

**MODIFIKASI CYCLIC NATURAL RUBBER (CNR) MELALUI METODE
EPOKSIDASI DAN GRAFTING MONOMER ASAM AKRILAT
MENGUNAKAN BENZOIL PEROKSIDA (BPO)**

Ratu Evina Dibyantini¹⁾; Frisdawati Simanungkalit²⁾

¹⁾Dosen Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Negeri Medan

²⁾Alumni Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Medan

Abstract

The research study about the grafting degree of Acrylate Acid on the Cyclic Natural Rubber using two methods. The first one is epoxidation method which is done by adding the mixture of formiat acid and H_2O_2 30:60 and then continued by grafting process Acrylate Acid 10 phr. The second one is free radical method which is done by using initiator Benzoyl Peroxide which is continued by grafting process Acrylyte Acid 10 phr. The both grafting process are done by reflux technique in the flask which assembled with condenser and oil bath. The epoxidation method is performed at temperatures of $50^{\circ}C$. The free radical method is performed at tempatures of $110^{\circ}C$. Next step, performs presipitation by using metanol and which is obtained the precipitated and filtrate. And then, the precipitated is heated at temperatures of $50^{\circ}C$ and the qualitative analysis is performed, which is spectra infrared analysis. The result of the spectra analysis shows the spectra at the area of $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ indicates the carbonyl group of acrylyte acid which is grafted succesfully. The reaction occurs on the both method is pollyaddition reaction.

Kata kunci : *Cyclic Natural Rubber, Epoksidasi, Grafting, Benzoil Peroksida*

Pendahuluan

Cyclic Natural Rubber (CNR) atau yang dikenal dengan nama karet siklo merupakan material turunan dari karet alam yang menjadi produk unggulan industri hilir karet. Karet siklo merupakan salah satu hasil modifikasi karet alam secara kimia. Karet siklo memiliki potensial 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 kertas (Departemen Perindustrian, 2009).

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

Asam akrilat merupakan zat kimia yang banyak digunakan dalam pembuatan poliakrilat yang digunakan sebagai pengental, dispersan, dan pengontrol energi. Asam

akrilat juga digunakan sebagai komonomer dengan akrilamida dalam poliakrimida anionik dan menghasilkan hidroksiakrilat yang digunakan dalam formulasi industri *coating*.

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*.

Epoksidasi adalah reaksi oksidasi ikatan rangkap oleh oksigen aktif membentuk senyawa epoksida. Pada umumnya, epoksidasi minyak menggunakan hidrogen peroksida sebagai pereaksi. Sifat hidrogen peroksida sebagai oksidator tidak cukup kuat sehingga ditransformasi ke bentuk yang lebih aktif (asam peroksi).

Asam peroksi yang dibentuk dari reaksi hidrogen peroksida dengan asam alifatik rendah (asam formiat dan asam asetat) merupakan bentuk yang reaktif. Asam peroksi dapat bereaksi sangat cepat dengan senyawa tidak jenuh. Sifat asam

formiat yang kuat dapat juga membuka cincin oksiran untuk menghasilkan senyawa turunan hidroksi-formoksi. Karakteristik dari senyawa epoksida adalah adanya gugus oksiran yang terbentuk oleh oksidasi dari senyawa olefinik atau senyawa aromatik ikatan ganda. Senyawa epoksida merupakan senyawa yang sangat penting sama seperti produk kimia lainnya, misalnya resin. Proses produksinya yang telah diketahui adalah oksidasi senyawa olefin dengan *peracids*, seperti asam m-klorobenzoat, asam perasetat, dan peroksida organik seperti *tert-butyl hydroperoxide*. Untuk mencegah reaksi eksotermis yang tidak terkendali dan untuk mengoptimalkan epoksidasi, larutan peroksida ditambahkan secara bertahap dengan adanya pengadukan, dan mempertahankan suhu reaksi.

Analisis Spektroskopi FTIR

Spektroskopi infra merah merupakan suatu cara untuk menentukan dan merekam hasil spektra residu dengan serapan inframerah pada daerah dengan panjang gelombang dari 1 – 500 μ . Setiap gugus dalam molekul mempunyai karakteristik sendiri, maka spektroskopi IR dapat digunakan untuk mendeteksi gugus yang spesifik dalam polimer.

Pada pengukuran secara kuantitatif, spektra IR secara umum dilakukan dalam bentuk film. Prosedurnya mencakup

pengukuran intensitas pita serapan relative dari gugus-gugus fungsional ke pita serapan yang dapat menunjukkan polimer induk. Kurva kalibrasi standar dari konsentrasi yang diketahui dibutuhkan untuk mengkonversi data intensitas menjadi konsentrasi.

Salah satu tipe instrumen yang dipakai untuk spektroskopi IR adalah *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Spektroskopi FTIR). FT-IR merupakan suatu teknik yang digunakan untuk menganalisa komposisi kimia dari senyawa-senyawa organik, polimer, *coating* atau pelapisan, material semikonduktor, sampel biologi, senyawa-senyawa anorganik, dan mineral. FTIR memiliki berbagai keunggulan khusus, diantaranya adalah dapat mendeteksi sinyal yang lemah, dapat menganalisa sampel pada konsentrasi yang sangat rendah, serta dapat mempelajari daerah antara 950 dan 1500 cm^{-1} untuk larutan senyawa. FT-IR mampu menganalisa suatu material baik secara keseluruhan, lapisan tipis, cairan, padatan, pasta, serbuk, serat, dan bentuk yang lainnya dari suatu material. Spektroskopi FT-IR tidak hanya mempunyai kemampuan untuk analisa kualitatif, namun juga bisa untuk analisa kuantitatif.

Metode

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Medan, Jln. Williem Iskandar Pasar V Medan Estate . Penelitian dilaksanakan pada bulan Juli - Agustus 2013.

Sampel yang digunakan adalah karet siklo yang diproduksi di Pabrik Resiprene. Alat-alat yang digunakan adalah Neraca Analitis, Alat-alat Gelas, Labu alas, Oven, Oil Bath, Kondensor, Spatula, Pipet Tetes, Stirer, Corong dan Pompa Vakum, Buret, Alat Press, Alat FTIR Bahan-Bahan yang digunakan adalah Cyclo Natural Rubber (R-35), Xylen, Hidrogen Peroksida, Asam Formiat, Aquades, Metanol, Asam Akrilat, Benzoil peroksida.

Prosedur Kerja

Grafting Asam Akrilat Melalui Metode Epoksidasi

Menimbang 20 gram karet siklo dan memasukkan ke dalam labu alas leher tiga 500 mL pada *oil bath* dan menambahkan xylen sebanyak 200 mL kemudian diaduk sambil dipanaskan. Lalu, menambahkan campuran asam formiat dan hidrogen peroksida dengan perbandingan 30:60. Kemudian, hidupkan pemanas dan stirer larutan selama 2 jam pada suhu 50°C. Epoksi karet alam siklo kemudian dipresipitasi dengan penambahan metanol untuk memisahkan filtrat dari epoksi karet

alam siklo. Selanjutnya, menimbang 10 gram epoksidasi karet alam siklo dan dilarutkan dengan 100 mL xylen dalam labu alas pada suhu 80°C. Lalu menambahkan 10 phr asam akrilat dan memanaskan larutan dengan interval waktu 4 jam. Kemudian larutan dipresipitasi dengan metanol dan keringkan pada suhu 50°C. Untuk mengetahui reaksi akrilisasi dianalisis dengan spektroskopi FTIR

Grafting Asam akrilat Menggunakan Benzoi Peroksida

Menimbang 10 gram sampel dan dimasukkan dalam 100 mL xylen dalam labu alas 250 mL pada *oil bath* dan menghidupkan pemanas dan stirer hingga

CNR larut dengan xylen. Lalu, memasukkan asam akrilat 10 phr dan BPO 0,1 molar ratio sampai bercampur, diamati pada suhu 110°C dalam waktu 90 menit. Setelah bercampur alat dimatikan lalu dikeluarkan hasilnya. Melakukan presipitasi. Hasil CNR tergrafting yang diperoleh dikeringkan pada suhu 50°C. Untuk mengetahui reaksi akrilisasi dianalisis spektroskopi FTIR.

Uji Spektroskopi FTIR

Endapan kering yang diperoleh dari hasil refluks dicetak tekan panas dan akan didapat film campuran polimer. Film spesimen ini dijepit pada tempat sampel kemudian diletakkan pada alat kearah sinar infra merah.

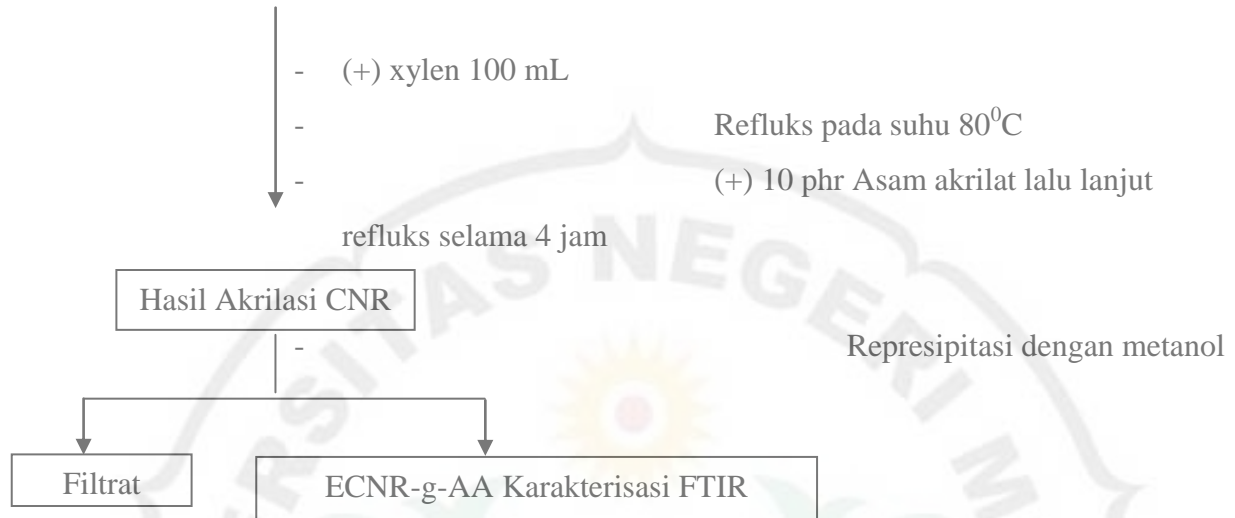
Skema Alir Kerja Pembuatan Epoksidasi Karet Alam Siklo



Skema 1. Proses Epoksidasi CNR

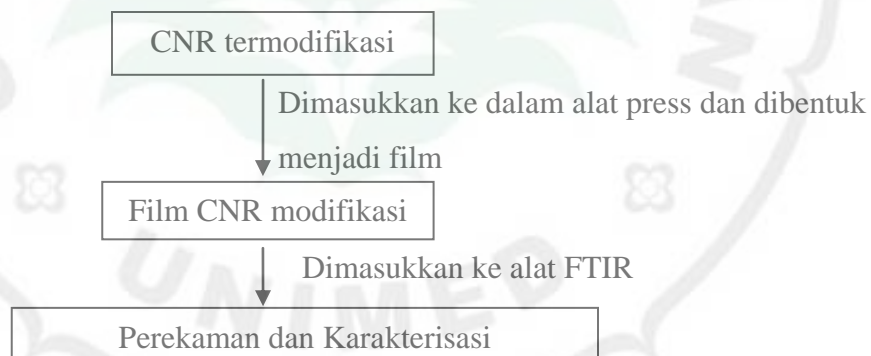
Proses Grafting Asam Akrilat E-CNR





Skema 2. Proses Grafting Asam Akrilat Pada E-CNR

Uji Kualitatif CNR Termodifikasi Dengan Metode FTIR

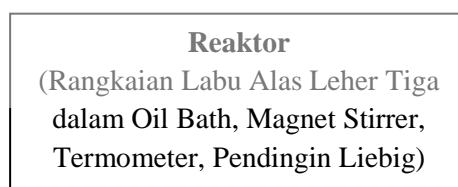


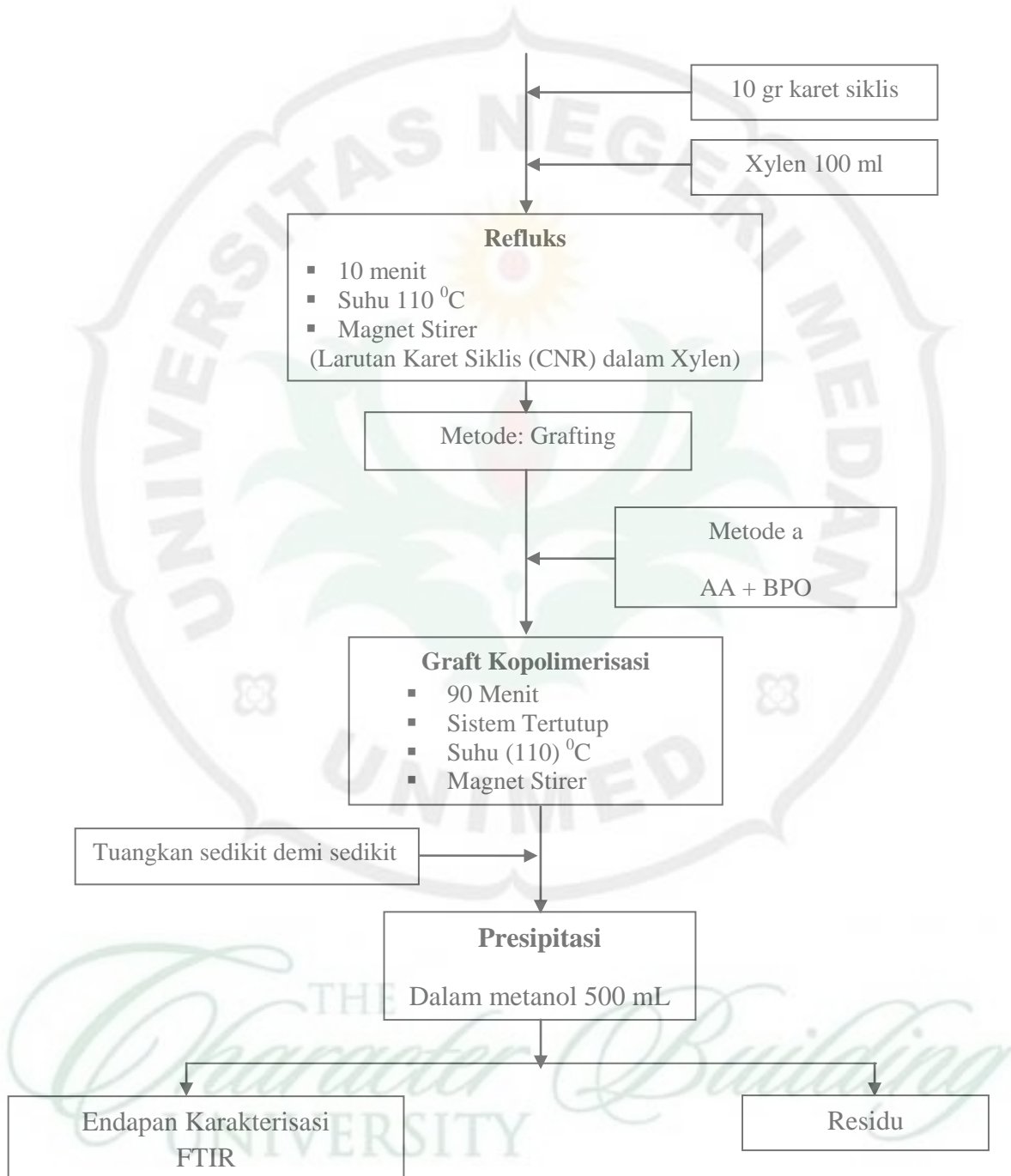
Uji Kualitatif CNR Murni Dengan Metode FTIR



Skema 4. Skema Alir Kerja Pembuatan Sampel untuk Uji FTIR

Proses Grafting Asam Akrilat





Skema 3. Proses grafting CNR dengan Asam Akrilat (AA) sistem pelarut Xylen

Hasil dan Pembahasan

Metode Epoksidasi

Pembuatan Epoksi CNR

Pada metode epoksidasi Cyclic Natural Rubber (CNR) dicampurkan dengan asam formiat dan hidrogen peroksida dengan perbandingan 30:60. Dari hasil pencampuran diperoleh Epoksi CNR (E-CNR). Hasil Pencampuran ialah sebagai berikut.

Pada tahap 1, CNR dilarutkan dengan pelarut Xylen, dan diperoleh larutan berwarna coklat bening. Pada tahap 2, larutan tersebut direaksikan dengan Asam Formiat dan Hidrogen Peroksida, dan diperoleh larutan berwarna putih susu. Setelah itu, dipanaskan selama 2 jam pada suhu 50⁰C, selama proses pemanasan, larutan tidak mengalami perubahan warna. Pada tahap 3, larutan dipresipitaskan dengan metanol, warna larutan menjadi kuning kecoklatan dengan ada endapan coklat terang (ECNR yang peroleh). Lalu pada tahap 4, endapan dikeringkan di dalam oven pada suhu 50⁰C. Kemudian endapan tersebut di uji FTIR nya

Hasil Pembuatan Akrilik Cyclic Natural Rubber (A-CNR)

Pada tahap ini, E-CNR yang telah diperoleh sebelumnya, dilarutkan dengan Xylen yang selanjutnya direaksikan dengan

asam akrilat. Hasil dari pencampuran tersebut adalah sebagai berikut.

Pada tahap 1, E-CNR dilarutkan dengan pelarut Xylen, pada proses ini, diperoleh larutan berwarna coklat terang. Tahap 2, larutan tersebut direaksikan dengan asam akrilat dan tidak terjadi perubahan warna pada larutan. Pada tahap 3 larutan tersebut dipresipitasi dengan methanol, diperoleh larutan berwarna putih susu dan edapan berwarna coklat (A-CNR yang diperoleh) pada dasar gelas kimia. Kemudian tahap 4, endapan dikeringkan didalam oven pada suhu 50⁰C dan diperoleh hasil endapan coklat. Kemudian endapan tersebut di uji FTIR nya.

Metode Radikal Bebas

Pada metode ini, CNR dilarutkan dengan Xylen yang selanjutnya dilakukan dengan penambahan campuran benzoil peroksida dan asam akrilat. Hasil pencampuran tersebut ialah sebagai berikut.

Pada tahap 1, CNR dilarutkan dengan Xylen dan diperoleh larutan berwarna coklat terang. Pada tahap 2, larutan tersebut direaksikan dengan campuran asam akrilat dan benzoil peroksida dan tidak terjadi perubahan warna. Pada tahap 3, larutan tersebut dipresipitasi dengan metanol, diperoleh larutan berwarna putih susu dan edapan berwarna coklat

terang (A-CNR yang diperoleh) pada dasar gelas kimia (lihat lampiran). Kemudian tahap 4, endapan dikeringkan didalam oven

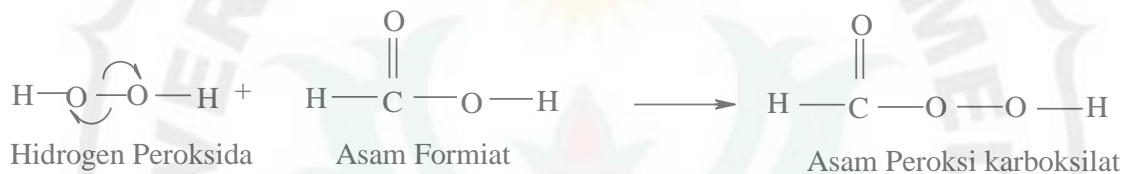
pada suhu 50⁰C. Kemudian endapan tersebut di uji FTIR nya.

Reaksi Penelitian

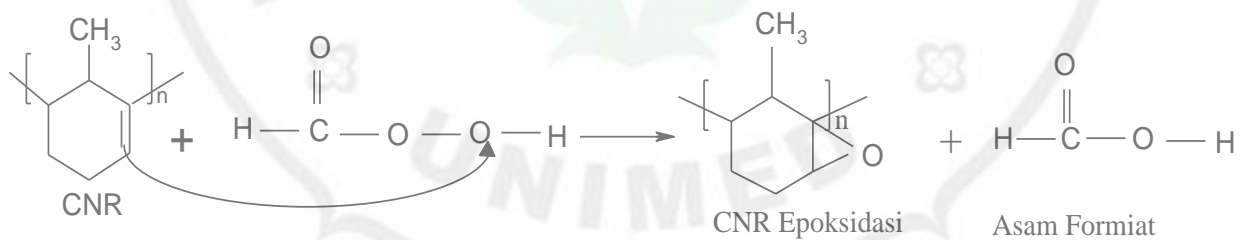
Metode Epoksidasi

Reaksi Pada Proses Pembuatan ECNR

a. Reaksi Pembentukan Asam Peroksi Karboksilat

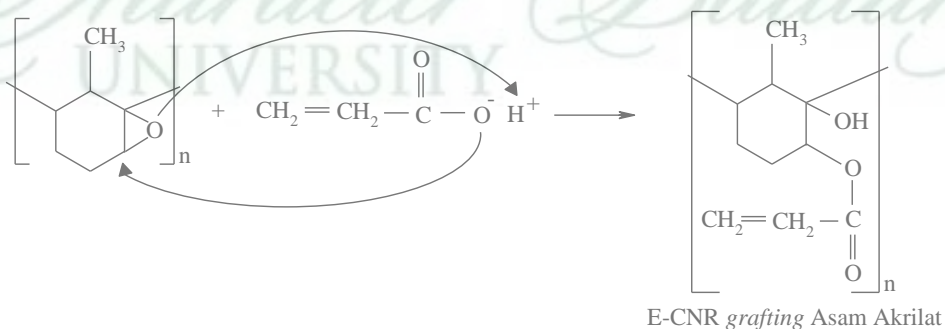


b. Reaksi Epoksidasi CNR (*Cyclic Natural Rubber*)



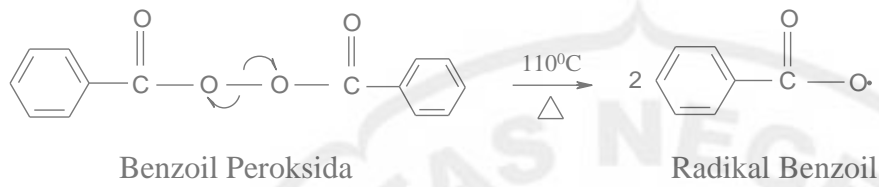
Reaksi Pada Proses Pembuatan ACNR

c. Reaksi Grafting Asam Akrilat Pada CNR Epoksidasi



Metode Radikal Bebas

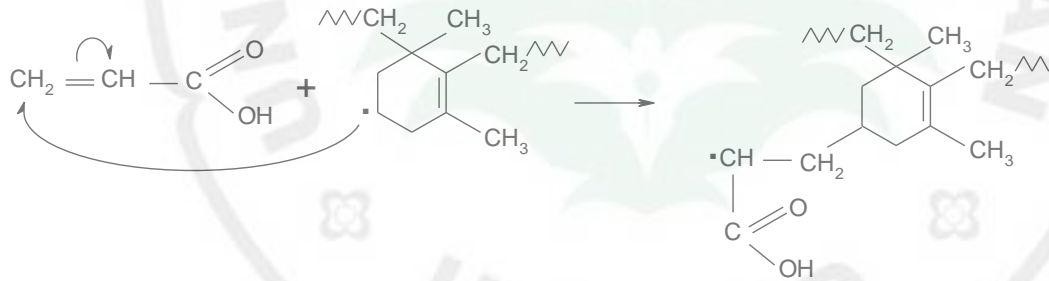
a. Dekomposisi Benzoil Peroksida



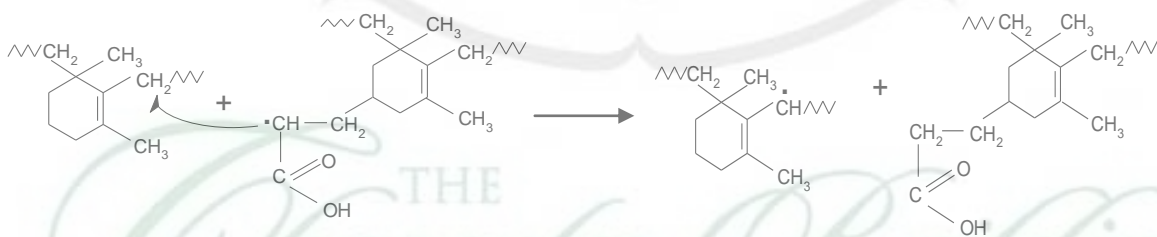
b. Reaksi Inisiasi



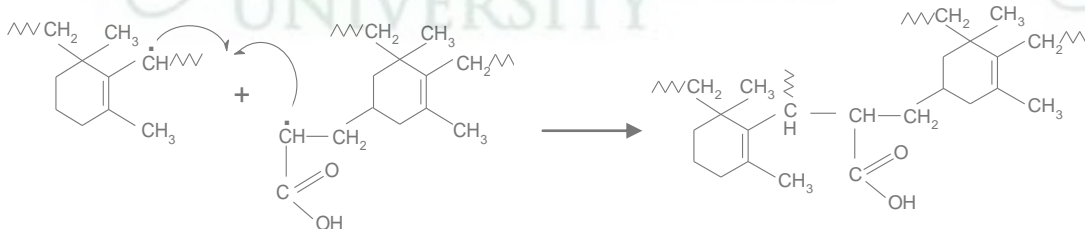
c. Reaksi Propagasi



d. Reaksi Transfer Rantai



e. Terminasi



Pembahasan

Reaksi yang terjadi pada ke dua metode yang dilakukan ialah reaksi poliadisi. Pada metode epoksidasi yaitu dimulai dengan mereaksikan CNR dengan Hidrogen Peroksida dan Asam Formiat, yang bertujuan untuk menghasilkan gugus epoksi pada struktur CNR. Pencangkakan Asam Akrilat pada CNR terjadi ketika polimer tersebut telah mengikat gugus epoksi.

Sedangkan pada metode radikal bebas reaksi poliadisi yang terjadi oleh radikal bebas dari monomer kedalam hidrokarbon adalah jenis inisiasi melalui dekomposisi peroksida. Pencangkakan asam akrilat kedalam CNR terjadi ketika polimer tersebut menjadi radikal. Bentuk formasi pencangkakan asam akrilat ke dalam CNR dari ke dua metode tersebut dapat berupa ikat silang (cross-linking).

Karakterisasi Spektroskopi FTIR

Spektra FTIR dari CNR murni menunjukkan adanya gugus C-H alkana pada daerah spektra $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ yang kemudian ditandai dengan adanya gugus C=C (cincin) aril pada daerah spektra $1450-1600\text{ cm}^{-1}$ untuk daerah aromatis. Serapan C-H benzena akan muncul pada spektra di atas 3000 cm^{-1} . Pada hasil FTIR juga terdapat spektra pada daerah 759,13. Spektra

ini menunjukkan bahwa adanya absorpsi tekukan C-H (dari) benzena tersubstitusi. Dalam hal ini terjadi monosubstitusi yang terjadi pada daerah $730-770\text{ cm}^{-1}$. (Fessenden, Fessenden)

Perbedaan spektra antara CNR dan E-CNR terjadi pada daerah serapan $650-1000\text{ cm}^{-1}$ (daerah serapan gugus C-H alkana), $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ (daerah serapan gugus C=C aromatic (cincin)), $2850-3000\text{ cm}^{-1}$ (daerah serapan gugus C-H alkana). Terjadinya perubahan ini, menunjukkan bahwa telah berkurangnya ikatan rangkap dari CNR, ini terjadi karena terjadinya proses epoksidasi pada CNR yang ditandai dengan munculnya puncak serapan bilangan gelombang pada daerah serapan $973,72\text{ cm}^{-1}$.

Pada metode epoksidasi hasil spektra FTIR diperoleh perubahan daerah serapan pada E-CNR dan CNR grafting Asam Akrilat (ECNR-g-AA). Perbedaan spektra antara ECNR dan ECNR-g-AA terjadi pada daerah serapan $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ (daerah serapan gugus C-H alkana tajam), $1350-1470\text{ cm}^{-1}$ (daerah serapan gugus C-H alkana sedang), $650-1000\text{ cm}^{-1}$ (daerah serapan gugus alkana), $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ (daerah serapan gugus C=C aromatik (cincin)), $1600-1680\text{ cm}^{-1}$ (daerah serapan gugus C=C alkana), $1080-1300\text{ cm}^{-1}$ (daerah serapan

gugus C=O asam karboksilat),. Hal ini menunjukkan telah tergraftingnya monomer asam akrilat pada ECNR yang ditandai dengan munculnya puncak serapan bilangan gelombang gugus karbonil khas Asam Akrilat (C=O) daerah serapan 1600-1800 cm^{-1} .

Sedangkan pada metode radikal bebas spektra FTIR setelah dilakukan grafting menunjukkan adanya gugus C=O pada daerah spektra 1728,22 cm^{-1} . Adanya gugus C=O dapat ditandai pada daerah spektra antara 1600-1800 cm^{-1} . Serapan kuat dan lebar pada daerah 2800-3300 cm^{-1} adalah rentangan OH yang berimpit dengan serapan C-H. Gugus C=O dan karboksilat ini telah

menunjukkan telah berhasil grafting asam akrilat pada CNR (*Cyclic Natural Rubber*).

Kesimpulan

1. Keberhasilan grafting asam akrilat pada *Cyclic Natural Rubber (CNR)* ditandai dengan munculnya puncak serapan bilangan gelombang gugus karbonil pada daerah serapan 1600-1800 cm^{-1} khas dari asam akrilat
2. Karakter dari hasil grafting yang terjadi yaitu poliadisi dengan bentuk susunan rantai berupa ikat silang (cross-linking).

Daftar Pustaka

- Alfa, A.A., (2000), *Pengembangan Karet Alam Berprotein Rendah sebagai Bahan Baku Industri Karet Siklo di PTP Nusantara III*, Laporan Akhir Penelitian, BPTK, Bogor
- Alfa, A. A., I. Sailah, dan Y. Syamsu., (2003), *Pengaruh Perlakuan Lateks Alam dengan H_2O_2 -NaOCl Terhadap Karakter Lateks dan Kelarutan Karet Siklo dari Lateks*, Simposium Nasional Polimer IV, Jakarta, 8 Juli 2003
- Bhattacharya, A. dan B.N. Misra., (2004), *Grafting a versatile means to modify polymers techniques, factors, and application, Progress in polymer Science* 29: 767-814
- Cicilia, B., (2008), *Perbandingan Sifat Vulkanisat Dari Beberapa Jenis Karet Siklo*, Skripsi, IPB, Bogor
- Cowd, M.A., (1991), *Kimia Polimer*, Penerbit Institut Teknologi Bandung, Bandung
- Direktorat Jenderal Industri Agro dan Kimia., (2009), *Roadmap Industri Pengolahan Karet Dan Barang Karet*, Departemen Perindustrian, Jakarta
- Eddyanto., (2007), *Functionalitation Of Polymers; Reactive Processing, Structure and Performance*

- Characteristic*, Thesis, Aston University
- Fessenden, R. J. dan J. S. Fessenden., 1986, *Organic Chemistry, Third Edition*, Worth Publisher. Inc, Belmont, USA
- Mirzatheri, M., (2000), *The Cyclization of Natural Rubber*, Iran J. Chem & Chem Eng., Vol.19
- Riyajan, S., Sakdapipanich, J.T., (2006), *Cationic Cyclization Of Deproteinized Natural Rubber Latex Using Sulfuric Acid*, Mahidol University
- Supri, (2003), *Kopolimerisasi Cangkok Gugus Reaktif Asam Adipat Dan Polistirena Dengan Inisiator Benzoil Peroksida*, Jurnal Sains Kimia Vol. 7, No.1, FMIPA, USU, Medan
- Wirjosentono, B., (1998), *Struktur dan Sifat mekanisme Polimer*, Intan Dirja Lela, Medan



THE
Character Building
UNIVERSITY