



Pembuatan Elastomer Termoplastik Menggunakan Inisiator Kalium Persulfat dan Amonium Peroksi Disulfat

Dewi Sondari,¹ Agus Haryono,¹ M. Ghazali,¹ Ahmad Randy,¹ Kuntari Adi Suhardjo,² Ariyadi B.,² Surasno²

¹*Polymer Chemistry Group, Research Center for Chemistry
Indonesian Institute of Sciences*

*Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314 - INDONESIA
Phone: +62-21-7560929, Fax: +62-21-7560549*

²*Balai Besar Bahan dan Barang Teknik*

*Departemen Perindustrian Republik Indonesia
Jl. Sangkuriang No.14 Bandung 40135 – INDONESIA
Phone: +62 22 250 4088, Fax: +62 22 2502027*

E-mail: ¹sondaridewi@yahoo.com , ²kuntari_b4t@yahoo.co.id

Abstrak. Elastomer termoplastik (ETP) adalah bahan polimer yang mempunyai sifat termoplastis dan elastis. Bahan ini mudah dicetak menjadi barang-barang jadi dan didaur ulang, sehingga untuk jangka panjang tidak merusak lingkungan. Telah dilakukan percobaan pembuatan elastomer termoplastik dengan menggunakan dua jenis inisiator yaitu kalium persulfat dan amonioium peroksi disulfat dengan perbandingan antara karet alam terhadap campuran monomer stiren/metil metakrilat adalah 50:50; 60:40% (v/v). Proses pembuatan elastomer termoplastik dilakukan dengan metoda grafting (cangkok) secara polimerisasi emulsi pada suhu 65°C selama 6 jam dengan menggunakan sodium dodesil sulfat sebagai emulsifier.

Hasil analisa FTIR menunjukkan bahwa proses grafting telah terjadi dengan munculnya peak baru pada panjang gelombang 1743 dan 1519 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus karbonil (C=O) dari metil metakrilat dan cincin benzen C=C yang berasal dari stiren. Dari spektrum ¹H NMR tampak adanya peak baru pada puncak pada $\delta = 7,1$ ppm merupakan proton aromatik dari gugus phenyl yang berasal dari stiren, puncak pada $\delta = 3,5$ ppm tampak proton methoxy dari gugus acrylic yang berasal dari metil metakrilat yang tergrafting dan puncak pada $\delta = 5,1$ ppm merupakan resonansi dari proton methyne yang berasal dari isopren. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi grafting dari metil metakrilat dan stiren terhadap tulang punggung karet alam.

Penggunaan inisiator mempengaruhi terhadap efisiensi grafting. Inisiator kalium persulfat menghasilkan efisiensi grafting 97,6% sedangkan efisiensi grafting dengan menggunakan inisiator amonioium peroksi disulfat sebesar 90,2%.

Kata kunci: elastomer termoplastik, grafting, polimerisasi emulsi, inisiator, emulsifier

Pendahuluan

Karet alam merupakan salah satu komoditi pertanian yang penting baik untuk lingkungan internasional dan terutama di Indonesia. Di Indonesia karet merupakan salah satu hasil pertanian terkemuka karena banyak menunjang perekonomian Negara. Sampai tahun 1992 ada tiga Negara yang menguasai pasaran karet dunia yaitu Indonesia, Thailand dan Malaysia¹.

Indonesia pada saat ini menghasilkan karet alam kurang lebih 2,7 juta ton/tahun, Malaysia 1,3 juta ton dan Thailand 3,3 juta ton, sedangkan jumlah produksi karet alam dunia sebesar 9.948.000 ton dan karet sintesis sebanyak

12.941.000 ton. Hanya sekitar 30% konsumsi karet alam yang digunakan untuk non ban, antara lain untuk sabuk berjalan, selang, alas kaki, dan produk lateks seperti sarung tangan, benang karet, busa, balon, kondom, kateter, dan lain-lain sedangkan 70% konsumsi karet alam digunakan untuk keperluan ban yang hanya merupakan sebagian kecil dari seluruh biaya penggunaan kendaraan bermotor².

Karet alam dibentuk oleh poliisoprena dengan susunan geometri 100% cis-1,4. Berat molekul berkisar 1-2 juta, sehingga mempunyai sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi dan sifat fisik seperti elastisitas, kuat tarik (tensile strength) dan

kepegasan (resilience) yang tinggi. Keteraturan geometri yang tinggi menambah kuat tarik pada saat diregangkan karena kristalisasi. Dengan sifat unggul ini karet alam digunakan untuk barang industri dan rekreasi terutama ban. Namun sifat yang tidak polar dan kandungan ikatan tak jenuh yang tinggi dalam molekul, karet alam tidak tahan oksidasi, ozonisasi, panas dan mengembang di dalam oli³.

Dengan keterbatasan sifat karet alam, penggunaannya pun terbatas. Hanya sekitar 30% konsumsi karet alam digunakan untuk non ban, antara lain untuk sabuk berjalan (conveyor belt), selang, alas kaki, dan produk lateks seperti sarung tangan, benang karet, busa, balon, mainan, kondom, kateter dan lain-lain. Konsumsi karet alam dalam bentuk lateks sekitar 10%. Penggunaan karet alam dalam sektor non ban belum tampak ada perkembangan baru disebabkan keterbatasan sifat-sifatnya.

Karet alam akan mengurangi ketergantungan konsumsi karet alam untuk ban dan sebaliknya dapat menggantikan karet sintetik sehingga diharapkan harga karet alam lebih mantap. Untuk meningkatkan nilai tambah dan produksi karet alam maka dilakukan modifikasi, salah satu jenis modifikasi dari karet alam adalah elastomer termoplastik.

Elastomer termoplastik (ETP) adalah bahan polimer yang mempunyai sifat termoplastis dan elastis. Bahan ini mudah di cetak menjadi barang-barang jadi dengan menggunakan mesin cetak yang biasa digunakan untuk mencetak bahan-bahan termoplastik. Elastomer termoplastik juga mudah di cetak dan didaur ulang, sehingga untuk jangka panjang tidak merusak lingkungan. Termoplastik yang termasuk dalam golongan elastomer termoplastik banyak sekali jumlahnya, tetapi semuanya dapat di golongkan menjadi enam golongan besar yaitu : styrenic block copolymer, elastomeric alloy, polyurethane ETP, copolyester ETP, polyamide ETP dan olefinic ETP.

Di dunia produksi elastomer termoplastik diperkirakan akan terus meningkat. Indonesia masih mengimpor elastomer termoplastik. Penggunaan utama elastomer termoplastik adalah untuk pembuatan adhesive dan pembuatan barang-barang cetak untuk suku cadang otomotif, footwear, alat kesehatan dan bahan konstruksi. Salah satu kelebihan barang yang dibuat dari elastomer termoplastik dibandingkan dengan yang dibuat dari karet alam adalah sifatnya yang dapat di daur ulang.

Barang cetak yang dibuat dari karet alam tidak dapat di daur ulang.

Elastomer termoplastik yang pertamakali ditemukan yaitu kopolimer triblok stirena-butadiena-stirena, dengan struktur umum (St)_n-(Bu)_m-(St)_p, yang bersifat sebagai elastomer yang berikatan silang secara fisik (physical crosslink). Oleh karena ikatannya adalah ikatan fisik maka ikatan tersebut mudah putus oleh panas, dan karena itu mudah di daur ulang.

Beberapa kelebihan elastomer termoplastik dibandingkan dengan vulkanisasi elastomer antara lain :

1. Sedikit/tidak perlu campuran : tidak memerlukan crosslink agent.
2. Proses pengerjaan lebih sederhana karena tidak perlu proses pencampuran.
3. Proses berlangsung lebih cepat : tidak memerlukan waktu untuk reaksi crosslinking.
4. Memerlukan energi lebih rendah karena prosesnya lebih cepat.
5. Barang jadinya dapat di daur ulang karena tidak terjadi crosslinking.
6. Dapat digunakan mesin cetak untuk termoplastik.
7. Elastomer termoplastik banyak digunakan dalam bentuk komposit, ataupun dalam bentuk blending sesuai dengan sifat-sifat yang diinginkan^{4,5,6}.

Metode Penelitian

Bahan dan Alat. Alat-alat yang digunakan yaitu erlenmeyer leher – tiga, pipet Mohr, gelas arloji, sudip, neraca analitik, *hot plate*, *stirer*, gelas piala, termometer, kertas saring, corong, Erlenmeyer, labu takar, *vacuum*, pipet tetes, labu soklet, gelas ukur, kondensor, oven vakum dan rotavapor.

Bahan yang digunakan antara lain sodium dodesil sulfat, monomer stiren, metil metakrilat, kalium persulfat, silikon oil, petroleum eter, metil etil keton (MEK), siklo heksan, aseton dan lateks karet alam.

Metode. Kopolimerisasi cangkok (grafting kopolimer) dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi monomer yang digunakan dengan karet alam. Perbandingan antara karet alam dengan monomer (stiren : metil metakrilat) adalah 50:50 ; 60:40 menggunakan inisiator kalium persulfat dan amonium peroksi disulfat.

Kopolimerisasi cangkok dilakukan dalam reaktor labu bulat 1cm³ yang dilengkapi dengan kondensor, termometer, dan pengaduk. Laterk karet alam, larutan berair emulsifier (SDS),

monomer (stiren dan metil metakrilat), inisiator (kalium persulfat atau amonium peroksi disulfat) dimasukkan ke dalam reaktor dan oksigen terlarut dihilangkan dengan cara mengalirkan gas nitrogen selama 30 menit. Temperatur polimerisasi dijaga konstan dengan *water bath* dari 65°C selama 6 jam. Dari polimer kasar yang didapatkan dipisahkan dan dikeringkan hingga berat konstan didalam oven vakum.

Dalam tahap ini pun dilakukan tahap penjernihan stiren yang tidak tercangkok dengan karet dengan cara dilakukan ekstraksi dengan sokletasi. Hasil kopolimerisasi cangkok dibuat timbel, kemudian di tambahkan metil etil keton sebanyak 200 mL dan dilakukan ekstaksi hingga 15 kali siklus setelah pencucian pertama dengan (mek) dilakukan pencucian kedua dengan pelarut aseton dan terakhir dicuci dengan petroleum eter (PE) sebanyak 15 kali siklus. Kemudian hasil sokletasi dikeringkan dalam oven vakum selama 1 hari. Hasil proses dapat dihitung (%) Grafting Efisien dengan rumus :

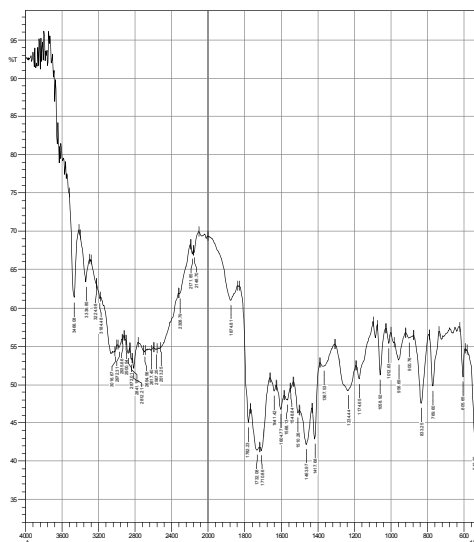
$$GE(\%) = \frac{\text{Berat total monomer yang tergrafting}}{\text{Berat total monomer dari polimer}} \times 100\%$$

Hasil dan Pembahasan

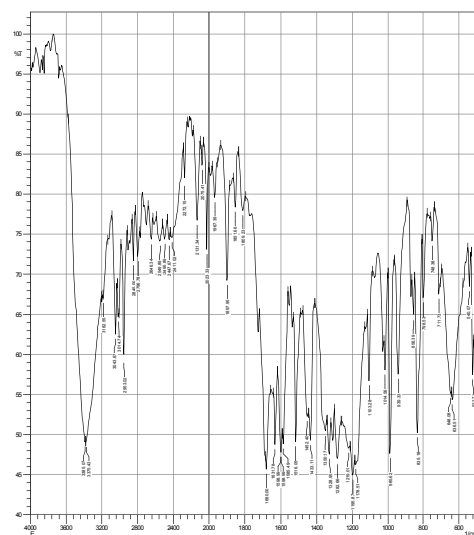
Proses terjadinya grafting dari monomer campuran antara stiren dan metil metakrilat terhadap tulang punggung karet alam dapat dibuktikan dengan menganalisis spektrum FT-IR dan NMR. Untuk melihat struktur morfologinya dianalisis dengan menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM).

Spektrum FT-IR dari produk elastomer termoplastik dari semua produk dapat dilihat bahwa puncak pada frekuensi (angka gelombang) 833 cm^{-1} menunjukkan pita dari $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$, pita $\text{C}=\text{O}$ dan pita $\text{C}=\text{C}$ dapat dilihat pada frekuensi 1743 dan 1519 cm^{-1} . Puncak yang membuktikan terjadinya grafting pada karet alam ditunjukkan dengan adanya gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) dari metil metakrilat dan $\text{C}=\text{C}$ cincin benzen yang berasal dari stiren. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi grafting dari metil metakrilat dan stiren terhadap tulang punggung karet alam.

Komposisi karet alam yang telah tergrafting oleh monomer stiren dan metil metakrilat ditentukan dengan menggunakan ^1H NMR, karet alam yang telah tergrafting dilarutkan dalam CDCl_3 .



(a)

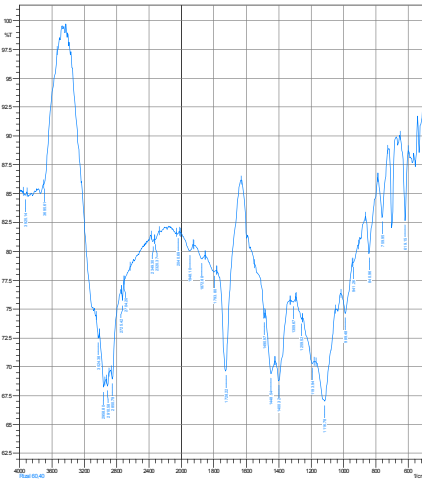


(b)

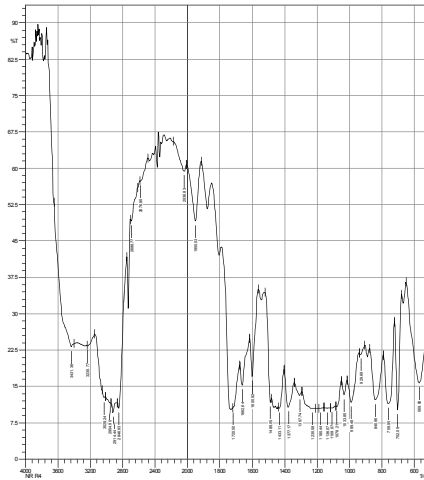
Gambar 1. Spektrum FTIR dari elastomer termoplastik dengan karet alam:stiren/metilmetakrilat (a) (50:50) ; *(b) (60:40) % (v/v); inisiator kalium persulfat.

Selanjutnya untuk melihat bahwa proses grafting monomer stiren dan metil metakrilat terhadap tulang punggung karet alam, maka dilakukan analisis ^1H NMR. Dari spektrum NMR, puncak pada $\delta = 7,1$ ppm (c) tampak proton aromatik dari gugus phenyl yang berasal dari stiren, puncak pada $\delta = 3,5$ ppm (b) tampak proton methoxy dari gugus acrylic yang berasal dari metil metakrilat yang tergrafting dan puncak pada $\delta = 5,1$ ppm (a) merupakan resonansi dari proton methyne yang berasal dari isopren.

Pembuatan Elastomer Termoplastik Menggunakan Inisiator Potassium Persulfate Dan Ammonium Peroksi Disulfate

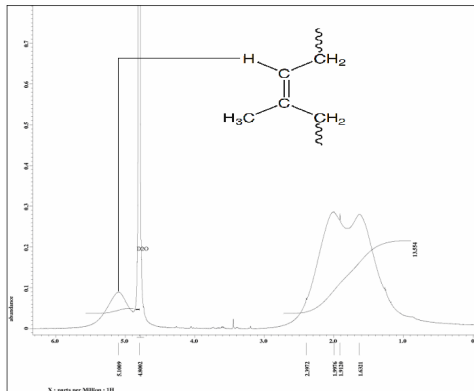


(c)

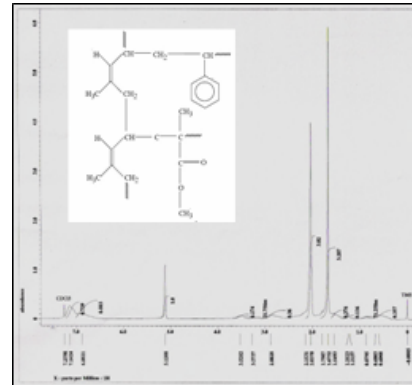


(d)

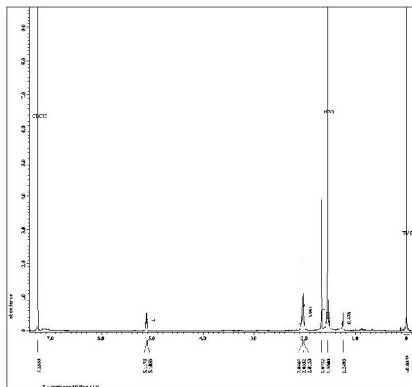
Gambar 2. Spektrum FTIR dari elastomer termoplastik dengan karet alam:stiren/metil metakrilat (c) (50:50); (d) (60:40) %(v/v); inisiator amonium peroksidisulfat



Gambar 3. Spektrum ¹H-NMR dari karet alam lateks



Gambar 4. Spektrum ¹H-NMR dari elastomer termoplastik, inisiator kalium persulfat



Gambar 5. Spektrum ¹H-NMR dari elastomer termoplastik, inisiator amonium peroksi disulfat

Variasi perbandingan karet alam terhadap monomer stiren dan metil metakrilat dilakukan pada formula A, B, C dan D. Variasi rasio karet alam dengan monomer adalah 50:50 dan 60:40 untuk formula A, B, dengan inisiator kalium persulfat dan formula C, D perbandingan karet alam dengan monomer adalah 50:50 dan 60:40 menggunakan inisiator amonium peroksi disulfat.. Inisiator yang digunakan sebesar 2% berat terhadap berat organik (berat total karet alam lateks dengan monomer stiren dan metil metakrilat). Sedangkan sodium dodesil sulfat (SDS) sebesar 5% berat terhadap berat organik digunakan sebagai emulsifier. Di antara keempat formula ini, didapatkan *grafting efficiency* (GE) tertinggi pada formula B sebesar (97.6 %). Pada

formula dengan perbandingan yang tepat, terjadi proses grafting polistiren dan polimetil metakrilat yang optimal. Jumlah monomer yang terlalu sedikit menghasilkan grafting efisiensi yang lebih kecil karena hanya sedikit monomer yang tergrafting. Sedangkan jumlah monomer yang terlalu banyak akan menyebabkan terjadinya homopolimerisasi monomer dan tidak tergrafting pada rantai utama poliisopren karet alam.

Kesimpulan

Proses pembuatan elastomer termoplastik dengan cara polimerisasi emulsi telah dilakukan antara karet alam lateks dengan campuran monomer stiren dan metil metakrilat menggunakan metoda grafting. Hasil analisa FTIR dan ¹H NMR menunjukkan bahwa proses grafting telah terjadi dengan efisiensi grafting maksimum pada komposisi karet alam lateks:monomer stiren = 60:40, dengan menggunakan inisiator kalium persulfat sebesar 97,6%.

Penghargaan. Ucapan terimakasih penulis sampaikan kepada Pimpinan proyek DIPA Tematik LIPI Anggaran Tahun 2009 dan seluruh anggota laboratorium polimer Bidang Teknologi Proses dan Katalisis yang telah memberikan bantuan dan dukungannya.

Pustaka

1. <http://www.indonesia.go.id/id/index.php>, REPUBLIK INDONESIA-Ekspor Karet Alam Capai US\$ 4,6 Miliar.
2. <http://www.riaupos.com/v2/content/view/8262>, Riau Pos dotCom-Raja Produk Karet Alam Dunia.
3. Fatimah, C. Z., "Karet". Karya ilmiah Ilmu Kimia. Universitas Sumatera Utara, 2006.
4. Bhowmick, A. K., White, J.R., Thermal, UV-and Sunlight Ageing of Thermoplastic Elastomeric Natural Rubber-Polyethylene Blends. *Journal of Materials Science*, 2002, 37, 5141-5151.
5. Nampitch, T. Vatanatham, T., Grafting Efficiency of Emulsion Copolymerization of Styrene on Natural Rubber Latex. *Technology and Innovation for Sustainable Development Conference*, 2006, 28-32.
6. Pukkate, N. Yamamoto, Y., Mechanism of Graft Copolymerization of Styrene onto Deproteinized Natural Rubber. *Colloid Polym. Sci.*, 2008, 286, 411-416.
7. Rahma, N.A., Pembuatan Elastomer Termoplastik dari Karet Alam Stiren dengan Proses Copolymerization Graft, *Institut Pertanian Bogor*, 2009.
8. Cowd, M.A. Kimia Polimer. Penerbit Institut Teknologi Bandung, Bandung, 1991.
9. http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_rubber
10. Arayaprane, W., dkk., Synthesis of Graft Copolymers from Natural Rubber using Cumene Hydroperoxide Redox Initiator. *J.Applied Polychem.Sci.*, 2001, 01.83, 2993-3001.
11. Bogner, A.. Grafting characterization of natural rubber latex particles:wet STEM imaging contributios, Prancis, 2008.
12. Rao, V., Johns, J., Thermal Behaviour of Chitosan/Natural Rubber Latex Blends: TG and DSC Analysis, *J. Therm. Anal. Cal.*, 2008, 92(3), 801-806.