

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

Rika Wati, Irdoni HS, dan Bahrudin*

Laboratorium Teknologi Bahan Alam dan Mineral
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Panam, Pekanbaru 28293
*E-mail: bahrudin@unri.ac.id

Abstract

Modification of natural rubber into Maleated Natural Rubber (MNR) is one area of research that is being developed. This research aims to study the effect of levels of maleic anhydride (MAH) and the mixing temperature of the grafting degree of MAH on making MNR. MAH varied levels of 6, 8, and 10 phr (per hundred rubber) while the mixing temperature was varied at 135, 145 and 155°C. Modification process using internal mixer with 60 rpm for 10 minutes. The degree of grafting was determined by titrimetric method where by MNR in xylene solution was titrated using a solution of MeOH until the solution changes color from brown to red to orange. Based on the test results of FT-IR for natural rubber, C-H stretching characteristics inherent in the double bond C=C absorption peak is at 835 cm^{-1} and stretching characteristics alkene (C=C) is at the absorption peak 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} . And analysis of the degree of grafting, showed that the levels of MAH-graft can be left on the structure of natural rubber up to optimum condition. And the higher the temperature, the higher the degree of mixing of grafting on making the MNR. Highest grafting degree obtained at 8 phr MAH levels and mixing temperature 155°C with the degree of grafting of 3.593%.

Keywords: *Degree of grafting, FT-IR, Levels of maleic anhydride, Maleated Natural Rubber, The 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 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. 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 persentasi pengisian adalah $\pm 80\%$. Peralatan untuk persiapan sampel uji FT-IR dalam lembaran tipis 0,5 – 1 micron digunakan *hot press*. Dan alat FT-IR yang digunakan untuk analisa kandungan senyawa polimer adalah Spektrum FT-IR pada ESP OMNIC Magna-IR 560 Spectrometer resolusi 2/cm, 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 (NR)

Karet alam (*natural rubber*) 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, 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°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, dan 155°C).

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

Karet alam (*natural rubber*) 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 diletakkan pada alat kearah sinar inframerah.

2.6. 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°C selama 24 jam kemudian di timbang 1,5 gram dan ditambahkan 50 ml toluena. 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 vacuum 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

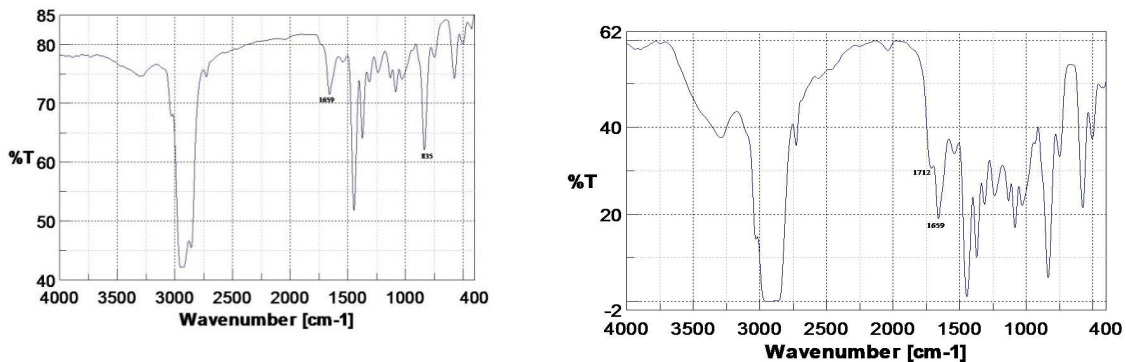
3.1. Grafting MAH ke Struktur NR

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.

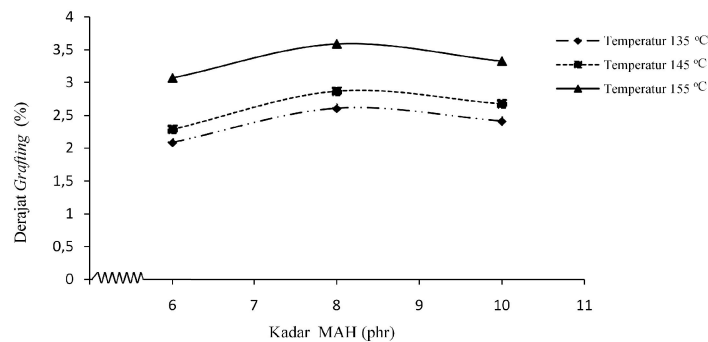
3.2. Pengaruh Kadar MAH dan Temperatur Pencampuran terhadap Derajat Grafting pada Pembuatan MNR

Spektrum IR NR 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

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



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



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

cm^{-1} dan karakteristik peregangan alkana ($\text{C}=\text{C}$) berada pada puncak serapan 1659 cm^{-1} . Untuk MNR, puncak serapan anhidrida ($\text{C}=\text{O}$) yang dicangkokkan pada karet alam berada pada puncak serapan 1712 cm^{-1} .

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 3. 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 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 persentasi 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. Ricy Rumbai, Riau yang telah bersedia menyediakan karet alam SIR-20 sebagai bahan baku penelitian ini. Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada Lili Saktiani dan Rusita 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. 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.