

## Modified Natural Rubber Sir-20 Using Chain Scission Reaction Method And Grafting With Anhydrous Maleic

April Sinaga\*, Eddiyanto, and Andreas Nababan

Dapertemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Medan

\*Email : aprilsinaga@gmail.com

### ABSTRACT

*In this research, natural rubber SIR-20 was modified by the chain severing reaction method with the addition of decimal peroxide and flowing oxygen gas as much as 2 l/mint for 6 hours at a temperature of 135°C while stirring. Fourier Transformed-Infra Red (FTIR) spectra obtained, it can be concluded that there has been a chain breaking reaction seen from the functional group analysis which produces a series of distinctive peaks in the hydroxyl group (OH) and 2 carbonyl peaks (C=O) which are obtained at natural rubber SIR-20 + 3 phr DCP of 3435 and 1715, respectively; 1737 and has a strong intensity which indicates a chain breaking reaction has occurred in natural rubber SIR-20. From the results of the FTIR analysis, it was found that the C=O group was getting sharper which was the typical absorption peak originating from maleic anhydride grafted on the natural rubber chain.*

**Keywords:** Natural Rubber SIR-20, Chain Scission, Grafting, decimal peroxide, Maleic Anhydride

### I. Pendahuluan

Indonesia termasuk urutan kedua dunia dalam menghasilkan dan mengekspor karet alam. Menurut data derektorat jenderal perkebunan 2019, luas areal perkebunan rakyat karet Tahun 2014-2018 cenderung mengalami kenaikan yang signifikan dengan rata-rata kenaikan sebesar 1,36%. Kenaikan tertinggi terjadi pada tahun 2017-2018 sebesar 4,27% dengan peningkatan luas areal sebesar 132.490 hektar. Pada tahun 2018, luas areal karet perkebunan rakyat tercatat seluas 3.235.761 hektar<sup>1</sup>.

*Hevea brasiliensis* ialah bahasa latin dari tanaman karet yang tergolong kedalam keluarga Euphorbiaceae, dikenal dengan nama hapea, gota dan rambung. Karet ialah nonmigas dari komoditas perkebunan yang sangat penting dalam kehidupan sehari-hari terutama untuk kendaraan bermotor

atau alat transportasi lainnya. Perlu ditingkatkan produksi tanaman karet terutama dalam bidang teknologi budidaya tanaman karet<sup>2</sup>. Tanaman karet mengandung getah seperti susu yang disebut dengan lateks. Lateks yang diperoleh digumpalkan terlebih dahulu agar dapat digunakan untuk produk bahan baku. Penggumpalan ini terjadi karena rusaknya kemantapan sistem koloid lateks akibat adanya kesetimbangan muatan positif dan negative pada lateks<sup>3</sup>.

Karet terdiri dari dua jenis yaitu karet sintetik dan karet alamiah. Karet alam memiliki viskositas mooney yang beragam sehingga menyulitkan konsumen dalam membuat kompon barang jadi karet<sup>4</sup>. Disamping itu karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya ialah keelastisan yang tinggi, kepegasan, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling.

Namun selasai 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<sup>5</sup>.

Karet alam memiliki ikatan jenuh (rangkap dua) yang tinggi, sehingga karet alam mudah terdegradasi apabila terkena cahaya matahari, ozon, air dan suhu tinggi. Untuk mengatasi hal tersebut karet alam perlu dilakukan modifikasi<sup>4</sup>. Dengan memodifikasi karet alam ini juga kebutuhan konsumen dapat terpenuhi disegala bidang. Modifikasi karet alam ada dua jenis yaitu modifikasi karet alam secara kimia dan modifikasi karet alam secara fisika. Modifikasi karet alam secara kimia merupakan modifikasi karet alam dengan mencampurkan bahan kimia tertentu sehingga struktur molekulnya menjadi berubah. Berbagai jenis modifikasi karet alam secara kimia diantaranya epoksidasi, hidrogenasi, degradasi kimia, klorinasi (grafting), dan siklisasi karet. Modifikasi karet alam secara fisika yaitu menginteraksikan karet buatan dengan karet alamiah<sup>6</sup>.

Dalam penelitian Tamrin 2020, menggunakan karet alam SIR-20 yang dilarutkan dalam xylene. Kemudian dipanaskan pada suhu 90°C dan ditambahkan bahan peroksida. Bahan peroksida yang digunakan ada dua yaitu fenilhidrazin dengan benzoil peroksida. Setelah itu dialirkan gas oksigen 2 L/mnt dan distirer selama 24 jam pada suhu 90°C. Pemanasan bertujuan untuk mengoptimalkan kinerja fenilhidrazin dan benzoil peroksida yang dialirkan gas O<sub>2</sub> dalam pemutusan rantai molekul karet menjadi karet yang memiliki rantai molekul yang pendek. Fenilhidrazin dan benzoil peroksida bekerja dengan membentuk radikal akibat proses pemanasan yang bereaksi dengan penambahan oksigen. Adanya oksigen akan membentuk radikal yang menyerang ikatan rangkap rantai karbon karet alam sehingga menjadi berikatan. Kemudian radikal yang terbentuk dari fenilhidrazin dan benzoil peroksida menyerang ikatan hidrogen pada karet alam sedangkan radikal hasil lainnya mengalami dekomposisi sehingga terbentuk karet alam rantai pendek berupa *liquid natural rubbe*.<sup>7</sup>

Grafting merupakan metode yang relatif sederhana dan mudah dilakukan untuk

memodifikasi polimer. Secara luas teknik grafting telah banyak dilakukan karena efektif untuk meningkatkan kompatibilitas dalam campuran reaktif. Secara garis besar proses grafting diawali dengan inisiasi radikal, propagasi dan terminasi pertumbuhan polimer. Berbagai zat telah digunakan sebagai monomer cangkok pada berbagai jenis rantai polimer menggunakan metode grafting<sup>8</sup>.

Berdasarkan uraian diatas penulis ingin membuat “Modifikasi Karet Alam SIR-20 Dengan Metode Reaksi Chain Scission Dan Grafting Dengan Maleat Anhidrat”. Diharapkan dalam penelitian ini karet alam SIR-20 berhasil dimodifikasi dengan menggunakan metode reaksi chain scission dan produk yang dihasilkan dapat tergrafting dengan monomer maleat anhidrida (MA). Sehingga Sifat kimia dari karet alam SIR-20 menjadi berubah dan produknya dapat diaplikasikan sebagai bahan tambah dalam campuran aspal, perekat ataupun sebagai compatabilizer dalam pembuatan ban kendaraan bermotor.

## **II. Metodologi Penelitian**

### **2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi**

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Fourier Transform Infra Red (FTIR) Nicolet/Perkin Elmer, termometer 200°C, hotplate, magnetic stirer, labu alas leher 3 (500 ml) beaker glass (1000 ml), gelas ukur, statif dan klem, plastic wrap, neraca digital (merk) dan oven (merk), seperangkat oxyangen regulator dan tabung gas (Nesco® O<sub>2</sub>), stopwatch, gunting, pisau, pipet tetes aluminium foil (total wrap), DSC (Differentiation Scanning Calorimetry) DSC-60 Plus merek SHIMADZU, plastik wrap (Total wrap), XRD (*X-Ray Diffractometer*) peralatan gelas

Bahan yang digunakan karet alam SIR-20 dari PTPN III, dicumil peroksida (p.a) dari CV.Rudang Jaya, Maleat anhidrida (p.a) dari CV. Amor Chemical, xylen (*merck*) dari CV.Rudang Jaya, oksigen (O<sub>2</sub>) dari UHP Happung Lama, aqudes (*merck*) dari CV. Amor Chemical.

### **2.2. Prosedur penelitian**

Preparasi Karet Alam SIR 20 Menggunakan dicumil peroksida dan Oksigen

Karet alam SIR-20 (Standard Indonesian Rubber 20) diperoleh dari PTPN III dipotong-potong kecil untuk mempermudah proses pelarutan. Sebanyak 10 gram karet alam SIR-20

(Standard Indonesian Rubber 20) dimasukkan dalam labu alas leher tiga yang berisi xylene sebanyak 300 ml dan dimasukkan magnetic stirrer. Setelah itu dirangkai alat kondensor refluks yang dihubungkan dengan gas oksigen dan termometer. Distirer selama 30 menit pada suhu 135°C. Setelah semua larut ditambahkan dicumil peroksida sebanyak 1 phr. Pada penambahan dicumil peroksida divariasikan yaitu 2 phr dan 3 phr. Kemudian distirer dan dialirkan oksigen 2 L/menit selama 6 jam. Diuapkan pada suhu 135°C selama 2 jam dan hasil yang diperoleh dikarakterisasi.

Grafting Karet Alam Termodifikasi dengan Monomer MA

Karet Alam termodifikasi dipotong kecil-kecil untuk mempermudah proses pelarutan. Sebanyak 4 g karet alam termodifikasi dimasukkan kedalam labu alas leher tiga yang berisi 200 ml xylene dan dimasukkan magnetic stirrer. Setelah itu dirangkai alat kondensor refluks yang terhubung dengan thermometer. Kemudian distirer selama 30 menit pada suhu 135°C. Setelah semuanya terlarut dimasukkan MA (Maleat Anhidrida) sebanyak 0,8 g dan dicumil peroksida (DCP) 0,2 g serta distirer selama 90 menit. Hasil yang diperoleh diuapkan pada suhu 135°C selama 2 jam.

### III. Hasil dan Diskusi

#### 3.1. Metode Reaksi Chain Scission Karet Alam

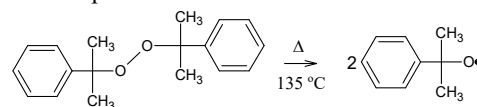
Reaksi chain scission (pemutusan rantai) merupakan salah satu metode reaksi dengan adanya proses degradasi pada struktur molekul karet alam mengakibatkan deformasi sehingga terjadi pemutusan. Seperti yang telah diuraikan dalam tinjauan teoritis bahwa secara umum degradasi polimer merupakan suatu teknik atau proses merencanakan struktur polimer melalui pemutusan ikatan dalam rantai polimer sehingga menyebabkan turunnya bobot molekul, dalam percobaan ini selanjutnya akan dijadikan sebagai bahan baku dalam proses grafting dengan maleat anhidrida.

Asumsi Mekanisme Reaksi Chain Scission (Pemutusan Rantai) pada Karet Alam SIR-20 (Standard Indonesian Rubber 20) menggunakan Inisiator Dicumil Peroksida

Pada umumnya senyawa peroksida maupun turunannya berfungsi sebagai inisiator dalam proses polimerisasi dan digunakan sebagai pembentuk radikal bebas dengan adanya energi panas dan temperature tertentu. Dalam penelitian ini diamati pengaruh penambahan bahan

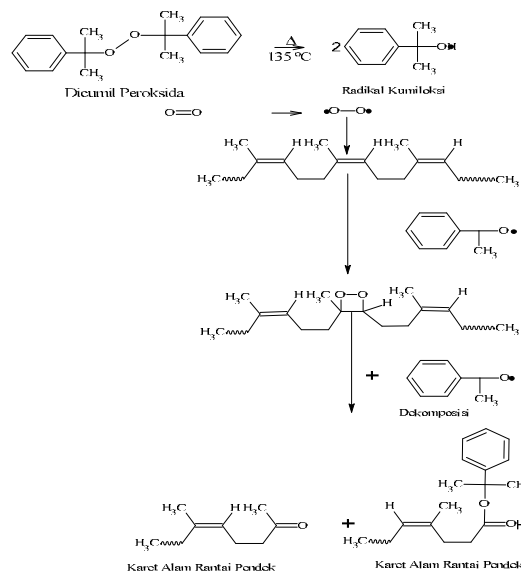
pendegradasi karet alam dan sebagai pendegradasinya digunakan kombinasi bahan pendegradasi yaitu dicumil peroksida (DCP) dan oksigen (O<sub>2</sub>). Pemakaian bahan pendegradasi dicumil peroksida (DCP) dan oksigen (O<sub>2</sub>) dalam proses degradasi karet alam ini merupakan jenis degradasi secara kimia melalui proses oksidasi. Dicumil peroksida (DCP) dan oksigen (O<sub>2</sub>) merupakan bahan inisiator yang berfungsi sebagai sumber radikal bebas. Pada umumnya bahan inisiator yang jika diberikan energi (panas, cahaya, atau radiasi) yang memadai dapat terjadi pembentukan radikal bebas.

Dalam percobaan ini, pemanasan dilakukan pada suhu 135°C dapat menyebabkan senyawa dicumil peroksida mengalami dekomposisi menjadi sumber radikal bebas yaitu, 2 buah radikal *phenilpropanoxy*. Radikal ini sangat reaktif untuk mengabstraksi atom-atom hidrogen dari rantai polimer<sup>9</sup>.



Gambar 1. mekanisme reaksi dekomposisi dicumil peroksida

Adapun asumsi mekanisme reaksi yang terjadi karet alam SIR-20 (Standard Indonesian Rubber 20) dengan menggunakan inisiator dikumil peroksida adalah sebagai berikut



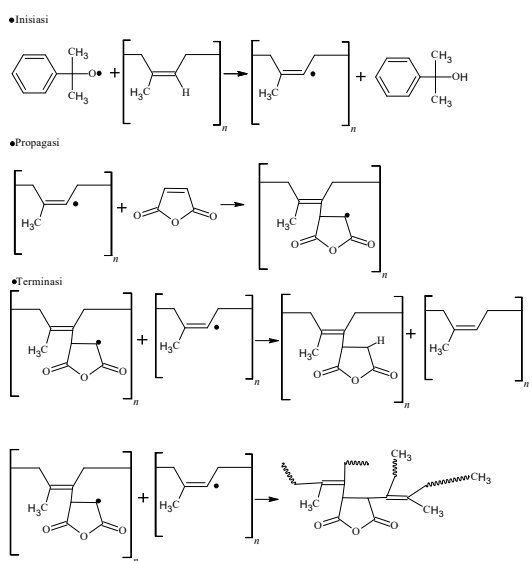
Gambar 2. Asumsi mekanisme reaksi pembentukan LNR menggunakan dicumil peroksida Grafting Maleat Anhidrida menggunakan Dicumil Peroksida

Karet Alam yang termodifikasi dengan reaksi pemutusan rantai dipotong-potong kecil-kecil untuk memudahkan proses pelarutan<sup>8</sup>. Kemudian dilarutkan dengan xylene yang selanjutnya direaksikan dengan maleat anhidrida dan dicumil peroksida. Hasil dari pencampuran tersebut adalah sebagai berikut.

Pada tahap 1 karet alam SIR-20 termodifikasi dilarutkan dengan pelarut xylene pada proses ini diperoleh larutan berwarna hitam kecoklatan yang agak terang. Tahap 2, larutan tersebut direaksikan dengan maleat anhidrida dan dicumil peroksida tidak terjadi perubahan warna. Pada tahap 3 larutan tersebut diuapkan dan diperoleh padatan berwarna hitam kecoklatan. Kemudian padatan tersebut di karakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR).

Asumsi Mekanisme Reaksi Pencangkakan Maleat Anhidrat dengan karet alam SIR-20 (Standard Indonesian Rubber 20) menggunakan dikumil peroksida

Adapun asumsi mekanisme reaksi yang terjadi antara maleat anhidrat dengan karet alam SIR-20 (Standard Indonesian Rubber 20) menggunakan inisiator DCP adalah sebagai berikut :



**Gambar 3.** Asumsi Mekanisme Reaksi Grafting dengan Maleat Anhidrida Menggunakan Dicumil Peroksida<sup>10</sup>.

Analisa FTIR

Karet Alam Termodifikasi dengan metode reaksi chain scission

Analisa spektrofotometer FTIR bertujuan untuk identifikasi gugus fungsi dan melihat pergeseran daerah serapan IR sebelum dan sesudah modifikasi karet alam<sup>11</sup>. Analisa dengan Spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR) dilakukan untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi akibat terjadinya reaksi pemutusan rantai yang dilihat dari kemunculan bilangan gelombang C=O dan OH yang merupakan gugus fungsi khas dari proses pemutusan rantai ikatan pada karet alam. Serapan bilangan gelombang yang terdapat dalam sampel hasil rekasi pemutusan rantai yaitu campuran SIR-20 (Standard Indonesian Rubber 20) dengan maleat dicumil peroksida dibandingkan dengan serapan bilangan gelombang karet alam sebelum di modifikasi dengan metode reaksi chain scission dihasilkan puncak-puncak serapan yang menunjukkan melihat bilangan gelombang yang muncul pada tiap-tiap campuran. Dari hasil analisa Fourier Transform Infrared (FTIR) sampel modifikasi polimer karet alam SIR 20 dengan gugus-gugus fungsi yang ada pada struktur karet alam yang terdegradasi. Dari polimer karet alam ialah Cis/Trans 1,4 isoprena atau (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub> dengan gugus fungsi yaitu =C-H, -CH stretching yakni, -CH<sub>3</sub> dan -CH<sub>2</sub>-, gugus karbonil C=O, gugus C-Hbending yaitu -CH<sub>3</sub> dan -CH<sub>2</sub>- dan gugus C-H wagging

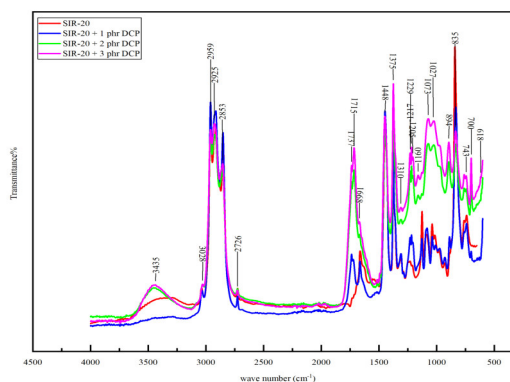
Untuk mengetahui gugus fungsi yang muncul dari pada tiap-tiap puncak hasil Fourier Transform Infrared (FTIR) sampel Karet alam murni dan Karet alam termodifikasi dengan reaksi pemutusan rantai dapat dilihat pada tabel 1.

Pada table 1 terdapat perbedaan antar karet alam murni dengan karet alam termodifikasi dengan menggunakan metode reaksi pemutusan rantai. Puncak serapan yang dihasilkan masing-masing sampel menampilkan bilangan gelombang khas dari karet alam yang sudah termodifikasi, namun untuk melihat keberhasilan reaksi pemutusan rantai tersebut pada struktur karet alam masing-masing sampel dapat dilihat dari pemunculan bilangan gelombang O-H dan C=O .Pita yang melebar pada daerah gelombang 3000-4000 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi ikatan O-H<sup>12</sup>, yang berada pada bilangan gelombang 3000-4000 cm<sup>-1</sup> pada bilangan gelombang 1710 cm<sup>-1</sup>-1850 cm<sup>-1</sup>.

**Tabel 1.** Puncak Serapan sampel karet alam murni dan Karet alam termodifikasi dengan reaksi pemutusan rantai dari Hasil Analisa FTIR

| Daerah serapan (Eddiyanto, 2007) | Gugus fungsi                                       | Puncak serapan (Cm <sup>-1</sup> ) Penelitian |                                    |                                    |                                    |
|----------------------------------|--|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                                  |  | Karet Alam SIR-20                             | NR 1 phr DCP                       | NR 2 phr DCP                       | NR 3 phr DCP                       |
| 3750-3000                        | OH   | -   | -                                  | 3452.04                            | 3435.09                            |
| 3300-2900                        | =C-H   | 3033  | 3034,51                            | 3029,23                            | 3027,92                            |
| 3000-2700                        | C-H stretching -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2960, 2850, 2911, 2725                        | 2959,80, 2852,62, 2913,46, 2725,88 | 2959,67, 2853,62, 2925,78, 2726,03 | 2959,38, 2854,17, 2924,54, 2726,22 |
| 1900-1650                        | C=O  | -   | 1736,50                            | 1726,85, 1736,84                   | 1715,33, 1736,64                   |
| 1675-1500                        | C=C  | 1662  | -                                  | 1667,96                            | 1663,32                            |
| 1475-1300                        | C-H bending -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -    | 1375, 1445                                    | 1375,15, 1447,07                   | 1374,83, 1447,44                   | 1374,82, 1447,52                   |
| 1210-1310 Ester                  | O=C-O-C  | 1309,1230                                     | 1216,95, 1229,09, 1308,56          | 1216,92, 1229,23, 1308,96          | 1216,88, 1229,27, 1309,73          |
| 1035-1085                        | C-O  | 1038, 1090                                    | 1037,46, 1082,18                   | 1027,71, 1073,00                   | 1026,91, 1072,53                   |
| 1000-650                         | C-H  | 840, 739                                      | 834,21, 740,56                     | 834,63, 700,02                     | 834,87, 700,24                     |

Pada gambar 4 pada liquid natural rubber munculnya peak gelombang yang baru yaitu gugus O-H dan C=O yang menandakan terjadinya reaksi pemutusan rantai. Tetapi pada LNR pada variasi DCP tidak muncul gugus OH diakibatkan karna reaksi pemutusan rantainya tidak sempurna. Dari gambar 4 pada variasi konsentrasi DCP 3 phr gugus OH dan C=O memiliki intensitas paling kuat muncul pada panjang gelombang masing masing 3435.09 cm<sup>-1</sup> dan 1715.33 ; 1736.64 cm<sup>-1</sup>.



**Gambar 4.** Hasil Analisa FTIR Karet Alam SIR-20 dengan Karet Alam SIR-20 + 1 phr DCP, Karet Alam SIR-20 + 2 phr DCP dan Karet Alam SIR-20 + 3 phr DCP

#### Grafting dengan Maleat Anhidrida

Untuk mengetahui gugus fungsi yang muncul dari pada tiap-tiap puncak hasil FTIR sampel Karet alam murni dan Karet alam yang sudah tergrafting MA dapat dilihat pada tabel 2.

**Tabel 2.** Perbandingan Puncak serapan karet alam SIR-20 + 3 phr DCP dengan LNR-g-MA

| Daerah serapan (Eddyanto, 2007) | Gugus fungsi                                       | Puncak serapan (Cm-1) Penelitian   |                                    |
|---------------------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|
|                                 |  | SIR 20+ 3 phr DCP                  | LNR-g-MA                           |
| 3750-3000                       | OH   | 3435.09                            | 3276.16                            |
| 3300-2900                       | =C-H   | 3027.92                            | 3028.61                            |
| 3000-2700                       | C-H stretching -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> - | 2959.38, 2854.17, 2924.54, 2726.22 | 2955.12, 2857.14, 2922.80, 2729.23 |
| 1900-1650                       | C=O  | 1715.33, 1736.64                   | 1708.56, 1771.75                   |
| 1675-1500                       | C=C  | 1663.32                            | 1549.09                            |
| 1475-1300                       | C-H bending -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>      | 1374.82, 1447.52                   | 1375.06, 1447.50                   |
| 1210-1310 Ester                 | O=C-O-C  | 1216.88, 1229.27, 1309.73          | -                                  |
| 1035-1085                       | C-O  | 1026.91, 1072.53                   | 1074.80                            |
| 1000-650                        | C-H  | 834.87, 700.24                     | 832.81, 696.41                     |

