

GRAFTING PRODUCT OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER IN AN INTERNAL MIXER: PHYSICAL PROPERTIES AND COMPATIBILITY WITH POLYAMIDE

PRODUK PENCANGKOKAN ANHIDRID MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS DI DALAM PENCAMPUR INTERNAL: SIFAT FISIKA DAN KOMPATIBILITAS DENGAN POLIAMIDA

M. Said Siregar

Program Studi Teknologi Hasil Pertanian UMSU Medan Indonesia

Email: msaisdiresgar@umsu.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan pencangkakan Anhidrid Maleat pada Karet Alam Siklis di dalam Pencampur Internal pada suhu 150°C tanpa Benzoyl Peroksida pada kecepatan rotor 80 rpm. Produk pencangkakan ditentukan sifat-sifat fisika yaitu softening point, bilangan asam, warna, viskositas, massa jenis dan suhu transisi gelas. Kompatibilitas produk pencangkakan terhadap poliamida juga pelajari. Hasil penelitian menunjukkan bahwa produk pencangkakan memiliki sifat fisika tidak mengalami perubahan yang signifikan kecuali suhu transisi gelas, dimana terjadi kenaikan. Produk pencangkakan memiliki kompatibilitas yang meningkat dengan poliamida.

Kata Kunci: pencangkakan, karet alam siklis, anhidrid maleat, sifat fisika, kompatibilitas

ABSTRACT

The research of grafting Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber has been carried out in an Internal Mixer 150°C in absence of Benzoyl Peroxide with rotor speed 80 rpm. Physical properties of the grafting product determined such as softening point, acid value, color, viscosity, and glass transition temperature. Compatibility of the grafting product also investigated. The physical properties of the grafting product were not significantly different with blank, except glass transition temperature was increased. Compatibility of grafting product with polyamide was increased.

Keywords: grafting, cyclic natural rubber, maleic anhydride, physical properties, compatibility

A. PENDAHULUAN

Karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) merupakan produk hasil modifikasi kimia karet alam melalui reaksi siklisasi, melalui perlakuan karet alam dengan asam-asam kuat [1] atau katalis friedel-crafts [2]. Dalam reaksi tersebut, karet kehilangan sifat elastisitasnya dan berubah menjadi material yang keras dan rapuh [3]. Rata-rata ukuran struktur siklis yang terbentuk selama proses siklisasi ditemukan bahwa tidak tergantung pada konsentrasi karet dan katalisnya tetapi ditentukan oleh temperatur reaksi siklisasi. Ikatan rangkap yang masih terdapat pada produk karet alam siklis lebih kecil dari 20% [4].

Karet alam siklis memiliki ikatan rangkap pada rantai polimernya dan merupakan polimer yang bersifat nonpolar. Karet alam siklis memiliki energi permukaan yang rendah sehingga menyebabkan interaksi antar-muka dan sifat adhesifnya rendah terutama bila dicampurkan dengan polimer polar. Karet alam siklis tidak kompatibel dengan polimer polar. Untuk mengatasi permasalahan ini, modifikasi kimia struktur kimia karet alam siklis menjadi penting untuk dilakukan.

Modifikasi kimia dengan pencangkakan (*grafting*) gugus telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai

dengan spesifikasi yang diharapkan. Teknik grafting merupakan teknik yang relatif sederhana dan mudah serta secara luas telah banyak dilakukan. Berbagai zat telah digunakan sebagai monomer cangkok pada berbagai jenis rantai polimer menggunakan teknik *grafting*, seperti sintesis Polipropelena dengan Anhidrid Maleat (PP-g-AM) [5], Karet Alam/Natural Rubber dengan Glasidil Metakrilat (NR-g-GMA)[5] dan Karet Alam/Natural Rubber dengan Anhidrid Maleat (NR-g-AM) [6-8], Anhidrid Maleat tercangkok paraffin [9], Low Density Poly Ethylen dengan Asam Akrilat (LDPE-g-AA) [10], Poly Butadiena dengan Anhidrid Maleat (PB-g-AM) [11] dan Karet Alam/Natural Rubber dengan Metil Metakrilat (NR-g-MMA) [12].

Untuk meningkatkan sifat adesi karet alam siklis terhadap permukaan polar serta memperbaiki stabilitasnya maka dipandang perlu untuk melakukan modifikasi kimia terhadap struktur karet alam siklis sehingga produk karet alam siklis selanjutnya dapat dimanfaatkan dalam bidang yang lebih luas. Anhidrid Maleat (AM) merupakan salah satu monomer yang banyak digunakan untuk memodifikasi material polimer untuk menghasilkan material teknik, bioteknik (*bioengineering*) dan nanoteknik (*nanoengineering*) berkinerja tinggi (*high*

performance), baik polimer alam maupun sintesis. Penggunaan Anhidrid Maleat telah berhasil memperbaiki sifat-sifat kopolimer cangkok (*grafted copolymer*) polimer termoplastik seperti poliolefin, polistiren, poliamida dan juga biopolimer dapat terdegradasi (*biodegradable polymers*), polisakarida dan karet alam dan sintesis [13].

Pencangkakan dengan proses reaktif (*reactive processing*) dalam fase leleh menggunakan peralatan ekstruder (*extruder*) dan/atau pencampur internal (*internal mixer*) telah dikembangkan oleh banyak peneliti pada pencangkakan Anhidrid Maleat terhadap polipropilen [5], [14-17] polietilen [18-21] polistirena [22] dan karet alam [7] dimana beberapa berhasil memproduksi secara komersial.

Pada penelitian ini dilakukan pencangkakan Anhidrid Maleat pada Karet Alam Siklis dalam fase leleh (*molten state*) di dalam pencampur internal pada suhu 150°C dengan tanpa benzoil peroksida dengan kecepatan rotor 80 rpm.

B. METODE PENELITIAN

Bahan kimia yang digunakan terdiri dari Toluena, Metanol, Etanol, CNR (*Cyclized Natural Rubber*) komersial produksi PTPN 3, Anhidrid Maleat (AM). Peralatan: Alat-alat Gelas, Neraca Analitis Mettler Toledo, Oven Memmert, Alat Pemanas PMC, Internal mixer Brabender Plastograp Duisburg, Germany, Spektrofotometer FTIR GALAXY 5000.

Prosedur Kerja

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*) Brabender Plasticorder

Pencangkakan Anhidrid Maleat (AM) pada Karet Alam Siklis dilakukan di dalam pencampur internal Brabender Plasticorder PLE 331 (Duisberg, Germany), dengan inisiasitor benzoil peroksida. Terlebih dahulu diprogram (*setting*) suhu operasional 150°C dan kecepatan putar rotor pencampur internal 80 rpm. Setelah suhu *chamber* sesuai, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk proses pencangkakan.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian proses dibiarkan berlangsung selama 8 menit, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk kopolimerisasi dikeluarkan

dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul.

Pencangkakan dengan inisiasi panas, tanpa benzoil peroksida

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian ditambahkan 16 phr anhidrid maleat ke dalam *chamber* sehingga tercampur dan mengalami reaksi kopolimerisasi. Setelah berlangsung selama 8 menit, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk kopolimerisasi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul.

C. HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Fourier Transformed-Infra Red (FT-IR)

Karakterisasi dengan Spektroskopi FT-IR menghasilkan spektrum yang selanjutnya diolah menggunakan software pengolah data Microsoft EXCEL dan OMNIC. OMNIC Software merupakan software khusus yang dapat digunakan untuk mengolah dan menganalisis data spektrum FT-IR.

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi AM, pada penelitian ini dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi AM yaitu: 2 phr, 4 phr, 8 phr dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa inisiasitor peroksida benzoil peroksida (BPO). Dengan pengolahan data menggunakan Software Pengolah Data Microsoft EXCELL maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan KAS dengan berbagai konsentrasi AM dengan pembandingan KAS standar diperlihatkan pada Gambar 1.

Pada Gambar 1. dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkakan AM (KAS-c-AM). Hal ini berdasarkan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} yang merupakan serapan khas gugus karbonil (C=O) molekul AM (S.H.P. Bettini dan Agnelli, 1999; Demin dkk., 2000; C. Nakason dkk., 2004; Qi dkk., 2005 dan Eddiyanto, 2007).

Selanjutnya, menggunakan software OMNIC dapat ditentukan Luas Area Puncak Serapan (LAPS) pada 1720-1780 cm^{-1} untuk masing-masing konsentrasi AM. IS Karbonil (*Carbonyl Index*) adalah besarnya LAPS pada daerah 1720-1780 (serapan khas karbonil) dibandingkan dengan LAPS puncak pembandingan (*peak reference*). IS karbonil dapat

ditentukan dengan menggunakan persamaan di bawah ini.

$$\text{Indeks Karbonil} = \frac{\text{Luas Area Serapan pada } 1720\text{-}1780}{\text{Luas Area Serapan Puncak Pemanding}}$$

Puncak pembanding adalah puncak serapan yang selalu muncul dan secara teoritis luas area puncaknya tetap untuk semua sampel tanpa dan dengan perlakuan sesuai rancangan penelitian. Pada penelitian ini yang dijadikan sebagai puncak pembanding adalah puncak serapan pada 1370 cm^{-1} yang merupakan serapan khas $-\text{CH}_3$. Secara teoritis gugus $-\text{CH}_3$ dalam struktur KAS tidak mengalami perubahan dengan adanya perlakuan dalam penelitian ini.

Indeks serapan karbonil untuk masing-masing produk pencangkokan AM pada KAS dengan konsentrasi variasi konsentrasi AM diperlihatkan seperti pada Gambar 2. Pada Gambar 2. dapat dilihat bahwa dengan meningkatnya konsentrasi AM maka meningkatkan IS karbonilnya.

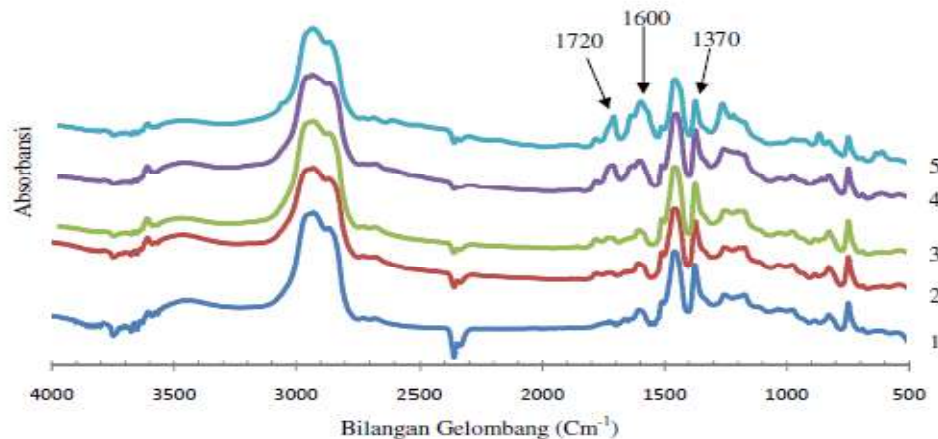
Berdasarkan IS karbonilnya dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi AM

yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Meningkatnya konsentrasi AM yang direaksikan akan meningkatkan jumlah molekul AM, meningkatkan kemungkinan kontak/tumbukan AM dengan makroradikal, selanjutnya reaksi diantaranya meningkatkan jumlah AM yang bereaksi dengan makroradikal membentuk produk reaksi pencangkokan.

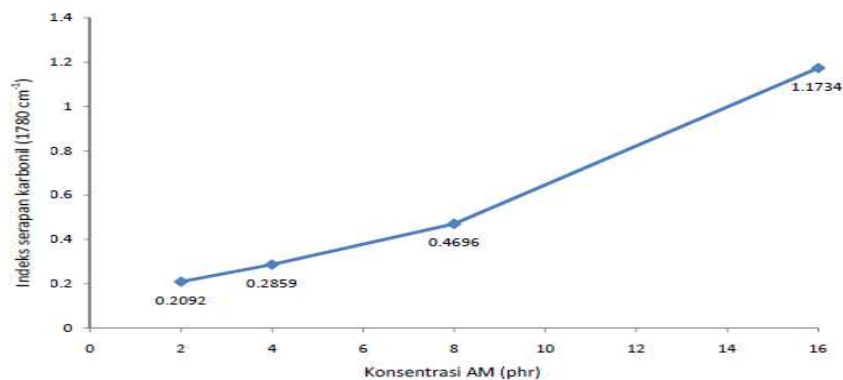
Beberapa peneliti telah melaporkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi AM maka akan meningkatkan persentasi AM yang tercangkok pada polimer yaitu: polypropilena (S.H.P.Bettini dan J.A.M.Aquelli, 1999), ethylene-propylene-diene terpolymer/EPDM (Olga P. Grigoryeva dan JoA zsef Karger-Kocsis, 2000), karet alam (C. Nakason dkk., 2004) dan Poli Asam Laktat (Sung Wook Hwang dkk., 2012).

Sifat Fisika dan Kimia

Spesifikasi Resiprena 35 dibandingkan dengan KAS yang sudah diproses dalam pencampur internal diperlihatkan seperti tertera dalam Tabel 1.



Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS tanpa penambahan AM (1), penambahan AM sebanyak 2 phr (2), 4 phr (3), 8 phr (4) dan 16 phr (5)



Gambar 2. Indeks serapan karbonil sampel produk pencangkokan AM pada KAS tanpa BPO

Tabel 1. Spesifikasi Resiprena 35 dan produk KAS tercangkok AM

Jenis parameter	R-35	Standar	Produk Pencangkokan
Softening point (Capillary Method)	125-145	130	131
Bilangan Asam (Acid Value)	<5	1,3	1,3
Warna (Gadner Scale 1963, in 60% TL)	Max 13	13	13
Viskositas (Ford 4CCup) In Toluene	18-24	20	23
Massa Jenis (Specific Gravity)	< 0.98	0,91	0,91
Suhu Transisi Glass (Tg)	95	69	73

Pada Tabel 1. dapat dilihat bahwa sifat fisika dan kimia KAS tercangkok AM (KAS-c-AM) ada yang berubah, yaitu suhu transisi gelas (Tg), sedangkan softening point, bilangan asam, warna, dan massa jenis tidak berbeda nyata. Sedangkan viskositas terjadi sedikit peningkatan dengan adanya pencangkokan AM. Peningkatan viskositas ini dipahami sebagai akibat berubahnya struktur molekul yang lebih *bulky* atau lebih *rigid*, polar dan meningkatnya massa molekulnya. Pada produk pencangkokan AM pada polimer sintesis juga ditemukan (F.W. Fifield dan D. Kealey, 2000 dan Stevens, M.R, 2001).

Suhu transisi gelas (Tg) juga meningkat dengan terjadinya pencangkokan AM pada KAS. Suhu transisi gelas produk reaksi pencangkokan AM meningkat dibandingkan dengan KAS blanko, meningkat dari 69°C menjadi 73°C. Hal ini juga menunjukkan bahwa telah terjadi pencangkokan gugus maleat pada KAS. Semakin banyak gugus maleat yang tercangkok maka produk KAS menjadi lebih *bulky* atau lebih *rigid*, polar dan meningkatnya massa molekulnya.

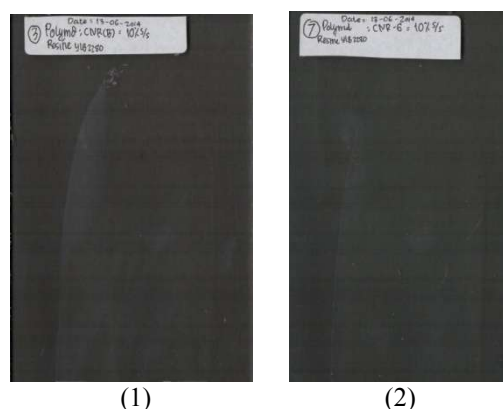
Suhu transisi gelas (Tg) merupakan suhu dimana polimer amorfus melepaskan sifat-sifat gelasnya. Ketika polimer dipanaskan, energi kinetik molekul-molekulnya bertambah, namun gerakannya masih dibatasi sampai vibrasi dan rotasi daerah pendek sepanjang polimer terus mampu mempertahankan struktur gelasnya. Jadi Tg merupakan fungsi kebebasan rotasi, apa saja yang membatasi rotasi mesti menaikkan Tg. Semakin ruah/*bulky* gugus-gugus substituen yang terikat ke rangka polimer, maka kebebasan rotasinya menjadi berkurang dan Tg menjadi lebih tinggi.

Polaritas juga dapat mempengaruhi Tg. Gugus yang lebih polar menimbulkan Tg yang lebih besar karena naiknya interaksi dipol-dipol. Kebebasan rotasi menurun dengan adanya

ikatan hidrogen intramolekul. Struktur yang *bulky* dan meningkatnya sifat polar serta bertambahnya massa molekul suatu zat akan meningkatkan suhu transisi gelas zat (F.W. Fifield dan D. Kealey, 2000 dan Stevens, M.R, 2001).

Kompatibelitas dengan Poliamida

Untuk mengetahui kompatibelitas KAS tercangkok AM dengan larutan poliamida dilakukan pencampuran dua larutan yaitu larutan 50% KAS tercangkok AM dalam pelarut toluena dan larutan 40% poliamida dalam pelarut campuran toluena/propanol (7:3). Pada penelitian ini digunakan KAS tercangkok AM dengan konsentrasi 16 phr. Kompatibelitas KAS tercangkok AM dengan larutan poliamida dapat dilihat seperti ditunjukkan pada Gambar 2.

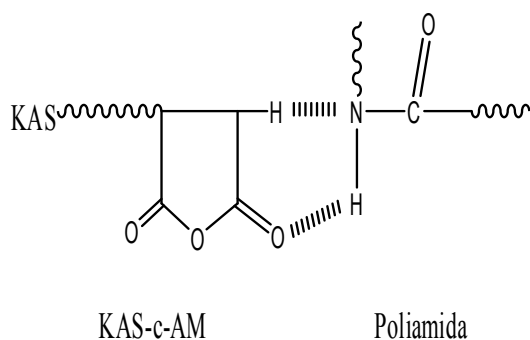


Gambar 2. Photo lapisan tipis KAS blanko (1), Produk pencangkokan (2)

Pada Gambar 2. dapat dilihat perbandingan transparansi/kebeningan lapisan tipis KAS blanko dan produk KAS tercangkok AM. Dibandingkan dengan KAS blanko (1) maka lapisan tipis KAS tercangkok AM terlihat lebih bening. Kompatibelitas KAS dengan

poliamida meningkat dengan terjadinya pencangkokan AM pada KAS.

Meningkatnya kompatibilitas KAS tercangkok AM dengan poliamida dapat dihubungkan dengan sifat kimia poliamida yang merupakan senyawa polar. Dengan pencangkokan AM yang merupakan gugus polar pada KAS maka diharapkan dapat meningkatkan sifat polar produk pencangkokan. Dengan demikian maka selajutnya KAS tercangkok AM menjadi lebih bersifat polar dan kompatibilitasnya dengan senyawa polar poliamida akan meningkat. Kompatibilitas KAS tercangkok AM dengan poliamida dapat terjadi dengan terbentuknya ikatan hidrogen antara atom hidrogen pada satu molekul dengan atom yang elektronegatif pada molekul lain, seperti dapat dilihat pada Gambar 3. Gaya-gaya antarmolekul seperti ikatan hidrogen ditemukan pada polimer seperti poliester, poliamida dan polimer yang mengandung gugus karboksil (Stevens, M.R., 2001).



Gambar 3. Interaksi kimia yang terjadi antara KAS tercangkok AM dengan poliamida.

D. KESIMPULAN

Pencangkokan anhidrid maleat pada karet alam siklis dapat menghasilkan produk CNR-g-AM. Semakin tinggi konsentrasi anhidrid maleat maka semakin banyak gugus maleat yang tercangkok pada rantai polimer CNR. Produk pencangkokan memiliki sifat fisika tidak mengalami perubahan yang signifikan kecuali suhu transisi gelas, dimana terjadi kenaikan. Produk pencangkokan memiliki kompatibilitas yang meningkat dengan poliamida.

DAFTAR PUSTAKA

1. Golub, A.M., & Heller, J.,(1963), The Reaction Of Polyisoprene With Titanium

- Tetrachloride, *Canadian Journal Of Chemistry*, Vol.41.
2. Mirzatheri, M., (2000), The Cyclization of Natural Rubber, *Iran J. Chem. &Chem. Eng.*,Vol.19.
3. Riyajan, S., Sakdapipanich, J.T., (2006), *Cationic Cyclization Of Deproteinized Natural Rubber Latex Using Sulfuric Acid*, Mahidol University.
4. Saunders, K.J.,(1988), *Organic Polymer Chemistry, Second Edition*, Blackie Academic & Professional, Glasgow.
5. Eddyanto, (2007), *Functionalisation Of Polymers: Reactive Processing, Structure and Peformance Characteristics*, Thesis, Aston University.
6. 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.
7. Nakason, C., A. Kaesaman., P. Supasanthitikul., (2004), The grafting of maleic anhydride onto natural rubber, *Polymer Testing* 23; 35-41.
8. Nakason, C., S. Saiwaree., S Tatun., 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.
9. 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.
10. 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
11. Ferrero, F., (2005), Solvent effect in grafting of liquid polybutadienes with maleic anhydrate, *Progress in Organic Coatings* 53: 50-55.
12. George, Valsa., I. Jhon Britto., M.Sunny Sebastian., (2003), Studies on radiation grafting of methyl methacrylate onto natural rubber for improving modulus latex film, *Radiation physics and chemistry* 66: 367-37.
13. Zakir M. O. Rzayev, *Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials, International Review of Chemical Engineering*, volume 3, No 2, March, 2011.
14. S. N. Sathe, G. S. Srinivasa Rao, S. Devi, Grafting of maleic anhydride onto

- polypropylene: Synthesis and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 239-245.
15. S. H. P. Bettini, J. A. M. Agnelli, Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 247-255.
 16. Jaehyug Cha dan James L. White, Maleic Anhydride Modification of Polyolefin in an Internal Mixer and a Twin-Screw Extruder: Experiment and Kinetic Model, *Polymer Engineering And Science*, July 2001, Vol. 41, No. 7 pp. 1227-1237.
 17. Yilser Guldogan, Sinan Egri, Zakir M. O. Rzaev, Erhan Piskin, Comparison of Maleic Anhydride Grafting onto Powder and Granular Polypropylene in the Melt by Reactive Extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 3675–3684 (2004).
 18. W. Heinen, M. van Duin, C. B. Wenzel, H. C. Rosenmoller, M. de Groot, L. Lugtenburg, ¹³C NMR study of the grafting of ¹³C labelled maleic anhydride onto PE, PP and EPM. *Macromol. Symp.* 129 (1998) 119-125.
 19. L. Yong, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu, Structural characterization of maleic anhydride grafted polyethylene by ¹³C NMR spectroscopy, *Polymer* 43 (2002) 2591-2594.
 20. B. M. Dorscht, C. Tzoganakis, Reactive extrusion of polypropylene with supercritical carbon dioxide: Free radical grafting of maleic anhydride, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 1116-22.
 21. N. G. Gaylord, R. Mehta, D. R. Mohan, V. Kumar, Maleation of linear low-density polyethylene by reactive processing, *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992) 1941-1949.
 22. G. Moad, The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 81-142.
 23. Demin Jia, Yuan Fang Luo, Yan Mei Li, Hui Lu, Wei Wen Fu, W. L. Cheung, Synthesis and Characterization of Solid-Phase Graft Copolymer of Polypropylene with Styrene and Maleic Anhydride, *Journal of Applied Polymer Science*, (2000) Vol. 78, 2482–2487.
 24. 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 (2005): 129-135.