

Bukti screen shot history proses submit sampai dengan accepted dan lay out artikel pada ojs

The screenshot shows the 'Summary' page for submission #6973 on the JRTI (Jurnal Riset Teknologi Industri) website. The page header includes the journal title, ISSN numbers (p-ISSN 1978-6891, e-ISSN 2541-5905), and accreditation (TERAKREDITASI SINTA S2). The navigation menu includes Home, About, User Home, Search, Current, Archives, Announcements, Focus & Scope, Journal History, and Contact. The breadcrumb trail is Home > User > Author > Submissions > #6973 > Summary. The main content area is titled '#6973 SUMMARY' and has three tabs: SUMMARY (selected), REVIEW, and EDITING. Below the tabs, the 'SUBMISSION' section lists the authors (M. Said Siregar, Reni Puji Astuti, Misril Fuadi, Desi Ardilla, Masyura M.D., Asmarasari Nasution, Eddiyanto Eddiyanto) and the title (Pencangkakan Anhidrida Maleat Pada Karet Alam Siklis : Penambahan Divinil Benzen untuk Meningkatkan Derajat Pencangkakan). A 'USER' sidebar on the right shows the user is logged in as 'said' and provides links for My Journals, My Profile, Log Out, Editorial Board, Peer Reviewer, and Article Processing Charge.

The screenshot shows the 'Details' page for submission #6973. The breadcrumb trail is Home > User > Author > Submissions > #6973 > Details. The main content area is titled 'Meningkatkan Derajat Pencangkakan' and contains a table of submission files:

File Type	File Name	Submission Date
Original file	6973-28669-1-SM.DOCX	2021-04-25
Supp. files	6973-28670-1-SP.DOCX	2021-04-25

Below the table, the submission details are listed: Submitter (said said siregar), Date submitted (April 25, 2021 - 10:08 AM), Section (Articles), Editor (Titik Nurwidayati, S.Si., M.Si.), and Author comments (Dengan hormat, berikut saya kirimkan manuskrip yang merupakan hasil penelitian modifikasi kimia karet alam siklis dengan judul: **PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS: PENAMBAHAN DIVINYIL BENZENA UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT PENCANGKOKAN**. Untuk dipublikasikan pada jurnal JRTI. Hasil penelitian ini sangat bermanfaat u pengembangan produk pemanfaatan karet dalam bidang cat, tinta cetak dan adesif. **Tks**). The 'Abstract Views' are 0. The 'STATUS' section shows the submission is Published in Vol.15 No.2 Desember 2021, initiated on 2021-12-31, and last modified on 2022-02-23. The 'SUBMISSION METADATA' and 'AUTHORS' sections are partially visible. A right sidebar contains links for Article Processing Charge, Publication Ethics, Journal Indexing, Reviewer Guidelines, and Author Guidelines, along with a Tutorial MENDELEY logo and an Online Submission button.

WhatsApp | Kotak Masuk (437) - msaidiregar@umsu.ac.id | #6973 Summary

Not secure | litbang.kemenperin.go.id/jrti/author/submission/6973

SUBMISSION METADATA

AUTHORS

Name	M. Said Siregar
ORCID iD	http://orcid.org/0000-0001-6871-0947
Affiliation	—
Country	Indonesia
Bio Statement	—
Principal contact for editorial correspondence.	
Name	Reni Puji Astuti
Affiliation	—
Country	—
Bio Statement	—
Name	Misril Fuadi
Affiliation	—
Country	—
Bio Statement	—
Name	Desi Ardilla
Affiliation	—
Country	—
Bio Statement	—
Name	Masyura M.D
Affiliation	—

MENDELEY

Grammar is checked by :

grammarly

DOI by RJI :

ijirelawan
JURNAL INDONESIA

JOURNAL CONTENT

Search

Search Scope

All

Browse

- By Issue
- By Author
- By Title
- Other Journals

WhatsApp | Kotak Masuk (437) - msaidiregar@umsu.ac.id | #6973 Review

Not secure | litbang.kemenperin.go.id/jrti/author/submissionReview/6973

p-ISSN 1978-6891
e-ISSN 2541-5905

Jurnal Riset TEKNOLOGI INDUSTRI

TERAKREDITASI SINTA S2

HOME ABOUT USER HOME SEARCH CURRENT ARCHIVES ANNOUNCEMENTS FOCUS & SCOPE JOURNAL HISTORY CONTACT

Home > User > Author > Submissions > #6973 > Review

#6973 REVIEW

SUMMARY REVIEW EDITING

SUBMISSION

Authors	M. Said Siregar, Reni Puji Astuti, Misril Fuadi, Desi Ardilla, Masyura M.D, Asmarasari Nasution, Eddiyanto Eddiyanto
Title	Pencangkakan Anhidrida Maleat Pada Karet Alam Sikils : Penambahan Divinil Benzen untuk Meningkatkan Resistansi Pencangkakan

USER

You are logged in as...

said

- My Journals
- My Profile
- Log Out

Editorial Board

Peer Reviewer

Article Processing Charge

WhatsApp | Kotak Masuk (437) - msaid@jurnalindonesia.ac.id | #6973 Review

Not secure | litbang.kememperin.go.id/jrti/author/submissionReview/6973

SUMMARY REVIEW EDITING

SUBMISSION

Authors: M. Said Siregar, Reni Puji Astuti, Misril Fuadi, Desi Ardilla, Masyura M.D, Asmarasari Nasution, Eddiyanto Eddiyanto

Title: Pencangkakan Anhidrida Maleat Pada Karet Alam Siklis : Penambahan Divinil Benzen untuk Meningkatkan Derajat Pencangkakan

Section: Articles

Editor: Titik Nurwidayati, S.Si.,M.Si

PEER REVIEW

ROUND 1

Review Version	6973-28671-2-RV.DOCX	2021-06-04
Initiated		2021-06-04
Last modified		2021-06-14
Uploaded file	Reviewer B 6973-29379-1-RV.DOCX	2021-06-14
	Reviewer A 6973-29265-1-RV.DOCX	2021-06-04
Editor Version	6973-29263-1-ED.DOCX	2021-06-04
	6973-29263-2-ED.DOCX	2021-06-22
Author Version	6973-29188-1-ED.DOCX	2021-05-31
	6973-29188-2-ED.DOCX	2021-06-02
	6973-29188-3-ED.DOCX	2021-06-20

My Journals
My Profile
Log Out

Editorial Board
Peer Reviewer
Article Processing Charge
Publication Ethics
Journal Indexing
Reviewer Guidelines
Author Guidelines

Tutorial MENDELEY

Online Submission

Journal Template

WhatsApp | Kotak Masuk (437) - msaid@jurnalindonesia.ac.id | #6973 Review

Not secure | litbang.kememperin.go.id/jrti/author/submissionReview/6973

	6973-29188-2-ED.DOCX	2021-06-02
	6973-29188-3-ED.DOCX	2021-06-20

ROUND 2

Review Version	6973-28671-4-RV.DOCX	2021-08-02
Initiated		2021-06-22
Last modified		2021-08-06
Uploaded file	Reviewer B 6973-29545-1-RV.DOCX	2021-06-22
	Reviewer C 6973-30204-1-RV.DOCX	2021-08-05

EDITOR DECISION

Decision: Accept Submission 2021-08-16

Notify Editor: Editor/Author Email Record 2021-08-15

Editor Version: 6973-29263-3-ED.DOCX 2021-06-22
6973-29263-4-ED.DOCX 2021-08-02
6973-29263-5-ED.DOCX 2021-08-16

Author Version: 6973-29188-4-ED.DOCX 2021-07-31 DELETE
6973-29188-5-ED.DOCX 2021-08-09 DELETE
6973-29188-6-ED.DOCX 2021-08-15 DELETE

Upload Author Version: No file chosen

Journal Template

Reference management tool: MENDELEY

Grammar is checked by: grammarly

DOI by RJI: rji RELAWAN JURNAL INDONESIA

JOURNAL CONTENT

Search:

Search Scope: All

WebApp | Kotak Masuk (437) - msaid@jrti.kemendikperin.go.id | #6973 Editing

litbang.kemendikperin.go.id/jrti/author/submissionEditing/6973

p-ISSN 1978-6891
e-ISSN 2541-5905

Jurnal Riset Teknologi Industri

TERAKREDITASI SINTA S2

HOME ABOUT USER HOME SEARCH CURRENT ARCHIVES ANNOUNCEMENTS FOCUS & SCOPE JOURNAL HISTORY CONTACT

Home > User > Author > Submissions > #6973 > Editing

#6973 EDITING

SUMMARY REVIEW **EDITING**

SUBMISSION

Authors M. Said Siregar, Reni Puji Astuti, Misril Fuadi, Desi Ardilla, Masyura M.D, Asmarasari Nasution, Eddiyanto Eddiyanto

Title Pencangkakan Anhidrida Maleat Pada Karet Alam Siklis : Penambahan Divinil Benzen untuk Meningkatkan Derajat Pencangkakan

USER
You are logged in as...
said
My Journals
My Profile
Log Out

[Editorial Board](#)
[Peer Reviewer](#)
[Article Processing Charge](#)

WebApp | Kotak Masuk (437) - msaid@jrti.kemendikperin.go.id | #6973 Editing

litbang.kemendikperin.go.id/jrti/author/submissionEditing/6973

#6973 EDITING

SUMMARY REVIEW **EDITING**

SUBMISSION

Authors M. Said Siregar, Reni Puji Astuti, Misril Fuadi, Desi Ardilla, Masyura M.D, Asmarasari Nasution, Eddiyanto Eddiyanto

Title Pencangkakan Anhidrida Maleat Pada Karet Alam Siklis : Penambahan Divinil Benzen untuk Meningkatkan Derajat Pencangkakan

Section Articles

Editor Titik Nurwidayati, S.Si.,M.Si

COPYEDITING

COPYEDIT INSTRUCTIONS

Copyeditor Ageng Priatni, ST.,M.Si

REVIEW METADATA	REQUEST	UNDERWAY	COMPLETE
1. Initial Copyedit File: 6973-30330-2-CE.DOCX 2021-09-08	2021-08-16	2021-08-18	2021-09-08
2. Author Copyedit File: 6973-30559-1-CE.DOCX 2021-09-08	2021-09-08	2021-09-08	2021-09-08

USER
You are logged in as...
said
My Journals
My Profile
Log Out

[Editorial Board](#)
[Peer Reviewer](#)
[Article Processing Charge](#)
[Publication Ethics](#)
[Journal Indexing](#)
[Reviewer Guidelines](#)
[Author Guidelines](#)

Tutorial MENDELEY

[Online Submission](#)

WebApp Kotak Masuk (437) - msaid@siregar@umsu.ac.id #6973 Editing

Not secure | litbang.kemenerperin.go.id/jrti/author/submissionEditing/6973

COPYEDITING

COPYEDIT INSTRUCTIONS

Copyeditor Ageng Priatni, ST.,M.Si

REVIEW METADATA	REQUEST	UNDERWAY	COMPLETE
1. Initial Copyedit File: 6973-30330-2-CE.DOCX 2021-09-08	2021-08-16	2021-08-18	2021-09-08
2. Author Copyedit File: 6973-30559-1-CE.DOCX 2021-09-08 <input type="button" value="Choose File"/> No file chosen <input type="button" value="Upload"/>	2021-09-08	2021-09-08	<input type="checkbox"/> 2021-09-08
3. Final Copyedit File: 6973-30590-1-CE.DOCX 2021-09-10	2021-09-08	2021-09-10	2021-09-10

Copyedit Comments

LAYOUT

Layout Editor Pandu Perdana Adhi Putra

Layout Version	REQUEST	UNDERWAY	COMPLETE	VIEWS
6973-30591-2-LE.DOCX 2021-09-16	2021-09-16	2021-09-16	2021-11-02	

Galley Format FILE

Reviewer Guidelines

Author Guidelines

Tutorial MENDELEY

Online Submission

Journal Template

Reference management tool:

MENDELEY

Grammar is checked by:

grammarly

DOI by RJI:

WebApp Kotak Masuk (437) - msaid@siregar@umsu.ac.id #6973 Editing

Not secure | litbang.kemenerperin.go.id/jrti/author/submissionEditing/6973

LAYOUT

Layout Editor Pandu Perdana Adhi Putra

Layout Version	REQUEST	UNDERWAY	COMPLETE	VIEWS
6973-30591-2-LE.DOCX 2021-09-16	2021-09-16	2021-09-16	2021-11-02	

Galley Format FILE

1. PDF (Indonesian) VIEW PROOF	6973-31550-2-PB.PDF	2021-12-31	0
--------------------------------	---------------------	------------	---

Supplementary Files FILE

1. PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS: PENAMBAHAN DIVINYL BENZENA UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT PENCANGKOKAN	6973-28670-1-SP.DOCX	2021-04-25	
--	----------------------	------------	--

Layout Comments

PROOFREADING

Proofreader Yuni Adiningsih, ST.,M.Si

REVIEW METADATA	REQUEST	UNDERWAY	COMPLETE
1. Author	2021-11-08	2021-11-29	<input type="checkbox"/> 2021-11-29
2. Proofreader	2021-11-29	2021-11-30	2021-11-30
3. Layout Editor	2021-11-30	2021-12-03	2021-12-03

MENDELEY

Grammar is checked by:

grammarly

DOI by RJI:

RJI RELAWAN JURNAL INDONESIA

JOURNAL CONTENT

Search

Search Scope

All

Browse

By Issue

By Author

By Title

Other Journals

WhatsApp | Kotak Masuk (437) - msaid@siregar@umsu.ac.id | #6973 Editing

litbang.kememperin.go.id/jrti/author/submissionEditing/6973

Layout Editor: Pandu Perdana Adhi Putra

Layout Version	REQUEST	UNDERWAY	COMPLETE	VIEWS
6973-30591-2-LE.DOCX 2021-09-16	2021-09-16	2021-09-16	2021-11-02	

Galley Format: FILE

1. PDF (Indonesian)	VIEW PROOF	FILE	VIEWS
6973-31550-2-PB.PDF	2021-12-31		0

Supplementary Files: FILE

1. **PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS: PENAMBAHAN DIVYNIL BENZENA UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT PENCANGKOKAN**

6973-28670-1-SR.DOCX 2021-04-25

Layout Comments: No Comments

PROOFREADING

Proofreader: Yuni Adiningsih, ST.,M.Si

REVIEW METADATA

	REQUEST	UNDERWAY	COMPLETE
1. Author	2021-11-08	2021-11-29	2021-11-29
2. Proofreader	2021-11-29	2021-11-30	2021-11-30
3. Layout Editor	2021-11-30	2021-12-03	2021-12-03

Proofreading Corrections: 2021-11-30 [PROOFING INSTRUCTIONS](#)

Grammar is checked by: **grammarly**

DOI by RJI:

rji RELAWAN JURNAL INDONESIA

JOURNAL CONTENT

Search:

Search Scope: All

Search:

Browse:

- By Issue
- By Author
- By Title
- Other Journals

LANGUAGE

**PEER REVIEW
ROUND 1
REVIEWER A**

**PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS:
PENAMBAHAN DIVINYL BENZENA UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT
PENCANGKOKAN**

***GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER:
THE PRESENCE OF DIVINYL BENZENE TO INCREASE THE GRAFTING
DEGREE***

ABSTRAK

Pencangkokan monomer anhidrida maleat pada karet alam siklis merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk menghasilkan produk karet dengan sifat-sifat yang diharapkan. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan dilakukan penambahan komonomer divinil benzena. Penelitian dilakukan dengan pencampuran karet alam siklis dengan variasi konsentrasi anhidrida maleat di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan ditambahkan komonomer divinil benzena dengan variasi, masing-masing: 0,5, 1 dan 2 mol rasio. Untuk melihat terjadinya pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis dikarakterisasi dengan fourier transform infra red (FT-IR). Kemudian derajat pencangkokan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1700-an cm^{-1} . Dari hasil penelitian diperoleh bahwa derajat pencangkokan meningkat dengan penambahan divinil benzena. Dengan penambahan divinil benzena sebanyak 0,5; 1 dan 1 mol rasio maka derajat pencangkokan meningkat dari 3,28% menjadi masing-masing 3,92%; 4,85% dan 5,88%.

Kata kunci: derajat pencangkokan, karet alam siklis, anhidrida maleat, divinil benzena

ABSTRACT

Grafting of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is one of the technique used to produce an expected properties of rubber products. To increase the degree of grafting, divinyl benzene comonomer was added. The research was carried out by mixing cyclized natural rubber with various concentrations of maleic anhydride in an internal mixer at temperature of 150°C and rotor speed of 80 rpm. To increase the degree of grafting, divinyl benzene comonomers were added with variations, respectively: 0.5, 1 and 2 mol ratios. To see the occurrence of maleic anhydride grafting on cyclized natural rubber, it was characterized by fourier transform infra red (FT-IR). Then the degree of grafting was determined by the titration method using NaOH. From the FT-IR spectrum, it can be seen that there has been grafting of maleic anhydride onto cyclized natural rubber in the presence of a typical absorption at wave number 1700s cm^{-1} . The results showed that the degree of grafting increased with the addition of divinyl benzene. The addition of divinyl benzene 0.5; 1 and 1 mole ratios, the degree of grafting increased from 3.28% to 3.92%; 4.85% and 5.88% respectively.

Keywords: degree of grafting, cyclized natural rubber, maleic anhydride, divinyl benzene

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam di lapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 ton dan merupakan salah satu hasil pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet

Comment [A1]: Tambahkan latar belakang masalah yang utama pada pencangkokan monomer anhidrida maleat

Comment [A2]: Disusun secara absjad

Comment [A3]: Diseusiakan abstrak inggris

Comment [A4]: disesuaikan

cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Ditjen. Perkebunan, 2020).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi (Tarachiwin dkk., 2005).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan.

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintetis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi, depolimerisasi dan siklisasi. Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber*, CNR) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan perekat. Karet alam siklis merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Departemen perindustrian, 2007).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran modifikasi kimia yang pernah dilakukan yaitu halogenisasi (Ellul dan Hazelton, 1994) atau maleanisasi (Ichazo dkk., 2010, Zeng dkk., 2010, Nakason dkk., 2006, Siregar, M. Said, 2015). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) ke dalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkakan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Machado, 2000).

Secara umum derajat pencangkakan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada rantai polimer beberapa peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktivasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkak. Stirena (St) merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer polipropilena (Demir Jia dkk., 2000) dan karet alam (J. Saelao dkk., 2004; Siregar, M. Said, 2014, 2015). Monomer lain yang digunakan adalah trimethylol propane triacrylate (Siregar, M. Said, 2019, 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen yang diharapkan dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan Anhidrida Maleat untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada karet alam siklis dan kemudian penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi.

METODE PENELITIAN

Comment [A5]: Cara sitasinya disesuaikan dengan aturan jrti

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Anhidrida Maleat, Divinil Benzen, Aseton, Xylen, NaOH, Indikator PP dan Metanol. Sedangkan Karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet Nusantara, Sei Bamban, Tebing tinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah : Buret, erlenmeyer, statif dan klem, timbangan Analitik, beaker glass, batang pengaduk, spatula, hotplate, oven, kertas saring whattman, alat refluks 1 set dan stirer.

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan Anhidrida Maleat 16 phr dan penambahan komonomer divinil benzen dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1, 2. Untuk melihat terjadinya pencangkakan AM pada CNR dikarakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red. Penentuan derajat pencangkakan dengan metode titrasi dengan menggunakan NaOH.

Prosedur Kerja

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*) Brabender Plasticorder

Reaksi pencangkakan karet alam siklis dengan Anhidrida Maleat (AM) dilakukan di dalam pencampur internal Brabender plastograp, Duisberg, Germany, dengan dan tanpa divinil benzen. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram karet alam siklis secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul.

Pencangkakan dengan inisiasi panas, tanpa Divinil Benzena

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian ditambahkan sejumlah 16 perseratus karet (*per hundred rubber/phr*) anhidrida maleat kedalam *chamber* sehingga tercampur dan mengalami reaksi reaksi pencangkakan. Setelah selama 8 menit berlangsung, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi pencangkakan dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk granul.

Pencangkakan dengan penambahan Divinil Benzena

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian ditambahkan sejumlah 16 *phr* Anhidrida maleat kedalam *chamber* bersama-sama dengan divinil benzena sejumlah 0,5; 1 dan 2 rasio mol sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Setelah berlangsung selama 8 menit, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi pencangkakan dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk granul.

Pemurnian produk Reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk eraksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 ml xylene. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak larut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan produk ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Penentuan derajat pencangkakan dengan titrasi menggunakan NaOH

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi untuk menentukan derajat pencangkakan Maleat Anhidrida pada rantai CNR. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gr terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 120° C. Ditimbang 1 gram endapan yang sudah kering kemudian di refluks kembali dengan 100 ml xylene dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan di refluks 15 menit. Ditambahkan indikator fenolftalein 1 %. Lalu dititrasi dengan 0,05 N NaOH dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat graftingnya (MA %) menggunakan rumus (1).

$$MA (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ MA} \times 100\%}{2 W_s \times 1000} \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel

W_s = Berat sampel

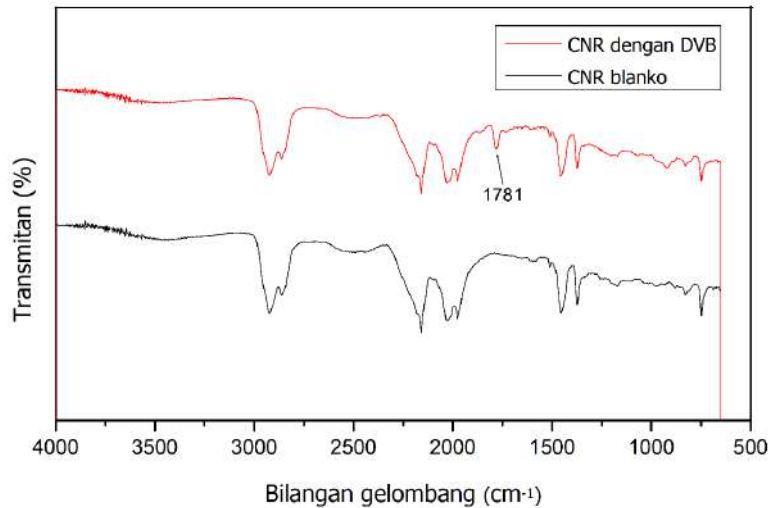
1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed-Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software Origin maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan penambahan divinil benzene diperlihatkan pada Gambar 1 dengan pembandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkok AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} yang merupakan serapan khas gugus karbonil (C=O) molekul AM (Bettini, V J. A. M. dan Agnelli, 1999; Demin Jia dkk., 2000; Nakason C. dkk., 2001 dan Eddiyanto, 2007).

Comment [A6]: Tambahkan data hasil dan pembahasan karena minimal 3 parameter



Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM dan dengan penambahan AM sebanyak 16 phr

Pengaruh penambahan Anhidrida Maleat

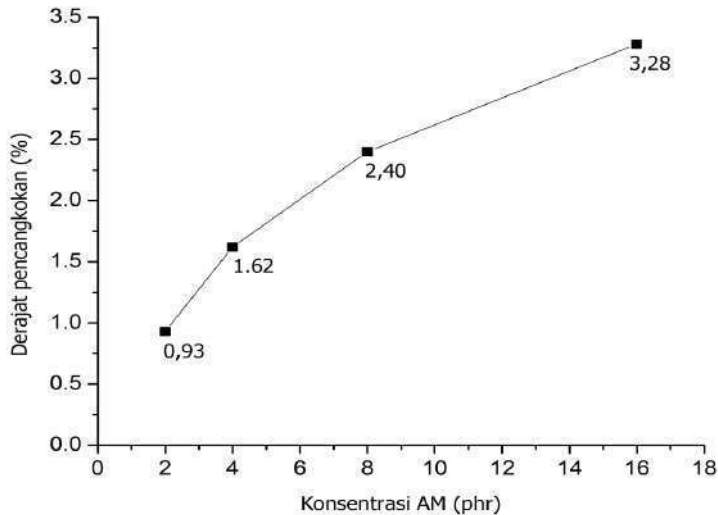
Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi Anhidrida Maleat (AM) berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada Karet Alam Siklis yang diamati. Data rata-rata derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh penambahan Anhidrida Maleat terhadap derajat pencangkakan

Konsentrasi AM (phr)	Volume NaOH				Derajat Pencangkakan (%)
	I	II	III	Rata-rata	
2	3,80	3,85	3,80	3,81	0,93
4	6,65	6,60	6,60	6,61	1,62
8	9,81	9,80	9,81	9,80	2,40
16	13,40	13,40	13,40	13,40	3,28

Comment [A7]: hasil tentang pengaruh penambahan anhidris maleat dipilih salah satu apakah menggunakan tabel atau gambar/grafik

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi Anhidrida Maleat yang direaksikan maka semakin banyak Anhidrida Maleat yang tercangkok pada karet alam siklis. Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan Anhidrida Maleat meningkat pada pencangkakan Karet Alam Siklis. Semakin banyak Anhidrida Maleat di tambahkan pada karet alam siklis maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada karet Alam Siklis. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan Anhidrida Maleat sebanyak 16 phr sebesar 3,55 % derajat pecangkakan pada Karet Alam Silklis. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Konsentrasi Anhidrida Maleat pada derajat grafting.

Comment [A8]: pilih salah satu antara tabel dan gambar

Pengaruh konsentrasi Anhidrat Maleat terhadap derajat grafting tertera pada gambar 13. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi Anhidrida Maleat yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi. Dari gambar diatas dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi Anhidrida Maleat yang direaksikan maka semakin banyak Anhidrida Maleat yang tercangkok pada karet alam siklis. Hal ini sesuai dalam literatur Nakason C. *dkk* (2006) bahwa semakin tinggi kadar Anhidrida Maleat yang di cangkok pada struktur NR maka semakin besar derajat pencangkakan NR-g-AM. Hal ini karena adanya perbedaan berat molekul dan sifat karet alam yang dimodifikasi sehingga mempengaruhi rantai cabang yang terbentuk.

Pengaruh penambahan Inisiator Divinil Benzen pada derajat pencangkakan AM

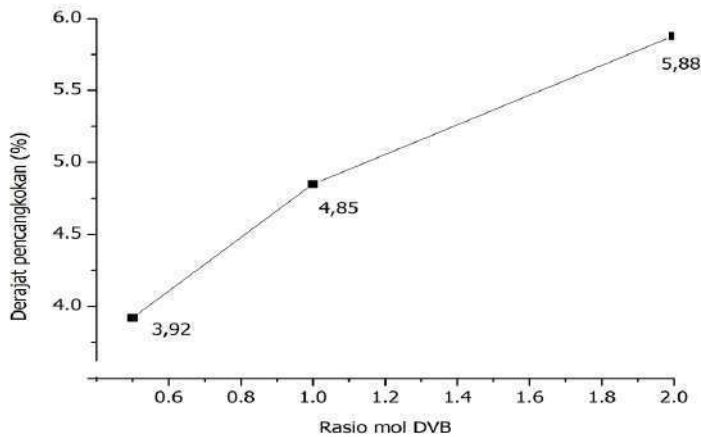
Pada tabel 2 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer divinil benzen pada pecangkakan Anhidrida Maleat pada Karet Alam Siklis dapat mempengaruhi peningkatan derajat pecangkakan.

Comment [A9]: tambahkan referensi pada pembahasan penambahan inisiator AM dan DVB dimana untuk mendapatkan derajat pencangkakan menggunakan larutan NaOH pada proses titrasi seperti ikatan yang terjadi saat proses atau perubahan warna atau dll. Usahakan refensi 10 tahun terakhir dari jurnal yang primer

Tabel 2. Pengaruh penambahan Divinil Benzen pada derajat pencangkakan anhidrida maleat

Konsentrasi DVB (mol rasio)	Volume NaOH				Derajat Pencangkakan (%)
	I	II	III	Rata-rata	
0,5	16,00	16,05	16,05	16,03	3,92
1,0	19,80	19,80	19,85	19,81	4,85
2,0	24,00	24,00	24,00	24,00	5,88

Dari tabel 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentarsi divinil benzen ditambahkan maka semakin banyak anhidrida maleat yang tercangkok pada karet alam siklis.



Gambar 3. Konsentrasi Divinil Benzen pada derajat grafting AM.

Pengaruh konsentrasi Divinil Benzen terhadap derajat pencangkakan Anhidrida Maleat tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan Anhidrida Maleat dilakukan dengan penambahan komonomer Divinil Benzen. Variasi konsentrasi Divinil Benzen yaitu ; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan Divinil Benzen maka semakin tinggi derajat pencangkakan Anhidrida Maleat yang tercangkok pada karet alam siklis.

Dengan penambahan komonomer Divinil Benzen memberikan pengaruh terhadap pecangkakan Anhidrida Maleat pada Karet Alam Siklis. Derajat pencangkakan Anhidrida Maleat pada Karet Alam Siklis mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena Divinil Benzen berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer Divinil Benzen yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan Anhidrida Maleat pada karet alam siklis. Eddiyanto (2007), menunjukan bahwa peranan komonomer divinil benzen pada pencangkakan Anhidrida Maleat pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada perbandingan mol Anhidrida Maleat dan Divinil Benzen 1:1. Divinil benzen sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan Anhidrida Maleat melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer divinil benzena-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok AM-c-KAS.

Semakin tinggi konsentrasi Anhidrida Maleat maka semakin banyak Anhidrida Maleat yang tercangkok. Dengan konsentrasi Anhidrida Maleat yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan Anhidrida Maleat tanpa kehadiran Divinil Benzen dan dengan kehadiran Divinil Benzen. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer Divinil Benzen. Konsentrasi Divinil Benzen memberikan pengaruh terhadap jumlah Anhidrida Maleat yang bereaksi dengan Karet Alam Siklis. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi Divinil Benzen dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan Anhidrida Maleat, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan Anhidrida Maleat pada makroradikal Karet Alam Siklis. Dengan kehadiran Divinil Benzen maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan Anhidrida Maleat membentuk produk cangkok pada Karet Alam Siklis (Stevens, 2001).

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa derajat pencangkakan Anhidrida Maleat (AM) pada Karet Alam Siklis meningkat dengan bertambahnya konsentrasi AM. Dengan penambahan 0,5; 1 dan 1 (rasio mol) komonomer Divinil Benzen (DVB) diperoleh derajat pencangkakan AM pada CNR masing-masing 3,92%; 4,85% dan 5,88%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Bettini, V. J. A. M., Agnelli. 1999. *Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction*, *J. Appl. Polym. Sci.* 74:247-255
- Demin Jia, Yuan Fang Luo, Yan Mei Li, Hui Lu, Wei Wen Fu, W. L. Cheung, Synthesis and Characterization of Solid-Phase Graft Copolymer of Polypropylene with Styrene and Maleic Anhydride, *Journal of Applied Polymer Science*, (2000) Vol. 78, 2482–2487.
- Departemen Perindustrian. 2007. *Gambaran Sekilas Industri Karet*. Departemen Perindustrian, Jakarta.
- Direktorat Jenderal Perkebunan Kementerian Pertanian Republik Indonesia, Laporan Tahunan 2019, Jakarta, 2020.
- Eddyanto. 2007. *Functionalisation Of Polymers : Reactive Processing. Structure and performace characteristics, thesis*. Aston University.
- Ellul, M. D. dan D. R. Hazelton,. 1994. *Chemical Surface Treatments of Natural Rubber and EPDM Thermoplastic Elastomers: Effect on Friction and Adhesion* *Rubber Chem. Technol* 67, hal. 582-601.
- Ichazo, M.N., C. Albano, J. Gonzales, and J. Pena. 2010. *Characterization of Natural Rubber/ Cassava Starch/Maleat Natural Rubber Formulation*. *Revista Latino americana de Metalurgia y, Material les*, 31(1), 71-84.
- J. Saelao, P. Phinyocheep, Influence of styrene on grafting efficiency of maleic anhydride onto natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 95 (2005) 28-38.
- Machado, A. V., Van Duin, M., & Covas, J. A. 2000. *Monitoring polyolefin modification along the axis of a twin-screw extruder. II. Maleic anhydride grafting*. *Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry*, 38(21), 3919-3932.
- Makhnunah Ninis. 2013. *Sintesis dan karakteristik poli (butilen itakonat) dengan penambahan divinil benzen sebagai agen penyambung silang*. Universitas Sebelas Maret. Surakarta.
- Nakason, C., A., A. Kaesaman, S. Homsin, S. Kiatkamjornwong. 2001. *Rheological and curing behavior of reactive blending. I. Maleated Natural Rubber-Casaa Strach*, *journal of applied polymer science*, vol. 81, 2803-2813.
- Nakason, C., S. Saiwari dan A. Kaesaman. 2006. *Rheological, Thermal and Morphological Properties of Maleated Natural Rubber and Its Reactive Blending with Poly (MethylMethacrylate)*. *Polimer Testing*, 25,hal. 656-667.
- Siregar, M. Said, 2014. *Modifikasi dan Karakterisasi Karet Alam Siklis (Resiprena 35) dengan Anhidrida Maleat Sebagai Substituen Bahan Pengikat Cat Sintetis*. Thesis. Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Siregar, M. Said. 2015. *Grafting Product Of Maleic Anhydride Onto Cyclized Natural Rubber In An Internal Mixer: Physical Properties And Compatibility With Polyamide*. *Jurnal Ilmu Pertanian" Agrium"*, 19(2).

- Siregar, M. Said, Desi Ardilla, Asmara Sari Nasution, Grafting Of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Specific Weight and Total Acid, Proceeding International Seminar on Islamic Studies Volume 1 Nomor 1 Tahun 2019.
- Siregar, M Said , Desi Ardilla, Eddiyanto dan Asmara Sari Nasution, Grafting of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber in the Melt Phase: the Effect of Trimethylol Propane Triacrylate, PVJ_ISComSET 2020 Journal of Physics: Conference Series 1764 (2021) 012200
- Stevens, M.P. 2001. Kimia *polimer, terjemahan Lis Sopyan , Pradnya Paramita*. Jakarta.
- Subramaniam, A. 1987. *Standar Nasional Indonesia*. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.
- Tarachiwin, L., Sakdapipanich, J., Ute, K., Kitayama, T., Tanaka, Y. (2005) Structural characterization of -terminal group of natural rubber 2: Decomposition of branch-points by phospholipase and chemical treatments, *Biomacromolecules*, 6, 1858-1863.
- 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.

Comment [A10]: •Tambahkan referensi baik karena kemutakhiran daftar pustaka primer 10 tahun terakhir minimal 80% (pada artikel bapak baru 58%)
•Daftar pustaka wajib mendeley dan terhubung reference mendeley management
•Tanda "&" diganti kata "dan" (lihat author guideline)

PEER REVIEW
ROUND 1

REVIEWER B

**PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS:
PENAMBAHAN DIVINYL BENZENA UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT
PENCANGKOKAN**

***GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER:
THE PRESENCE OF DIVINYL BENZENE TO INCREASE THE GRAFTING
DEGREE***

ABSTRAK

Pencangkakan monomer anhidrida maleat pada karet alam siklis merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk menghasilkan produk karet dengan sifat-sifat yang diharapkan. Untuk meningkatkan derajat pencangkakan dilakukan penambahan komonomer divinil benzene. Penelitian dilakukan dengan pencampuran karet alam siklis dengan variasi konsentrasi anhidrida maleat di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk meningkatkan derajat pencangkakan ditambahkan komonomer divinil benzen dengan variasi, masing-masing: 0,5, 1 dan 2 mol rasio. Untuk melihat terjadinya pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis dikarakterisasi dengan fourier transform infra red (FT-IR). Kemudian derajat pencangkakan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1700-an cm^{-1} . Dari hasil penelitian diperoleh bahwa derajat pencangkakan meningkat dengan penambahan divinil benzena. Dengan penambahan divinil benzena sebanyak 0,5; 1 dan 1 mol rasio maka derajat pencangkakan meningkat dari 3,28% menjadi masing-masing 3,92%; 4,85% dan 5,88%.

Kata kunci: derajat pencangkakan, karet alam siklis, anhidrida maleat, divinil benzen

ABSTRACT

Grafting of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is one of the technique used to produce an expected properties of rubber products. To increase the degree of grafting, divinyl benzene comonomer was added. The research was carried out by mixing cyclized natural rubber with various concentrations of maleic anhydride in an internal mixer at temperature of 150°C and rotor speed of 80 rpm. To increase the degree of grafting, divinyl benzene comonomers were added with variations, respectively: 0.5, 1 and 2 mol ratios. To see the occurrence of maleic anhydride grafting on cyclized natural rubber, it was characterized by fourier transform infra red (FT-IR). Then the degree of grafting was determined by the titration method using NaOH. From the FT-IR spectrum, it can be seen that there has been grafting of maleic anhydride onto cyclized natural rubber in the presence of a typical absorption at wave number 1700s cm^{-1} . The results showed that the degree of grafting increased with the addition of divinyl benzene. The addition of divinyl benzene 0.5; 1 and 1 mole ratios, the degree of grafting increased from 3.28% to 3.92%; 4.85% and 5.88% respectively.

Keywords: degree of grafting, cyclized natural rubber, maleic anhydride, divinyl benzene

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam di lapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 ton dan merupakan salah satu hasil pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet

Comment [B1]: Latar belakang masalah yang menyebabkan penelitian ini perlu dilakukan belum dicantumkan, serta tujuan dai penelitian ini .untuk kesimpulan perlu disebutkan pada konsentrasi mol divinil benzene berapa yang terbaik

Comment [B2]: Penulisan abstrak diurutkan sesuao abjad

cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Ditjen. Perkebunan, 2020).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi (Tarachiwin dkk., 2005).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan.

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintetis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi, depolimerisasi dan siklisasi. Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber*, CNR) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan perekat. Karet alam siklis merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Departemen perindustrian, 2007).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran modifikasi kimia yang pernah dilakukan yaitu halogenisasi (Ellul dan Hazelton, 1994) atau maleanisasi (Ichazo dkk., 2010, Zeng dkk., 2010, Nakason dkk., 2006, Siregar, M. Said, 2015). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) ke dalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkakan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Machado, 2000).

Secara umum derajat pencangkakan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada rantai polimer beberapa peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktifasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkak. Stirena (St) merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer polipropilena (Demin Jia dkk., 2000) dan karet alam (J. Saelao dkk., 2004; Siregar, M. Said, 2014, 2015). Monomer lain yang digunakan adalah trimethylol propane triacrylate (Siregar, M. Said, 2019, 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen yang diharapkan dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan Anhidrida Maleat untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada karet alam siklis dan kemudian penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi.

METODE PENELITIAN

Comment [B3]: Ditambahkan dengan informasi ttg hasil penelitian terdahulu serta kelemahan karet alam yang belum dicangkak

Comment [B4]: Cukup disampaikan tujuan dari penulisan artikel ini

Comment [B5]: Metod analisa hasil belum disampaikan

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Anhidrida Maleat, Divinil Benzen, Aseton, Xylen, NaOH, Indikator PP dan Metanol. Sedangkan Karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet Nusantara, Sei Bamban, Tebing tinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah : Buret, erlenmeyer, statif dan klem, timbangan Analitik, beaker glass, batang pengaduk, spatula, hotplate, oven, kertas saring whattman, alat refluks 1 set dan stirer.

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan Anhidrida Maleat 16 phr dan penambahan komonomer divinil benzen dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1, 2. Untuk melihat terjadinya pencangkakan AM pada CNR dikarakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red. Penentuan derajat pencangkakan dengan metode titrasi dengan menggunakan NaOH.

Prosedur Kerja

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*) Brabender Plasticorder

Reaksi pencangkakan karet alam siklis dengan Anhidrida Maleat (AM) dilakukan di dalam pencampur internal Brabender plastograp, Duisberg, Germany, dengan dan tanpa divinil benzen. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram karet alam siklis secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul.

Pencangkakan dengan inisiasi panas, tanpa Divinil Benzena

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian ditambahkan sejumlah 16 perseratus karet (*per hundred rubber/phr*) anhidrida maleat kedalam *chamber* sehingga tercampur dan mengalami reaksi reaksi pencangkakan. Setelah selama 8 menit berlangsung, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi pencangkakan dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk granul.

Pencangkakan dengan penambahan Divinil Benzena

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian ditambahkan sejumlah 16 *phr* Anhidrida maleat kedalam *chamber* bersama-sama dengan divinil benzena sejumlah 0,5; 1 dan 2 rasio mol sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Setelah berlangsung selama 8 menit, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi pencangkakan dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk granul.

Pemurnian produk Reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk eraksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 ml xylene. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak larut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan produk ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Comment [B6]: Cek kalimat

Penentuan derajat pencangkakan dengan titrasi menggunakan NaOH

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi untuk menentukan derajat pencangkakan Maleat Anhidrida pada rantai CNR. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gr terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 120° C. Ditimbang 1 gram endapan yang sudah kering kemudian di refluks kembali dengan 100 ml xylene dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan di refluks 15 menit. Ditambahkan indikator fenolftalein 1 %. Lalu dititrasi dengan 0,05 N NaOH dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat graftingnya (MA %) menggunakan rumus (1).

$$MA (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ MA} \times 100\%}{2 W_s \times 1000} \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel

W_s = Berat sampel

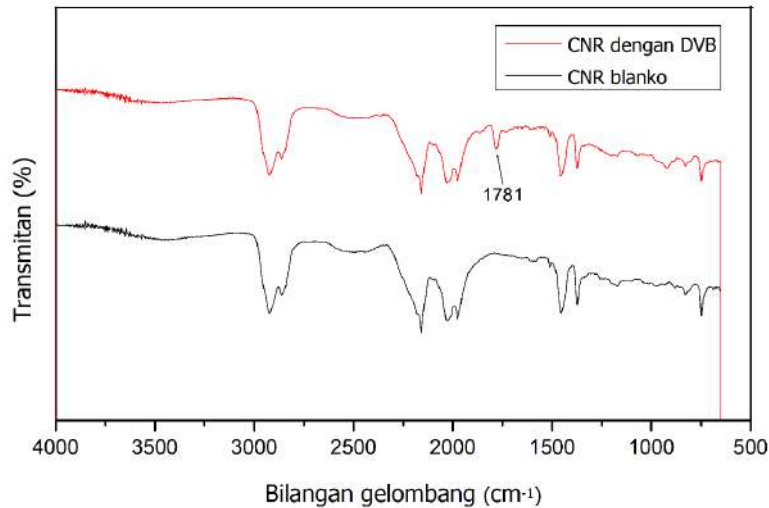
1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed-Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software Origin maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan penambahan divinil benzene diperlihatkan pada Gambar 1 dengan pembandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkok AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} yang merupakan serapan khas gugus karbonil (C=O) molekul AM (Bettini, V J. A. M. dan Agnelli, 1999; Demin Jia dkk., 2000; Nakason C. dkk., 2001 dan Eddiyanto, 2007).

Comment [B7]: Perlu ditulis kepanjangannya



Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM dan dengan penambahan AM sebanyak 16 phr

Pengaruh penambahan Anhidrida Maleat

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi Anhidrida Maleat (AM) berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada Karet Alam Siklis yang diamati. Data rata-rata derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat pada Tabel 1.

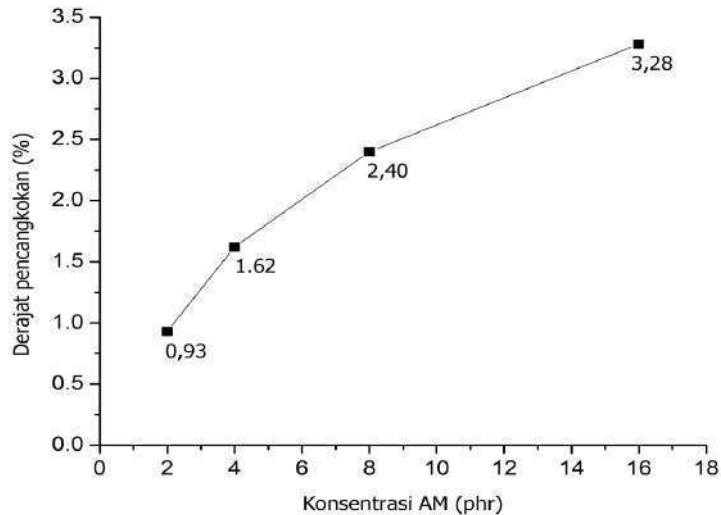
Tabel 1. Pengaruh penambahan Anhidrida Maleat terhadap derajat pencangkakan

Konsentrasi AM (phr)	Volume NaOH				Derajat Pencangkakan (%)
	I	II	III	Rata-rata	
2	3,80	3,85	3,80	3,81	0,93
4	6,65	6,60	6,60	6,61	1,62
8	9,81	9,80	9,81	9,80	2,40
16	13,40	13,40	13,40	13,40	3,28

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi Anhidrida Maleat yang direaksikan maka semakin banyak Anhidrida Maleat yang tercangkok pada karet alam siklis. Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan Anhidrida Maleat meningkat pada pencangkakan Karet Alam Siklis. Semakin banyak Anhidrida Maleat di tambahkan pada karet alam siklis maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada karet Alam Siklis. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan Anhidrida Maleat sebanyak 16 phr sebesar 3,55 % derajat pencangkakan pada Karet Alam Siklis. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.

....

Comment [B8]: Perlakuan ini tidak tercantum pada metode penelitian



Gambar 2. Konsentrasi Anhidrida Maleat pada derajat grafting.

Pengaruh konsentrasi Anhidrat Maleat terhadap derajat grafting tertera pada gambar 13. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi Anhidrida Maleat yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi. Dari gambar diatas dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi Anhidrida Maleat yang direaksikan maka semakin banyak Anhidrida Maleat yang tercangkok pada karet alam siklis. Hal ini sesuai dalam literatur Nakason C. *dkk* (2006) bahwa semakin tinggi kadar Anhidrida Maleat yang di cangkok pada struktur NR maka semakin besar derajat pencangkakan NR-g-AM. Hal ini karena adanya perbedaan berat molekul dan sifat karet alam yang dimodifikasi sehingga mempengaruhi rantai cabang yang terbentuk.

Pengaruh penambahan Inisiator Divinil Benzen pada derajat pencangkakan AM

Pada tabel 2 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer divinil benzen pada pecangkakan Anhidrida Maleat pada Karet Alam Siklis dapat mempengaruhi peningkatan derajat pecangkakan.

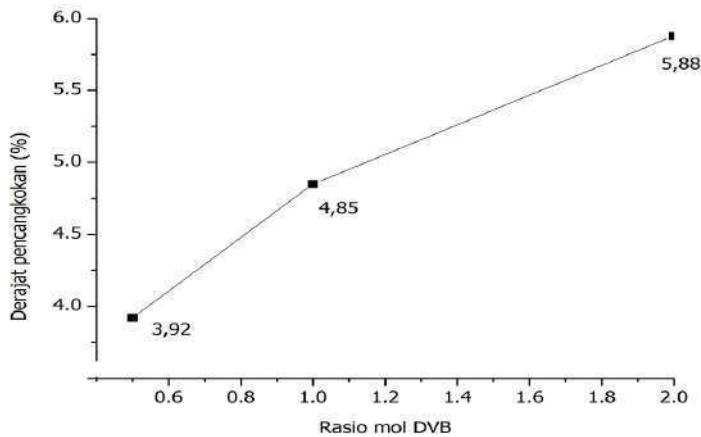
Tabel 2. Pengaruh penambahan Divinil Benzen pada derajat pencangkakan anhidrida maleat

Konsentrasi DVB (mol rasio)	Volume NaOH				Derajat Pencangkakan (%)
	I	II	III	Rata-rata	
0,5	16,00	16,05	16,05	16,03	3,92
1,0	19,80	19,80	19,85	19,81	4,85
2,0	24,00	24,00	24,00	24,00	5,88

Dari tabel 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentarsi divinil benzen ditambahkan maka semakin banyak anhidrida maleat yang tercangkok pada karet alam siklis.

Comment [B9]: Cek no gambar

Comment [B10]: Pada abstrak dan metode perlakuan ini tidak dicantumkan akan tetapi di pembahasan ada . mohn untuk konsisten



Gambar 3. Konsentrasi Divinil Benzen pada derajat grafting AM.

Pengaruh konsentrasi Divinil Benzen terhadap derajat pencangkakan Anhidrida Maleat tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan Anhidrida Maleat dilakukan dengan penambahan komonomer Divinil Benzen. Variasi konsentrasi Divinil Benzen yaitu ; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan Divinil Benzen maka semakin tinggi derajat pencangkakan Anhidrida Maleat yang tercangkok pada karet alam siklis.

Dengan penambahan komonomer Divinil Benzen memberikan pengaruh terhadap pecangkakan Anhidrida Maleat pada Karet Alam Siklis. Derajat pencangkakan Anhidrida Maleat pada Karet Alam Siklis mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena Divinil Benzen berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer Divinil Benzen yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan Anhidrida Maleat pada karet alam siklis. Eddiyanto (2007), menunjukan bahwa peranan komonomer divinil benzen pada pencangkakan Anhidrida Maleat pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada perbandingan mol Anhidrida Maleat dan Divinil Benzen 1:1. Divinil benzen sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan Anhidrida Maleat melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer divinil benzena-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok AM-c-KAS.

Semakin tinggi konsentrasi Anhidrida Maleat maka semakin banyak Anhidrida Maleat yang tercangkok. Dengan konsentrasi Anhidrida Maleat yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan Anhidrida Maleat tanpa kehadiran Divinil Benzen dan dengan kehadiran Divinil Benzen. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer Divinil Benzen. Konsentrasi Divinil Benzen memberikan pengaruh terhadap jumlah Anhidrida Maleat yang bereaksi dengan Karet Alam Siklis. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi Divinil Benzen dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan Anhidrida Maleat, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan Anhidrida Maleat pada makroradikal Karet Alam Siklis. Dengan kehadiran Divinil Benzen maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan Anhidrida Maleat membentuk produk cangkok pada Karet Alam Siklis (Stevens, 2001).

Comment [B11]: Satuan perlu dicek mol ratio

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa derajat pencangkakan Anhidrida Maleat (AM) pada Karet Alam Siklis meningkat dengan bertambahnya konsentrasi AM. Dengan penambahan 0,5; 1 dan 1 (rasio mol) komonomer Divinil Benzen (DVB) diperoleh derajat pencangkakan AM pada CNR masing-masing 3,92%; 4,85% dan 5,88%.

Comment [B12]: Ditentukan perlakuan yang terbaik

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Bettini, V. J. A. M., Agnelli. 1999. *Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction*, *J. Appl. Polym. Sci.* 74:247-255
- Demin Jia, Yuan Fang Luo, Yan Mei Li, Hui Lu, Wei Wen Fu, W. L. Cheung, Synthesis and Characterization of Solid-Phase Graft Copolymer of Polypropylene with Styrene and Maleic Anhydride, *Journal of Applied Polymer Science*, (2000) Vol. 78, 2482–2487.
- Departemen Perindustrian. 2007. *Gambaran Sekilas Industri Karet*. Departemen Perindustrian, Jakarta.
- Direktorat Jenderal Perkebunan Kementerian Pertanian Republik Indonesia, Laporan Tahunan 2019, Jakarta, 2020.
- Eddyanto. 2007. *Functionalisation Of Polymers : Reactive Processing. Structure and performace characteristics, thesis*. Aston University.
- Ellul, M. D. dan D. R. Hazelton,. 1994. *Chemical Surface Treatments of Natural Rubber and EPDM Thermoplastic Elastomers: Effect on Friction and Adhesion* *Rubber Chem. Technol* 67, hal. 582-601.
- Ichazo, M.N., C. Albano, J. Gonzales, and J. Pena. 2010. *Characterization of Natural Rubber/ Cassava Starch/Maleat Natural Rubber Formulation*. *Revista Latino americana de Metalurgia y, Material les*, 31(1), 71-84.
- J. Saelao, P. Phinyocheep, Influence of styrene on grafting efficiency of maleic anhydride onto natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 95 (2005) 28-38.
- Machado, A. V., Van Duin, M., & Covas, J. A. 2000. *Monitoring polyolefin modification along the axis of a twin-screw extruder. II. Maleic anhydride grafting*. *Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry*, 38(21), 3919-3932.
- Makhnunah Ninis. 2013. *Sintesis dan karakteristik poli (butilen itakonat) dengan penambahan divinil benzen sebagai agen penyambung silang*. Universitas Sebelas Maret. Surakarta.
- Nakason, C., A., A. Kaesaman, S. Homsin, S. Kiatkamjornwong. 2001. *Rheological and curing behavior of reactive blending. I. Maleated Natural Rubber-Casaa Strach*, *journal of applied polymer science*, vol. 81, 2803-2813.
- Nakason, C., S. Saiwari dan A. Kaesaman. 2006. *Rheological, Thermal and Morphological Properties of Maleated Natural Rubber and Its Reactive Blending with Poly (MethylMethacrylate)*. *Polimer Testing*, 25,hal. 656-667.
- Siregar, M. Said, 2014. *Modifikasi dan Karakterisasi Karet Alam Siklis (Resiprena 35) dengan Anhidrida Maleat Sebagai Substituen Bahan Pengikat Cat Sintetis*. Thesis. Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Siregar, M. Said. 2015. *Grafting Product Of Maleic Anhydride Onto Cyclized Natural Rubber In An Internal Mixer: Physical Properties And Compatibility With Polyamide*. *Jurnal Ilmu Pertanian" Agrium"*, 19(2).

- Siregar, M. Said, Desi Ardilla, Asmara Sari Nasution, Grafting Of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Specific Weight and Total Acid, Proceeding International Seminar on Islamic Studies Volume 1 Nomor 1 Tahun 2019.
- Siregar, M Said , Desi Ardilla, Eddiyanto dan Asmara Sari Nasution, Grafting of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber in the Melt Phase: the Effect of Trimethylol Propane Triacrylate, PVJ_ISComSET 2020 Journal of Physics: Conference Series 1764 (2021) 012200
- Stevens, M.P. 2001. Kimia *polimer, terjemahan Lis Sopyan , Pradnya Paramita*. Jakarta.
- Subramaniam, A. 1987. *Standar Nasional Indonesia*. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.
- Tarachiwin, L., Sakdapipanich, J., Ute, K., Kitayama, T., Tanaka, Y. (2005) Structural characterization of -terminal group of natural rubber 2: Decomposition of branch-points by phospholipase and chemical treatments, *Biomacromolecules*, 6, 1858-1863.
- 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.

**ARTIKEL REVISI
ATAS REVIEW ROUND 1
REVIEWER B**

**PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS:
PENAMBAHAN DIVINIL BENZEN UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT
PENCANGKOKAN**

***GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER:
THE PRESENCE OF DIVINYLBENZENE TO INCREASE THE GRAFTING
DEGREE***

M. Said Siregar^{1*}, Reni Puji Astuti¹, Misril Fuadi¹, Desi Ardilla¹, Masyura M.D.,
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: msaidsiregar@umsu.ac.id

ABSTRAK

Derajat pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis secara umum masih rendah. Hal ini disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap anhidrida maleat sehingga reaktivitasnya rendah. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan derajat pencangkokan dengan penambahan komonomer divinil benzen. Pada penelitian ini dilakukan penambahan komonomer divinil benzen pada pencampuran karet alam siklis dan anhidrida maleat di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk mempelajari pengaruh penambahan komonomer divinil benzen maka ditambahkan komonomer divinil benzen dengan variasi masing-masing: 0,5, 1 dan 2 mol rasio. Produk pencangkokan dikarakterisasi dengan fourier transform infra red (FT-IR) untuk melihat terjadinya pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis. Kemudian derajat pencangkokan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1781 cm⁻¹. Dari perhitungan hasil titrasi diperoleh bahwa derajat pencangkokan meningkat dengan penambahan divinil benzen. Dengan penambahan divinil benzen sebanyak 0,5; 1 dan 2 mol rasio maka derajat pencangkokan meningkat dari 3,57% menjadi masing-masing 4,46%; 5,46% dan 6,54%.

Kata kunci: anhidrida maleat , derajat pencangkokan, divinil benzen, karet alam siklis

ABSTRACT

The grafting degree of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is generally still low. This is due to the lack of electron density of the maleic anhydride double bond so that its reactivity is low. The aim of this research is to increase the grafting degree by the addition of a divinylbenzene comonomer. In this study, a divinylbenzene comonomer was added to the mixing of cyclized natural rubber and maleic anhydride in an internal mixer with a temperature of 150oC and a rotor speed of 80 rpm. To investigate the effect of divinylbenzene comonomer, divinylbenzene comonomer was added with variations of 0.5, 1, and 2-mole ratios, respectively. The grafted products were characterized by fourier transform infrared (FT-IR) to see the occurrence of maleic anhydride function on the backbone of cyclized natural rubber. The grafting degree was determined by the titration method using NaOH. The FT-IR spectrum showed that maleic anhydride function has occurred on the backbone of cyclized natural rubber with a typical absorption at wave number 1781 cm⁻¹. From the calculation of the titration results, it was found that the degree of grafting increased with the addition of divinylbenzene. With the addition of divinylbenzene of 0.5, 1 and 2-mole ratio, the degree of grafting increased from 3.57% to 4.46%, 5.46%, and 6.54%, respectively.

Keywords: *cyclized natural rubber, degree of grafting, divinyl benzene, maleic anhydride*

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam di lapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 ton dan merupakan salah satu hasil pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Indonesia, 2019).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi (Puskas et al., 2014) dan (Bayu et al., 2019).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan (Rika Wati et al., 2012), (Yang et al., 2014), (Hayeemasae et al., 2020).

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintesis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi (Sari et al., 2015), depolimerisasi (Mouawia et al., 2017) dan siklisasi (Bayu et al., 2019). Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber*, CNR) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan pereka (Soleimani et al., 2020).

Karet alam siklis merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan (Bayu et al., 2019) karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Widiarti et al., 2018).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran modifikasi kimia yang paling umum dilakukan yaitu maleanisasi (Zeng et al., 2010), (Said Siregar et al., 2014), (Soleimani et al., 2020), (Sitanggang & Eddyanto, 2019). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) ke dalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkokan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilisitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Soleimani et al., 2020).

Secara umum derajat pencangkokan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan AM pada rantai polimer beberapa peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktifasi monomer AM pada

reaksi polimerisasi cangkok. Asam oleat dan stirena merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer. Pada pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis telah digunakan komonomer asam oleat (Ritonga et al., 2019), (Aritonang et al., 2020a), (Aritonang et al., 2020b). Komonomer stirena telah dilaporkan penggunaannya sebagai penghubung pada pencangkakan anhidrida maleat pada polipropilena (Maziero et al., 2019) dan karet alam (Soleimani et al., 2020), (Said Siregar et al., 2014). Monomer lain yang digunakan adalah trimethylol propane triacrylate (Said Siregar et al., 2019), (Said Siregar et al., 2021). Penambahan komonomer stirena sebanyak dua kali jumlah molekul AM meningkatkan derajat pencangkakan sampai 185% (Said Siregar et al., 2014) sedangkan penambahan komonomer trimethylol propana triakrilat (TRIS) meningkatkan derajat pencangkakan sampai 179% (Said Siregar et al., 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen yang diharapkan dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan anhidrida maleat untuk meningkatkan derajat pencangkakan dan kemudian penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi menggunakan natrium hidroksida.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah anhidrida maleat, divinil benzen, aseton, xylen, NaOH, indikator phenolftalein dan metanol. Sedangkan karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet Nusantara, Sei Baman, Tebing tinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: internal mikser, buret, erlenmeyer, statif dan klem, timbangan analitik, beaker glass, batang pengaduk, spatula, hotplate, oven, kertas saring whattman, alat refluks 1 set dan stirer.

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan anhidrida maleat 16 phr dan penambahan komonomer divinil benzen dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1 dan 2. Untuk melihat terjadinya pencangkakan AM pada CNR dikarakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red (FT-IR). Penentuan derajat pencangkakan dengan metode titrasi dengan menggunakan natrium hidroksida, NaOH.

Metode

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*) Brabender Plasticorder

Reaksi pencangkakan karet alam siklis dengan anhidrida maleat (AM) dilakukan di dalam pencampur internal Brabender plastograp, Duisberg, Germany, dengan dan tanpa divinil benzen. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko tanpa Divinil Benzena

Sebanyak 30 gram karet alam siklis secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul dan disimpan.

Pencangkakan dengan penambahan Divinil Benzena

Dengan prosedur yang sama dengan pencangkakan karet alam siklis blanko tanpa divinil benzene. Setelah semua karet alam siklis meleleh sempurna, kemudian ditambahkan sejumlah 16 *phr* Anhidrida maleat kedalam *chamber* bersama-sama dengan divinil benzene sejumlah 0,5 rasio mol sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Hasilnya juga disimpan untuk perlakuan selanjutnya. Hal yang sama dilakukan untuk penambahan divinil benzene dengan konsentrasi: 1 dan 2 mol.

Pemurnian produk reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk reaksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 ml xylene. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak larut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Karakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red

Ditimbang serbuk KBr halus 0,1 g dan sampel padat kering (bebas air) 1% dari berat KBr, kemudian dicampurkan dalam mortal agate, digerus sampai halus dan tercampur rata. Disiapkan cetakan pelet, dan dimasukkan campuran dalam set cetakan pelet. Cetakan diletakkan pada pompa hidrolik, kemudian diberi tekanan. Pelet KBr yang sudah terbentuk ditempatkan pada tablet holder untuk selanjutnya dilakukan pengukuran dengan alat FTIR.

Penentuan derajat pencangkakan

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi menggunakan NaOH untuk menentukan derajat pencangkakan anhidrida maleat pada rantai CNR. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gram terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang-ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 120° C. Ditimbang 1 gram endapan yang sudah kering kemudian direfluks kembali dengan 100 ml xylene dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan direfluks 15 menit. Ditambahkan indikator fenolphthalein 1%. Lalu dititrasi dengan 0,05 N NaOH dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat pencangkakannya (AM %) menggunakan rumus (1).

$$AM (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ AM}}{2 W_s \times 1000} \times 100\% \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel

W_s = Berat sampel

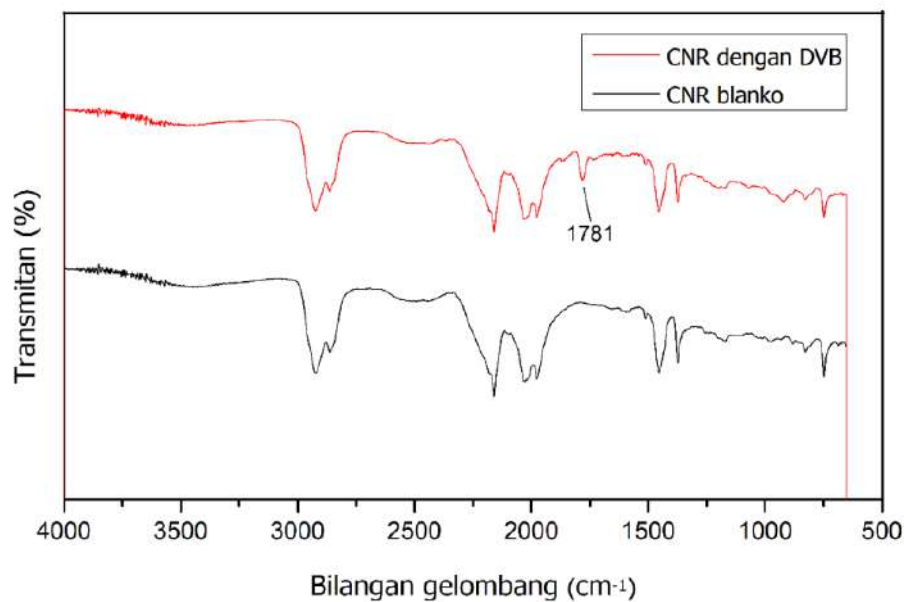
1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software Origin maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan penambahan divinil benzene diperlihatkan pada Gambar 1 dengan perbandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkakan AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan baru pada bilangan

gelombang 1720-1780 cm^{-1} dimana tidak terlihat pada spectrum FTIR karet alam siklus blanko. Serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} merupakan serapan khas gugus karbonil (C=O) yang berasal dari molekul AM, (Nakason et al., 2006), (Eddiyanto, 2007) dan (Bayu et al., 2019).

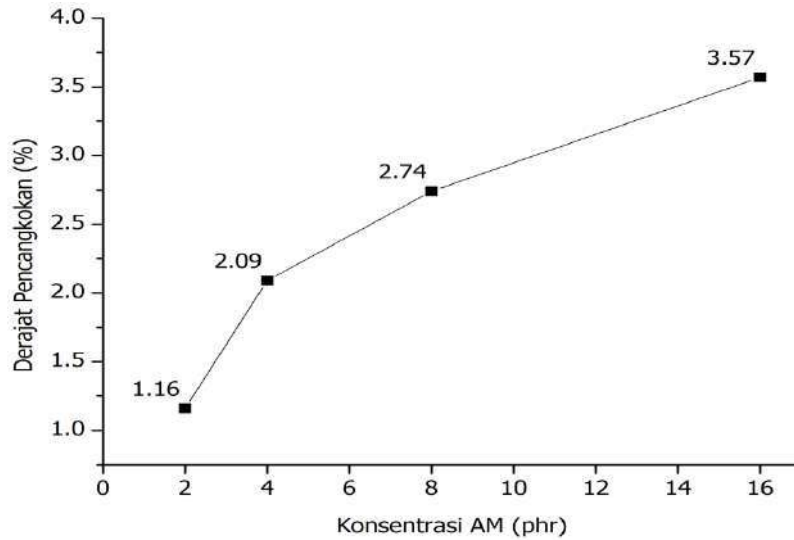


Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM dan dengan penambahan AM sebanyak 16 phr

Pengaruh penambahan konsentrasi anhidrida maleat

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi AM berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada KAS yang diamati. Hasil perhitungan derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat seperti pada gambar 2. Pada gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan AM meningkat pada pencangkakan KAS. Semakin banyak AM di tambahkan pada KAS maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada KAS. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan AM sebanyak 16 phr sebesar 3,57 % derajat pecangkakan pada KAS.

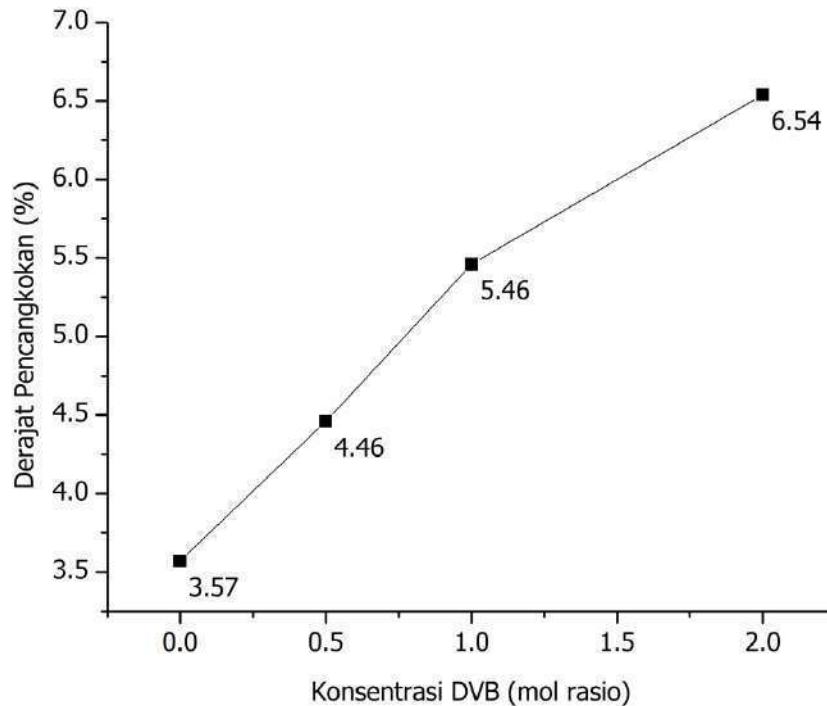
Pengaruh konsentrasi AM terhadap derajat grafting tertera pada gambar 2. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi AM yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi, seperti yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Apriani, 2020). Mekanisme reaksi yang terjadi pada reaksi titrasi produk pencangkakan AM pada KAS dengan kehadiran komonomer divinil benzene adalah seperti pada gambar 4. Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Hal ini sesuai dilaporkan peneliti sebelumnya (Nakason et al., 2006), (Said Siregar et al., 2014) bahwa semakin tinggi kadar AM yang di cangkok pada struktur karet alam maka semakin besar derajat pencangkokannya. Semakin banyak AM yang dtambahkan maka semakin besar kemungkinan tumbukan yang menghasilkan produk reaksi yaitu KAS tercangkok AM.



Gambar 2. Konsentrasi Anhidrida Maleat pada derajat grafting.

Pengaruh Penambahan Divinil Benzen

Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer divinil benzen pada pecangkakan AM pada KAS dapat mempengaruhi peningkatan derajat pecangkakan. Semakin tinggi konsentarsi divinil benzen yang ditambahkan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS.



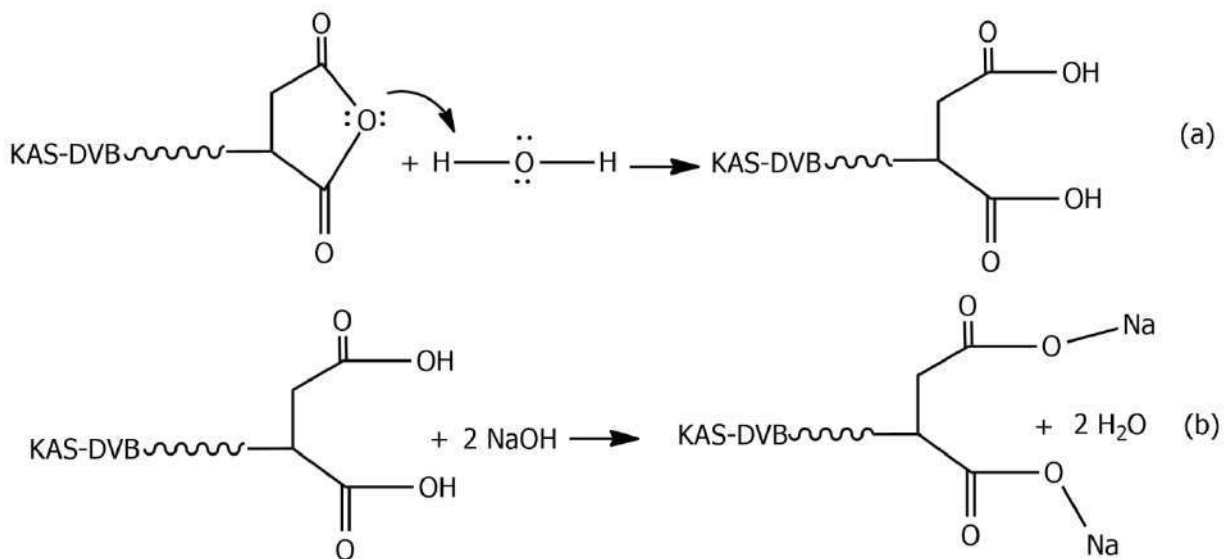
Gambar 3. Konsentrasi Divinil Benzen pada derajat grafting AM.

Pengaruh konsentrasi divinil benzen terhadap derajat pencangkakan AM tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan AM dilakukan dengan penambahan komonomer divinil benzen. Variasi konsentrasi divinil benzen yaitu ; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat

dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan divinil benzen maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM yang tercangkok pada KAS.

Dengan penambahan komonomer divinil benzen memberikan pengaruh terhadap pecangkakan AM pada KAS. Derajat pencangkakan AM pada KAS mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena divinil benzen berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer divinil benzen yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM pada KAS. Peranan komonomer divinil benzen (Eddiyanto, 2007) pada pencangkakan AM pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada rasio mol AM dan divinil benzen 1:1. Divinil benzene juga mampu meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer Isotaktik Polibutadiena dan poliamida 6 termodifikasi (Zhao et al., 2018). Divinil benzen sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan AM melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer divinil benzena-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok AM-c-KAS.

Semakin tinggi konsentrasi AM maka semakin banyak AM yang tercangkok. Dengan konsentrasi AM yang sama ditemukan kecendrungan yang sama antara reaksi pencangkakan AM tanpa dan dengan kehadiran divinil benzen. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer divinil benzen. Konsentrasi divinil benzen memberikan pengaruh terhadap jumlah AM yang bereaksi dengan KAS. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi divinil benzen dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan AM, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan AM pada makroradikal KAS. Dengan kehadiran divinil benzen maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan AM membentuk produk cangkok pada KAS.



Gambar 4. Mekanisme reaksi pada tahapan titrasi penentuan derajat pencangkakan AM pada KAS, hidrolisis produk pencangkakan KAS-DVB-g-AM (a) dan reaksi hasil hidrolisis dengan NaOH (b).

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa derajat pencangkakan AM pada KAS meningkat dengan bertambahnya konsentrasi AM. Dengan penambahan 0,5 dan 1 (rasio mol) komonomer divinil benzen diperoleh derajat pencangkakan AM pada KAS masing-

masing 4,46% dan 5,46%. Sedangkan dengan penambahan 2 rasio mol divinil benzen menghasilkan derajat pencangkakan paling tinggi yaitu 6,54%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriani, F. (2020). Pembuatan Compatebelizer PP-g-MA dengan metode Melt Mixing untuk belending recycle pp, pe dan pet. In *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020a). Effect of Graft copolymerization of oleic acid on to cyclic natural rubber in polyamide. *Case Studies in Thermal Engineering*, 21, 100690. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100690>
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020b). Grafting copolymer cyclic natural rubber with oleic acid using dicumyl peroxide as initiator. *AIP Conference Proceedings*, 2267(September). <https://doi.org/10.1063/5.0025153>
- Bayu, A., Nandiyanto, D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). Indonesian Journal of Science & Technology How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(1), 97–118.
- Eddiyanto. (2007). Functionalisation of Polymers: Reactive Processing, Structure and Performance Characteristics. In *Aston University*.
- Hayeemasae, N., Sensem, Z., & Sahakaro, K. (2020). *Maleated Natural Rubber / Halloysite*. 1–13.
- Indonesia, B. S. (2019). *Indonesian Rubber Statistics*.
- Maziero, R., Soares, K., Filho, A. I., Franco, A. R., & Rubio, J. C. C. (2019). Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with eucalyptus and Pinus particles. *BioResources*, 14(2), 4774–4791. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.4774-4791>
- Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A. C., Pilard, J. F., & Dez, I. (2017). Controlled Metathetic Depolymerization of Natural Rubber in Ionic Liquids: From Waste Tires to Telechelic Polyisoprene Oligomers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 696–700. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01777>
- Nakason, C., Saiwaree, S., Tatum, 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>
- Puskas, J. E., Chiang, K., & Barkakaty, B. (2014). Natural rubber (NR) biosynthesis: Perspectives from polymer chemistry. In *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. <https://doi.org/10.1533/9780857096913.1.30>
- Rika Wati, Irdoni HS, & Bahruddin. (2012). Modifikasi Karet Alam menjadi Maleated Natural Rubber melalui Proses Grafting dengan Variasi Kadar Maleat Anhidrida dan Temperatur. *Teknologi, III(2)*, 111–114.
- Ritonga, A. H., Aritonang, B., & Siahaan, M. A. (2019). *Modifikasi Karet Alam Siklis Dengan Komonomer Maleat Anhidrat Refluks Menggunakan Inisiator Benzoin Peroksida* *Modification of Cyclic Natural Rubber With Comonomer of Anhydrides Maleic and Oleic Acid Through Grafting Method With Reflux Technique Using Benzoin*. 17(November), 37–44.
- Said Siregar, M., 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>
- Said Siregar, M., Ardilla, D., & Nasution, A. S. (2019). Grafting Of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Spesific Weight and Total Acid. *Proceeding International Seminar on Islamic Studies*.
- Said Siregar, M., 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.
- Sari, T. I., Saputra, A. H., Bismo, S., Maspanger, D. R., & Cifriadi, A. (2015). The effect of styrene monomer in the graft copolymerization of acrylonitrile onto deproteinized natural rubber. *International Journal of Technology*, 6(7), 1164–1173.
<https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1266>
- Sitanggang, B. C., & Eddyanto. (2019). Functionalization of cyclic natural rubber grafted maleic anhydride (cnr-g-ma) with variation of ma concentration, inisiator and reaction time. *Jurnal Pendidikan Kimia*, II(3), 87–94.
- Soleimani, S. M., Faheiman, A., & Mowaze, Z. (2020). The Effects of Using Crumb Rubber Modified Binder in an Asphalt Pavement. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13(2), 237–253. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.237.253>
- Widiarti, L., Wirjosentono, B., & Eddyanto2. (2018). *Analysis of Thermal Properties and Solubility Test of Cyclic*. 14, 139–143.
- Yang, S. Y., Liu, L., Jia, Z. X., Fu, W. W., Jia, D. M., & Luo, Y. F. (2014). Study on the structure-properties relationship of natural rubber/SiO₂ composites modified by a novel multi-functional rubber agent. *Express Polymer Letters*, 8(6), 425–435.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.46>
- 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>
- Zhao, Y., Ma, C., Cheng, S., Xu, W., Du, Y., Bao, Y., & Xiao, Z. (2018). Maleic anhydride-grafted isotactic polybutene-1 and modified polyamide 6. *Polymers*, 10(8), 1–12.
<https://doi.org/10.3390/polym10080872>

PEER REVIEW
ROUND 2

REVIEWER A

**PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS:
PENAMBAHAN DIVINYL BENZENA UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT
PENCANGKOKAN**

***GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER:
THE PRESENCE OF DIVINYL BENZENE TO INCREASE THE GRAFTING
DEGREE***

ABSTRAK

Pencangkakan monomer anhidrida maleat pada karet alam siklis merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk menghasilkan produk karet dengan sifat-sifat yang diharapkan. Untuk meningkatkan derajat pencangkakan dilakukan penambahan komonomer divinil benzena. Penelitian dilakukan dengan pencampuran karet alam siklis dengan variasi konsentrasi anhidrida maleat di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk meningkatkan derajat pencangkakan ditambahkan komonomer divinil benzena dengan variasi, masing-masing: 0,5, 1 dan 2 mol rasio. Untuk melihat terjadinya pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis dikarakterisasi dengan fourier transform infra red (FT-IR). Kemudian derajat pencangkakan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1700-an cm^{-1} . Dari hasil penelitian diperoleh bahwa derajat pencangkakan meningkat dengan penambahan divinil benzena. Dengan penambahan divinil benzena sebanyak 0,5; 1 dan 1 mol rasio maka derajat pencangkakan meningkat dari 3,28% menjadi masing-masing 3,92%; 4,85% dan 5,88%.

Kata kunci: derajat pencangkakan, karet alam siklis, anhidrida maleat, divinil benzena

ABSTRACT

Grafting of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is one of the technique used to produce an expected properties of rubber products. To increase the degree of grafting, divinyl benzene comonomer was added. The research was carried out by mixing cyclized natural rubber with various concentrations of maleic anhydride in an internal mixer at temperature of 150°C and rotor speed of 80 rpm. To increase the degree of grafting, divinyl benzene comonomers were added with variations, respectively: 0.5, 1 and 2 mol ratios. To see the occurrence of maleic anhydride grafting on cyclized natural rubber, it was characterized by fourier transform infra red (FT-IR). Then the degree of grafting was determined by the titration method using NaOH. From the FT-IR spectrum, it can be seen that there has been grafting of maleic anhydride onto cyclized natural rubber in the presence of a typical absorption at wave number 1700s cm^{-1} . The results showed that the degree of grafting increased with the addition of divinyl benzene. The addition of divinyl benzene 0.5; 1 and 1 mole ratios, the degree of grafting increased from 3.28% to 3.92%; 4.85% and 5.88% respectively.

Keywords: degree of grafting, cyclized natural rubber, maleic anhydride, divinyl benzene

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam di lapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 ton dan merupakan salah satu hasil pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet

Comment [NPP1]: Pernyataan ini tidak ditemukan di metodologi penelitian

Comment [NPP2]: 0,5; 1 dan 2 atau 0.5; 1, dan 1?

Comment [NPP3]: Susunan kalimat penulisan dan grammarnya perlu diperbaiki

cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Ditjen. Perkebunan, 2020).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi (Tarachiwin dkk., 2005).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan.

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintetis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi, depolimerisasi dan siklisasi. Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber*, CNR) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan perekat. Karet alam siklis merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Departemen perindustrian, 2007).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran modifikasi kimia yang pernah dilakukan yaitu halogenisasi (Ellul dan Hazelton, 1994) atau maleanisasi (Ichazo dkk., 2010, Zeng dkk., 2010, Nakason dkk., 2006, Siregar, M. Said, 2015). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) ke dalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkakan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Machado, 2000).

Secara umum derajat pencangkakan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada rantai polimer beberapa peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktivasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkakan. Stirena (St) merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer polipropilena (Demin Jia dkk., 2000) dan karet alam (J. Saelao dkk., 2004; Siregar, M. Said, 2014, 2015). Monomer lain yang digunakan adalah trimethylol propane triacrylate (Siregar, M. Said, 2019, 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen yang diharapkan dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan Anhidrida Maleat untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada karet alam siklis dan kemudian penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Anhidrida Maleat, Divinil Benzen, Aseton, Xylen, NaOH, Indikator PP dan Metanol. Sedangkan Karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet Nusantara, Sei Bamban, Tebing tinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah : Buret, erlenmeyer, statif dan klem, timbangan Analitik, beaker glass, batang pengaduk, spatula, hotplate, oven, kertas saring whattman, alat refluks 1 set dan stirer.

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan Anhidrida Maleat 16 phr dan penambahan komonomer divinil benzen dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1, 2. Untuk melihat terjadinya pencangkakan AM pada CNR dikarakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red. Penentuan derajat pencangkakan dengan metode titrasi dengan menggunakan NaOH.

Prosedur Kerja

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*) Brabender Plasticorder

Reaksi pencangkakan karet alam siklis dengan Anhidrida Maleat (AM) dilakukan di dalam pencampur internal Brabender plastograp, Duisberg, Germany, dengan dan tanpa divinil benzen. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram karet alam siklis secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul.

Pencangkakan dengan inisiasi panas, tanpa Divinil Benzena

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian ditambahkan sejumlah 16 perseratus karet (*per hundred rubber/phr*) anhidrida maleat kedalam *chamber* sehingga tercampur dan mengalami reaksi reaksi pencangkakan. Setelah selama 8 menit berlangsung, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi pencangkakan dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk granul.

Pencangkakan dengan penambahan Divinil Benzena

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian ditambahkan sejumlah 16 *phr* Anhidrida maleat kedalam *chamber* bersama-sama dengan divinil benzena sejumlah 0,5; 1 dan 2 rasio mol sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Setelah berlangsung selama 8 menit, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi pencangkakan dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk granul.

Comment [NPP4]: Sebaiknya mencantumkan spek bahan, misal: kemurnian, konsentrasi, dan merk

Comment [NPP5]: Sebaiknya alat penelitian yang dicantumkan adalah peralatan utama berupa rangkaian peralatan, misal seperangkat alat ekstraksi. Sehingga tidak perlu mencantumkan peralatan pendukung seperti beaker glass, statif dan klem

Comment [NPP6]: Sebaiknya dicantumkan spek peralatan, seperti merk, tipe FTIR, kode dsb

Comment [NPP7]: Aline ini tidak perlu karena sub bab ini menjelaskan tentang bahan dan alat

Comment [NPP8]: Jenis peralatan ini sebaiknya disebutkan di bahan dan alat sebelum dicantumkan dalam prosedur

Pemurnian produk Reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk eraksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 ml xlyen. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak terlarut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan produk ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Penentuan derajat pencangkakan dengan titrasi menggunakan NaOH

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi untuk menentukan derajat pencangkakan Maleat Anhidrida pada rantai CNR. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gr terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven padasuhu 120° C. Ditimbang 1 gram endapan yang sudah kering kemudian di refluks kembali dengan 100 ml xlyen dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan di refluks 15 menit. Ditambahkan indikator fenolftalein 1 %. Lalu dititrasi dengan 0,05 N NaOH dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat graftingnya (MA %) menggunakan rumus (1).

$$MA (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ MA} \times 100\%}{2 W_s \times 1000} \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel

W_s = Berat sampel

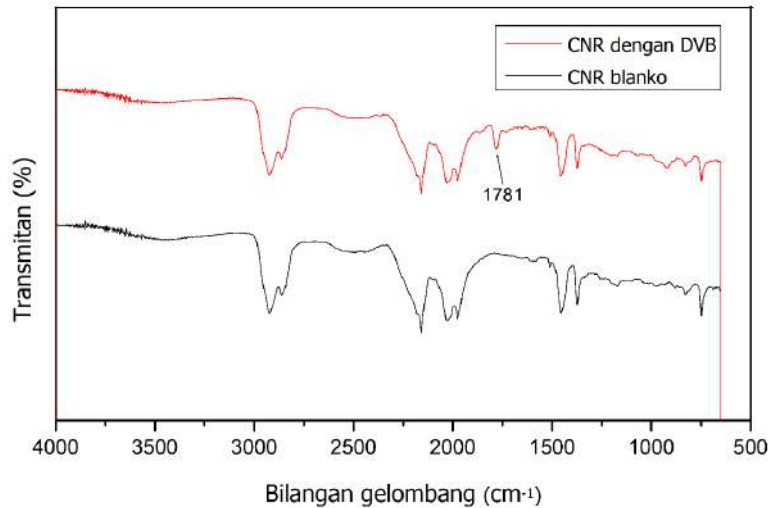
1000 =faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed-Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software Origin maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan penambahan divinil benzene diperlihatkan pada Gambar 1 dengan pembanding KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkok AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} yang merupakan serapan khas gugus karbonil (C=O) molekul AM (Bettini, V J. A. M. dan Agnelli, 1999; Demin Jia dkk., 2000; Nakason C. dkk., 2001 dan Eddiyanto, 2007).

Comment [NPP9]: Tipe dan tahunnya perlu dicantumkan.



Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM dan dengan penambahan AM sebanyak 16 phr

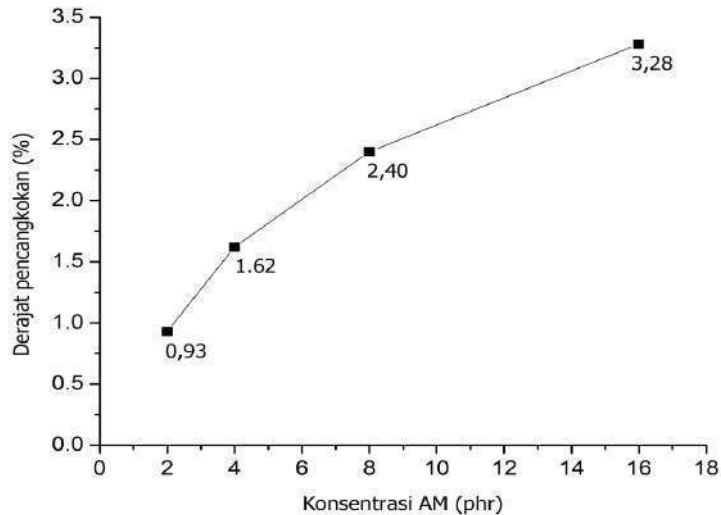
Pengaruh penambahan Anhidrida Maleat

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi Anhidrida Maleat (AM) berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada Karet Alam Siklis yang diamati. Data rata-rata derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh penambahan Anhidrida Maleat terhadap derajat pencangkakan

Konsentrasi AM (phr)	Volume NaOH				Derajat Pencangkakan (%)
	I	II	III	Rata-rata	
2	3,80	3,85	3,80	3,81	0,93
4	6,65	6,60	6,60	6,61	1,62
8	9,81	9,80	9,81	9,80	2,40
16	13,40	13,40	13,40	13,40	3,28

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi Anhidrida Maleat yang direaksikan maka semakin banyak Anhidrida Maleat yang tercangkok pada karet alam siklis. Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan Anhidrida Maleat meningkat pada pencangkakan Karet Alam Siklis. Semakin banyak Anhidrida Maleat di tambahkan pada karet alam siklis maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada karet Alam Siklis. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan Anhidrida Maleat sebanyak 16 phr sebesar 3,55 % derajat pecangkakan pada Karet Alam Silklis. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Konsentrasi Anhidrida Maleat pada derajat grafting.

Pengaruh konsentrasi Anhidrat Maleat terhadap derajat grafting tertera pada gambar 13. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi Anhidrida Maleat yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi. Dari gambar diatas dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi Anhidrida Maleat yang direaksikan maka semakin banyak Anhidrida Maleat yang tercangkok pada karet alam siklis. Hal ini sesuai dalam literatur [Nakason C. dkk \(2006\)](#) bahwa semakin tinggi kadar Anhidrida Maleat yang di cangkok pada struktur NR maka semakin besar derajat pencangkakan NR-g-AM. Hal ini karena adanya perbedaan berat molekul dan sifat karet alam yang dimodifikasi sehingga mempengaruhi rantai cabang yang terbentuk.

Comment [NPP10]: Sebaiknya menambahkan literatur dari 10 tahun terakhir

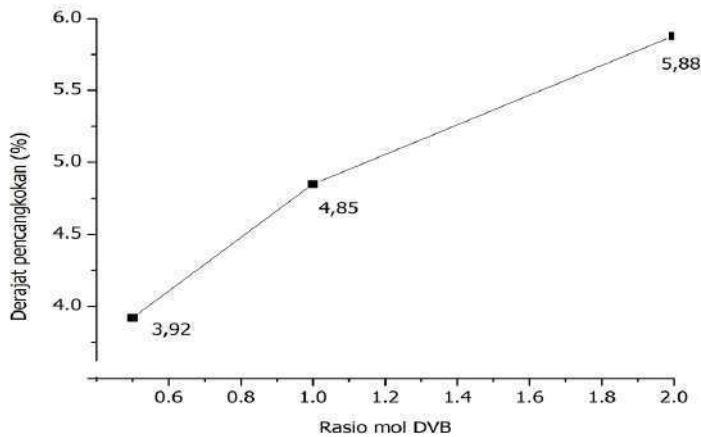
Pengaruh penambahan Inisiator Divinil Benzen pada derajat pencangkakan AM

Pada tabel 2 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer divinil benzen pada pecangkakan Anhidrida Maleat pada Karet Alam Siklis dapat mempengaruhi peningkatan derajat pecangkakan.

Tabel 2. Pengaruh penambahan Divinil Benzen pada derajat pencangkakan anhidrida maleat

Konsentrasi DVB (mol rasio)	Volume NaOH				Derajat Pencangkakan (%)
	I	II	III	Rata-rata	
0,5	16,00	16,05	16,05	16,03	3,92
1,0	19,80	19,80	19,85	19,81	4,85
2,0	24,00	24,00	24,00	24,00	5,88

Dari tabel 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentarsi divinil benzen ditambahkan maka semakin banyak anhidrida maleat yang tercangkok pada karet alam siklis.



Gambar 3. Konsentrasi Divinil Benzen pada derajat grafting AM.

Pengaruh konsentrasi Divinil Benzen terhadap derajat pencangkakan Anhidrida Maleat tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan Anhidrida Maleat dilakukan dengan penambahan komonomer Divinil Benzen. Variasi konsentrasi Divinil Benzen yaitu ; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan Divinil Benzen maka semakin tinggi derajat pencangkakan Anhidrida Maleat yang tercangkok pada karet alam siklis.

Dengan penambahan komonomer Divinil Benzen memberikan pengaruh terhadap pecangkakan Anhidrida Maleat pada Karet Alam Siklis. Derajat pencangkakan Anhidrida Maleat pada Karet Alam Siklis mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena Divinil Benzen berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer Divinil Benzen yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan Anhidrida Maleat pada karet alam siklis. Eddiyanto (2007), menunjukan bahwa peranan komonomer divinil benzen pada pencangkakan Anhidrida Maleat pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada perbandingan mol Anhidrida Maleat dan Divinil Benzen 1:1. Divinil benzen sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan Anhidrida Maleat melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer divinil benzena-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok AM-c-KAS.

Semakin tinggi konsentrasi Anhidrida Maleat maka semakin banyak Anhidrida Maleat yang tercangkok. Dengan konsentrasi Anhidrida Maleat yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan Anhidrida Maleat tanpa kehadiran Divinil Benzen dan dengan kehadiran Divinil Benzen. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer Divinil Benzen. Konsentrasi Divinil Benzen memberikan pengaruh terhadap jumlah Anhidrida Maleat yang bereaksi dengan Karet Alam Siklis. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi Divinil Benzen dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan Anhidrida Maleat, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan Anhidrida Maleat pada makroradikal Karet Alam Siklis. Dengan kehadiran Divinil Benzen maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan Anhidrida Maleat membentuk produk cangkok pada Karet Alam Siklis (Stevens, 2001).

Comment [NPP11]: Sebaiknya menambahkan literatur dari 10 tahun terakhir

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa derajat pencangkakan Anhidrida Maleat (AM) pada Karet Alam Siklis meningkat dengan bertambahnya konsentrasi AM. Dengan penambahan 0,5; 1 dan 1 (rasio mol) komonomer Divinil Benzen (DVB) diperoleh derajat pencangkakan AM pada CNR masing-masing 3,92%; 4,85% dan 5,88%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Bettini, V. J. A. M., Agnelli. 1999. *Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction*, *J. Appl. Polym. Sci.* 74:247-255
- Demin Jia, Yuan Fang Luo, Yan Mei Li, Hui Lu, Wei Wen Fu, W. L. Cheung, Synthesis and Characterization of Solid-Phase Graft Copolymer of Polypropylene with Styrene and Maleic Anhydride, *Journal of Applied Polymer Science*, (2000) Vol. 78, 2482–2487.
- Departemen Perindustrian. 2007. *Gambaran Sekilas Industri Karet*. Departemen Perindustrian, Jakarta.
- Direktorat Jenderal Perkebunan Kementerian Pertanian Republik Indonesia, Laporan Tahunan 2019, Jakarta, 2020.
- Eddyanto. 2007. *Functionalisation Of Polymers : Reactive Processing. Structure and performace characteristics, thesis*. Aston University.
- Ellul, M. D. dan D. R. Hazelton,. 1994. *Chemical Surface Treatments of Natural Rubber and EPDM Thermoplastic Elastomers: Effect on Friction and Adhesion* *Rubber Chem. Technol* 67, hal. 582-601.
- Ichazo, M.N., C. Albano, J. Gonzales, and J. Pena. 2010. *Characterization of Natural Rubber/ Cassava Starch/Maleat Natural Rubber Formulation*. *Revista Latino americana de Metalurgia y, Material les*, 31(1), 71-84.
- J. Saelao, P. Phinyocheep, Influence of styrene on grafting efficiency of maleic anhydride onto natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 95 (2005) 28-38.
- Machado, A. V., Van Duin, M., & Covas, J. A. 2000. *Monitoring polyolefin modification along the axis of a twin-screw extruder. II. Maleic anhydride grafting*. *Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry*, 38(21), 3919-3932.
- Makhnunah Ninis. 2013. *Sintesis dan karakteristik poli (butilen itakonat) dengan penambahan divinil benzen sebagai agen penyambung silang*. Universitas Sebelas Maret. Surakarta.
- Nakason, C., A., A. Kaesaman, S. Homsin, S. Kiatkamjornwong. 2001. *Rheological and curing behavior of reactive blending. I. Maleated Natural Rubber-Casaa Strach, journal of applied polymer science*, vol. 81, 2803-2813.
- Nakason, C., S. Saiwari dan A. Kaesaman. 2006. *Rheological, Thermal and Morphological Properties of Maleated Natural Rubber and Its Reactive Blending with Poly (MethylMethacrylate)*. *Polimer Testing*, 25,hal. 656-667.
- Siregar, M. Said, 2014. *Modifikasi dan Karakterisasi Karet Alam Siklis (Resiprena 35) dengan Anhidrida Maleat Sebagai Substituen Bahan Pengikat Cat Sintetis*. Thesis. Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Siregar, M. Said. 2015. *Grafting Product Of Maleic Anhydride Onto Cyclized Natural Rubber In An Internal Mixer: Physical Properties And Compatibility With Polyamide*. *Jurnal Ilmu Pertanian" Agrium"*, 19(2).

Comment [NPP12]: Sebaiknya literatur terbaru dalam 10 tahun terakhir lebih banyak daripada literatur 20 tahun terakhir

- Siregar, M. Said, Desi Ardilla, Asmara Sari Nasution, Grafting Of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Specific Weight and Total Acid, Proceeding International Seminar on Islamic Studies Volume 1 Nomor 1 Tahun 2019.
- Siregar, M Said , Desi Ardilla, Eddiyanto dan Asmara Sari Nasution, Grafting of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber in the Melt Phase: the Effect of Trimethylol Propane Triacrylate, PVJ_ISComSET 2020 Journal of Physics: Conference Series 1764 (2021) 012200
- Stevens, M.P. 2001. Kimia *polimer, terjemahan Lis Sopyan , Pradnya Paramita*. Jakarta.
- Subramaniam, A. 1987. *Standar Nasional Indonesia*. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.
- Tarachiwin, L., Sakdapipanch, J., Ute, K., Kitayama, T., Tanaka, Y. (2005) Structural characterization of -terminal group of natural rubber 2: Decomposition of branch-points by phospholipase and chemical treatments, *Biomacromolecules*, 6, 1858-1863.
- 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.

PEER REVIEW
ROUND 2
REVIEWER B

**PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS:
PENAMBAHAN DIVINYL BENZENA UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT
PENCANGKOKAN**

**GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER:
THE PRESENCE OF DIVINYL BENZENE TO INCREASE THE GRAFTING
DEGREE**

ABSTRAK

Pencangkokan monomer anhidrida maleat pada karet alam siklis merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk menghasilkan produk karet dengan sifat-sifat yang diharapkan. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan dilakukan penambahan komonomer divinil benzene. Penelitian dilakukan dengan pencampuran karet alam siklis dengan variasi konsentrasi anhidrida maleat di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan ditambahkan komonomer divinil benzen dengan variasi, masing-masing: 0,5, 1 dan 2 mol rasio. Untuk melihat terjadinya pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis dikarakterisasi dengan fourier transform infra red (FT-IR). Derajat pencangkokan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1700-an cm^{-1} . Dari hasil penelitian diperoleh bahwa derajat pencangkokan meningkat dengan penambahan divinil benzene. Dengan penambahan divinil benzene sebanyak 0,5; 1 dan 1 mol rasio maka derajat pencangkokan meningkat dari 3,28% menjadi masing-masing 3,92%; 4,85% dan 5,88%.

Kata kunci: derajat pencangkokan, karet alam siklis, anhidrida maleat, divinil benzen

ABSTRACT

Grafting of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is one of the technique used to produce an expected properties of rubber products. To increase the degree of grafting, divinyl benzene comonomer was added. The research was carried out by mixing cyclized natural rubber with various concentrations of maleic anhydride in an internal mixer at temperature of 150°C and rotor speed of 80 rpm. To increase the degree of grafting, divinyl benzene comonomers were added with variations, respectively: 0.5, 1 and 2 mol ratios. To see the occurrence of maleic anhydride grafting on cyclized natural rubber, it was characterized by fourier transform infra red (FT-IR). Then the degree of grafting was determined by the titration method using NaOH. From the FT-IR spectrum, it can be seen that there has been grafting of maleic anhydride onto cyclized natural rubber in the presence of a typical absorption at wave number 1700s cm^{-1} . The results showed that the degree of grafting increased with the addition of divinyl benzene. The addition of divinyl benzene 0.5; 1 and 1 mole ratios, the degree of grafting increased from 3.28% to 3.92%; 4.85% and 5.88% respectively.

Keywords: degree of grafting, cyclized natural rubber, maleic anhydride, divinyl benzene

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam dilapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 ton dan merupakan salah satu hasil pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet

Comment [h1]: Banyak kemiripan dengan penelitian-penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh peneliti yang lain

MOHON DIPERKUAT REFERENSI, ALASAN DILAKUKAN PENELITIAN INI DAN PERBEDAAN DENGAN PENELITIAN SEBELUMNYA

Comment [h2]: Sifat apa?

Comment [h3]: Karakterisasi FTIR digunakan untuk melihat terjadinya pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis

Comment [h4]: Berapa M?

Comment [h5]: In English, disesuaikan dengan koreksi abstrak bahasa Indonesia

cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Ditjen.Perkebunan, 2020).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi (Tarachiwin dkk., 2005).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan.

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintetis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi, depolimerisasi dan siklisasi. Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber*, CNR) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan perekat. Karet alam siklis merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Departemen Perindustrian, 2007).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran modifikasi kimia yang pernah dilakukan yaitu halogenisasi (Elluldan Hazelton, 1994) atau maleanisasi (Ichazodkk., 2010, Zengdkk., 2010, Nakason dkk., 2006, Siregar, M. Said, 2015). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) ke dalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkakan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Machado, 2000).

Secara umum derajat pencangkakan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada rantai polimer beberapa peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktifasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkak. Stirena (St) merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer polipropilena (Demin Jia dkk., 2000) dan karet alam (J. Saelao dkk., 2004; Siregar, M. Said, 2014, 2015). Monomer lain yang digunakan adalah trimethylol propane triacrylate (Siregar, M. Said, 2019, 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen yang diharapkan dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan Anhidrida Maleat untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada karet alam siklis dan kemudian penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Comment [h6]: Jelaskan secara detail masing-masing penelitian dengan monomer tersebut dan minimal ada 2 referensi untuk setiap jenis monomer, agar terlihat novelty penelitian ini

Comment [h7]: Cari referensi terkait penggunaan monomer penghubung divinil benzen, minimal 2 jurnal dan sebutkan perbedaan dengan penelitian ini untuk menunjukkan novelty

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Anhidrida Maleat, Divinil Benzen, Aseton, Xylen, NaOH, Indikator PP dan Metanol. Sedangkan Karet alam siklis (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet Nusantara, Sei Bamban, Tebingtinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah : Buret, erlenmeyer, statif dan klem, timbangan Analitik, beaker glass, batang pengaduk, spatula, hotplate, oven, kertas saring whattman, alat refluks 1 set dan stirer.

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan Anhidrida Maleat 16 phr dan penambahan komonomer divinil benzen dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1, 2. Untuk melihat terjadinya pencangkakan AM pada CNR dikarakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red. Penentuan derajat pencangkakan dengan metode titrasi dengan menggunakan NaOH.

Prosedur Kerja

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*) Brabender Plasticorder

Reaksi pencangkakan karet alam siklis dengan AM dilakukan di dalam pencampur internal Brabender plastograp, Duisberg, Germany, dengan dan tanpa divinil benzen. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram karet alam siklis secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit hingga semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekantombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk granul.

Pencangkakan dengan inisiasi panas, tanpa Divinil Benzena

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian ditambahkan sejumlah 16 perseratus karet (*per hundred rubber/phr*) AM kedalam *chamber* sehingga tercampur dan mengalami reaksi reaksi pencangkakan. Setelah selama 8 menit berlangsung, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi pencangkakan dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk granul.

Pencangkakan dengan penambahan Divinil Benzena

Sebanyak 30 gram karet alam siklis dimasukkan ke dalam *chamber* secara perlahan-lahan dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian ditambahkan sejumlah 16 *phr* AM kedalam *chamber* bersama-sama dengan divinil benzena sejumlah 0,5; 1 dan 2 rasio mol sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Setelah berlangsung selama 8 menit, proses dihentikan dengan menekan tombol STOP. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi pencangkakan dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk granul.

Pemurnian produk reaksi pencangkakan

Comment [h8]: Sebutkan kadar, PA atau teknis, merek

Comment [h9]: Ketelitian berapa?

Comment [h10]: Nomor berapa?

Comment [h11]: Alasan pemilihan rasio mol ini disebutkan di bagian pendahuluan dengan beberapa referensi acuan

Comment [h12]: Berapa M?

Comment [h13]: Alat ini belum disebutkan di bagian Bahan dan Alat

Sebanyak 1 gram produk reaksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 ml xylen. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk hingga semua produk larut sempurna. Padatan tak terlarut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan produk ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Penentuan derajat pencangkakan dengan titrasi menggunakan NaOH

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi untuk menentukan derajat pencangkakan AM pada rantai CNR. 2 g produk hasil pencangkakan digiling hingga halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang ulang dengan metanol. Endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C. 1 g endapan yang sudah kering kemudian di refluks kembali dengan 100 mL xylen dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan di refluks 15 menit lalu ditambahkan indikator PP 1 %. Selanjutnya dititrasi dengan 0,05 N NaOH dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Catat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat graftingnya (MA %) menggunakan rumus (1).

$$MA (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ MA} \times 100\%}{2 W_s \times 1000} \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel

W_s = Berat sampel

1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed-Infra Red (FT-IR)

Spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan penambahan divinil benzene diperlihatkan pada Gambar 1 dengan pembandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkok AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} yang merupakan serapan khas gugus karbonil (C=O) molekul AM (Bettini, V. J. A. M. dan Agnelli, 1999; Demin Jiadkk., 2000; Nakason C. dkk., 2001 dan Eddiyanto, 2007).

Comment [h14]: Berapa %

Comment [h15]: Jenis dan ukuran?

Comment [h16]: Selama berapa menit?

Comment [h17]: Istilah KAS (karet alam siklis) belum disebutkan di bagian sebelumnya. Konsisten dengan singkatan dan penamaan

Gram = g

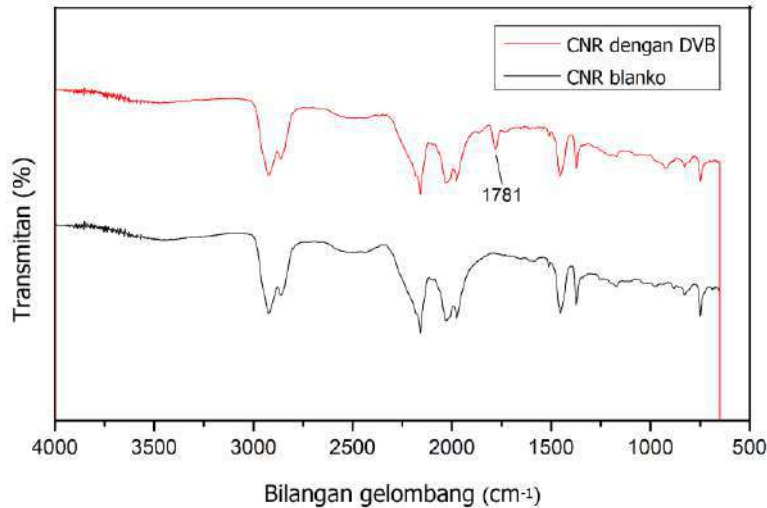
Liter = L

Mililiter = mL

Anhidrida Maleat = AM

Karet Alam Siklis = KAS

Divinil benzene = DVB



Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM dan dengan penambahan AM sebanyak 16 phr

Comment [h18]: Pada bagian keterangan gambar menggunakan istilah CNR (cyclic natural rubber)
Harap konsisten, menggunakan istilah CNR atau KAS

Pengaruh penambahan AM

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi AM berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada Karet Alam Siklis yang diamati. Data rata-rata derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat pada Tabel 1.

Comment [h19]: Mengapa tidak ada karakterisasi FTIR pada KAS dengan penambahan AM TANPA DVB?

Comment [h20]: KAS

Tabel 1. Pengaruh penambahan AM terhadap derajat pencangkakan

Konsentrasi AM (phr)	Volume NaOH			Rata-rata	Derajat Pencangkakan (%)
	I	II	III		
2	3,80	3,85	3,80	3,81	0,93
4	6,65	6,60	6,60	6,61	1,62
8	9,81	9,80	9,81	9,80	2,40
16	13,40	13,40	13,40	13,40	3,28

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkakan pada karet alam siklis.

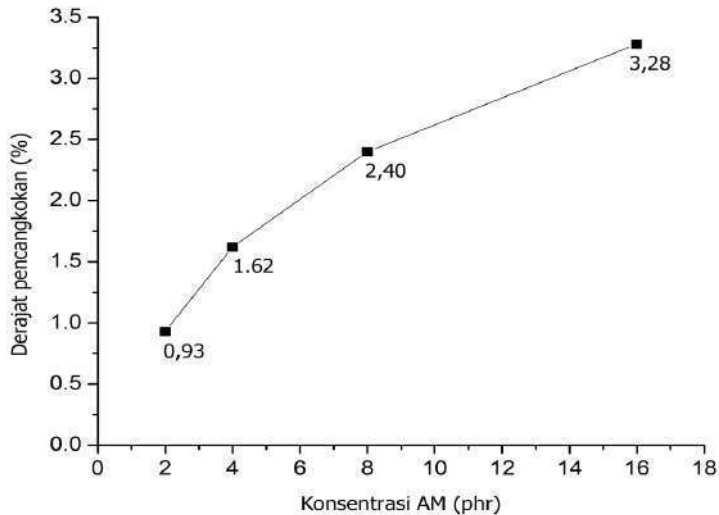
Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan AM meningkat pada pencangkakan Karet Alam Siklis. Semakin banyak AAM di tambahkan pada karet alam siklis maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada karet Alam Siklis. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan AM sebanyak 16 phr sebesar 3,55 % derajat pencangkakan pada Karet Alam Siklis. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.

Comment [h21]: Hapus. Cukup menggunakan gambar 2 untuk menjelaskan pengaruh konsentrasi AM terhadap derajat pencangkakan

Comment [h22]: KAS

Comment [h23]: KAS

Comment [h24]: KAS



Gambar 2. Konsentrasi Anhidrida Maleat pada derajat grafting.

Pengaruh konsentrasi AM terhadap derajat grafting tertera pada gambar 2. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi AM yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi. Dari gambar diatas dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada karet alam siklis. Hal ini sesuai dalam literatur Nakason *C.dkk* (2006) bahwa semakin tinggi kadar AM yang di cangkok pada struktur NR maka semakin besar derajat pencangkakan NR-g-AM. Hal ini karena adanya perbedaan berat molekul dan sifat karet alam yang dimodifikasi sehingga mempengaruhi rantai cabang yang terbentuk.

Comment [h25]: KAS

Pengaruh penambahan Inisiator Divinil Benzen pada derajat pencangkakan AM

Pada tabel 2 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer divinil benzen pada pecangkakan AM pada Karet Alam Siklis dapat mempengaruhi peningkatan derajat pencangkakan.

Comment [h26]: KAS

Tabel 2. Pengaruh penambahan Divinil Benzen pada derajat pencangkakan anhidrida maleat

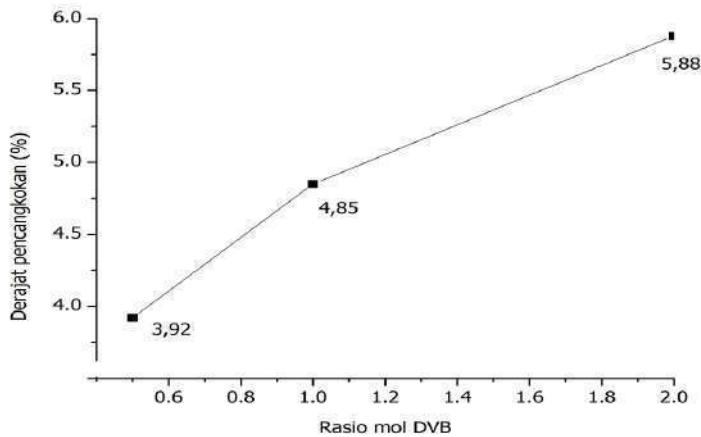
Konsentrasi DVB (mol rasio)	Volume NaOH				Derajat Pencangkakan (%)
	I	II	III	Rata-rata	
0,5	16,00	16,05	16,05	16,03	3,92
1,0	19,80	19,80	19,85	19,81	4,85
2,0	24,00	24,00	24,00	24,00	5,88

Comment [h27]: Hapus, cukup gunakan gambar 3 saja

Dari tabel 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentarsi divinil benzen ditambahkan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada karet alam siklis.

Comment [h28]: Harap konsisten, divinil benzen atau divinile benzene atau Divinil Benzen atau divinil benzena atau DVB

Comment [h29]: KAS



Gambar 3. Konsentrasi Divinil Benzen pada derajat grafting AM.

Pengaruh konsentrasi Divinil Benzen terhadap derajat pencangkakan AM tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan AM dilakukan dengan penambahan komonomer Divinil Benzen. Variasi konsentrasi Divinil Benzen yaitu ; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan Divinil Benzen maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM yang tercangkok pada karet alam siklis.

Dengan penambahan komonomer Divinil Benzen memberikan pengaruh terhadap pencangkakan AM pada Karet Alam Siklis. Derajat pencangkakan AM pada Karet Alam Siklis mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena Divinil Benzen berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer Divinil Benzen yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM pada karet alam siklis. Eddiyanto (2007), menunjukan bahwa peranan komonomer divinil benzen pada pencangkakan AM pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada perbandingan mol AM dan Divinil Benzen 1:1. Divinil benzen sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan AM melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer divinil benzena-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok AM-c-KAS.

Semakin tinggi konsentrasi AM maka semakin banyak AM yang tercangkok. Dengan konsentrasi AM yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan AM tanpa kehadiran Divinil Benzen dan dengan kehadiran Divinil Benzen. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer Divinil Benzen. Konsentrasi Divinil Benzen memberikan pengaruh terhadap jumlah AM yang bereaksi dengan Karet Alam Siklis. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi Divinil Benzen dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan AM, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan AM pada makroradikal Karet Alam Siklis. Dengan kehadiran Divinil Benzen maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan AM membentuk produk cangkok pada Karet Alam Siklis (Stevens, 2001).

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa derajat pencangkakan Anhidrida Maleat (AM) pada Karet Alam Siklis meningkat dengan bertambahnya konsentrasi AM. Dengan penambahan 0,5; 1 dan 1 (rasio mol) komonomer Divinil Benzen (DVB) diperoleh derajat pencangkakan AM pada CNR masing-masing 3,92%; 4,85% dan 5,88%.

Comment [h30]: KAS

Comment [h31]: KAS

Comment [h32]: KAS

Comment [h33]: KAS

Comment [h34]: KAS

Comment [h35]: KAS

Comment [h36]: KAS

Comment [h37]: Kesimpulan BUKAN mengulang hasil karakterisasi

Comment [h38]: HARAP KONSISTEN. CNR ATAU KAS

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Bettini, V. J. A. M., Agnelli. 1999. *Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction*, *J. Appl. Polym. Sci.* 74:247-255
- DeminJia, Yuan Fang Luo, Yan Mei Li, Hui Lu, Wei Wen Fu, W. L. Cheung, Synthesis and Characterization of Solid-Phase Graft Copolymer of Polypropylene with Styrene and Maleic Anhydride, *Journal of Applied Polymer Science*, (2000) Vol. 78, 2482–2487.
- Departemen Perindustrian. 2007. *Gambaran Sekilas Industri Karet*. Departemen Perindustrian, Jakarta.
- Direktorat Jenderal Perkebunan Kementerian Pertanian Republik Indonesia, Laporan Tahunan 2019, Jakarta, 2020.
- Eddyanto. 2007. *Functionalisation Of Polymers : Reactive Processing. Structure and performance characteristics*, thesis. Aston University.
- Ellul, M. D. dan D. R. Hazelton,. 1994. *Chemical Surface Treatments of Natural Rubber and EPDM Thermoplastic Elastomers: Effect on Friction and Adhesion* *Rubber Chem. Technol* 67, hal. 582-601.
- Ichazo, M.N., C. Albano, J. Gonzales, and J. Pena. 2010. *Characterization of Natural Rubber/ Cassava Starch/Maleat Natural Rubber Formulation*. *Revista Latino americana de Metalurgia y, Material les*, 31(1), 71-84.
- J. Saelao, P. Phinyocheep, Influence of styrene on grafting efficiency of maleic anhydride onto natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 95 (2005) 28-38.
- Machado, A. V., Van Duin, M., & Covas, J. A. 2000. *Monitoring polyolefin modification along the axis of a twin-screw extruder. II. Maleic anhydride grafting*. *Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry*, 38(21), 3919-3932.
- Makhnunah Ninis. 2013. *Sintesis dan karakteristik poli (butilen itakonat) dengan penambahan divinil benzen sebagai agen penyambung silang*. Universitas Sebelas Maret. Surakarta.
- Nakason, C., A., A. Kaesaman, S. Homsin, S. Kiatkamjornwong. 2001. *Rheological and curing behavior of reactive blending. I. Maleated Natural Rubber-Casaa Strach*, *journal of applied polymer science*, vol. 81, 2803-2813.
- Nakason, C., S. Saiwari dan A. Kaesaman. 2006. *Rheological, Thermal and Morphological Properties of Maleated Natural Rubber and Its Reactive Blending with Poly (MethylMethacrylate)*. *Polimer Testing*, 25,hal. 656-667.
- Siregar, M. Said, 2014. *Modifikasi dan Karakterisasi Karet Alam Siklis (Resiprena 35) dengan Anhidrida Maleat Sebagai Substituen Bahan Pengikat Cat Sintetis*. Thesis. Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Siregar, M. Said. 2015. *Grafting Product Of Maleic Anhydride Onto Cyclized Natural Rubber In An Internal Mixer: Physical Properties And Compatiblity With Polyamide*. *Jurnal Ilmu Pertanian" Agrium"*, 19(2).
- Siregar, M. Said, Desi Ardilla, Asmara Sari Nasution, Grafting Of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Spesific Weight and Total Acid, Proceeding International Seminar on Islamic Studies Volume 1 Nomor 1 Tahun 2019.
- Siregar, M Said , Desi Ardilla, Eddiyanto dan Asmara Sari Nasution, Grafting of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber in the Melt Phase: the Effect of Trimethylol

Comment [h39]: Mohon menggunakan reference manager (Mendeley atau EndNote)

Propane Triacrylate, PVJ_ISComSET 2020 Journal of Physics: Conference Series 1764 (2021) 012200

Stevens, M.P. 2001. *Kimia polimer, terjemahan Lis Sopyan, Pradnya Paramita*. Jakarta.

Subramaniam, A. 1987. *Standar Nasional Indonesia*. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.

Tarachiwin, L., Sakdapipanich, J., Ute, K., Kitayama, T., Tanaka, Y. (2005) Structural characterization of -terminal group of natural rubber 2: Decomposition of branch-points by phospholipase and chemical treatments, *Biomacromolecules*, 6, 1858-1863.

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.

ARTIKEL REVISI
ATAS REVIEW ROUND 2
REVIEWER B

**PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS:
PENAMBAHAN DIVINIL BENZEN UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT
PENCANGKOKAN**

***GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER:
THE PRESENCE OF DIVINYLBENZENE TO INCREASE THE GRAFTING
DEGREE***

M. Said Siregar^{1*}, Reni Puji Astuti¹, Misril Fuadi¹, Desi Ardilla¹, Masyura M.D.¹,
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: msaidsiregar@umsu.ac.id

ABSTRAK

Derajat pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis secara umum masih rendah, yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap anhidrida maleat sehingga reaktifitasnya rendah. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan derajat pencangkakan dengan penambahan komonomer divinil benzen. Pada penelitian ini dilakukan penambahan anhidrida maleat 16 phr dengan dan tanpa komonomer divinil benzen di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk mempelajari pengaruh penambahan komonomer divinil benzen maka ditambahkan komonomer divinil benzen dengan variasi masing-masing: 0,5, 1 dan 2 rasio mol. Produk pencangkakan dikarakterisasi dengan fourier transform infra red untuk melihat terjadinya pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis. Kemudian derajat pencangkakan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 M. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1780 cm⁻¹. Dari perhitungan hasil titrasi diperoleh bahwa derajat pencangkakan meningkat dengan penambahan divinil benzen. Dengan penambahan divinil benzen sebanyak 0,5; 1 dan 2 mol rasio maka derajat pencangkakan meningkat dari 3,57% menjadi masing-masing 4,46%; 5,46% dan 6,54%.

Kata kunci: anhidrida maleat , derajat pencangkakan, divinil benzen, karet alam siklis

ABSTRACT

The grafting degree of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is generally still low. This is due to the lack of electron density of the maleic anhydride double bond so that its reactivity is low. The aim of this research is to increase the grafting degree by the addition of a divinylbenzene comonomer. In this study, 16 phr of maleic anhydride in the presence and absence of comonomer divinylbenzene were added in an internal mixer with a temperature of 150°C and a rotor speed of 80 rpm. To investigate the effect of divinylbenzene comonomer, divinylbenzene comonomer was added with variations of 0.5, 1, and 2-mole ratios, respectively. The grafted products were characterized by Fourier transform infrared to see the occurrence of maleic anhydride function on the backbone of cyclized natural rubber. The grafting degree was determined by the titration method using NaOH. The FT-IR spectrum showed that maleic anhydride function has occurred on the backbone of cyclized natural rubber with a typical absorption at wave number 1780 cm⁻¹. From the calculation of the titration results, it was found that the degree of grafting increased with the addition of divinylbenzene.

With the addition of divinylbenzene of 0.5, 1, and 2-mole ratios, the degree of grafting increased from 3.57% to 4.46%, 5.46%, and 6.54%, respectively.

Keywords: *cyclized natural rubber, degree of grafting, divinyl benzene, maleic anhydride*

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam di lapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 ton dan merupakan salah satu hasil pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Indonesia, 2019).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi (Puskas et al., 2014) dan (Bayu et al., 2019).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan (Rika Wati et al., 2012), (Yang et al., 2014), (Hayeemasae et al., 2020).

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintesis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi (Sari et al., 2015), depolimerisasi (Mouawia et al., 2017) dan siklisasi (Bayu et al., 2019). Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan pereka (Soleimani et al., 2020).

KAS merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan (Bayu et al., 2019) karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Widiarti et al., 2018).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran, modifikasi kimia yang paling umum dilakukan yaitu maleanisasi (Zeng et al., 2010), (Said Siregar et al., 2014), (Soleimani et al., 2020), (Sitanggung & Eddyanto, 2019). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) ke dalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkokan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Soleimani et al., 2020).

Secara umum derajat pencangkokan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan AM pada rantai polimer beberapa peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer

penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktifasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkok. Asam oleat dan stirena merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer. Pada pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis telah digunakan komonomer asam oleat (Ritonga et al., 2019), (Aritonang et al., 2020a), (Aritonang et al., 2020b).

Komonomer stirena telah dilaporkan penggunaannya sebagai penghubung pada pencangkakan anhidrida maleat pada polipropilena (Maziero et al., 2019), karet alam (Soleimani et al., 2020) dan KAS (Said Siregar et al., 2014). Pada pencangkakan AM pada KAS telah digunakan monomer lain yaitu trimethylol propane triacrylate (Said Siregar et al., 2019), (Said Siregar et al., 2021). Penambahan komonomer stirena sebanyak dua kali jumlah molekul AM meningkatkan derajat pencangkakan sampai 185% (Said Siregar et al., 2014) sedangkan penambahan komonomer trimethylol propana triakrilat (TRIS) meningkatkan derajat pencangkakan sampai 179% (Said Siregar et al., 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen (DVB) yang diharapkan dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan anhidrida maleat untuk meningkatkan derajat pencangkakan dan kemudian penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi menggunakan natrium hidroksida.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini produk Merck yaitu anhidrida maleat 99,9%, divinil benzen (DVB) teknis 80%, aseton 99,5 %, xilen p.a, NaOH 0,1 M p.a, indikator phenolftalein 0,5 % (w/w) dalam Etanol:Air (1:1) dan metanol 99,8% p.a. Sedangkan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet Nusantara, Sei Bamban, Tebing tinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: pencampur internal Brabender plastograp Duisberg Germany, satu set peralatan titrasi, timbangan analitik tipe Kern ABS 220-4 , oven, kertas saring (Whatman) Cat No. 1001 105, peralatan refluks 1 set dan Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red Shimadzu.

Metode

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan 16 phr anhidrida maleat dan komonomer DVB dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1 dan 2 di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk melihat terjadinya pencangkakan AM pada KAS dikarakterisasi dengan spektrofotometer Fourier Transform Infra Red. Penentuan derajat pencangkakan dengan metode titrasi dengan menggunakan natrium hidroksida, NaOH 0,1 M.

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*)

Reaksi pencangkakan KAS dengan AM dilakukan di dalam pencampur internal, dengan dan tanpa DVB. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram KAS secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul dan disimpan.

Pencangkakan dengan penambahan AM dengan dan tanpa DVB

Dengan prosedur yang sama dengan pencangkakan KAS blanko. Setelah semua karet alam siklis meleleh sempurna, kemudian ditambahkan sejumlah 16 phr AM kedalam *chamber* tanpa penambahan DVB sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Hasilnya juga disimpan untuk perlakuan selanjutnya. Hal yang sama dilakukan untuk penambahan DVB dengan konsentrasi: 0,5, 1 dan 2 rasio mol.

Pemurnian produk reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk reaksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 mL xylene. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak larut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Karakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red

Ditimbang serbuk KBr halus 0,1 g dan sampel padat kering (bebas air) 1% dari berat KBr, kemudian dicampurkan dalam mortal agate, digerus sampai halus dan tercampur rata. Disiapkan cetakan pelet, dan dimasukkan campuran dalam set cetakan pelet. Cetakan diletakkan pada pompa hidrolis, kemudian diberi tekanan. Pelet KBr yang sudah terbentuk ditempatkan pada *tablet holder* untuk selanjutnya dilakukan pengukuran dengan alat FTIR.

Penentuan derajat pencangkakan

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 N untuk menentukan derajat pencangkakan AM pada rantai KAS. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gram terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang-ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven selama 24 jam pada suhu 120° C. Ditimbang 1 gram endapan yang sudah kering kemudian direfluks kembali dengan 100 mL xylene dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan direfluks 15 menit. Ditambahkan 2 tetes indikator fenolftalein. Lalu dititrasi dengan 0,05 N NaOH yang diencerkan dari NaOH 0,1 M dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat pencangkakannya (AM %) menggunakan rumus (1).

$$AM (\%) = (V_1 - V_0) \times \frac{N \text{ NaOH} \times Mr \text{ AM} \times 100\%}{2 W_s \times 1000} \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko (mL)

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel (mL)

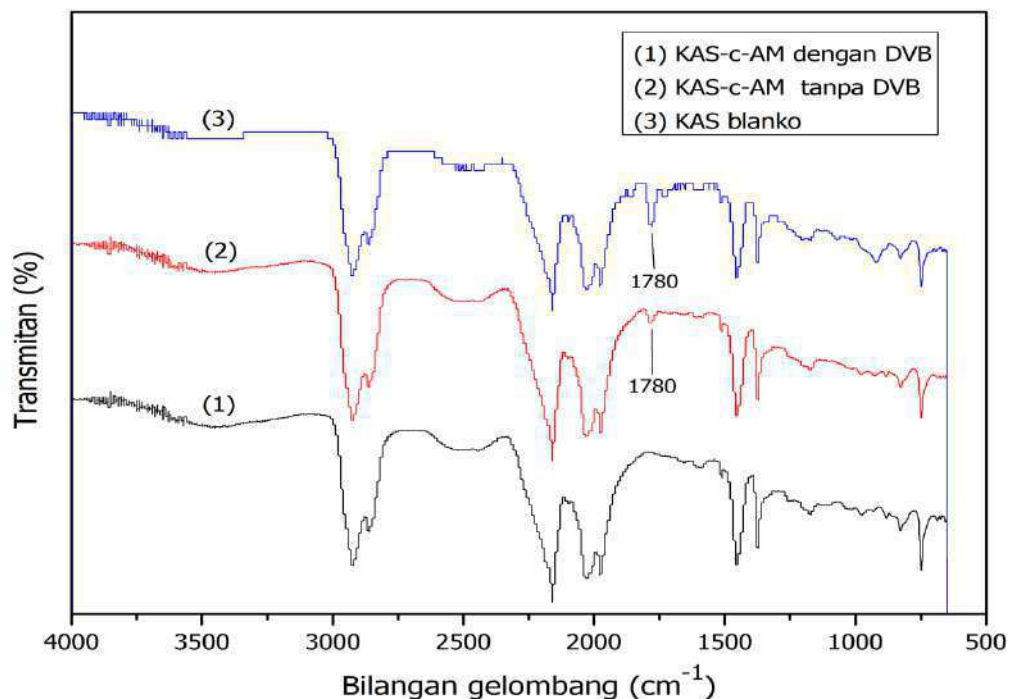
W_s = Berat sampel (g)

1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software Origin Pro 8.5 maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan dan tanpa penambahan DVB diperlihatkan pada Gambar 1 dengan pembandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkok AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan baru pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} dimana tidak terlihat pada spectrum FTIR karet alam siklis blanko. Serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} merupakan serapan khas gugus karbonil (C=O) yang berasal dari molekul AM, (Nakason et al., 2006), (Eddiyanto, 2007) dan (Bayu et al., 2019).



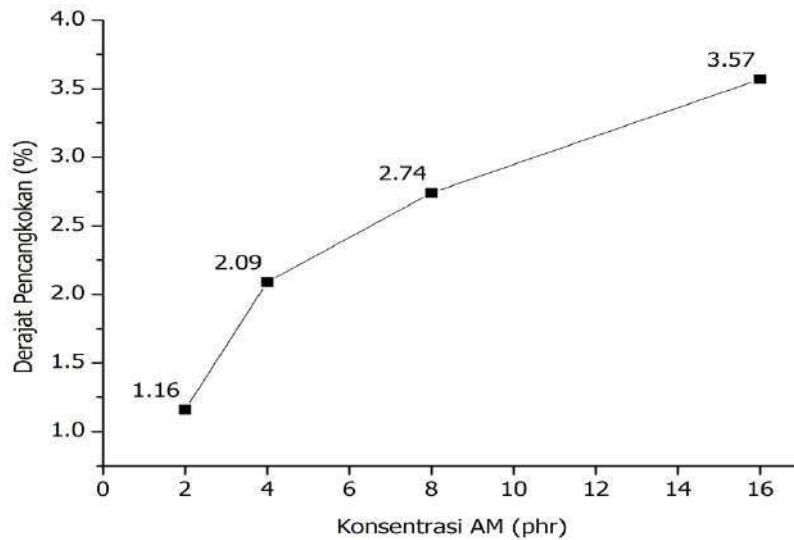
Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM (1), KAS-c-AM tanpa DVB (2) dan KAS-c-AM dengan DVB (3)

Pengaruh penambahan konsentrasi anhidrida maleat

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi AM berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada KAS yang diamati. Hasil perhitungan derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat seperti pada gambar 2. Pada gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan AM meningkat pada pencangkakan KAS. Semakin banyak AM di tambahkan pada KAS maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada KAS. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan AM sebanyak 16 phr sebesar 3,57 % derajat pecangkakan pada KAS.

Pengaruh konsentrasi AM terhadap derajat pencangkakan tertera pada gambar 2. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi AM yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi, seperti yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Apriani, 2020). Mekanisme reaksi yang terjadi pada reaksi titrasi produk pencangkakan AM pada KAS dengan kehadiran komonomer DVB adalah seperti pada gambar 4. Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan

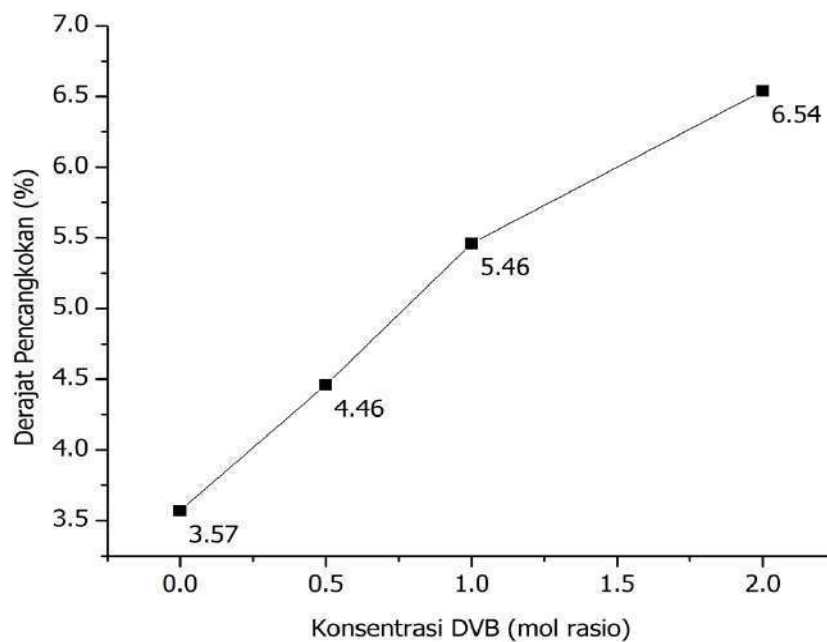
maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Hal ini sesuai dilaporkan peneliti sebelumnya (Nakason et al., 2006), (Said Siregar et al., 2014) bahwa semakin tinggi kadar AM yang di cangkok pada struktur karet alam maka semakin besar derajat pencangkokannya. Semakin banyak AM yang dtambahkan maka semakin besar kemungkinan tumbukan yang menghasilkan produk reaksi yaitu KAS tercangkok AM.



Gambar 2. Konsentrasi Anhidrida Maleat pada derajat pencangkokan

Pengaruh Penambahan Divinil Benzen

Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer DVB pada pecangkokan AM pada KAS dapat mempengaruhi peningkatan derajat pecangkokan. Semakin tinggi konsentrasi DVB yang ditambahkan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS.

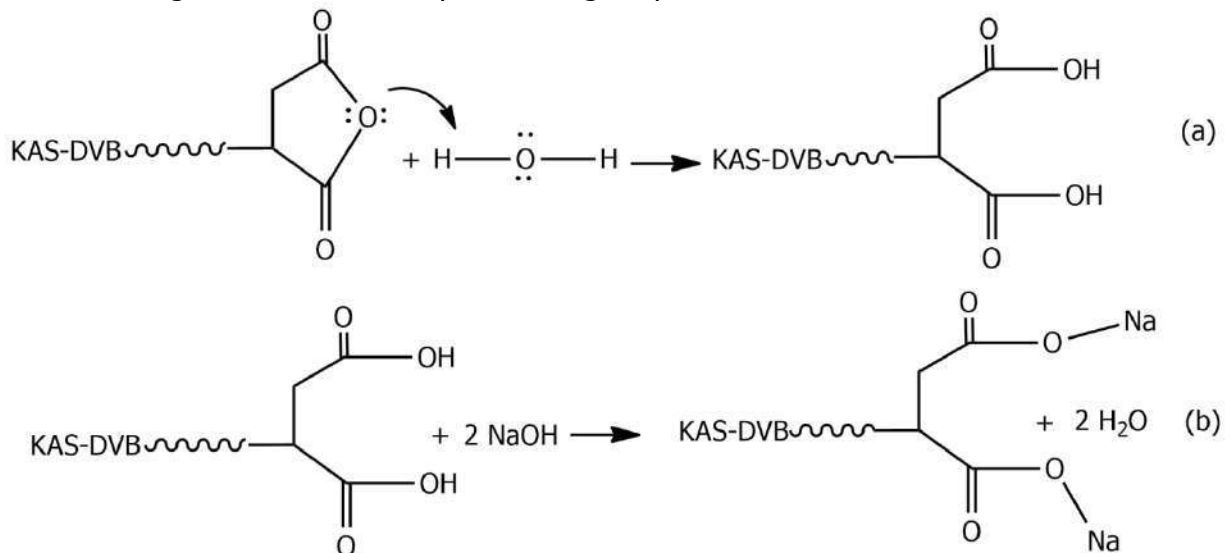


Gambar 3. Konsentrasi Divinil Benzen pada derajat pencangkokan AM

Pengaruh konsentrasi DVB terhadap derajat pencangkakan AM tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan AM dilakukan dengan penambahan komonomer DVB. Variasi konsentrasi DVB yaitu; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan DVB maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM yang tercangkok pada KAS.

Dengan penambahan komonomer DVB memberikan pengaruh terhadap pencangkakan AM pada KAS. Derajat pencangkakan AM pada KAS mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena DVB berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer DVB yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM pada KAS. Peranan komonomer DVB (Eddiyanto, 2007) pada pencangkakan AM pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada rasio mol AM dan DVB 1:1. DVB juga mampu meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer isotaktik polibutadiena dan poliamida 6 termodifikasi (Zhao et al., 2018). DVB sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan AM melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer DVB-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok KAS-c-DVB-AM.

Semakin tinggi konsentrasi AM maka semakin banyak AM yang tercangkok. Dengan konsentrasi AM yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan AM tanpa dan dengan kehadiran DVB. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer DVB. Konsentrasi DVB memberikan pengaruh terhadap jumlah AM yang bereaksi dengan KAS. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi DVB dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan AM, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan AM pada makroradikal KAS. Dengan kehadiran DVB maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan AM membentuk produk cangkok pada KAS.



Gambar 4. Mekanisme reaksi pada tahapan titrasi penentuan derajat pencangkakan AM pada KAS, hidrolisis produk pencangkakan KAS-c-DVB-AM (a) dan reaksi hasil hidrolisis dengan NaOH (b)

KESIMPULAN

Derajat pencangkakan AM pada KAS meningkat dengan penambahan DVB. Dengan penambahan komonomer DVB sebanyak 0,5, 1 dan 2 rasio mol diperoleh derajat pencangkakan AM pada KAS masing-masing 4,46%, 5,46% dan 6,54%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar Unggula Perguruan Tinggi (PDUPT) tahun 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriani, F. (2020). Pembuatan Compatebelizer PP-g-MA dengan metode Melt Mixing untuk belending recycle pp, pe dan pet. In *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020a). Effect of Graft copolymerization of oleic acid on to cyclic natural rubber in polyamide. *Case Studies in Thermal Engineering*, 21, 100690. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100690>
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020b). Grafting copolymer cyclic natural rubber with oleic acid using dicumyl peroxide as initiator. *AIP Conference Proceedings*, 2267(September). <https://doi.org/10.1063/5.0025153>
- Bayu, A., Nandiyanto, D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). Indonesian Journal of Science & Technology How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(1), 97–118.
- Eddiyanto. (2007). Functionalisation of Polymers: Reactive Processing, Structure and Performance Characteristics. In *Aston University*.
- Hayemasae, N., Sensem, Z., & Sahakaro, K. (2020). *Maleated Natural Rubber / Halloysite*. 1–13.
- Indonesia, B. S. (2019). *Indonesian Rubber Statistics*.
- Maziero, R., Soares, K., Filho, A. I., Franco, A. R., & Rubio, J. C. C. (2019). Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with eucalyptus and Pinus particles. *BioResources*, 14(2), 4774–4791. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.4774-4791>
- Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A. C., Pilard, J. F., & Dez, I. (2017). Controlled Metathetic Depolymerization of Natural Rubber in Ionic Liquids: From Waste Tires to Telechelic Polyisoprene Oligomers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 696–700. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01777>
- 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>
- Puskas, J. E., Chiang, K., & Barkakaty, B. (2014). Natural rubber (NR) biosynthesis: Perspectives from polymer chemistry. In *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. <https://doi.org/10.1533/9780857096913.1.30>
- Rika Wati, Irdoni HS, & Bahruddin. (2012). Modifikasi Karet Alam menjadi Maleated Natural Rubber melalui Proses Grafting dengan Variasi Kadar Maleat Anhidrida dan Temperatur. *Teknobiologi*, III(2), 111–114.
- 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 Anhydrides Maleic and Oleic Acid Through Grafting Method With Reflux Technique Using Benz. 17*(November), 37–

- Said Siregar, M., 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>
- Said Siregar, M., Ardilla, D., & Nasution, A. S. (2019). Grafting Of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Spesific Weight and Total Acid. *Proceeding International Seminar on Islamic Studies*.
- Said Siregar, M., 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.
- Sari, T. I., Saputra, A. H., Bismo, S., Maspanger, D. R., & Cifriadi, A. (2015). The effect of styrene monomer in the graft copolymerization of acrylonitrile onto deproteinized natural rubber. *International Journal of Technology*, 6(7), 1164–1173.
<https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1266>
- Sitanggang, B. C., & Eddyanto. (2019). Functionalization of cyclic natural rubber grafted maleic anhydride (cnr-g-ma) with variation of ma concentration, inisiator and reaction time. *Jurnal Pendidikan Kimia*, II(3), 87–94.
- Soleimani, S. M., Faheiman, A., & Mowaze, Z. (2020). The Effects of Using Crumb Rubber Modified Binder in an Asphalt Pavement. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13(2), 237–253. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.237.253>
- Widiarti, L., Wirjosentono, B., & Eddyanto2. (2018). *Analysis of Thermal Properties and Solubility Test of Cyclic*. 14, 139–143.
- Yang, S. Y., Liu, L., Jia, Z. X., Fu, W. W., Jia, D. M., & Luo, Y. F. (2014). Study on the structure-properties relationship of natural rubber/SiO₂ composites modified by a novel multi-functional rubber agent. *Express Polymer Letters*, 8(6), 425–435.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.46>
- 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>
- Zhao, Y., Ma, C., Cheng, S., Xu, W., Du, Y., Bao, Y., & Xiao, Z. (2018). Maleic anhydride-grafted isotactic polybutene-1 and modified polyamide 6. *Polymers*, 10(8), 1–12.
<https://doi.org/10.3390/polym10080872>

KOMENTAR EDITOR ATAS PERBAIKAN TERHADAP REVIEW OLEH REVOEWER B ROUND2

PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS: PENAMBAHAN DIVINIL BENZEN UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT PENCANGKOKAN

GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER: THE PRESENCE OF DIVINYL BENZENE TO INCREASE THE GRAFTING DEGREE

ABSTRAK

Derajat pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis secara umum masih rendah, yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap anhidrida maleat sehingga reaktivitasnya rendah. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan derajat pencangkokan dengan penambahan komonomer divinil benzen. Pada penelitian ini dilakukan penambahan anhidrida maleat 16 phr dengan dan tanpa komonomer divinil benzen di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk mempelajari pengaruh penambahan komonomer divinil benzen maka ditambahkan komonomer divinil benzen dengan variasi masing-masing: 0,5, 1 dan 2 rasio mol. Produk pencangkokan dikarakterisasi dengan fourier transform infra red untuk melihat terjadinya pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis. Kemudian derajat pencangkokan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 M. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1780 cm^{-1} . Dari perhitungan hasil titrasi diperoleh bahwa derajat pencangkokan meningkat dengan penambahan divinil benzen. Dengan penambahan divinil benzen sebanyak 0,5; 1 dan 2 mol rasio maka derajat pencangkokan meningkat dari 3,57% menjadi masing-masing 4,46%; 5,46% dan 6,54%.

Kata kunci: anhidrida maleat , derajat pencangkokan, divinil benzen, karet alam siklis

ABSTRACT

The grafting degree of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is generally still low. This is due to the lack of electron density of the maleic anhydride double bond so that its reactivity is low. The aim of this research is to increase the grafting degree by the addition of a divinylbenzene comonomer. In this study, 16 phr of maleic anhydride in the presence and absence of comonomer divinylbenzene were added in an internal mixer with a temperature of 150°C and a rotor speed of 80 rpm. To investigate the effect of divinylbenzene comonomer, divinylbenzene comonomer was added with variations of 0.5, 1, and 2-mole ratios, respectively. The grafted products were characterized by Fourier transform infrared to see the occurrence of maleic anhydride function on the backbone of cyclized natural rubber. The grafting degree was determined by the titration method using NaOH. The FT-IR spectrum showed that maleic anhydride function has occurred on the backbone of cyclized natural rubber with a typical absorption at wave number 1780 cm^{-1} . From the calculation of the titration results, it was found that the degree of grafting increased with the addition of divinylbenzene. With the addition of divinylbenzene of 0.5, 1, and 2-mole ratios, the degree of grafting increased from 3.57% to 4.46%, 5.46%, and 6.54%, respectively.

Keywords: cyclized natural rubber, degree of grafting, divinyl benzene, maleic anhydride

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam di lapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 ton dan merupakan salah satu hasil

pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Indonesia, 2019).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat ketahanan dan keuletan yang tinggi (Puskas et al., 2014) dan (Bayu et al., 2019).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan (Rika Wati et al., 2012), (Yang et al., 2014), (Hayeemasae et al., 2020).

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintetis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi (Sari et al., 2015), depolimerisasi (Mouawia et al., 2017) dan siklisasi (Bayu et al., 2019). Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan pereka (Soleimani et al., 2020).

KAS merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan (Bayu et al., 2019) karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Widiarti et al., 2018).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran, modifikasi kimia yang paling umum dilakukan yaitu maleanisasi (Zeng et al., 2010), (Said Siregar et al., 2014), (Soleimani et al., 2020), (Sitanggang & Eddyanto, 2019). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) ke dalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkokan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Soleimani et al., 2020).

Secara umum derajat pencangkokan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan AM pada rantai polimer beberapa peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktifasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkok. Asam oleat dan stirena merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkokan AM pada polimer. Pada pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis telah digunakan komonomer asam oleat (Ritonga et al., 2019), (Aritonang et al., 2020a), (Aritonang et al., 2020b).

Komonomer stirena telah dilaporkan penggunaannya sebagai penghubung pada pencangkokan AM pada polipropilena (Maziero et al., 2019), karet alam (Soleimani et al., 2020) dan KAS (Said Siregar et al., 2014). Pada pencangkokan AM pada KAS telah digunakan monomer lain yaitu trimethylol propane triacrylate (Said Siregar et al., 2019),

(Said Siregar et al., 2021). Penambahan komonomer stirena sebanyak dua kali jumlah molekul AM meningkatkan derajat pencangkakan sampai 185% (Said Siregar et al., 2014) sedangkan penambahan komonomer trimetilol propana triakrilat (TRIS) meningkatkan derajat pencangkakan sampai 179% (Said Siregar et al., 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen (DVB) yang diharapkan dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan anhidrida maleat untuk meningkatkan derajat pencangkakan dan kemudian penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi menggunakan natrium hidroksida.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini produk Merck yaitu anhidrida maleat 99,9%, divinil benzen (DVB) teknis 80%, aseton 99,5 %, xylene p.a, NaOH 0,1 M p.a, indikator phenolftalein 0,5 % (w/w) dalam Etanol:Air (1:1) dan metanol 99,8% p.a. Sedangkan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet Nusantara, Sei Baman, Tebing tinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: pencampur internal Brabender plastograp Duisberg Germany, satu set peralatan titrasi, timbangan analitik tipe Kern ABS 220-4, oven, kertas saring (Whatman) Cat No. 1001 105, peralatan reflux 1 set dan Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red (FT-IR) Shimadzu.

Metode

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan 16 phr AM dan komonomer DVB dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1 dan 2 di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk melihat terjadinya pencangkakan AM pada KAS dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR. Penentuan derajat pencangkakan dengan metode titrasi dengan menggunakan NaOH 0,1 M.

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*)

Reaksi pencangkakan KAS dengan AM dilakukan di dalam pencampur internal, dengan dan tanpa DVB. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram KAS secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul dan disimpan.

Pencangkakan dengan penambahan AM dengan dan tanpa DVB

Dengan prosedur yang sama dengan pencangkakan KAS blanko. Setelah semua karet alam siklis meleleh sempurna, kemudian ditambahkan sejumlah 16 phr AM kedalam *chamber* tanpa penambahan DVB sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Hasilnya

Comment [E1]: Pada bagian ini tolong ditambahkan kalimat yang menunjukan bahwa penelitian ini BERBEDA dengan penelitian-penelitian sebelumnya

Misal : Penelitian sebelumnya (bahan, waktu, metode), oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian dengan (bahan, waktu, metode- yang berbeda dengan penelitian sebelumnya)

Comment [E2]: Ksilen (mohon cek kamus Bahasa Indonesia)

Comment [E3]: NaOH kan bentuknya pellet sebelum dibuat larutan. Apakah membeli dari supplier (merek tertentu) sudah dalam bentuk larutan?

juga disimpan untuk perlakuan selanjutnya. Hal yang sama dilakukan untuk penambahan DVB dengan konsentrasi: 0,5, 1 dan 2 rasio mol.

Pemurnian produk reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk reaksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 mL xylene. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak terlarut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Comment [E4]: ksilen

Karakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red (FT-IR)

Ditimbang serbuk KBr halus 0,1 g dan sampel padat kering (bebas air) 1% dari berat KBR, kemudian dicampurkan dalam mortal agate, digerus sampai halus dan tercampur rata. Disiapkan cetakan pelet, dan dimasukkan campuran dalam set cetakan pelet. Cetakan diletakkan pada pompa hidrolik, kemudian diberi tekanan. Pelet KBr yang sudah terbentuk ditempatkan pada *tablet holder* untuk selanjutnya dilakukan pengukuran dengan alat FTIR.

Penentuan derajat pencangkakan

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 N untuk menentukan derajat pencangkakan AM pada rantai KAS. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gram terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang-ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven selama 24 jam pada suhu 120° C. 1 gram endapan yang sudah kering kemudian direfluks kembali dengan 100 mL xylene dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan direfluks 15 menit. Ditambahkan 2 tetes indikator fenolftalein. Lalu dititrasi dengan 0,05 N NaOH yang diencerkan dari NaOH 0,1 M dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat pencangkakannya (AM %) menggunakan rumus (1).

Comment [E5]: di bagian bahan disebutkan NaOH 0,1 M

Comment [E6]: ksilen

Comment [E7]: ksilen

Comment [E8]: penulisannya berbeda dengan di bagian bahan

$$AM (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ AM} \times 100\%}{2 W_s \times 1000} \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko (mL)

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel (mL)

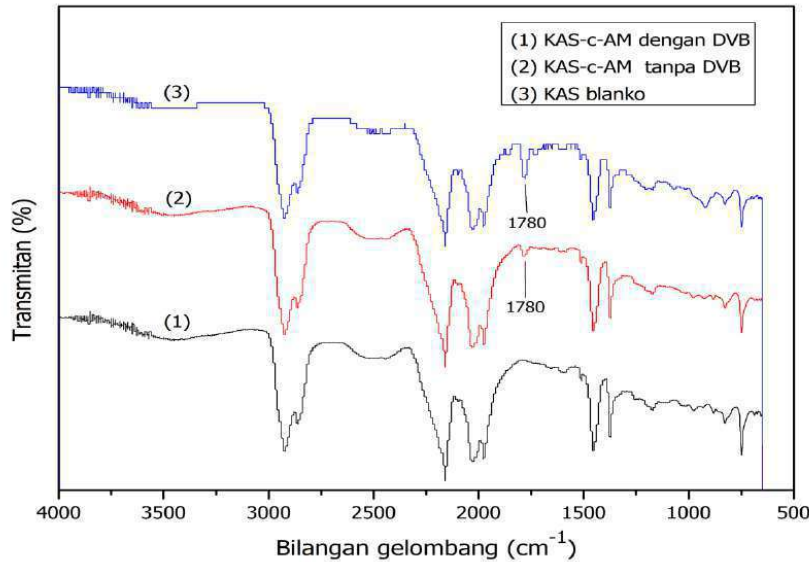
W_s = Berat sampel (g)

1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software Origin Pro 8.5 maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan dan tanpa penambahan DVB diperlihatkan pada Gambar 1 dengan perbandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkakan AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan baru pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} dimana tidak terlihat pada spectrum FT-IR KAS blanko. Serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} merupakan serapan khas gugus karbonil (C=O) yang berasal dari molekul AM, (Nakason et al., 2006), (Eddiyanto, 2007) dan (Bayu et al., 2019).



Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM (1), KAS-c-AM tanpa DVB (2) dan KAS-c-AM dengan DVB (3)

Pengaruh penambahan konsentrasi AM

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi AM berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada KAS yang diamati. Hasil perhitungan derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat seperti pada gambar 2. Pada gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan AM meningkat pada pencangkakan KAS. Semakin banyak AM di tambahkan pada KAS maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada KAS. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan AM sebanyak 16 phr sebesar 3,57 % derajat pencangkakan pada KAS.

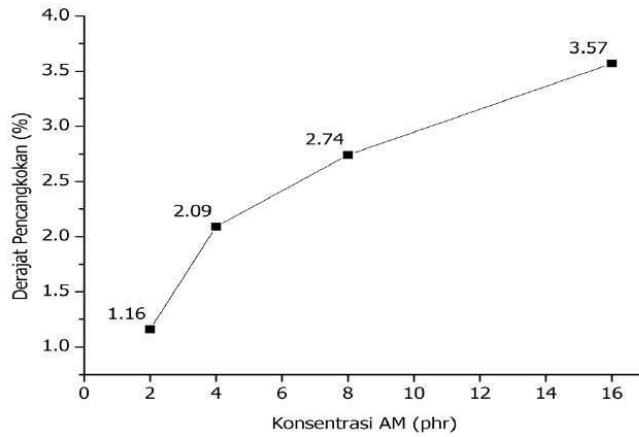
Pengaruh konsentrasi AM terhadap derajat pencangkakan tertera pada gambar 2. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi AM yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi, seperti yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Apriani, 2020). Mekanisme reaksi yang terjadi pada reaksi titrasi produk pencangkakan AM pada KAS dengan kehadiran komonomer DVB adalah seperti pada gambar 4. Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Hal ini sesuai dilaporkan peneliti sebelumnya (Nakason et al., 2006), (Said Siregar et al., 2014) bahwa semakin tinggi kadar AM yang di cangkok pada struktur karet alam maka semakin besar derajat pencangkokannya. Semakin banyak AM yang ditambahkan maka semakin besar kemungkinan tumbukan yang menghasilkan produk reaksi yaitu KAS tercangkok AM.

Comment [E9]: cek ulang bagian keterangan spectra (sepertinya terbalik)
Nomor 3 adalah KAS blanko, mengapa ada serapan gugus 1780?????

Membuat grafik JANGAN berwarna. Dalam bentuk BW dan bentuk line yang berbeda antar sample

Comment [E10]: SARAN : bahas juga mengapa ada perbedaan % transmittance antara 2 sample (tanpa dan dengan DVB) hasil pencangkakan AM Untuk memperkuat analisis perhitungan pencangkakan dengan titrasi NaOH

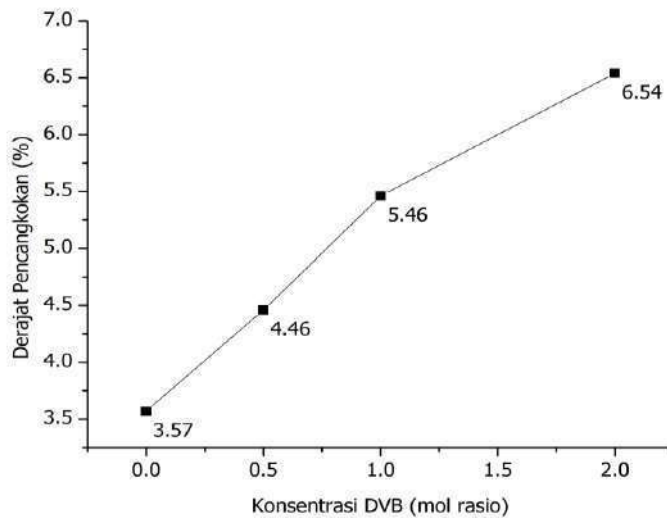
Comment [E11]: Sebutkan juga di bagian metode kalau melakukan penelitian dengan penambahan AM variasi phr TANPA DVB



Gambar 2. Konsentrasi AM pada derajat pencangkakan

Pengaruh Penambahan Divinil Benzen

Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer DVB pada pecangkakan AM pada KAS dapat mempengaruhi peningkatan derajat pecangkakan. Semakin tinggi konsentrasi DVB yang ditambahkan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS.

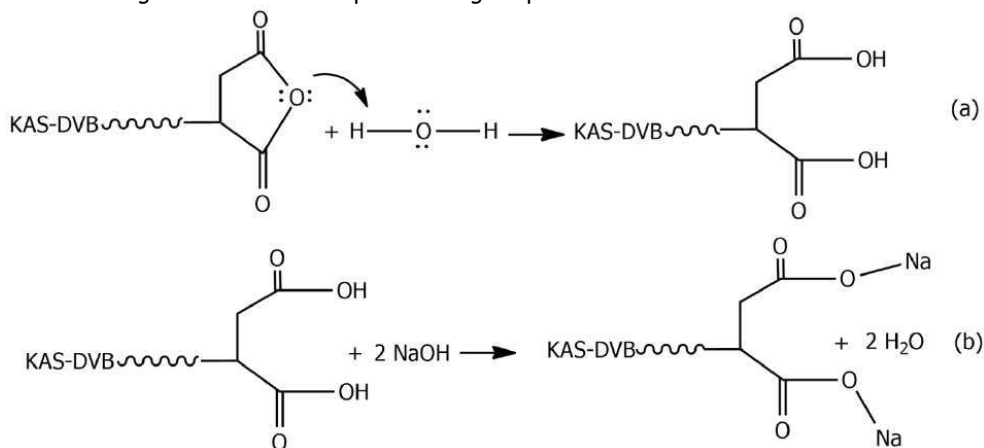


Gambar 3. Konsentrasi DVB pada derajat pencangkakan AM

Pengaruh konsentrasi DVB terhadap derajat pencangkakan AM tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan AM dilakukan dengan penambahan komonomer DVB. Variasi konsentrasi DVB yaitu; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan DVB maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM yang tercangkok pada KAS.

Dengan penambahan komonomer DVB memberikan pengaruh terhadap pencangkakan AM pada KAS. Derajat pencangkakan AM pada KAS mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena DVB berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer DVB yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM pada KAS. Peranan komonomer DVB (Eddiyanto, 2007) pada pencangkakan AM pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada rasio mol AM dan DVB 1:1. DVB juga mampu meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer isotaktik polibutadiena dan poliamida 6 termodifikasi (Zhao et al., 2018). DVB sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan AM melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer DVB-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok KAS-c-DVB-AM.

Semakin tinggi konsentrasi AM maka semakin banyak AM yang tercangkok. Dengan konsentrasi AM yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan AM tanpa dan dengan kehadiran DVB. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer DVB. Konsentrasi DVB memberikan pengaruh terhadap jumlah AM yang bereaksi dengan KAS. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi DVB dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan AM, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan AM pada makroradikal KAS. Dengan kehadiran DVB maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan AM membentuk produk cangkok pada KAS.



Gambar 4. Mekanisme reaksi pada tahapan titrasi penentuan derajat pencangkakan AM pada KAS, hidrolisis produk pencangkakan KAS-c-DVB-AM (a) dan reaksi hasil hidrolisis dengan NaOH (b)

KESIMPULAN

Derajat pencangkakan AM pada KAS meningkat dengan penambahan DVB. Dengan penambahan komonomer DVB sebanyak 0,5, 1 dan 2 rasio mol diperoleh derajat pencangkakan AM pada KAS masing-masing 4,46%, 5,46% dan 6,54%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) tahun 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriani, F. (2020). Pembuatan Compatebelizer PP-g-MA dengan metode Melt Mixing untuk belending recycle pp, pe dan pet. In *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020a). Effect of Graft copolymerization of oleic acid on to cyclic natural rubber in polyamide. *Case Studies in Thermal Engineering*, 21, 100690. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100690>
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020b). Grafting copolymer cyclic natural rubber with oleic acid using dicumyl peroxide as initiator. *AIP Conference Proceedings*, 2267(September). <https://doi.org/10.1063/5.0025153>
- Bayu, A., Nandiyanto, D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). Indonesian Journal of Science & Technology How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(1), 97–118.
- Eddiyanto. (2007). Functionalisation of Polymers: Reactive Processing, Structure and Performance Characteristics. In *Aston University*.
- Hayemasae, N., Sensem, Z., & Sahakaro, K. (2020). *Maleated Natural Rubber / Halloysite*. 1–13.
- Indonesia, B. S. (2019). *Indonesian Rubber Statistics*.
- Maziero, R., Soares, K., Filho, A. I., Franco, A. R., & Rubio, J. C. C. (2019). Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with eucalyptus and Pinus particles. *BioResources*, 14(2), 4774–4791. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.4774-4791>
- Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A. C., Pilard, J. F., & Dez, I. (2017). Controlled Metathetic Depolymerization of Natural Rubber in Ionic Liquids: From Waste Tires to Telechelic Polyisoprene Oligomers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 696–700. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01777>
- 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>
- Puskas, J. E., Chiang, K., & Barkakaty, B. (2014). Natural rubber (NR) biosynthesis: Perspectives from polymer chemistry. In *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. <https://doi.org/10.1533/9780857096913.1.30>
- Rika Wati, Irdoni HS, & Bahrudin. (2012). Modifikasi Karet Alam menjadi Maleated Natural Rubber melalui Proses Grafting dengan Variasi Kadar Maleat Anhidrida dan Temperatur. *Teknologi, III(2)*, 111–114.
- Ritonga, A. H., Aritonang, B., & Siahaan, M. A. (2019). *Modifikasi Karet Alam Siklis Dengan Komonomer Maleat Anhidrat Refluks Menggunakan Inisiator Benzoi Peroksida Modification of Cyclic Natural Rubber With Comonomer of Anhydrides Maleic and Oleic Acid Through Grafting Method With Reflux Technique Using Benz. 17(November)*, 37–44.
- Said Siregar, M., 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>
- Said Siregar, M., Ardilla, D., & Nasution, A. S. (2019). Grafting Of Maleic Anhydride onto

Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Specific Weight and Total Acid. *Proceeding International Seminar on Islamic Studies*.

- Said Siregar, M., Thamrin, Basuki, Eddyanto, & 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.
- Sari, T. I., Saputra, A. H., Bismo, S., Maspanger, D. R., & Cifriadi, A. (2015). The effect of styrene monomer in the graft copolymerization of acrylonitrile onto deproteinized natural rubber. *International Journal of Technology*, *6*(7), 1164–1173.
<https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1266>
- Sitanggang, B. C., & Eddyanto. (2019). Functionalization of cyclic natural rubber grafted maleic anhydride (cnc-g-ma) with variation of ma concentration, inisiator and reaction time. *Jurnal Pendidikan Kimia*, *II*(3), 87–94.
- Soleimani, S. M., Faheiman, A., & Mowaze, Z. (2020). The Effects of Using Crumb Rubber Modified Binder in an Asphalt Pavement. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, *13*(2), 237–253. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.237.253>
- Widiarti, L., Wirjosentono, B., & Eddyanto2. (2018). *Analysis of Thermal Properties and Solubility Test of Cyclic*. *14*, 139–143.
- Yang, S. Y., Liu, L., Jia, Z. X., Fu, W. W., Jia, D. M., & Luo, Y. F. (2014). Study on the structure-properties relationship of natural rubber/SiO₂ composites modified by a novel multi-functional rubber agent. *Express Polymer Letters*, *8*(6), 425–435.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.46>
- 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>
- Zhao, Y., Ma, C., Cheng, S., Xu, W., Du, Y., Bao, Y., & Xiao, Z. (2018). Maleic anhydride-grafted isotactic polybutene-1 and modified polyamide 6. *Polymers*, *10*(8), 1–12.
<https://doi.org/10.3390/polym10080872>

KOMENTAR EDITOR ATAS PERBAIKAN TERHADAP REVIEW ROUND2

PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS: PENAMBAHAN DIVINIL BENZEN UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT PENCANGKOKAN

THE GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER: THE PRESENCE OF DIVINYL BENZENE TO INCREASE THE GRAFTING DEGREE

M. Said Siregar^{1*}, Reni Puji Astuti¹, Misril Fuadi¹, Desi Ardilla¹, Masyura M.D.¹,
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: msaidsiregar@umsu.ac.id

ABSTRAK

Derajat pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis secara umum masih rendah, yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap anhidrida maleat sehingga reaktivitasnya rendah. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan derajat pencangkakan dengan penambahan komonomer divinil benzen. Pada penelitian ini dilakukan penambahan anhidrida maleat 16 phr dengan dan tanpa komonomer divinil benzen di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk mempelajari pengaruh penambahan komonomer divinil benzen maka ditambahkan komonomer divinil benzen dengan variasi masing-masing: 0,5, 1 dan 2 rasio mol. Produk pencangkakan dikarakterisasi dengan fourier transform infra red untuk melihat terjadinya pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis. Kemudian derajat pencangkakan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 M. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1780cm⁻¹. Dari perhitungan hasil titrasi diperoleh bahwa derajat pencangkakan meningkat dengan penambahan divinil benzen. Dengan penambahan divinil benzen sebanyak 0,5; 1 dan 2 mol rasio maka derajat pencangkakan meningkat dari 3,57% menjadi masing-masing 4,46%; 5,46% dan 6,54%.

Kata kunci: anhidrida maleat, derajat pencangkakan, divinil benzen, karet alam siklis

ABSTRACT

The grafting degree of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is generally still low. This is due to the lack of electron density of the maleic anhydride double bond so that its reactivity is low. This research aimsto increase the grafting degree by the addition of a divinylbenzene comonomer. In this study, 16 phr of maleic anhydride in the presence and absence of comonomer divinylbenzene were added in an internal mixer with a temperature of 150°C and a rotor speed of 80 rpm. To investigate the effect of divinylbenzene comonomer, divinylbenzene comonomer was added with variations of 0.5, 1, and 2-mole ratios, respectively. The grafted products were characterized by Fourier transform infrared to see the occurrence of maleic anhydride function on the backbone of cyclized natural rubber. The grafting degree was determined by the titration method using NaOH. The FT-IR spectrum showed that maleic anhydride function has occurred on the backbone of cyclized natural rubber with a typical absorption at wave number 1780 cm⁻¹. From the calculation of the titration results, it was found that the degree of grafting increased with the addition of divinylbenzene. With the addition of

divinylbenzene of 0.5, 1, and 2-mole ratios, the degree of grafting increased from 3.57% to 4.46%, 5.46%, and 6.54%, respectively.

Keywords: *cyclized natural rubber, degree of grafting, divinyl benzene, maleic anhydride*

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam dilapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 tondan merupakan salah satu hasil pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Indonesia, 2019).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat ketahanan dan kelekatan yang tinggi (Puskas et al., 2014) dan (Bayu et al., 2019).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan (Rika Wati et al., 2012), (Yang et al., 2014), (Hayeemasae et al., 2020).

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintetis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi (Sari et al., 2015), depolimerisasi (Mouawia et al., 2017) dan siklisasi (Bayu et al., 2019). Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan perekat (Soleimani et al., 2020).

KAS merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan (Bayu et al., 2019) karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Widiarti et al., 2018).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran, modifikasi kimia yang paling umum dilakukan yaitu maleanisasi (Zeng et al., 2010), (Said Siregar et al., 2014), (Soleimani et al., 2020), (Sitanggang & Eddyanto, 2019). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) ke dalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkokan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Soleimani et al., 2020).

Secara umum derajat pencangkokan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktivitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan AM pada rantai polimer beberapa peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer

penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktivasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkok. Asam oleat dan stirena merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer. Pada pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis telah digunakan komonomer asam oleat (Ritonga et al., 2019), (Aritonang et al., 2020a), (Aritonang et al., 2020b).

Komonomer stirena telah dilaporkan penggunaannya sebagai penghubung pada pencangkakan AM pada polipropilena (Maziero et al., 2019), karet alam (Soleimani et al., 2020) dan KAS (Said Siregar et al., 2014). Pada pencangkakan AM pada KAS telah digunakan monomer lain yaitu trimethylol propane triacrylate (Said Siregar, Ardilla, & Nasution, 2019), (Said Siregar et al., 2021). Penambahan komonomer stirena sebanyak dua kali jumlah molekul AM meningkatkan derajat pencangkakan sampai 185% (Said Siregar et al., 2014) sedangkan penambahan komonomer trimethylol propane triakrilat (TRIS) meningkatkan derajat pencangkakan sampai 179% (Said Siregar et al., 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen (DVB), berbeda dengan yang dilakukan oleh peneliti terdahulu (Said Siregar, Ardilla, Eddiyanto, et al., 2019) dan (Said Siregar et al., 2021) yang diharapkan juga dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan anhidrida maleat untuk meningkatkan derajat pencangkakan dan kemudian penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi menggunakan natrium hidroksida.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini produk Merck yaitu anhidrida maleat 99,9%, divinil benzen (DVB) teknis 80%, aseton 99,5 %, xilena p.a, NaOH p.a, indikator fenolftalein 0,5 % (w/w) dalam Etanol:Air (1:1) dan metanol 99,8% p.a. Sedangkan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet Nusantara, Sei Bamban, Tebing tinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: pencampur internal Brabender plastograp Duisberg Germany, satu set peralatan titrasi, timbangan analitik tipe Kern ABS 220-4, oven, kertas saring (Whatman) Cat No. 1001 105, peralatan refluks 1 set dan Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red (FT-IR) Shimadzu.

Metode

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan 16 phr AM dan komonomer DVB dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1 dan 2 di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk melihat terjadinya pencangkakan AM pada KAS dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR. Penentuan derajat pencangkakan dengan metode titrasi dengan menggunakan NaOH 0,1 M.

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*)

Reaksi pencangkakan KAS dengan AM dilakukan di dalam pencampur internal, dengan dan tanpa DVB. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram KAS secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul dan disimpan.

Pencangkakan dengan penambahan AM dengan dan tanpa DVB

Dengan prosedur yang sama dengan pencangkakan KAS blanko. Setelah semua karet alam siklis meleleh sempurna, kemudian ditambahkan sejumlah 16 phr AM kedalam *chamber* tanpa penambahan DVB sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Hasilnya juga disimpan untuk perlakuan selanjutnya. Hal yang sama dilakukan untuk penambahan DVB dengan konsentrasi: 0,5, 1 dan 2 rasio mol.

Pemurnian produk reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk reaksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 mL xilena. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak terlarut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Karakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red (FT-IR)

Ditimbang serbuk KBr halus 0,1 g dan sampel padat kering (bebas air) 1% dari berat KBr, kemudian dicampurkan dalam mortal agate, digerus sampai halus dan tercampur rata. Disiapkan cetakan pelet, dan dimasukkan campuran dalam set cetakan pelet. Cetakan diletakkan pada pompa hidrolik, kemudian diberi tekanan. Pelet KBr yang sudah terbentuk ditempatkan pada *tablet holder* untuk selanjutnya dilakukan pengukuran dengan alat FTIR.

Penentuan derajat pencangkakan

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 N untuk menentukan derajat pencangkakan AM pada rantai KAS. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gram terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang-ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven selama 24 jam pada suhu 120°C. Satu gram endapan yang sudah kering kemudian direfluks kembali dengan 100 mL xilena dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan direfluks 15 menit. Ditambahkan 2 tetes indikator fenolftalein. Lalu dititrasi dengan NaOH 0,05 N dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat pencangkakannya (AM %) menggunakan rumus (1).

$$AM (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ AM} \times 100\%}{2 W_s \times 1000} \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko (mL)

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel (mL)

W_s = Berat sampel (g)

1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

Comment [U1]: Pada pembahasan di halaman 5 dikatakan adanya variasi konsentrasi dari AM yaitu 2,4,8 dan 16 phr dan hasil dilihat pada Gambar 2, sementara pada metode ini dan abstrak hanya dikatakan "sejumlah 16 phr sehingga membingungkan. Mohon dicek kembali.

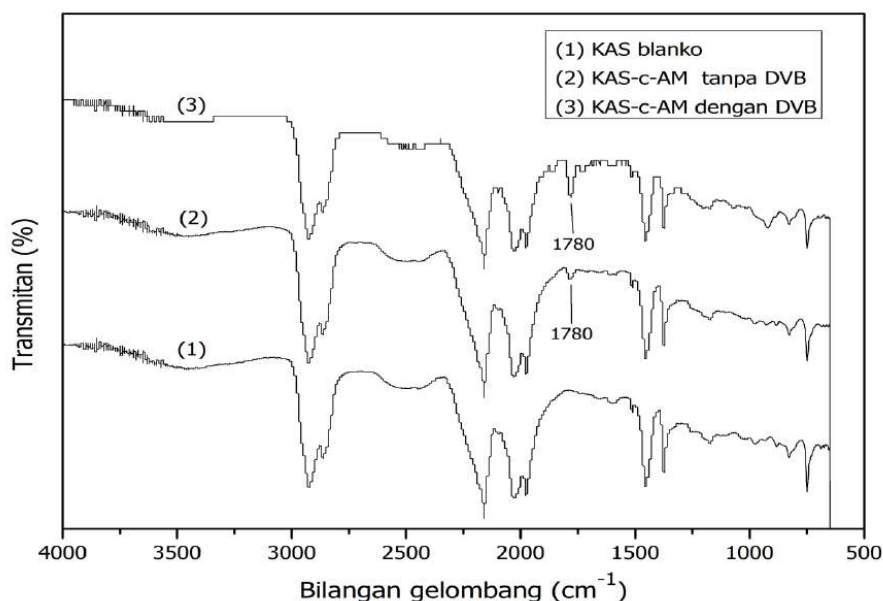
Comment [U2]: Pada bahan dikatakan bahwa titrasi dengan NaOH 0,1 M, mana yang benar?

Formatted: Strikethrough

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software OriginPro 8.5 maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan dan tanpa penambahan DVBdiperlihatkan pada Gambar 1 dengan pembandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkok AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan baru pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} dimana tidak terlihat pada spectrum FT-IR KAS blanko. Serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} merupakan serapan khas gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) yang berasal dari molekul AM, (Nakason et al., 2006), (Eddiyanto, 2007) dan (Bayu et al., 2019).



Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM (1), KAS-c-AM tanpa DVB (2) dan KAS-c-AM dengan DVB (3)

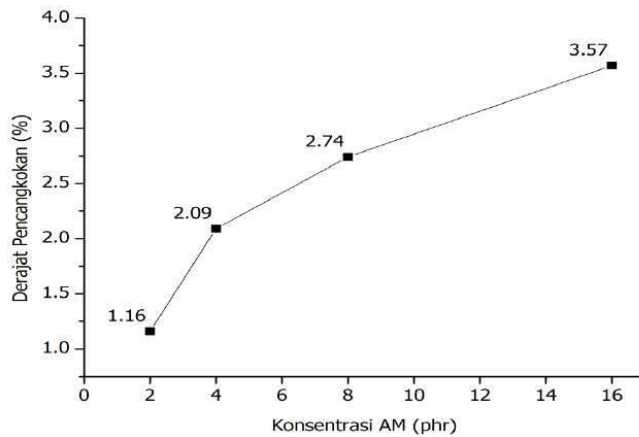
Pengaruh penambahan konsentrasi AM

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi AM berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada KAS yang diamati. Hasil perhitungan derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat seperti pada gambar 2. Pada gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan AM meningkat pada pencangkakan KAS. Semakin banyak AM di tambahkan pada KAS maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada KAS. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan AM sebanyak 16 phr sebesar 3,57 % derajat pecangkakan pada KAS.

Pengaruh konsentrasi AM terhadap derajat pencangkakan tertera pada gambar 2. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi AM yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi, seperti yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Apriani, 2020). Mekanisme reaksi yang terjadi pada reaksi titrasi produk

Comment [U3]: Lihat comment 1

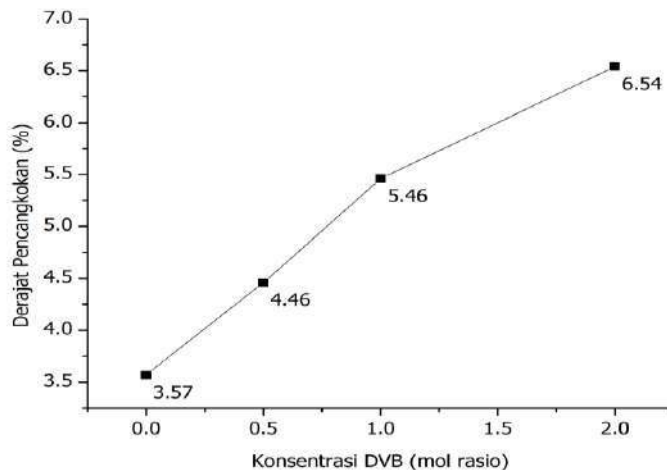
pencangkakan AM pada KAS dengan kehadiran komonomer DVB adalah seperti pada gambar 4. Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Hal ini sesuai dilaporkan peneliti sebelumnya (Nakason et al., 2006), (Said Siregar et al., 2014) bahwa semakin tinggi kadar AM yang di cangkok pada struktur karet alam maka semakin besar derajat pencangkokannya. Semakin banyak AM yang ditambahkan maka semakin besar kemungkinan tumbukan yang menghasilkan produk reaksi yaitu KAS tercangkok AM.



Gambar 2. Konsentrasi AM pada derajat pencangkakan

Pengaruh Penambahan Divinil Benzen

Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer DVB pada pencangkakan AM pada KAS dapat mempengaruhi peningkatan derajat pencangkakan. Semakin tinggi konsentrasi DVB yang ditambahkan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS.

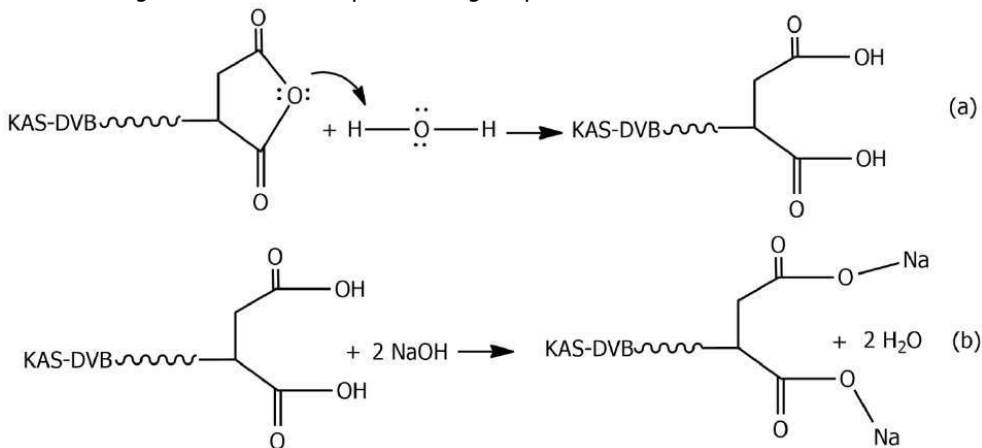


Gambar 3. Konsentrasi DVB pada derajat pencangkakan AM

Pengaruh konsentrasi DVB terhadap derajat pencangkakan AM tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan AM dilakukan dengan penambahan komonomer DVB. Variasi konsentrasi DVB yaitu; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan DVB maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM yang tercangkok pada KAS.

Dengan penambahan komonomer DVB memberikan pengaruh terhadap pecangkakan AM pada KAS. Derajat pencangkakan AM pada KAS mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena DVB berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer DVB yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM pada KAS. Peranan komonomer DVB(Eddiyanto, 2007)pada pencangkakan AM pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada rasio mol AM dan DVB 1:1. DVB juga mampu meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer isotaktik polibutadiena dan poliamida 6 termodifikasi (Zhao et al., 2018). DVB sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan AM melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer DVB-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok KAS-c-DVB-AM.

Semakin tinggi konsentrasi AM maka semakin banyak AM yang tercangkok. Dengan konsentrasi AM yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan AM tanpa dan dengan kehadiran DVB. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer DVB. Konsentrasi DVB memberikan pengaruh terhadap jumlah AM yang bereaksi dengan KAS. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi DVB dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan AM, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan AM pada makroradikal KAS. Dengan kehadiran DVB maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan AM membentuk produk cangkok pada KAS.



Gambar 4. Mekanisme reaksi pada tahapan titrasi penentuan derajat pencangkakan AM pada KAS, hidrolisis produk pencangkakan KAS-c-DVB-AM (a) dan reaksi hasil hidrolisis dengan NaOH (b)

KESIMPULAN

Derajat pencangkakan AM pada KAS meningkat dengan penambahan DVB. Dengan penambahan komonomer DVB sebanyak 0,5, 1 dan 2 rasio mol diperoleh derajat pencangkakan AM pada KAS masing-masing 4,46%, 5,46% dan 6,54%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) tahun 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriani, F. (2020). Pembuatan Compatebelizer PP-g-MA dengan metode Melt Mixing untuk belending recycle pp, pe dan pet. In *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020a). Effect of Graft copolymerization of oleic acid on to cyclic natural rubber in polyamide. *Case Studies in Thermal Engineering*, 21, 100690. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100690>
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020b). Grafting copolymer cyclic natural rubber with oleic acid using dicumyl peroxide as initiator. *AIP Conference Proceedings*, 2267(September). <https://doi.org/10.1063/5.0025153>
- Bayu, A., Nandiyanto, D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). Indonesian Journal of Science & Technology How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(1), 97–118.
- Eddiyanto. (2007). Functionalisation of Polymers: Reactive Processing, Structure and Performance Characteristics. In *Aston University*.
- Hayemasae, N., Sensem, Z., & Sahakaro, K. (2020). *Maleated Natural Rubber / Halloysite*. 1–13.
- Indonesia, B. S. (2019). *Indonesian Rubber Statistics*.
- Maziero, R., Soares, K., Filho, A. I., Franco, A. R., & Rubio, J. C. C. (2019). Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with eucalyptus and Pinus particles. *BioResources*, 14(2), 4774–4791. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.4774-4791>
- Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A. C., Pilard, J. F., & Dez, I. (2017). Controlled Metathetic Depolymerization of Natural Rubber in Ionic Liquids: From Waste Tires to Telechelic Polyisoprene Oligomers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 696–700. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01777>
- 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>
- Puskas, J. E., Chiang, K., & Barkakaty, B. (2014). Natural rubber (NR) biosynthesis: Perspectives from polymer chemistry. In *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. <https://doi.org/10.1533/9780857096913.1.30>
- Rika Wati, Irdoni HS, & Bahrudin. (2012). Modifikasi Karet Alam menjadi Maleated Natural Rubber melalui Proses Grafting dengan Variasi Kadar Maleat Anhidrida dan Temperatur. *Teknologi, III*(2), 111–114.
- 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 Anhydrides Maleic and Oleic Acid Through Grafting Method With Reflux Technique Using Benz. 17*(November), 37–

- Said Siregar, M., 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>
- Said Siregar, M., 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>
- Said Siregar, M., Ardilla, D., & Nasution, A. S. (2019). Grafting Of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Specific Weight and Total Acid. *Proceeding International Seminar on Islamic Studies*.
- Said Siregar, M., 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.
- Sari, T. I., Saputra, A. H., Bismo, S., Maspanger, D. R., & Cifriadi, A. (2015). The effect of styrene monomer in the graft copolymerization of acrylonitrile onto deproteinized natural rubber. *International Journal of Technology*, 6(7), 1164–1173. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1266>
- Sitanggang, B. C., & Eddyanto. (2019). Functionalization of cyclic natural rubber grafted maleic anhydride (cnr-g-ma) with variation of ma concentration, inisiator and reaction time. *Jurnal Pendidikan Kimia*, II(3), 87–94.
- Soleimani, S. M., Faheiman, A., & Mowaze, Z. (2020). The Effects of Using Crumb Rubber Modified Binder in an Asphalt Pavement. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13(2), 237–253. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.237.253>
- Widiarti, L., Wirjosentono, B., & Eddyanto. (2018). *Analysis of Thermal Properties and Solubility Test of Cyclic*. 14, 139–143.
- Yang, S. Y., Liu, L., Jia, Z. X., Fu, W. W., Jia, D. M., & Luo, Y. F. (2014). Study on the structure-properties relationship of natural rubber/SiO₂ composites modified by a novel multi-functional rubber agent. *Express Polymer Letters*, 8(6), 425–435. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.46>
- 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>
- Zhao, Y., Ma, C., Cheng, S., Xu, W., Du, Y., Bao, Y., & Xiao, Z. (2018). Maleic anhydride-grafted isotactic polybutene-1 and modified polyamide 6. *Polymers*, 10(8), 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym10080872>

ARTIKEL PERBAIKAN ATAS KOMENTAR EDITOR
(setelah diperbaiki pada Peer Review Round 2)

**PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS:
PENAMBAHAN DIVINIL BENZEN UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT
PENCANGKOKAN**

***GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER:
THE PRESENCE OF DIVINYL BENZENE TO INCREASE THE GRAFTING
DEGREE***

ABSTRAK

Derajat pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis secara umum masih rendah, yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap anhidrida maleat sehingga reaktifitasnya rendah. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan derajat pencangkokan dengan penambahan komonomer divinil benzen. Pada penelitian ini dilakukan penambahan anhidrida maleat 16 phr dengan dan tanpa komonomer divinil benzen di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk mempelajari pengaruh penambahan komonomer divinil benzen maka ditambahkan komonomer divinil benzen dengan variasi masing-masing: 0,5, 1 dan 2 rasio mol. Produk pencangkokan dikarakterisasi dengan fourier transform infra red untuk melihat terjadinya pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis. Kemudian derajat pencangkokan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 M. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1780 cm⁻¹. Dari perhitungan hasil titrasi diperoleh bahwa derajat pencangkokan meningkat dengan penambahan divinil benzen. Dengan penambahan divinil benzen sebanyak 0,5; 1 dan 2 mol rasio maka derajat pencangkokan meningkat dari 3,57% menjadi masing-masing 4,46%; 5,46% dan 6,54%.

Kata kunci: anhidrida maleat , derajat pencangkokan, divinil benzen, karet alam siklis

ABSTRACT

The grafting degree of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is generally still low. This is due to the lack of electron density of the maleic anhydride double bond so that its reactivity is low. The aim of this research is to increase the grafting degree by the addition of a divinylbenzene comonomer. In this study, 16 phr of maleic anhydride in the presence and absence of comonomer divinylbenzene were added in an internal mixer with a temperature of 150oC and a rotor speed of 80 rpm. To investigate the effect of divinylbenzene comonomer, divinylbenzene comonomer was added with variations of 0.5, 1, and 2-mole ratios, respectively. The grafted products were characterized by Fourier transform infrared to see the occurrence of maleic anhydride function on the backbone of cyclized natural rubber. The grafting degree was determined by the titration method using NaOH. The FT-IR spectrum showed that maleic anhydride function has occurred on the backbone of cyclized natural rubber with a typical absorption at wave number 1780 cm⁻¹. From the calculation of the titration results, it was found that the degree of grafting increased with the addition of divinylbenzene. With the addition of divinylbenzene of 0.5, 1, and 2-mole ratios, the degree of grafting increased from 3.57% to 4.46%, 5.46%, and 6.54%, respectively.

Keywords: cyclized natural rubber, degree of grafting, divinyl benzene, maleic anhydride

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam di lapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 ton dan merupakan salah satu hasil

pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Indonesia, 2019).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi (Puskas et al., 2014) dan (Bayu et al., 2019).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kikis dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan (Rika Wati et al., 2012), (Yang et al., 2014), (Hayeemasae et al., 2020).

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintesis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi (Sari et al., 2015), depolimerisasi (Mouawia et al., 2017) dan siklisasi (Bayu et al., 2019). Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan pereka (Soleimani et al., 2020).

KAS merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan (Bayu et al., 2019) karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Widiarti et al., 2018).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran, modifikasi kimia yang paling umum dilakukan yaitu maleanisasi (Zeng et al., 2010), (Said Siregar et al., 2014), (Soleimani et al., 2020), (Sitanggang & Eddyanto, 2019). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) ke dalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkakan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antar muka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Soleimani et al., 2020).

Secara umum derajat pencangkakan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada rantai polimer beberapa peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktifasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkak. Asam oleat dan stirena merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer. Pada pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis telah digunakan komonomer asam oleat (Ritonga et al., 2019), (Aritonang et al., 2020a), (Aritonang et al., 2020b).

Komonomer stirena telah dilaporkan penggunaannya sebagai penghubung pada pencangkakan anhidrida maleat pada polipropilena (Maziero et al., 2019), karet alam (Soleimani et al., 2020) dan KAS (Said Siregar et al., 2014). Pada pencangkakan AM pada KAS telah digunakan monomer lain yaitu trimethylol propane triacrylate (Said Siregar et

al., 2019), (Said Siregar et al., 2021). Penambahan komonomer stirena sebanyak dua kali jumlah molekul AM meningkatkan derajat pencangkakan sampai 185% (Said Siregar et al., 2014) sedangkan penambahan komonomer trimetilol propana triakrilat (TRIS) meningkatkan derajat pencangkakan sampai 179% (Said Siregar et al., 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen (DVB) yang diharapkan dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan anhidrida maleat untuk meningkatkan derajat pencangkakan dan kemudian penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi menggunakan natrium hidroksida.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini produk Merck yaitu anhidrida maleat 99,9%, divinil benzen (DVB) teknis 80%, aseton 99,5 %, xilen p.a, NaOH 0,1 M p.a, indikator phenolftalein 0,5 % (w/w) dalam Etanol:Air (1:1) dan metanol 99,8% p.a. Sedangkan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT Industri Karet Nusantara, Sei Baman, Tebing tinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: pencampur internal Brabender plastograp Duisberg Germany, satu set peralatan titrasi, timbangan analitik tipe Kern ABS 220-4 , oven, kertas saring (Whatman) Cat No. 1001 105, peralatan refluks 1 set dan Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red Shimadzu.

Metode

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan 16 phr anhidrida maleat dan komonomer DVB dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1 dan 2 di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk melihat terjadinya pencangkakan AM pada KAS dikarakterisasi dengan spektrofotometer Fourier Transform Infra Red. Penentuan derajat pencangkakan dengan metode titrasi dengan menggunakan natrium hidroksida, NaOH 0,1 M.

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*)

Reaksi pencangkakan KAS dengan AM dilakukan di dalam pencampur internal, dengan dan tanpa DVB. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram KAS secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol STOP proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul dan disimpan.

Pencangkakan dengan penambahan AM dengan dan tanpa DVB

Dengan prosedur yang sama dengan pencangkakan KAS blanko. Setelah semua karet alam siklis meleleh sempurna, kemudian ditambahkan sejumlah 16 phr AM kedalam *chamber* tanpa penambahan DVB sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Hasilnya juga disimpan untuk perlakuan selanjutnya. Hal yang sama dilakukan untuk penambahan DVB dengan konsentrasi: 0,5, 1 dan 2 rasio mol.

Pemurnian produk reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk reaksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 mL xylene. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak larut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Karakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red

Ditimbang serbuk KBr halus 0,1 g dan sampel padat kering (bebas air) 1% dari berat KBr, kemudian dicampurkan dalam mortal agate, digerus sampai halus dan tercampur rata. Disiapkan cetakan pelet, dan dimasukkan campuran dalam set cetakan pelet. Cetakan diletakkan pada pompa hidrolik, kemudian diberi tekanan. Pelet KBr yang sudah terbentuk ditempatkan pada *tablet holder* untuk selanjutnya dilakukan pengukuran dengan alat FTIR.

Penentuan derajat pencangkakan

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 N untuk menentukan derajat pencangkakan AM pada rantai KAS. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gram terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang-ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven selama 24 jam pada suhu 120° C. Ditimbang 1 gram endapan yang sudah kering kemudian direfluks kembali dengan 100 mL xylene dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan direfluks 15 menit. Ditambahkan 2 tetes indikator fenolftalein. Lalu dititrasi dengan 0,05 N NaOH yang diencerkan dari NaOH 0,1 M dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat pencangkakkannya (AM %) menggunakan rumus (1).

$$AM (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ AM}}{2 W_s \times 1000} \times 100\% \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko (mL)

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel (mL)

W_s = Berat sampel (g)

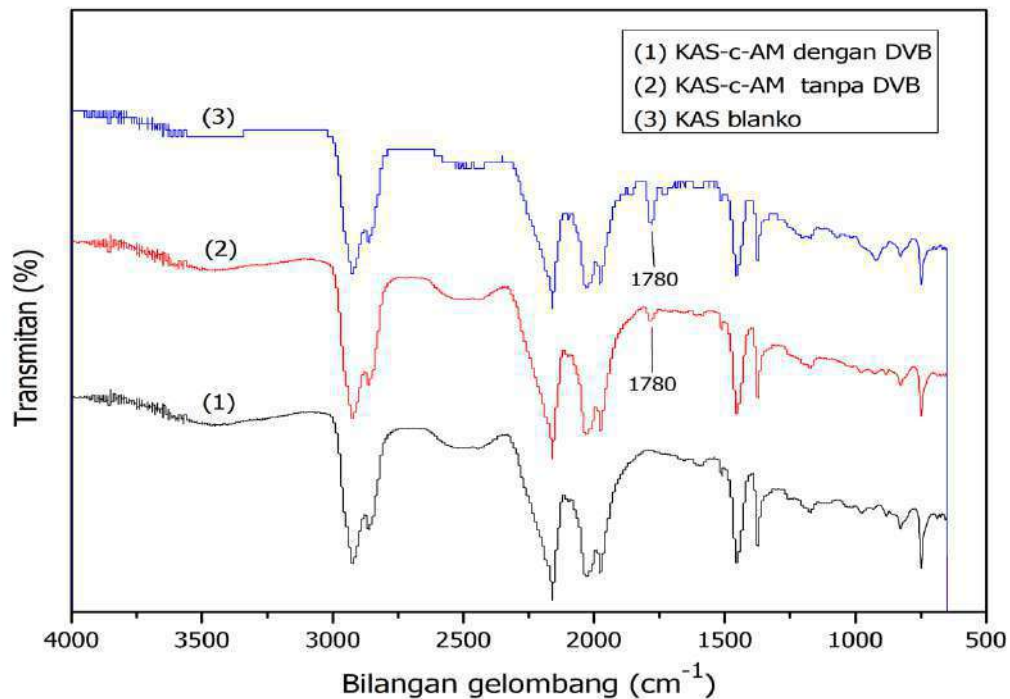
1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software Origin Pro 8.5 maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan dan tanpa penambahan DVB diperlihatkan pada Gambar 1 dengan pembandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkakan AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan baru pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} dimana tidak terlihat pada spectrum FTIR karet alam siklis

blanko. Serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} merupakan serapan khas gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) yang berasal dari molekul AM, (Nakason et al., 2006), (Eddiyanto, 2007) dan (Bayu et al., 2019).

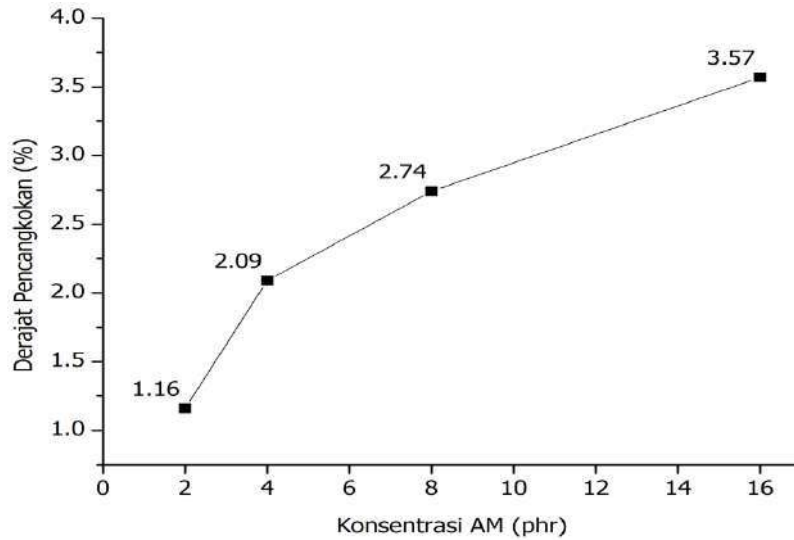


Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM (1), KAS-c-AM tanpa DVB (2) dan KAS-c-AM dengan DVB (3)

Pengaruh penambahan konsentrasi anhidrida maleat

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi AM berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada KAS yang diamati. Hasil perhitungan derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat seperti pada gambar 2. Pada gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan AM meningkat pada pencangkakan KAS. Semakin banyak AM di tambahkan pada KAS maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada KAS. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan AM sebanyak 16 phr sebesar 3,57 % derajat pecangkakan pada KAS.

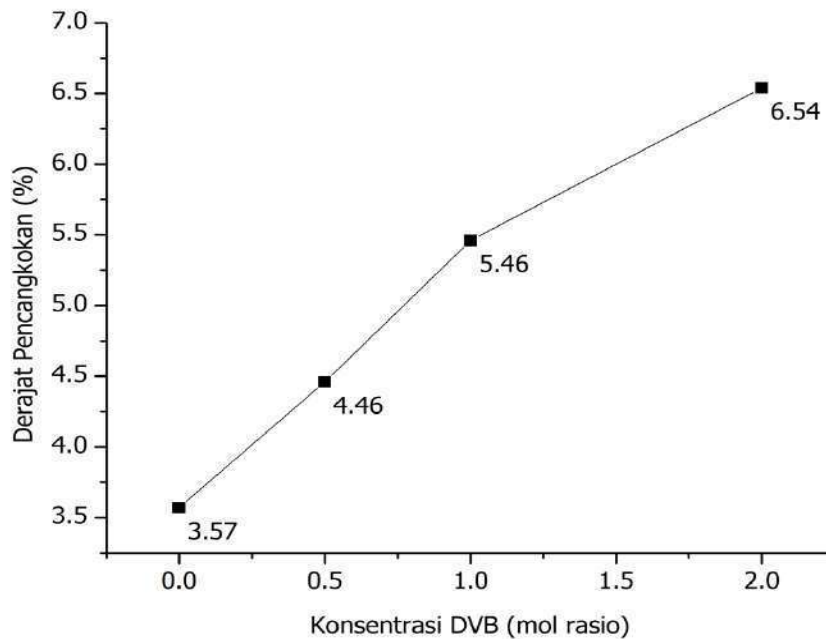
Pengaruh konsentrasi AM terhadap derajat pencangkakan tertera pada gambar 2. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi AM yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi, seperti yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Apriani, 2020). Mekanisme reaksi yang terjadi pada reaksi titrasi produk pencangkakan AM pada KAS dengan kehadiran komonomer DVB adalah seperti pada gambar 4. Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Hal ini sesuai dilaporkan peneliti sebelumnya (Nakason et al., 2006), (Said Siregar et al., 2014) bahwa semakin tinggi kadar AM yang di cangkok pada struktur karet alam maka semakin besar derajat pencangkokannya. Semakin banyak AM yang dtambahkan maka semakin besar kemungkinan tumbukan yang menghasilkan produk reaksi yaitu KAS tercangkok AM.



Gambar 2. Konsentrasi Anhidrida Maleat pada derajat pencangkakan

Pengaruh Penambahan Divinil Benzen

Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer DVB pada pecangkakan AM pada KAS dapat mempengaruhi peningkatan derajat pecangkakan. Semakin tinggi konsentrasi DVB yang ditambahkan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS.

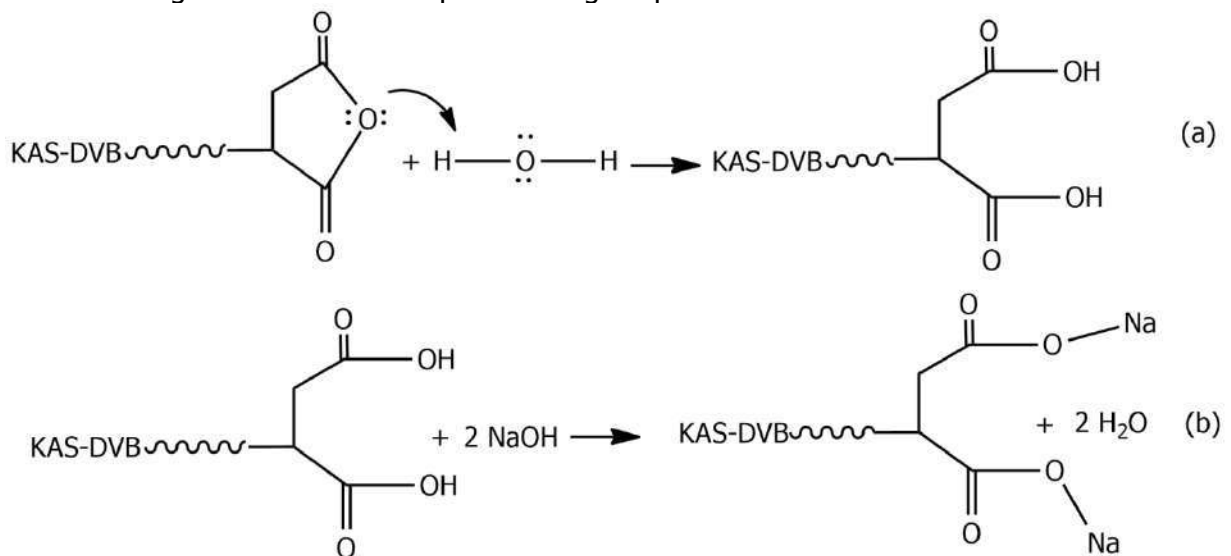


Gambar 3. Konsentrasi Divinil Benzen pada derajat pencangkakan AM

Pengaruh konsentrasi DVB terhadap derajat pencangkakan AM tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan AM dilakukan dengan penambahan komonomer DVB. Variasi konsentrasi DVB yaitu; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan DVB maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM yang tercangkok pada KAS.

Dengan penambahan komonomer DVB memberikan pengaruh terhadap pencangkakan AM pada KAS. Derajat pencangkakan AM pada KAS mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena DVB berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer DVB yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM pada KAS. Peranan komonomer DVB (Eddiyanto, 2007) pada pencangkakan AM pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada rasio mol AM dan DVB 1:1. DVB juga mampu meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer isotaktik polibutadiena dan poliamida 6 termodifikasi (Zhao et al., 2018). DVB sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan AM melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer DVB-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok KAS-c-DVB-AM.

Semakin tinggi konsentrasi AM maka semakin banyak AM yang tercangkok. Dengan konsentrasi AM yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan AM tanpa dan dengan kehadiran DVB. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer DVB. Konsentrasi DVB memberikan pengaruh terhadap jumlah AM yang bereaksi dengan KAS. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi DVB dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan AM, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan AM pada makroradikal KAS. Dengan kehadiran DVB maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan AM membentuk produk cangkok pada KAS.



Gambar 4. Mekanisme reaksi pada tahapan titrasi penentuan derajat pencangkakan AM pada KAS, hidrolisis produk pencangkakan KAS-c-DVB-AM (a) dan reaksi hasil hidrolisis dengan NaOH (b)

KESIMPULAN

Derajat pencangkakan AM pada KAS meningkat dengan penambahan DVB. Dengan penambahan komonomer DVB sebanyak 0,5, 1 dan 2 rasio mol diperoleh derajat pencangkakan AM pada KAS masing-masing 4,46%, 5,46% dan 6,54%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar Unggula Perguruan Tinggi (PDUPT) tahun 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriani, F. (2020). Pembuatan Compatibilizer PP-g-MA dengan metode Melt Mixing untuk belending recycle pp, pe dan pet. In *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020a). Effect of Graft copolymerization of oleic acid on to cyclic natural rubber in polyamide. *Case Studies in Thermal Engineering*, 21, 100690. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100690>
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020b). Grafting copolymer cyclic natural rubber with oleic acid using dicumyl peroxide as initiator. *AIP Conference Proceedings*, 2267(September). <https://doi.org/10.1063/5.0025153>
- Bayu, A., Nandiyanto, D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). Indonesian Journal of Science & Technology How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(1), 97–118.
- Eddiyanto. (2007). Functionalisation of Polymers: Reactive Processing, Structure and Performance Characteristics. In *Aston University*.
- Hayemasae, N., Sensem, Z., & Sahakaro, K. (2020). *Maleated Natural Rubber / Halloysite*. 1–13.
- Indonesia, B. S. (2019). *Indonesian Rubber Statistics*.
- Maziero, R., Soares, K., Filho, A. I., Franco, A. R., & Rubio, J. C. C. (2019). Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with eucalyptus and Pinus particles. *BioResources*, 14(2), 4774–4791. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.4774-4791>
- Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A. C., Pilard, J. F., & Dez, I. (2017). Controlled Metathetic Depolymerization of Natural Rubber in Ionic Liquids: From Waste Tires to Telechelic Polyisoprene Oligomers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 696–700. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01777>
- 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>
- Puskas, J. E., Chiang, K., & Barkakaty, B. (2014). Natural rubber (NR) biosynthesis: Perspectives from polymer chemistry. In *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. <https://doi.org/10.1533/9780857096913.1.30>
- Rika Wati, Irdoni HS, & Bahrudin. (2012). Modifikasi Karet Alam menjadi Maleated Natural Rubber melalui Proses Grafting dengan Variasi Kadar Maleat Anhidrida dan Temperatur. *Teknobiologi*, III(2), 111–114.
- Ritonga, A. H., Aritonang, B., & Siahaan, M. A. (2019). *Modifikasi Karet Alam Siklis Dengan Komonomer Maleat Anhidrat Refluks Menggunakan Inisiator Benzoin Peroksida* *Modification of Cyclic Natural Rubber With Comonomer of Anhydrides Maleic and Oleic Acid Through Grafting Method With Reflux Technique Using Benz.* 17(November), 37–44.
- Said Siregar, M., 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>
- Said Siregar, M., Ardilla, D., & Nasution, A. S. (2019). Grafting Of Maleic Anhydride onto

Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Specific Weight and Total Acid. *Proceeding International Seminar on Islamic Studies*.

- Said Siregar, M., 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.
- Sari, T. I., Saputra, A. H., Bismo, S., Maspanger, D. R., & Cifriadi, A. (2015). The effect of styrene monomer in the graft copolymerization of acrylonitrile onto deproteinized natural rubber. *International Journal of Technology*, *6*(7), 1164–1173.
<https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1266>
- Sitanggang, B. C., & Eddyanto. (2019). Functionalization of cyclic natural rubber grafted maleic anhydride (cnr-g-ma) with variation of ma concentration, inisiator and reaction time. *Jurnal Pendidikan Kimia*, *II*(3), 87–94.
- Soleimani, S. M., Faheiman, A., & Mowaze, Z. (2020). The Effects of Using Crumb Rubber Modified Binder in an Asphalt Pavement. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, *13*(2), 237–253. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.237.253>
- Widiarti, L., Wirjosentono, B., & Eddyanto2. (2018). *Analysis of Thermal Properties and Solubility Test of Cyclic*. *14*, 139–143.
- Yang, S. Y., Liu, L., Jia, Z. X., Fu, W. W., Jia, D. M., & Luo, Y. F. (2014). Study on the structure-properties relationship of natural rubber/SiO₂ composites modified by a novel multi-functional rubber agent. *Express Polymer Letters*, *8*(6), 425–435.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.46>
- 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>
- Zhao, Y., Ma, C., Cheng, S., Xu, W., Du, Y., Bao, Y., & Xiao, Z. (2018). Maleic anhydride-grafted isotactic polybutene-1 and modified polyamide 6. *Polymers*, *10*(8), 1–12.
<https://doi.org/10.3390/polym10080872>

**PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS:
PENAMBAHAN DIVINIL BENZEN UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT
PENCANGKOKAN**

***GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER:
THE PRESENCE OF DIVINYL BENZENE TO INCREASE THE GRAFTING
DEGREE***

**M. Said Siregar^{1*}, Reni Puji Astuti¹, Misril Fuadi¹, Desi Ardilla¹, Masyura M.D.¹,
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: msaidsiregar@umsu.ac.id

Diterima : 25-04-2021

Direvisi: 19-07-2021

Disetujui : 16-08-2021

ABSTRAK

Derajat pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis secara umum masih rendah, yang disebabkan kurangnya densitas elektronikatan rangkap anhidrida maleat sehingga reaktifitasnya rendah. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan derajat pencangkokan dengan penambahan komonomer divinil benzen. Pada penelitian ini dilakukan penambahan anhidrida maleat 2, 4, 8 dan 16 phr dengan dan tanpa komonomer divinil benzen di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk mempelajari pengaruh penambahan komonomer divinil benzen maka ditambahkan anhidrida maleat 16 phr dan komonomer divinil benzen dengan variasi masing-masing: 0,5, 1 dan 2 rasio mol. Produk pencangkokan dikarakterisasi dengan fourier transform infra red untuk melihat terjadinya pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis. Kemudian derajat pencangkokan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 M. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1780 cm⁻¹. Dari perhitungan hasil titrasi diperoleh bahwa derajat pencangkokan meningkat dengan penambahan divinil benzen. Dengan penambahan divinil benzen sebanyak 0,5; 1 dan 2 mol rasio maka derajat pencangkokan meningkat dari 3,57% menjadi masing-masing 4,46%; 5,46% dan 6,54%.

Kata kunci: anhidrida maleat,derajat pencangkokan, divinil benzen, karet alam siklis

ABSTRACT

The grafting degree of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is generally still low. This is due to the lack of electron density of the maleic anhydride double bond so that its reactivity is low. This research aims to increase the grafting degree by the addition of a divinylbenzene comonomer. In this study, 2, 4, 8, and 16 phr of maleic anhydride in the presence and absence of comonomer divinylbenzene were added in an internal mixer with a temperature of 150°C and a rotor speed of 80 rpm. To investigate the effect of divinylbenzene comonomer, 16 phr of maleic anhydride and divinylbenzene comonomer were added with variations of 0.5, 1, and 2-mole ratios, respectively. The grafted products were characterized by Fourier transform infrared to see the occurrence of maleic anhydride function on the backbone of cyclized natural rubber. The grafting degree was determined by the titration method using NaOH. The FT-IR spectrum showed that maleic anhydride function has occurred on the backbone of cyclized natural rubber with a typical absorption at wave number 1780

cm-1. From the calculation of the titration results, it was found that the degree of grafting increased with the addition of divinyl benzene. With the addition of divinyl benzene of 0.5, 1, and 2-mole ratios, the degree of grafting increased from 3.57% to 4.46%, 5.46%, and 6.54%, respectively.

Keywords: cyclized natural rubber, degree of grafting, divinyl benzene, maleic anhydride

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam dilapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 tondan merupakan salah satu hasil pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Indonesia, 2019).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi (Puskas et al., 2014) dan (Bayu et al., 2019).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kiris dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan (Rika Wati et al., 2012), (Yang et al., 2014), (Hayeemasae et al., 2020).

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan caramen campuran (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintesis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi (Sari et al., 2015), depolimerisasi (Mouawia et al., 2017) dan siklisasi (Bayu et al., 2019). Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan pereka (Soleimani et al., 2020).

KAS merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan (Bayu et al., 2019) karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Widiarti et al., 2018).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran, modifikasi kimia yang paling umum dilakukan yaitu maleanisasi (Zeng et al., 2010), (Said Siregar et al., 2014), (Soleimani et al., 2020), (Sitanggang & Eddyanto, 2019). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) kedalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkokan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antarmuka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Soleimani et al., 2020).

Secara umum derajat pencangkokan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan AM pada rantai polimer beberapa

peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktivasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkok. Asamoleat dan stirena merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkokan AM pada polimer. Pada pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis telah digunakan komonomer asamoleat (Ritonga et al., 2019), (Aritonang et al., 2020a), (Aritonang et al., 2020b).

Komonomer stirena telah dilaporkan penggunaannya sebagai penghubung pada pencangkokan AM pada polipropilena (Maziero et al., 2019), karet alam (Soleimani et al., 2020) dan KAS (Said Siregar et al., 2014). Pada pencangkokan AM pada KAS telah digunakan monomer lain yaitu trimethylol propane triacrylate (Said Siregar, Ardilla, & Nasution, 2019), (Said Siregar et al., 2021). Penambahan komonomer stirena sebanyak dua kali jumlah molekul AM meningkatkan derajat pencangkokan sampai 185% (Said Siregar et al., 2014) sedangkan penambahan komonomer trimethylol propana triakrilat (TRIS) meningkatkan derajat pencangkokan sampai 179% (Said Siregar et al., 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen (DVB), berbeda dengan yang dilakukan oleh peneliti terdahulu (Said Siregar, Ardilla, Eddiyanto, et al., 2019) dan (Said Siregar et al., 2021) yang diharapkan juga dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan anhidrida maleat untuk meningkatkan derajat pencangkokan dan kemudian penentuan derajat pencangkokan dilakukan dengan metode titrasi menggunakan natrium hidroksida.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan kimiayang digunakan dalam penelitian ini produk Merck yaitu anhidrida maleat 99,9%, divinil benzen (DVB) teknis 80%, aseton 99,5 %, xilena p.a, NaOH p.a, indikator fenol ftalein 0,5 % (w/w) dalam Etanol:Air (1:1) dan metanol 99,8% p.a. Sedangkan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT. Industri Karet Nusantara, Sei Bamban, Tebingtinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: pencampur internal Brabenderplastograp Duisberg Germany, satu set peralatan titrasi, timbangan analitik tipe Kern ABS 220-4, oven, kertas saring (Whatman) Cat No. 1001 105, peralatan refluks 1 set dan Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red (FT-IR) Shimadzu.

Metode

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan 16 phr AM dan komonomer DVB dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1 dan 2di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm.Untuk melihat terjadinya pencangkokan AM pada KAS dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR. Penentuan derajat pencangkokan dengan metode titrasi dengan menggunakanNaOH 0,05 N.

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*)

Reaksi pencangkokan KASdenganAM dilakukan di dalam pencampur internal, dengan dan tanpa DVB. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram KASsecara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol *STOP* proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul dan disimpan.

Pencangkakan dengan penambahan AM dengan dan tanpa DVB

Dengan prosedur yang sama dengan pencangkakan KAS blanko. Setelah semua karet alam siklis meleleh sempurna, kemudian ditambahkan sejumlah 2, 4, 8 dan 16 phr AM kedalam *chamber* tanpa penambahan DVB sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Hasilnya juga disimpan untuk perlakuan selanjutnya. Hal yang sama dilakukan dengan menggunakan 16 phr AM dan penambahan DVB dengan konsentrasi: 0,5, 1 dan 2 rasio mol.

Pemurnian produk reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk reaksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 mL xilena. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak larut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Karakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red (FT-IR)

Ditimbang serbuk KBr halus 0,1 g dan sampel padat kering (bebas air) 1% dari berat KBR, kemudian dicampurkan dalam mortal agate, digerus sampai halus dan tercampur rata. Disiapkan cetakan pelet, dan dimasukkan campuran dalam set cetakan pelet. Cetakan diletakkan pada pompa hidrolik, kemudian diberi tekanan. Pelet KBr yang sudah terbentuk ditempatkan pada *tablet holder* untuk selanjutnya dilakukan pengukuran dengan alat FTIR.

Penentuan derajat pencangkakan

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 N untuk menentukan derajat pencangkakan AM pada rantai KAS. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gram terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang-ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven selama 24 jam pada suhu 120° C. Satu gram endapan yang sudah kering kemudian direfluks kembali dengan 100 mL xilena dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan direfluks 15 menit. Ditambahkan 2 tetes indikator fenol ftalein. Lalu dititrasi dengan NaOH 0,05 N dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat pencangkakannya (AM%) menggunakan rumus (1).

$$AM (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ AM}}{2 W_s \times 1000} \times 100\% \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko (mL)

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel (mL)

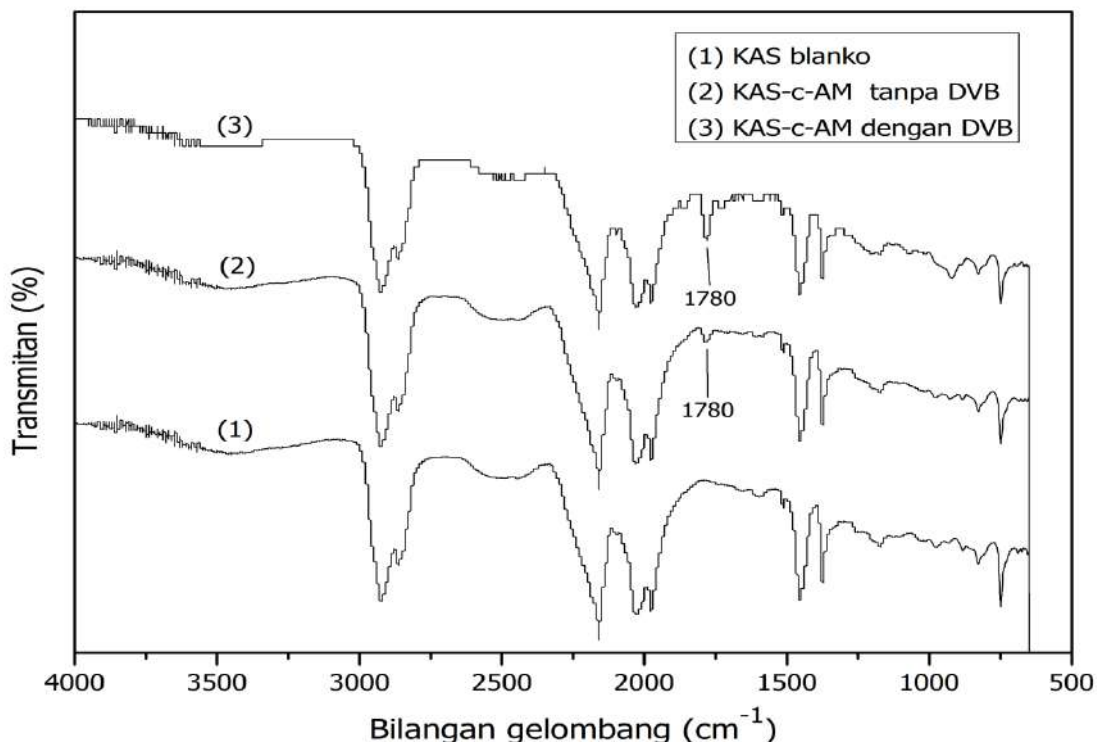
W_s = Berat sampel (g)

1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software **OriginPro 8.5** maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan dan tanpa penambahan DVB diperlihatkan pada Gambar 1 dengan pembandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkok AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan baru pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} dimana tidak terlihat pada **spectrum** FT-IR KAS blanko. Serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} merupakan serapan khas gugus karbonil (C=O) yang berasal dari molekul AM, (Nakason et al., 2006), (Eddiyanto, 2007) dan (Bayu et al., 2019).



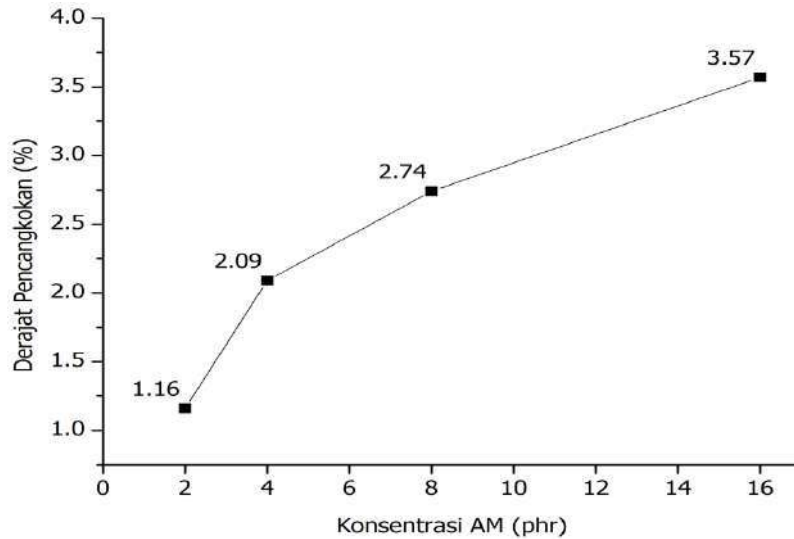
Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM (1), KAS-c-AM tanpa DVB (2) dan KAS-c-AM dengan DVB (3)

Pengaruh penambahan konsentrasi AM

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi AM berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada KAS yang diamati. Hasil perhitungan derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat seperti pada gambar 2. Pada gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan AM meningkat pada pencangkakan KAS. Semakin banyak AM di tambahkan pada KAS maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada KAS. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan AM sebanyak 16 phr sebesar 3,57 % derajat pecangkakan pada KAS.

Pengaruh konsentrasi AM terhadap derajat pencangkakan tertera pada gambar 2. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi AM yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi, seperti yang dilakukan oleh peneliti

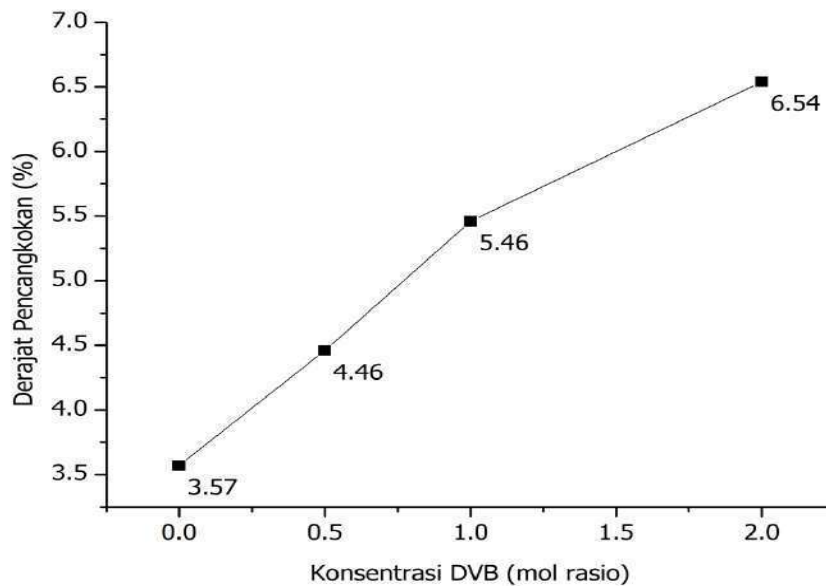
sebelumnya (Apriani, 2020). Mekanisme reaksi yang terjadi pada reaksi titrasi produk pencangkakan AM pada KAS dengan kehadiran komonomer DVB adalah seperti pada gambar 4. Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Hal ini sesuai dilaporkan peneliti sebelumnya (Nakason et al., 2006), (Said Siregar et al., 2014) bahwa semakin tinggi kadar AM yang di cangkok pada struktur karet alam maka semakin besar derajat pencangkokannya. Semakin banyak AM yang ditambahkan maka semakin besar kemungkinan tumbukan yang menghasilkan produk reaksi yaitu KAS tercangkok AM.



Gambar 2. Konsentrasi AM pada derajat pencangkakan

Pengaruh Penambahan Divinil Benzen

Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer DVB pada pecangkakan AM pada KAS dapat mempengaruhi peningkatan derajat pecangkakan. Semakin tinggi konsentrasi DVB yang ditambahkan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS.

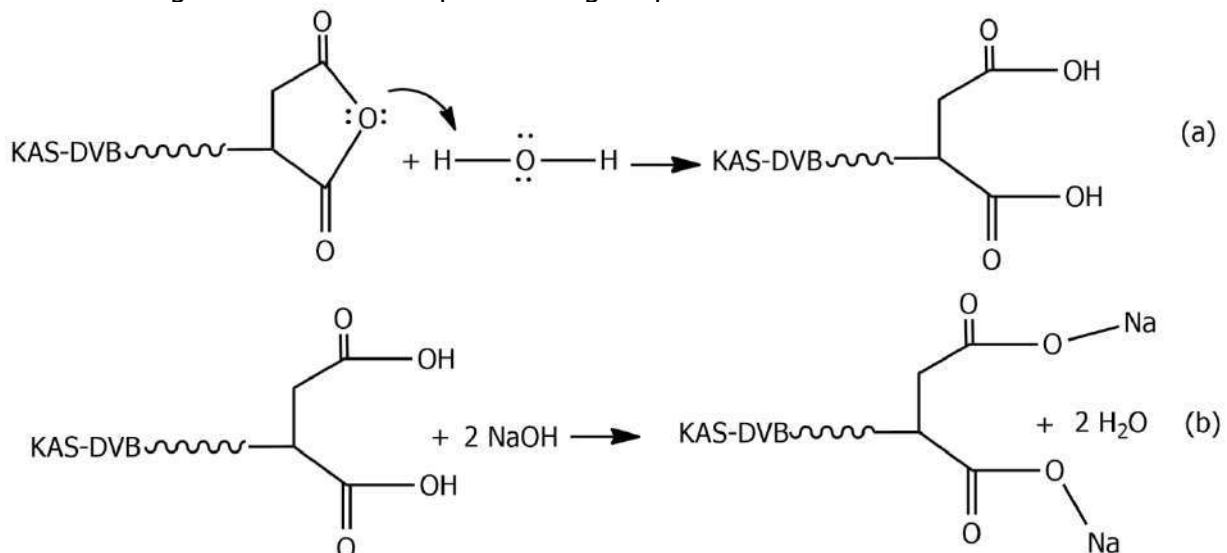


Gambar 3. Konsentrasi DVB pada derajat pencangkakan AM

Pengaruh konsentrasi DVB terhadap derajat pencangkakan AM tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan AM dilakukan dengan penambahan komonomer DVB. Variasi konsentrasi DVB yaitu; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan DVB maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM yang tercangkok pada KAS.

Dengan penambahan komonomer DVB memberikan pengaruh terhadap pecangkakan AM pada KAS. Derajat pencangkakan AM pada KAS mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena DVB berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer DVB yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM pada KAS. Peranan komonomer DVB(Eddiyanto, 2007)pada pencangkakan AM pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada rasio mol AM dan DVB 1:1. DVB juga mampu meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer isotaktik polibutadiena dan poliamida 6 termodifikasi (Zhao et al., 2018). DVB sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan AM melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer DVB-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok KAS-c-DVB-AM.

Semakin tinggi konsentrasi AM maka semakin banyak AM yang tercangkok. Dengan konsentrasi AM yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan AM tanpa dan dengan kehadiran DVB. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer DVB. Konsentrasi DVB memberikan pengaruh terhadap jumlah AM yang bereaksi dengan KAS. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi DVB dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makroradikal untuk selanjutnya bereaksi dengan AM, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan AM pada makroradikal KAS. Dengan kehadiran DVB maka semakin mudah terbentuk makroradikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan AM membentuk produk cangkok pada KAS.



Gambar 4. Mekanisme reaksi pada tahap antitirasi penentuan derajat pencangkakan AM pada KAS, hidrolisis produk pencangkakan KAS-c-DVB-AM (a) dan reaksi hasil hidrolisis dengan NaOH (b)

KESIMPULAN

Derajat pencangkakan AM pada KAS meningkat dengan penambahan DVB. Dengan penambahan komonomer DVB sebanyak 0,5, 1 dan 2 rasio mol diperoleh derajat pencangkakan AM pada KAS masing-masing 4,46%, 5,46% dan 6,54%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terima kasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti, Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) tahun 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriani, F. (2020). Pembuatan Compatebelizer PP-g-MA dengan metode Melt Mixing untuk belending recycle pp, pe dan pet. In *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020a). Effect of Graft copolymerization of oleic acid on to cyclic natural rubber in polyamide. *Case Studies in Thermal Engineering*, 21, 100690. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100690>
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020b). Grafting copolymer cyclic natural rubber with oleic acid using dicumyl peroxide as initiator. *AIP Conference Proceedings*, 2267(September). <https://doi.org/10.1063/5.0025153>
- Bayu, A., Nandiyanto, D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). Indonesian Journal of Science & Technology How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(1), 97–118.
- Eddiyanto. (2007). Functionalisation of Polymers: Reactive Processing, Structure and Performance Characteristics. In *Aston University*.
- Hayemasae, N., Sensem, Z., & Sahakaro, K. (2020). *Maleated Natural Rubber / Halloysite*. 1–13.
- Indonesia, B. S. (2019). *Indonesian Rubber Statistics*.
- Maziero, R., Soares, K., Filho, A. I., Franco, A. R., & Rubio, J. C. C. (2019). Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with eucalyptus and Pinus particles. *BioResources*, 14(2), 4774–4791. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.4774-4791>
- Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A. C., Pilard, J. F., & Dez, I. (2017). Controlled Metathetic Depolymerization of Natural Rubber in Ionic Liquids: From Waste Tires to Telechelic Polyisoprene Oligomers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 696–700. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01777>
- 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>
- Puskas, J. E., Chiang, K., & Barkakaty, B. (2014). Natural rubber (NR) biosynthesis: Perspectives from polymer chemistry. In *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. <https://doi.org/10.1533/9780857096913.1.30>
- Rika Wati, Irdoni HS, & Bahruddin. (2012). Modifikasi Karet Alam menjadi Maleated Natural Rubber melalui Proses Grafting dengan Variasi Kadar Maleat Anhidrida dan Temperatur. *Teknologi, III(2)*, 111–114.
- 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 Anhydrides Maleic and Oleic Acid Through Grafting Method With Reflux Technique Using Benz*. 17(November), 37–44.
- Said Siregar, M., 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>

- Said Siregar, M., 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>
- Said Siregar, M., Ardilla, D., & Nasution, A. S. (2019). Grafting Of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Spesific Weight and Total Acid. *Proceeding International Seminar on Islamic Studies*.
- Said Siregar, M., 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.
- Sari, T. I., Saputra, A. H., Bismo, S., Maspanger, D. R., & Cifriadi, A. (2015). The effect of styrene monomer in the graft copolymerization of acrylonitrile onto deproteinized natural rubber. *International Journal of Technology*, 6(7), 1164–1173. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1266>
- Sitanggang, B. C., & Eddyanto. (2019). Functionalization of cyclic natural rubber grafted maleic anhydride (cnr-g-ma) with variation of ma concentration, inisiator and reaction time. *Jurnal Pendidikan Kimia*, II(3), 87–94.
- Soleimani, S. M., Faheiman, A., & Mowaze, Z. (2020). The Effects of Using Crumb Rubber Modified Binder in an Asphalt Pavement. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13(2), 237–253. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.237.253>
- Widiarti, L., Wirjosentono, B., & Eddyanto2. (2018). *Analysis of Thermal Properties and Solubility Test of Cyclic*. 14, 139–143.
- Yang, S. Y., Liu, L., Jia, Z. X., Fu, W. W., Jia, D. M., & Luo, Y. F. (2014). Study on the structure-properties relationship of natural rubber/SiO₂ composites modified by a novel multi-functional rubber agent. *Express Polymer Letters*, 8(6), 425–435. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.46>
- 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>
- Zhao, Y., Ma, C., Cheng, S., Xu, W., Du, Y., Bao, Y., & Xiao, Z. (2018). Maleic anhydride-grafted isotactic polybutene-1 and modified polyamide 6. *Polymers*, 10(8), 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym10080872>

**PENCANGKOKAN ANHIDRIDA MALEAT PADA KARET ALAM SIKLIS:
PENAMBAHAN DIVINIL BENZEN UNTUK MENINGKATKAN DERAJAT
PENCANGKOKAN**

***GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO CYCLIZED NATURAL RUBBER:
THE PRESENCE OF DIVINYL BENZENE TO INCREASE THE GRAFTING
DEGREE***

**M. Said Siregar^{1*}, Reni Puji Astuti¹, Misril Fuadi¹, Desi Ardilla¹, Masyura M.D.¹,
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: msaidsiregar@umsu.ac.id

Diterima : 25-04-2021

Direvisi: 19-07-2021

Disetujui : 16-08-2021

ABSTRAK

Derajat pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis secara umum masih rendah, yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap anhidrida maleat sehingga reaktifitasnya rendah. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan derajat pencangkakan dengan penambahan komonomer divinil benzen. Pada penelitian ini dilakukan penambahan anhidrida maleat 2, 4, 8 dan 16 phr dengan dan tanpa komonomer divinil benzen di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk mempelajari pengaruh penambahan komonomer divinil benzene maka ditambahkan anhidrida maleat 16 phr dan komonomer divinil benzen dengan variasi masing-masing: 0,5, 1 dan 2 rasio mol. Produk pencangkakan dikarakterisasi dengan fourier transform infra red untuk melihat terjadinya pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis. Kemudian derajat pencangkakan ditentukan dengan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 M. Dari spektrum FT-IR dapat dilihat bahwa telah terjadi pencangkakan anhidrida maleat pada karet alam siklis dengan adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1780 cm⁻¹. Dari perhitungan hasil titrasi diperoleh bahwa derajat pencangkakan meningkat dengan penambahan divinil benzen. Dengan penambahan divinil benzen sebanyak 0,5; 1 dan 2 mol rasio maka derajat pencangkakan meningkat dari 3,57% menjadi masing-masing 4,46%; 5,46% dan 6,54%.

Kata kunci: anhidrida maleat,derajat pencangkakan, divinil benzen, karet alam siklis

ABSTRACT

The grafting degree of maleic anhydride onto cyclized natural rubber is generally still low. This is due to the lack of electron density of the maleic anhydride double bond so that its reactivity is low. This research aims to increase the grafting degree by the addition of a divinyl benzene comonomer. In this study, 2, 4, 8, and 16 phr of maleic anhydride in the presence and absence of comonomer divinyl benzene were added in an internal mixer with a temperature of 150°C and a rotor speed of 80 rpm. To investigate the effect of divinyl benzene comonomer, 16 phr of maleic anhydride and divinyl benzene comonomer were added with variations of 0.5, 1, and 2-mole ratios, respectively. The grafted products were characterized by Fourier transform infrared to see the occurrence of maleic anhydride function on the backbone of cyclized natural rubber. The grafting degree was determined by the titration method using NaOH. The FT-IR spectrum showed that maleic anhydride function has occurred on the backbone of cyclized natural rubber with a typical absorption at wave number 1780

cm-1. From the calculation of the titration results, it was found that the degree of grafting increased with the addition of divinyl benzene. With the addition of divinyl benzene of 0.5, 1, and 2-mole ratios, the degree of grafting increased from 3.57% to 4.46%, 5.46%, and 6.54%, respectively.

Keywords: cyclized natural rubber, degree of grafting, divinyl benzene, maleic anhydride

PENDAHULUAN

Tanaman karet merupakan tanaman tahunan dengan satu siklus tanam yang dihitung dari saat menanam di lapangan sampai dengan peremajaan yang memakan waktu lebih kurang 25 tahun. Tanaman karet di Indonesia memiliki luas areal terbesar di dunia dengan luas 3,6 juta hektar, produksi sebanyak 3.630.268 ton dan merupakan salah satu hasil pertanian yang terkemuka yang banyak menunjang perekonomian Indonesia dengan volume ekspor sebesar 2,99 juta ton senilai US\$ 5,10 Milyar. Hasil devisa yang diperoleh dari karet cukup besar. Bahkan, Indonesia pernah menguasai produksi karet dunia dengan mengalahkan negara-negara lain dan negara asal tanaman karet sendiri di Amerika Selatan (Indonesia, 2019).

Karet alam merupakan elastomer untuk penggunaan umum yang memiliki beberapa keunggulan. Karet alam memiliki struktur molekul poliisopren dengan orientasi 98% cis dengan bobot molekul tinggi yang mudah digiling dan memiliki sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi (Puskas et al., 2014) dan (Bayu et al., 2019).

Karet alam memiliki beberapa sifat unggul diantaranya: kepegasan, kuat tarik dan elastisitas yang tinggi, ketahanan kiris dan sobek serta daya lengket yang baik dan mudah untuk digiling. Namun beberapa kelemahan dari karet alam yaitu tidak tahan terhadap panas, oksidasi dan pelarut organik. Hal ini dipahami karena karet alam umumnya mengandung ikatan tidak jenuh yang tinggi dan bersifat nonpolar. Untuk memperbaiki sifat-sifat karet alam, berbagai modifikasi fisik dan kimia terhadap molekul karet alam telah banyak dilakukan (Rika Wati et al., 2012), (Yang et al., 2014), (Hayeemasae et al., 2020).

Modifikasi karet alam secara fisik dapat dilakukan dengan cara mencampurkan (*blending*) karet alam dengan bahan polimer atau karet sintesis. Modifikasi secara kimia dilakukan melalui perubahan struktur molekul karet, diantaranya melalui proses kopolimerisasi (Sari et al., 2015), depolimerisasi (Mouawia et al., 2017) dan siklisasi (Bayu et al., 2019). Produk karet hasil siklisasi dikenal dengan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) banyak digunakan sebagai bahan resin dalam pembuatan cat, tinta dan sebagai bahan pereka (Soleimani et al., 2020).

KAS merupakan hasil modifikasi karet alam yang menjadi salah satu produk unggulan industri hilir karet dan memiliki potensi yang cukup besar untuk digunakan (Bayu et al., 2019) karena memiliki sifat fisik yang khas, yaitu; ringan, kaku dan tahan terhadap abrasi (daya gesek) serta mempunyai daya rekat yang baik terhadap logam, kayu, karet, kulit, tekstil dan kertas (Widiarti et al., 2018).

Untuk meningkatkan kompatibilitas dan kereaktifan dalam proses pencampuran, modifikasi kimia yang paling umum dilakukan yaitu maleanisasi (Zeng et al., 2010), (Said Siregar et al., 2014), (Soleimani et al., 2020), (Sitanggung & Eddyanto, 2019). Maleanisasi karet alam dapat melalui proses grafting molekul Anhidrida Maleat (AM) kedalam struktur karet alam dan telah banyak dilakukan untuk menghasilkan produk sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan. Pencangkokan AM dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas karet alam yang selanjutnya dapat digunakan sebagai senyawa penghubung (*coupling agent*) yang dapat meningkatkan sifat antarmuka dan adhesi antara dua fase campuran yang berbeda (Soleimani et al., 2020).

Secara umum derajat pencangkokan AM pada rantai polimer adalah rendah, oleh karena AM memiliki reaktifitas rendah yang disebabkan kurangnya densitas elektron ikatan rangkap. Untuk meningkatkan derajat pencangkokan AM pada rantai polimer beberapa

peneliti menggunakan monomer penghubung (*comonomer/coagent*). Penambahan monomer penghubung dimaksudkan sebagai elektron donor untuk mengaktivasi monomer AM pada reaksi polimerisasi cangkok. Asam oleat dan stirena merupakan monomer penghubung yang telah digunakan untuk meningkatkan derajat pencangkokan AM pada polimer. Pada pencangkokan anhidrida maleat pada karet alam siklis telah digunakan komonomer asam oleat (Ritonga et al., 2019), (Aritonang et al., 2020a), (Aritonang et al., 2020b).

Komonomer stirena telah dilaporkan penggunaannya sebagai penghubung pada pencangkokan AM pada polipropilena (Maziero et al., 2019), karet alam (Soleimani et al., 2020) dan KAS (Said Siregar et al., 2014). Pada pencangkokan AM pada KAS telah digunakan monomer lain yaitu trimethylol propane triacrylate (Said Siregar, Ardilla, & Nasution, 2019), (Said Siregar et al., 2021). Penambahan komonomer stirena sebanyak dua kali jumlah molekul AM meningkatkan derajat pencangkokan sampai 185% (Said Siregar et al., 2014) sedangkan penambahan komonomer trimethylol propana triakrilat (TRIS) meningkatkan derajat pencangkokan sampai 179% (Said Siregar et al., 2021).

Pada penelitian ini dilakukan penambahan monomer penghubung divinil benzen (DVB), berbeda dengan yang dilakukan oleh peneliti terdahulu (Said Siregar, Ardilla, Eddiyanto, et al., 2019) dan (Said Siregar et al., 2021) yang diharapkan juga dapat berperan sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan anhidrida maleat untuk meningkatkan derajat pencangkokan dan kemudian penentuan derajat pencangkokan dilakukan dengan metode titrasi menggunakan natrium hidroksida.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini produk Merck yaitu anhidrida maleat 99,9%, divinil benzen (DVB) teknis 80%, aseton 99,5 %, xilena p.a, NaOH p.a, indikator fenol ftalein 0,5 % (w/w) dalam Etanol:Air (1:1) dan metanol 99,8% p.a. Sedangkan karet alam siklis/KAS (*Cyclized Natural Rubber/CNR*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk komersial dengan nama dagang Resiprena 35 (R-35) yang diproduksi oleh Pabrik Resiprena, PT. Industri Karet Nusantara, Sei Baman, Tebingtinggi, Sumatera Utara, Indonesia.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: pencampur internal *Brabender plastograp Duisberg Germany*, satu set peralatan titrasi, timbangan analitik tipe Kern ABS 220-4, oven, kertas saring (Whatman) Cat No. 1001 105, peralatan refluks 1 set dan *Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red (FT-IR)* Shimadzu.

Metode

Penelitian ini bersifat eksperimen laboratorium untuk menghasilkan material baru dengan penambahan 16 phr AM dan komonomer DVB dengan variasi rasio mol masing-masing 0,5, 1 dan 2 di dalam pencampur internal suhu 150°C dan kecepatan rotor 80 rpm. Untuk melihat terjadinya pencangkokan AM pada KAS dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR. Penentuan derajat pencangkokan dengan metode titrasi dengan menggunakan NaOH 0,05 N.

Persiapan Alat Pencampur Internal (*internal mixer*)

Reaksi pencangkokan KAS dengan AM dilakukan di dalam pencampur internal, dengan dan tanpa DVB. Suhu operasional terlebih dahulu diprogram (*setting*) dan kecepatan putar rotor pencampur internal sesuai dengan rancangan penelitian yang akan dilakukan. Setelah suhu *chamber* sesuai dengan yang diprogram, dapat dilihat pada layar monitor komputer, maka alat pencampur internal telah dapat digunakan untuk selanjutnya.

Pencangkakan karet alam siklis blanko

Sebanyak 30 gram KAS secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam *chamber* dan dibiarkan selama lebih kurang 4 menit sampai semua meleleh sempurna. Kemudian selama 8 menit dibiarkan berlangsung, dengan menekan tombol *STOP* proses dihentikan. Selanjutnya dalam keadaan panas dengan cepat produk reaksi dikeluarkan dari dalam *chamber*. Setelah dingin dijadikan dalam bentuk pellet/granul dan disimpan.

Pencangkakan dengan penambahan AM dengan dan tanpa DVB

Dengan prosedur yang sama dengan pencangkakan KAS blanko. Setelah semua karet alam siklis meleleh sempurna, kemudian ditambahkan sejumlah 2, 4, 8 dan 16 phr AM kedalam *chamber* tanpa penambahan DVB sehingga tercampur dan mengalami reaksi pencangkakan. Hasilnya juga disimpan untuk perlakuan selanjutnya. Hal yang sama dilakukan dengan menggunakan 16 phr AM dan penambahan DVB dengan konsentrasi: 0,5, 1 dan 2 rasio mol.

Pemurnian produk reaksi pencangkakan

Sebanyak 1 gram produk reaksi pencangkakan ditambahkan ke dalam 50 mL xilena. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sambil diaduk sampai semua produk larut sempurna. Padatan tak larut yang masih terdapat dipisahkan dengan penyaringan. Kemudian larutan ini ditambahkan secara perlahan ke dalam aseton (*excess acetone*) sehingga terbentuk endapan. Selanjutnya dipisahkan endapan dengan filtratnya. Endapan yang diperoleh dibilas dengan aseton sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan dalam oven 120°C selama 24 jam.

Karakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red (FT-IR)

Ditimbang serbuk KBr halus 0,1 g dan sampel padat kering (bebas air) 1% dari berat KBR, kemudian dicampurkan dalam *mortal agate*, digerus sampai halus dan tercampur rata. Disiapkan cetakan pelet, dan dimasukkan campuran dalam set cetakan pelet. Cetakan diletakkan pada pompa hidrolis, kemudian diberi tekanan. Pelet KBr yang sudah terbentuk ditempatkan pada *tablet holder* untuk selanjutnya dilakukan pengukuran dengan alat FTIR.

Penentuan derajat pencangkakan

Pada penelitian ini, digunakan metode titrasi menggunakan NaOH 0,05 N untuk menentukan derajat pencangkakan AM pada rantai KAS. Produk pencangkakan digiling sebanyak 2 gram terlebih dahulu sampai halus, kemudian ditambahkan metanol untuk membentuk endapan, disaring dengan kertas saring, dicuci berulang-ulang dengan metanol, endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven selama 24 jam pada suhu 120° C. Satu gram endapan yang sudah kering kemudian direfluks kembali dengan 100 mL xilena dan dipanaskan hingga larut, ditambahkan 1 tetes air dan direfluks 15 menit. Ditambahkan 2 tetes indikator fenoltalein. Lalu dititrasi dengan NaOH 0,05 N dalam keadaan panas dan dihentikan bila terjadi perubahan warna dari putih menjadi merah jingga. Dicatat volume titran NaOH yang terpakai dan dihitung derajat pencangkakannya (AM%) menggunakan rumus (1).

$$AM (\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \text{ NaOH} \times Mr \text{ AM}}{2 W_s \times 1000} \times 100\% \dots\dots(1)$$

Keterangan :

V_0 = NaOH yang terpakai pada blanko (mL)

V_1 = NaOH yang terpakai pada sampel (mL)

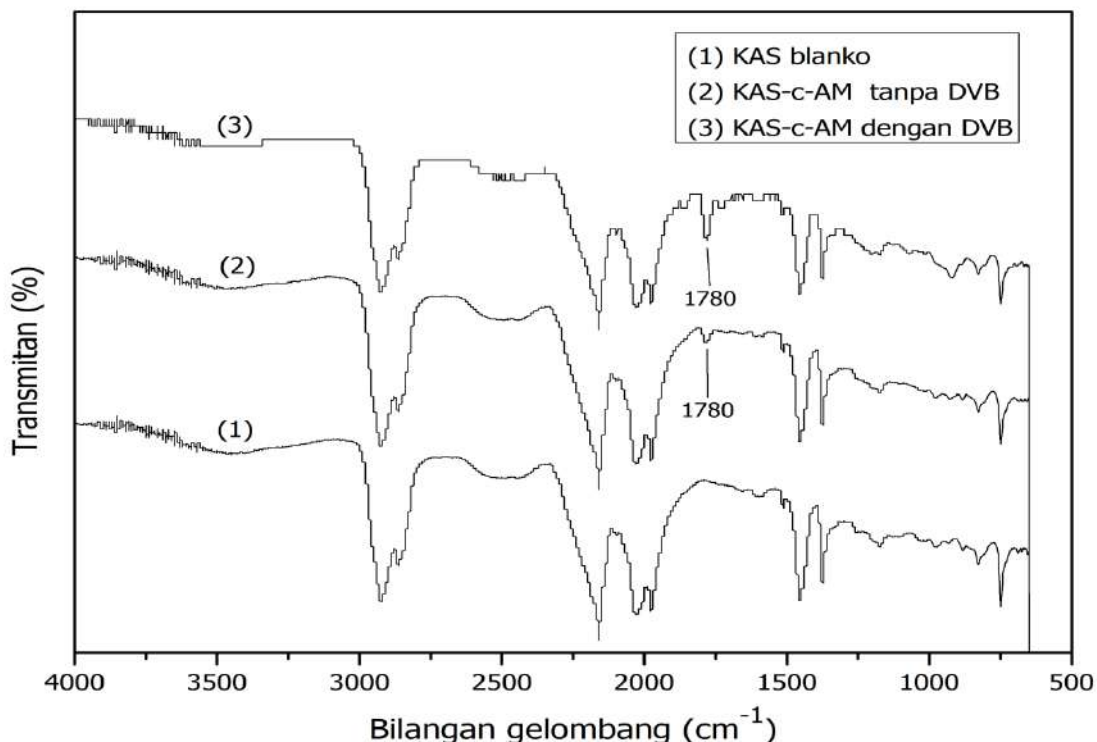
W_s = Berat sampel (g)

1000 = faktor konversi dua gugus karboksilat dari satu molekul AM

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transformed Infra Red (FT-IR)

Dengan pengolahan data menggunakan Software Origin Pro 8.5 maka spektra FT-IR produk reaksi pencangkakan AM pada KAS dengan dan tanpa penambahan DVB diperlihatkan pada Gambar 1 dengan pembandingan KAS standar. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa reaksi pencangkakan AM pada KAS berhasil dilakukan dan menghasilkan produk KAS tercangkok AM. Hal ini terkonfirmasi berdasarkan munculnya puncak serapan baru pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} dimana tidak terlihat pada spektrum FT-IR KAS blanko. Serapan pada bilangan gelombang 1720-1780 cm^{-1} merupakan serapan khas gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) yang berasal dari molekul AM, (Nakason et al., 2006), (Eddiyanto, 2007) dan (Bayu et al., 2019).



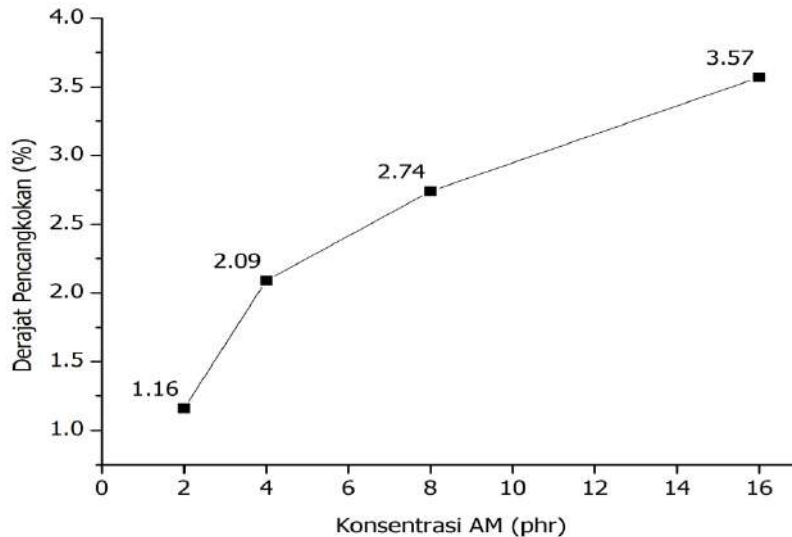
Gambar 1. Spektra FT-IR gabungan (*overlay*) KAS blanko/tanpa penambahan AM (1), KAS-c-AM tanpa DVB (2) dan KAS-c-AM dengan DVB (3)

Pengaruh penambahan konsentrasi AM

Dari hasil penelitian, secara umum menunjukkan bahwa konsentrasi AM berpengaruh terhadap derajat pencangkakan AM pada KAS yang diamati. Hasil perhitungan derajat pencangkakan hasil titrasi dapat dilihat seperti pada gambar 2. Pada gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Dapat dilihat bahwa pengaruh penambahan AM meningkat pada pencangkakan KAS. Semakin banyak AM di tambahkan pada KAS maka semakin tinggi derajat pencangkakan pada KAS. Konsentrasi tertinggi terdapat pada penambahan AM sebanyak 16 phr sebesar 3,57 % derajat pecangkakan pada KAS.

Pengaruh konsentrasi AM terhadap derajat pencangkakan tertera pada gambar 2. Pada penelitian ini, dilakukan percobaan dengan variasi konsentrasi AM yaitu; 2, 4, 8 dan 16 phr. Percobaan ini dilakukan tanpa menggunakan komonomer. Penentuan derajat pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi, seperti yang dilakukan oleh peneliti

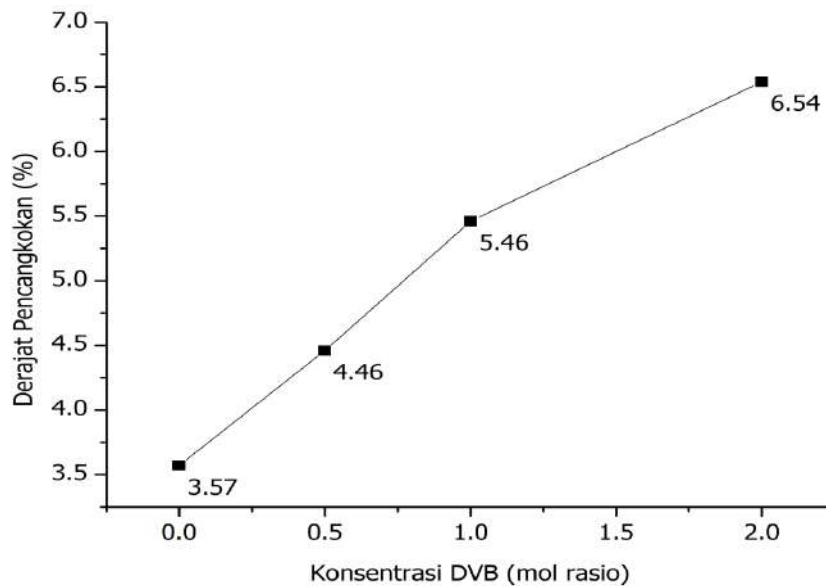
sebelumnya (Apriani, 2020). Mekanisme reaksi yang terjadi pada reaksi titrasi produk pencangkakan AM pada KAS dengan kehadiran komonomer DVB adalah seperti pada gambar 4. Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi AM yang direaksikan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS. Hal ini sesuai dilaporkan peneliti sebelumnya (Nakason et al., 2006), (Said Siregar et al., 2014) bahwa semakin tinggi kadar AM yang di cangkok pada struktur karet alam maka semakin besar derajat pencangkokannya. Semakin banyak AM yang ditambahkan maka semakin besar kemungkinan tumbukan yang menghasilkan produk reaksi yaitu KAS tercangkok AM.



Gambar 2. Konsentrasi AM pada derajat pencangkakan

Pengaruh Penambahan Divinil Benzen

Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa dengan penambahan komonomer DVB pada pecangkakan AM pada KAS dapat mempengaruhi peningkatan derajat pecangkakan. Semakin tinggi konsentrasi DVB yang ditambahkan maka semakin banyak AM yang tercangkok pada KAS.

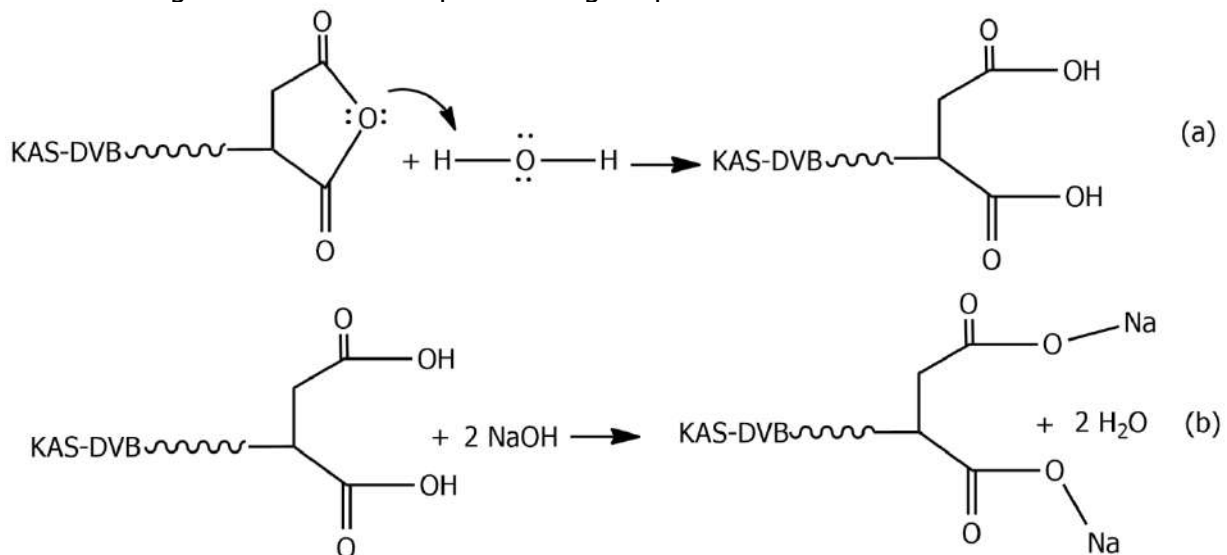


Gambar 3. Konsentrasi DVB pada derajat pencangkakan AM

Pengaruh konsentrasi DVB terhadap derajat pencangkakan AM tertera pada gambar 3. Pada penelitian ini, pencangkakan AM dilakukan dengan penambahan komonomer DVB. Variasi konsentrasi DVB yaitu; 0,5, 1 dan 2 phr. Sehingga dapat dilihat pada gambar diatas, semakin banyak penambahan DVB maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM yang tercangkok pada KAS.

Dengan penambahan komonomer DVB memberikan pengaruh terhadap pecangkakan AM pada KAS. Derajat pencangkakan AM pada KAS mengalami kenaikan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena DVB berperan sebagai komonomer sehingga semakin banyak komonomer DVB yang ditambahkan maka semakin tinggi derajat pencangkakan AM pada KAS. Peranan komonomer DVB (Eddiyanto, 2007) pada pencangkakan AM pada karet alam sangat nyata meningkatkan derajat pencangkakan yang diperoleh pada rasio mol AM dan DVB 1:1. DVB juga mampu meningkatkan derajat pencangkakan AM pada polimer isotaktik polibutadiena dan poliamida 6 termodifikasi (Zhao et al., 2018). DVB sebagai komonomer elektron donor, dapat berinteraksi dengan AM melalui kompleks bermuatan membentuk kopolimer DVB-AM yang selanjutnya dapat bereaksi menghasilkan kopolimer cangkok KAS-c-DVB-AM.

Semakin tinggi konsentrasi AM maka semakin banyak AM yang tercangkok. Dengan konsentrasi AM yang sama ditemukan kecenderungan yang sama antara reaksi pencangkakan AM tanpa dan dengan kehadiran DVB. Diperoleh derajat pencangkakan yang lebih tinggi pada reaksi pencangkakan dengan kehadiran komonomer DVB. Konsentrasi DVB memberikan pengaruh terhadap jumlah AM yang bereaksi dengan KAS. Pada kondisi ini makin tinggi konsentrasi DVB dalam sistem reaksi makin banyak terbentuk radikal utama, konsekuensinya makin banyak terbentuk makro radikal untuk selanjutnya bereaksi dengan AM, sehingga makin tinggi derajat pencangkakan AM pada makro radikal KAS. Dengan kehadiran DVB maka semakin mudah terbentuk makro radikal utama yang selanjutnya bereaksi dengan AM membentuk produk cangkok pada KAS.



Gambar 4. Mekanisme reaksi pada tahapan titrasi penentuan derajat pencangkakan AM pada KAS, hidrolisis produk pencangkakan KAS-c-DVB-AM (a) dan reaksi hasil hidrolisis dengan NaOH (b)

KESIMPULAN

Derajat pencangkakan AM pada KAS meningkat dengan penambahan DVB. Dengan penambahan komonomer DVB sebanyak 0,5, 1 dan 2 rasio mol diperoleh derajat pencangkakan AM pada KAS masing-masing 4,46%, 5,46% dan 6,54%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terima kasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Dirjen Dikti, Kemristekdikti atas hibah Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) tahun 2019 dan PT. Industri Karet Nusantara atas penyediaan Resipren 35.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriani, F. (2020). Pembuatan Compatebelizer PP-g-MA dengan metode Melt Mixing untuk belending recycle pp, pe dan pet. In *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020a). Effect of Graft copolymerization of oleic acid on to cyclic natural rubber in polyamide. *Case Studies in Thermal Engineering*, 21, 100690. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100690>
- Aritonang, B., Tamrin, Wirjosentono, B., & Eddiyanto. (2020b). Grafting copolymer cyclic natural rubber with oleic acid using dicumyl peroxide as initiator. *AIP Conference Proceedings*, 2267(September). <https://doi.org/10.1063/5.0025153>
- Bayu, A., Nandiyanto, D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). Indonesian Journal of Science & Technology How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(1), 97–118.
- Eddiyanto. (2007). Functionalisation of Polymers: Reactive Processing, Structure and Performance Characteristics. In *Aston University*.
- Hayemasae, N., Sensem, Z., & Sahakaro, K. (2020). *Maleated Natural Rubber / Halloysite*. 1–13.
- Indonesia, B. S. (2019). *Indonesian Rubber Statistics*.
- Maziero, R., Soares, K., Filho, A. I., Franco, A. R., & Rubio, J. C. C. (2019). Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with eucalyptus and Pinus particles. *BioResources*, 14(2), 4774–4791. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.4774-4791>
- Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A. C., Pilard, J. F., & Dez, I. (2017). Controlled Metathetic Depolymerization of Natural Rubber in Ionic Liquids: From Waste Tires to Telechelic Polyisoprene Oligomers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 696–700. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01777>
- 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>
- Puskas, J. E., Chiang, K., & Barkakaty, B. (2014). Natural rubber (NR) biosynthesis: Perspectives from polymer chemistry. In *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. <https://doi.org/10.1533/9780857096913.1.30>
- Rika Wati, Irdoni HS, & Bahruddin. (2012). Modifikasi Karet Alam menjadi Maleated Natural Rubber melalui Proses Grafting dengan Variasi Kadar Maleat Anhidrida dan Temperatur. *Teknologi, III(2)*, 111–114.
- 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 Anhydrides Maleic and Oleic Acid Through Grafting Method With Reflux Technique Using Benz.* 17(November), 37–44.
- Said Siregar, M., 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>

- Said Siregar, M., 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>
- Said Siregar, M., Ardilla, D., & Nasution, A. S. (2019). Grafting Of Maleic Anhydride onto Cyclized Natural Rubber In The Melt Phase: The Effect of Maleic Anhydride Concentrations on the Spesific Weight and Total Acid. *Proceeding International Seminar on Islamic Studies*.
- Said Siregar, M., 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.
- Sari, T. I., Saputra, A. H., Bismo, S., Maspanger, D. R., & Cifriadi, A. (2015). The effect of styrene monomer in the graft copolymerization of acrylonitrile onto deproteinized natural rubber. *International Journal of Technology*, 6(7), 1164–1173. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1266>
- Sitanggang, B. C., & Eddyanto. (2019). Functionalization of cyclic natural rubber grafted maleic anhydride (cnr-g-ma) with variation of ma concentration, inisiator and reaction time. *Jurnal Pendidikan Kimia*, II(3), 87–94.
- Soleimani, S. M., Faheiman, A., & Mowaze, Z. (2020). The Effects of Using Crumb Rubber Modified Binder in an Asphalt Pavement. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13(2), 237–253. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.237.253>
- Widiarti, L., Wirjosentono, B., & Eddyanto2. (2018). *Analysis of Thermal Properties and Solubility Test of Cyclic*. 14, 139–143.
- Yang, S. Y., Liu, L., Jia, Z. X., Fu, W. W., Jia, D. M., & Luo, Y. F. (2014). Study on the structure-properties relationship of natural rubber/SiO₂ composites modified by a novel multi-functional rubber agent. *Express Polymer Letters*, 8(6), 425–435. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.46>
- 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>
- Zhao, Y., Ma, C., Cheng, S., Xu, W., Du, Y., Bao, Y., & Xiao, Z. (2018). Maleic anhydride-grafted isotactic polybutene-1 and modified polyamide 6. *Polymers*, 10(8), 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym10080872>