

MODIFIKASI PROSES PEMBUATAN KARET ALAM SIKLIS (CYCLIC NATURAL RUBBER) MELALUI REAKSI PEMUTUSAN RANTAI (CHAIN SCISSION) DAN SIKLISASI

Eddyanto¹, Yuslina Wati Ardina¹ dan M. Said Siregar²

¹Departemen Kimia Universitas Negeri Medan

²Fakultas Pertanian Universitas Muhammadiyah Sumatera Utara

Email: eddiyanto@yahoo.co.uk

Abstract

Cyclization of natural rubber has been carried out by the chain scission process preceded earlier. Chain scission process performed in a solution of phenol at a temperature of 180°C by using Brosse method, oxidation reaction with fenilhidrazin and oxygen. While the cyclization of natural rubber was conducted by Tutorskii method, using lewis acid catalyst, P₂O₅. Characterization of raw materials and products of the chain scission and cyclization performed by infrared spectroscopy analysis. The infra red spectra showed the strong peak at 2925 cm⁻¹ and 1446 cm⁻¹, reduced absorption at 1600s cm⁻¹, the emergence of a new peak at 757 cm⁻¹ and a weaker absorption peak at 835 cm⁻¹. The absorption peaks of cyclic natural rubber of crumb rubber (SIR - 10) also changed. The results showed that the percentage of chain scission were 13.1% on the latex and 2% on the SIR - 10. While the percentage of cyclization yield of latex and SIR - 10 were 22.8 and 73.1%, respectively.

Keywords: cyclic natural rubber, chain scission, cyclization

Abstrak

Telah dilakukan siklisasi karet alam dengan didahului proses pemutusan rantai sebelumnya. Proses pemutusan rantai dilakukan dalam larutan fenol pada temperatur 180°C menggunakan metode Brosse, reaksi oksidasi dengan fenilhidrazin dan oksigen. Sedangkan proses siklisasi karet alam dengan metode Tutorskii, menggunakan katalis asam lewis P₂O₅. Karakterisasi bahan baku dan produk dari proses pemutusan rantai dan siklisasi dilakukan dengan analisa spektroskopi infra merah. Hasil karakterisasi menunjukkan munculnya puncak serapan kuat pada panjang gelombang 2925 cm⁻¹ dan 1446 cm⁻¹, berkurangnya serapan pada panjang gelombang sekitar 1600-an, munculnya puncak baru pada panjang gelombang 757 cm⁻¹ serta melemahnya puncak serapan pada panjang gelombang 835 cm⁻¹. Perubahan puncak serapan juga terjadi pada karet alam siklis dari karet alam remah (SIR-10). Hasil penelitian menunjukkan bahwa persentase pemutusan rantai sebesar 13,1% pada lateks dan 2% pada SIR-10. Sedangkan persentase hasil siklisasi dari lateks dan SIR-10 diperoleh masing-masing sebesar 22,8 dan 73,1%.

Kata kunci: karet alam siklis, pemutusan rantai, siklisasi

A. PENDAHULUAN

Direktorat Jenderal Industri Agro dan Kimia Departemen Perindustrian Republik Indonesia telah mencanangkan didalam visi dan misinya untuk mengembangkan produksi karet dan bahan olahan karet serta menjadikan Indonesia sebagai negara produsen utama barang karet dan olahan karet sebelum tahun 2020¹. Akan tetapi, sampai saat ini 85% dari total ekspor karet Indonesia masih berupa bahan baku. Dengan kata lain bahan baku karet yang diserap oleh industri dalam negeri baru sekitar 15% dari total produksi karet nasional².

Proporsi ini menunjukkan bahwa kuantitas dan kualitas industri karet Indonesia perlu ditingkatkan karena menunjukkan ketergantungan yang tinggi terhadap bahan olahan karet impor. Oleh karena itu perlu dilakukan upaya, perhatian khusus, dan inovasi

untuk pengembangan bahan karet mentah menjadi barang olahan karet (produk antara dan produk hilir) sehingga dapat mengurangi ketergantungan produk impor berbasis karet sekaligus dapat meningkatkan volume ekspor dan nilai ekonomi bahan olahan karet. Salah satu cara untuk meningkatkan nilai ekonomi karet tersebut adalah dengan cara memodifikasinya, seperti siklisasi.

Penelitian ini akan mengembangkan modifikasi karet alam dengan cara siklisasi. Modifikasi karet alam menjadi karet siklis sangat penting dan menarik, yakni proses merubah senyawa dan karakter karet alam (elastomer yang bersifat elastis) menjadi 'karet' tidak elastis, berubah menjadi 'seperti gelas' (glassy), rapuh dan getas. Secara kimia terjadi perubahan ikatan pada rantai karet alam (1,4 *cis*

polyisoprene) yang berantai lurus dan panjang menjadi karet yang berantai siklik.

Meskipun karet siklis ini memiliki keunikan sebagai resin alam dalam industri pelapisan (coating), akan tetapi karet siklis ini masih memiliki keterbatasan bila dibandingkan dengan resin sintetik, terutama dalam ketercampuran (*compactibility*) dengan komponen aditif dan resin lain yang sering digunakan didalam industri adesif, cat, dan tinta.

Di samping itu, karet siklis juga masih rentan terhadap serangan spesies radikal bebas seperti ozon dan asam anorganik akibat masih memiliki ikatan rangkap karbon ($>C=C<$) yang tinggi pada rantai karbon siklis. Untuk meningkatkan kelarutan, ketercampuran (*compactibility*) dengan komponen aditif lainnya, serta menurunkan ikatan carbon tak jenuh pada produk karet siklik perlu dilakukan penelitian pengembangan dengan pemutusan rantai dan siklisasi.

Berbagai penelitian mengenai karet siklis telah dilakukan dengan menggunakan bahan dasar Lateks Pekat³ dan crepe^{4,5} dengan proses ‘basah’ menggunakan pelarut karet maupun proses kering dalam internal mixer menggunakan katalis asam lewis. Brosse⁶ telah melakukan proses pemutusan rantai dengan fenilhidrazin sebelum dilakukan proses siklisasi menggunakan bahan dasar lateks menjadi LNR (*Liquid Natural Rubber*).

Sebagai *the art of state* dalam penelitian ini adalah modifikasi bahan dasar karet alam (Lateks dan SIR-10) dengan cara “pencacahan” atau “pemotongan” (*chain scission*) sebelum melewati proses siklisasi.

B. METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Lateks koagulan dan SIR-10 dari PTPN III, bahan kimia pendukung kimia lainnya adalah fenol sebagai pelarut, fenilhidrazin sebagai peroksida, P_2O_5 sebagai katalis siklisasi dan metanol sebagai bahan presipitasi.

Metode :

Menimbang lateks koagulan atau SIR-10 sebanyak 50 gram, lalu dipotong kecil-kecil menjadi granular-granular karet untuk memudahkan dalam proses pelarutan. Kemudian masukkan kedalam labu alas leher tiga, dan ditambahkan fenol sebanyak 250 mL, lalu dimixer dan dipanaskan pada suhu $180^{\circ}C$

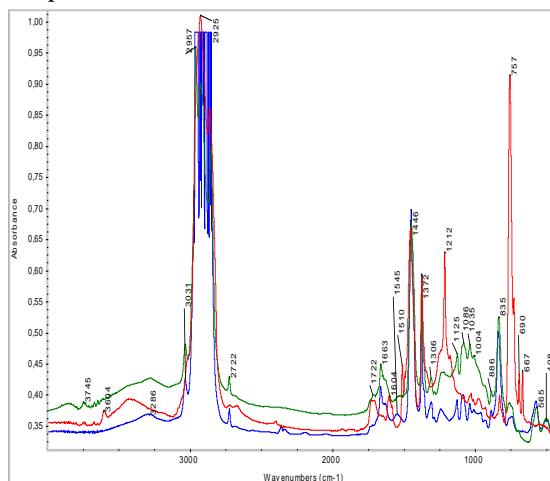
selama 30 menit hingga larut dan tercampur. Selanjutnya ditambahkan fenilhidrazin sebanyak 5 phr (2,28 mL) kemudian dialirkan oksigen, dan dilakukan refluks lanjutan selama 2 jam. Kemudian ditambahkan P_2O_5 sebanyak 5 gram pada suhu $180^{\circ}C$ selama 3 jam. Selanjutnya karet siklis dalam fenol dipresipitasi dengan metanol, kemudian dibilas 2 kali dan dikeringkan pada suhu $60^{\circ}C$ selama 4 jam sehingga dihasilkan karet siklis, lalu dianalisis dengan spektroskopi FTIR.

Komposisi penggunaan sampel dan bahan :

Sampel	g	Pemutusan Rantai			Siklisasi
		Fenilhidrazin			P_2O_5
		Phr	g	mL	g
Lateks Koagulan	50	5	2,5	2,28	5
SIR-10	50	5	2,5	2,28	5

C. HASIL DAN PEMBAHASAN

a) Perbedaan hasil FTIR dari lateks – hasil pemutusan rantai – karet alam siklis.

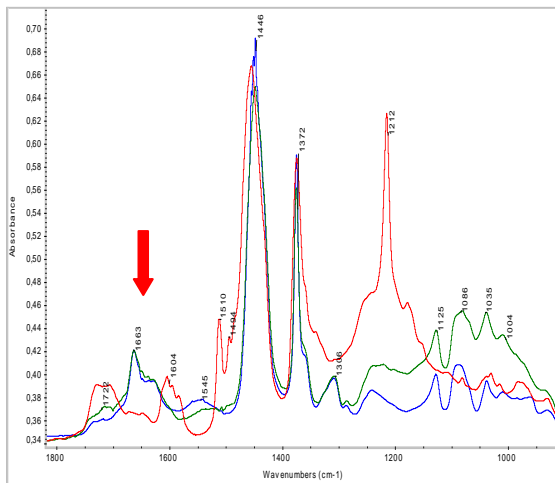


Gambar 1. Gambar spektrum dari sampel lateks a. lateks (biru) b. produk pemutusan rantai (hijau) c. karet alam siklis (merah).

Hasil analisa inframerah dari sampel lateks pada gambar 1 menunjukkan muncul puncak-puncak kuat pada panjang gelombang 2925 cm^{-1} dan 1446 cm^{-1} dari vibrasi regangan C-H ($\nu\text{C-H}$) dan vibrasi bengkokan CH_3 (δCH_3), berkurangnya serapan pada panjang

gelombang sekitar 1600-an (lihat gambar 2) dari ikatan rangkap C=C (ν C=C), munculnya puncak baru pada panjang gelombang 757 cm^{-1} dari vibrasi regangan siklis $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ($\nu\text{CH}_2\text{-CH}_2$) serta melemahnya puncak serapan pada panjang gelombang 835 cm^{-1} dari vibrasi regangan non-siklis $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ($\nu\text{CH}_2\text{-CH}_2$). Ini menunjukkan bahwa telah terjadi siklisasi.

Hal ini sesuai dengan Goonetilleke yang menyatakan bahwa spektra inframerah karet siklis ditunjukkan adanya puncak kuat pada wilayah 2700-3000 cm^{-1} dan 1450 cm^{-1} . Selain itu juga akan muncul puncak baru dan puncak 836 cm^{-1} akan menghilang.



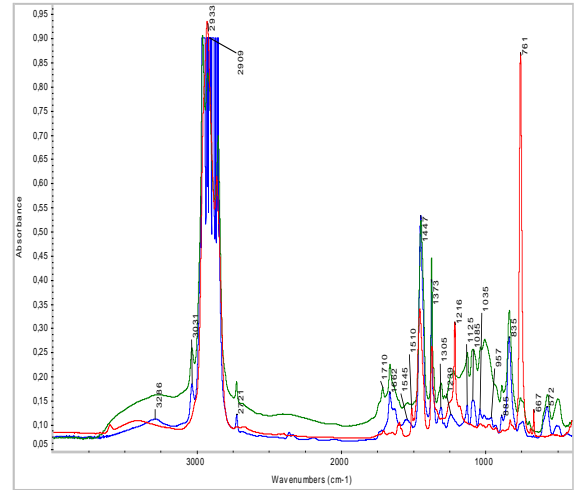
Gambar 2. Spektrum dari lateks pada area 1600

Pada puncak 1663 cm^{-1} yang ditunjukkan tanda panah pada gambar 2, jelas terlihat bahwa puncak serapan mengalami penurunan yang cukup signifikan. Puncak 1663 cm^{-1} ini menunjukkan ikatan C=C, ini berarti ikatan rangkap telah mengalami pengurangan.

b) Perbedaan FTIR dari SIR-10 – hasil pemutusan rantai – karet alam siklis.

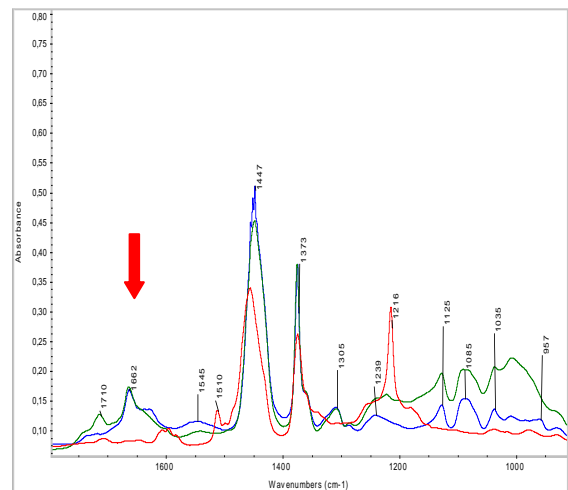
Hasil analisa inframerah dari sampel lateks pada gambar 1 menunjukkan muncul puncak-puncak kuat pada panjang gelombang 2933 cm^{-1} dan 1455 cm^{-1} dari vibrasi regangan C-H ($\nu\text{C-H}$) dan vibrasi bengkokan CH_3 (δCH_3), berkurangnya serapan pada panjang gelombang sekitar 1600-an (lihat gambar 4) dari ikatan rangkap C=C (ν C=C), munculnya puncak baru pada panjang gelombang 761 cm^{-1} dari vibrasi regangan siklis $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ($\nu\text{CH}_2\text{-CH}_2$)

CH_2) serta melemahnya puncak serapan pada panjang gelombang 835 cm^{-1} dari vibrasi regangan non-siklis $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ($\nu\text{CH}_2\text{-CH}_2$).



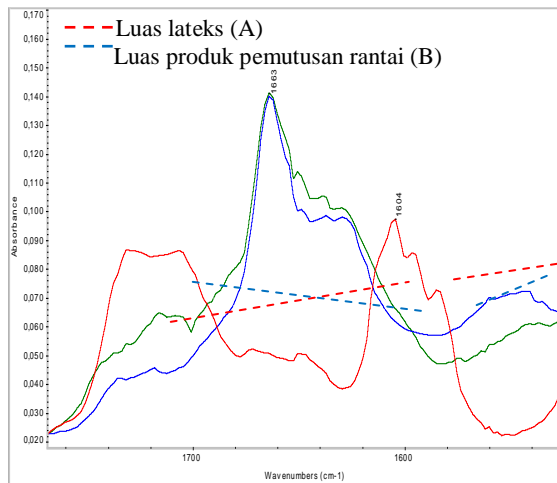
Gambar 3. Gambar spektrum dari sampel lateks a. lateks (biru) b. produk pemutusan rantai (hijau) c. karet alam siklis (merah).

Pada puncak 1662 cm^{-1} yang ditunjukkan tanda panah pada gambar 2, jelas terlihat bahwa puncak serapan mengalami penurunan yang cukup signifikan. Puncak 1662 cm^{-1} ini menunjukkan ikatan C=C, ini berarti ikatan rangkap telah mengalami pengurangan.



Gambar 4. Spektrum dari SIR-10 pada area 1600-an.

c) Perhitungan derajat pemutusan rantai dari lateks.



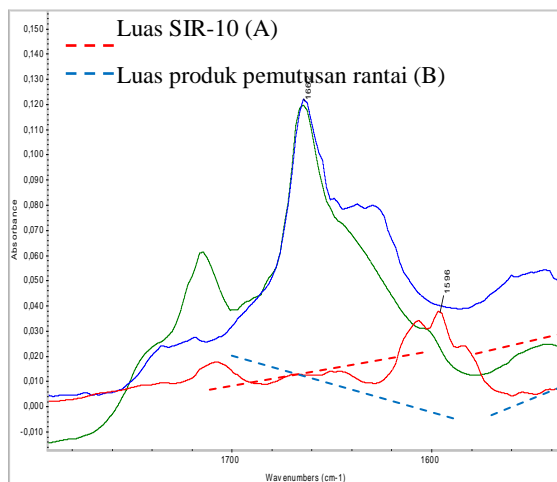
Perhitungan derajat pemutusan rantai (PR) dihitung pada puncak 1663cm^{-1} dan puncak 1545 cm^{-1} yang merupakan ikatan rangkap C=C (ν C=C).

$$\% \text{ PR} = \frac{\text{luas A} - \text{luas B}}{\text{luas A}} \times 100\%$$

$$\% \text{ PR} = \frac{(2,689 - 2,337)}{2,689} \times 100\%$$

$$\% \text{ PR} = 13,090\%$$

d) Perhitungan derajat pemutusan rantai dari SIR-10.

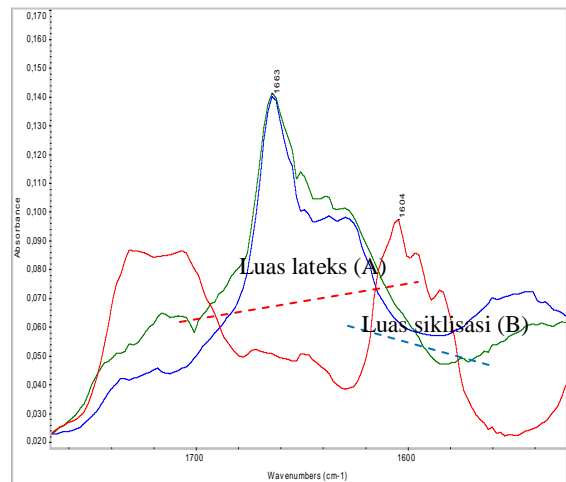


$$\% \text{ PR} = \frac{\text{luas A} - \text{luas B}}{\text{luas A}} \times 100\%$$

$$\% \text{ PR} = \frac{(3,517 - 3,447)}{3,517} \times 100\%$$

$$\% \text{ PR} = 2\%$$

e) Perhitungan derajat siklisasi dari lateks.

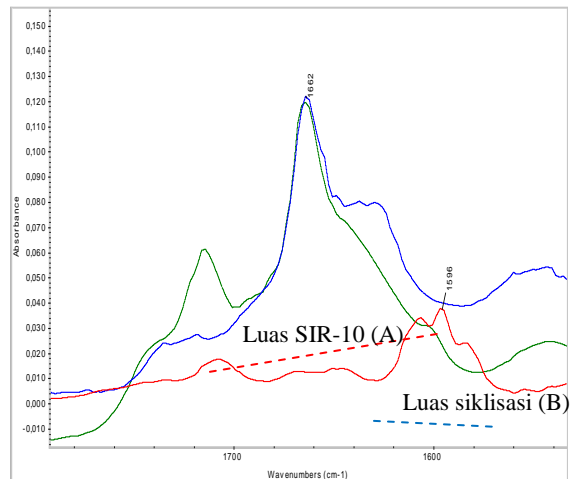


$$\% \text{ siklisasi} = \frac{\text{luas A} - \text{luas B}}{\text{luas A}} \times 100\%$$

$$\% \text{ siklisasi} = \frac{2,689 - 2,077}{2,689} \times 100\%$$

$$\% \text{ siklisasi} = 22,759\%$$

f) Perhitungan derajat siklisasi dari SIR-10.

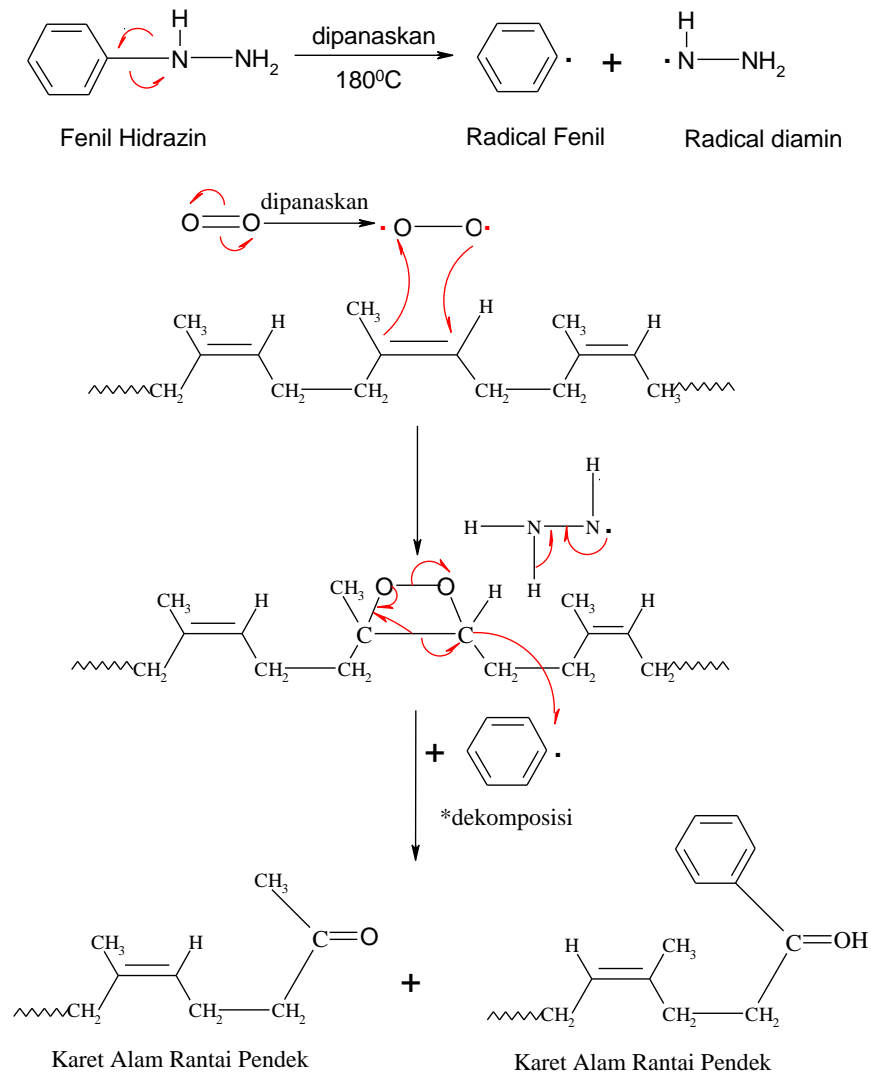


$$\% \text{ siklisasi} = \frac{\text{luas A} - \text{luas B}}{\text{luas A}} \times 100\%$$

$$\% \text{ siklisasi} = \frac{3,517 - 0,945}{3,517} \times 100\%$$

$$\% \text{ siklisasi} = 73,131\%$$

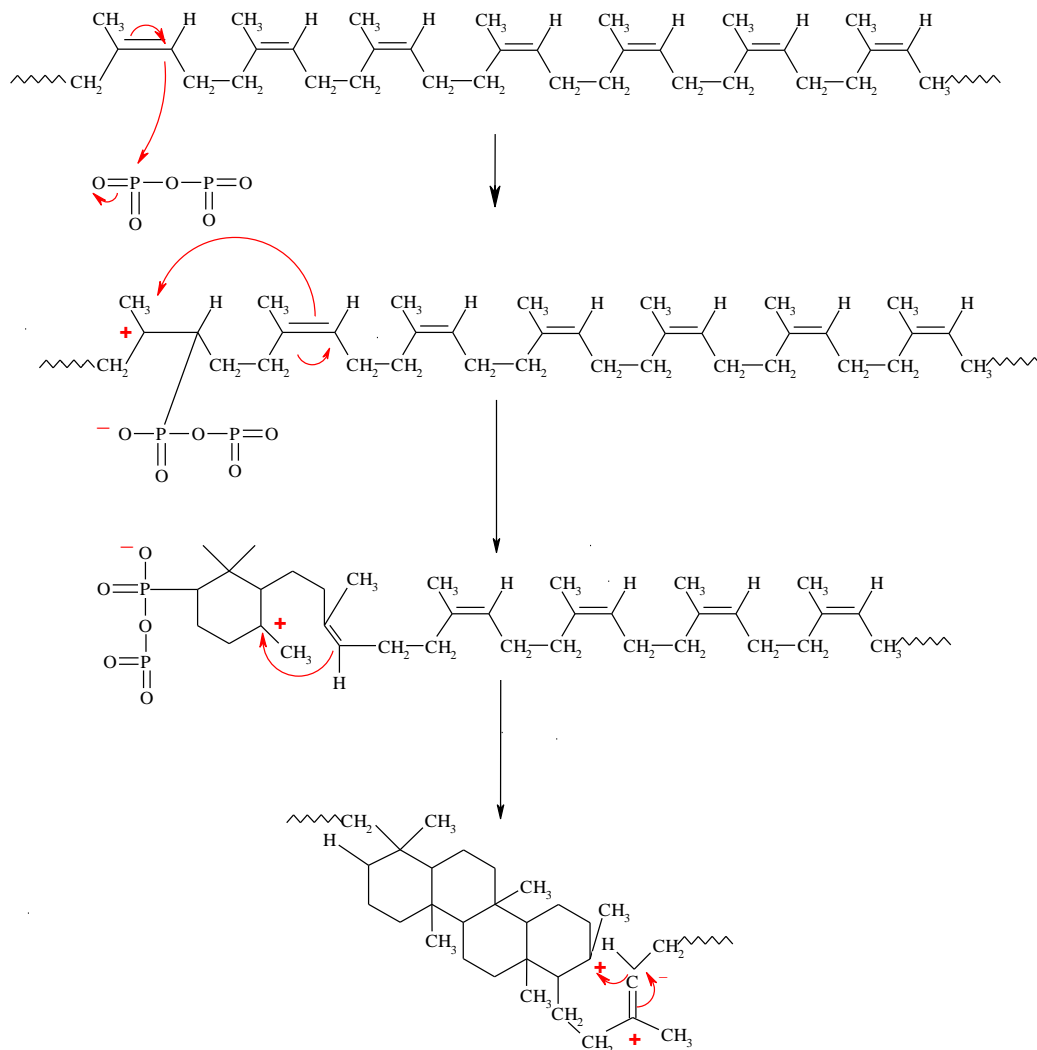
Mekanisme Reaksi Pemutusan Rantai dengan fenilhidrazin



Gambar 5. Mekanisme Reaksi Pemutusan Rantai⁶

Reaksi pemutusan rantai (*chain scission*) dengan fenilhidrazin ini terjadi oleh reaksi disproporsionasi fenilhidrazin yang membentuk senyawa radikal fenil dan radikal diamin, radikal bebas akan bereaksi dengan oksigen (O_2). Dimana radikal oksigen yang menyerang ikatan rangkap rantai karbon karet alam yang kemudian menjadi berikatan. Kemudian radikal diamin tadi menyerang ikatan hidrogen

dan penambahan radikal fenil tersebut mengalami dekomposisi, sehingga terjadilah karet alam rantai pendek. Hal ini sesuai dengan Brosse⁶ yang menyatakan oksidasi fenilhidrazin yang bereaksi langsung dengan oksigen menghasilkan radikal fenil. Reaksi adisi radikal fenil yang menyerang ikatan rangkap rantai karbon mengalami dekomposisi dan saling berikatan sehingga terjadi pemutusan ikatan rangkap.

Mekanisme Reaksi Siklisasi Karet Alam dengan P_2O_5 

Gambar 6. Mekanisme Reaksi Siklisasi

Pada reaksi rantai molekul karet dengan P_2O_5 membentuk ion karbonium dikarenakan adanya radikal P_2O_5 , ion karbonium yang terbentuk menjadi tidak stabil dan menyerang rantai molekul karet sehingga berikatan dan membentuk ikatan siklik, pada proses siklisasi ini berbeda dengan yang dilakukan Saunders⁷ dimana siklisasi yang terjadi sudah tidak ada ikatan rangkap. Hal ini sesuai dengan Veersen⁸ yang menyatakan mekanisme reaksi siklikasi karet alam berhubungan dengan protonisasi ikatan rangkap secara acak. Pada tahap pertama akan terbentuk ion karbonium dikarenakan adanya donor proton yaitu katalis yang bersifat asam. Pada tahap kedua, ion karbonium yang tidak stabil tersebut akan tersiklikasi membentuk struktur monosiklik atau polisiklik.

Pada prinsipnya, baik proses siklisasi lateks maupun larutan karet, akan terjadi perubahan struktur molekul karet alam dari rantai poliisopren yang lurus menjadi rantai siklik, yang diikuti dengan berkurangnya ikatan rangkap pada fraksi monomer isopren⁹.

D. KESIMPULAN

Dari hasil analisa spektroskopi inframerah (FTIR) dapat disimpulkan bahwa persentase pemutusan rantai sebesar 13,1% pada lateks dan 2% pada SIR-10. Sedangkan persentase hasil siklisasi dari lateks dan SIR-10 diperoleh masing-masing sebesar 22,8 dan 73,1 %.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan Terimakasih kepada PTPN III.

DAFTAR PUSTAKA

1. Direktorat Jenderal Industri Agro dan Kimia, Departemen Perindustrian. 2009. *ROADMAP Industri Pengolahan Karet dan Barang*. 2009. Jakarta.
2. BPS. 2011. *Statistika Indonesia*. Badan Pusat Statitiska, Jakarta.
3. Chusna, S. F. 2002. *Kajian Pembuatan Karet Siklo Berbobot Molekul Rendah*. Tesis. Program Pasca Sarjana, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
4. Tutorskii, A., V.V. Markov, O. I. Fedjuk, M. B. Vitsnudel and B. A. Dogadkin. 1964. *The Kinetics Of The Cyclization Of Natural And Synthetics Polyisoprenes by Means Of Phosphorus Pentoxide*. M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow.
5. Mirzataheri, M., 2000. *The Cyclization of Natural Rubber*, Iran J. Chem. & Chem. Eng.,19: 455
6. Brosse, J. C. 2000. *Chemical Modifications Of Polydiene Elastomers: A Survey And Some Recent Results*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, 1461-1477
7. Saunders, K.J. 1988. *Organik Polymer Chemistry, Second Edition*, Blackie Academic & Professional, Glasgow
8. Van Verseen, G. J. 1951. *The Structure of Siclised Rubber*. *Rubb. Chem & Tech.* 24: 957-969.
9. Alfa, A. A. dan Y. Syamsu. 2004. *Sifat dan Kegunaan Karet Alam Siklik Dari Larutan Karet dan Dari Lateks*. di dalam Prosiding Seminar Nasional VII Kimia Dalam Pembangunan, Hotel Santika Yogyakarta, 25-26 Mei 2004, pp. 540-547.