

Modifikasi Karet Alam menjadi *Maleated Natural Rubber* melalui Proses *Grafting* dengan Kadar Maleat Anhidrida dan Temperatur Bervariasi

Rika Wati, Irdoni HS, dan Bahruddin

Laboratorium Teknologi Bahan Alam dan Mineral

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

bahruddin@unri.ac.id

Abstrak

Modifikasi karet alam menjadi Maleated Natural Rubber (MNR) merupakan salah satu bidang penelitian yang sedang dikembangkan. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh kadar maleat anhidrida (MAH) dan temperatur pencampuran terhadap derajat grafting MAH pada pembuatan MNR. Kadar MAH divariasikan sebesar 6, 8, dan 10 phr (per hundred rubber) sedangkan temperatur divariasikan sebesar 135, 145 dan 155 °C. Proses modifikasi menggunakan internal mixer dengan kecepatan rotor 60 rpm selama 10 menit. Derajat grafting ditentukan dengan metode titrimetri dimana larutan MNR dalam xylene dititrasi menggunakan larutan MeOH sampai terjadi perubahan warna larutan dari coklat menjadi merah jingga. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi kadar MAH maka diperlukan temperatur pencampuran yang semakin tinggi untuk menghasilkan derajat grafting yang tinggi. Derajat grafting tertinggi diperoleh pada kadar MAH 8 phr dan temperatur pencampuran 155 °C dengan derajat grafting sebesar 3,593%.

Kata Kunci: Derajat Grafting, Kadar Maleat Anhidrida, Maleated Natural Rubber, Temperatur

1 Pendahuluan

Karet alam atau NR merupakan senyawa hidrokarbon yang mengandung atom karbon (C) dan atom hidrogen (H). Karet alam terbentuk secara polimerisasi alam melalui reaksi adisi monomer isoprena membentuk *cis-polyisoprene*. Indonesia merupakan negara penghasil karet alam terbesar kedua di dunia setelah Thailand, dengan jenis produk utamanya adalah *Standard Indonesian Rubber (SIR)-20*. Standar kualitasnya didasarkan pada Standar Nasional Indonesia (SNI: 06-1903-1990), dimana komposisi maksimum komponen bukan karet adalah: kotoran 0,20%, abu 1,00%, zat menguap 0,80%, dan nitrogen 0,60% [Budiman, 2002].

Umumnya karet alam yang memiliki rantai tidak jenuh terlebih dahulu dimodifikasi sehingga kompatibilitas dan kereaktifan karet alam meningkat pada pencampuran. Metode modifikasi karet yang pernah dilakukan adalah halogenisasi [Ellul dan Hazelton, 1994] atau dimaleasi [Nakason, dkk, 2006; Ismail, 2006; Phrommedetch dan Pattamaprom, 2010; Ichazo, dkk, 2010].

Dalam penelitian ini, karet alam dimodifikasi menjadi *Maleated Natural Rubber (MNR)* melalui proses *grafting* maleat anhidrida (MAH) ke struktur karet alam. Beberapa tahun terakhir, penggunaan

MAH sebagai senyawa penghubung (*Coupling Agent*) terus dikembangkan karena pencangkokan MAH ke struktur NR akan meningkatkan adsorpsi air pada karet alam dikarenakan sifatnya yang menjadi hidrofilik. Berdasarkan penelitian Machado (2000), MAH yang di-*graft* ke molekul NR dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi bahan pengisi dengan matriks polimer. NR hasil modifikasi digunakan untuk pembuatan *Thermoplastic Elastomer (TPE)* atau *Thermoplastic Vulcanizate (TPV)*.

Dalam modifikasi NR, kadar MAH dan temperatur pencampuran sangat mempengaruhi besarnya derajat *grafting* MAH pada struktur NR. Oleh karena itu, untuk mendapatkan derajat *grafting* yang tinggi maka perlu dilakukan pengembangan dalam modifikasi NR. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan derajat *grafting* optimum MAH pada struktur NR melalui variasi kadar MAH dan temperatur pencampuran.

2 Metodologi

2.1 Bahan

Karet alam atau (NR) yang digunakan adalah karet alam jenis SIR-20 yang diproduksi oleh PT.

Ricry, Rumbai, Riau. Maleat anhidrida (MAH) yang dicangkokkan ke struktur NR adalah produksi *Schuchardt OHG 85662 Hohenbrunn, Germany* dengan kemurnian 99%. Toluena yang digunakan untuk mengekstrak MAH yang tidak tercangkok pada struktur NR dan aseton yang digunakan untuk persipitasi dalam proses sintesis adalah produksi *KgaA 6427 Darmstadt, Germany* dengan kemurnian $\geq 99\%$. Dan *xylene* yang digunakan untuk melelehkan MNR sebelum dilakukan titrasi berasal dari PT. Brataco, Bandung.

2.2 Alat

Peralatan yang digunakan untuk proses *grafting* adalah *internal mixer* jenis *Banbury* tipe B60 B dengan monitor *labo plastomill* model 30R150 dan ROI B-60 cc dengan persentase pengisian adalah $\pm 80\%$. Peralatan yang digunakan untuk menghitung derajat *grafting* adalah *hot plate* sebagai pemanas, labu didih leher tunggal sebagai wadah untuk sampel yang diekstrak, kondensor *liebig* sebagai pendingin balik, *thermocouple* untuk pengukuran temperatur operasi pada proses refluks serta *erlenmeyer* dan buret untuk titrasi.

2.3 Preparasi Karet Alam (NR)

Karet alam (*natural rubber*) jenis SIR 20 dipotong kecil-kecil kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam untuk mengurangi kadar air yang terkandung didalam karet alam. Selanjutnya, NR ditimbang sebanyak 40 gram.

2.4 Grafting MAH ke Struktur NR

Karet alam (NR) dimastikasi didalam *internal mixer* jenis *Banbury Type* B60 B selama 2 menit dengan temperatur $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan kecepatan rotor 60 rpm. Setelah mastikasi, ditambahkan MAH dengan konsentrasi 6 phr dan dicampur selama 10 menit. Prosedur yang sama dilakukan untuk variasi kadar MAH (6, 8, dan 10 phr) dan variasi temperatur pencampuran ($135, 145, \text{ dan } 155\text{ }^{\circ}\text{C}$).

2.5 Penentuan Derajat Grafting dengan Metode Titrimetri

Maleated Anhidrida (MAH) yang tidak ter-*grafting* pada karet alam dihilangkan melalui proses ekstraksi. NR-g-MAH di oven pada temperatur $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam kemudian di timbang 1,5 gram dan ditambahkan 50 ml toluen. Selanjutnya direfluks pada temperatur $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 3 jam. Gel

yang dihasilkan kemudian diendapkan dengan penambahan aseton berlebih. Endapan yang di hasilkan disaring dengan penyaring yang terhubung dengan pompa vacuum dan dicuci berkali-kali dengan aseton kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam. Untuk menentukan derajat *grafting*, 0,3 gram dari endapan yang terbentuk dilarutkan dalam 30 ml *xylene* dan direfluks pada suhu $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Setelah mendidih, ditambahkan 2 tetes air suling untuk menghidrolisis anhidrida di dalam asam karboksilat kemudian direfluks selama 2 jam. Untuk menentukan konsentrasi asam karboksilat, larutan dititrasi dengan NaOH 0,01 M yang larut dalam metanol (MeOH) pada keadaan panas. Derajat *grafting* dihitung dengan persamaan:

$$\% \text{ Graft MAH} = \frac{V_t \times C_t \times E_w}{W} \times 100\%$$

Dimana, V_t adalah volume NaOH (L), C_t adalah konsentrasi NaOH dalam MeOH (mol/L), E_w adalah berat molekul maleat anhidrida (98 gr/mol) dan W adalah berat sampel (gr).

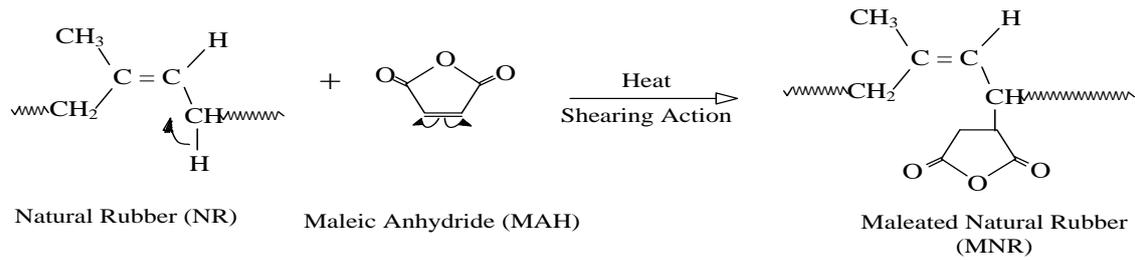
3 Hasil Dan Pembahasan

3.1 Grafting MAH ke Struktur NR

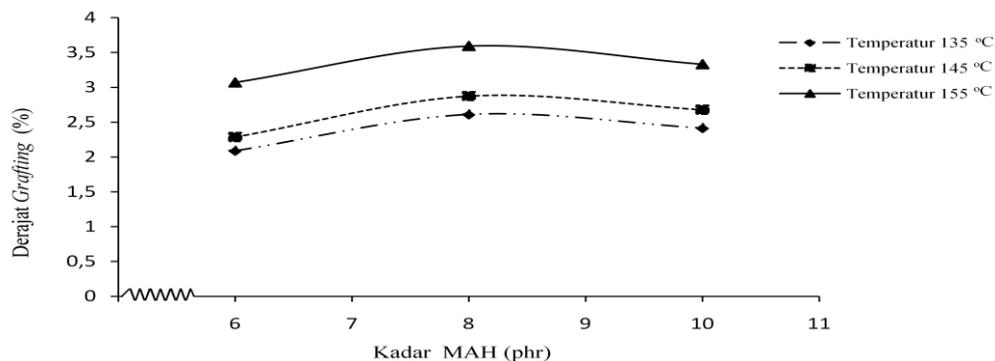
Dalam *internal mixer* terjadi proses *grafting* MAH ke struktur karet alam. Gugus karboksilat yang dimiliki oleh MAH menggantikan atom hidrogen sehingga karet alam yang dihasilkan menjadi lebih polar. Sebelum pencangkokan MAH, karet alam dimastikasi agar gugus MAH lebih mudah ter-*grafting* pada struktur NR. Mekanisme yang mungkin terjadi pada proses *grafting* MAH ke struktur karet dapat dilihat pada Gambar 1.

3.2 Pengaruh Kadar MAH dan Temperatur Pencampuran terhadap Derajat Grafting pada Pembuatan MNR

Derajat *grafting* menunjukkan banyaknya kadar MAH yang ter-*graft* dalam struktur karet alam. Pengaruh kadar MAH dan temperatur pencampuran terhadap derajat *grafting* dapat dilihat pada Gambar 2. Dimana semakin tinggi kadar MAH dan temperatur pencampuran maka semakin tinggi MAH yang dapat ter-*graft* pada struktur karet alam (NR) hingga pada kondisi optimum. Hal ini dikarenakan oleh formasi *cross-linking* polimer dan



Gambar 1. Mekanisme yang mungkin terjadi pada reaksi *grafting* MAH pada NR (Nakason dkk, 2006)



Gambar 2. Pengaruh kadar MAH dan temperatur pencampuran terhadap derajat *grafting* pada pembuatan MNR

poli (maleat anhidrida) bertambah, sehingga derajat *grafting* yang diperoleh akan semakin besar. Adanya pemanasan pada proses *grafting* menyebabkan radikal karet alam bergerak lebih cepat sehingga reaksi rekombinasi antara radikal akan lebih cepat pula. Selain itu, antara radikal MAH dan radikal monomer karet alam terjadi reaksi aditif yang membentuk kopolimer cangkok yang cepat pula.

Derajat *grafting* optimum diperoleh pada temperatur pencampuran 155 °C dengan kadar MAH 8 phr dengan persentase derajat *grafting* sebesar 3,953%. Pada temperatur pencampuran yang sama, setelah melewati kadar MAH 8 phr, derajat *grafting* menunjukkan penurunan. Hasil penelitian ini didukung oleh Ichazo dkk (2010) yang memvariasikan kadar MAH 3, 5, 7, 9 dan 11% berat dan derajat *grafting* mengalami penurunan setelah melewati kadar MAH 7% berat. Disimpulkan bahwa sebelum melewati kadar MAH 8 phr, derajat *grafting* terus meningkat dan mengalami penurunan setelah melewati kadar MAH 8 phr. Penurunan derajat *grafting* disebabkan karena terjadinya homopolimerisasi sehingga monomer-monomer maleat anhidrida cenderung untuk membentuk polimer sendiri dibandingkan menempel pada rantai karet alam.

Hasil yang berbeda diperoleh Nakason dkk (2006) yang telah memodifikasi NR dengan kadar MAH 4, 6, 8, 10 dan 12 phr pada temperatur

pencampuran 135 °C dan Zheng dkk (2009) yang memodifikasi NR dengan kadar MAH 5, 10, 15 dan 20 phr pada temperatur pencampuran 150 °C. Hasil menunjukkan bahwa semakin tinggi kadar MAH yang di-*graft* pada struktur NR maka semakin besar derajat *grafting* NR-g-MAH. Hal ini diperkirakan adanya perbedaan berat molekul karet alam yang dimodifikasi sehingga mempengaruhi rantai cabang yang terbentuk.

4 Kesimpulan

Pengaruh kadar MAH dan temperatur pencampuran dipelajari untuk mendapatkan persentase derajat *grafting* yang optimum. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi kadar MAH dan temperatur pencampuran maka semakin tinggi MAH yang dapat ter-*graft* pada struktur karet alam (NR) hingga pada kondisi optimum. Derajat *grafting* optimum diperoleh pada temperatur pencampuran 155 °C dengan kadar MAH 8 phr dengan persentase derajat *grafting* sebesar 3,953%. Pada temperatur pencampuran yang sama, derajat *grafting* menunjukkan penurunan setelah melewati kadar MAH 8 phr.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT. Ricry Rumbai, Riau yang telah bersedia

menyediakan karet alam SIR-20 sebagai bahan baku penelitian ini. Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada Lili Saktiani dan Russita Martani yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Budiman, AFS., 2002. "Recent Development in Natural Rubber Prices", FAO, Consultation on Agricultural Commodity Price Problems, Rome, 25-26 March 2002.
- Ellul, M. D. dan D. R. Hazelton., 1994., "Chemical Surface Treatments of Natural Rubber and EPDM Thermoplastic Elastomers: Effect on Friction and Adhesion", *Rubber Chem. Technol.*, 67, hal. 582-601.
- Ichazo, M.N., C. Albano, J. Gonzales, dan J. Pena., 2010, "Charaterzatin of Natural Rubber/Cassava Starch/Maleat Natural Rubber Formulations" *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(1), 71-84.
- Ismail, H., A. Rusli dan A. R., Azura., 2006. "Study of Fatigue Life and Filler Interaction of Paper Sludge Filled Epoxidized Natural Rubber (ENR) and Maleated Natural Rubber (MNR) Composites", *J Polym Environ* (2007) 15:67–74, DOI 10.1007/s10924-006-0043-2.
- Machado, A.V dan J.A. Covas., 2000. "Monitoring Polyolefin Modification along the Axis of a Twin-Screw Exstruder II Maleic Anhydride Grafting". *Journal of Polymer Science: Part A* (38), 3919-1932.
- Nakason, C., S. Saiwari dan A. Kaesaman., 2006. "Thermoplastic Vulcanizates Based on Maleated Natural Rubber/Polypropylene Blends: Effect of Blend Ratios on Rheological, Mechanical, and Morphological Properties", *Polymer Engineering and Science*, 46, hal.594-600.
- Nakason, C., S. Saiwari dan A. Kaesaman., 2006. "Rheological, Thermal and Morphological Properties of Maleated Natural Rubber and Its Reactive Blending with Poly(Methyl Methacrylate)", *Polimer Testing*, 25, hal. 656-667.
- Phrommedetch, S., dan C. Pattamapron., 2010. "Compatibility Improvement of Rice Husk and Bagasse Ashes with Natural Rubber by Molten-State Maleation", *European Journal of Scientific Research*, 43(3), 411-416.
- Zheng, Z., W. Ren, C. Xu, W. Lu, Y. Zhang dan Y. Zhang. 2009. "Maleated Natural Rubber Prepared Through Mechanochemistry and its Coupling Effects on Natural Rubber/Cotton Fiber Composites" *J Polym Res*, DOI 10.1007/s10965-009-9307-6.