



ANALISIS SEKTROSKOPI INFRA MERAH DAN MORFOLOGI PADA KOMPOSIT POLIETILENA/KARET ALAM SIKLIS/PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE YANG DIHASILKAN MELALUI METODE SISTEM PELARUT

Ahmad Hafizullah Ritonga^{1,2*}, Novesar Jamarun^{1*}, Syukri Arief¹, Hermansyah Aziz¹,
Yulidar Laila Safitri², Suarnikan Hulu², Barita Aritonang²

¹Jurusan Kimia, Universitas Andalas, Padang-25163, Indonesia

²Program Studi Kimia, Universitas Sari Mutiara Indonesia, Medan-20123, Indonesia

*Email korespondensi : novesarjamarun@sci.unand.ac.id; ahmad.hafizullah.r@gmail.com

ABSTRAK

Pada penelitian ini, kami melaporkan bahwa komposit *Linear Low-Density Polyethylene* (LLDPE)/karet alam siklis (KAS)/*precipitated calcium carbonate* (PCC) telah berhasil diperoleh melalui metode sistem pelarut. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis perubahan gugus fungsi dengan *fourier transform infrared* (FTIR) dan mengkarakterisasi sifat morfologinya dengan *scanning electron microscope* (SEM) pada komposit LLDPE/KAS/PCC. Komposit ini dibuat melalui metode pencampuran dengan sistem pelarut dengan adanya kompatibeliser LLDPE-g-AO. LLDPE, KAS, dan LLDPE-g-AO dimasukkan secara bersama-sama ke dalam gelas beaker yang berisi pelarut xylene sebanyak 100 mL, diaduk hingga larut pada suhu 140 °C, lalu ditambahkan dengan bahan pengisi PCC sambil diaduk selama 10 menit agar PCC terdispersi merata. Hasil spektrum FTIR komposit polimer menunjukkan bahwa pita khas dari PCC terlihat pada daerah 872,1 cm⁻¹. Hasil morfologi dengan SEM menunjukkan adanya perubahan signifikan pada struktur permukaan pada komposit polimer setelah penambahan bahan pengisi PCC.

Kata kunci : Komposit, PCC, LLDPE, KAS, Sistem Pelarut.

ABSTRACT

In this paper, we report that linear low-density polyethylene (LLDPE)/cyclic natural rubber (CNR)/precipitated calcium carbonate (PCC) composites have succeeded achieved by the solvent system method. This study aims to analyze changes in functional groups using Fourier transform infrared (FTIR) and characterize the morphological properties of LLDPE/CNR/PCC composites using a scanning electron microscope (SEM). This composite is made by blending method with the solvent system in the presence of LLDPE-g-OA compatibilizer. LLDPE, CNR, and LLDPE-g-OA were put together in a beaker containing 100 mL of xylene solvent, stirred until dissolved at 140 °C, then added with PCC filler while stirring for 10 minutes so that the PCC was evenly dispersed. The results of the FTIR spectrum of the polymer composite showed that the typical band of PCC was shown in the wavenumber of 872.1 cm⁻¹. Morphological results with SEM showed a significant change in the surface structure of the polymer composite after the addition of PCC as filler.

Keywords: Composite, PCC, LLDPE, CNR, Solvent System.

PENDAHULUAN

Komposit polimer merupakan suatu teknologi yang menunjukkan perkembangan signifikan, dimana matriksnya berbahan polimer baik dari termoplastik, termoset, hingga elastomer, sedangkan bahan pengisi anorganik yang ditambahkan ke dalam matriks polimer bertujuan untuk memperkuat dan memberikan karakteristik yang baru. Penggunaan komposit polimer ini dianggap suatu hal yang menarik karena lebih mudah dalam memperoleh campuran baru daripada menghasilkan material polimer baru [1], [2].

Komposit polimer dapat diperoleh melalui metode pencampuran (*blending*) pada fasa leleh maupun metode dengan sistem pelarut. Metode dengan sistem pelarut ini merupakan metode konvensional yang proses produksinya lama, namun dapat menghasilkan pencampuran yang benar-benar merata dan homogen, karena semua material polimer tersebut telah larut di dalam pelarut tersebut [1], [2].



Pengembangan resin karet alam siklis (KAS) di Indonesia saat ini terus dilakukan demi menghasilkan suatu campuran baru yang memiliki keunggulan dibandingkan dengan zat penyusunnya. Pengembangan tersebut diantaranya melalui metode pencangkokan [3]–[7] ataupun metode pencampuran dengan material lainnya seperti poliamida, polipropilena, maupun polietilena [8]–[11]. Polietilena ini banyak digunakan sebagai kemasan makanan terutama polietilena linear densitas rendah (LLDPE). Campuran polimer antara KAS dengan LLDPE ini telah dilaporkan oleh Ritonga, et.al [11] melalui metode *blending* pada fasa leleh dengan adanya kompatibiliser LLDPE-g-AO, yang menghasilkan suatu campuran yang kompatibel dengan peningkatan pada sifat mekanis dan termal setelah penambahan kompatibiliser. Pemilihan kompatibiliser dalam komposit polimer disesuaikan dengan salah satu material komposit, Dalam penelitian ini yang LLDPE merupakan matriks dalam komposit. Kopolimer LLDPE-g-AO dalam hal ini akan digunakan sebagai kompatibiliser karena dapat dihasilkan melalui pencangkokan monomer asam oleat pada rantai utama LLDPE melalui metode pencampuran dengan sistem pelarut.[12], [13].

Precipitated Calcium Carbonate (PCC) merupakan suatu material anorganik yang berlimpah, mudah diperoleh dan banyak diaplikasikan sebagai bahan pengisi dalam material polimer. PCC merupakan kalsit yang mempunyai struktur kristal amorf dengan kekerasan cukup rendah [14]–[18]. Adanya penambahan PCC dalam matriks poliolefin telah meningkatkan sifat mekanik dan fisik komposit yaitu konduktivitas termal, kekakuan, stabilitas dimensi, dan sifat anti blocking. Selain itu ukuran partikel dalam skala nanometer membuat bahan pengisi ini mudah tersebar daripada skala mikro atau biasa [19], [20]. PCC diyakini tidak hanya berfungsi sebagai bahan pengisi pada komposit polimer tetapi juga sebagai co-kompatibiliser. Menurut Oliveira et al. [21] bahwa PCC pada campuran HDPE/PLA dengan adanya kompatibiliser PE-g-MA, telah menunjukkan peranan dari PCC sebagai ko-kompatibiliser karena dapat mengadsorpsi campuran tersebut. Hal ini tentu diyakini bahwa keberadaan PCC sebagai bahan pengisi dalam campuran LLDPE/KAS dengan adanya kompatibiliser perlu dianalisis perubahan gugus fungsi yang dihasilkan dengan spektroskopi FTIR dan perlu diamati perubahan struktur permukaan (morfologi) dari komposit LLDPE/KAS/PCC tersebut.

METODE

Bahan

Adapun bahan yang digunakan didalam penelitian adalah *Linear Low-Density Polyethylene*, LLDPE (Asrene UF-1810), Karet Alam Siklis, KAS (Resiprene-35) yang diperoleh dari PT. Industri Karet Nusantara, Asam Oleat, Benzoil Peroksida p.a, Aseton p.a, Metanol p.a, *Precipitated Calcium Carbonate*, PCC (Schaefer Precarb 100), dan Xylene p.a.

Pembuatan Kompatibiliser LLDPE-g-AO

Sebanyak 20 g LLDPE dimasukkan ke dalam gelas beaker yang berisi 100 mL xylene, dimasukkan magnetik stirer, lalu ditutup dengan aluminium foil, dipanaskan diatas *hotplate* stirer pada suhu 140 °C sambil diaduk hingga larut, lalu ditambahkan dengan asam oleat (AO) sebanyak 3 g, diikuti dengan penambahan inisiator BPO sebanyak 1 g, sambil diaduk dan dipanaskan selama 10 menit agar proses pencangkokan asam oleat berlangsung sempurna, ditambahkan dengan aseton sebanyak 80 mL untuk memisahkan dari homopolimer asam oleat dan asam oleat yang tidak bereaksi. Endapan yang dihasilkan disaring, dan dicuci dengan metanol sebanyak 150 mL (2 kali pencucian), dikeringkan dalam oven pada suhu 85 °C selama 24 jam, dan ditimbang [13].

Pembuatan Komposit Polimer

Sampel LLDPE dan KAS, dan LLDPE-g-OA dimasukkan ke dalam gelas beaker yang berisi 100 mL xylene, dimasukkan magnetik stirer, lalu ditutup dengan aluminium foil, dipanaskan diatas *hotplate* stirer pada suhu 140 °C sambil diaduk hingga larut, lalu ditambahkan dengan bahan pengisi PCC seperti pada Tabel 1, sambil diaduk dan dipanaskan selama 10 menit. Setelah itu kemudian dituang diatas plat kaca. Lalu dikeringkan dalam oven suhu 80 °C selama 12 jam, kemudian disimpan dalam desikator selama 24 jam. Hasil yang diperoleh dikarakterisasi dengan FTIR dan SEM.

Tabel 1. Komposisi Komposit Polimer

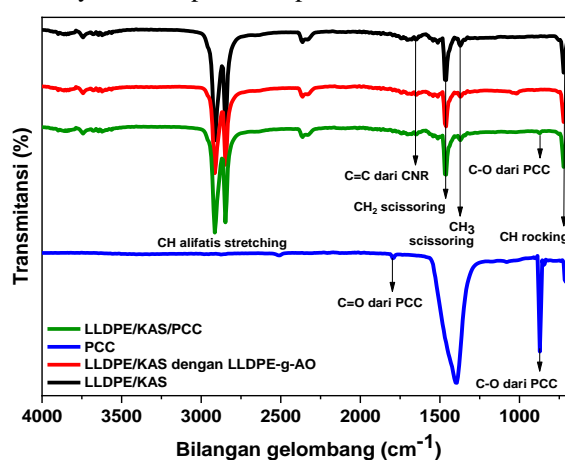
Sampel	Kode Sampel	LLDPE		KAS		LLDPE-g-AO		PCC	
		(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)
LLDPE/KAS	CP-0	65,0	13,0	30,0	6,0	5,0	1,0	0,0	0,0
LLDPE/KAS/PCC-1	CP-1	64,5	12,9	29,5	5,9	5,0	1,0	1,0	0,2
LLDPE/KAS/PCC-2	CP-2	63,5	12,7	28,5	5,7	5,0	1,0	3,0	0,6
LLDPE/KAS/PCC-3	CP-3	62,5	12,5	27,5	5,5	5,0	1,0	5,0	1,0

Keterangan : CP = komposit polimer

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis FTIR

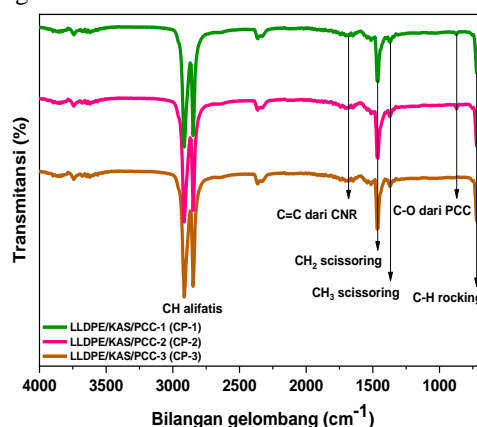
Sampel komposit polimer LLDPE/KAS/PCC (CP-3), campuran polimer LLDPE/KAS (CP-0) dengan dan tanpa kompatibiliser LLDPE-g-AO, dan sampel bahan pengisi PCC dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR agilent cary-630 yang diukur pada bilangan gelombang antara 650-4000 cm^{-1} . Berdasarkan spektrum pada Gambar 1 tampak adanya kemiripan antara spektrum LLDPE/KAS/PCC dengan kedua spektrum LLDPE/KAS, dimana terdapat pita pada 2914,7-2847,6 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi regangan hidrokarbon (CH) alifatik jenuh dari senyawa polimer organik. Hal ini diperkuat dengan kemunculan pita pada 1461,1 cm^{-1} dan 1371,6 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi scissoring CH_2 dan CH_3 dari senyawa etilena, dan di area sidik jari terdapat pita pada 723,1 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi rocking C-H. Keberadaan pita kecil pada 1647,4 cm^{-1} telah mengindikasikan ikatan rangkap C=C yang berasal dari KAS. Namun, pada pita pada 1722,0 cm^{-1} yang mengindikasikan gugus karbonil (C=O) dari asam oleat yang dicangkok pada LLDPE (LLDPE-g-OA) tidak terlihat jelas karena berada berdekatan dengan pita 1647,4 cm^{-1} (*overlapping*). Perbedaan spektrum tersebut terdapat pada 872,1 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya C-O dari PCC. Pita pada daerah tersebut hanya terlihat pada komposit LLDPE/KAS/PCC.



Gambar 1. Spektrum Komposit Polimer, Campuran Polimer, dan PCC

Sementara itu karakteristik dari PCC terlihat pada 708,1 cm^{-1} , 872, 1 cm^{-1} , dan 1394, 0 cm^{-1} yang menunjukkan adanya C-O, dan 1796,5 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya karbonil (C=O). Hasil analisis FTIR ini menunjukkan bahwasanya telah terjadi perubahan pada spektrum setelah penambahan PCC ke dalam komposit polimer yang jelas terlihat adanya pita kecil pada daerah 872,1 cm^{-1} .

Sampel komposit polimer LLDPE/KAS/PCC dengan variasi bahan pengisi PCC (CP-1, CP-2, dan CP-3) juga dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR *agilent cary-630* yang diukur pada bilangan gelombang antara 650-4000 cm^{-1} . Berdasarkan spektrum pada Gambar 2 tersebut tampak adanya kemiripan antara spektrum CP-1, CP-2, dan CP-3, dimana terdapat pita pada 2914,7-2847,6 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi regangan hidrokarbon (CH) alifatik jenuh dari senyawa polimer organik.



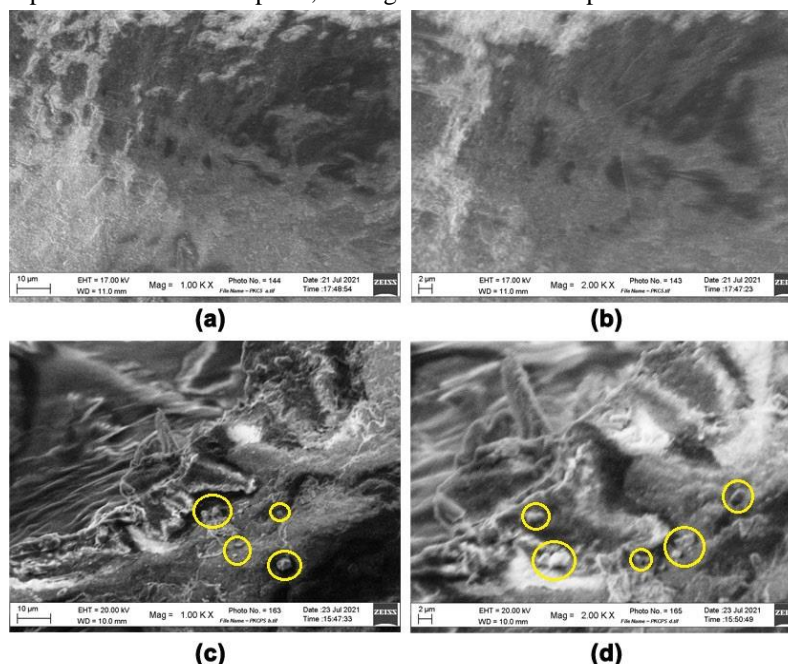
Gambar 2. Spektrum Komposit Polimer LLDPE/KAS/PCC Variasi Bahan Pengisi PCC

Adanya pita kecil pada $1647,4 \text{ cm}^{-1}$ telah mengindikasikan ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ yang berasal dari KAS. Kemunculan pita pada $1461,1 \text{ cm}^{-1}$ dan $1371,6 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi scissoring CH_2 dan CH_3 dari senyawa etilena. Adanya pita kecil pada $872,1 \text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan adanya $\text{C}-\text{O}$ dari PCC, disertai vibrasi rocking $\text{C}-\text{H}$ di area sidik jari pada $723,1 \text{ cm}^{-1}$. Semua pita yang muncul tidak menunjukkan adanya perbedaan spektrum, melainkan hanya pada tingkat intensitas. Pada variasi PCC tersebut tampak pada CP-1 tidak terlihat jelas adanya pita pada daerah $872,1 \text{ cm}^{-1}$. Sementara pada sampel CP-2 dan CP-3 tampak jelas pita kecil pada daerah tersebut. Hal ini berarti, salah satu pita khas dari bahan pengisi PCC dapat terlihat jelas apabila dilakukan penambahan PCC dengan konsentrasi sebesar 3% dan 5%. Rendahnya konsentrasi dari bahan pengisi dalam komposit polimer menyebabkan sulit untuk menentukan reaksi kimia yang terjadi antara matriks dalam komposit polimer dengan bahan pengisi ataupun kompatibiliser [13], [22].

Analisis Morfologi

Analisis morfologi dengan SEM dilakukan untuk mengamati struktur permukaan dari sampel komposit polimer LLDPE/CNR/PCC (CP-3) dan campuran polimer LLDPE/CNR dengan adanya kompatibiliser LLDPE-g-AO (Gambar 3). Adanya PCC sebagai pengisi menyebabkan terjadinya perubahan struktur permukaan yang signifikan pada komposit polimer CP-3.

Morfologi permukaan campuran polimer LLDPE/CNR (Gambar 3a dan 3b) menunjukkan struktur permukaan yang agak halus dengan porositas yang lebih kecil. Sementara itu, morfologi permukaan komposit polimer CP-3 (Gambar 3c dan 3d) menunjukkan struktur permukaan yang agak kasar dengan porositas yang besar, serta tampaknya butiran-butiran partikel halus yang berasal dari PCC. Komposit polimer CP-3 ini menunjukkan bahwa PCC tidak tersebar secara merata pada permukaan campuran polimer dan terlihat menggumpal karena adanya perbedaan polaritas, dimana campuran bahan polimer bersifat non-polar, sedangkan PCC bersifat polar.



Gambar 3. SEM Campuran Polimer (CP-0) dengan Perbesaran (a) 500 kali, (b) 2000 kali, dan SEM Komposit Polimer (CP-3) dengan Perbesaran (c) 500 kali, (d) 2000 kali

Menurut Zapata, et.al.[15], bahan pengisi PCC perlu dimodifikasi secara organik dengan asam oleat agar bahan pengisi tersebut dapat terdispersi dengan baik dan tidak menggumpal, sehingga bahan pengisi PCC tersebut tidak hanya berperan sebagai bahan pengisi tetapi juga sebagai ko-kompatibiliser [21].

SIMPULAN DAN SARAN

Spektrum FTIR komposit polimer LLDPE/KAS/PCC dengan adanya kompatibiliser LLDPE-g-AO telah menunjukkan karakteristik CaCO_3 pada $872,1 \text{ cm}^{-1}$ dan $1701,1 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya $\text{O}-\text{PCC}$ pada komposit LCCO. Morfologi komposit LCCO menghasilkan struktur permukaan yang sedikit kasar dan homogen karena $\text{O}-\text{PCC}$



terdispersi secara merata dalam komposit. Morfologi dengan SEM telah menunjukkan adanya perubahan signifikan pada struktur permukaan pada komposit polimer setelah penambahan bahan pengisi PCC dibandingkan dengan campuran polimer. PCC yang digunakan sebagai bahan pengisi seharusnya dimodifikasi terlebih dahulu secara organik dengan asam oleat agar bahan pengisi tersebut membentuk O-PCC yang dapat terdispersi dengan baik dan tidak menggumpal, sehingga bahan pengisi tersebut dapat berfungsi sebagai bahan pengisi juga sebagai ko-kompatibiliser

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Kuila, T. Tripathy, and J. H. Lee, "Polyolefin-Based Polymer Nanocomposites," in *Advances in Polymer Nanocomposites*, Elsevier, 2012, pp. 181–215.
- [2] K. Johannes, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. Elsevier, 2013.
- [3] B. Aritonang, T. Tamrin, B. Wirjosentono, and E. Eddiyanto, "Grafting of oleic acid on cyclic natural rubber resiprene-35 using dicumyl peroxide initiator and divinylbenzene compatibilizers for paint binder in polyamide Thermoplastics," *Orient. J. Chem.*, vol. 35, no. 1, pp. 173–179, Feb. 2019, doi: 10.13005/ojc/350119.
- [4] B. Aritonang, Tamrin, B. Wirjosentono, and Eddiyanto, "Grafting copolymer cyclic natural rubber with oleic acid using dicumyl peroxide as initiator," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2267, no. September, 2020, doi: 10.1063/5.0025153.
- [5] M. S. Siregar, B. W. S. Thamrin, and J. A. Eddiyanto, "Grafting of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber by Reactive Processing: the Effect of Time and Rotor Speeds."
- [6] A. H. Ritonga, B. Aritonang, and L. I. P. Zai, "Modifikasi Kopolimer Karet Alam Siklis Grafting Asam Oleat Menggunakan Inisiator Benzoil Peroksida dan Bahan Pengisi Bentonit-Cetil Trimetil Amonium Bromida," *J. Kim. Mulawarman*, vol. 16, no. 1, pp. 42–48, 2018.
- [7] A. H. Ritonga, B. Aritonang, and H. Faisal, "Modifikasi Karet Alam Siklis dan Maleat Anhidrat Dengan Adanya Penambahan Bentonit-Cetil Trimetil Amonium Bromida (CTAB) Menggunakan Inisiator Benzoil Peroksida," *Pros. Semin. Nas. Kim. 2018*, 2019.
- [8] B. Aritonang, Tamrin, B. Wirjosentono, and Eddiyanto, "Effect of Graft copolymerization of oleic acid on to cyclic natural rubber in polyamide," *Case Stud. Therm. Eng.*, vol. 21, p. 100690, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.csite.2020.100690.
- [9] I. P. Mahendra, B. Wijosentono, T. Tamrin, and H. Ismail, "Modifikasi Resiprene-35 Dengan Asam Metakrilat Melalui Teknik Pencangkakan Dalam Sistem Pelarut," in *Talenta Conference Series: Science and Technology (ST)*, 2019, vol. 2, no. 1, pp. 52–59.
- [10] B. Wirjosentono, I. P. Mahendra, D. Y. Nasution, H. Ismail, and J. A. Mendez, "Compatibility and wettability of polypropylene-cyclic natural rubber-nanocrystal cellulose nanocomposites containing methacrylic acid and methylacrylate as coagents," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1120, no. 1, p. 12087, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1120/1/012087.
- [11] A. H. Ritonga, N. Jamarun, S. Arief, H. Aziz, D. A. Tanjung, and B. Isfa, "The effect of oleic acid-grafted linear low-density polyethylene as compatibilizer on the properties of LLDPE/CNR blends," *Int. J. Technol. Manusc. Submitt. Publ.*, 2021.
- [12] M. Liu, Z. Liu, S. Ding, S. Li, and L. Zhang, "Graft copolymerization of oleic acid onto low-density polyethylene in the molten state," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 12, pp. 3299–3304, Dec. 2003, doi: 10.1002/app.13037.
- [13] A. H. Ritonga, N. Jamarun, S. Arief, H. Aziz, D. A. Tanjung, and B. Isfa, "The influence of oleic acid and benzoyl peroxide against oleic acid grafted onto LLDPE," *Rasatan J. Chem. Manusc. Submitt. Publ.*, 2021.
- [14] N. A. S. Fernando and N. L. Thomas, "Investigation of Precipitated Calcium Carbonate as A Processing Aid and Impact Modifier In Poly (Vinyl Chloride)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 52, no. 11, pp. 2369–2374, 2012.
- [15] P. A. Zapata *et al.*, "Effect of CaCO₃ Nanoparticles On The Mechanical and Photo-Degradation Properties of LDPE," *Molecules*, vol. 24, no. 1, p. 126, 2019.
- [16] A. F. Lourenço, J. A. F. Gamelas, and P. J. Ferreira, "Precipitated Calcium Carbonate Modified by The Layer-By-Layer Deposition Method—Its Potential As Papermaking Filler," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 104, pp. 807–813, 2015.
- [17] M. Mantilaka, D. Karunaratne, R. M. G. Rajapakse, and H. Pitawala, "Precipitated Calcium Carbonate/Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposite Using Dolomite: Synthesis, Characterization and Properties," *Powder Technol.*, vol. 235, pp. 628–632, 2013.



- [18] N. Erdogan and H. A. Eken, "Precipitated Calcium Carbonate Production, Synthesis and Properties," *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 53, no. 1, pp. 57–68, 2017, doi: 10.5277/ppmp170105.
- [19] Y. Lin and C.-M. Chan, "Calcium Carbonate Nanocomposites," in *Advances in Polymer Nanocomposites*, Elsevier, 2012, pp. 55–90.
- [20] W. Ouarhim, F.-Z. S. A. Hassani, and R. Bouhfid, "Rheology of Polymer Nanocomposites," in *Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites*, Elsevier, 2020, pp. 73–96.
- [21] A. G. de Oliveira, J. F. Moreno, A. M. F. de Sousa, V. A. Escócio, M. J. de Oliveira Cavalcanti Guimarães, and A. L. N. da Silva, "Composites based on high-density polyethylene, polylactide and calcium carbonate: effect of calcium carbonate nanoparticles as co-compatible compatibilizers," *Polym. Bull.*, vol. 77, no. 6, pp. 2889–2904, Jun. 2019, doi: 10.1007/s00289-019-02887-9.
- [22] E. G. R. dos Anjos, E. H. Backes, J. Marini, L. A. Pessan, L. S. Montagna, and F. R. Passador, "Effect of LLDPE-g-MA on the rheological, thermal, mechanical properties and morphological characteristic of PA6/LLDPE blends," *J. Polym. Res.*, vol. 26, no. 6, p. 134, Jun. 2019, doi: 10.1007/s10965-019-1800-y.