

STUDI SUHU TRANSISI GELAS PRODUK PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS: METODE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

STUDY ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF GRAFTED PRODUCT OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER: DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY METHOD

M. Said Siregar^{1*}, Enisa Cita Mentari¹, Desi Ardilla¹, Masura M.D¹, Asmarasari Nasution² dan Eddiyanto³

¹Program Studi Teknologi Hasil Pertanian, Universitas Muhammadiyah Sumatera Utara, Medan, Indonesia

²Fakultas Pertanian, Universitas Al Azhar, Medan, Indonesia

³Jurusan Kimia, Universitas Negeri Medan, Medan, Indonesia

*Email: msaisdiresgar@umsu.ac.id

Submitted : 17 Oktober 2021

Accepted : 21 November 2021

ABSTRACT

In this study, the glass transition temperature of the grafted product of maleic anhydride onto cyclized natural rubber was reported. The grafting of maleic anhydride onto cyclized natural rubber was carried out in the melting phase with the addition of divinyl benzene comonomer in an internal mixer with a temperature of 185°C and a rotor speed of 85 rpm. The concentration of maleic anhydride used in the grafting process was 16 phr, without addition and with the addition of divinyl benzene comonomer with variations of 0.5, 1, and 2-mole ratios. The grafted products were characterized by Differential Scanning Calorimetry to study the change in the glass transition temperature. Based on the analysis and data processing using thermal analysis software, it was found that the more divinyl benzene comonomer was added, the higher the glass transition temperature, namely: 69.46°C, 69.51°C, 70.08°C, and 70.56°C.

Keywords: maleic anhydride, cyclized natural rubber, grafting, gelas transition temperature.

PENDAHULUAN

Karet alam merupakan salah satu produk pertanian yang jumlahnya melimpah di Indonesia yang termasuk produk terbarukan (*renewable*). Luas areal tanaman karet yang terdapat di Indonesia merupakan terbesar di dunia yaitu seluas 3,6 juta hektar dengan produksi 3.630.268 ton per tahun. Karet alam merupakan salah satu tanaman budidaya pertanian utama penopang perekonomian Indonesia dengan devisa yang diperoleh dari karet cukup besar senilai US\$ 5,10 milyar. Indonesia menguasai separuh dari produksi karet alam dunia bersama Thailand dan Malaysia dengan mengalahkan negara-negara lain dari Amerika Selatan yang merupakan negara asal tanaman karet [1].

Karet alam secara alami memiliki keterbatasan aplikasi secara langsung oleh karena kelarutannya dalam pelarut-pelarut hidrokarbon dan sifat karet yang tidak tahan panas, sinar matahari, radiasi, ozon. Untuk mengatasi keterbatasan tersebut sekaligus

untuk mendapatkan produk turunan karet alam sehingga dapat dimanfaatkan dalam bidang yang lebih luas maka perlu dilakukan modifikasi struktur kimia karet alam [2]. Karet alam telah dimodifikasi secara kimia dengan reaksi epoksidasi [3], pencangkokan/*grafting* [4], [5], [6], [7] dan siklisasi [8].

Beberapa peneliti telah berhasil melakukan modifikasi kimia karet alam dengan reaksi siklisasi yang menghasilkan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) dengan melibatkan beberapa jenis katalis yang berbeda seperti asam p-toluena sulfonat, fosfat/P₂O₅, stannik klorida/SnCl₄, asam sulfat/H₂SO₄ dan juga penggunaan bahan baku karet serta hasil (*yield*) yang berbeda [9]. Produk reaksi siklisasi adalah karet alam yang kehilangan sifat elastisnya dan berubah menjadi material yang keras dan rapuh. Rata-rata ukuran struktur siklis yang terbentuk dalam produk siklisasi tidak tergantung pada konsentrasi karet dan katalisnya tetapi

ditentukan oleh temperatur reaksi siklisasi. Pada produk KAS, ikatan rangkap yang masih terdapat lebih kecil dari 20% [8].

Struktur kimia KAS memiliki ikatan cincin enam karbon dan sisa ikatan rangkap dua karbon-karbon. KAS merupakan polimer alam non-polar yang berat molekulnya tetap tinggi dan larut dalam pelarut dari kelompok pelarut organik/hidrokarbon yang bersifat non-polar. Sifat adhesi KAS kurang baik terhadap molekul/permukaan polar oleh karena KAS merupakan polimer alam yang tidak polar. Untuk meningkatkan sifat adhesi KAS terhadap molekul/permukaan polar serta memperbaiki stabilitasnya sehingga produk KAS selanjutnya dapat dimanfaatkan dalam bidang yang lebih luas maka dipandang perlu untuk melakukan modifikasi kimia terhadap strukturnya [10].

Salah satu teknik untuk memodifikasi kimia bahan polimer yang telah banyak dilakukan adalah teknik pencangkakan gugus tertentu. Teknik pencangkakan dapat dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan, termasuk dalam modifikasi KAS. Beberapa peneliti telah melaporkan penggunaan teknik pencangkakan dalam proses modifikasi KAS diantaranya yaitu menggunakan monomer metil metakrilat/MMA [7], anhidrida maleat/AM [11]; [10]; [6]; [7] dan [12].

Selanjutnya, untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada KAS telah pula dilakukan penambahan komonomer penghubung seperti stirena/St [6]; [7], dan trimethylol propane triacrylate/TRIS [13]; [14]. Penambahan komonomer dilaporkan dapat meningkatkan derajat pencangkakan AM pada KAS.

Pada penelitian ini dilaporkan studi sifat thermal khususnya suhu transisi gelas produk pencangkakan yang dihasilkan pada pencangkakan AM pada KAS dengan penambahan komonomer divinyl benzen/DVB. Produk pencangkakan dikarakterisasi dengan Differential Scanning Calorimetry/DSC untuk mempelajari perubahan suhu transisi gelasnya.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini merupakan produk-produk Merck yaitu anhidrida maleat (AM) 99,9%, divinyl benzen (DVB) teknis 80%, xylena p.a, karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet

Nusantara, Sei Bampan, Tebingtinggi, Sumatera Utara, Indonesia dan merupakan produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35).

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: Alat Pemanas, Ayakan, Beaker Glass 100 ml, Blender, Differential Scanning Calorimetry (DSC) Model: TA INSTRUMENTS Q2000, kertas saring (Whatman) Cat No. 1001 105, oven, pencampur internal Brabender plastograp Duisberg Germany, peralatan refluks 1 set Oven, Stirrer dan timbangan analitik tipe Kern ABS 220-4.

Prosedur Kerja

Penyiapan Alat Pencampur Internal (internal mixer) Brabender Plasticorder

Pencampur internal digunakan sebagai wadah/reaktor terjadinya reaksi pencangkakan KAS dengan monomer AM yang dilakukan dengan dan tanpa DVB. Pada suhu 185°C alat pencampur internal dioperasikan, terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal yaitu 85 rpm. Jika suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram dan dapat dilihat pada layar monitor komputer maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Reaksi pencangkakan tanpa dan dengan penambahan divinyl benzena

Dimasukkan ke dalam *chamber* sebanyak 50 gram KAS secara perlahan-lahan dan dibiarkan sampai semua meleleh sempurna selama lebih kurang 4 menit. Sejumlah 16 phr AM kemudian ditambahkan kedalam *chamber* sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Setelah reaksi berlangsung sempurna lebih kurang selama 8 menit, dengan menekan tombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas produk reaksi pencangkakan dikeluarkan dengan cepat dari dalam *chamber*. Dijadikan dalam bentuk granul setelah dingin. Dilakukan hal yang sama dengan menggunakan 16 phr AM dan penambahan DVB dengan konsentrasi: 0,5, 1 dan 2 rasio mol.

Pemurnian produk reaksi pencangkakan

Produk pencangkakan sebanyak 1 gram ditambahkan ke dalam 50 mL pelarut xylene. Dipanaskan campuran tersebut pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Jika terdapat padatan tak larut maka dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring untuk memisahkannya. Filtratnya diambil dan kemudian

ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya endapan dari filtratnya dipisahkan. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

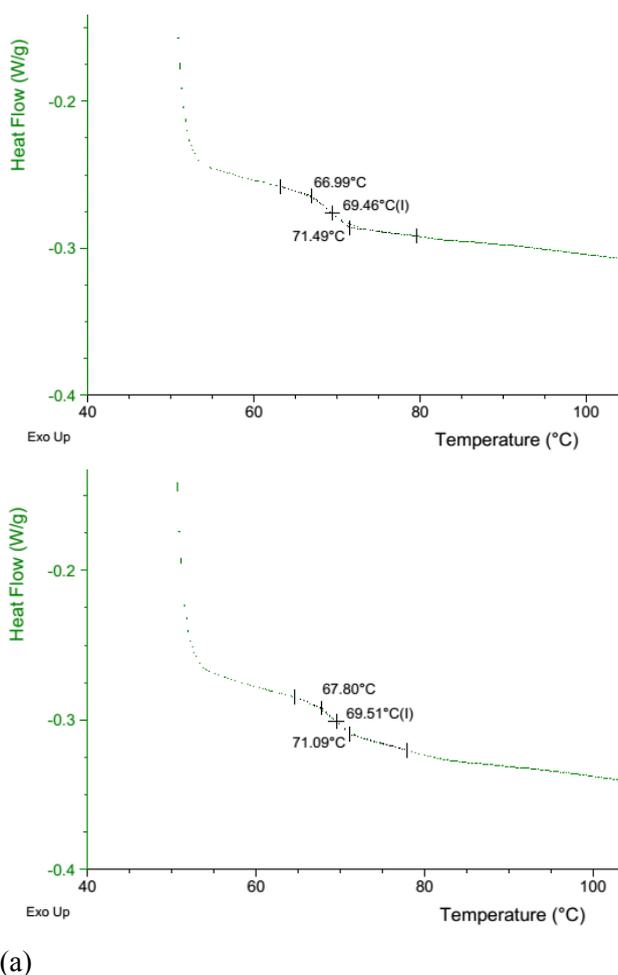
Karakterisasi dengan Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Karakterisasi DSC dilakukan dengan menggunakan alat DSC Model: TA INSTRUMENTS Q2000. Dilakukan analisis sampel pada range 50°C - 400°C dengan laju pemanasan 10°C/menit. Hasil dari uji DSC ini kemudian dianalisis dengan soft ware Thermal Analyssis akan berupa termogram yang dapat memberikan informasi tentang sifat termal yaitu Suhu Transisi Gelas (T_g).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Temperatur transisi gelas (T_g) merupakan salah satu sifat fisik penting material khususnya polimer dimana pada saat temperatur luar mendekati temperatur transisi gelas maka suatu polimer mengalami perubahan dari keadaan yang keras/kaku menjadi lunak seperti karet. T_g juga merupakan fungsi kebebasan rotasi, apa saja yang membatasi rotasi mesti menaikkan T_g . Semakin ruah/*bulky* gugus-gugus substituen yang terikat ke rangka polimer, maka kebebasan rotasinya menjadi berkurang dan T_g menjadi lebih tinggi [15].



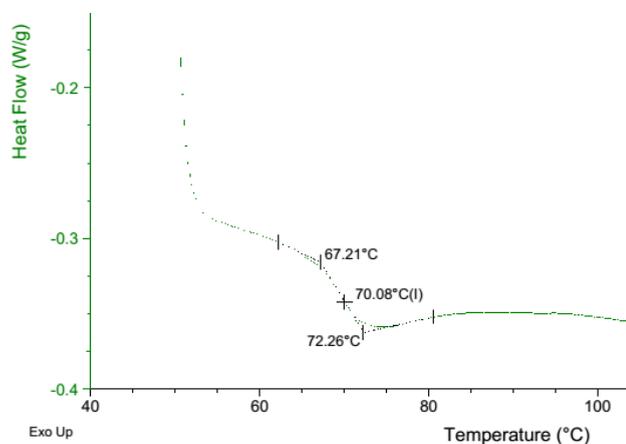
Gambar 1. (a) Thermogram DSC produk pencangkokan tanpa penambahan DVB dan (b) penambahan 0,5 gram DVB

Pada gambar 1(a) dapat dilihat bahwa pada kisaran suhu 66°C sampai dengan 75°C sampel mengalami penurunan kapasitas panas. Dengan menggunakan software pengolah data Thermal Analysis diketahui Tg adalah 69,46°C. Sampel mengalami perubahan yang menyebabkan terjadinya transisi fase amorfus keras (*glass*) ke fase/bentuk lunak (*rubbery*) atau sebaliknya. Tingkat suhu pada perubahan dari fase kristal ke fase gelas, atau sebaliknya, juga disebut suhu transisi gelas. Tiap senyawa polimer murni mempunyai satu Tg spesifik, di atas suhu itu polimer misalnya bahan plastik melunak dan mudah dibentuk atau dicetak. Transisi gelas polimer murni dapat pula digeser turun dengan menambah bahan pelunak (*plasticizer*). Proses transisi gelas memerlukan kisaran suhu, tidak tiba-tiba terjadi. Kemudian, dapat dilihat pada gambar 1(b) termogram KAS dengan penambahan AM 16 phr dan DVB 0,5 gram diketahui Tg adalah sebesar 69,51°C. Terjadi peningkatan suhu transisi gelas dengan adanya penambahan 0,5 gram komonomer DVB.

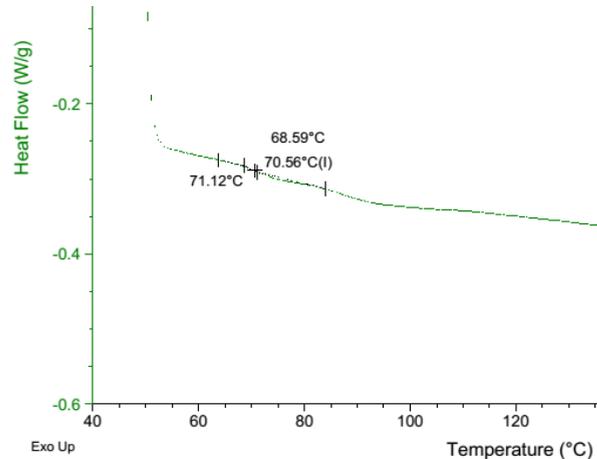
Suhu transisi gelas (Tg) merupakan suhu dimana polimer amorfus melepaskan sifat-sifat gelasnya. Ketika polimer dipanaskan, energi kinetik

molekul-molekulnya bertambah, namun gerakannya masih dibatasi sampai vibrasi dan rotasi daerah pendek sepanjang polimer terus mampu mempertahankan struktur gelasnya. Jadi Tg merupakan fungsi kebebasan rotasi, apa saja yang membatasi rotasi mesti menaikkan Tg. Semakin ruah/*bulky* gugus-gugus substituen yang terikat ke rangka polimer, maka kebebasan rotasinya menjadi berkurang dan Tg menjadi lebih tinggi. Dengan penambahan 0,5 gram DVB menambah gugus substituen maleat dan DVB yang terikat rangka KAS sehingga kebebasan rotasinya menjadi berkurang dan Tg menjadi lebih tinggi [6].

Bertambahnya gugus monomer yang bersifat polar seperti AM yang terikat pada rangka polimer KAS akan menambah polaritas KAS yang akan juga meningkatkan Tg. Polaritas juga dapat mempengaruhi Tg. Gugus yang lebih polar menimbulkan Tg yang lebih besar karena naiknya interaksi dipol-dipol. Kebebasan rotasi menurun dengan adanya ikatan hidrogen intramolekul. Struktur yang *bulky* dan meningkatnya sifat polar serta bertambahnya massa molekul suatu zat akan meningkatkan suhu transisi gelas zat [16].



(a)



(b)

Gambar 2. (a) Thermogram DSC produk pencangkakan dengan penambahan 1 gram DVB dan (b) 2 gram DVB

Dapat dilihat pada gambar 2(a) termogram KAS dengan penambahan 1 gram DVB bahwa pada kisaran suhu 65°C sampai dengan 75°C sampel mengalami penurunan kapasitas panas. Dengan menggunakan software pengolah data Thermal Analysis diketahui Tg adalah sebesar 70,08°C. Dibandingkan dengan penambahan 0,5 gram DVB pada gambar 1(b) maka Tg 70,08°C ini meningkat

yang diakibatkan oleh meningkatnya jumlah gugus AM yang terikat pada rangka polimer KAS.

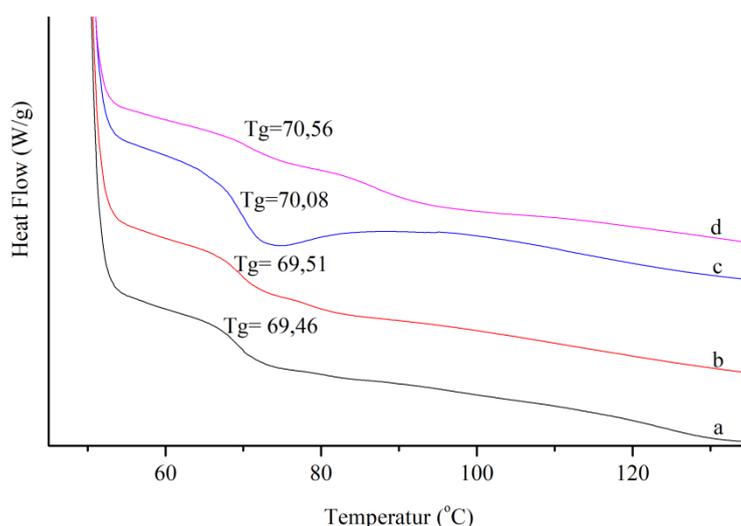
Selanjutnya dapat dilihat pada gambar 2(b) bahwa dengan penambahan 2 gram DVB diketahui TG sebesar 70,56°C. Terjadi peningkatan nilai Tg dengan meningkatnya jumlah DVB yang ditambahkan dalam reaksi. Semakin banyak komonomer DVB yang ditambahkan maka menyebabkan bertambahnya Tg sampel produk

pencangkakan AM pada KAS. Penambahan Tg disebabkan oleh karena dengan meningkatnya DVB yang ditambahkan maka struktur rangka polimer KAS menjadi lebih ruah/bulky dengan bertambahnya gugus AM yang terikat pada KAS. Monomer AM yang merupakan monomer polar juga akan menambah kepolaran secara keseluruhan KAS tercangkok AM. Semakin ruah/bulky suatu rangka polimer KAS ditambah dengan semakin polar maka akan meningkatkan Tg produk pencangkakan AM pada KAS [6]; [16].

Hasil karakterisasi dalam bentuk gabungan/overlay thermogram Differential Scanning Calorimetry (DSC) semua sampel KAS tercangkok AM diperlihatkan pada gambar 3. Dari thermogram DSC ini dapat dilihat bahwa KAS tercangkok AM tanpa dan dengan penambahan 0,5 gr, 1 gr dan 2 gr

DVB memiliki Tg masing-masing, yaitu: 69,46°C, 69,51°C, 70,08°C dan 70,56°C.

Suhu transisi gelas memiliki kecenderungan yang meningkat dengan terjadinya pencangkakan AM pada KAS dengan kehadiran DVB. Meningkatnya jumlah komonomer DVB yang ditambahkan terlihat meningkatkan Tg produk reaksi pencangkokannya. Hal ini juga menunjukkan bahwa kehadiran komonomer DVB meningkatkan derajat pencangkakan gugus maleat pada KAS. Semakin banyak gugus AM yang tercangkok maka produk KAS menjadi lebih *bulky* atau lebih rigid, polar dan meningkatnya massa molekulnya. Struktur yang bulky dan meningkatnya sifat polar serta bertambahnya massa molekul suatu zat akan meningkatkan suhu transisi gelas zat itu [16] dan [6].



Gambar 3. Thermogram DSC gabungan KAS tercangkok AM 16 phr (a) dan dengan kehadiran DVB yaitu: 0,5 gr (b), 1 gr (c) dan 2 gr (d).

KESIMPULAN

KAS yang tercangkok AM dengan penambahan DVB memberikan pengaruh terhadap sifat thermal KAS berdasarkan karakteristik DSC. Hal ini dapat dilihat bahwa pencangkakan 16 phr AM pada KAS dengan penambahan 0,5 gram, 1 gram dan 2 gram DVB terjadi peningkatan Tg dari 69,46°C menjadi masing-masing yaitu: 69,51°C; 70,08°C dan 70,56°C.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar Unggulan

Perguruan Tinggi (PDUPT) dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Indonesia, B. S. (2019). *Indonesian Rubber Statistics*.
- [2] Saelao, J., & Phinyocheep, P. (2005). Influence of styrene on grafting efficiency of maleic anhydride onto natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 95(1), 28–38. <https://doi.org/10.1002/app.20810>
- [3] Hoon, T. C. (2006). *Epoxidized natural rubber (enr-50) stabilized gold and platinum organosols teoh cheng hoon*. March, 4–10.

- http://eprints.usm.my/8629/1/EPOXIDIZED_NATURAL_RUBBER.pdf
- [4] Ragupathy, L., Ziener, U., Robert, G., & Landfester, K. (2011). Grafting polyacrylates on natural rubber latex by miniemulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 289(3), 229–235. <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2360-1>
- [5] Nakason, C., Kaesaman, A., & Supasanthitikul, P. (2004). The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polymer Testing*, 23(1), 35–41. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00059-X)
- [6] Siregar, M. S., Thamrin, Basuki, Eddiyanto, & Mendez, J. A. (2014). Grafting of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber by Reactive Processing: the Effect of Maleic Anhydride Concentrations. *Chemistry and Material Research*, 6(11), 15–21.
- [7] Siregar, M. S. (2015). Grafting Product Of Maleic Anhydride Onto Cyclized Natural Rubber In An Internal Mixer: Physical Properties And Compatiblity With Polyamide. *Agrium ISSN 0852-1077 (Print) ISSN 2442-7306 (Online)*, 19(2), 176–181.
- [8] Riyajan, S., & Sakdapipanich, J. T. (2006). Cationic cyclization of deproteinized natural rubber latex using sulfuric acid. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 59(3), 104–109.
- [9] Mirzataheri, M. (2000). The Cyclization of Natural Rubber. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 19(2), 91–96. <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0094>
- [10] Nakason, C., Saiwaree, S., Tatun, S., & Kaesaman, A. (2006). Rheological, thermal and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with poly(methyl methacrylate). *Polymer Testing*, 25(5), 656–667. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.03.011>
- [11] Zeng, Z., Ren, W., Xu, C., Lu, W., Zhang, Y., & Zhang, Y. (2010). Maleated natural rubber prepared through mechanochemistry and its coupling effects on natural rubber/cotton fiber composites. *Journal of Polymer Research*, 17(2), 213–219. <https://doi.org/10.1007/s10965-009-9307-6>
- [12] Ritonga, A. H., Aritonang, B., & Siahaan, M. A. (2019). *Modifikasi Karet Alam Siklis Dengan Komonomer Maleat Anhidrat Refluks Menggunakan Inisiator Benzoil Peroksida Modification of Cyclic Natural Rubber With Comonomer of Anhydrtaes Maleic and Oleic Acid Through Grafting Method With Reflux Technique Using Benz.* 17(November), 37–44.
- [13] Siregar, M. S., Ardilla, D., Eddiyanto, & Nasution, A. S. (2019). Grafting of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber in the Melt Phase: The Effect of Trimethylol Propane Triacrylate. *Journal of Physics: Conference Series*, 1764(1), 10–15. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1764/1/012200>
- [14] Siregar, M. S., Ardilla, D., Eddiyanto, & Nasution, A. S. (2021). Grafting of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber in the Melt Phase: The Effect of Trimethylol Propane Triacrylate. *Journal of Physics: Conference Series*, 1764(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1764/1/012200>
- [15] Yu, H., Zeng, Z., Lu, G., & Wang, Q. (2008). Processing characteristics and thermal stabilities of gel and sol of epoxidized natural rubber. *European Polymer Journal*, 44(2), 453–464. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.11.016>
- [16] Fifield, F. W., & Kealey, D. (2000). Principles and practice of analytical chemistry. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 243). [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)82583-0](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)82583-0)