

## MODIFIKASI KARET ALAM DENGAN MONOMER STIRENA SEBAGAI BAHAN INTERMEDIET PADA APLIKASI PRODUK KARET

M. A. Syafiq, M. Ihsan, A. Prisia, B. P. Nugraha, T. I. Sari\*

Teknik Kimia, Universitas Sriwijaya

\*Corresponding author: tutiindahsari@ft.unsri.ac.id

**ABSTRAK:** Karet alam merupakan salah satu sumber daya alam Indonesia yang penggunaannya belum optimal karena kelemahan sifat karet alam. Oleh karena itu, diperlukan suatu proses modifikasi secara kimia dan fisika untuk memperbaiki sifat karet alam tersebut. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menginvestigasi prospek karet alam untuk dimodifikasi dengan cara *grafting*. *Grafting* ini adalah suatu metode pengikatan monomer secara kovalen (dimodifikasi) ke dalam rantai polimer, dengan tahapan polimerisasi dari suatu campuran oligomer yang akan membentuk lapisan yang melekat ke dalam *substrate* oleh *physical forces*. Karet alam merupakan *unsaturated rubber*, maka dari itu, karet alam mudah bereaksi dengan monomer. Proses *graft copolymerization* karet alam dengan monomer telah dikembangkan oleh berbagai peneliti sebelumnya. Stirena merupakan monomer yang baik untuk meningkatkan sifat mekanik dan termal dari karet karena struktur aromatik di dalam molekul monomer. Peningkatan rasio monomer stirena terhadap *natural rubber* (%w/%w) akan memberikan hasil kopolimerisasi yang semakin baik sampai mencapai titik optimumnya, lalu jumlah monomer yang terlalu sedikit akan menurunkan hasil kopolimerisasi. Pengaruh variasi persen inisiator yang ditambahkan akan meningkatkan polistirena yang tergrafting. Karakterisasi dan hasil kopolimerisasi memiliki permukaan karet yang keras, memiliki gugus benzena pada analisa FTIR, dan  $T_g$  mencapai  $-57,44^{\circ}\text{C}$ .

**Kata kunci :** Karet alam, *grafting* kopolimerisasi, stirena, inisiator

**ABSTRACT:** *Natural rubber (NR) is one of Indonesia's natural resource that its utilization not optimal yet because the weakness of natural rubber properties. Therefore, chemical and physical modification of NR is needed to improve the properties of NR. The aim of this study is to investigate the prospect of Natural Rubber modification via grafting. Grafting is a method of binding monomer via covalent bond (modified) into polymer backbone, with polymerization step from an oligomeric mixture that form layer which is stick into substrate by physical forces. Natural rubber is unsaturated rubber, therefore, natural rubber react easily with monomer. Natural rubber graft monomer copolymerization process has been developed by several previous researchers. Styrene is a good monomer to increase mechanical and thermal properties of natural rubber because of aromatic structure inside monomer molecule. The increasing of styrene monomer to natural rubber ratio (%w/%w) tend to produce better copolymerization result until reaching optimum point, then fewer monomer amount will decrease copolymerization result. The effect of initiator variation percent added will increase grafted polystyrene. Copolymerization results hard rubber surface, characterize with FTIR shows benzene groups, and  $T_g$  up to  $-57.44^{\circ}\text{C}$ .*

**Keywords:** *Natural rubber, graft copolymerization, styrene, initiator*

### PENDAHULUAN

Karet alam merupakan elastomer dengan sifat yang baik dan banyak diaplikasikan pada berbagai bidang. Karet alam memiliki sifat yang elastis dan memiliki *physical strength* yang tinggi, namun mudah robek dan tidak tahan panas. Oleh karena itu diperlukan suatu

proses modifikasi secara kimia dan fisika untuk memperbaiki sifat karet alam tersebut.

*Grafting* merupakan jenis teknik modifikasi kimia yang paling baik daripada jenis lainnya (Dung et al. 2017). *Grafting* adalah suatu metode pengikatan monomer secara kovalen ke dalam rantai polimer, dengan tahapan polimerisasi dari suatu campuran oligomer yang akan membentuk lapisan yang melekat ke

dalam *substrate* oleh *pyhsycal forces* (Bhattacharya dan Misra 2004). Karet alam merupakan *unsaturated rubber*, sehingga karet alam mudah bereaksi dengan monomer.

Proses *graft copolymerization* karet alam dengan monomer telah dikembangkan oleh berbagai peneliti sebelumnya. Stirena adalah monomer yang baik untuk meningkatkan sifat mekanik dan termal dari karet karena struktur aromatik di dalam molekul monomer (Dung et al. 2017). Keuntungan utama dari polistirena adalah *transparency*-nya yang baik, kekentalan yang tinggi, *processibility* yang baik, dan sifat *dielectric* yang baik (Zhang et al. 2012).

Pentingnya modifikasi karet alam Indonesia menggunakan monomer stirena (DPKA-g-PS) dengan menggunakan metode *grafting* untuk mengoptimalkan penggunaan *latex* karet alam dan sebagai bahan intermediet yang diharapkan nantinya dapat meningkatkan sifat karet alam *latex* untuk berbagai aplikasi produk karet.

Penelitian yang dilakukan oleh Sari et al. (2015) menyatakan bahwa *graft* kopolimerisasi monomer akrilonitril pada *Deproteinized Natural Rubber* (DPNR) merupakan proses yang penting dalam modifikasi karet alam untuk meningkatkan ketahanan karet alam terhadap minyak. Koagulasi pada awal proses merupakan permasalahan yang menyebabkan gagalnya proses kopolimerisasi. Keberadaan monomer stirena dapat meningkatkan keemulsian, sehingga koagulasi dapat dicegah. Hasilnya menunjukkan bahwa penambahan stirena dapat meningkatkan stabilitas proses sebagaimana dibuktikan dengan analisa FTIR.

Penelitian yang dilakukan oleh Dung et al. (2017) mengatakan bahwa *graft* kopolimerisasi stirena pada *deproteinized natural rubber* (DPNR) menggunakan *tert-butylhydroperoxide* (TBHPO) dan *tetraethylene pentamine* (TEPA) sebagai inisiator redoks. Penelitian ini mempelajari efek dari inisiator dan konsentrasi monomer pada konversi dan efisiensi *grafting*. Karakteristik termal dan mekanikal dinamik dari *graft* kopolimer diteliti dalam rentang suhu yang luas. *Graft* kopolimer menunjukkan kuat tarik yang luar biasa dan karakteristik termal yang stabil.

Penelitian yang dilakukan oleh Prasassarakich et al. (2001), menyatakan bahwa *graft* kopolimerisasi stirena dan akrilonitril pada karet alam dilakukan dengan polimerisasi emulsi menggunakan kalium persulfat sebagai inisiator. Penelitian ini mempelajari efek dari konsentrasi inisiator, suhu reaksi, dan tekanan pada konversi monomer dan karakteristik *grafting* karet alam. *Yield grafting* yang tinggi didapatkan pada temperatur 70°C, tekanan 3,1 bar, waktu reaksi 8 jam, dan konsentrasi inisiator 1,5 bagian per berat. Mempelajari

juga pencampuran karet alam dan kopolimer stirena-akrilonitril yang sudah di *grafting*. Diteliti efek komposisi campuran terhadap kuat tarik, *impact strength*, dan kekerasan.

Penelitian yang dilakukan oleh Tho et al. (2001) menginvestigasi polimerisasi stirena pada *Deproteinized Natural Rubber* (DPNR) lateks dan *High Ammonia Natural Rubber* (HANR) lateks. Rasio stirena terhadap karet kering tetap yaitu 25:75 (berat). Hasil pengamatannya pada temperatur reaksi 60°C dan waktu reaksi 10 jam, sistem stirena-DPNR dapat mencapai konversi tinggi 97% tanpa penambahan surfaktan. Sedangkan pada sistem stirena-HANR membutuhkan penambahan surfaktan untuk mencapai waktu reaksi, namun konversi yang ditemukan relatif rendah, sekitar 66%.

Penelitian yang dilakukan oleh Puspitasari et al. (2015) menyatakan bahwa modifikasi bertujuan untuk memperbaiki kelemahan karet alam sehingga dapat memperluas aplikasinya dalam industri. Modifikasi dengan cara kopolimerisasi cangkok dengan monomer termoplastik golongan vinilik (metil metakrilat dan stirena) untuk menghasilkan karet alam termoplastik yang bersifat kuat, keras, kaku, mudah diproses, dan tahan terhadap oksidasi. Pada umumnya kopolimerisasi dilakukan dengan teknik polimerisasi emulsi mekanisme radikal bebas. Keberhasilan dari reaksi kopolimerisasi ini ditunjukkan dengan efisiensi cangkok yang tinggi yang dipengaruhi oleh rasio karet terhadap monomer, serta pemilihan jenis dan dosis inisiator maupun emulsifier.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Bahan

Karet alam lateks *high ammonia* yang didapatkan dari PT. Bumi Rambang, Sumatera Selatan, Indonesia. Monomer stirena dari PT Stirena Monomer Indonesia, Cilegon, Banten. Kalium persulfat ( $K_2S_2O_8$ ) dan *sodium dodesil sulfonat* (SDS) yang dibeli dari Merck (Germany). Aseton yang dan *aquadest* serta gas nitrogen. Proses deproteinasi dilakukan selama 1 jam untuk membuat *Deproteinized Karet Alam* (DPKA) dengan mencampurkan latex karet alam high ammonia dengan sebanyak 0,1% dari berat Kadar Karet Kering (KKK) dan 1% SDS dari berat KKK.

### Proses Kopolimerisasi Grafting Monomer Stirena

Proses grafting kopolimerisasi monomer stirena pada DPKA (DPKA-g-PS) dilakukan melalui tahapan berikut. Rangkaian alat proses kopolimerisasi cangkuk dipersiapkan dengan susunan reaktor, pentiter monomer/inisiator, *magnetic stirrer* dan *hot plate*. DPKA dan SDS dimasukkan ke dalam reaktor sambil diaduk. Gas N<sub>2</sub> dialirkan ke dalam reaktor selama 15 menit pada temperatur kamar. Monomer dimasukkan ke dalam reaktor dengan cara diteteskan dalam campuran, setelah mencapai temperatur reaksi 70°C, inisiator K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> yang telah dilarutkan dengan *aquadest* dimasukkan ke dalam reaktor dengan cara diteteskan. Setelah waktu reaksi berakhir, hasil produk dikeluarkan dari reaktor dan digumpalkan dengan aseton, kemudian hasil produk digiling hingga berbentuk lembaran tipis (*crepe*) dalam mesin *crepe*. Kemudian *crepe* ditimbang dan dikeringkan sebelum proses selanjutnya selama 24 jam dalam temperatur kamar.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh Konsentrasi Inisiator (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) terhadap Keberhasilan Proses Kopolimerisasi

Inisiator yang digunakan adalah kalium persulfat, pemilihan senyawa ini sebagai inisiator karena senyawa ini memiliki kemampuan yang lebih dibandingkan dengan inisiator jenis lainnya dalam hal pembentukan radikal bebas di tahapan inisiasi kopolimerisasi. Menurut Sondari et al. (2010), penggunaan inisiator kalium persulfat memberikan efisiensi *grafting* yang lebih tinggi jika dibandingkan penggunaan ammonium persulfat. Inisiator memiliki peran penting pada proses kopolimerisasi, inisiator dapat memproduksi radikal.

Menurut Nampitch et al. (2006), semakin tinggi konsentrasi inisiator dapat memproduksi lebih banyak radikal bebas yang dapat ditransfer baik ke *natural rubber* atau ke monomer, sehingga berdampak pada peningkatan kopolimerisasi dalam sistem. Namun, terdapat kesulitan dalam mereaksikan monomer atau polimer ke dalam karet alam, karena campuran yang tidak stabil pada fase lateks karet alam pada suhu reaksi tertentu.

Pada proses kopolimerisasi DPKA-g-PS dilakukan proses pengenceran dengan menggunakan air dan digunakan SDS untuk menstabilkan proses, tetapi saat dilakukan variasi persen (%) berat inisiator terdapat beberapa proses yang tidak stabil sehingga menyebabkan terjadinya penggumpalan pada saat proses reaksi sedang berlangsung dan membuat proses kopolimerisasi perlu dihentikan. Hal ini dapat

didasarkan dari jumlah *emulsifier* yang tidak cukup di adsorpsi ke dalam partikel. Koagulasi merupakan hal yang biasa pada polimerisasi emulsi, namun hal ini dapat dicegah dengan menurunkan konsentrasi inisiator yang digunakan dalam proses kopolimer (Weerts 1989). Penggumpalan pada proses kopolimerisasi menyebabkan reaksi terhenti. Hal ini ditunjukkan dengan kondisi fisik dari lateks dalam reaktor. Lateks yang telah terkoagulasi dini akibat sistem koloid yang tidak stabil akan membentuk koagulan yang semakin lama akan semakin membesar sehingga mengganggu jalannya reaksi.

Beberapa faktor yang menjadi penyebab terjadinya ketidakstabilan sistem koloid sehingga menyebabkan penggumpalan antara lain, kurangnya jumlah surfaktan, atau terjadi ketidakcocokan dengan surfaktan, kenaikan temperatur, kenaikan viskositas total, dan ukuran partikel. Berikut tabel 1. yang menunjukkan pengaruh variasi persen (%) berat inisiator terhadap penggumpalan pada proses kopolimerisasi DPKA-g-PS.

Tabel 1. Pengaruh Inisiator terhadap Proses Kopolimerisasi DPKA-g-PS

Ratio (ST/KA)	Inisiator, %, berat/berat		
	1,0	1,5	2,0
5/95	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal
10/90	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal
15/85	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal
20/80	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal
25/75	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal
30/70	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal
35/65	Tidak menggumpal	Tidak menggumpal	Menggumpal
40/60	Tidak menggumpal	Menggumpal	Menggumpal

### Pengaruh Struktur Permukaan Lateks *Crepe* terhadap Terjadinya Kopolimerisasi Grafting

Proses kopolimerisasi dilakukan selama 6 jam, lateks hasil kopolimerisasi digumpalkan dengan menggunakan aseton dan di-*crepe* menggunakan alat penggiling karet, dilakukan *crepe* yang bertujuan untuk memperluas permukaan karet hasil kopolimer sehingga mudah dalam proses pengeringan dan mempermudah proses analisa FTIR. Hasil *crepe* kemudian dioven dengan suhu 50°C atau diangin-anginkan pada suhu kamar untuk mengeringkan hasil *crepe* dari kandungan air.

Setelah karet kering, beberapa struktur karet hasil kopolimerisasi menunjukkan permukaan yang berbeda-beda. Terdapat struktur yang lunak dan juga keras, perbedaan ini akan menunjukkan tingkat keberhasilan

proses kopolimerisasi dengan indikator analisa FTIR. Hasil dari analisa FTIR memperlihatkan komposisi karet hasil dari proses kopolimerisasi. Berikut tabel 2. yang menunjukkan permukaan yang berbeda pada lateks *crepe*.

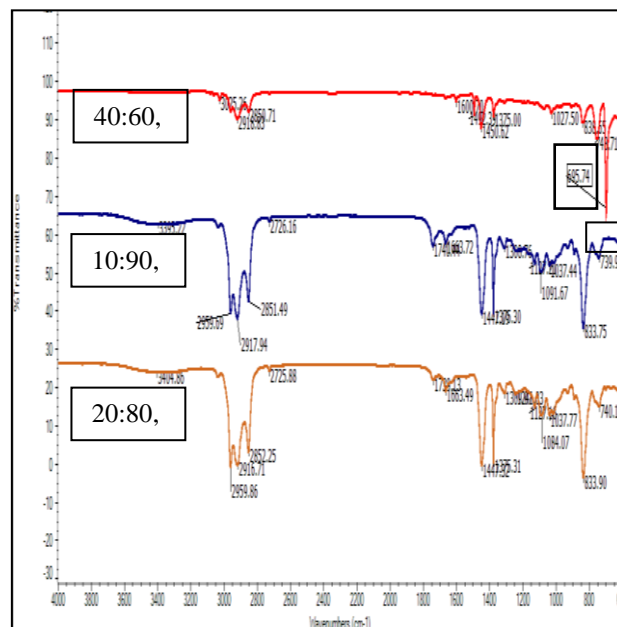
Tabel 2. Pengaruh Rasio Monomer dan Karet Alam serta persen inisiator terhadap Visualisasi Hasil Kopolimerisasi DPKA-g-PS

Ratio (ST/KA)	Struktur permukaan lateks crepe pada variasi inisiator, %, berat/berat		
	1,0	1,5	2,0
5/95	Lunak	Lunak	Lunak
10/90	Lunak	Lunak	Lunak
15/85	Lunak	Lunak	Lunak
20/80	Lunak	Lunak	Lunak
25/75	Lunak	Lunak	Keras
30/70	Keras	Keras	Keras
35/65	Keras	Keras	Keras
40/60	Keras	Keras	Keras

Visualisasi struktur permukaan lateks *crepe* yang lunak mengindikasikan bahwa monomer stirena tidak ter-*grafting* pada lateks dengan sempurna, hal ini disebabkan oleh beberapa faktor yang menjadi penghambat reaksi kopolimerisasi DPKA-g-PS, antara lain bahan baku karet alam yang digunakan masih mengandung kadar protein yang cukup tinggi walaupun sudah dideproteinasi dengan urea, hal ini dikarenakan setelah dideproteinasi kemudian tidak dilakukan pemisahan dengan sentrifugasi, sehingga masih ada kadar protein yang terdapat di dalam lateks karet alam. Keberadaan lapisan protein yang menyelubungi partikel karet alam dapat menyebabkan monomer tidak dapat langsung berinteraksi dengan molekul karet alam (Kawahara 2012). Hal ini didukung pula dengan pernyataan Nakason (2006), yang menyebutkan bahwa protein dapat bertindak sebagai *radical scavenger* yang bisa menurunkan reaktivitas radikal bebas yang telah dibentuk oleh inisiator pada tahap inisiasi dan propagasi selama proses kopolimerisasi.

Pada teknik polimerisasi semi kontinyu dilakukan penetes inisiator secara pelan-pelan sehingga proses polimerisasi berjalan lambat dan mengakibatkan masih banyak monomer yang tidak bereaksi (Budianto et al. 2008). Selain itu, pada karet alam masih banyak terdapat kandungan protein yang membuat inisiator sulit untuk berinteraksi dengan karet alam (Tho et al. 2001). Bahan baku karet alam yang digunakan memiliki nilai *Plasticity Retention Index* (PRI) sebesar 16,0 dimana nilai ini dibawah standar SNI 1903-2017 untuk dilakukan proses *grafting* yang memerlukan suhu tinggi.

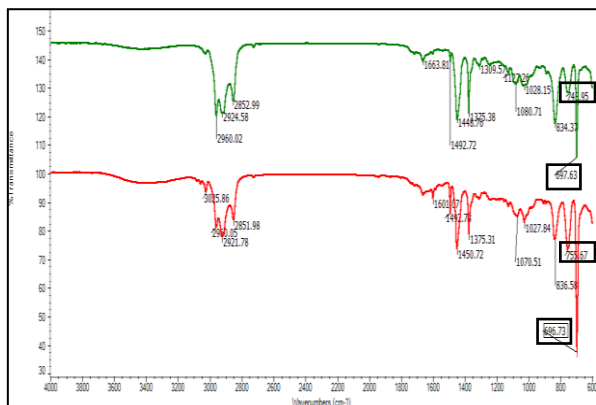
Rendahnya nilai PRI akan mengindikasikan karet tersebut lunak dan lengket jika di simpan atau dipanaskan, hal ini berkaitan dengan proses vulkanisasi karet (Marlina dan Prasetya 2017). Selain itu, nilai PRI yang rendah akan membuat lateks mudah teroksidasi sehingga karet mudah lunak (Siregar 2014).



Gambar 1. Spektrum FTIR Sample Karet dengan Komposisi ST:KA 40:60; 10:90; 20:80 dengan Inisiator 1% berat/berat

Dari gambar 1. merupakan hasil FTIR dengan rasio ST:KA yaitu 40:60 ; 10:90 ; dan 20:80 dengan inisiator 1%, menunjukkan bahwa tidak adanya gugus benzena pada rasio (ST:KA) 10:90 dan 20:80 dengan inisiator 1% yang mengindikasikan tidak adanya polistirena, hal ini berkaitan dengan visualisasi struktur permukaan lateks *crepe* yang lunak pada rasio tersebut, hal ini mengindikasikan bahwa reaksi *grafting* kebanyakan terjadi pada permukaan partikel lateks karena *immiscibility* antara partikel polistirena dan karet alam.

Dari gambar 1. hasil FTIR dengan rasio ST:KA yaitu 40:60 dengan berat inisiator 1% menunjukkan bahwa terdapat gugus benzena, kelompok fungsional cincin benzena pada *wave number*  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  dan  $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$  (Luo et al. 2012), hasil FTIR bilangan gelombang  $696 \text{ cm}^{-1}$  untuk vibrasi ikatan CH rantai cincin benzena (Puspitasari et al. 2015). Keberadaan polistirena pada karet alam diketahui dengan adanya gugus benzena yang ditunjukkan pada panjang gelombang sekitar  $748,71 \text{ cm}^{-1}$  dan  $695,74 \text{ cm}^{-1}$ . Hal ini berkaitan dengan visualisasi struktur permukaan lateks *crepe* yang keras pada rasio tersebut yang mengindikasikan stirena yang ter-*grafting* ke dalam karet alam.



Gambar 2. Spektrum FTIR Sample Komposisi ST/KA (30:70) dengan Inisiator 2% berat/berat sebelum (atas) dan sesudah ekstraksi (bawah)

Gambar 2 merupakan hasil FTIR dengan rasio ST/KA yaitu 30:70 dengan berat inisiator 2% menunjukkan bahwa terdapat gugus benzena, keberadaan stirena pada karet alam diketahui dengan adanya gugus benzena yang ditunjukkan pada panjang gelombang sekitar  $697,63 \text{ cm}^{-1}$  dan  $748,95 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Pengaruh Persentase Inisiator dengan Spektrum FTIR Kopolimer

Teknik karakterisasi FTIR (*Fourier Transform-Infra Red*) sangat populer digunakan, teknik ini didasarkan pada vibrasi atom sebuah molekul. Spektrum infra merah suatu molekul adalah hasil transisi antara tingkat energi vibrasi yang berlainan. Spektrum infra merah suatu senyawa merupakan alur grafik antara bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) dengan transmittan (T) dan antara panjang gelombang dengan transmittan karena adanya hubungan antara T dan A, maka spektrum infra merah dapat juga merupakan alur antara panjang gelombang dengan absorban. *Infrared spectroscopy* dapat digunakan untuk mengidentifikasi komposisi polimer, memonitor proses polimerisasi, karakterisasi struktur polimer, dan menginvestigasi proses degradasi polimer.

Pada penelitian ini inisiator yang digunakan bervariasi persentasenya yaitu 1%, 1,5%, dan 2%. Variasi tersebut bertujuan untuk melihat pengaruh persentase tersebut terhadap keberhasilan kopolimerisasi *grafting*. Untuk melihat tingkat keberhasilan *grafting* terhadap persentase inisiator maka dilakukan karakterisasi kopolimer yang terbentuk dengan menggunakan FTIR. Karakterisasi kopolimer dengan instrument FTIR dilakukan untuk membuktikan terjadinya kopolimerisasi DPKA-g-PS dari perubahan bilangan gelombang antara karet alam yang tidak

*digrafting* dengan polistirena dan karet alam yang *digrafting* dengan polistirena yang menggunakan variasi persen inisiator.

Inisiator konsentrasi 1% indikasi keberhasilannya terdapat pada gambar 1. yang merupakan hasil analisa FTIR dari ST:KA (40:60) dengan 1% inisiator. Selain itu, gambar 2. juga menunjukkan hasil analisa FTIR yang mengindikasikan keberhasilan kopolimerisasi dari persentase inisiator 2%. Sedangkan, untuk inisiator 1,5% terdapat pada gambar 4.

#### Pengaruh Komposisi ST:KA pada Tingkat Keberhasilan Kopolimerisasi *Grafting*

Kopolimerisasi *grafting* dalam penelitian ini berlangsung secara emulsi dan mengikuti mekanisme radikal bebas yang terdiri dari 3 tahapan reaksi, meliputi inisiasi, propagasi, dan terminasi. Menurut Odian (1991), polimerisasi emulsi merupakan proses polimerisasi yang digunakan untuk beberapa reaksi polimerisasi radikal bebas antara 2 fase cairan yang tidak saling larut. Proses polimerisasi ini melibatkan polimerisasi monomer dalam bentuk emulsi sehingga proses polimerisasi mudah dikontrol. Syarat agar polimerisasi ini dapat berlangsung ialah adanya monomer, air, inisiator yang larut dalam air, dan surfaktan. Monomer yang digunakan pada penelitian ini yaitu stirena yang akan di *grafting* pada lateks karet alam.

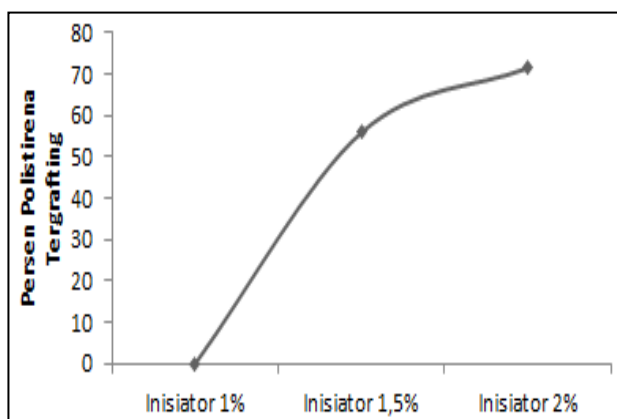
Komposisi stirena sangat berpengaruh terhadap visualisasi fisik dari koagulum kopolimer yang dihasilkan. Sifat polistirena yang putih menjadi penyebab warna koagulum kopolimer menjadi semakin putih dengan bertambahnya konsentrasi polistirena yang terikat pada DPKA. Selain itu, jumlah stirena juga berakibat pada bertambahnya kekerasan kopolimer yang dihasilkan karena dipengaruhi oleh sifat dasar dari stirena. Kemudian, mengakibatkan struktur molekul kopolimer yang dihasilkan membentuk jaringan semi kristalin, yaitu sebagian rantai bersifat kristalin dan selebihnya bersifat amorf. Rantai kristalin dengan susunan yang teratur membawa sifat kaku dan keras, sedangkan susunan rantai amorf bersifat lebih rapuh.

#### Pengaruh Persentase Inisiator dengan Polistirena yang *Tergrafting*

Proses ekstraksi dilakukan pada beberapa sample kopolimerisasi yang menghasilkan permukaan lateks *crepe* yang keras. Hal ini disebabkan struktur permukaan lateks *crepe* yang keras sudah dibuktikan mengandung

polistirena yang *tergrafting* pada *backbone* karet alam melalui analisa FTIR.

Proses ekstraksi dilakukan dengan menggunakan Metil Etil Keton (MEK) selama 16 jam pada temperatur 80°C. Tujuan proses ekstraksi untuk menghilangkan polistirena-polistirena yang tidak *tergrafting* di dalam permukaan lateks *crepe* (Sondari et al. 2010). Selain itu, proses ekstraksi dapat juga mengetahui persentase polistirena *tergrafting*.

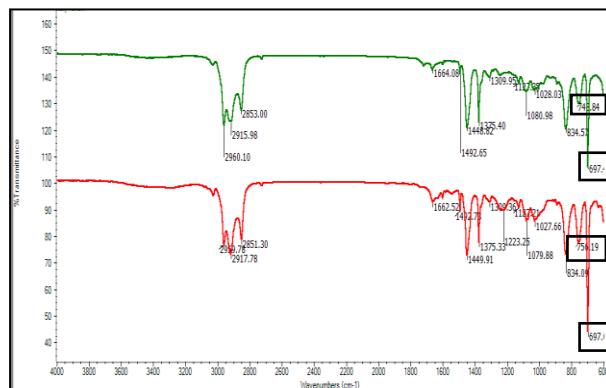


Gambar 3. Grafik Hasil Perhitungan Persen Polistirena Tergrafting pada Kopolimer ST:KA (30:70) dengan Variasi Konsentrasi Inisiator

Berdasarkan gambar 3. pada kopolimer ST:KA 30:70 dengan variasi inisiator 1%, 1,5%, dan 2% menunjukkan nilai persen polistirena *tergrafting* masing-masing yaitu, 0%; 55,890%; dan 71,476%. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi inisiator yang ditambahkan ke dalam proses kopolimerisasi akan mempengaruhi persen polistirena yang *tergrafting* di dalamnya. Pada rasio ST:KA (30:70) dengan inisiator 1%, persen polistirena *tergrafting* masih 0% disebabkan jumlah inisiator dengan konsentrasi 1% pada rasio ST:KA (30:70) radikal bebas yang terbentuk belum mampu membuat stirena berdifusi ke dalam partikel karet alam sehingga stirena tidak *tergrafting* dan hanya menempel di permukaan karet (Dung et al. 2017). Hal tersebut terjadi karena jumlah inisiator 1% hanya 0,193 gram, sedangkan untuk 1,5% dan 2% mencapai 0,289 gram dan 0,386 gram dengan massa karet alam yang sama yaitu sebesar 78,947 gram.

Selain itu, konsentrasi inisiator dari 1%-2% menunjukkan nilai persentase polistirena *tergrafting* terus meningkat pada jumlah ratio ST:KA yang sama sampai mencapai titik optimum dan selanjutnya penambahan konsentrasi inisiator tersebut akan menurunkan persen polistirena *tergrafting* (Pukkate et al. 2008). Hal ini dapat terjadi karena konsentrasi inisiator

yang di tambahkan kedalam proses kopolimerisasi akan meningkatkan jumlah radikal bebas sehingga akan memungkinkan *chain transfer* antara radikal bebas tersebut dengan polimer sekunder. Oleh sebab itu, proses homopolimerisasi antara stirena membentuk polistirena lebih cepat terjadi di bandingkan polimer yang *tergrafting* kedalam punggung karet alam (Sondari et al. 2010).



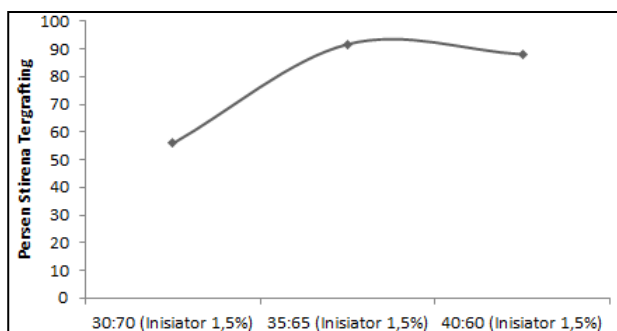
Gambar 4. Spektrum FTIR dengan komposisi ST:KA (30:70) dan inisiator 1,5% sebelum (atas) dan sesudah ekstraksi (bawah)

Proses ekstraksi juga dianalisa kualitatif lanjut dengan menggunakan FTIR untuk membuktikan gugus benzena dari polistirena *tergrafting* pada *backbone* karet alam. Berdasarkan gambar 2. terlihat adanya gugus benzena yang ditunjukkan pada panjang gelombang sekitar 696,73  $\text{cm}^{-1}$  dan 755,67  $\text{cm}^{-1}$ , sedangkan pada Gambar 4. pada 697,4  $\text{cm}^{-1}$  dan 756,19  $\text{cm}^{-1}$ . Hal ini membuktikan bahwa setelah proses ekstraksi masih terdapat polistirena yang *tergrafting* di dalam *backbone* karet alam.

#### Pengaruh Rasio ST:KA dengan Polistirena yang Tergrafting

Proses ekstraksi pada hasil kopolimer yang telah *crepe* dengan permukaan yang keras juga dilakukan pada variasi rasio ST:KA yang berbeda. Proses ekstraksi juga dilakukan dengan menggunakan Metil Etil Keton (MEK) yang mampu melarutkan polistirena yang tidak *tergrafting* selama 16 jam pada suhu 80°C. Variasi rasio ST:KA dilakukan untuk memperlihatkan pengaruh rasio atau konsentrasi monomer terhadap persen polistirena yang *tergrafting* pada *backbone* karet alam, karena konsentrasi monomer adalah salah satu faktor dalam keberhasilan proses kopolimerisasi *grafting* (Bhattacharya dan Misra 2004).

Menurut penelitian Sun et al (2003), menjelaskan bahwa polistirena yang *tergrafting* atau efisiensi *grafting* akan meningkat dengan seiringnya peningkatan konsentrasi dari monomer sampai mencapai batas tertentu dan menurun apabila konsentrasi monomer terus ditingkatkan. Hal ini terjadi karena peningkatan konsentrasi monomer pada awalnya akan menutup semua punggung karet alam sampai batas tertentu, kemudian peningkatan konsentrasi monomer selanjutnya akan membuat monomer bereaksi menjadi homopolimer lebih cepat di dibandingkan proses *grafting* (Bhattacharya, dan Misra 2004).

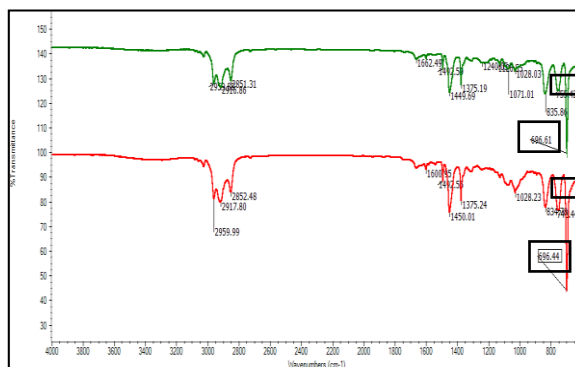


Gambar 5. Grafik Hasil Perhitungan Persen Polistirena Tergrafting pada Inisiator 1,5% dengan Variasi Rasio ST:KA

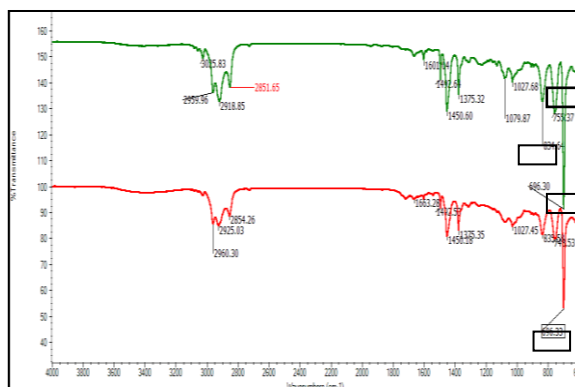
Berdasarkan gambar 5. pada variasi ST:KA dengan inisiator 1,5% menunjukkan persen polistirena *tergrafting* masing-masing yaitu, 55,89%; 91,7315%; dan 88,0743%. Dari ketiga variasi menunjukkan bahwa rasio ST:KA mempengaruhi nilai dari persen polistirena yang *tergrafting* pada punggung karet alam. Pada rasio ST:KA (35:65) dan (40:60), persen polistirena *tergrafting* meningkat masing-masing adalah 55,89% dan 91,7315% , tetapi pada rasio ST:KA (30:70) terjadi penurunan menjadi 88,0743%. Hal ini kemungkinan terjadi disebabkan oleh reaksi *grafting* yang terjadi pada permukaan partikel karet alam yang utamanya terjadi di *shell* dari partikel. Proses *grafting* terjadi pada *shell thickness* di *second-stage* polimer, sehingga tentunya akan menurunkan area kontak antara monomer dan karet alam.

Oleh karena itu, peningkatan rasio stirena dalam proses *grafting* setelah batas optimumnya, akan semakin mempersulit terjadinya proses difusi monomer ke dalam rantai karet alam dibandingkan dengan kopolimerisasi monomer itu sendiri (Arayaprane 2001). Sehingga persen polistirena yang *tergrafting* akan menurun dengan meningkatnya ratio ST:KA setelah mencapai titik optimumnya.

Berdasarkan gambar 4. terlihat adanya gugus benzena yang ditunjukkan pada panjang gelombang sekitar 697,63  $\text{cm}^{-1}$  dan 748,84  $\text{cm}^{-1}$ , sedangkan pada gambar 6. pada 696,44  $\text{cm}^{-1}$  dan 748,44  $\text{cm}^{-1}$ , kemudian pada gambar 7. terdapat pada 696,33  $\text{cm}^{-1}$  dan 748,53  $\text{cm}^{-1}$  . Hal ini membuktikan bahwa setelah proses ekstraksi masih terdapat stirena yang *tergrafting* di dalam punggung karet alam pada konsentrasi inisiator yang sama dan komposisi ST:KA yang berbeda.



Gambar 6. Spektrum FTIR Sample Komposisi ST:KA (35:65) dengan Inisiator 1,5% sebelum (atas) dan sesudah ekstrak (bawah)



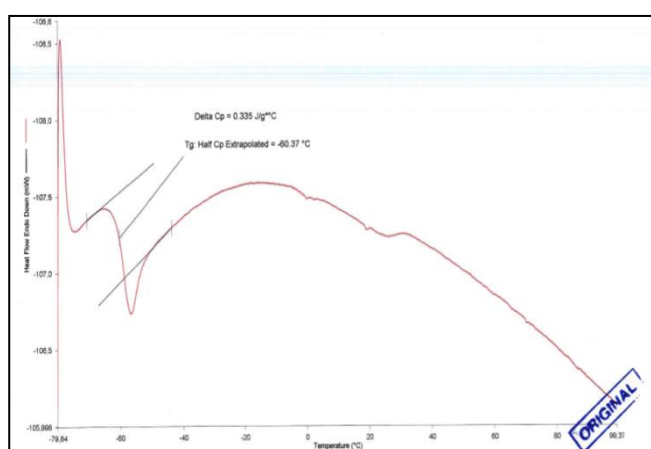
Gambar 7. Spektrum FTIR Sample Karet dengan Komposisi ST:KA (40:60) dengan Inisiator 1,5% sebelum (atas) dan sesudah ekstrak (bawah)

#### Sifat Termal Menggunakan Differential Scanning Calorimetry (DSC)

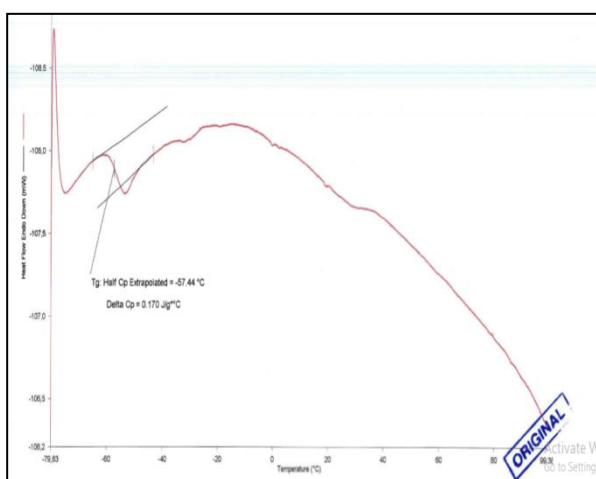
Sifat termal DPKA, kopolimer *grafting*, dan *Stirene Butadiene Rubber* (SBR) dianalisa menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) untuk mengetahui temperatur transisi gelasnya (Tg). Temperatur Tg adalah suhu dimana sifat polimer yang keras, kaku, getas, padat seperti gelas berubah menjadi elastis, lunak, fleksibel seperti fluida. Semakin tinggi temperatur Tg berarti bahan semakin keras dan semakin rendah temperatur Tg berarti bahan semakin elastis

(Handayani et al. 2011). *Grafting* stirena pada karet alam meningkatkan temperatur Tg sehingga karet lebih keras tetapi masih dibawah suhu kamar sehingga sifatnya tetap elastis. Hasil pengujian menunjukkan bahwa temperatur Tg pada karet alam yang digrafting dengan stirena lebih tinggi dibandingkan dengan DPKA.

Dari hasil pengujian DSC pada gambar 8. ditunjukkan bahwa temperatur Tg dari vulkanisat DPKA sebesar  $-60,37^{\circ}\text{C}$ . Kemudian pada gambar 9. ditunjukkan bahwa hasil pengujian DSC dari karet alam yang digrafting dengan stirena didapatkan temperatur Tg sebesar  $-57,44^{\circ}\text{C}$ . Hal ini menunjukkan bahwa *grafting* karet alam dengan stirena menyebabkan elastisitas karet sedikit berkurang.



Gambar 8. Hasil pengujian DSC DPKA vulkanisat



Gambar 9. Hasil pengujian DSC DPKA-g-PS vulkanisat

## KESIMPULAN

Peningkatan rasio monomer stirena terhadap karet alam akan memberikan hasil kopolimerisasi yang

semakin baik (permukaan keras) sampai mencapai titik optimumnya, lalu jumlah monomer yang terlalu sedikit akan menurunkan hasil kopolimerisasi (permukaan lunak). Karakterisasi dan hasil kopolimerisasi adalah memiliki permukaan karet yang keras, memiliki gugus benzena pada analisa FTIR, dan temperatur Tg mencapai  $-57,44^{\circ}\text{C}$ .

Pengaruh variasi persen inisiator yang ditambahkan akan meningkatkan polistirena yang tergrafting, persen inisiator yang ditambahkan akan mencapai titik optimum dan akan menurunkan polistirena yang tergrafting jika telah melebihi titik optimum. Rasio monomer dan persen inisiator akan mempengaruhi persen polistirena tergrafting di dalam tulang punggung karet alam.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak terkait penelitian ini terutama analis dan teknisi di Laboratorium Rekayasa Proses Produk Industri Kimia FT Unsri dan Laboratorium Kimia dan Fisika, Puslit Karet, Bogor. Ucapan terima kasih juga disampaikan ke Lembaga Penelitian Unsri atas Hibah Penelitian Unggulan dana PNPB.

## DAFTAR PUSTAKA

- Arayaprane, W., Prasassarakich, P., dan Rempel, G.L. (2001). Sythesis of Graft Copolymers from Natural Rubber Using Cumene Hydroperoxide Redox Initiator. *Journal of Applied Polymer Science*. 83: 2993-3001.
- Bhattacharya, A., Misra, B.N. (2004). Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers: Techniques, Factors and Applications. *Progress in Polymer Science*. 29 (8): 767–814.
- Budianto, E., dkk. (2008). Pengaruh Teknik Polimerisasi Emulsi Terhadap Ukuran Partikel Kopoli(Stirena/Butil Akrilat/Metil Metakrilat). *Makara Sains*. 12(1): 15-22.
- Dung, T.A., Nhan, N.T., Thuong, N.T., Nghia, P.T., Yamamoto, Y., Kosugi, K., Kawahara, S. dan Thuy, T.T. (2017). Modification of Vietnam Natural Rubber via Graft Copolymerization with Styrene. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 28(4): 669–675.
- Handayani, H., Muhammad F.I. dan Kuncoro I. (2011). Karakteristik Sifat Fisik dan Ketahanan terhadap Minyak dari Karet Alam Epoksi. *Jurnal Penelitian Karet*. 29(1): 49-62.



- Kawahara, S. dan Chaikumpollert, O. (2012). Nanomatrix Structure Formed for Natural Rubber. *Gigaku*. (1): 1-8.
- Luo, P. dan Wu, G. (2012). Thermo-Mechanical Degradation-Induced Grafting of Poly(styrene-acrylonitrile) to Chlorinated Polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 97(5) : 766-770.
- Marlina, P. dan Prasetya, H.A. (2017). Karakteristik Karet *Sheet* dengan Bahan Baku Komposit Modifikasi Pati-Lateks. *Jurnal Dinamika Penelitian Industri*. 28 (2): 112-119.
- Odian, G. (1991). *Principles of Polymerization Fourth Edition*. J. Wiley: New York.
- Nakason, C., Pechurai, W., Sahakaro, K. dan Kaesaman, A. (2006). Rheological, Thermal, and Curing Properties of Natural Rubber-g-Poly(methyl methacrylate). *Journal of Applied Polymer Science*. 99(4): 1600-1614.
- Nampitch, T. dan Buakaew, P. (2006). The Effect of Process Factors on the Mechanical Properties of Styrene-NR Elastomers Containing Natural Rubber-Graft-Polystyrene. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*. 40 (Supp 1.): 1–6.
- Prasassarakich, P., dkk. (2001). Enhanced Graft Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile Natural Rubber. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 34(2): 249–253.
- Pukkate, N., Yamamoto, Y. dan Kawahara, S. (2008). Mechanism of Graft Copolymerization of Styrene onto Deproteinized Natural Rubber. *Colloid Polym Sci*. 286: 411-416.
- Puspitasari, S., dkk. (2015). Kajian Modifikasi Kimia secara Kopolimerisasi Cangkok pada Pembuatan Karet Alam Termoplastik. *Warta Perkaratan*. 34(1) : 65-76.
- Sari, T. I., dkk. (2015). The Effect of Styrene Monomer in the Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Deproteinized Natural Rubber. *International Journal of Technology*. 6 (7): 1164-1173.
- Siregar, R.M. (2014). Penentuan Plastisitas Awal dan Plastisitas Retensi Indeks Karet. *Jurnal Pengabdian Masyarakat*. 22 (77): 1-5.
- Sondari, D. , Haryono A., Ghozali M., Randy A., Suhardjo K.A. dan Surasno. (2010). Pembuatan Elastomer Termoplastik Menggunakan Inisiator Pottasium Persulfate dan Ammonium Peroxodysulfate. *Jurnal Sains Materi Indonesia*. 12(1): 41-45.
- Sun T, Xu P, Liu Q, Xue J, dan Xie W. 2003. Graft Copolymerization of Methacrylic Acid Onto Carboxymethyl Chitosan. *Eur Polym J*. 39: 189-92.
- Tho, N. V., dkk. (2001). A Comparative Study of Styrene Polymerization in Deproteinized and Undeproteinized Natural Rubber Latex. *Rubber Chemistry and Technology*. 75 : 1-8.
- Weerts, P. A., Van der loos, J. L. dan German, A.L. (1989). Emulsion Polymerization of Butadiene, 1: The Effect of Initiator and Emulsifier Concentration. *Makromolekulare Chemie*. 190 (4): 777-788.
- Zhang, J.L., Chen, H.X., Ke, C.M., Zhou, Y., Lu, H.Z. dan Wang, D.L. (2012). Graft Polymerization of Styrene onto Waste Rubber Powder and Surface Characterization of Graft Copolymer. *Polymer Bulletin*. 68(3): 789–801.