

Pengaruh Waktu Dan Suhu Reaksi *Grafting* Pada Proses Pembuatan *Maleated Natural Rubber*

Ade Putra*, Yelmida, dan Bahruddin**

Laboratorium Teknologi Bahan Alam dan Mineral
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293
Email: *ade_chemeng2009@yahoo.com
** bahruddin02@yahoo.com

ABSTRACT

Natural rubber can be modified through the grafting process of maleic anhydride (MAH). Maleic anhydride has been grafted into natural rubber to make a compound called Maleated Natural Rubber (MNR). The aim in this research is learning of the reaction time effect and the temperature of natural rubber grafting process. Furthermore, kinetics reaction of the grafting process has to be learned. Independent variables are 8 phr of MAH and 60 rpm rotor speed of internal mixer. Dependent variables are reaction temperature and reaction time, which are varied by 150°C, 155°C, 160°C, and 165°C of reaction temperature, and 6, 8, 10, 12, 14 minutes of reaction time. The degree of grafting was determined by titrimetric method, meanwhile kinetics reaction is learned by assumption of pseudo - first order to get the value of the constant rate of reaction (k). The results showed the optimum temperature is 160°C and reaction time is 12 minutes. Best conditions of the kinetics reaction has been obtained at reaction temperature 155°C and 165°C, which produced constant rate of reaction is 0.004 min⁻¹, activation energy is 6107 cal / mo, hereby the Arrhenius equation :

$$k = 4,65 e^{-6071/RT}$$

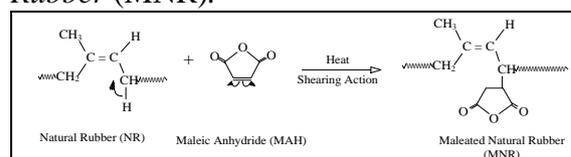
Keywords: *grafting degree, maleic anhydric, maleated natural rubber, temperature, Arrhenius equation.*

1. Pendahuluan

Karet alam atau *natural rubber* (NR) merupakan cis-poli isoprena hasil adisi 1,4 dari monomer isoprena memiliki bobot molekul 1-2 juta dan terdapat 15000-20000 ikatan tidak jenuh pada rantai molekulnya. Karet alam memiliki sifat tidak tahan terhadap ozon, minyak, temperatur tinggi dan fasa karet alam tidak mudah terdistribusi untuk membentuk campuran yang kompatibel [Tahid et al., 1995].

Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam salah satu cara yang dapat dilakukan adalah dengan memodifikasi molekul karet alam. Modifikasi karet alam dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet dengan penambahan gugus baru pada molekul atau dikenal dengan proses *grafting* kimia [Pascual, 2005]. Salah satu

modifikasi menggunakan proses ini yaitu proses *grafting* maleat anhidrat (MAH) ke struktur karet alam menjadi *Maleated Natural Rubber* [Nakason, 2006]. Karet alam yang telah dimodifikasi dengan proses *grafting* maleat anhidrat ke struktur karet alam disebut dengan *Maleated Natural Rubber* (MNR).



Gambar 1. Mekanisme yang terjadi pada reaksi *grafting* MAH pada NR [Nakason dkk, 2006]

Maleated Natural Rubber dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) pada pembuatan produk berbasis karet alam seperti *Thermoset*

Rubber yang berfungsi untuk mencapai suatu morfologi seimbang yang akan memberikan tegangan halus pada karet dan digunakan untuk menahan gangguan (kerusakan) tegangan yang lebih besar [Zhong, 1998]. Beberapa tahun terakhir, penggunaan MNR sebagai senyawa penghubung (*Coupling Agent*) terus dikembangkan karena pencangkokkan MAH ke struktur NR akan meningkatkan adsorpsi air pada karet alam dikarenakan sifatnya yang menjadi hidrofilik. Karena itu, karet alam hasil modifikasi dengan senyawa penghubung maleat anhidrat dapat memiliki kompatibilitas yang baik [Risnawati, 2003] dan pengolahan *Maleated Natural Rubber* dapat dilakukan pada suhu yang tinggi [Keener et al, 2004].

Dalam penelitian ini, karet alam dimodifikasi dengan mencangkokkan (*grafting*) maleat anhidrat ke struktur karet alam yang disebut dengan *Maleated Natural Rubber*. Wati (2012), Yunus (2013) dan penelitian sebelumnya telah memodifikasi karet alam dengan variasi kadar MAH dan variasi temperatur pencampuran dengan waktu pencampuran yang tetap. Untuk mendapatkan derajat *grafting* yang tinggi maka perlu dilakukan pengembangan dalam modifikasi NR menjadi MNR. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh waktu dan suhu serta mempelajari kinetika reaksi *grafting* pada proses pembuatan *Maleated Natural Rubber*.

2. Metodologi

Bahan

Karet alam jenis SIR-20 yang digunakan diproduksi oleh PT. Ricry, Rumbai, Riau, Indonesia. Maleat anhidrat (MAH) yang dicangkokkan ke struktur NR diproduksi oleh *Schuchardt OHG 85662 Hohenbrunn, Germany* dengan kemurnian 99%. Toluena yang digunakan untuk mengekstrak MAH yang tidak tercangkok pada struktur NR, aseton yang digunakan untuk persipitasi dalam proses sintesis diproduksi oleh *KgaA 6427 Darmstadt, Germany* dengan kemurnian $\geq 99\%$, dan

xylene yang digunakan untuk melelehkan MNR sebelum dilakukan titrasi berasal dari distributor lokal.

Preparasi Karet Alam

Karet alam jenis SIR 20 dipotong seukuran 0.5 cm kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 40 °C selama 24 jam untuk mengurangi kadar air yang terkandung didalam karet alam.

Grafting MAH ke Struktur Karet Alam

Mastikasi karet alam dilakukan dengan menggunakan *internal mixer jenis Banbury Type B60 B* selama 2 menit dengan suhu 155 °C dan kecepatan rotor 60 rpm. Setelah mastikasi, ditambahkan MAH dengan konsentrasi 8 phr dan dicampur selama 6 menit. Prosedur yang sama dilakukan untuk variasi waktu pencampuran (8, 10, 12, dan 14 menit) dan variasi suhu pencampuran (150, 155, 160, dan 165 °C).

Pengujian Derajat *Grafting*

Hasil dari internal mixer dikeringkan menggunakan oven pada suhu 40 °C selama 24 jam. Untuk menghilangkan maleated anhidrat yang tidak ter-*grafting* pada karet alam dapat dilakukan melalui proses ekstraksi. NR-g-MAH kemudian di timbang 1,5 gram dan ditambahkan 50 ml toluena. Selanjutnya direfluks dengan serangkaian alat refluks yaitu pemanas, labu didih dan kondensor *liebig* pada suhu 110 °C selama 4 jam. Gel yang dihasilkan kemudian diendapkan dengan penambahan aseton berlebih. Endapan yang di hasilkan disaring dengan penyaring yang terhubung dengan pompa vacuum dan dicuci berkali-kali dengan aseton kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 40 °C selama 24 jam. Untuk menentukan derajat *grafting*, 0,3 gram dari endapan yang terbentuk dilarutkan dalam 30 ml *xylene* dan direfluks pada suhu 120 °C. Setelah mendidih, ditambahkan 2 tetes air suling untuk menghidrolisis anhidrat di dalam asam karboksilat kemudian direfluks selama 2 jam. Untuk menentukan konsentrasi asam karboksilat, larutan dititrasi dengan NaOH 0,01 M yang larut dalam metanol (MeOH) pada keadaan panas. Derajat *grafting* dihitung dengan persamaan:

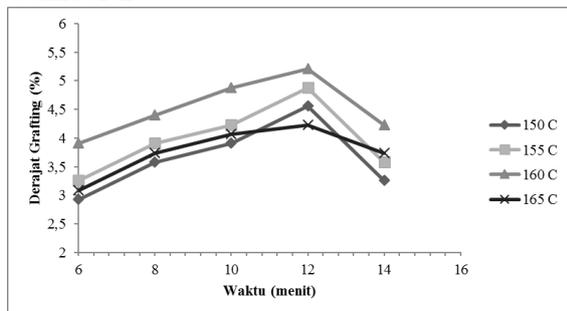
$$\% \text{ Graft MAH} = \frac{V_t \times C_t \times E_w}{W} \times 100\%$$

Dimana, V_t adalah volume NaOH (L), C_t adalah konsentrasi NaOH dalam MeOH (mol/L), E_w adalah berat molekul maleat anhidrat (98 gr/mol) dan W adalah berat sampel (gr).

3. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh waktu terhadap derajat *grafting*.

Banyaknya MAH yang dapat ter-*graft* pada struktur NR disebut dengan derajat *grafting*. Faktor yang berpengaruh terhadap derajat *grafting* salah satunya adalah waktu pencampuran. Pengaruh waktu terhadap besarnya derajat *grafting* dapat dilihat Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh Waktu Terhadap Derajat Grafting Pada Pembuatan MNR

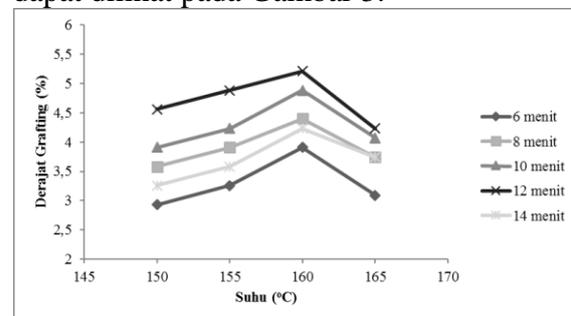
Dari gambar 2 dapat dilihat waktu pencampuran 6 menit pada temperatur 160 °C diperoleh derajat *grafting* sebesar 3,91 %. Waktu pencampuran kemudian diperbesar yakni 8, 10 dan 12 menit diperoleh derajat *grafting* yang semakin besar yaitu 4,40 % ; 4,88 % dan 5,21 %. Semakin besarnya derajat *grafting* disebabkan semakin lamanya waktu pencampuran sehingga radikal bebas MAH lebih leluasa untuk bereaksi dan laju propagasi juga cepat sementara reaksi homopolimerisasi kecil. Namun, pada saat waktu diperbesar yaitu 14 menit diperoleh derajat *grafting* yang menurun berturut-turut yaitu 3.09, 3.74, 4.07, 4.23 dan 3.74 %. Penurunan derajat *grafting* disebabkan karena waktu optimum pencampuran yang sudah terlewati, sehingga laju propagasi menjadi lambat. Laju propagasi yang semakin lambat menyebabkan monomer-

monomer maleat anhidrat cenderung untuk membentuk polimer sendiri dibandingkan menempel pada rantai karet alam (homopolimerisasi).

Berdasarkan perbandingan antara penelitian ini dengan Nakason (2006), Wati (2012) dan Yunus (2013) pada waktu pencampuran berbeda, derajat *grafting* yang didapat berbeda-beda, karena waktu pencampuran tidak divariasikan pada penelitian sebelumnya, maka penelitian ini dibandingkan dengan derajat *grafting* tertinggi dari penelitian sebelumnya. Derajat *grafting* pada penelitian ini lebih besar dari penelitian Wati (2012) dan Yunus (2013). Hal ini dikarenakan waktu pencampuran yang lebih lama sehingga reaksi *grafting* jadi lebih optimal. Jadi dapat disimpulkan bahwa waktu optimal pada pembuatan *Maleated Natural Rubber* adalah 12 menit

Pengaruh temperatur terhadap derajat *grafting*.

Temperatur pencampuran mempengaruhi besarnya MAH yang ter-*graft* pada karet alam. Temperatur pencampuran memberikan pengaruh secara bersamaan paling tidak terhadap tiga parameter, yaitu kelarutan dan daya difusi, kecepatan atau laju propagasi dan kecepatan terminasi rantai yang merupakan kontrol pada proses difusi monomer [Chapiro, 1962]. Pengaruh temperatur terhadap derajat *grafting* pembuatan MNR dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh Temperatur Pencampuran terhadap Derajat Grafting pada Pembuatan MNR

Pengaruh temperatur terhadap derajat *grafting* dapat dipelajari dengan variabel

tetap kadar MAH. Berdasarkan Gambar 4.4, pada temperatur 150 °C dan waktu pencampuran 12 menit diperoleh derajat *grafting* sebesar 4,56 %. Pada waktu yang sama dengan temperatur pencampuran yang semakin tinggi yakni 155 °C diperoleh derajat *grafting* yang semakin besar yaitu 4,88 %. Temperatur pencampuran kemudian ditingkatkan menjadi 160 °C diperoleh derajat *grafting* yang semakin besar yaitu 5,21 %. Hal ini dikarenakan oleh formasi *cross-linking* polimer dan poli (maleat anhidrat) bertambah, sehingga derajat *grafting* yang diperoleh akan semakin besar. Adanya pemanasan pada proses *grafting* menyebabkan radikal karet alam bergerak lebih cepat sehingga reaksi rekombinasi antara radikal bebas MAH akan lebih cepat pula. Selain itu, antara radikal MAH dan radikal monomer karet alam terjadi reaksi aditif yang membentuk kopolimer cangkok yang cepat pula. Namun pada temperatur yang lebih tinggi yaitu 165 °C, derajat *grafting* menurun yaitu 3,26 %. Hal ini dikarenakan putusnya ikatan silang (*cross-linking*) pada molekul NR, yang mengakibatkan kopolimerisasi cangkok tidak sempurna. Jadi dapat disimpulkan bahwa suhu optimal pada pembuatan *Maleated Natural Rubber* adalah 160°C.

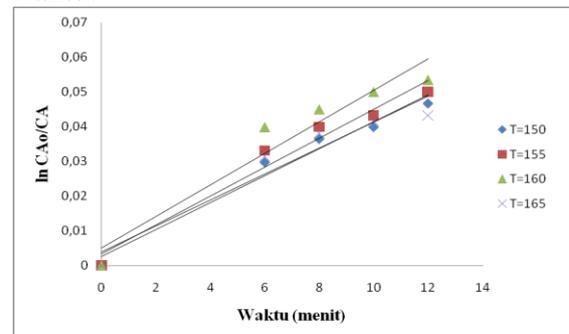
Kecenderungan yang sama dapat dilihat dari hasil yang diperoleh Nakason dkk (2006) dan Zheng dkk (2009). Pada temperatur pencampuran 135 °C, waktu pencampuran 8 menit dan kadar MAH 10 phr, Nakason dkk memperoleh derajat *grafting* pada pembuatan MNR sebesar ± 5,2 %. Pada kadar MAH dan waktu pencampuran yang sama, dan temperatur pencampuran yang lebih besar yaitu 150 °C, Zheng dkk (2009) memperoleh derajat *grafting* pembuatan MNR yang lebih tinggi sebesar ± 5,6 %. Wati (2012) pada temperatur yang sama dengan kadar MAH 8 phr dan waktu pencampuran 10 menit memperoleh derajat *grafting* sebesar 3,59 %. Pada kondisi yang sama dengan waktu pencampuran 8 menit, Yunus (2013) memperoleh derajat *grafting* sebesar 3,62

%. Meskipun memiliki kecenderungan yang sama, namun besarnya derajat *grafting* pada penelitian ini lebih rendah dari penelitian Zheng dkk (2009). Hal ini dikarenakan waktu pencampuran yang terlalu lama sehingga radikal bebas yang menyerang reaktan untuk membentuk produk lebih cepat hancur dan reaksi mengalami terminasi atau kemungkinan cenderung terjadi reaksi homopolimerisasi.

Secara keseluruhan, derajat *grafting* optimum diperoleh pada temperatur pencampuran 160 °C dengan kadar MAH 8 phr dan waktu pencampuran 12 menit dengan persentase derajat *grafting* sebesar 5,21 %.

Kinetika reaksi *grafting* pada proses pembuatan Maleated Natural Rubber (MNR).

Kadar MAH awal dalam proses *grafting* yaitu 8 phr sebagai konsentrasi reaktan awal (C_{AO}). Pada proses pencampuran dengan karet alam, konsentrasi reaktan (kadar MAH) akan semakin berkurang seiring dengan terjadinya proses *grafting* sebagai C_A setiap variasi waktu. Gambar 4 menghubungkan $\ln C_{AO}/C_A$ dengan variasi waktu.



Gambar 4. Hubungan antara $\ln C_{AO}/C_A$ pada setiap Waktu dengan Variasi Temperatur

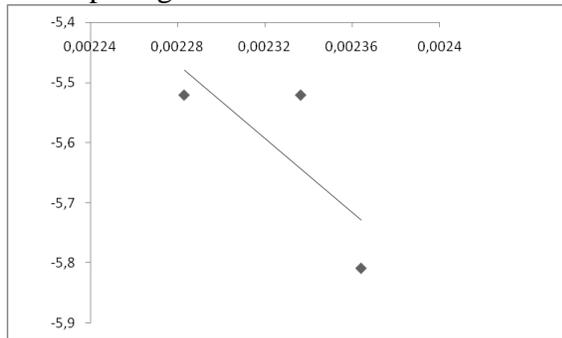
Pada Gambar 4 diperoleh persamaan dari regresi linear yaitu $y = 0.003x$. Persamaan ini menunjukkan nilai konstantan laju reaksi (k) yaitu 0.003 menit^{-1} untuk temperatur 150°C. Konstanta laju reaksi berturut-turut pada suhu 155, 160 dan 165°C yaitu 0.004 menit^{-1} , 0.003 menit^{-1} dan 0.004 menit^{-1} . Gambar 3 menunjukkan pengaruh temperatur yang

tidak signifikan pada berbagai variasi waktu. Nilai k cenderung naik turun dengan kenaikan temperatur. Kecenderungan Gambar 4 mengikuti model kinetika reaksi orde satu. Energi aktivasi (E_a) merupakan energy yang harus dimiliki oleh molekul sehingga mampu bereaksi. Hanya molekul-molekul yang memiliki energy kinetik lebih besar dari energy aktivasi yang kemudian mampu bereaksi atau dapat membentuk kompleks teraktifkan yang terurai menjadi molekul hasil reaksi. Eadan frekuensi tumbukan (A) diperoleh dengan menggunakan persamaan *Arrhenius* yang diturunkan menjadi bentuk persamaan garis lurus (regresi linear) pada persamaan 2.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(1)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \times \frac{1}{T} \dots\dots\dots(2)$$

Nilai kemiringan (slope) dari persamaan garis lurus (regresi linear) kemudian digunakan untuk menghitung nilai E_a pada proses grafting. Nilai E_a dihasilkan dari perkalian antara slope dengan konstanta gas ($R = 1,98721 \text{ kal/gmol K}$) pada persamaan garis $\ln k$ terhadap $1/T$. Hasil plot dapat dilihat pada gambar 5.



Gambar 5. Hubungan antara $\ln k$ terhadap $1/T$

Dari Gambar 5 diketahui nilai *slope* ($-E_a/R$) adalah -3073 dan nilai *intercept* 1.537 sehingga E_a pada reaksi grafting adalah 6107 kal/mol dan frekuensi tumbukan 4.65, sehingga persamaan *Arrhenius* [Levenspiel, 1999]:

$$k = 4,65 e^{-6071/RT} \dots\dots\dots(3)$$

4. Kesimpulan

Waktu terbaik dalam proses grafting yaitu 12 menit pada temperatur 160°C, dengan persentase derajat grafting sebesar 5,21 %. Hasil penelitian menunjukkan kinetika reaksi disusun mengikuti orde satu dan konstanta kecepatan paling tinggi yaitu 0.004 menit⁻¹ diperoleh pada temperatur 155 dan 165°C. Energi aktivasi diperoleh sebesar 6107 kal/mol dan frekuensi tumbukan sebesar 4,65, sehingga persamaan *Arrhenius*:

$$k = 4,65 e^{-6071/RT}$$

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Riau yang memfasilitasi penelitian ini. Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada Lili Saktiani, Edo Galisman, Aulia Yunus dan Muchlis Ade Putra yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Chapiro, A. (1962). *Radiation Chemistry of Polymer*, Interscience Publishers, London. 712 di dalam Yohan, Rifaid, M., Lilik, H., dan Edi, S.S., 2010, *Pencangkokkan Monomer Stiren Pada Film ETFE Dengan Teknik Iradiasi Awal Untuk Bahan Membran Sel Bahan Bakar*, *Prosiding Simposium Nasional Polimer V*. Universitas Indonesia, 185-192.
- Keener, T.J., Stuart, R.K., & Brown, T.K. (2004). *Maleated Coupling Agents For Natural Fibre Composites*. Eastman Chemical Company, USA.
- Levenspiel, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering, Third Edition*. John Wiley and Sons, Singapore.
- Nakason, C., S. Saiwari dan A. Kaesaman., 2006. "Thermoplastic Vulcanizates Based on Maleated Natural

- Rubber/Polypropylene Blends: Effect of Blend Ratios on Rheological, Mechanical, and Morphological Properties”, *Polymer Engineering and Science*, 46, hal.594-600.
- Nakason, C., S. Saiwari dan A. Kaesaman,. 2006. “Rheological, Thermal and Morphological Properties of Maleated Natural Rubber and Its Reactive Blending with Poly(Methyl Methacrylate)”, *Polimer Testing*, 25, hal. 656-667.
- Pascual, S., Derouet, D., & Phinyocheep, P. (2005). *Polymer Grafted Natural Rubber by Radical Controlled Grafting, Thai-French Seminar, Rubber: from Trees to End-Products*. Bangkok, 20-21 June 2005.
- Risnawati, D. L. (2001). *Peranan Anhidrida Maleat Terhadap Kompatibilitas Campuran Polietilene dan Karet Alam Sir 20 Dengan Pengisi Pulp Tandan Kosong Sawit*. Tesis Pasca Sarjana, Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Tahid, N. A., & Roestamsjah. (1995). “Modifikasi Karet Alam secara Hidrogenasi”. Simposium Nasional Himpunan Polimer Indonesia 1995.
- Wati, R. (2012). “Modifikasi Natural Rubber (NR) menjadi Maleated Natural Rubber (MNR) melalui Proses Grafting dengan Variasi Kadar Maleat Anhidrat dan Suhu”. Prosiding SNTK TOPI 2012. ISSN. 1907-0500.
- Yunus, A. (2013) “Optimasi Kadar Maleat Anhidrat Dan Suhu Pada Pembuatan Maleated Natural Rubber Melalui Proses Grafting”. Skripsi Sarjana. Fakultas Teknik. Universitas Riau.
- Zheng, Z., W. Ren, C. Xu, W. Lu, Y. Zhang dan Y. Zhang. 2009. “Maleated Natural Rubber Prepared Through Mechanochemistry and its Coupling Effects on Natural Rubber/Cotton Fiber Composites” *J Polym Res*, DOI 10.1007/s10965-009-9307-6.
- Zhong, Z. S., Zheng, K., Yang, dan Guo, Q. (1998). *Miscibility Phase Behavior and Mechanical Properties of Ternary Blends of Poly (Vinyl Chloride/Plystyrene/Chlorinated Polyethylene-Graft*.