

GRAFTING MALEAT ANHIDRAT PADA KARET ALAM SIKLIS (*CYCLIC NATURAL RUBBER/CNR*) DENGAN INISIATOR DICUMYL PEROKSIDAEddiyanto¹, M. Said Siregar² dan Ichlas Rawo Syaputra¹¹Jurusan Kimia Universitas Negeri Medan, ²Program Studi Ilmu dan Teknologi Pangan FP UMSU

Email: msaidregars@gmail.com

Abstract

The research on the degree of grafting of maleic anhydride (MA) on Cyclic Natural Rubber/CNR with the initiator Dicumyl Peroxide (DCP) has done. Grafting process carried out by reflux in a flask technique coupled with the base of the condenser and oil bath at a temperature of (105-110)°C, variations in the concentration of MA (3, 6, 9, 12, 15) phr, DCP variation inisiator concentration (0.05; 0.1; 0.15) molar ratio and variation in time (15, 30, 60, 90) minutes. Determination of the degree of grafting is then performed by the method of titration and FTIR spectra analysis to determine the grafting of MA on CNR chain. The results showed that the MA-g-CNR occurs at 15 phr comparison with the degree of grafting of 0.12% for the variation of the concentration of MA; 0.15 molar ratio to the degree of grafting of 0.07% for the variation in concentration of DCP inisiator; 90 minutes with a degree grafting of 0.14% for the time variation.

Keywords: grafting, cyclic natural rubber, maleic anhydride, dicumyl peroxide

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang derajat grafting maleat anhidrat (MA) pada karet siklis (Cyclic Natural Rubber) dengan inisiator Dicumyl Peroksida (DCP). Proses grafting dilakukan dengan teknik refluks dalam labu alas yang dirangkai dengan kondensor dan oil bath pada suhu (105-110)°C, variasi konsentrasi MA (3, 6, 9, 12, 15) phr, variasi konsentrasi inisiator DCP (0,05; 0,1; 0,15) molar ratio dan variasi waktu (15, 30, 60, 90) menit. Selanjutnya dilakukan penentuan derajat grafting dengan metode titrasi dan analisis spektra FTIR untuk menentukan adanya grafting MA pada rantai CNR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses MA-g-CNR maksimum terjadi pada perbandingan 15 phr dengan derajat grafting 0,12% untuk variasi konsentrasi MA; 0,15 molar ratio dengan derajat grafting 0,07% untuk variasi konsentrasi inisiator DCP; 90 menit dengan derajat grafting 0,14% untuk variasi waktu.

Kata unci: pencangkokan, karet alam siklis, anhidrid maleat, dikumul peroksida

A. PENDAHULUAN

Karet alam siklis merupakan material turunan dari karet alam yang menjadi produk unggulan industri hilir karet. Karet siklis merupakan salah satu hasil modifikasi karet alam secara kimia. Karet siklis memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan sebagai bahan baku perekat dan cat karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu ringan, kaku serta tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas¹.

Karet siklis dihasilkan melalui perlakuan karet alam dengan asam-asam kuat²(seperti asam sulfat, asam p-toluensulfonat) atau katalis friedel-crafts³(seperti FeCl₃, SnCl₄, TiCl₄). Dalam reaksi tersebut, karet kehilangan sifat elastisitasnya dan berubah menjadi material yang keras dan rapuh⁴. Namun proses siklisasi yang terjadi hanya berjalan sebagian atau tidak sempurna⁵. Artinya ada ikatan rangkap yang tersisa dari poliisopren sebagai tulang punggung polimer karet alam. Studi tentang struktur karet siklis yang dihasilkan dapat berupa mono-, bi-, maupun polisiklik. Hal ini tergantung pada proses reaksi dan pelarut yang

Karet siklis merupakan polimer nonpolar dengan energi permukaan yang rendah sehingga menyebabkan interaksi antar-muka dan sifat adhesif yang rendah terutama bila dicampurkan dengan polimer polar. Karet siklis tidak kompatibel terhadap polimer polar seperti serat alam. Untuk mengatasi permasalahan ini, modifikasi dari struktur kimia karet siklis menjadi penting untuk dilakukan.

Anhidrat maleat adalah senyawa vinil tidak jenuh merupakan bahan mentah dalam sintesa resin poliester, pelapis permukaan karet, deterjen, bahan aditif dan minyak pelumas, plastisizer dan kopolimer. Anhidrat maleat mempunyai sifat kimia khas yaitu adanya ikatan etilenik dengan gugus karbonil didalamnya, ikatan ini berperan dalam reaksi adisi.

Peroksida organik seperti dicumyl peroksida merupakan sumber radikal bebas yang kuat. Digunakan sebagai inisiator polimerisasi, katalis dan agen vulkanisir. Bereaksi keras dengan zat yang tidak kompatibel atau sumber pengapian (asam, basa, mengurai agen dan logam berat).

Grafting merupakan metode yang relatif sederhana dan mudah dilakukan. 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 seperti sintesis PP-g-MA⁶, NR-g-GMA⁶ dan NR-g-MA^{7,8,9}, MA tercangkok paraffin¹⁰, HDPE-g-MA^{11,12}, LLDPE-g-AA¹³, PB-g-MA¹⁴; NR-g-MMA¹⁵.

Belum ada penelitian tentang CNR-g-MA dengan inisiator dicumyl peroksida. Dalam penelitian ini maleat anhidrat diharapkan menempel (grafting) pada karet siklis (CNR) dengan menggunakan inisiator dicumyl peroxide sehingga akan dihasilkan suatu produk yang lebih baik dari produk sebelumnya. Pada proses grafting tersebut, monomer cangkok secara kovalen dikaitkan pada rantai polimer. Kehadiran maleat anhidrat pada rantai polimer akan menyebabkan perubahan sifat dari struktur polimer tersebut sehingga polimer yang telah dicangkok tersebut dapat berinteraksi dengan zat polar maupun nonpolar.

B. METODE PENELITIAN

Bahan

Aquadest, Toluene Metanol, CNR(Cyclic Natural Rubber), DCP (Dicumyl Peroxide), MA (Maleat Anhidrat), Fenolfthalein dan Oil

Prosedur Kerja

Preparasi Alat

Dihidupkan alat pemanas, diletakkan labu alas 250 mL dengan rangkaian kondensor dalam oil bath hingga suhu mencapai suhu (105-110) °C

Preparasi Sampel

Ditimbang CNR (Cyclic Natural Rubber), MA (Maleat Anhidrat), DCP (Dicumyl Peroksida) dengan berbagai variasi seperti pada tabel 1, 2 dan 3 di bawah.

Pembuatan larutan KOH 0,05 N

Ditimbang 2,8 g KOH dilarutkan dengan metanol kemudian dimasukkan kedalam labu takar 1000 mL hingga tanda batas maka diperoleh larutan KOH 0,05 N dalam metanol.

Proses Grafting

1. Dimasukkan 5 gram sampel dan 100 mL toluen kedalam labu alas 250 mL dalam oil bath
2. Dihidupkan pemanas dan stirer hingga CNR larut dengan toluen
3. Kemudian dimasukkan MA dan DCP sampai bercampur, diamati pada suhu (105-110) °C selama 15 menit
4. Setelah bercampur alat dimatikan lalu dikeluarkan hasilnya dan didinginkan.
5. Prosedur yang sama dilakukan untuk sampel berikutnya dengan variasi waktu penambahan MA dan DCP masing-masing 15, 30, 60 dan 90 menit.

Menghitung Derajat Grafting

1. Polimer CNR yang sudah tergrafting ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, lalu disaring dengan kertas saring whattman yang terhubung dengan pompa vakum
2. Dicuci berulang-ulang dengan metanol
3. Endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C.

Tabel 1. Variasi MA (Maleat Anhidrat)

CNR (Cyclic Natural Rubber) (g)	MA (Maleat Anhidrat)		DCP (Dicumyl Peroxide)	
	(phr)	(g)	(molar ratio)	(g)
5	3	0,15	0,1	0,04
5	6	0,30	0,1	0,08
5	9	0,45	0,1	0,12
5	12	0,60	0,1	0,16
5	15	0,75	0,1	0,20

Tabel 2. Variasi DCP (Dicumyl Peroksida)

CNR (Cyclic Natural Rubber) (g)	MA (Maleat Anhidrat)		DCP (Dicumyl Peroxide)	
	(phr)	(g)	(molar ratio)	(g)
5	9	0,45	0,05	0,06
5	9	0,45	0,10	0,12
5	9	0,45	0,15	0,19

Tabel 3. Variasi waktu

Waktu (s)	CNR (Cyclic Natural Rubber) (g)	MA (Maleat Anhidrat)		DCP (Dicumyl Peroxide)	
		(phr)	(g)	(molar ratio)	(g)
15	5	9	0,45	0,1	0,12
30	5	9	0,45	0,1	0,12
60	5	9	0,45	0,1	0,12
90	5	9	0,45	0,1	0,12

4. Ditimbang 1 gram endapan yang sudah kering kemudian direfluks kembali dengan 100 mL toluen, dan dipanaskan hingga larut
5. Ditambahkan 1 tetes air dan direfluks 15 menit
6. Ditambahkan indikator fenolfthalein 1 %
7. Lalu dititrasi dengan 0,05 N KOH dalam keadaan panas
8. Titrasi dihentikan bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga
9. Dicatat volume titran KOH yang terpakai dan dihitung derajat graftingnya (MA %)

$$MA(\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ KOH}}{2 W_s \times 1000} \times M_r MA \times 100\%$$

Keterangan:

- V_0 = KOH yang terpakai pada blanko
 V_1 = KOH yang terpakai pada sampel
 W_s = Berat sampel
 1000 = Faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul MA

Uji Spektroskopi FTIR

Endapan kering yang diperoleh dari hasil refluks dengan derajat grafting paling banyak dicetak tekan panas dan akan didapat film campuran polimer. Film spesimen ini dijepit pada tempat sampel kemudian diletakkan pada alat kearah sinar infra merah. Hasil akan direkam pada kertas berskala aluran kurva bilangan gelombang terhadap intensitas, hasilnya akan dilihat pada spektra FTIR.

C. HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 4. CNR-g-MA variasi MA (Maleat Anhidrat)

CNR-g-MA (g)	Volume KOH (mL)	Derajat Grafting (%)
1	0,4	0,04
1	0,5	0,04
1	0,5	0,07
1	0,7	0,12
1	0,7	0,12

Hasil Pencampuran Polimer

Pada penelitian ini dilakukan pencampuran antara CNR/MA/DCP. Hasil pencampuran variasi komposisi campuran dapat dilihat pada tabel dan volume KOH pada blanko adalah 0,2 mL.

Tabel 5. CNR-g-MA variasi DCP (Dicumyl Peroksida)

CNR-g-MA (g)	Volume KOH (mL)	Derajat Grafting (%)
1	0,4	0,04
1	0,5	0,04
1	0,5	0,07

Tabel 6. CNR-g-MA variasi waktu

Waktu (menit)	CNR-g-MA (g)	Volume KOH (mL)	Derajat Grafting (%)
15	1	0,5	0,07
30	1	0,6	0,09
60	1	0,8	0,14
90	1	0,8	0,14

Tabel 7. Derajat grafting CNR-g-MA variasi MA (Maleat Anhidrat)

MA (Maleat Anhidrat) (phr)	Derajat Grafting (%)
3	0,04
6	0,07
9	0,07
12	0,12
15	0,12

Tabel 8. Derajat grafting CNR-g-MA variasi DCP (Dicumyl Peroksida)

DCP (Dicumyl Peroksida) (molar ratio)	Derajat Grafting (%)
0,05	0,04
0,10	0,07
0,15	0,07

Tabel 9. Derajat grafting CNR-g-MA variasi waktu

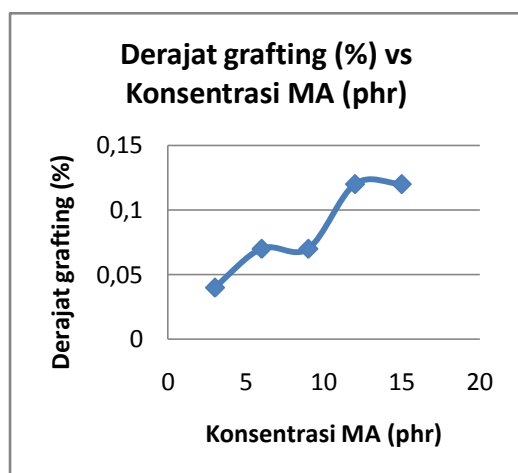
Waktu (menit)	Derajat Grafting (%)
15	0,07
30	0,09
60	0,14
90	0,14

Pembahasan

Reaksi poliadisi yang terjadi oleh radikal bebas dari monomer kedalam hidrokarbon adalah jenis inisiasi melalui dekomposisi peroksida. Pencangkakan maleat anhidrat kedalam CNR terjadi ketika polimer tersebut menjadi radikal. Bentuk formasi pencangkakan maleat anhidrat ke dalam CNR dapat berupa ikat silang (cross-linking). Semakin banyak jumlah maleat anhidrat tergrafting pada CNR maka semakin tinggi juga derajat graftingnya. Pada penelitian ini, penentuan derajat grafting dilakukan dengan metode titrasi asam basa.

Pengaruh variasi konsentrasi MA terhadap derajat grafting

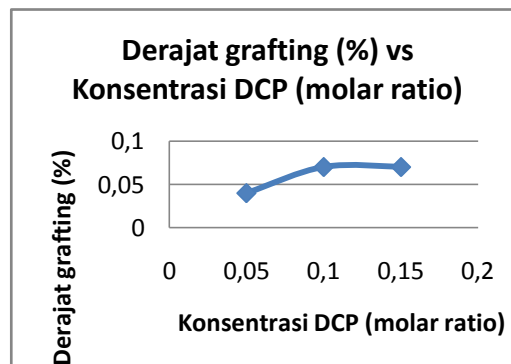
Persentase derajat grafting mengalami penambahan dan stabil pada konsentrasi 6, 9; 12,15. Ini menunjukkan bahwa kenaikan derajat grafting disebabkan oleh terjadinya formasi cross-linking polimer dan maleat anhidrat. Kestabilan disebabkan karena terjadinya homopolimerisasi, yang menyebabkan monomer-monomer maleat anhidrat cenderung untuk membentuk polimer sendiri dibandingkan dengan menempel pada rantai CNR. Pengaruh konsentrasi maleat anhidrat terhadap derajat grafting tertera pada gambar 1.



Gambar 1. Grafik perbandingan derajat grafting dengan konsentrasi MA

Pengaruh variasi konsentrasi inisiator DCP terhadap derajat grafting

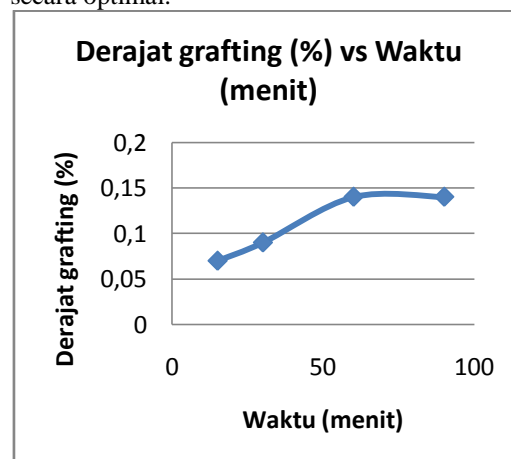
Persentase derajat grafting mengalami penambahan dan stabil pada konsentrasi inisiator 0,1 dan 0,15 molar ratio. Ini menunjukkan bahwa jumlah inisiator memiliki pengaruh terhadap tergraftingnya MA pada CNR. Pengaruh konsentrasi dicumyl peroksida terhadap derajat grafting tertera pada gambar 2.



Gambar 2. Grafik perbandingan derajat grafting dengan konsentrasi DCP

Pengaruh variasi waktu terhadap derajat grafting

Pengaruh variasi waktu terhadap derajat grafting tertera pada gambar 3. Persentase derajat grafting mengalami penambahan dan stabil pada waktu 60 dan 90 menit. Ini menunjukkan bahwa waktu pada saat bereaksi memiliki pengaruh terhadap tergraftingnya MA pada CNR. Inisiator DCP memiliki titik didih 70⁰C dan waktu paruh yang cukup besar yaitu 890 pada 100⁰C. Waktu maksimum yang digunakan pada penelitian ini yaitu 90 menit sehingga menyebabkan reaksi grafting maleat anhidrat pada CNR tidak terjadi secara optimal.



Gambar 3. Grafik perbandingan derajat grafting dengan waktu

Analisa FTIR CNR-g-MA

Penerapan spektroskopi infra merah dalam penelitian polimer mencakup dua aspek yaitu aspek kualitatif dan aspek kuantitatif. Penelitian ini lebih menekankan aspek kualitatif karena berupa penentuan struktur dengan cara mengamati frekuensi-frekuensi yang khas dari gugus fungsi spektra FTIR yang didapat dengan cara membandingkan spektra karet siklis murni dengan spektra campuran karet siklis dengan maleat anhidrat dan dicumyl peroksida yang dapat dilihat pada Lampiran 1 dan 2.

Hasil spektra FTIR menunjukkan telah terjadi interaksi antara CNR, MA dan DCP. Hal ini ditunjukkan dengan munculnya puncak serapan bilangan gelombang pada daerah 1713 dan 1790 cm^{-1} (serapan gugus karbonil) khas untuk C=O dari maleat anhidrat.

D. KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

1. Karakter reaksi grafting yang terjadi yaitu poliadisi dengan bentuk susunan rantai berupa ikat silang (cross-linking).
2. Variasi konsentrasi MA maksimum adalah 15 phr dengan derajat grafting sebesar 0,12%; 0,15 molar ratio dengan derajat grafting sebesar 0,07% untuk variasi konsentrasi inisiator DCP dan 90 menit dengan derajat grafting 0,14% untuk variasi waktu.

Saran

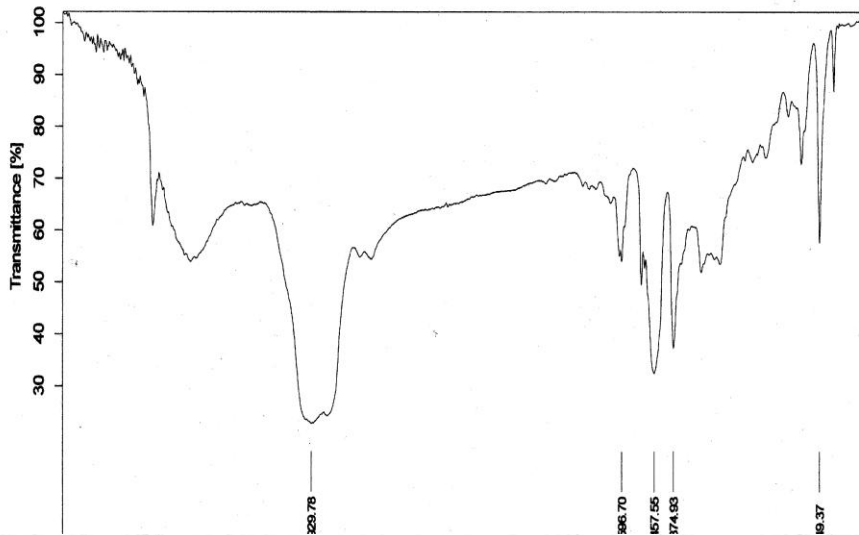
Dilakukan penelitian lebih lanjut dengan monomer lain seperti Glycidyl methacrylate (GMA), Trimethylol propane triacrylate (TRIS), Divinyl benzene (DVB) dan juga dengan inisiator lain seperti Azoisobutyronitrile (AIBN)

E. DAFTAR PUSTAKA

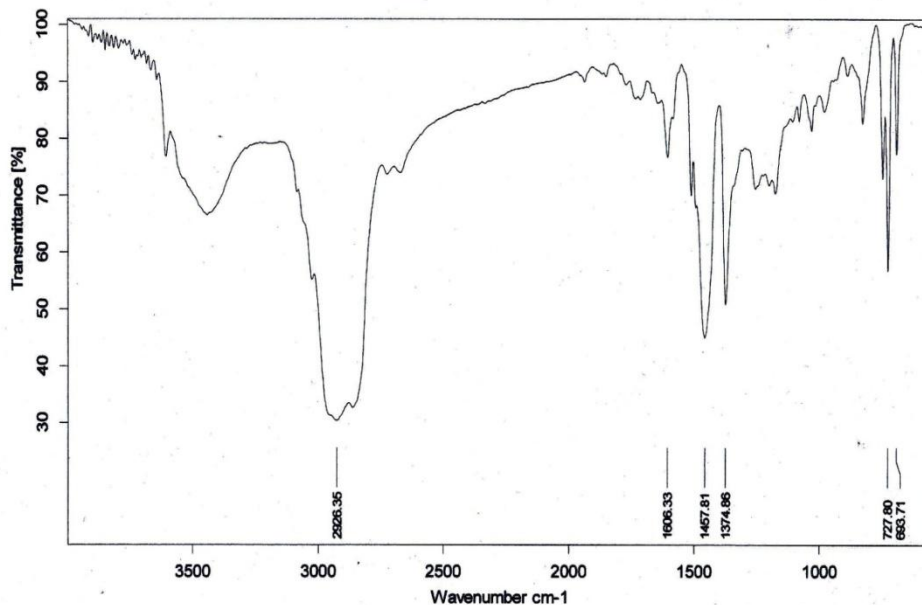
1. Direktorat Jenderal Industri Agro dan Kimia, (2009), *Roadmap Industri Pengolahan Karet Dan Barang Karet*, Departemen Perindustrian, Jakarta.
2. Golub, A.M., & Heller, J.,(1963), The Reaction Of Polyisoprene With Titanium Tetrachloride, *Canadian Journal Of Chemistry*, Vol.41.
3. Mirzatheri, M., (2000), The Cyclization of Natural Rubber, *Iran J. Chem. &Chem. Eng.*, Vol.19
4. Riyajan, S., Saktapippanich, J.T., (2006), *Cationic Cyclization Of Deproteinized Natural Rubber Latex Using Sulfuric Acid*, Mahidol University.
5. Saunders, K.J.,(1988), *Organic Polymer Chemistry, Second Edition*, Blackie Academic & Professional, Glasgow
6. Eddyanto, (2007), *Functionalitaton Of Polymers: Reactive Processing, Structure and Peformance Characteristics*, Thesis, Aston University
7. Nakason, C., A. Kaesaman., Z.Samoh., S.Homsin., S.Kiatkomjornwong., (2002), Rheological properties of maleated natural rubber and natural rubber blends, *Polymer Testing* 21: 449-455
8. Nakason, C., A. Kaesaman., P. Supasanthitkul., (2004), The grafting of maleic anhydride onto natural rubber, *Polymer Testing* 23; 35-41
9. Nakason, C., S. Saiwaree., S Tatum., A. Kaesaman., (2006), Rheological, thermal and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with poly(methyl methacrylate), *Polymer Testing* 25: 656-667.
10. Krump, H., P. Alexy., A.S. Luyt., (2005), Preparation of a maleated Fischer-Tropsch paraffin wax and FTIR analysis of grafted maleic anhydride, *Polymer Testing* 24: 129-135
11. Sitepu, Iwan P., (2009), *Pengaruh Konsentrasi Maleat Anhidrat Terhadap Derajat Grafting Maleat Anhidrat Pada High Density Polyethylen (HDPE) Dengan Inisiator Benzoil Peroksida*, Skripsi, FMIPA, USU, Medan.
12. Harahap, Halomoan., (2009), *Pengaruh Waktu Terhadap Derajat Grafting Maleat Anhidrat Dalam High Density Polyethylen (HDPE) Dengan Inisiator Benzoil Peroksida*, Skripsi, FMIPA, USU, Medan
13. Yohan., Rifaid M.Nur., Lilik Hendrajaya., E.S. Sirajd., (2006), Sintesis Kopolimer Tercangkok Asam Akrilat pada Film LLDPE, *Jurnal Kimia Indonesia*, Vol.1(1): 32-38

14. Ferrero, F., (2005), Solvent effect in grafting of liquid polybutadienes with maleic anhydride, *Progress in Organic Coatings* 53: 50-55
15. George, Valsa., I. Jhon Britto., M.Sunny Sebastian., (2003), Studies on radiationgrafting of methyl methacrylate onto natural rubber for improving modulus latex film, *Radiation physics and chemistry* 66: 367-37

Lampiran 1. Spektrum FTIR CNR



Lampiran 2. Spektrum FTIR CNR-g-MA



C:\Program Files\OPUS_65\PPKS\BioPolymer EK\Resipren MA=9Phr DCP=0.1mr T=90m.0 Resipren MA=9Phr DCP=0.1mr T=90m Inq 14/02/2011