

PENGARUH RASIO KARET ALAM TERDEPROTEINISASI DENGAN MONOMER VINIL TERHADAP KARAKTERISTIK KARET ALAM TERMOPLASTIK

EFFECT OF DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER TO VYNIL MONOMER RATIO ON THERMOPLASTIC NATURAL RUBBER CHARACTERISTICS

* Santi Puspitasari¹⁾, Emil Budianto²⁾, dan Dadi Rusadi Maspanger¹⁾

¹⁾ Pusat Penelitian Karet

Jalan Salak No. 1, Bogor 16151 Indonesia

²⁾ Departemen Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Indonesia

Kampus UI Depok 16242 Indonesia

* puspitasari.santi@puslitkaret.co.id

(Tanggal diterima: 29 Desember 2015, direvisi: 16 Januari 2016, disetujui terbit: 3 Maret 2016)

ABSTRAK

Modifikasi kimiawi lateks karet alam secara kopolimerisasi cangkok emulsi dengan monomer termoplastik menghasilkan karet alam termoplastik (*thermoplastic natural rubber* = TPNR). Rasio komposisi karet alam terhadap monomer termoplastik menentukan sifat TPNR. TPNR memiliki perpaduan keunggulan sifat mekanik dari karet alam dan kemudahan pemrosesan dari material plastik sehingga dapat memperluas aplikasi karet alam di industri. Tujuan penelitian adalah mempelajari pengaruh rasio karet alam terdeproteinisasi (*deproteinized natural rubber* = DPNR) dengan monomer vinil (metil metakrilat dan stirena) terhadap karakteristik fisik-mekanik karet alam termoplastik melalui reaksi kopolimerisasi cangkok emulsi secara *batch*. Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Pusat Penelitian Karet, Bogor, mulai bulan Juni sampai Desember 2014. Reaksi kopolimerisasi cangkok dijalankan pada berbagai rasio lateks DPNR terhadap metil metakrilat dan stirena (70:30; 60:40; dan 50:50) pada suhu (65°C; 5 jam), dilanjutkan suhu (70°C; 1 jam). Hasil penelitian menunjukkan teknik *batch* pada reaksi kopolimerisasi cangkok emulsi cenderung menyebabkan terbentuknya homopolimer vinil yang turut berpengaruh terhadap karakteristik TPNR. Secara visual, TPNR berwarna putih, bertekstur keras dan kaku, namun lebih mudah diolah karena memerlukan waktu dan energi pengkomponan yang rendah dibandingkan dengan karet alam yang tidak dimodifikasi. Rasio DPNR terhadap monomer vinil (MV) sebesar 70:30 dinilai optimum karena mampu menghasilkan TPNR yang memiliki kombinasi sifat elastomer dari DPNR dan termoplastik dari MV yang berimbang.

Kata kunci: Karet alam, termoplastik, kopolimerisasi cangkok emulsi, vinil, *batch*

ABSTRACT

Chemical modification of natural rubber latex by emulsion graft copolymerization with thermoplastic monomer produces thermoplastic natural rubber (TPNR). Ratio composition of natural rubber to thermoplastic monomer determines the TPNR properties. TPNR has good mechanical properties of natural rubber and high processability of plastic material thus enhancing its application in industry. The research, which was conducted at research laboratory of Indonesian Rubber Research Institute, from June to December 2014, aimed to study the effect of the ratio of deproteinized natural rubber (DPNR) latex to vinyl monomer (VM: methyl methacrylate and styrene) on physical and mechanical properties of TPNR produced from batch graft copolymerization. Batch graft copolymerization was conducted at certain ratios of DPNR latex with methyl methacrylate and styrene (70:30; 60:40; and 50:50) at (65°C, 5 hours), and subsequently at (70°C, 1 hour). The result showed that batch technique tend to cause the formation of homopolymer vinyl which also affected the TPNR properties. Visually, the TPNR had white color, hard and brittle texture yet easier to process as shown by low time and energy consumption during compounding. The ratio of DPNR to VM at 70:30 was regarded as the optimum ratio for its balanced properties between elastomeric material of DPNR and thermoplastic material of VM.

Keywords: Natural rubber, thermoplastic, emulsion graft copolymerization, vinyl, *batch*

PENDAHULUAN

Karet alam termoplastik (*thermoplastic natural rubber* = TPNR) merupakan salah satu bentuk modifikasi karet alam yang mulai banyak dikembangkan karena turut memegang peranan penting dalam menggerakkan industri hilir karet. Saat ini TPNR banyak digunakan dalam pembuatan selang gas LPG, komponen otomotif, dan peralatan medis. TPNR merupakan material polimer, tersusun atas karet alam sebagai fasa elastomerik dengan sifat mekanik yang baik dan material termoplastik sebagai fasa plastis yang memiliki keunggulan mudah diproses terutama pada suhu tinggi (Sangwichien, Sumanatrakool, & Patarapaiboolchai, 2008; Shank & Kong, 2012).

Produksi TPNR dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu (1) pencampuran fisik pada titik leleh (*melt physical blending*) karet alam fasa padat dengan bijih plastik (Varghese, Alex, & Kuriakose, 2004; Ahmad, Tarawneh, Yahya, & Rasid, 2011; Kalkornsuraprane, Vennemann, Kummerlowe, & Nakason, 2012) dan (2) reaksi kimiawi secara kopolimerisasi cangkok karet alam fasa lateks dengan monomer termoplastik (Suksawad, Kosugi, Yamamoto, & Kawahara, 2011). Setiap metode memiliki karakteristik pengolahan dan menghasilkan sifat TPNR yang berbeda. Secara molekuler, TPNR hasil dari *melt physical blending* memiliki ikatan antara karet alam dengan material termoplastik yang lebih lemah dibandingkan dengan TPNR hasil kopolimerisasi cangkok karena pada proses *melt physical blending* hanya terjadi interaksi fisik antara molekul karet alam dengan material termoplastik. Kopolimerisasi cangkok melibatkan dua atau lebih monomer termoplastik yang berikatan kovalen dan membentuk percabangan pada rantai utama polimer karet alam (Man, Hashim, & Akil, 2008).

Polimer alami karet alam, yang tersusun atas monomer isoprena dan membentuk konfigurasi linier *cis 1,4-poliisoprena*, mengandung ikatan rangkap C=C dalam rantai molekulnya (Van Beilen & Poirier, 2007). Ikatan rangkap C=C menyebabkan karet alam tidak tahan terhadap oksidasi dan degradasi panas (Chaiyasat, Suksawad, Nuruk, & Chaiyasat, 2012). Namun, sifatnya yang reaktif memungkinkan karet alam dapat dikopolimerisasi cangkok emulsi dengan monomer termoplastik melalui mekanisme polimerisasi adisi. Sifat TPNR yang diperoleh secara kopolimerisasi cangkok emulsi sangat tergantung pada jenis dan konsentrasi monomer termoplastik, inisiator, dan surfaktan, serta kondisi reaksi yang meliputi suhu, waktu, dan teknik yang diterapkan (Puspitasari, Budianto, & Maspanger, 2015). Menurut Man *et al.* (2008), monomer termoplastik golongan vinil jenis stirena dan metil metakrilat, yang digunakan dalam kopolimerisasi

cangkok emulsi secara *seedling* dengan karet alam pada konsentrasi di atas 10%, mampu menghasilkan efisiensi cangkok lebih dari 90% dibandingkan dengan jenis monomer dan teknik reaksi yang lain.

Efisiensi cangkok yang tinggi juga dapat diperoleh dengan menggunakan karet alam terdeproteinisasi (*deproteinized natural rubber* = DPNR). Pada DPNR, lapisan protein yang melindungi partikel karet alam telah dieliminasi sehingga tidak menghalangi monomer vinil untuk berkontak langsung dengan molekul karet alam. Selain itu, terdeproteinisasi menyebabkan radikal bebas menjadi aktif sehingga reaksi kopolimerisasi cangkok dapat berjalan. Protein berfungsi sebagai *radical scavenger*, yaitu dapat menurunkan reaktivitas radikal bebas yang dibentuk oleh inisiator (Nakason, Pechurai, Sakaharo, & Kaesaman, 2003; Nampitch & Buakaew, 2006).

Keseragaman ukuran partikel TPNR turut ditentukan oleh pemilihan teknik reaksi (kontinu, semi-kontinu, *batch*, dan *seedling*). Reaksi kopolimerisasi cangkok seringkali dijalankan dengan teknik kontinu, semi-kontinu, atau *seedling* agar laju penambahan monomer vinil dapat diatur. Hasilnya berupa molekul TPNR yang memiliki distribusi ukuran molekul lebih seragam (*monodisperse*). Namun, teknik-teknik tersebut dianggap kurang efektif dan praktis apabila diaplikasikan pada skala pabrik karena memerlukan waktu yang lama hanya untuk mengumpalkan monomer vinil dalam reaktor. Sebaliknya, teknik *batch*, meskipun menghasilkan ukuran partikel TPNR yang cenderung tidak seragam (*polydisperse*), dianggap lebih sesuai diterapkan pada reaksi kopolimerisasi cangkok dengan waktu reaksi panjang, terutama pada skala besar. Penelitian bertujuan mempelajari pengaruh rasio karet alam terdeproteinisasi dengan monomer vinil (metil metakrilat dan stirena) terhadap karakteristik fisik-mekanik karet alam termoplastik melalui reaksi kopolimerisasi cangkok secara *batch*.

BAHAN DAN METODE

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Penelitian, Pusat Penelitian Karet, Bogor, mulai bulan Juni sampai Desember 2014.

Persiapan Bahan Penelitian

Penelitian menggunakan lateks karet alam pekat dengan kadar amonia tinggi (*high ammonia natural rubber* = HANR, 60%) yang didapatkan dari Koperasi INIRO, Pusat Penelitian Karet, Bogor. Monomer vinil yang terdiri atas metil metakrilat (MMA, kemurnian 99%) dan stirena (ST, kemurnian 99%) diperoleh dari Sigma Aldrich, Singapura. Urea (kemurnian 99%),

inisiator amonium peroksidisulfat (APS, kemurnian 98%) dan surfaktan sodium dodesil sulfat (SDS, kemurnian 99%) diperoleh dari Merck, Jerman. Bahan kimia karet yang diperlukan dalam pembuatan kompon karet alam termoplastik terdiri atas kombinasi seng oksida dan asam stearat sebagai bahan pengaktif, 2-merkaptobenzotiazol (MBT) sebagai bahan pencepat dan sulfur sebagai bahan pemvulkanisasi seluruhnya dalam spesifikasi teknis dan diperoleh dari pemasok lokal di Bogor, Jawa Barat. Karet alam mentah spesifikasi *pale crepe* produksi PT. Perkebunan Nusantara VIII, Jawa Barat digunakan sebagai pembanding.

Untuk pembuatan karet alam terdeproteinisasi menggunakan mesin sentrifugasi berkecepatan 9.000 rpm, sedangkan untuk pembuatan kompon karet alam termoplastik menggunakan mesin giling terbuka (*open mill*) kapasitas 1 kg dengan daya 7,5 kW. Instrumen untuk karakterisasi meliputi *Moving Die Rheometer* (MDR) Alpha 2000, *Hardness Shore A Tester*, dan *Tensometer Instron Llyod*.

Metode Pembuatan DPNR dan TPNR

Pembuatan DPNR sebagai bahan baku pembuatan TPNR mengadopsi metode yang dikembangkan oleh Yamamoto, Ngia, Klinklai, Saito, & Kawahara (2008): sebanyak 1.000 ml HANR dituangkan dalam gelas piala, kemudian ditambah dengan 0,1% urea dan diencerkan dengan larutan SDS 1% hingga kadar karet keringnya (K3) menjadi 30%. HANR diinkubasi selama 60 menit disertai pengadukan kecepatan rendah pada suhu ruang, kemudian disentrifugasi. Bagian pekat hasil sentrifugasi kembali diencerkan dengan menambahkan larutan SDS 1%. Lateks disentrifugasi ulang (2 kali) agar pemisahan bagian serum yang mengandung protein semakin sempurna.

Pembuatan TPNR (kopolimer) mengacu pada Man, Hashim, & Akil (2006) dengan tahapan: lateks DPNR dengan K3 = 60% dituangkan ke dalam reaktor, kemudian diencerkan dengan akuades hingga berkurang menjadi 20%. Reaktor dialiri gas N₂ selama 15 menit

untuk memaksa O₂ keluar dan menciptakan atmosfer *inert*. Suhu lateks ditingkatkan secara bertahap hingga mencapai 65°C. Setelah tercapai suhu reaksi, selanjutnya ke dalam lateks DPNR ditambahkan SDS 3%, APS 1%, dan MV, baik MMA maupun ST. Rasio DPNR terhadap MV ditetapkan sebesar 70:30, 60:40, dan 50:50 dengan pertimbangan dapat diperoleh sifat yang seimbang antara karet dengan termoplastik dalam produk TPNR. Penambahan bahan dilakukan secara sekaligus karena reaksi dijalankan dengan sistem *batch* (65°C; 5 jam). Reaksi dilanjutkan pada (70°C; 1 jam) untuk penyempurnaan. Pada akhir reaksi, TPNR atau kopolimer yang diperoleh digumpalkan menggunakan aseton. Gumpalan kopolimer digiling dalam mesin *crepper* hingga menjadi lembaran kopolimer basah yang akan dikeringkan dalam oven (50°C; 48 jam).

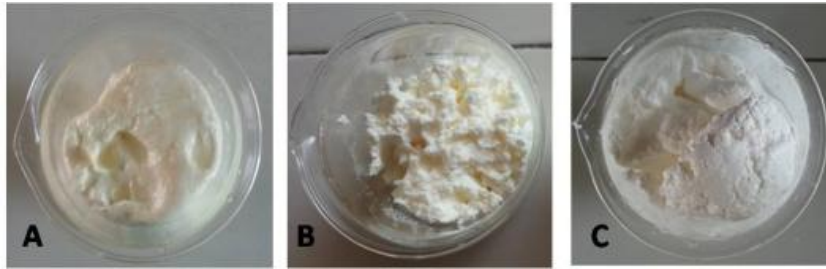
Lembaran kering TPNR dibuat menjadi kompon dalam *open mill* menggunakan formula ASTM 1A (*American Standard Testing and Material*) (Tabel 1). Urutan pengkomponan TPNR diawali dengan menggiling atau memastikan karet hingga menjadi lunak dan plastis, selanjutnya bahan kimia karet ditambahkan ke dalam matriks karet sesuai dengan urutan bahan. Campuran kemudian digiling hingga membentuk *masterbath* kompon yang homogen. Kompon disimpan dalam suhu ruang selama 24 jam sebelum diuji karakteristik vulkanisasi.

Karakterisasi Fisik dan Mekanik TPNR

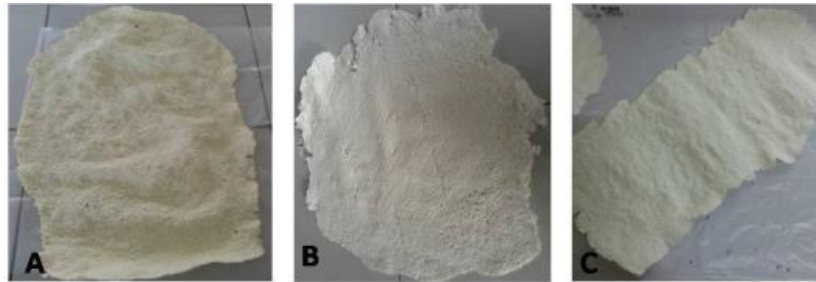
Pengamatan dilakukan terhadap visualisasi fisik, pengolahan, karakteristik vulkanisasi serta sifat mekanik TPNR yang dihasilkan. Karakterisasi dalam MDR dilakukan pada suhu 150°C. Waktu vulkanisasi optimum yang diperoleh dari hasil karakterisasi digunakan sebagai dasar untuk proses vulkanisasi kompon TPNR dalam *Hydraulic Press Machine* pada tekanan 100 kg/cm². Vulkanisat TPNR dikarakterisasi sifat mekaniknya, meliputi kekerasan Shore A (ASTM D2240) serta elastisitas (ASTM D412), baik sebelum dan setelah kondisi pengusangan (70°C; 168 jam) sesuai ASTM D573-04.

Tabel 1. Formula kompon karet standar ASTM 1A
Table 1. Standard ASTM 1A for rubber compound formula

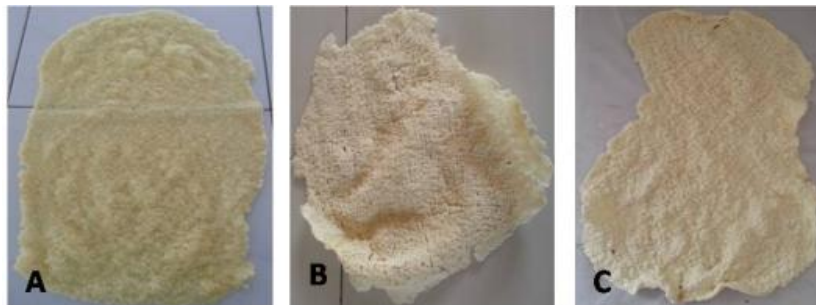
Bahan kimia	Dosis (berat seratus karet = BSK)	
	Kompon TPNR (%)	Kompon pembanding (%)
TPNR/Kopolimer	100	-
<i>Pale crepe</i> (NR)	-	100
Seng oksida (ZnO)	6	6
Asam stearat	0,5	0,5
2-merkaptobenzotiazol (MBT)	0,5	0,5
Sulfur	3,5	3,5



Gambar 1. (A) Koagulum HANR, (B) kopoli (DPNR/MMA), dan (C) kopoli (DPNR/ST)
Figure 1. (A) Coagulum of HANR, (B) copoly (DPNR/MMA), and (C) copoly (DPNR/ST)



Gambar 2. (A) Krep basah HANR, (B) kopoli (DPNR/MMA), dan (C) kopoli (DPNR/ST)
Figure 2. (A) Wet crepe of HANR, (B) copoly (DPNR/MMA), and (C) copoly (DPNR/ST)



Gambar 3. (A) Krep kering HANR, (B) kopoli (DPNR/MMA) (B), dan (C) kopoli (DPNR/ST)
Figure 3. (A) Dry crepe of HANR, (B) copoly (DPNR/MMA), and (C) copoly (DPNR/ST)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Lateks Karet Alam Terdeproteinisasi

Hasil deproteinisasi lateks karet alam secara hidrolisis dengan urea dan pencucian menggunakan larutan surfaktan SDS secara sentrifugasi dapat menurunkan kandungan protein dalam lateks karet alam dari 2,44% menjadi 0,51%. Hal ini terjadi karena urea dan protein membentuk ikatan hidrogen yang lebih kuat dibandingkan dengan ikatan kovalen antara karet alam dengan protein sehingga protein terlepas dari partikel karet alam. Protein yang telah berikatan dengan urea terdispersi dalam serum lateks. Komponen ini yang akan tereliminasi pada saat lateks disentrifugasi. Fungsi protein sebagai penstabil lateks digantikan oleh SDS.

Visualisasi Fisik TPNR

TPNR hasil reaksi kopolimerisasi cangkuk emulsi antara DPNR dengan MMA berkode kopoli (DPNR/MMA), sedangkan antara DPNR dan ST berkode kopoli (DPNR/ST). Awal terbentuknya TPNR dideteksi melalui pengamatan terhadap visualisasi fisik yang meliputi parameter warna dan tekstur koagulum serta lembaran basah dan kering TPNR (Gambar 1–3).

Secara umum terlihat bahwa TPNR memiliki visualisasi fisik berbeda dengan karet alam murni yang tidak dimodifikasi (HANR). Koagulum HANR memiliki penampilan fisik berwarna putih kekuningan, tekstur lunak, kenyal, dan permukaan halus, sedangkan koagulum kopoli (DPNR/MMA) dan kopoli (DPNR/ST) berwarna putih, bertekstur keras, rapuh, dan kaku serta permukaannya tidak beraturan (kasar).

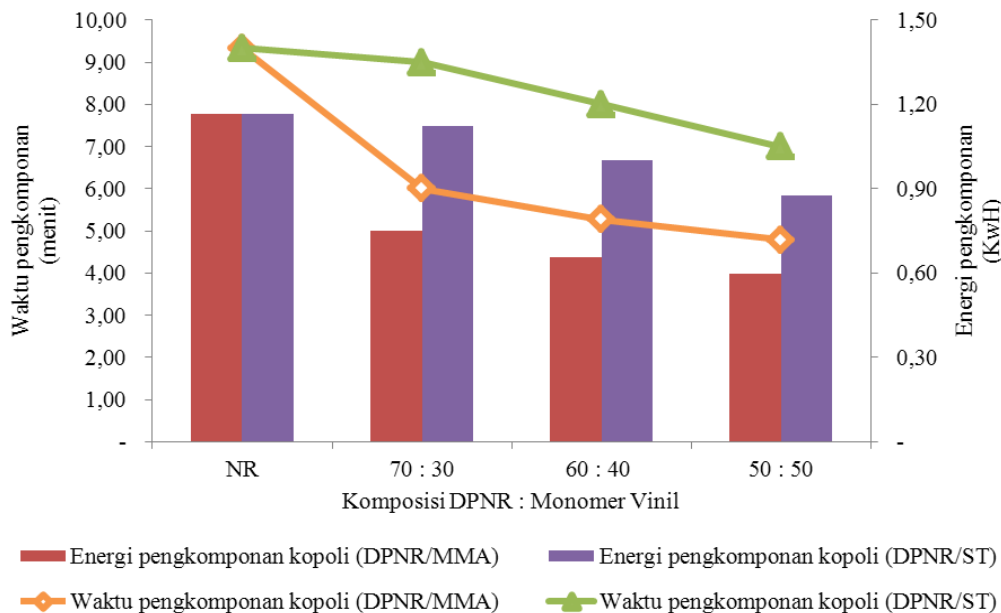
Lembaran HANR basah berwarna putih kekuningan dan bertekstur lunak, serta tidak kaku. Perubahan warna terjadi pada lembaran HANR kering, yaitu menjadi berwarna kuning dan kenyal. Hal serupa tidak terjadi pada lembaran TPNR. Baik dalam kondisi basah maupun kering memiliki visualisasi fisik yang sama, yakni berwarna putih dan bertekstur keras, kaku namun rapuh.

Komposisi MV sangat berpengaruh terhadap visualisasi fisik TPNR. Sifat MV yang transparan menjadi penyebab warna koagulum TPNR menjadi semakin putih dengan bertambahnya konsentrasi MV dalam TPNR. Koagulum TPNR yang disintesis pada rasio DPNR terhadap MV sebesar 70:30 masih berwarna kuning pucat karena partikel karet lebih dominan dibandingkan dengan partikel MV. Peningkatan jumlah MV juga berakibat pada bertambahnya kekerasan, kekakuan, dan kerapuhan TPNR karena dipengaruhi oleh sifat dasar MV, baik MMA maupun ST, yaitu keras, kaku, dan rapuh. Keberadaan molekul MV yang terangkai pada rantai molekul DPNR mengakibatkan struktur molekul TPNR membentuk jaringan semi kristalin, yaitu sebagian rantai bersifat kristalin dan selebihnya bersifat amorf. Rantai kristalin dengan susunan yang teratur membawa sifat

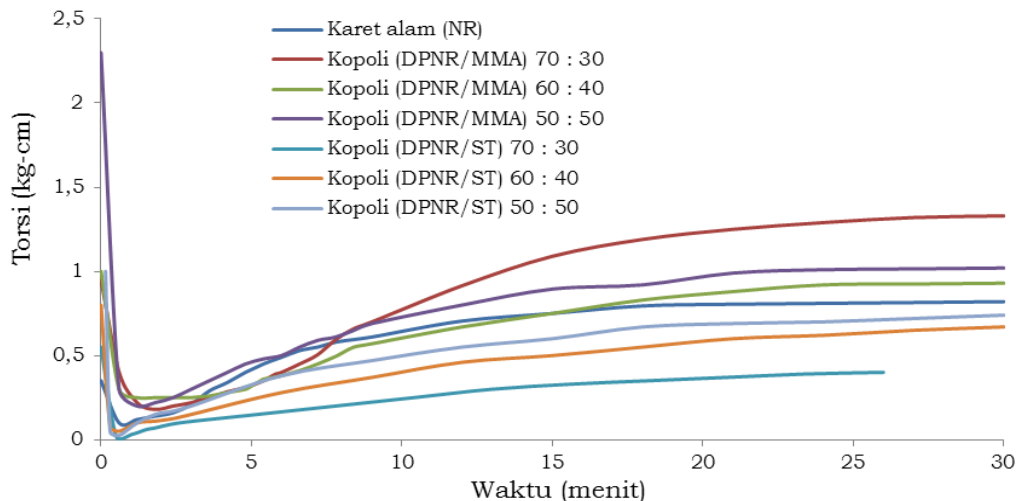
kaku dan keras, sedangkan sifat rapuh disebabkan oleh susunan rantai amorf. Penempelan MV membentuk percabangan pada rantai DPNR sehingga TPNR memiliki struktur rantai molekul yang rapat dan kaku. Kekakuan juga disebabkan oleh peningkatan interaksi dan polaritas di antara molekul penyusun TPNR.

Kemampuan Proses Pengolahan TPNR

Kemampuan proses pengolahan (*processability*) TPNR ditentukan berdasarkan parameter waktu dan konsumsi energi pengkomponan TPNR (Gambar 4). Komponen NR memerlukan waktu pengkomponan terlama sehingga mengkonsumsi energi terbesar. Waktu pengkomponan yang panjang, terutama saat mastikasi, dapat disebabkan NR telah mengalami pengerasan dipercepat (*accelerated hardening*) selama penyimpanan (Chaikumpollert *et al.*, 2011). *Accelerated hardening* karet alam ini disebabkan molekul bahan non karet (protein, lipid, keton, dan aldehid) yang saling berikatan silang membentuk gel (Nimpaiboon, Amnuaypornsrri, & Sakdapipanich, 2013). Ikatan silang pada gel ini sulit diputus secara mekanik sehingga proses mastikasinya memerlukan waktu lama dan mengkonsumsi energi yang besar.



Gambar 4. Parameter pengkomponan *thermoplastic natural rubber* (TPNR)
Figure 4. Parameters of *thermoplastic natural rubber* (TPNR) compounding



Gambar 5. Rheograf *natural rubber* (NR) dan *thermoplastic natural rubber* (TPNR)
Figure 5. Rheograph of *natural rubber* (NR) and *thermoplastic natural rubber* (TPNR)

Penurunan waktu dan energi pengkomponan mulai terjadi pada kompon TPNR seiring dengan peningkatan komposisi MV. Pengkomponan dilakukan dalam mesin giling terbuka, dilengkapi dengan *roll* yang berputar sehingga menimbulkan panas. Akibatnya, MMA maupun ST dalam TPNR mulai mengalami pelelehan sehingga mempercepat terbentuknya plastisitas kompon TPNR. Pelelehan MMA dan ST dapat meningkatkan pergerakan rantai molekul kopolimer cangkok (Man *et al.*, 2008). Semakin tinggi komposisi MV, semakin banyak lelehan yang terbentuk sehingga akan lebih cepat mencapai plastisitas. Kopoli (DPNR/ST) mempunyai nilai parameter pengkomponan lebih tinggi dibandingkan dengan kopoli (DPNR/MMA) karena pengaruh dari titik leleh ST yang berada di atas MMA dan molekul ST bersifat lebih kaku dibandingkan dengan MMA.

Karakteristik Vulkanisasi Kompon TPNR

Rheograf hasil pengujian karakteristik vulkanisasi kompon TPNR suhu 150°C memperlihatkan nilai selisih modulus torsi ($S_{max}-S_{min}$) dan menggambarkan derajat ikatan silang yang terbentuk antar molekul karet saat vulkanisasi (Gambar 5). Nilai ini menentukan sifat mekanik TPNR. Ikatan silang terjalin di antara rantai molekul karet alam yang masih mengandung ikatan rangkap C=C yang belum diadisi oleh MV. Ikatan rangkap C=C saling membentuk ikatan silang yang dijembatani oleh atom sulfur dalam bentuk monosulfida, disulfida, maupun polisulfida. Vulkanisasi kompon NR maupun TPNR terjadi dalam tiga tahap. Tahap pertama, induksi pada menit ke-0 sampai 3:

terjadi reaksi kimia antara karet dengan bahan kimianya, namun belum terbentuk ikatan silang sehingga kurva rheograf menunjukkan kecenderungan menurun. Tahap kedua, mulai terjadi pembentukan jaringan ikatan silang antar molekul karet sehingga kurva rheograf mulai meningkat. Selama vulkanisasi, kekakuan kompon NR maupun TPNR akan bertambah seiring dengan semakin tingginya derajat ikatan silang. Ini menyebabkan rotor dalam MDR menjadi sulit bergerak dan menghasilkan modulus torsi yang tinggi. Setelah tercapai waktu vulkanisasi optimum, proses memasuki tahap ketiga, yaitu vulkanisasi lanjut.

Torsi kopoli (DPNR/MMA) merupakan yang tertinggi dibandingkan dengan NR dan kopoli (DPNR/ST). Torsi terendah ditunjukkan kopoli (DPNR/ST). Ikatan rangkap C=C di dalamnya telah banyak diadisi oleh monomer ST saat reaksi kopolimerisasi cangkok sehingga hanya sedikit yang bereaksi dengan sulfur membentuk ikatan silang. Ini berbeda dengan jumlah ikatan C=C pada kopoli (DPNR/MMA) yang masih mencukupi dalam menghasilkan ikatan silang sehingga torsi menjadi tinggi. Karakteristik rheograf untuk kopoli (DPNR/ST) memiliki kecenderungan mengalami efek peningkatan (*marching*) karena mengandung cincin benzena dalam struktur molekulnya sehingga memiliki ketahanan yang baik terhadap pemanasan lanjut. Pada kopoli (DPNR/MMA), terjadi efek *plateau* di akhir reaksi vulkanisasi. Sebaliknya, pada akhir kurva rheograf, kompon NR menunjukkan sedikit penurunan (*reversion*) akibat terdegradasinya struktur ikatan silang terutama ikatan polisulfida karena energi panas (Nakason,

Pechurai, Shakaro, & Kaesaman, 2006). Dalam molekul NR terdapat banyak hidrogen alilik ($-\text{CH}_3$) yang tidak terlibat dalam reaksi pembentukan ikatan silang, namun mampu berubah menjadi radikal yang dapat memicu disosiasi ikatan silang sulfur (Nampitch & Buakaew, 2006).

Karakteristik Mekanik TPNR

TPNR yang disintesis dari DPNR dan monomer MMA pada rasio 50:50 tidak diuji sifat mekaniknya karena memiliki sifat yang sangat kaku dan rapuh (Gambar 6). Nilai kuat-tarik dan perpanjangan-putus vulkanisat NR lebih tinggi dibandingkan dengan TPNR karena rantai molekul vulkanisat NR yang diregangkan mengalami kristalisasi (*strain-induced crystallization*). Saat diregangkan, ikatan silang dalam struktur molekul karet alam akan membentuk susunan teratur dan rapi menyerupai struktur kristal sehingga diperlukan tenaga yang besar untuk dapat memutus rantai molekul NR sehingga vulkanisat NR memiliki nilai modulus dan kekerasan yang rendah. Kekerasan NR yang rendah disebabkan dalam formulasi kompon NR tidak ditambah dengan *reinforcing filler*.

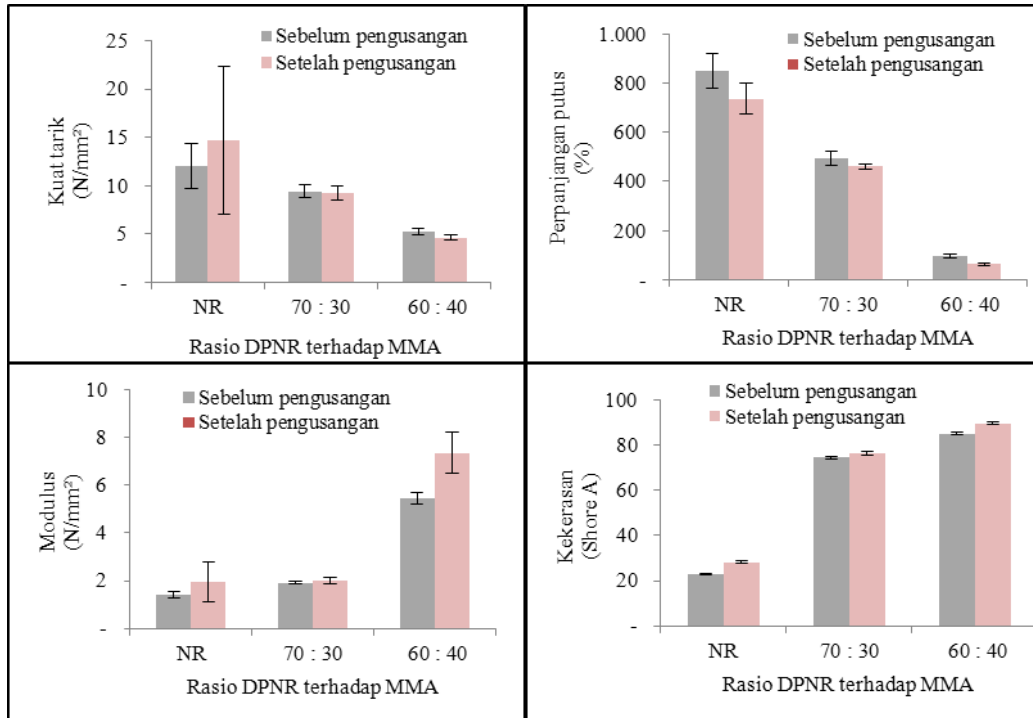
Berbeda dengan NR, dalam rantai molekul TPNR yang diregangkan tidak mengalami kristalisasi. Terdapatnya *pendent group* dalam struktur molekul MV menghambat terjadinya kristalisasi saat diregangkan. Rantai percabangan yang dibentuk oleh MV yang terangkai pada rantai molekul DPNR, menyebabkan TPNR bersifat amorf dan memiliki susunan rantai molekul sangat rapat, namun tidak teratur. Hal ini mengakibatkan struktur TPNR hanya memiliki ruang sempit untuk dapat menampung rantai molekul TPNR menjadi panjang saat diregangkan. Oleh karena itu, nilai kuat-tarik dan perpanjangan-putusnya rendah. Berkurangnya elastisitas TPNR disertai dengan peningkatan modulus vulkanisat TPNR karena rantai molekulnya menjadi sulit bergerak. Peningkatan interaksi di dalam dan di antara molekul TPNR karena bertambahnya tingkat kepolaran mengakibatkan terbentuknya ikatan hidrogen yang kuat sehingga kekakuan molekul TPNR menjadi naik (Nakason *et al.*, 2006).

Kopolimer cangkok DPNR dengan MV merupakan contoh *self-reinforced material* (Nampitch & Buakaew, 2006). Penambahan MV meningkatkan kekerasan TPNR meskipun tidak ditambah dengan *reinforcing filler* dalam formulasi komponnya. Pada

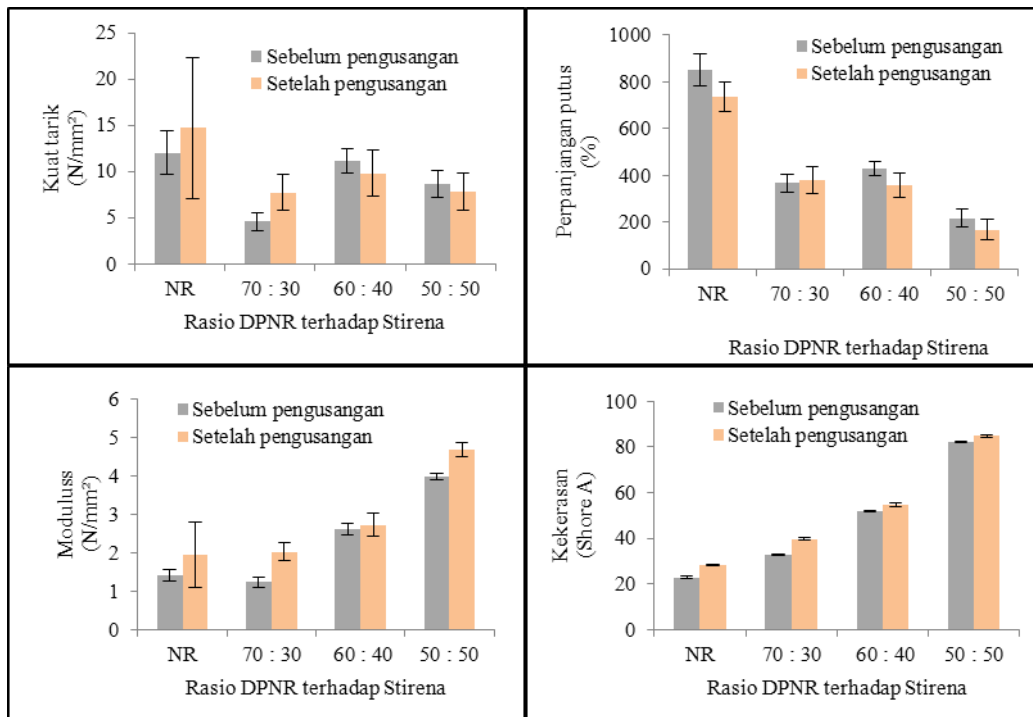
komposisi MV yang sama, monomer MMA memberikan tingkat kekerasan lebih tinggi dibandingkan dengan monomer ST. Keberadaan gugus metil pada posisi α dari gugus vinil dalam struktur molekul monomer MMA menyebabkan monomer ini mempunyai kekerasan cukup baik.

Pengujian pada kondisi setelah pengusangan bertujuan untuk mengetahui kemampuan TPNR dalam mempertahankan sifat mekaniknya setelah terpapar oleh oksigen pada kondisi pemanasan lanjut. Hasilnya, baik NR maupun TPNR mengalami peningkatan kekerasan dan modulus tetapi penurunan perpanjangan-putus. Pada parameter kuat-tarik, seluruh TPNR mengalami penurunan kecuali kopoli (DPNR/ST) 70:30 yang justru naik sebagaimana terjadi pada vulkanisat NR. Pada kondisi uji pengusangan terdapat dua kemungkinan mekanisme reaksi yang terjadi, yaitu reaksi vulkanisasi lanjut antara ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ dalam rantai molekul karet dengan sulfur dan reaksi oksidasi atau pemutusan ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ tersebut oleh atom oksigen. Reaksi vulkanisasi lanjut akan meningkatkan derajat ikatan silang dalam vulkanisat karet NR maupun TPNR.

Perubahan sifat mekanik setelah kondisi pengusangan disebabkan reaksi vulkanisasi lanjut lebih dominan daripada reaksi oksidasi ikatan rangkap (Gambar 7 dan 8). Akibat yang ditimbulkan adalah pergerakan di antara molekul penyusun polimer baik NR maupun TPNR, akan berkurang bahkan kehilangan kemampuannya dalam bergerak karena susunan struktur rantai molekulnya yang menjadi semakin rapat dengan bertambahnya jaringan ikatan silang yang terbentuk (Rattanasom & Prasertsri, 2009). Peningkatan derajat ikatan silang akibat vulkanisasi lanjut selama pengusangan diikuti oleh peningkatan kekerasan dan modulus tetapi penurunan elastisitas (perpanjangan-putus). Pada vulkanisat NR dan kopoli (DPNR/ST) 70:30, derajat ikatan silang yang semakin banyak meningkatkan kekuatannya, ditunjukkan oleh bertambahnya nilai kuat-tarik sehingga diperlukan tenaga yang besar untuk memutus rantai molekul vulkanisat kedua polimer tersebut. Dengan demikian, TPNR yang disintesis dari perpaduan karet alam terdeproteinisasi dengan monomer MMA maupun ST berpotensi digunakan sebagai bahan baku pembuatan produk karet. Ini terutama untuk aplikasi luar ruangan yang selama ini menggunakan karet sintetik, dan sebagai bahan aditif dalam pembuatan produk berbasis polimer.



Gambar 6. Sifat mekanik kopoli (DPNR/MMA)
Figure 6. Mechanical properties of copoly (DPNR/MMA)



Gambar 7. Sifat mekanik kopoli (DPNR/ST)
Figure 7. Mechanical properties of copoly (DPNR/ST)

KESIMPULAN

Peningkatan rasio MV terhadap DPNR menghasilkan TPNR bertekstur keras, kaku, dan rapuh. Teknik reaksi secara *batch* yang diterapkan dalam reaksi kopolimerisasi cangkok dapat memicu terbentuknya homopolimer vinil yang tidak tercangkok dalam rantai molekul karet alam, namun turut mempengaruhi pengolahan dan karakteristik TPNR yang dihasilkan. Kopoli (DPNR/MMA) unggul dalam kekerasan, sedangkan kopoli (DPNR/ST) memiliki sifat ketahanan pengusangan yang baik. Rasio DPNR terhadap MV sebesar 70:30 merupakan rasio paling optimum yang mampu menghasilkan TPNR dengan kombinasi sifat elastomer yang berimbang. TPNR menunjukkan karakteristik kuat–tarik dan perpanjangan–putus tidak terlalu rendah, serta modulus dan kekerasan tidak terlalu tinggi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih dan memberikan penghargaan setinggi-tingginya kepada Pusat Penelitian Karet atas dukungan pendanaan melalui Program Penelitian In-House Tahun Anggaran 2014.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, S. Hj., Tarawneh, A. A., Yahya, S. Y., & Rasid, R. (2011). *Reinforced thermoplastic natural rubber (TPNR) composite with different types of carbon nanotubes (MWNTS)*. *Carbon nanotubes synthesize, characterization, application*. Yellampalli, S. (Ed.). Retrieved from <http://www.intechopen.com/books/carbon-nano-tubes-synthesis-characterization-applications/reinforced-thermoplastic-natural-rubber-tpnr-composites-with-different-types-of-carbon-nanotubes-mwn>.
- Chaikumpollert, O., Sae-Heng, K., Wakisaka, O., Mase, A., Yamamoto, Y., & Kawahara, S. (2011). Low temperature degradation and characterization of natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1989-1995. doi: 10.1016/j.polyimdeggradstab. 2011.08.010.
- Chaiyasat, P., Suksawad, C., Nuruk, T., & Chaiyasat, A. (2012). Preparation and characterization of nanocomposites of natural rubber with polystyrene and styrene-methacrylic acid copolymer nanoparticles. *EXPRESS Polymer Letters*, 6, 511–518. doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.2.54
- Kalkornsuraprane, E., Vennemann, N., Kummerlowe, C., & Nakason, C. (2012). Novel thermoplastic natural rubber based on thermoplastic polyurethane blends: influence of modified natural rubbers on properties of the blends. *Iranian Polymer Journal*, 21(10), 689–700. doi: 10.1007/s13726-012-0075-5.
- Man, S. H. C., Hashim, A. S., & Akil, H. Md. (2006). Preparation and characterization of styrene-methyl methacrylate in deproteinized natural rubber latex (SMMA-DPNR). *Proceedings of VIth National Symposium on Polymeric Materials 2006* (pp. 1–7). Subang Jaya, Malaysia, 13–14 Desember 2006.
- Man, S. H. C., Hashim, A. S., & Akil, H. Md. (2008). Properties of styrene-methyl methacrylate grafted DPNR latex at different monomer concentration. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 9–15. doi: 10.1002/app.28047.
- Nakason, C., Pechurai, W., Sakaharo, K., & Kaesaman, A. (2003). Preparation of graft copolymers from deproteinized and high ammonia concentrated natural rubber latices with methyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 68–75. doi: 10.1002/app.11671.
- Nakason, C., Pechurai, W., Sakaharo, K., & Kaesaman, A. (2006). Rheological, thermal, and curing properties of natural rubber-g-poly (methyl methacrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 1600–1614. doi: 10.1002/app.22518.
- Nampitch, T., & Buakaew, P. (2006). The effect of curing parameters on the mechanical properties of styrene-NR elastomer containing natural rubber graft polystyrene, *Kasetsart. J. (Nat. Sci)*, 40, 7–16.
- Nimpaiboon, A., Amnuaypornsi, S., & Sakdapipanch, J. (2013). Influence of gel content on the physical properties of unfilled and carbon black filled natural rubber vulcanizates. *Polymer Testing*, 32, 1135–1144. doi: 10.1016/j.polymeresting.2013.07.003.
- Puspitasari, S., Budianto, E., & Maspanger, D. R. (2015). Kajian modifikasi kimia secara kopolimerisasi cangkok pada pembuatan karet alam termoplastik. *Warta Per karetan*, 34(1), 65–76.
- Rattanasom, N., & Prasertsri, S. (2009). Relationship among mechanical properties, heat ageing resistance, cut growth behavior and morphology in natural rubber: Partial replacement of clay with various types of carbon black at similar hardness level. *Polymer Testing*, 28, 270–276. doi: 10.1016/j.polymeresting. 2008.12.010.
- Sangwichien, C., Sumanatrakool, P., & Patarapaiboolchai, O. (2008). Effect of filler loading on curing characteristics and mechanical properties of thermoplastic vulcanizate. *Chiang Mai J. Sci*, 35(1), 141–149.

- Shanks, R., & Kong, I. (2012). *Thermoplastic elastomer*. El-Sonbati, A. (Ed.). Retrived from <http://www.intechopen.com/books/thermoplastic-elastomers/thermoplastic-elastomers>.
- Solichin, M. A., Anwar, & Tedjapura, N. (2007). Penggunaan asap cair deorub dalam pengolahan RSS. *Jurnal Penel. Karet.*, 25(1), 1–12.
- Sugiyono. (2010). *Metode penelitian kuantitatif kualitatif R&D* (p. 380). Bandung: Penerbit Alfabeta.
- Suhendry, Irwan, & Ompusunggu. (2005). Analisis jumlah padatan dengan oven mini KTiga SP tipe 1 untuk menetapkan kadar karet kering di tempat pengumpulan hasil. *J. Penelt. Karet.*, 24(1), 81–90.
- Sujarwo, R. M., Kopp, T., Nurmalina, R., Asmarantak, R. W. & Ummer, B. (2014). Choice of marketing channels by rubber small traders in the Jambi Province, Indonesia. In *Tropentag 2014: Conference Proceedings*. Prague, Czech Republic.
- Suksawad, P., Kosugi, K., Yamamoto, Y., & Kawahara, S. (2011). Preparation of thermoplastic elastomer from natural rubber grafted with polystyrene. *European Polymer Journal*, 47(3), 330–337. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.11.018.
- Tan, S.S., & Humaedah, U. (2011). Kajian efektivitas metode diseminasi dalam upaya mempercepat adopsi inovasi teknologi. *J. Peng. dan Pengemb. Teknol. Pert.*, 14(2), 131–140.
- Tekasakul, P., & Tekasakul, S. (2006). Environmental problems related to natural rubber production in Thailand. *J. of Aerosol Research*, 21, 122–129.
- Trangadisaikul, S. (2011). Oligopsony in the tire industry: A study of its impacts on the natural rubber industry in Thailand. *Thammasat Economic Journal*, 29(1), 129–164.
- Van Beilen, J. B., & Poirier, Y. (2007). Establishment of new crops for the production of natural rubber. *Trends in Biotechnology*, 25(11), 522–529. doi: 10.1016/j.tibtech.2007.08.009.
- Varghese, S., Alex, R., & Kuriakose, B. (2004). Natural rubber-isotactic polypropylene thermoplastic blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(4), 2063–2068. doi: 10.1002/app.20077.
- Yamamoto, Y., Ngia, P. T., Klinklai, W., Saito, T., & Kawahara, S. (2008). Removal of proteins from natural rubber with urea and its application to continuous processes. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2329–2332. doi: 10.1002/app.27236.
- Yulita, E. (2012). Pengaruh asap cair serbuk kayu limbah industri terhadap mutu bokar. *J. Riset Industri*, VI(1), 13–22.