

PEMBUATAN ELASTOMER TERMOPLASTIK MENGUNAKAN INISIATOR *POTASSIUM PERSULFATE* DAN *AMMONIUM PEROXYDISULFATE*

Dewi Sondari¹, Agus Haryono¹, M. Ghozali¹, Ahmad Randy¹,
Kuntari Adi Suhardjo², Ariyadi B² dan Surasno²

¹Pusat Penelitian Kimia (P2K)-LIPI
Kawasan Puspiptek Serpong 15314

²Balai Besar Bahan dan Barang Teknik-Kementerian Perindustrian RI
Jl. Sangkuriang No.14, Bandung 40135
E-mail: sondaridewi@yahoo.com

ABSTRAK

PEMBUATAN ELASTOMER TERMOPLASTIK MENGGUNAKAN INISIATOR *POTASSIUM PERSULFATE* DAN *AMMONIUM PEROXYDISULFATE*. Elastomer termoplastik (ETP) adalah bahan polimer yang mempunyai sifat termoplastis dan elastis. Bahan ini mudah dicetak menjadi barang-barang jadi dan didaur ulang, sehingga untuk jangka panjang tidak merusak lingkungan. Telah dilakukan percobaan pembuatan ETP dengan menggunakan dua jenis inisiator yaitu *potassium persulfate* dan *ammonium peroxydisulfate* dengan perbandingan antara karet alam terhadap campuran monomer stiren/metil metakrilat %(v/v) sebesar 50 : 50 dan 60 : 40. Proses pembuatan elastomer termoplastik dilakukan dengan metode *grafting* secara polimerisasi emulsi pada suhu 65°C selama 6 jam dengan menggunakan sodium dodesil sulfat sebagai *emulsifier*. Hasil analisis *FT-IR* menunjukkan bahwa proses *grafting* telah terjadi dengan munculnya *peak* baru pada panjang gelombang 1743 cm⁻¹ dan 1519 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus karbonil (C=O) dari metil metakrilat dan cincin benzen C=C yang berasal dari stiren. Dari spektrum ¹H-NMR tampak adanya *peak* baru pada $\delta = 7,1$ ppm merupakan proton aromatik dari gugus *phenyl* yang berasal dari stiren, puncak pada $\delta = 3,5$ ppm tampak proton *methoxy* dari gugus *acrylic* yang berasal dari metil metakrilat yang ter*grafting* dan puncak pada $\delta = 5,1$ ppm merupakan resonansi dari proton *methyne* yang berasal dari isopren. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi *grafting* dari metil metakrilat dan stiren terhadap tulang punggung karet alam. Penggunaan inisiator mempengaruhi efisiensi *grafting*. Inisiator *potassium persulfate* menghasilkan efisiensi *grafting* 97,6% sedangkan efisiensi *grafting* dengan menggunakan inisiator *ammonium peroxydisulfate* sebesar 90,2%.

Kata kunci : Elastomer termoplastik, *Grafting*, Polimerisasi emulsi, Inisiator, *Emulsifier*

ABSTRACT

SYNTHESIS OF THERMOPLASTIC ELASTOMER USING POTASSIUM PERSULFATE AND AMMONIUM PEROXYDISULFATE INITIATOR. Thermoplastic elastomer is polymeric material that has elastomer and thermoplastic properties. This material can be easily molded into finished and recyclable goods, thus environmentally safe for long term application. In this study we synthesize thermoplastic elastomer using two initiator that are potassium persulfate and ammonium peroxydisulfate with natural rubber to monomer (styrene/methyl methacrylate) ratio of 50 : 50 and 60 : 40 (v/v). The process of thermoplastic elastomer synthesis was conducted with emulsion grafting polymerization method for 6 hours at 65 °C. We used sodium dodecyl sulfate as emulsifier. FT-IR analysis result shows that grafting process had already occurred shown by new peaks that were observed in 1743 and 1519 cm⁻¹. These peaks was assigned to carbonyl (C=O) group of methyl methacrylate and C=C benzene of styrene respectively. From ¹H-NMR new peaks at $\delta = 7.1$ ppm was aromatic proton from phenyl group of styrene, at $\delta = 3.5$ ppm was methoxy proton of grafted methyl methacrylate acrylic group, and at $\delta = 5.1$ ppm that is resonance of isoprene methyne proton. This result showed that methyl methacrylate and styrene had already grafted onto natural rubber backbone. Initiator influenced grafting efficiency. Potassium persulfate gave 97.6% grafting efficiency while ammonium peroxydisulfate gave 90.2% grafting efficiency.

Key words : Thermoplastic elastomer, *Grafting*, Emulsion polimerization, Initiator, *Emulsifier*

PENDAHULUAN

Karet alam merupakan salah satu komoditi pertanian yang penting baik untuk lingkungan internasional dan terutama di Indonesia. Hanya sekitar 30% konsumsi karet alam yang digunakan untuk non ban, antara lain untuk sabuk berjalan, selang, alas kaki, dan produk lateks seperti sarung tangan, benang karet, busa, balon, kondom dan kateter sedangkan 70% konsumsi karet alam digunakan untuk keperluan ban yang hanya merupakan sebagian kecil dari seluruh biaya penggunaan kendaraan bermotor.

Karet alam dibentuk oleh poliisoprena dengan susunan geometri 100% cis-1,4. Berat molekul berkisar 1-2 juta, sehingga mempunyai sifat keliatan dan kelekatan yang tinggi dan sifat fisik seperti elastisitas, kuat tarik (*tensile strength*) dan kepegasan (*resilience*) yang tinggi. Dengan sifat unggul ini karet alam digunakan untuk barang industri dan kerekayasaan terutama ban. Namun sifat yang tidak polar dan kandungan ikatan tak jenuh yang tinggi dalam molekul, karet alam tidak tahan oksidasi, ozonisasi, panas dan mengembang di dalam oli [1]. Untuk meningkatkan nilai tambah dan produksi karet alam, dilakukan upaya modifikasi karet alam. Salah satu jenis modifikasi ini adalah pembentukan karet alam menjadi elastomer termoplastik.

Elastomer termoplastik (ETP) adalah bahan polimer yang mempunyai sifat termoplastis dan elastis yang mudah dicetak. Elastomer termoplastik juga mudah didaur ulang, sehingga untuk jangka panjang tidak merusak lingkungan. Termoplastik yang termasuk dalam golongan elastomer termoplastik banyak sekali jumlahnya, tetapi semuanya dapat di golongkan menjadi enam golongan besar yaitu: *styrenic block copolymer*, *elastomeric alloy*, *polyurethane ETP*, *copolyester ETP*, *polyamide ETP*, dan *olefinic ETP*.

Di dunia produksi elastomer termoplastik diperkirakan akan terus meningkat. Indonesia masih mengimpor elastomer termoplastik. Penggunaan utama elastomer termoplastik adalah untuk pembuatan *adhesive* dan pembuatan barang-barang cetak untuk suku cadang otomotif, footwear, alat kesehatan dan bahan konstruksi. Elastomer termoplastik banyak digunakan dalam bentuk komposit, ataupun dalam bentuk *blending* sesuai dengan sifat-sifat yang diinginkan. [2,3]

Beberapa studi dilakukan untuk mencangkok polimer sekunder dengan sifat termoplastik pada rantai polimer karet alam. Diharapkan sifat termoplastik yang ditambahkan dari polimer sekunder akan meningkatkan kemudahan pemrosesan karet alam dan memberi kemungkinan untuk mendaur ulang karet alam. Modifikasi karet alam dengan kopolimerisasi cangkok dengan mencangkokkan rantai polimer termoplastik lain pada partikel karet alam telah banyak dipelajari. Contoh monomer yang telah dipelajari pada tipe modifikasi

seperti ini antara lain stirena, metil metakrilat, dimetilaminoetil metakrilat, akrilonitril, dan butil akrilat.

Karet alam yang dicangkok dengan polistirena atau polimetil metakrilat adalah dua contoh modifikasi karet alam yang dapat ditemui produk komersialnya. Penelitian ini dilakukan untuk mensintesis polistirena dan polimetil metakrilat yang dicangkok pada rantai utama karet alam lewat polimerisasi emulsi. Dalam polimerisasi emulsi, diperlukan suatu senyawa inisiator untuk menginisiasi polimerisasi dengan pembentukan radikal bebas dari senyawa inisiator tersebut. Senyawa inisiator yang telah dipelajari untuk polimerisasi cangkok karet alam antara lain adalah *ammonium peroxydisulfate*, *potassium persulfate*, *cumene hydroperoxide*, *t-butyl hydroperoxide* dan tetraetilenpentamin. Pengaruh pemilihan inisiator antara *ammonium peroxydisulfate* dengan *potassium persulfate* akan dipelajari dalam penelitian ini dalam perbandingan rasio penggunaan monomer yang berbeda.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

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

Bahan-bahan yang digunakan yaitu sodium dodesil sulfat, monomer stirena, metil metakrilat, potassium persulfat, ammonium perokso disulfat, silikon oil, petroleum eter, metil etil keton (MEK), siklo heksan, aseton dan lateks karet alam.

Cara Kerja

Kopolimerisasi cangkok (*grafting copolymerization*) dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi monomer yang digunakan dengan karet alam. Perbandingan berat antara karet alam dengan monomer (stiren:metil metakrilat) sebesar 50 : 50 dan 60 : 40 menggunakan inisiator potassium persulfat dan ammonium perokso disulfat.

Kopolimerisasi cangkok dilakukan dalam reaktor labu bulat 1cm³ yang dilengkapi dengan kondensor, termometer, dan pengaduk. Lateks karet alam, larutan berair emulsifier (SDS), dan monomer (stiren dan metil metakrilat), dimasukkan ke dalam reaktor dan oksigen terlarut dihilangkan dengan cara mengalirkan gas nitrogen selama 30 menit. Suhu polimerisasi dijaga konstan dengan *water bath* pada 65 °C selama. Setelah suhu reaksi tercapai, inisiator (*potassium persulfate* atau *ammonium peroxydisulfate*) ditambahkan pada campuran di reaktor dan reaksi dilangsungkan hingga 6 jam. Dari polimer kasar yang didapatkan dipisahkan

dan dikeringkan hingga berat konstan didalam oven vakum.

Dalam tahap ini pun dilakukan tahap penjernihan polistiren yang tidak tercangkok pada karet dengan cara dilakukan ekstraksi dengan sokletasi. Hasil kopolimerisasi cangkok dikeringkan kemudian di tambahkan metil etil keton sebanyak 200 mL dan dilakukan ekstaksi hingga 15 kali siklus setelah pencucian pertama dengan MEK dilakukan pencucian kedua dengan pelarut aseton untuk menghilangkan polimetilmetakrilat yang tidak tercangkok. Pencucian terakhir dilakukan dengan petroleum eter sebanyak 15 kali siklus untuk menghilangkan karet alam yang tidak tercangkok. Kemudian hasil sokletasi dikeringkan dalam oven vakum selama 1 hari. Sampel hasil proses dihitung efisiensi graftingnya (%GE) dengan Persamaan (1).

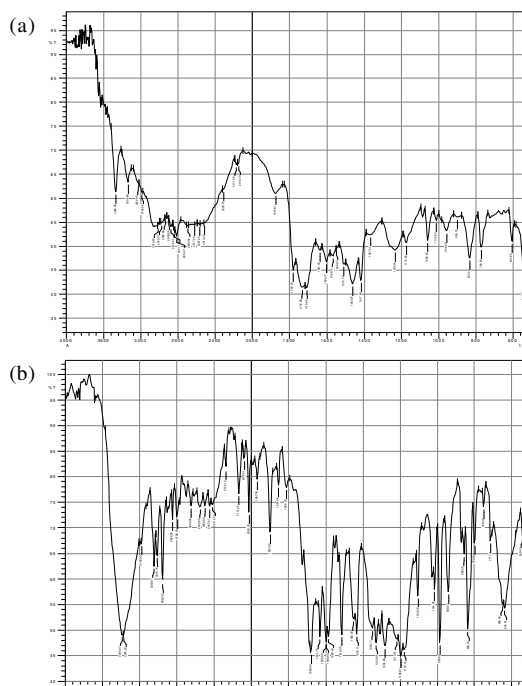
$$GE (\%) = \frac{\text{Berat total monomer yang tergrafting}}{\text{Berat total monomer dari polimer}} \times 100\% \dots\dots (1)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

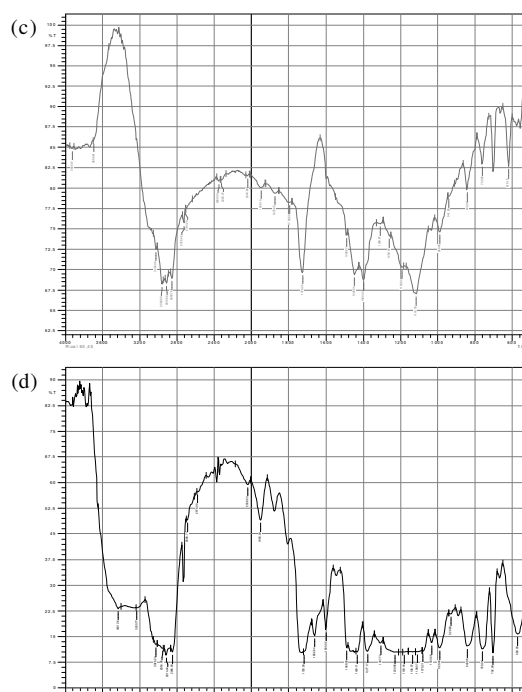
Spektrum *FT-IR* dari produk elastomer termoplastik dari semua produk dapat dilihat bahwa puncak pada frekuensi (angka gelombang) 833 cm^{-1} menunjukkan pita dari $R_2C=CHR$, pita $C=O$ dan pita $C=C$ dapat dilihat pada frekuensi 1743 dan 1519 cm^{-1} . Puncak yang membuktikan terjadinya grafting pada karet alam ditunjukkan dengan adanya gugus karbonil ($C=O$) dari metil metakrilat

Tabel 1. Analisa gugus fungsi spektrum *FT-IR* produk polimerisasi cangkok karet alam.

| | Frekuensi (cm^{-1}) | Analisa gugus fungsi |
|-----------|--------------------------------|------------------------------------|
| Formula A | 833 | $R_2C=CHR$ dari rantai poliisopren |
| | 1743 | $C=O$ dari metil metakrilat |
| | 1519 | $C=C$ benzena dari stirena |
| | 2868 | $C-H$ aromatik dari stirena |
| | 1200 | stretch dari cincin benzen stirena |
| Formula B | 835 | $R_2C=CHR$ dari rantai poliisopren |
| | 1743 | $C=O$ dari metil metakrilat |
| | 700 | $C-O$ dari metil metakrilat |
| | 1519 | $C=C$ benzena dari stirena |
| | 2868 | $C-H$ aromatik dari stirena |
| Formula C | 1600 | stretch dari cincin benzen stirena |
| | 833 | $R_2C=CHR$ dari rantai poliisopren |
| | 1743 | $C=O$ dari metil metakrilat |
| | 700 | $C-O$ dari metil metakrilat |
| Formula D | 1600 | stretch dari cincin benzen stirena |
| | 833 | $R_2C=CHR$ dari rantai poliisopren |
| | 1743 | $C=O$ dari metil metakrilat |
| | 700 | $C-O$ dari metil metakrilat |



Gambar 1. Spektrum *FT-IR* dari elastomer termoplastik dengan karet alam:stiren/metilmetakrilat a). (50:50) dan b). (60:40) % (v/v); inisiator *potasium persulfate*.



Gambar 2. Spektrum *FT-IR* dari elastomer termoplastik dengan karet alam:stiren/metilmetakrilat c). (50:50) dan d). (60:40) % (v/v); inisiator *ammonium peroksodisulfate*

dan $C=C$ cincin benzen yang berasal dari stiren. Analisa spektrum *FT-IR* dari produk polimerisasi cangkok karet alam ditunjukkan pada Tabel 1. Sampel yang dianalisis dengan *FT-IR* sudah mengalami pencucian untuk menghilangkan polistiren dan polimetilmetakrilat yang tidak tercangkok pada rantai karet alam serta pencucian karet alam yang tidak

tercangkok. Oleh karena itu adanya gugus C=O/C-O dari metil metakrilat serta cincin benzen dari stirena yang teranalisa pada spektra *FT-IR* menunjukkan bahwa telah terjadi grafting dari metil metakrilat dan stiren pada tulang punggung karet alam.

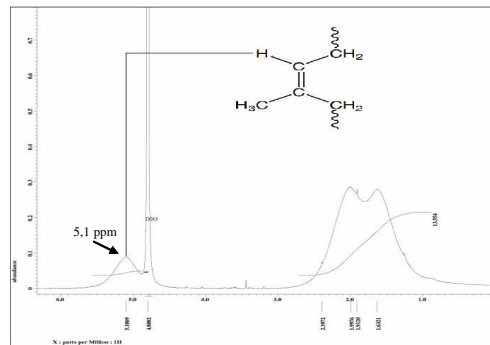
Selanjutnya untuk melihat bahwa proses *grafting* monomer stiren dan metil metakrilat pada rantai utama karet alam, maka dilakukan analisis $^1\text{H-NMR}$. Spektrum pada Gambar 3 adalah hasil analisa $^1\text{H-NMR}$ poliisopren karet alam dimana puncak pada $\delta = 5,1 \text{ ppm}$ berasal dari resonansi proton *methyne* poliisopren. Spektrum pada Gambar 4 merupakan hasil analisa produk kopolimer cangkok karet alam yang dihasilkan dengan menggunakan potasium persulfat sebagai inisiator. Dari Gambar 4, puncak pada $\delta = 7,1 \text{ ppm}$ tampak proton aromatik dari gugus *phenyl* yang berasal dari stiren, puncak pada $\delta = 3,5 \text{ ppm}$ tampak proton *methoxy* dari gugus *acrylic* yang berasal dari metil metakrilat yang tergrafting dan puncak pada $\delta = 5,1 \text{ ppm}$ merupakan resonansi dari proton *methyne* yang berasal dari isopren. Analisa yang sama juga dihasilkan pada Gambar 5 yang merupakan spektrum hasil analisa $^1\text{H-NMR}$ dari produk kopolimerisasi cangkok dengan menggunakan amonium peroksodisulfat sebagai inisiator.

Variasi perbandingan karet alam terhadap monomer stiren dan metil metakrilat dilakukan pada formula A, B, C dan D. Variasi rasio karet alam dengan monomer adalah 50 : 50 dan 60 : 40 untuk formula A dan B dengan inisiator *potassium persulfate* serta perbandingan karet alam dengan monomer adalah 50 : 50 dan 60 : 40 untuk formula C dan D dengan inisiator *ammonium peroxydisulfate*. Inisiator yang digunakan sebesar 2% berat terhadap berat organik (berat total karet alam lateks dengan monomer stiren dan metil metakrilat). Sedangkan sodium dodesil sulfat (SDS) sebesar 5% berat terhadap berat organik digunakan sebagai *emulsifier*. Di antara keempat formula ini, didapatkan *Grafting Efficiency (GE)* tertinggi pada formula B sebesar 97,6 % (tabel 2). Sedangkan hasil *GE* lainnya adalah 96,5% (formula A), 85,6% (formula C), dan 90,2% (formula D).

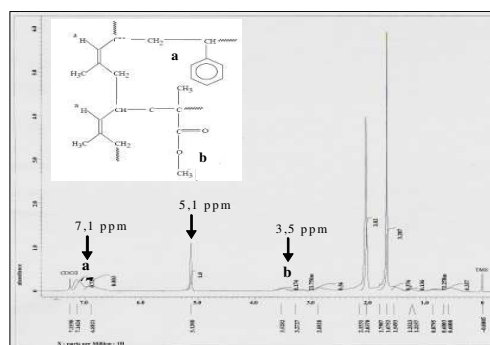
Untuk perbandingan monomer yang sama, terlihat bahwa reaksi dengan *ammonium peroksodisulfate* menghasilkan %*GE* yang lebih rendah baik pada perbandingan karet alam:monomer sebesar 50 : 50 dan 60 : 40. Ini menunjukkan bahwa untuk reaksi

Tabel 2. *Grafting efficiency* produk polimerisasi cangkok karet alam.

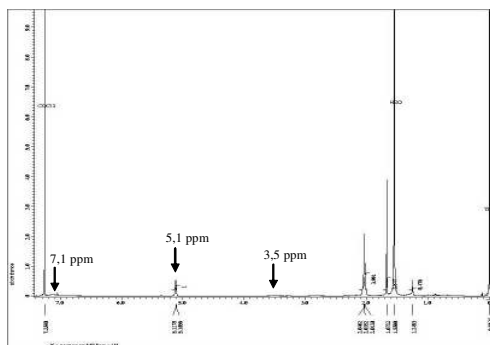
| | Formula | | | |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| | A | B | C | D |
| Inisiator | potassium persulfat | potassium persulfat | ammonium perokso disulfat | ammonium perokso disulfat |
| Karet alam:monomer (% berat) | 50:50 | 60:40 | 50:50 | 60:40 |
| Grafting efficiency (%) | 96,5 | 97,5 | 85,6 | 90,2 |



Gambar 3. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari lateks karet alam



Gambar 4. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari polimer cangkok karet alam menggunakan inisiator *potassium persulfate*.



Gambar 5. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari polimer cangkok karet alam, inisiator *ammonium peroksodisulfate*.

kopolimerisasi pada penelitian ini, inisiator *potassium persulfate* lebih baik dalam hal %*GE* produk yang dihasilkan. Ini terutama berkaitan dengan kemampuan pembentukan radikal bebas senyawa inisiator pada tahapan inisiasi kopolimerisasi. Untuk penggunaan inisiator yang sama, perbandingan karet alam:monomer sebesar 60 : 40 memberikan hasil %*GE* yang lebih tinggi dibandingkan perbandingan 50 : 50. Pada formula dengan perbandingan yang tepat, terjadi proses *grafting* polistiren dan polimetil metakrilat yang optimal. Jumlah monomer yang terlalu sedikit menghasilkan *grafting* efisiensi yang lebih kecil karena hanya sedikit monomer yang tergrafting. Sedangkan jumlah monomer yang terlalu banyak akan menyebabkan terjadinya homopolimerisasi monomer dan tidak tergrafting pada rantai utama poliisopren karet alam. Homopolimerisasi monomer diketahui dengan penentuan %*GE*. Penentuan %*GE* dengan menghitung banyak

homopolimerisasi yang terjadi dengan menimbang berat sampel setelah dilakukan pencucian untuk menghilangkan homopolimer (dengan aseton dan metil etil keton) dan menghilangkan karet alam yang tidak tergrafting (petroleum eter). Semakin tinggi %GE menunjukkan semakin tingginya konversi poliisoprene dan monomer yang bereaksi menjadi kopolimer cangkok karet alam.

Walaupun pada percobaan ini tidak dilakukan variasi jumlah inisiator yang ditambahkan, jumlah inisiator juga mempengaruhi %GE kopolimer cangkok. Penelitian sebelumnya menunjukkan kopolimerisasi cangkok karet alam dengan stiren menggunakan inisiator *t*-butil hidroksiperoksida/tetraetilenpentin berpengaruh jumlah inisiator yang digunakan [4]. Pada %GE akan meningkat seiring jumlah inisiator yang ditambahkan. Setelah titik optimum, peningkatan jumlah inisiator yang ditambahkan akan menurunkan %GE. Hal ini terjadi karena jumlah inisiator yang makin banyak akan menyebabkan semakin banyaknya radikal bebas yang terbentuk dan menyebabkan semakin meningkatnya kemungkinan terjadinya *chain transfer* antara radikal polimer sekunder. Pada keadaan ini semakin banyak terjadi homopolimerisasi dibanding polimer yang tergrafting pada rantai utama poliisopren. Pengaruh yang sama dalam jumlah inisiator yang ditambahkan pada kopolimerisasi karet alam juga telah dilakukan peneliti sebelumnya [6].

KESIMPULAN

Proses pembuatan elastomer termoplastik dengan cara polimerisasi emulsi telah dilakukan antara karet alam lateks dengan campuran monomer stiren dan metil metakrilat menggunakan metode *grafting*. Hasil analisis FT-IR dan ¹H-NMR menunjukkan bahwa proses *grafting* telah terjadi dengan efisiensi *grafting* maksimum pada komposisi karet alam lateks:monomer stiren/metil metakrilat = 60 : 40, dengan menggunakan inisiator *potassium persulfate* sebesar 97,6%. Penggunaan inisiator potasium persulfat memberikan %GE yang lebih

tinggi untuk tiap variasi jumlah monomer dibandingkan penggunaan *ammonium peroxydisulfate*.

UCAPAN TERIMA KASIH

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

DAFTAR ACUAN

- [1]. ZUHRAFATIMAH CUT, Karet, *Karya ilmiah Ilmu Kimia Universitas Sumatera Utara*, (2006)
- [2]. A. K. BHOWMICK and J.R. WHITE. THERMAL, *Journal of Materials Science*, **37** (2002) 5141-5151
- [3]. T. NAMPITCH and T. VATANATHAM, Grafting Efficiency of Emulsion Copolymerization of Styrene on Natural Rubber Latex, *Technology and Innovation for Sustainable Development Conference*, (2006) 28-32
- [4]. N. PUKKATE and Y. YAMAMOTO, *Colloid Polym. Sci.*, **286** (2008) 411-416
- [5]. N.A. RAHMA, *Pembuatan Elastomer Termoplastik dari Karet Alam: Stiren dengan Proses Copolymerization Graft*, Institut Pertanian Bogor, (2009)
- [6]. K. CHARMONDUSIT, S. KIATKAMJORNWONG and P. PRASASSARAKICH, *J. Sci. Chula. Univ.*, **23** (2) (1998) 167-181
- [7]. M.A. COWD, *Kimia Polimer*, Penerbit Institut Teknologi Bandung, Bandung, (1991)
- [8]. W. ARAYAPRANEE, P. PRASASSARAKICH, G.L. REMPEL, *J. Applied Polychem. Sci.*, **V01** (83) (2002) 2993-3001
- [9]. A. BOGNER, A. GUIMARAES, R.C.O. GUIMARAES, A.M. SANTOS, G. THOLLET, P.H. JOUNEAU, C. GAUTHIER, *Colloid. Polym. Sci. France*, **286** (2008) 1049-1059
- [10]. V. RAO and J. JOHNS, *J. Therm. Anal. Cal.*, **92** (3) (2008) 801-806