

## KAJIAN MODIFIKASI KIMIA SECARA KOPOLIMERISASI CANGKOK PADA PEMBUATAN KARET ALAM TERMOPLASTIK

*Review of Chemical Modification by Graft Copolymerization on the Manufacturing of Thermoplastic Natural Rubber*

Santi Puspitasari, Emil Budianto, dan Dadi R. Maspanger

Pusat Penelitian Karet  
Jl. Salak Nomor 1 Bogor 16151  
Email: shanty\_bptkbr@yahoo.co.id

Departemen Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Indonesia  
Kampus UI Depok, Depok 16424  
Email: emilb@ui.ac.id

Diterima tanggal 2 Desember 2014/Direvisi tanggal 3 Maret 2015/Disetujui tanggal 10 Maret 2015

### Abstrak

Modifikasi diperlukan untuk memperbaiki kelemahan karet alam sehingga dapat memperluas aplikasinya dalam industri. Salah satu modifikasi kimiawi pada lateks karet alam terdeproteinisasi dapat dilakukan secara 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. Kopolimerisasi cangkok umumnya dilakukan dengan teknik polimerisasi emulsi mekanisme radikal bebas. Keberhasilan reaksi kopolimerisasi cangkok yang ditunjukkan dengan efisiensi cangkok yang tinggi dipengaruhi oleh rasio karet terhadap monomer, serta pemilihan jenis dan dosis inisator maupun emulsifier. Hasil kopolimer yang terbentuk dapat dikonfirmasi melalui analisis kualitatif maupun kuantitatif. Dalam industri kopolimer karet alam dengan monomer vinilik dapat digunakan sebagai perekat atau adhesif, *compatibilizer agent*, *surface modified agent*, *hardness modifier*, serta industri alas kaki. Oleh karena itu penelitian dan pengembangan tentang kopolimerisasi cangkok karet alam dapat mendukung kemajuan agroindustri karet alam nasional.

Kata kunci: Karet alam, termoplastik, monomer vinilik

### Abstract

*Chemical modification is needed to improve the weakness of natural rubber (NR) properties, so it can enlarge its application in industry. Grafted copolymerization of vinylic monomer onto deproteinized natural rubber is one of chemical modification to produce thermoplastic natural rubber where the product is rigid, hard, stiff, easily process and has high oxidation resistance. Grafted copolymerization is carried out by free radical emulsion polymerization. Grafting efficiency of grafted copolymerization is affected by ratio natural rubber latex to vinylic monomer, type and concentration of initiator or emulsifier. The graft copolymer formed can be characterized by qualitative and quantitative analysis. In industry, the graft copolymer thermoplastic NR-vinylic monomer can be used as adhesive, compatibilizer agent, surface modified agent, hardness modifier, and shoe industry. So, research in graft copolymerization of natural rubber can support the development of national natural rubber industries.*

*Keywords : Natural rubber, thermoplastic, vinylic monomer*

### Pendahuluan

Karet alam merupakan contoh polimer alami dengan berbagai karakteristik yang dapat dimodifikasi sehingga diperoleh sifat baru yang diinginkan (Arayaprane et al.,

2003). Karakteristik unggul dari vulkanisat karet alam akibat pengaruh dari berat molekul yang tinggi (1-2 juta) ditunjukkan dari sifat mekanik seperti elastisitas (kuat tarik dan perpanjangan putus) dan kepegasan, ketahanan terhadap abrasi, serta sifat dinamikanya. Namun demikian karet alam diketahui tidak tahan terhadap serangan oksidasi dan cuaca (ozon) karena mengandung ikatan rangkap dalam rantai molekulnya, serta tidak tahan terhadap pelarut hidrokarbon dan minyak. Modifikasi terutama dimaksudkan untuk mengeliminasi kelemahan karet alam (Hashim *et al.*, 2002; Che Man *et al.*, 2006; Sondari *et al.*, 2010) bahkan pada beberapa teknik modifikasi dapat dihasilkan karet alam yang memiliki karakteristik menyerupai karet sintetik. Dengan demikian diharapkan dapat menambah diversifikasi produk karet alam yang pada akhirnya akan meningkatkan konsumsi karet alam oleh sektor hilir agroindustri karet alam nasional.

Pada prinsipnya modifikasi karet alam dapat dilakukan secara fisik dan kimiawi. Modifikasi secara fisik umumnya lebih sulit dibandingkan kimiawi karena adanya ketidaksesuaian (*incompatibility*) pada tingkat molekuler antara karet alam dengan zat pemodifikasi sehingga pada prosesnya perlu ditambah dengan *compatibilizer agent* (Che Man *et al.*, 2008). Modifikasise secara fisik sering kali menggunakan karet alam fasa padat seperti karet sit asap dan SIR 20 yang diolah dengan teknik pencampuran (*blending*) (Bhattacharya dan Misra, 2004). Sedangkan modifikasi kimiawi dapat dijalankan baik pada fasa padat maupun cair (lateks dan larutan) (Hashim *et al.*, 2002 dalam Che Man *et al.*, 2008; Arayaprane, 2001). Menurut Hashim *et al.* (2002), modifikasi kimiawi terhadap molekul karet alam dapat dikelompokkan menjadi tiga kategori yaitu

- a. Pengaturan ulang ikatan antar atom tanpa penambahan atom baru pada rantai molekul karet alam. Contoh siklisasi, cis-trans isomerisasi, dan depolimerisasi (pemutusan rantai molekul karet).
- b. Penambahan (adisi) gugus fungsi baru atau penggantian (substitusi) atom pada

ikatan rangkap atom karbon pada rantai molekul karet alam. Misalnya dalam pembentukan *chlorinated NR*, *hydrochlorinated NR* dan karet alam terepoksidasi.

- c. Penempelan atau pencangkakan polimer lain pada rantai molekul karet alam yang saling berikatan secara kovalen. Seperti karet alam termoplastik yang tersusun atas hasil kopolimerisasi cangkak antara karet alam dengan monomer termoplastik.

Modifikasi kimiawi karet alam yang telah berhasil hingga memasuki tahap komersialisasi antara lain karet alam terepoksidasi (*Epoxidized Natural Rubber*, ENR) sebagai karet alam tahan minyak yang dapat mensubstitusi karet sintetik EPDM, karet alam terdeproteinisasi (*Deproteinized Natural Rubber*, DPNR) sebagai karet alam yang memiliki *damping properties* yang unggul, dan karet alam termoplastik (TPNR) dari kopolimer karet alam dengan monomer vinilik. Malaysia memegang merek dagang produk hasil modifikasi karet alam berupa ekoprena untuk ENR, Pureprena untuk DPNR, dan MG Heveaplus untuk TPNR hasil kopolimerisasi cangkak karet alam dengan poli metil metakrilat. Perkembangan terkini, para penelitimemperkenalkan karet modifikasi jenis baru yang dikenal dengan karet TSR LoV (*technically Standard Rubber Low Constant Viscosity*). Karet jenis ini memiliki keunggulan viskositas Mooney yang rendah dan konstan sehingga sifat mekaniknya sangat baik dan mudah diproses (Kawazura dan Kakubo, 2009).

Salah satu faktor pembatas keberhasilan modifikasi karet alam secara kimiawi adalah adanya kandungan protein dalam lateks karet alam yang menyebabkan efisiensi modifikasi menjadi rendah (Che Man *et al.*, 2008). Pengaruh protein akan sangat besar terutama pada modifikasi yang dijalankan secara teknik kopolimerisasi cangkak lateks karet alam dengan mekanisme radikal bebas. Hal ini dikarenakan reaktivitas radikal bebas dapat diterminasi oleh protein selama reaksi kopolimerisasi cangkak karet alam berlangsung (Kreua-ongarjnucool *et al.*, 2012). Oleh karena

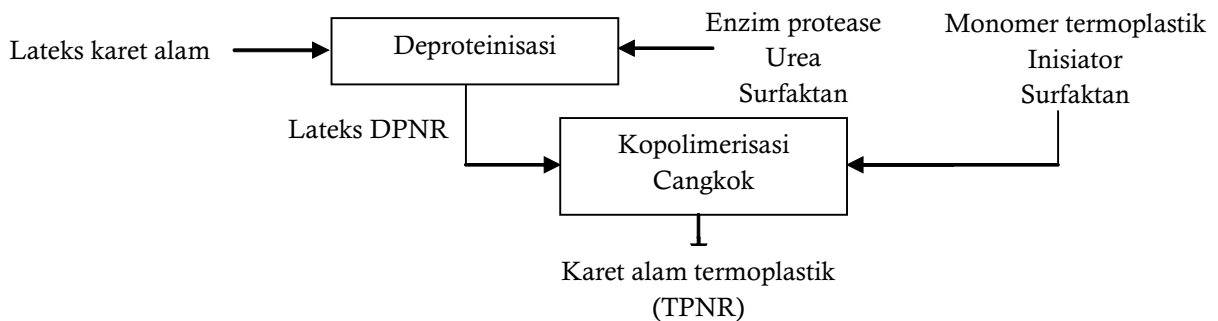
itu, pengurangan kandungan protein (deproteinisasi) dalam lateks karet alam dinilai cukup penting sebelum lateks karet alam digunakan dalam reaksi kopolimerisasi cangkok maupun modifikasi kimiawi lainnya. Secara umum tahapan dalam pembuatan TPNR secara kopolimerisasi cangkok pada fasa lateks dijabarkan pada Gambar 1. Selanjutnya penjelasan pada setiap tahap dalam manufaktur TPNR akan dibahas dalam bab berikutnya.

### Deproteinisasi Karet Alam

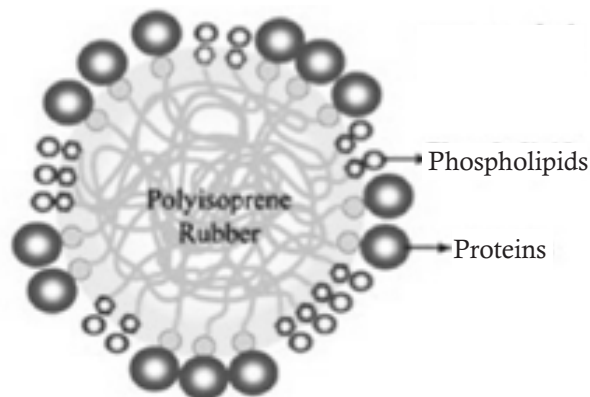
Protein, lipid, dan phospholipid merupakan lapisan pelindung yang menyelubungi dan terikat pada ujung rantai molekul partikel karet alam dalam lateks. Lipid berfungsi sebagai jembatan yang saling

berikatan dengan protein maupun lipid dari rantai molekul karet lain (Tanaka *et al.*, 1996). Konfigurasi lapisan protein dan phospholipid dalam partikel karet alam disajikan pada Gambar 2. Total jumlah protein dalam lateks mencapai 1,5 - 2% (15 mg/ml lateks). Protein tersebut terbagi menjadi protein larut air, protein terikat pada karbohidrat, dan terikat pada partikel karet yang terdistribusi dalam fraksi-fraksi lateks pada komposisi tertentu (Sell dan Visentainer, 2012). Fraksi karet mengandung protein sebesar 27%, 48% pada fraksi serum C dan 25% pada fraksi dasar.

Keberadaan protein berfungsi menjaga kestabilan lateks agar tidak cepat mengalami penggumpalan. Protein juga dapat menghalangi terjadinya reaksi modifikasi terhadap partikel karet alam bahkan memicu terjadinya reaksi samping saat modifikasi tersebut (Kawahara dan Chaikumpollert,



Gambar 1. Tahapan proses manufaktur TPNR.  
(Sumber: Nawamawat *et al.*, 2011)



Gambar 2. Lapisan protein dan phospholipid pada partikel karet alam  
Sumber: Nawamawat *et al.*, 2011.

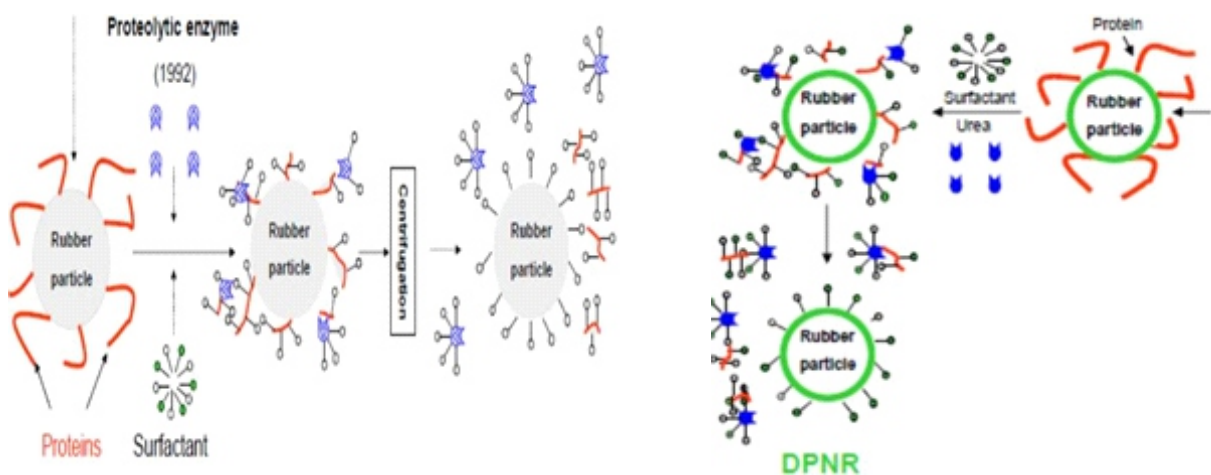
2012). Menurut Gelling (1991), protein akan meningkatkan kandungan gel yang dapat menghambat kemampuan dalam memodifikasi karet alam. Oleh karena itu perlu dilakukan usaha untuk mengurangi kandungan protein dalam karet alam sehingga, gugus fungsi yang akan bereaksi tidak terhalangi dan dapat langsung mencapai partikel karet alam.

Pengurangan protein dalam lateks karet alam berkaitan erat dengan metode untuk mengendalikan interaksi kimia-fisika antara karet dengan protein. Terdapat empat metode dalam deproteinisasi karet alam meliputi pencucian dengan surfaktan, reaksi hidrolisis dengan senyawa basa dan enzim protease serta radiasi lateks pada berbagai dosis sinar gamma untuk mengurangi protein larut air (Nawamawat *et al.*, 2010; Che Man, 2008). Pencucian lateks karet alam menggunakan surfaktan akan memindahkan protein yang menyelubungi partikel karet alam ke bagian serum (Nawamawat *et al.*, 2010). Enzim protease akan menguraikan protein dalam lateks, ditunjukkan oleh penurunan kadar nitrogen menjadi 0,02% (1/20 dari kondisi awal) (Kawahara dan Chaikumpollert, 2012). Dengan metode ini diperlukan pengaturan suhu dan waktu inkubasi yang ketat. Jika antara protein dengan partikel karet saling berikatan secara fisik, maka proses

penguraian protein dapat menggunakan urea. Faktor waktu dan suhu inkubasi serta konsentrasi urea berpengaruh terhadap efektivitas penguraian protein. Proses ini lebih menguntungkan dibandingkan deproteinisasi enzimatis karena hanya memerlukan waktu selama 1 jam pada suhu ruang dan dosis urea sebesar 0,1% (Kawahara dan Chaikumpollert, 2012). Mekanisme deproteinisasi enzimatis dan urea terlihat pada Gambar 3 (Ngia, 2009).

### Kopolimerisasi Cangkok Karet Alam dengan Monomer Termoplastik

Kopolimerisasi cangkok akan terjadi ketika monomer termoplastik menempel dan membentuk percabangan pada rantai utama molekul karet alam secara kovalen (Rabek, 1980; Arayapranee *et al.*, 2001; Bhattacharya dan Misra, 2004). Dengan demikian reaksi kopolimerisasi cangkok diperkirakan dapat menggabungkan karakteristik unggul antara karet alam dengan monomer termoplastik membentuk material baru disebut karet alam termoplastik yang kuat, keras, kaku, mudah dalam pemrosesan (Charmondusit *et al.*, 1998 in Sondari *et al.*, 2010), tahan oksidasi, dan memiliki daya rekat yang baik. Berbagai monomer termoplastik telah dicoba dicangkokkan pada karet alam seperti akrilonitril, akrilamida, dan vinilik. Diantara



Gambar 3. Mekanisme deproteinisasi enzimatis (kiri) dan urea (kanan).  
(Sumber: Ngia, 2009)

ketiga monomer tersebut, monomer termoplastik golongan vinilik misalnya metil metakrilat (MMA) dan stirena (ST) diketahui mampu memberikan efisiensi cangkok tertinggi (Arayaprane et al., 2002; Che Man et al., 2008).

Che Man et al (2008) menerangkan reaksi kopolimerisasi cangkok dapat dijalankan pada berbagai metode yang setiap prosedur akan menghasilkan efisiensi cangkok dan morfologi bentuk partikel yang berbeda karena dipengaruhi oleh kompatibilitas antara kedua polimer yang saling dicangkokkan dan mekanisme reaksi yang terjadi. Kopolimerisasi cangkok monomer vinilik pada latek karet alam umumnya dijalankan secara kopolimerisasi emulsi (Arayaprane et al., 2002; Oliveira, 2005 in Chumsamrong dan Monprasit, 2007) dengan mekanisme polimerisasi adisi (pembentukan radikal bebas). Proses kopolimerisasi emulsi melibatkan polimerisasi monomer dalam bentuk emulsi sehingga mudah dikendalikan. Syarat terjadinya polimerisasi emulsi jika dalam sistem tersebut terdapat empat unsur yaitu monomer, lateks, air, dan emulsifier.

Emulsifier atau surfaktan diperlukan untuk pembentukan emulsi antara karet alam dengan monomer termoplastik. Pemilihan jenis dan konsentrasi emulsifier berperan penting dalam keberhasilan kopolimerisasi emulsi. Jenis emulsifier terutama akan berpengaruh terhadap ukuran misel sedangkan konsentrasi emulsifier menentukan jumlah misel. Misel ini berfungsi sebagai tempat terjadinya kopolimerisasi. Emulsifier yang sering digunakan antara lain *sodium dodecyl sulfat* (SDS) dan *sodium lauryl sulfat* (SLS) (Sondari et al., 2010; Nampitch dan Buakaew, 2006) pada konsentrasi 1-5%.

Selain itu dalam sistem kopolimerisasi emulsi juga diperlukan inisiator yang berfungsi menginisiasi reaksi kopolimerisasi melalui pembentukan radikal bebas (Nampitch dan Buakaew, 2006). Inisiator yang digunakan dipilih berdasarkan cara pembentukan radikal bebas yang diinginkan yaitu dapat secara termal, redoks, UV (fotokimia). Inisiator yang

telah banyak dipelajari untuk reaksi kopolimerisasi cangkok misalnya inisiator termal golongan persulfat (*ammonium peroxydisulfate*, *potassium persulfate*), dan inisiator redoks (*cumene hydroperoxide*, *t-butyl hydroperoxide* dan *tetraetilen petamine*). Konsentrasi penambahan inisiator diatur pada kisaran 1-5%.

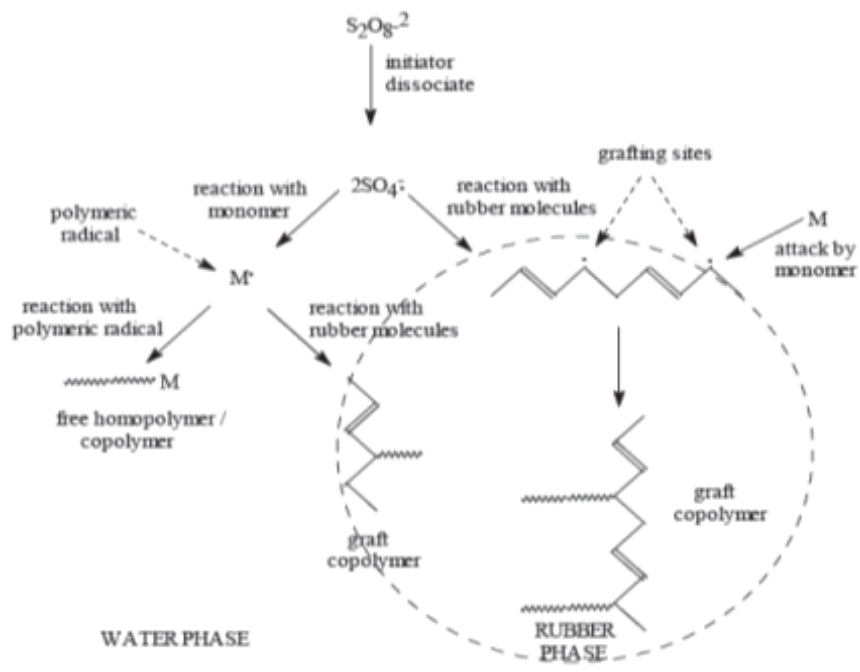
Sistem polimerisasi dapat dijalankan secara *batch*, semi kontinyu maupun kontinyu serta seedling berperan dalam mengendalikan keseragaman ukuran dan kestabilan partikel kopolimer. Pada sistem *batch* seluruh komponen yang diperlukan dalam reaksi polimerisasi dicampurkan pada awal reaksi sehingga akan menghasilkan polimer dengan berat molekul tinggi dan ukurannya relatif tidak homogen (polidispers). Sebaliknya pada sistem kontinyu seluruh komponen yang terlibat ditambahkan secara bersamaan dan terus-menerus. Sistem semi kontinyu menggabungkan antara *batch* dengan kontinyu. Pada sistem ini sebagian komponen (air dan surfaktan) diumpukan ke dalam reaktor selanjutnya ke dalam campuran tersebut ditambahkan komponen yang lain (monomer dan inisiator) sekaligus. Dengan sistem semi kontinyu diharapkan diperoleh distribusi ukuran partikel kopolimer yang lebih seragam (monodispers).

Berdasarkan morfologi partikel polimer, terdapat dua tipe kopolimerisasi emulsi *core-shell* yaitu bagian dalam lunak – bagian luar keras atau sebaliknya. Umumnya polimer seperti polibutadiena, karet stirena-butadiena, dan karet alam dikelompokkan dalam komponen lunak, sedangkan polimer termoplastik seperti metil metakrilat, stirena, dan akrilonitril sebagai komponen keras. Kopolimerisasi cangkok terjadi pada lapisan antar muka antara komponen lunak dengan komponen keras. Polimer tipe induk lunak – cabang keras digunakan sebagai modifier pada campuran plastik, sedangkan polimer tipe induk keras – cabang lunak sebagai di bidang pelapisan dan perekat (Charmondusit et al., 1998).

Berdasarkan Teori Smith–Ewart–Harkins mekanisme kopolimerisasi emulsi secara radikal bebas terjadi dengan urutan: tetesan monomer terdispersi dalam lateks dengan emulsifier membentuk partikel dengan ukuran yang besar. Kelebihan emulsifier membentuk misel dalam lateks. Monomer kemudian mendifusi dari fasa lateks menuju ke serum. Selanjutnya inisiator larut air ditambahkan ke dalam lateks sehingga terjadi reaksi polimerisasi adisi dengan mekanisme radikal bebas di dalam misel. Monomer di dalam misel dengan cepat terpolimerisasi membentuk molekul yang lebih besar disebut dengan polimer. Jika pada kondisi ini terus ditambah dengan tetesan monomer dan masih tersedia inisiator maka reaksi polimerisasi akan terus terjadi. Reaksi polimerisasi akan berhenti ketika semua monomer telah terpolimerisasi. Hasil yang diperoleh merupakan dispersi partikel polimer dalam serum (air) sehingga dapat disebut dengan polimer koloid, atau polimer emulsi. Polimer emulsi mengandung partikel polimer berukuran 10–1500 nm.

Tahapan dalam kopolimerisasi cangkok emulsi monomer vinilik pada lateks karet alam dengan mekanisme radikal bebas yang terjadi di dalam misel dijelaskan oleh Che Man *et al* (2007) sesuai dengan Gambar 4. Pada tahap inisiasi, inisiator persulfat ( $S_2O_8^{2-}$ ) terdekomposisi menjadi radikal persulfat ( $2SO_4^{\cdot-}$ ). Radikal persulfat selanjutnya berinteraksi dengan molekul karet membentuk radikal poliisoprena dan dengan monomer vinilik menghasilkan radikal polimer vinilik. Antara radikal poliisoprena akan berinteraksi dengan radikal polimer membentuk kopolimer cangkok kopoli (isoprena/vinilik). Interaksi juga terjadi antar radikal polimer membentuk kopolimer atau homopolimer vinilik. Pada tahap terminasi terjadi penggabungan antara radikal kopoli (poliisoprena/vinilik).

Pada kasus reaksi kopolimerisasi cangkok monomer vinilik yang terdiri atas paduan stirena dan metil metakrilat pada karet alam maka monomer stirena akan cenderung lebih cepat menyerang ikatan rangkap karet alam dibandingkan dengan monomer metil metakrilat akibat dari reaktifitas stirena yang



Gambar 4. Diagram kopolimerisasi emulsi monomer vinilik pada rantai molekul karet alam dengan inisiator persulfat (Sumber: Che Man *et al.*, 2007).

lebih tinggi daripada metil metakrilat. Hal ini akan memberikan dampak jumlah stirena yang tercangkok pada rantai molekul karet alam menjadi lebih banyak (Che Man *et al.*, 2007). Kopolimerisasi cangkok karet alam sering dilakukan dalam suatu lingkungan nitrogen bebas oksigen (kondisi *inert*) untuk meminimalkan terjadinya reaksi oksidasi komponen (terutama radikal bebas) yang terlibat dari reaksi kopolimerisasi cangkok (Hoffman dan Bacskai, 1964)

### Karakterisasi Sifat Karet Alam Termoplastik

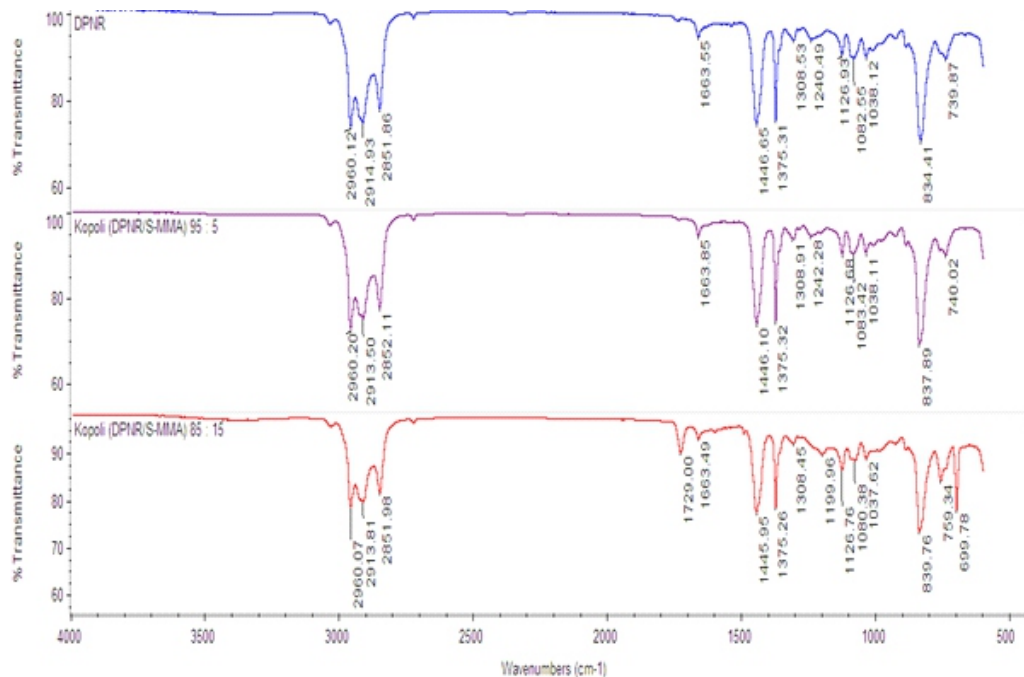
Untuk mengkonfirmasi terbentuknya senyawa kopolimer cangkok karet alam dengan monomer termoplastik misal stirena dan metil metakrilat dapat dengan melakukan beberapa teknik pengujian baik secara kualitatif maupun kuantitatif sebagai berikut:

#### a) Pengujian Spektroskopi *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Pengujian spektroskopi FTIR merupakan analisis kualitatif untuk membuktikan terbentuknya produk dari suatu reaksi kimia melalui munculnya gugus fungsi baru yang

bersifat spesifik terhadap bilangan gelombang tertentu. Spektrum FTIR lateks DPNR harus memiliki puncak pada bilangan gelombang yang menggambarkan rantai molekul poliisoprena meliputi  $800\text{ cm}^{-1}$  (gugus  $=\text{C-H}$ ),  $2850\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi ulur metilen  $\text{C-H}_2$ ),  $2960\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi ulur metil  $\text{C-H}_3$ ),  $1660\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi ulur olefin  $\text{C=C}$ ),  $1440\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi tekukmetilen  $\text{C-H}_2$ ),  $1370\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi tekukmetil  $\text{C-H}_3$ ). Ketika karet telah membentuk kopolimer dengan monomer vinilik (metil metakrilat atau stirena) maka akan muncul puncak baru yang diikuti dengan eliminasi beberapa puncak yang telah ada sebelumnya. Spektrum FTIR dari kopoli (DPNR/S-MMA) harus memiliki puncak bilangan gelombang antara lain pada sekitar  $1700\text{ cm}^{-1}$  untuk gugus karbonil  $\text{C=O}$  dan  $1200\text{ cm}^{-1}$  untuk  $=\text{C-O}$  dari metil metakrilat, selain itu juga  $1500\text{ cm}^{-1}$  untuk gugus  $\text{C=C}$  dan  $700\text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{C-H}$  pada cincin benzena yang berasal dari stirena. Spektrum FTIR sampel kopoli (DPNR/S-MMA) hasil penelitian Puspitasari dan Cifriadi (2014) disajikan pada Gambar 5.

Pada Gambar 5 terlihat bahwa Kopoli (DPNR/S-MMA) yang disintesis pada rasio DPNR terhadap S-MMA sebesar 95 : 5



Gambar 5. Spektrum FTIR kopoli (DPNR/S-MMA) (Sumber: Puspitasari dan Cifriadi, 2014).

memiliki pola spektrum yang identik dengan spektrum DPNR, sedangkan pada Kopoli (DPNR/S-MMA) pada rasio 85 : 15 telah mulai terlihat gugus fungsi milik stirena maupun metil metakrilat. Sehingga diketahui bahwa rasio karet terhadap monomer vinilik mempengaruhi keberhasilan kopolimerisasi cangkok.

b) Pengujian konversi monomer (effisiensi cangkok dan rasio komposisi cangkok)

Konversi monomer diperlukan untuk mengetahui tingkat efektifitas reaksi kopolimerisasi cangkok. Perhitungan effisiensi cangkok dan rasio komposisi cangkok pada reaksi kopolimerisasi karet alam dengan monomer vinil dapat dihitung berdasarkan persamaan yang ditetapkan oleh Charmondusit *etal* (1998) berikut:

Effisiensi cangkok :

$$GE = \frac{\text{Berat total monomer vinil yang tercangkok}}{\text{Berat total monomer vinil awal}} \times 100\%$$

Rasio cangkok :

$$GR = \frac{\text{Berat monomervinil tercangkok}}{\text{Berat rantai utama poliisoprena}} \times 100\%$$

c) Pengujian kadar total padatan

Dengan pengujian kadar total padatan maka jumlah monomer yang membentuk kopolimer dapat dihitung. Perhitungan kadar padatan total melibatkan bobot polimer, surfaktan, dan garam anorganik. Garam anorganik terbentuk akibat dari reaksi dekomposisi inisiator. Kadar padatan teoritis dihitung dengan cara mengurangkan berat total air, surfaktan, monomer, dan inisiator dengan berat air. Sedangkan secara eksperimental ditentukan dengan cara sampel kopolimer ditimbang  $\pm 1 - 2$  gram ke dalam wadah yang telah diketahui bobot kosongnya, kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu  $105^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam. Sampel kopolimer yang telah kering didinginkan dalam desikator selanjutnya ditimbang hingga diperoleh berat tetap. Apabila nilai kadar padatan eksperimental lebih kecil dibandingkan dengan nilai teoritis menandakan bahwa masih banyak monomer yang belum bereaksi

membentuk kopolimer. Sebaliknya jika nilai kadar padatan eksperimental mendekati nilai kadar padatan teoritis mengindikasikan reaksi kopolimerisasi telah berlangsung sempurna.

$$\text{Kadar padatan} = \frac{\text{Berat sampel kopolimer kering}}{\text{Berat sampel kopolimer awal}} \times 100\%$$

c) Uji indeks dan rasio pengembangan (*index andswelling ratio*)

Pengujian ini bertujuan untuk mengetahui ketahanan polimer terhadap pelarut tertentu. Polimer asli dan polimer yang telah mengalami kopolimerisasi memiliki tingkat ketahanan terhadap pelarut yang berbeda. Prosedur pengujian indeks pengembangan (*swelling indeks*) mengikuti metode Tangboriboonrat dan Tiyapiboonchaiya (1999) sebagai berikut: krep kopolimer murni dipotong pada ukuran diameter 3 cm dan ketebalan 0,5 mm. Sampel kopolimer direndam dalam 100 ml pelarut sikloheksana. Waktu perendaman ditetapkan selama 75 menit. Setiap interval waktu 15 menit sampel ditimbang. Indeks dan rasio pengembangan dihitung berdasarkan persamaan berikut :

$$\text{swelling indeks} = \frac{\text{berat sampel sebelum pengembangan}}{\text{berat sampel setelah pengembang}} \times 100\%$$

$$\text{swelling ratio} = \frac{\text{berat sampel (setelah - sebelum) perendaman}}{\text{berat sampel sebelum perendaman}} \times 100\%$$

d) Pengujian sifat termal dengan *Differential Scanning Calorimetri* (DSC) dan *Thermogravimetri Analysis* (TGA)

Analisis termal dengan DSC digunakan untuk mengetahui fase-fase transisi pada polimer dan mengkarakterisasi sifat termofisik polimer termasuk titik leleh ( $T_m$ ), kalor peleburan, persen kristalinitas, dan suhu transisi gelas ( $T_g$ ). Pada polimer yang bersifat amorf, suhu transisi gelas berperan penting sedangkan pada polimer kristalin/semi kristalin yang berperan penting adalah titik leleh. Suhu transisi gelas ( $T_g$ ) dapat memprediksi terbentuknya kopolimer. Apabila pada kurva hasil pengukuran DSC hanya terdapat satu nilai  $T_g$  yang berbeda dengan nilai homopolimer maka dapat membuktikan terbentuknya kopolimer pada



reaksi kopolimerisasi emulsi. Tg dipengaruhi oleh komposisi (dalam fraksi massa) komponen penyusun kopolimer tersebut. Nilai Tg tunggal dalam satu termogram berarti bahwa antara komponen dalam kopolimer dapat saling melarutkan. Nilai Tg kopolimer dapat didekati secara teroritis berdasarkan persamaan Fox dengan mengetahui fraksi massa (x) dan nilai Tg dari setiap komponen (Brostow *et al.*, 2008).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g,1}} + \frac{1-x_1}{T_{g,2}}$$

Selain analisis dengan DSC, sifat termal polimer dapat dipelajari menggunakan *Thermogravimetry Analysis* (TGA). Melalui pengujian TGA akan diketahui suhu degradasi (*thermal degradation*) dari polimer tersebut. Pengujian ini diperlukan ketika polimer akan diaplikasikan pada suhu tinggi. Hasil penelitian Nakason *et al.* (2006) memperlihatkan bahwa kopolimer karet alam dengan poli metil metakrilat memiliki suhu degradasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan karet alam yang tidak dimodifikasi. Peningkatan suhu degradasi seiring dengan bertambahnya konsentrasi poli metil metakrilat dalam kopolimer. Peningkatan suhu degradasi kopolimer disebabkan karena naiknya interaksi kimia diantara gugus fungsi polar yang terdapat pada molekul karet alam. Interaksi yang lebih baik menyebabkan semakin kuat ikatan kimia antar molekul. Selain itu banyaknya kehadiran senyawa oksigen diperkirakan turut berpengaruh pada meningkatnya ketahanan terhadap degradasi panas

f) Pengujian bobot molekul dengan *Gel Permeation Chromatography*

Teknik kromatografi permeasi gel atau *Gel Permeation Chromatography* (GPC) berkembang sebagai cara penentuan bobot molekul polimer. Kromatografi gel dapat digunakan untuk mendapatkan distribusi berat molekul dari suatu polimer. Metode ini didasarkan pada teknik fraksinasi yang tergantung dari ukuran molekul polimer yang diinjeksikan ke dalam suatu kolom yang terdiri atas gel berpori

berjari-jari sekitar 50-1.060 Å. Kolom dapat melewatkan molekul pelarut yang merupakan fasa bergerak sedangkan molekul polimer yang lebih kecil dapat memasuki pori gel, karena itu bergerak lebih lambat disepanjang kolom dibanding molekul besar. Elemen yang keluar dideteksi dengan cara spektroskopi atau cara fisik lainnya dan dikalibrasi dengan larutan polimer standar untuk menghasilkan kurva distribusi bobot molekul.

g) Pengujian ukuran partikel polimer dengan *Particle Size Analyzer* (PSA)

Pengujian dengan PSA diperlukan untuk mengetahui ukuran dan distribusi ukuran partikel sehingga dapat ditentukan golongan kopolimer yang terbentuk termasuk dalam monodispersi atau polidispersi. Sampel diukur menggunakan *Zeta Nano Particle Analyzer* dengan kondisi pengukuran 5 kali pengukuran per sample pada attenuator lebar slit yang optimum yaitu sekitar 6–8. Jika sampel terlalu keruh maka *attenuator* berada di bawah 6 sehingga sampel perlu diencerkan. Jika sampel terlalu transparan maka *attenuator* berada di atas 8 sehingga sampel perlu dipekatan.

h) Studi morfologi permukaan dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Tujuan dari pengujian morfologi permukaan adalah untuk menganalisis bentuk dan ukuran partikel dari kopolimer karet alam termoplastik. Pengujian morfologi permukaan dilakukan menggunakan SEM. Terdapat dua sinyal yang dihasilkan oleh SEM yaitu sinyal elektron sekunder yang berasal dari pantulan inelastis dan sinyal *backscattered electron* dari pantulan elastis. Elektron sekunder menghasilkan topografi dari benda yang dianalisa (permukaan yang lebih tinggi berwarna lebih cerah dibandingkan dengan permukaan yang rendah). *Backscattered electron* memberikan perbedaan berat molekul dari atom-atom yang menyusun permukaan (atom dengan berat molekul lebih tinggi dan berukuran besar akan berwarna lebih cerah daripada atom berberat molekul rendah).

Pada kopoli (DPNR/vinilik) yang telah diujicoba dalam pembuatan kompon dan

vulkanisat karet maka dapat dilakukan pengujian karakteristik vulkanisasi kompon dalam *Moving Die Rheometer* dan pengujian sifat mekanik vulkanisat meliputi elastisitas (kuat tarik, modulus, dan perpanjangan putus), kekerasan dan ketahanan terhadap ozon. Untuk hasil yang lebih lengkap, umumnya pengujian elastisitas dan kekerasan dikondisikan sebelum dan setelah pengusangan (*ageing*). Penelitian yang dilakukan oleh Che Man *et al* (2008) menyatakan bahwa pada pengujian karakteristik vulkanisasi untuk peningkatan konsentrasi monomer vinilik akan diiringi dengan peningkatan waktu vulkanisasi karena berkurangnya ikatan rangkap dalam karet alam yang akan saling berikatan silang akibat diadisi oleh molekul dari monomer vinilik, peningkatan waktu pra vulkanisasi namun penurunan modulus torsi karena bertambahnya tingkat plastisitas karet akibat dari adanya lelehan monomer vinilik dalam vulkanisat karet dapat mengurangi pergerakan molekul karet. Sedangkan hasil pengujian sifat mekanik menunjukkan bahwa konsentrasi penambahan molekul vinilik yang semakin besar menciptakan material karet alam termoplastik yang keras, kaku (modulus yang tinggi) dan rapuh.

### Penggunaan Karet Alam Termoplastik

Adanya penempelan monomer vinilik pada rantai molekul karet alam dapat memperbaiki sifat non polar serta mengurangi tingkat ketidak-jenuhan molekul karet tersebut (Bakar dan Fauzi, 2012). Kopolimer cangkok karet alam dengan metil metakrilat dapat berfungsi dengan baik sebagai perekat pada proses pencampuran (*physical blending*) PVC dengan karet alam (Lim *et al.*, 2002). Sebagian besar polimer yang diproses dengan cara *physical blending* merupakan dua atau lebih polimer yang saling tidak kompatibel karena memiliki tegangan permukaan yang tinggi dan ikatan antar muka yang lemah. Penambahan kopolimer cangkok dalam *physical polymer blending* akan menurunkan tegangan permukaan dan meningkatkan ikatan antar muka sehingga polimer yang diproses menjadi lebih kompatibel (Oommen dan Thomas,

1997). Selain itu material ini juga dapat digunakan sebagai *toughening agent* pada resin epoksi (Rezaifard *et al.*, 1994 dalam Lim *et al.*, 2002), sebagai *surface modified agent* dan *hardness modifier* (Kalkornsura-pranee *et al.*, 2009), sebagai adhesif untuk karet, kulit, dan logam, dan sebagai bahan baku pada industri alas kaki.

Di Indonesia, penelitian tentang kopolimerisasi cangkok karet alam dengan monomer vinilik baik metil metakrilat maupun stirena telah diarahkan untuk diaplikasikan dalam pembuatan sarung tangan listrik (Kardha, 2010), sebagai aditif yang berfungsi meningkatkan indeks viskositas minyak lumas (Suhartini dan Rahmawati, 2010).

### Kesimpulan

Kelemahan karet alam dapat diperbaiki dengan modifikasi kimiawi. Salah satu metode modifikasi kimiawi adalah teknik kopolimerisasi cangkok karet alam terdeproteinisasi fasa lateks dengan monomer termoplastik golongan vinilik. Kopolimerisasi cangkok dijalankan secara polimerisasi emulsi dengan mekanisme radikal bebas. Metode ini menghasilkan material baru yang disebut karet alam termoplastik yang memiliki karakteristik keras, kaku, dan tahan terhadap oksidasi sehingga cocok diterapkan sebagai bahan baku utama maupun bahan aditif dalam pembuatan berbagai produk karet untuk aplikasi teknik dan umum.

Penelitian dan pengembangan dalam bidang modifikasi karet alam dirasakan cukup penting untuk mendukung kemajuan agroindustri karet alam nasional karena dapat menambah diversifikasi produk barang jadi karet dan meningkatkan konsumsi karet alam domestik.

### Daftar Pustaka

- Arayapranee, W., P. Prasassarakich, G. L. Rempel. 2002. Synthesis of Graft Copolymers from natural rubber using cumene hydroperoxide redox initiator. *Journal of Applied Polymer Science* 83: 2993–3001.

- Arayapranee, W., P. Prasassarakich, and G. L. Rempel. 2003. Process variables and their effects on grafting reactions of styrene and methyl methacrylate onto natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 89: 63–74.
- Bakar, R. A. and M. S. Fauzi. 2012. Natural rubber – grafted – poly (methyl methacrylate): influence of coagulating agents on properties and appearances. *J. Chem. Chem. Eng.* 6 : 962–966.
- Bhattacharya, A. and B. N. Misra. 2004. Grafting: a versatile means to modify polymers technique, factor, and applications. *Prog. Polym. Sci.* 29: 767 – 814.
- Brostow, W., R. Chiu, I. M. Kalogeras, and A. Vassilikou-Dova. 2008. Prediction of glass transition temperatures: binary blends and copolymer. *Materials Letters* 62 : 3152 – 3155.
- Charmondusit, K., S. Kiatkamjornwong., and P. Prasassarakich. 1998. Grafting of methyl methacrylate and styrene on to natural rubber. *J. Sci. Chula. Univ.* 23 (2) : 167–181
- Che Man, S. H., A. S. Hashim, and H. M. Akil. 2007. Preparation and characterization of styrene – methyl methacrylate in deproteinized natural rubber latex (SMMA-DPNR). *E-Polymers*(79): 1–10.
- <sup>a</sup>Che Man, S. H., A. S. Hashim, and H. M. Akil. 2008. Properties of styrene – methyl methacrylate grafted dpnr latex at different monomer concentration. *Journal of Applied Polymer Science* 109 : 9–15.
- <sup>b</sup>Che Man, S. H., A. S. Hashim, and H. M. Akil. 2008. Studies on the curing behaviour and mechanical properties of styrene/methyl methacrylate grafted deproteinized natural rubber latex. *J. Polym. Res* 15: 357–364.
- Chumsamrong, P., and O. Monprasit. 2007. Preparation, adhesive performance and stability of natural rubber latex grafted with n-butylacrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA). *Suranaree J. Sci. Technol* 14 (3) : 269–276
- Gelling, I. R. 1991. Epoxidised natural rubber. *J. Nat. Rubb. Res.* 6 : 184
- Hashim, A. S., S. K. Ong, and R. S. Jessy. 2002. A general review of recent developments on chemical modification of NR. *Natuurrubber* 28(4): 3–9.
- Hoffman, A. S., and R. Bacsikai. 1964. *Copolymerization Vol XVII*. John Wiley & Sons Inc., New York
- Kardha, M. S. 2010. Pembuatan kopolimer lateks karet alam – stiren iradiasi untuk sarung tangan listrik. *Jurnal Sains Materi Indonesia* 11(3): 24–27.
- Kalkornsurapranee, E., K. Sahakaro, A. Kaesaman, and C. Nakason. 2009. From a laboratory to a pilot scale production of natural rubber grafted with PMMA. *Journal of Applied Polymer Science* 114 : 587–597.
- Kawahara, S., and O. Chaikumpollert. 2012. Nanomatrix structure formed for natural rubber. *GIGAKU*1 : 1-8
- Kawazura, T., and T. Kakubo. 2009. Method for producing low viscosity natural rubber and natural rubber composition containing the same. US Patent 20090247677 A1.
- Kreua-ongarjnukool, N., P. Pittayavinai, and S. Tu a m p o e m s a b. 2012. Grafted deproteinized natural rubber as an impact modifier in styrene-methyl methacrylate copolymer sheet. *J. Chem. Chem. Eng* 6: 698–707.
- Lim, J. W., A. Hassan, and A. A. Bakar. 2002. Effect of methyl – methacrylate – grafted – natural rubber – 49 on mechanical properties of filled calcium carbonate Unplasticised PVC. *Eprints.utm.my* diakses tanggal 8 September 2014
- Nakason, C., W. Pechurai, K. Sahakaro, and A. Kaesaman. 2006. Rheological, Thermal, and curing properties of natural rubber-g-poly(methyl methacrylate). *Journal of Applied Polymer Science* 99: 1600–1614.
- Nampitch, T., and P. Buakaew. 2006. The effect of curing parameters on the mechanical properties of styrene-nr elastomers containing natural rubber graft polystyrene. *Kasetsart. J. Nat. Sci* 40 : 7–16

- Nawamawat, K., J. T. Sakdapipanich, and C. C. Ho. 2010. Effect of deproteinized methods on the proteins and properties of natural rubber latex during storage. *Macromolecular Symposia* 288 (1) : 95 – 103
- Nawamawat, K., J. T. Sakdapipanich, C. C. Ho, Y. Ma, J. Song, J. G. Vancso. 2011. Surface nanostructure of natural rubber latex particles. *colloids and surface a : physicochemical and engineering aspects* 390(1-3):157–166
- Nghia, P. T. 2009. Deproteinization of natural rubber with urea. *Proceedings of IRRDB Natural Rubber Conference*. Hochiminh City, Vietnam, 15 – 16 December. International Rubber Research Development Board.: 1–6.
- Oliveira, P. C., A. Guimaraes, J. Y. Cavaille, L. Chazeau, and R. G. Gilbert. 2005. Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted natural rubber from seeded emulsion polymerization. *Polymer* 46 (1) : 105–1
- Ommen, Z., and S. Thomas. 1997. Mechanical properties and failure mode of thermoplastic elastomers from natural rubber/poly (methyl methacrylate)/natural rubber-g-poly (methyl methacrylate) blends. *Journal of Applied Polymer Science* 65: 1245–1255.
- Puspitasari, S., dan A. Cifriadi. 2014. Pengembangan material elastomer termoplastik berbasis karet alam dan monomer vinil dengan teknik kopolimerisasi cangkok emulsi. Laporan Penelitian. Pusat Penelitian Karet, Bogor.
- Rabbek, J. F. 1980. *Experimental methods in polymer chemistry : physical principles and application*. John Wiley and Sons Ltd, London.
- Rezaifard, A. H., K. A. Hodd, and J. M. Barton. 1994. Toughening epoxy resin with poly (methyl methacrylate)-grafted natural rubber. In Lim, J. W., A. Hassan, and A. A. Bakar. 2002. Effect of methyl – methacrylate – grafted – natural rubber – 49 on mechanical properties of filled calcium carbonate unplasticised PVC. [.Eprints.utm.my](http://eprints.utm.my) diakses tanggal 8 September 2014
- Sondari, D., A. Haryono., M. Ghozali., A. Randy., K. A. Suhardjo., A. Basuki., dan Surasno. 2010. Pembuatan elastomer termoplastik menggunakan inisiator kalium persulfat dan ammonium peroksidisulfat. *Jurnal Kimia Indonesia* 5 (1):22–26
- Sondari, D., A. Haryono, M. Ghozali, A. Randy, K. A. Suhardjo, A. Basuki., dan Surasno. 2010. Pembuatan Elastomer Termoplastik Menggunakan Inisiator Potassium Persulfate dan Ammonium Peroxydisulfate. *Jurnal Sains Materi Indonesia* 12(1):41–45
- Sondari, D., A. Haryono, and M. Ghozali. 2010. Preliminary study of emulsion copolymerization of styrene on natural rubber latex. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi 2010*. Fakultas Teknik, Universitas Wahid Hasyim, Semarang. P. B.29–34
- Suhartini, M. dan Rahmawati. 2010. Karakteristika kopolimer lateks karet alam-metil metakrilat dalam minyak lumas dasar mineral. *Jurnal Ilmiah Aplikasi Isotop dan Radiasi* 6(2): 147–156.
- Tanaka, Y., T. Sakai, Y. Hioki, M. Kojima, A. Kuga. 1996. Highly purified natural rubber, preparation of anionic latex and its physical properties. *Nihon Gomu Kyoukaishi* 69 (1) : 553–555
- Tangboriboonrat, P. and C. Tiyapiboonchaiya. 1999. Novel method for toughening of polystyrene based on natural rubber latex. *Journal of Applied Polymer Science* 71(8): 1333–1345.