

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Karet Alam

Karet alam (*Natural Rubber*), merupakan bahan polimer yang dihasilkan dari *havea brasiliensis*. Karet alam atau lateks diperoleh dengan menyayat lapisan korteks. Karet alam merupakan senyawa hidrokarbon polimer alam dan makromolekul poliisoprena (C_5H_{10})_n.



Gambar 2.1. Karet Alam

2.1.1 Komposisi Karet Alam

Karet alam secara umum mengandung senyawa hidrokarbon, protein, karbohidrat, lipida, mineral, air, dan senyawa organik lain.

Menurut Surya (2006), komposisi karet alam sebagai berikut :

Tabel 2.1. Komposisi Karet Alam

No	Komponen	Komponen dalam karet alam segar (%)	Komponen dalam karet alam kering (%)
1	Hidrokarbon	36	92-24
2	Protein	1,4	2,5 – 3,5
3	Karbohidrat	1,6	-
4	Lipida	1,6	2,5 – 3,2
5	Senyawa organik lain	0,4	-
6	Senyawa anorganik	0,5	0,1 – 0,5
7	Air	58,5	0,3 – 1,0

2.1.2 Jenis - Jenis Karet Alam

Ada beberapa jenis karet alam yaitu :

1. Bahan olah karet seperti latek kebun, sheet angin, slab tipis, dan lump segar.
 - Lateks kebun adalah cairan getah yang peroleh dari sadapan pohon karet. Cairan getah ini belum mengalami penggumpalan baik itu dengan tambahan ataupun tanpa bahan pemantap (zat antikoagulan).
 - *Sheet Angin* merupakan bahan olah karet yang dibuat dari lateks yang sudah disaring dan digumpalkan dengan asam formiat, berupa *sheet* yang sudah digiling tetapi belum jadi.
 - *Slab tipis* merupakan bahan olah karet yang terbuat dari lateks yang sudah digumpalkan dengan asam formiat di bak penampung.
 - *Lump segar* berasal dari lateks kebun yang dikoagulasi dengan asam formiat di dalam mangkok (*cup*).
2. Karet konvensional seperti .
 - *Ribbed smoked sheet*
 - *White crepe* dan *pale crepe*
 - *Estate brown crepe*
 - *Compo crepe*
 - *Thin brown crepe remills*
 - *Thick blanket crepes amber*
 - *Flat bark crepe*
 - *Pure smoked blanket crepe*
 - *Off crepe*
3. Lateks pekat

Lateks pekat adalah jenis karet yang berbentuk cairan pekat, tidak berbentuk lembaran atau padatan lainnya. Lateks pekat yang dijual dipasaran ada yang dibuat melalui proses pendadihan atau *creamed latex* dan melalui proses pemusingan atau *cetruged latex*. Biasanya lateks pekat banyak digunakan untuk pembuatan bahan - bahan karet yang tipis dan bermutu tinggi.

4. Karet bongkah atau *block rubber*

Karet bongkah adalah karet remah yang relah dikeringkan dan dikilang menjadi bandela – bandela dengan ukuran yang telah ditentukan. Karet bongkah ada yang berwarna muda dan setiap kelasnya mempunyai kode warna tersendiri.

5. Karet spesifikasi teknis atau *Crumb Rubber*

Karet spesifikasi teknis adalah karet alam yang dibuat khusus sehingga terjamin mutu teknisnya. Penetapan mutu juga didasarkan pada sifat – sifat teknis. Persaingan karet alam dengan karet sintetis merupakan penyebab timbulnya karet spesifikasi teknis. Karet sintesis yang permintaannya cenderung meningkat memiliki jaminan mutu dalam setiap bandelanya. Keterangan sifat teknis serta keistimewaan tiap jenis mutu karet sintesis disertakan pula. Hal ini diterapkan juga pada karet spesifikasi teknis. Karet ini dikemas dalam bongkahan kecil, berat dan ukurannya seragam, ada sertifikat uji coba laboratorium dan ditutup dengan lembaran plastic polietilen.

6. *Tyre rubber*

Tyre rubber adalah bentuk lain dari karet alam yang dihasilkan sebagai barang setengah jadi sehingga bisa langsung dipakai oleh konsumen, baik untuk pembuatan ban atau barang yang menggunakan bahan baku karet alam lainnya. *Tyre rubber* juga memiliki kelebihan, yaitu daya campur yang baik sehingga mudah digabung dengan karet sintesis.

7. Karet reklim atau *Reclaim Rubber*

Karet reklim adalah karet yang diolah kembali dari barang - barang karet bekas, terutama ban - ban mobil bekas dan bekas ban - ban berjalan. Karenanya, boleh dibilang karet reklim adalah suatu hasil pengolahan *scrap* yang sudah divulkanisir. Biasanya karet reklim banyak digunakan sebagai bahan campuran sebab bersifat mudah mengambil bentuk dalam acuan serta daya lekat yang dimilikinya juga baik. Produk yang dihasilkan juga lebih kokoh dan tahan lama dipakai. Sementara kelemahan dari karet reklim adalah kurang kenyal dan kurang tahan gesekan sesuai dengan

sifatnya sebagai karet bekas pakai. Oleh karena itu karet reklim kurang baik digunakan untuk membuat ban.

2.1.3 Sifat Karet Alam

Beberapa sifat karet alam diantaranya yaitu tahan terhadap suhu rendah, dapat menempel pada logam, memiliki ketahanan gesek dan robek yang tinggi, mampu menyerap atau meredam getaran dan suara (Santo Rubber. 2008).

Karet alam dapat dimodifikasi secara kimia melalui reaksi siklisasi menghasilkan karet alam siklis (KAS/Resipren 35), dengan menggunakan katalis asam-asam kuat (seperti asam sulfat dan asam p-toluensulfonat) atau katalis Friedl-Crafts (seperti FeCl_3 , SnCl_4 , dan TiCl_4). Modifikasi pada karet alam bertujuan untuk menghilangkan atau mengurangi jumlah ikatan rangkap yang dimiliki molekul karet alam (Alfa, 2002 ; Mirzataheri, 2006).

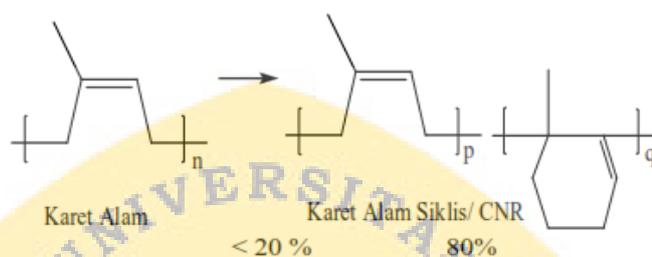
Modifikasi kimia karet alam yang paling utama adalah terkait dengan ikatan rangkap dua karbon-karbon dan introduksi gugus pemodifikasi (*modifier*) pada rantai karbon polimer cis-1,4-poliisoprena bertujuan untuk menghilangkan atau mengurangi jumlah ikatan rangkap yang dimiliki molekul karet alam sehingga sifat-sifat dan stabilitas karet alam dapat diaplikasikan dalam bidang yang lebih luas. Metode yang dapat digunakan untuk memodifikasi karet alam secara kimia adalah dengan pencangkokan (*grafting*).

Metode pencangkokan (*grafting*) pada permukaan bahan polimer adalah merupakan suatu variasi teknologi yang telah diketahui sangat mempengaruhi kenaikan sifat permukaan dari suatu bahan polimer (Wang, 2009). Metode pencangkokan (*grafting*) sangat berkembang dan memiliki fungsi yang sangat besar pada berbagai bidang misalnya pada serat dan kaca yang akan mempengaruhi dari stabilitasnya secara termal (Saihi, 2001).

2.1.4 Karet Alam Siklis

Karet alam siklis terjadi melalui reaksi pembentukan cincin enam karbon intramolekuler cis-1,4-poliisoprena menghasilkan karet alam siklis (Cydized Natural Rubber/ CNR). Pengurangan jumlah ikatan rangkap yang terjadi dalam reaksi siklisasi bervariasi sekitar 40-90% (Phinyocheep, 2014). Sifat produk karet

alam siklis bervariasi tergantung pada derajat siklisasi produk yang dihasilkan. Dengan kata lain jumlah ikatan rangkap yang masih terdapat pada produk mempengaruhi sifat karet alam siklis yang dihasilkan. Disamping itu bobot molekul juga berpengaruh terhadap sifat karet alam siklis tersebut. Rata-rata ukuran struktur siklis yang terbentuk selama proses siklisasi ditemukan bahwa tidak tergantung pada konsentrasi karet dan katalisnya tetapi ditentukan oleh temperatur reaksi siklisasi. Ikatan rangkap yang masih terdapat pada produk karet alam siklis lebih kecil dari 20% (Lee, D.F., 1963).



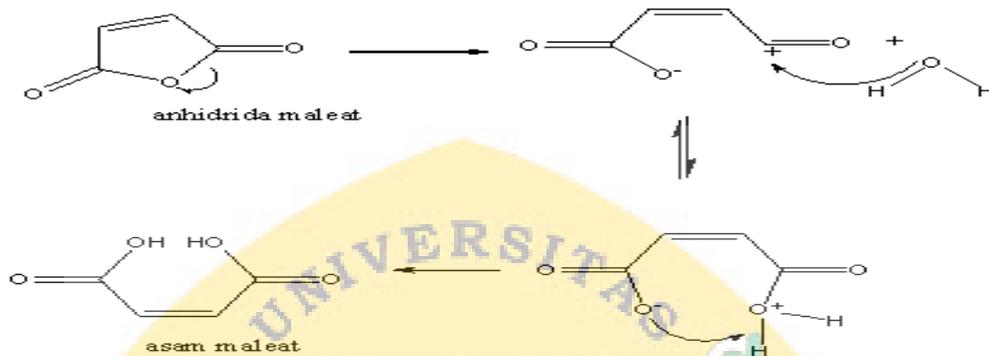
Gambar 2.2. Reaksi Siklisasi Karet Alam Menghasilkan Karet Alam Siklis

2.2 Maleat Anhidrat

Maleat anhidrat merupakan salah satu monomer polifungsional yang banyak digunakan memodifikasi material polimer untuk menghasilkan material teknik, bioteknik dan nanoteknik berkinerja tinggi, baik polimer alam maupun sintesis. Penggunaan maleat anhidrida telah berhasil memperbaiki sifat-sifat kopolimer cangkok seperti poliolefin, polistiren, poliamida dan juga biopolimer dapat terdegradasi, polisakarida dan karet alam dan sintesis. Introduksi molekul anhidrida maleat pada molekul nonpolar senyawa poliolefin dan karet mengatasi kelemahan akan rendahnya energi permukaan polimer ini, meningkatkan hidrofilitas permukaannya sehingga bermanfaat pada aplikasi di bidang pelapisan (*coating*) dan tinta cetak (*printing ink*) dan adhesinya terhadap polimer bersifat polar (poliamida), logam dan serat kaca (*glass fiber*) (Zakir M. O. Rzayev, 2011).

Tabel 2.2. Sifat – Sifat Maleat Anhidrat

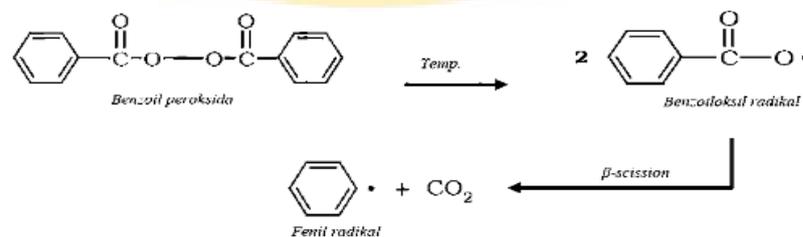
Deskripsi	Berwarna atau padatan putih
Bentuk molekul	$C_4H_2O_2$
Berat molekul	98.06 g/mol
Titik didih	$202^{\circ}C$
Titik cair	$52.8^{\circ}C$
Tekanan	0.1 ton $25^{\circ}C$
Kelarutan	Larut di air, eter, asetat, klorofom, aseton, etil asetat



Gambar 2.3. Struktur Kimia Maleat Anhidrat

2.3 Inisiator Benzoil Peroksida

Benzoil peroksida merupakan senyawa peroksida yang berfungsi sebagai inisiator dalam proses polimerisasi dan bahan pembentukan ikatan silang dari berbagai polimer dan materi polimer. Senyawa peroksida ini dapat digunakan sebagai pembentuk radikal bebas. Dengan paruh waktu 1 jam pada temperature $100^{\circ}C$. Penambahan sejumlah tertentu zat pembentuk radikal akan memberikan ikatan bagi bahan polimer (Carry, M.,1998), seperti pada Gambar 2.4. berikut :



Gambar 2.4. Mekanisme Dekomposisi Dari BPO

2.4 Metode Pencangkokkan (*Grafting*)

Faktor – faktor yang mempengaruhi daerah *grafting* pada polimer yaitu struktur dasar sebuah polimer, struktur dasar monomer dan komonomer, struktur dan konsentrasi inisiator, efisiensi kecepatan monomer dan inisiator dengan polimer, efisiensi kecepatan proses menentukan konsentrasi reaktan, suhu (Sigh R.P 1992).

Ada beberapa mekanisme pada metode pencangkokkan menurut Iwan Pranata Sitepu. 2009 yaitu :

1. Mekanisme radikal bebas

- Metode kimia / *chemical method* merupakan radikal bebas yang dilepaskan oleh inisiator seperti benzoil peroksida.
- Metode foto *grafting* yaitu kelompok khromopnik dipolimer menyerap radiasi elektro magnetik di daerah visibel dan elektromagnetik yang hasilnya pemutusan ikatan dan kemudian pada dekomposisi radikal menghasilkan inisiasi *grafting* seperti metilmetakrilat tergrafting pada poly (metil-vinil-keton).
- Metode radiasi *grafting* dalam metode ini kopolimer grafting dimulai dari daerah radikal pada rantai polimer dengan energi radiasi yang tinggi pada daerah vakum atau medium lainnya.
- Metode plasma *grafting*, metode ini merupakan *grafting* plastik dengan pemberian sinar pada suhu rendah yang merupakan sistem kompleks untuk elektron , atom, dan pelepasan atom dan molekul
- Metode kimia mekanik *grafting*, merupakan mekanisme yang bersifat reaktif dan ultrasonik yang dapat menyebabkan polimer mengalami degradasi yang disebabkan oleh radikal bebas.

2. Mekanisme ionik

- Metode anionik, merupakan *grafting* kopolimerisasi yang mengalami inisiasi oleh anion dengan reaksi basa dengan asam proton pada rantai utama polimer
- Metode kationik, merupakan reaksi inisiasi diantara alkil halida dan asam lewis merupakan contoh kationik grafting.

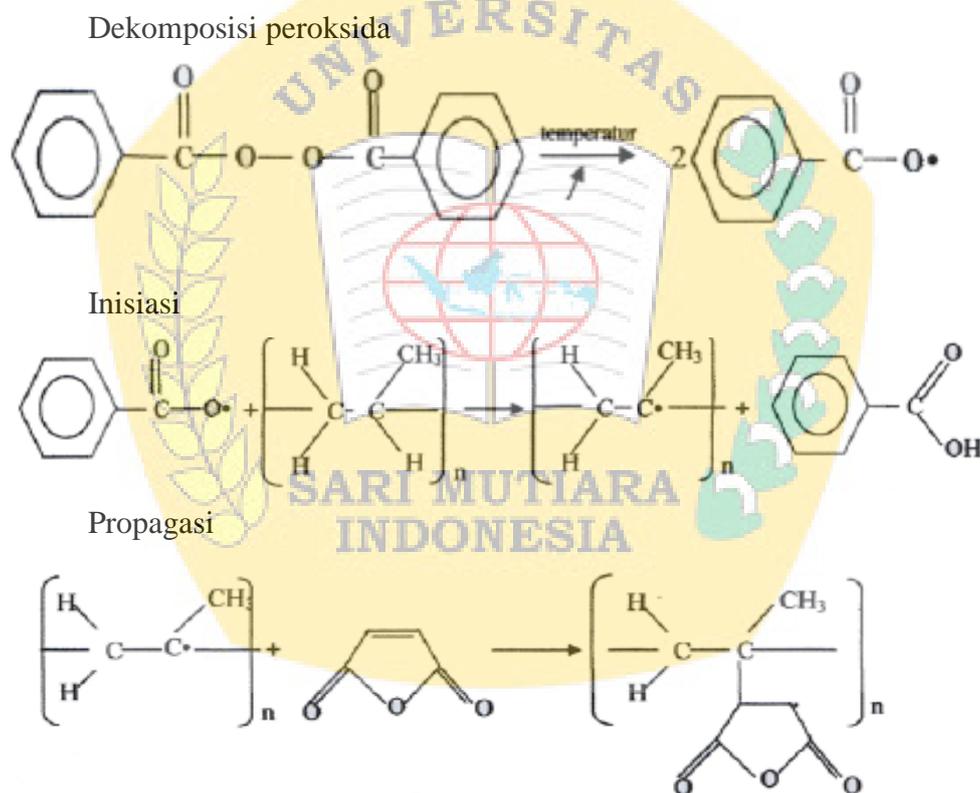
3. Mekanisme koordinasi

Stereospesifik inisiator memberikan stereo blok kopolimer yang mengandung suatu rangkaian isotaktik dan heterotaktik

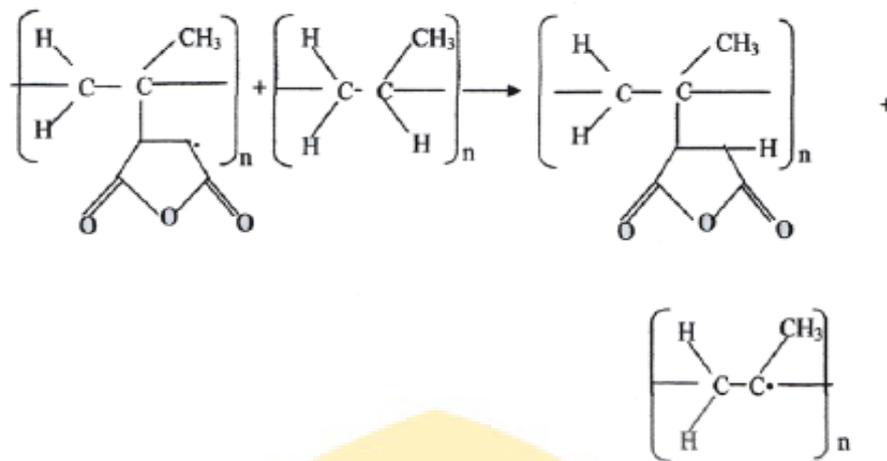
4. Mekanisme coupling, merupakan polimer yang mengandung hidrogen yang aktif digunakan dalam sintesis kopolimer grafting polyetilena oksida.

2.4.1 Mekanisme Pencangkokkan (*Grafting*)

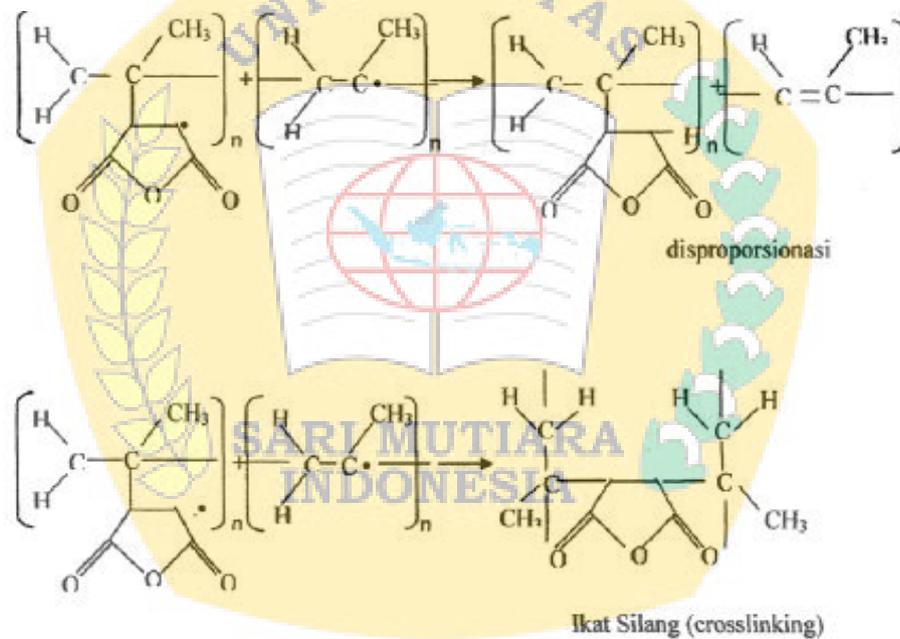
Mekanisme pencangkokkan dapat dilakukan dalam beberapa tahap seperti tahap dekomposisi peroksida, tahap inisiasi, tahap propagasi, tahap transfer rantai, tahap terminasi pada PP-g-MA (Iwan Pranata Sitepu.2009), seperti pada gambar 2.5 berikut :



Transfer Rantai



Terminasi

Gambar 2.5 Mekanisme Pencangkokan (*Grafting*)2.5 Derajat *Grafting*

Derajat *grafting* ditentukan dengan cara titrasi menggunakan larutan basa dalam etanol atau metanol seperti natrium hidroksida atau kalium hidroksida, dengan indikator phenolptalein. Sebelum titrasi dilakukan harus ditambahkan beberapa tetes air supaya gugus anhidrat terbuka menjadi karboksilat. Untuk melihat apakah *grafting* maleat anhidrat telah terjadi dapat diketahui dengan

membandingkan spektrum FTIR. Perhitungan derajat *grafting* dapat dilihat pada rumus dibawah (Iwan Sitepu 2009) :

$$\text{Bilangan Asam} = \frac{\text{mL KOH} \times \text{N KOH} \times 56,1}{\text{Berat Endapan (gr)}}$$

$$\text{Derajat Grafting (\%)} = \frac{\text{Bilangan asam} \times 98}{2 \times 56,1}$$

2.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Spektrofotometer FTIR digunakan untuk identifikasi suatu senyawa karena yang bersifat khas. Vibrasi ikatan kimia pada suatu molekul menyebabkan pita serapan hampir seluruhnya didaerah spektrum IR $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Untuk temperatur yang biasa molekul organik dalam keadaan tetap. Setiap ikatan mempunyai vibrasi regangan (*stretching*) dan ikatan tekuk (*bending*) yang mengasorbsi energi radiasi pada frekuensi tersebut. Vibrasi regangan merupakan terjadinya perubahan jarak antara dua atom terus menerus, yang terbagi dalam dua macam yaitu regang simetris dan tidak simetris. Vibrasi tekuk juga dimaksud terjadinya perubahan sudut antara dua ikatan kimia. Yang terbagi atas vibrasi tekuk dalam bidang, vibrasi deformasi, vibrasi rocking dan vibrasi keluar bidang.

Pita serapan polimer pada spektrum inframerah yaitu adanya ikatan C-H regangan pada daerah $2880 - 2900 \text{ cm}^{-1}$. Banyak faktor yang mempengaruhi frekuensi ikatan dalam molekul dan tidak mungkin memisahkan pengaruhnya suatu dari yang lain, seperti C=O dalam gugus keton (RCOCH_3) lebih rendah dari pada RCOCL perubahan frekuensi struktur C=O ini karena perbedaan masa diantara CH_3 dan CL

Transisi yang terjadi dalam serapan berkaitan erat dengan perubahan perubahan vibrasinya. Setiap ikatan dalam molekul mengalami gerakan vibrasi ke depan dan ke belakang yang konstan, rotasi atom, dan sedikit gerakan bengkokan. Ketika molekul mengabsorbsi sinar inframerah, gerakan molekul ini menaikkan intensitas. Oleh karena masing-masing frekuensi radiasi berkaitan dengan gerakan spesifik, maka jenis gerakan molekul yang dimiliki oleh sampel dapat dilihat dengan mengukur spektrum infra merahnya. Gugus fungsional yang ada dalam molekul dapat ditentukan dengan menginterpretasikan spektrum inframerah (F.W. Fifield dan D. Kealey, 2000).

Informasi mengenai struktur suatu senyawa dapat diperoleh dengan mempelajari daerah terjadinya absorpsi gugus fungsional. Daerah yang paling berguna untuk mengenal struktur senyawa adalah daerah 4000-1500 cm. Serapan setiap tipe ikatan (N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-C, C=C, C=N, dan sebagainya) hanya diperoleh dalam bagian-bagian kecil tertentu dari daerah vibrasi inframerah. Kisaran serapan yang kecil dapat digunakan untuk menentukan setiap tipe ikatan. Daerah 4000-2500 cm⁻¹ merupakan absorpsi yang disebabkan oleh regangan ikatan N-H, C-H, O-H, serta gerakan kontraksi. Ikatan O-H dan N-H menyerap pada daerah 3600-3300 cm⁻¹ dan regangan ikatan C-H terjadi dekat 3000 cm⁻¹. Daerah antara 2500-2000 cm⁻¹ adalah daerah tempat regangan ikatan rangkap tiga, untuk itu baik nitril (R-C≡N) maupun alkuna keduanya menunjukkan puncak di daerah ini. Daerah dari 2000-1500 cm⁻¹ mengandung serapan ikatan rangkap dua, ikatan C=O, C=N, C=C, menunjukkan serapan di daerah ini. Produk hasil sintesis diharapkan mempunyai serapan C=O, C=C, OH, dan serapan aromatis. Pada dasarnya spektrofotometri FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*) adalah sama dengan spektrofotometri IR dispersi, yang membedakannya adalah pengembangan pada sistem optiknya sebelum berkas sinar infra-merah melewati contoh (Da-Wen Sun, 2009)

