

MODIFIKASI KARET ALAM MENJADI *MALEATED NATURAL RUBBER* MELALUI PROSES *GRAFTING* DENGAN VARIASI KADAR MALEAT ANHIDRIDA DAN TEMPERATUR

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
*Email: bahruddin@unri.ac.id

ABSTRACT

Modification of natural rubber into Maleated Natural Rubber (MNR) is one of research area that is still developing. This research is aiming to study the impact of variety of concentration maleic anhydride (MAH) and the temperature of mixing for MNR making in order to determined the degree of grafting of MAH. MAH was varied by 6, 8, and 10 phr (per hundred rubber) while the temperature was varied by 135, 145 and 155 °C. The process Modification is using internal mixer with 60 rpm for 10 minutes. The degree of grafting was determined by titrimetric method where MNR diluted in xylene and titrated by MeOH until the color solution was changed. Based on the test results by using FT-IR instrument. For natural rubber, C-H is clinging to double bond C=C at peak absorption 835 cm⁻¹ and stretching characterisation of alkene (C=C) is at the peak absorption 1659 cm⁻¹. And for the MNR, the absorption peak anhydride (C=O) were grafted on natural rubber is at the absorption peak 1712 cm⁻¹. From degree of grafting analysis result, showing that the variety of concentration MAH can be grafted at natural rubber's structure until reach optimum condition. And by increasing temperature, the degree of grafting for making the MNR is increasing. The highest degree of grafting obtained at 8 phr and 155 °C with the degree of grafting at 3.593%.

Keywords: *degree of grafting, FT-IR, levels of maleic anhydride, maleated natural rubber, temperature*

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 dan bersifat non polar 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; Zheng dkk, 2009; 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. Banyaknya MAH yang dapat ter-*graft* pada struktur karet alam disebut derajat *grafting*. Beberapa tahun terakhir, penggunaan MAH sebagai senyawa penghubung (*Coupling Agent*) terus dikembangkan karena pencangkokan MAH ke struktur karet alam akan meningkatkan adsorpsi air pada karet alam dikarenakan sifatnya yang menjadi hidrofilik. Berdasarkan penelitian Machado (2000), MAH yang di-*graft* ke molekul karet alam dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi bahan pengisi dengan matriks polimer. Karet alam hasil modifikasi dapat digunakan sebagai kompatibilizer pada pembuatan *Thermoplastic Elastomer* (TPE) atau *Thermoplastic Vulcanizate* (TPV).

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

2 Metodologi

2.1 Bahan

Karet alam yang digunakan adalah karet alam jenis SIR-20 yang diproduksi oleh PT. Ricry, Rumbai, Riau, Indonesia. 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 untuk persiapan sampel uji FT-IR dalam lembaran tipis 0,5 – 1 micron digunakan *hot press*. Dan alat untuk analisa kandungan senyawa polimer adalah Spektrum FT-IR dengan kisaran spektral dari 4000-400/cm. 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

Karet alam jenis SIR 20 dipotong kecil-kecil kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 40 °C selama 24 jam untuk mengurangi kadar air yang terkandung didalam karet alam. Selanjutnya, karet alam ditimbang sebanyak 40 gram.

2.4 Grafting MAH ke Struktur Karet Alam

Karet alam dimastikasi menggunakan *internal mixer* jenis *Banbury Type B60 B* selama 2 menit dengan temperatur 135 °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 (8 dan 10 phr) dan variasi temperatur pencampuran (135, 145, dan 155 °C).

2.5 Uji FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

Karet alam ter-*grafting* MAH di oven pada temperatur 120 °C selama 12 jam kemudian dicetak tekan panas pada suhu 145 °C selama 15 menit, sehingga akan diperoleh lembaran NR-g-MAH. Lembaran

kemudian dijepit pada tempat sampel kemudian diarahkan ke sinar inframerah.

2.6 Penentuan Derajat *Grafting* dengan Metode Titrimetri

Maleated Anhidrida yang tidak ter-*grafting* pada karet alam dihilangkan melalui proses ekstraksi. NR-g-MAH di oven pada temperatur 40 °C selama 24 jam kemudian di timbang 1,5 gram dan ditambahkan 50 ml toluen. Selanjutnya direfluks pada temperatur 110 °C selama 3 jam. Gel yang dihasilkan kemudian diendapkan dengan penambahan aseton berlebih. Endapan yang di hasilkan disaring dengan penyaring yang terhubung dengan pompa vacum dan dicuci berkali-kali dengan aseton kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 40 °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 °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 Karet Alam

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 dengan tujuan meningkatkan keliatan karet alam sehingga

gugus MAH lebih mudah ter-*grafting* pada struktur karet alam. Mekanisme yang mungkin terjadi pada proses *grafting* MAH ke struktur karet dapat dilihat pada Gambar 1.

3.2 Hasil Uji FT-IR

Spektrum IR karet alam dan MNR berada dalam kisaran 600-1800 cm^{-1} [Phrommedetch dan Pattamapron, 2010]. Untuk karet alam, karakteristik peregangan C-H yang melekat pada ikatan rangkap C=C berada pada puncak serapan 835 cm^{-1} dan karakteristik peregangan alkena (C=C) berada pada puncak serapan 1659 cm^{-1} (Gambar 1). Untuk MNR, puncak serapan anhidrida (C=O) yang dicangkokkan pada karet alam berada pada puncak serapan 1712 cm^{-1} (Gambar 2).

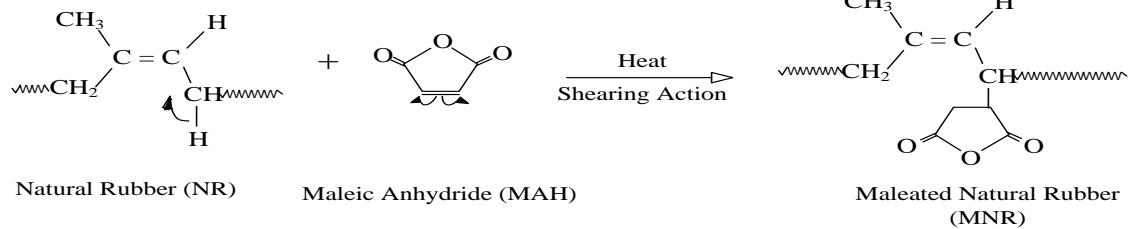
3.3 Pengaruh Kadar MAH dan Temperatur Pencampuran terhadap Derajat *Grafting* pada Pembuatan MNR

Derajat *grafting* menunjukkan banyaknya kadar MAH yang ter-*graft* pada struktur karet alam. Pengaruh kadar MAH dan temperatur pencampuran terhadap derajat *grafting* dapat dilihat pada Gambar 3. Pada temperatur pencampuran yang sama dan kadar MAH berbeda yaitu 6; 8 dan 10 phr, derajat *grafting* menunjukkan penurunan setelah melewati kadar MAH 8 phr. Penurunan derajat *grafting* disebabkan karena jumlah radikal bebas yang semakin menurun sehingga laju propagasi menjadi lambat. Laju propagasi yang semakin lambat menyebabkan monomer-monomer maleat anhidrida cenderung untuk membentuk polimer sendiri dibandingkan menempel pada rantai karet alam (homopolimerisasi).

Namun, semakin tinggi temperatur pencampuran maka semakin tinggi MAH yang dapat ter-*graft* pada struktur karet. Hal ini dikarenakan oleh formasi *cross-linking* polimer dan poli (maleat anhidrida) bertambah, sehingga derajat *grafting* yang diperoleh akan semakin besar. Adanya pemanasan pada proses *grafting* menyebabkan radikal karet alam bergerak

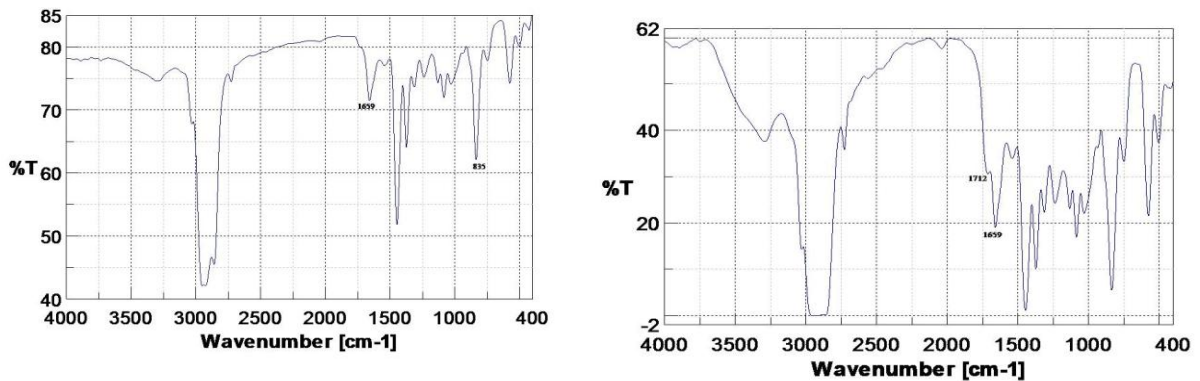
lebih cepat sehingga reaksi rekombinasi antara radikal akan lebih cepat pula. Selain itu, antara radikal MAH dan radikal monomer karet alam terjadi reaksi aditif yang membentuk kopolimer cangkok yang cepat pula.

Derajat *grafting* optimum diperoleh pada temperatur pencampuran 155 °C dengan kadar MAH 8 phr dengan persentase derajat *grafting* sebesar 3,953%.



Hasil penelitian ini didukung oleh Ichazodkk (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 proses *grafting* MAH pada struktur karet alam memiliki kondisi optimum dimana MAH tidak dapat lagi ter-*graft* pada struktur karet alam.

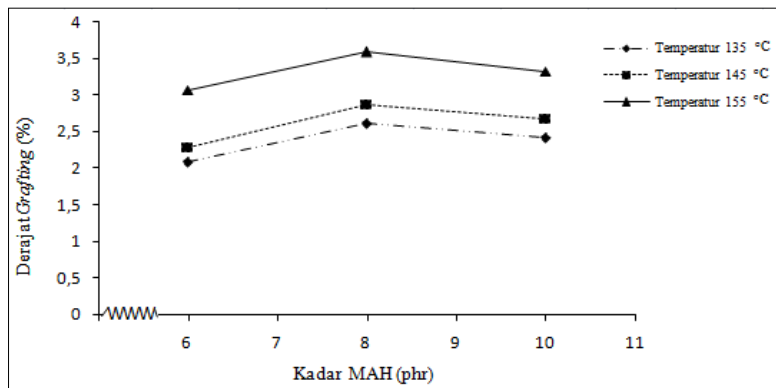
Gambar 1. Mekanisme yang mungkin terjadi pada reaksi *grafting* MAH pada NR [Nakason dkk, 2006]



(a)

(b)

Gambar 2. Hasil Uji FTIR (a) NR (b) MNR 6 phr dengan temperatur pencampuran 135 °C



Gambar 3. Pengaruh kadar MAH dan temperatur pencampuran terhadap derajat *grafting* pada pembuatan MNR

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 karet alam 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 karena adanya perbedaan berat molekul dan sifat karet alam yang dimodifikasi sehingga mempengaruhi rantai cabang yang terbentuk.

4 Kesimpulan

Pengaruh kadar MAH dan temperatur pencampuran dipelajari untuk mendapatkan persentasi derajat grafting yang optimum. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada temperatur pencampuran yang sama dan kadar MAH berbeda yaitu 6; 8 dan 10 phr, derajat grafting menunjukkan penurunan setelah melewati kadar MAH 8 phr. Namun pada kadar MAH yang sama, semakin tinggi temperatur pencampuran maka derajat grafting semakin tinggi. Derajat grafting optimum diperoleh pada temperatur pencampuran 155 °C dengan kadar MAH 8 phr dengan persentasi 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 memberikan karet alam SIR-20 sebagai bahan baku penelitian ini. Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada Bapak Rudianda Sulaeman, S.Hut, M.Si atas bimbingan dan kesediaannya meminjamkan hot press, 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, "Characterization of Natural Rubber/Cassava Starch/Maleic Natural Rubber Formulations" *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(1), 71-84.
- Machado, A.V dan J.A. Covas., 2000. "Monitoring Polyolefin Modification along the Axis of a Twin-Screw Extruder 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. Pattamaprom., 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.