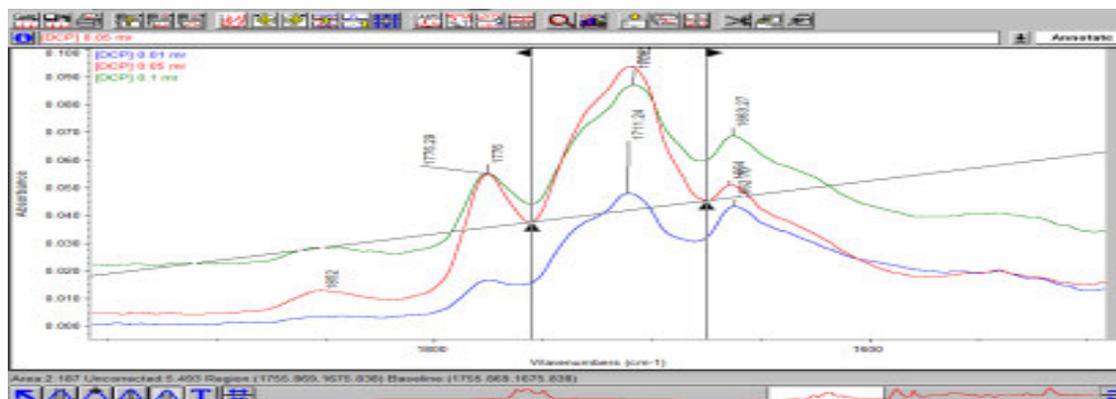


Gambar 2. Analisa FTIR KA-g-MA

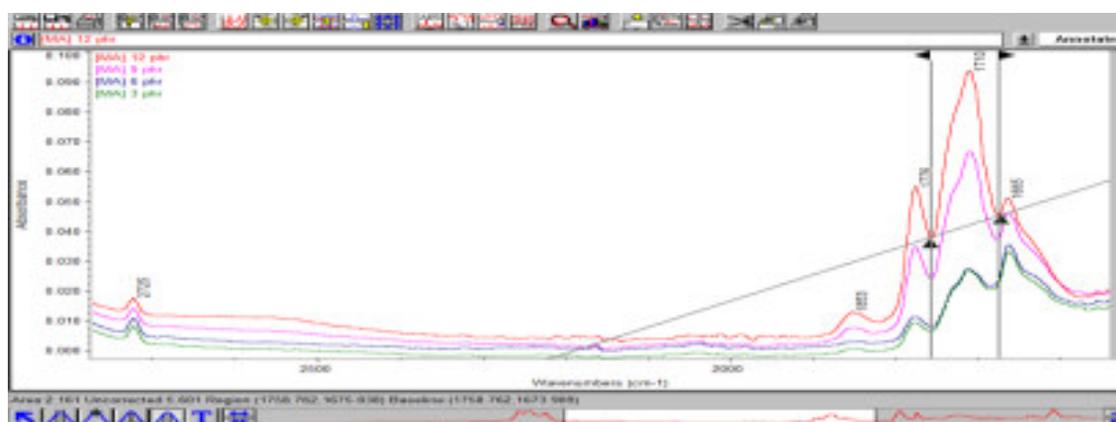
Dalam penentuan besar MA yang tergrafting pada proses dan karakterisasi modifikasi karet alam dilakukan berbagai variasi konsentrasi peroksida dan berbagai variasi konsentrasi MA dan akan dilihat pengaruh dari konsentrasi terhadap besar MA yang tergrafting pada struktur karet alam. Pada gambar 3, 4 dan 5 Menunjukkan perbandingan puncak serapan hasil uji FTIR sampel ka-g-MA dengan perbedaan jenis peroksida, variasi konsentrasi DCP dan variasi konsentrasi MA.



Gambar 3. Perbesaran daerah C=O variasi jenis peroksida



Gambar 4. Perbesaran daerah C=O variasi konsentrasi peroksida DC



Gambar 5. Perbesaran daerah C=O variasi konsentrasi MA

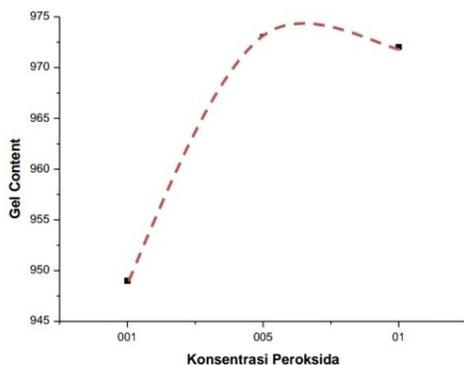
Pada gambar 2 menunjukkan spektra IR dari penggabungan sampel hasil grafting berdasarkan jenis peroksida yang digunakan. Dari gambar ditunjukkan bilangan gelombang yang muncul pada tiap-tiap sampel pada daerah perbesaran puncak C=O. Gambar 2 merupakan tampilan dari software OMNICK yang dapat menampilkan luas absorbansi dari tiap-tiap puncak serapan sehingga dapat diketahui besar Carbonil indeks indeks yang dapat dilihat pada tabel 1. Dari data tabel satu dapat dilihat carbonil indeks tertinggi dari ketiga perbandingan ialah pada sampel KA-g-MA dengan menggunakan peroksida DCP. Hal ini menunjukkan MA lebih banyak menempel dengan menggunakan peroksida DCP.

Pada gambar 3 merupakan penggabungan spektra IR dari sampel KA-g-MA dengan variasi konsentrasi DCP. Dari data IR yang ditampilkan dapat diketahui pengaruh konsentrasi DCP dalam menentukan besarnya MA yang tergrafting pada

struktur karet alam, data tersebut dapat dilihat pada tabel 2 yang menampilkan besar carbonil indeks dari masing-masing konsentrasi DCP yang digunakan. Dari data tabel 2 dapat disimpulkan Nilai derajat pencangkakan MA tertinggi diperoleh pada konsentrasi DCP 0.05 dengan carbonil indeks 45.10.

Pada gambar 3 menunjukkan penggabungan hasil IR dari sampel KA-g-MA dengan variasi konsentrasi MA. Hasil yang sama dengan penelitian (pulgungan, 2017) yang menyatakan bahwa derajat grafting MAH pada molekul NR (SIR 20) meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi monomer MA. Hal itu dinyatakan bahwa proses grafting MA pada karet alam dengan inisiator DCP melalui mekanisme proses pembentukan radikal NR.

No.	KA-g-MA variasi konsentrasi DCP (mr)	(W0)	(W1)	Gel Content (%)
1.	0	1.67	0.95	56,9
2.	0.01	1.78	1.69	94.9
3.	0.05	1.83	1.78	97.3
4.	0.1	1.79	1.74	97.2



Gambar 6. % gel content variasi DCP

Berdasarkan tabel 4 peningkatan konsentrasi DCP juga dihasilkan nilai % gel conten yang tinggi. Hal ini diduga pada proses kopolimerisasi cangkok pada konsentrasi DCP yang lebih tinggi menghasilkan radikal bebas pada struktur karet alam dalam jumlah yang lebih besar dari jumlah MA (0.05 molar ratio) sehingga memberikan dukungan interaksi antara NR radikal bebas besar untuk membentuk Jaringan bercabang. Ada peluang bagus, seperti NR-crossconnecting clusters. Pembentukan jaringan bercabang (crosslinks) dalam reaksi kopolimerisasi graft meningkatkan persentase kandungan gel. Eddiyanto dkk melaporkan bahwa penggunaan dicumyl peroxide (DPC) sebagai inisiator untuk mencangkok MA pada cyclic natural rubber (CNR) dapat bersifat cross-linked. . Wongthong dkk juga melaporkan hal yang sama. (2013), proses pencangkokan lateks NR dengan mekanisme radikal bebas memungkinkan terbentuknya jaringan bercabang atau ikatan silang dan meningkatkan %Gc

IV. Kesimpulan

Penggunaan inisiator DCP 0.05 molar ratio pada proses modifikasi karet alam dengan grafting MA menunjukkan nilai derajat grafting MA meningkat dibandingkan dengan dengan menggunakan peroksida BPO. Besar konsentrasi DCP yang ditambahkan memicu terjadinya criss linking sehingga komposisi campuran (blending) pada proses karet alam grafting MA yaitu menggunakan 0,05 DCP dengan 12 phr MA.

Acknowledgement

Terimakasih kepada Universitas Negeri Medan, Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam, Jurusan Kimia, Laboratorium Kimia, Dosen, dan Laboran.

Referensi

- Ahmad Nasir Pulungan, B. W. (2017). "Grafting Maleat Anhidrida Pada Lateks Karet Alam Dengan Inisiator Benzoil Peroksida". *Prosiding Seminar Hilirisasi + Penelitian Untuk Kesejahteraan Masyarakat Lembaga Penelitian Universitas Negeri Medan*, pp. 24-32.
- Ahmad Hafizullah Ritonga, B. (2018). "Modifikasi Kopolimer karet alam siklis grafting asamoleat Menggunakan inisiator benzoil peroksida dan bahan pengisi Bentonit Cetiltri metil amonium bromide". *modifikasi kopolimer*, pp. 42-48
- Al-Malaika, S and. Eddiyanto, E., (2010), *Reactive processing of polymers: Effect of bifunctional and tri-functional comonomers on melt grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene*, Polym. Degrad. and Stab, 95, 353-362
- Arifin. (1996). *sintesis kopolimer stirena maleat anhidrida dan karakterisasinya*. Tesis PPS Kimia. bandung: institut teknologi bandung press
- C. Nakason *, A. K. (2004). The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polymer Testing*, 35-41.
- Dewi Astrid1, I. F. (2014). Proses Deproteinisasi Karet Alam (Dpnr) Dari Lateks Hevea brasiliensis Muell Arg. Dengan Cara Enzimatik. *Chimica et Natura Acta*, 105-114.
- De. Boer.,(1952), komposisi lateks segar pada perkebunan karet alam. Penerbit kaninsius. Yogyakarta.
- Eddiyanto, M. S. (2012). Grafting Maleat Anhidrat Pada Karet Alam Siklis (Cyclic Natural Rubber/Cnr) Dengan Inisiator Dicumyl Peroksida . *Agrium*, 128- 133.

9. Eddiyanto, (2011), *The Functionalisation of Natural Rubber by Reactive Processing in The Presence of Various Peroxides: Structure and Radical Mechanism Reaction*, Proceeding Seminar Nasional Kimia 2011, 231-248, USU Press.
10. Silvia, R.2012.Analisis sifat Kimia dan fisika dari maleat anhidrida tergrafting pada polipropilena Terdegradasi. Banda Aceh: Universitas Islam Negeri Ar-Raniry
11. Siregar, R.M. (2020, Dec.). "Mooney Viscosity Determination of Rubber with A Charm Filler". *Indonesian Journal of Chemical Science and Technology*. 4(1), pp. 39-41.
12. Machado, A.V dan J.A. Covas. 2000. Monitoring Polyolefin Modification along the axis of a Twin- Screw Ekstruder II Maleic Anhidride Grafting. *Journal of Polymer Science: Part A (38)*, 3919-1932.
13. Fatimah, N., dan Utami, B., (2017)., Sintesis dan Analisis Spektra IR, Difraktogram XRD, SEM pada Material Katalis Berbahan Ni/zeolit Alam Teraktivasi dengan Metode Impregnasi, *JC-T (Journal Cis-Trans): Jurnal Kimia Dan Terapannya*, Vol 1(1): 35–39.
14. Eddyanto. (2007). Functionalitation of polimers: Reactive processing structure and performace Charecteristics, Tesis. Aston University
15. Nakason, C.,A. Kaesaman., Z.Samoh., S.Homsin., S.Kiatkomjornwong.,(2002), Reological properties of maleated natural rubber and natural rubber blends, *polymer Testing* 21:449-455.
16. Nakason, C.,A. Kaesaman., P.Supasanthitikul.,(2004), The grafting of maleic anhydride onto natural rubber, *polimer Testing* 23;35-41.
17. Baginda, M.S, 2019. Efisiensi Paduan Polistirena dengan Karet Alam (SIR-10) Termodifikasi Anhidrida Maleat Sebagai Pengikat Agregat Pasir. Universitas Sumatera Utara, Medan, [Skripsi]
18. Martani, Russita., Bahrudin., Amun Amri. 2019. Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Polipropilena Dan Maleated Natural Rubber (Liquid-Liquid Equilibrium of Pholypropylene-Maleated Natural Rubber System). *journal of Chemical Process Engineering*. Vol. 4(2):68-78.
19. Amin, M.R., Gultom, S.W.F., Bella, F.K. & Luthan, P.L.A. (2019, June). "Using Water Hyacinth Fiber (*Eichhornia Crassipes*) as Heat Absorbers Media in Wall". *Indonesian Journal of Chemical Science and Technology*. 2(2), pp. 97-103.
20. Wongthong C. N., 2013. Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride. *European Polymer Journal* 49. 4035-046