

## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Karet Alam

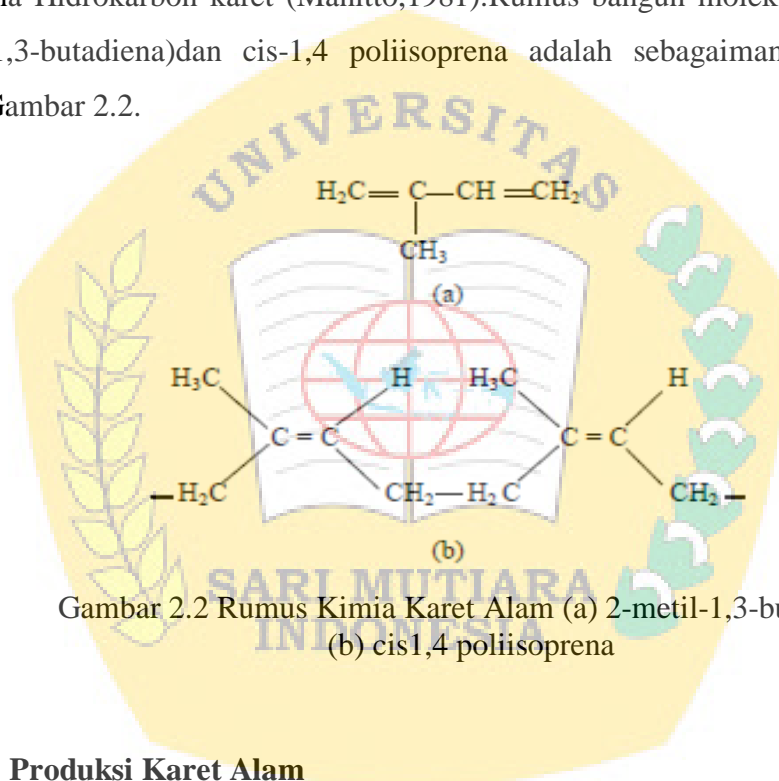
Karet alam (*Natural Rubber/NR*), dihasilkan dari tanaman karet (*Hevea brasiliensis*). Tanaman karet termasuk tanaman tahunan yang tergolong dalam famili Euphorbiaceae (Purseglove, 1984). Karet alam merupakan elastomer yang pada awalnya berasal dari lateks yang berpenampilan seperti susu yang ditemukan dalam getah tanaman. Bentuk yang dimurnikan dari karet alam adalah polyisoprene kimia, yang juga dapat diproduksi secara sintetis. Karet alam digunakan secara luas dalam berbagai aplikasi dan produk, seperti halnya karet sintesis. Karet alam merupakan polimer ideal untuk aplikasi teknik dinamis atau statis dalam penggunaan sehari-hari. Karet alam menghasilkan lateks atau emulsi lateks yang merupakan suatu sistem emulsi, dengan partikel karet sebagai fasa terdispersi dan air sebagai fasa pendispersi serta emulgator protein. Protein-protein tersebut memiliki fungsi yang khusus dalam metabolisme aliran lateks.

Protein utama yang terdapat pada partikel lateks dan mempengaruhi kuantitas lateks yang dihasilkan oleh suatu pohon karet adalah hevein dan memiliki sifat antrifugal (Van Parijs *et al.*, 1991). Getah yang diperoleh setelah dilakukan pengerjaan pada pohon karet yaitu, pohon karet yang telah cukup umur di deres batangnya, sehingga getahnya keluar, getah yang keluar inilah sering disebut dengan lateks (karet alam). Kemudian, diolah menjadi berbagai macam produk karet. Ini dapat dilakukan dengan cara melukai kulit pohon sehingga pohon akan memberikan respon yang menghasilkan lebih banyak lateks lagi seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Pohon Karet Alam *Hevea Brasiliensis*

Karet merupakan suatu polimer isoprene dan juga merupakan hidrokarbon dengan rumus umum monomer  $(C_5H_8)_n$ . Unit dasar dari karet alam adalah senyawa yang mengandung 5 atom karbon dan 8 atom hidrogen, dimana  $n$  adalah derajat polimerisasi yang merupakan banyaknya monomer berpolimerisasi membentuk polimer (Honggokusumo, 1978). Karet alam terdiri dari 1000-5000 unit isoprena yang berikatan secara kepala keekor (head to tail) dengan susunan geometri 98% cis-1,4-poliisoprena. Poliisopren mempunyai bobot molekul antara 400.000 – 1.000.000. Rumus molekul karet cis-1,4 poliisoprena dengan unit pembentuknya isoprena Hidrokarbon karet (Manitto,1981).Rumus bangun molekul isoprena (2-metil-1,3-butadiena)dan cis-1,4 poliisoprena adalah sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Rumus Kimia Karet Alam (a) 2-metil-1,3-butadiena  
(b) cis1,4 poliisoprena

### 2.1.1 Produksi Karet Alam

Karet Alam merupakan salah satu komoditas industri yang diprediksi memiliki prospek baik di masa depan. dengan itu Kementrian berkomitmen untuk meningkatkan nilai tambah karet alam melalui hilirisasi karena potensianya sangat besar sebagai bahan baku berbagai sektor industri. Selain itu kebutuhan karet alam dipasar domestik sekitar 600 ribu ton dari total produksi pertahunnya yang mencapai 3,3 juta ton.Selain itu berdasarkan data Gabungan Perusahaan Karet Indonesia (Gapkindo) memprediksi produksi karet tahun 2016 sebesar 3.182 juta ton, sementara pada tahun 2017 diproyeksikan bisa mencapai 3,277 juta ton atau naik sekitar 2,98%.

Pertumbuhan produksi Indonesia ini dapat dicapai melalui peremajaan atau penanaman baru karet yang cukup luas dengan perkiraan produksi pada tahun 2020 sebesar 3,5 juta ton dan tahun 2035 sebesar 5,1 juta ton (AnwarChairil, 2006).

### 2.1.2 Jenis-jenis Karet Alam

Ada beberapa macam karet alam yang dikenal, diantaranya merupakan bahan olahan. Bahan olahan ada yang setengah jadi atau sudah jadi. Ada juga karet yang diolah kembali berdasarkan bahan karet yang sudah jadi.

Jenis-jenis karet alam yang dikenal luas adalah :

#### a. Bahan olah karet

- Lateks kebun, adalah cairan getah yang didapat dari bidang sadap pohon karet.
- Sheet angin, adalah bahan olah karet yang dibuat dari lateks yang sudah disaring dan digumpalkan dengan asam semut, berupa karet sheet yang sudah digiling tetapi belum jadi.
- Slab tipis, adalah bahan olah karet yang terbuat dari latek yang sudah digumpalkan dengan asam semut.
- Lump segar, adalah bahan olah karet yang bukan berasal dari gumpalan lateks kebun yang terjadi secara alamiah dengan mangkuk penampung.

#### b. Karet Alam Konvensional

- Ribbed smoked sheet (RSS), adalah jenis karet berupa lembaran sheet yang mendapat proses pengasapan dengan baik.
- White crepe dan Pale crepe, merupakan crepe yang berwarna putih atau muda. White crepe dan Pale crepe juga ada yang tebal dan tipis.
- Estate brown crepe, merupakan crepe yang berwarna coklat.

Selain itu karena banyak dihasilkan oleh perkebunan besar atau estate.

- Compo crepe, adalah jenis crepe yang dibuat dari bahan lump, scrap pohon, potongan-potongan sisa dari RSS, atau slab basah. Scrap tanah tidak boleh digunakan.

- Thin brown crepe remills, merupakan crepe cokelat yang tipis karena digiling ulang.
  - Thick blanket crepes ambers, merupakan crepe blanket yang tebal dan berwarna cokelat.
  - Flat bark crepe, merupakan karet tanah atau earth rubber, yaitu jenis crepe yang dihasilkan dari scrapkaret alam yang belum diolah, termasuk scrap tanah yang berwarna hitam.
  - Pure smoked blanket crepe, merupakan crepe yang diperoleh dari penggilingan karet asap yang khusus berasal dari Ribbed smoked sheet, termasuk juga block sheet atau sheet bongkah, atau sisa dari potongan Ribbed smoked sheet
  - Off crepe, merupakan crepe yang tidak tergolong bentuk baku atau standar. Biasanya tidak dibuat melalui proses pembentukan langsung dari bahan lateks yang masih segar.
- c. Lateks Pekat Adalah jenis karet yang berbentuk cairan pekat, tidak berbentuk lembaran atau padatan lainnya.
- d. Karet Bongkah atau Block Rubber Adalah karet yang telah dikeringkan dan dikilang menjadi bendela-bendela dengan ukuran yang telah ditentukan.
- e. Karet spesifikasi teknis atau Crumb rubber Adalah karet yang sehingga terjamin mutu teknisnya.
- f. Tyre rubber Adalah bentuk lain dari karet alam yang dihasilkan sebagai barang setengah jadi sehingga bisa dipakai langsung oleh konsumen, baik untuk pembuatan ban atau barang yang menggunakan bahan baku karet alam lainnya.
- g. Karet reklim atau Reclaimed rubber Adalah karet yang diolah kembali dari barang-barang karet bekas. Boleh dibilang karet reklim adalah suatu hasil pengolahan scrap yang sudah divulkanisir.

(Tim penulis, 1992)

### 2.1.3 Sifat -Sifat Karet Alam

Sifat-sifat mekanik yang baik dari karet alam menyebabkannya dapat digunakan untuk berbagai keperluan umum seperti sol sepatu dan telapak ban kendaraan. Pada suhu kamar, karet tidak berbentuk kristal padat dan juga tidak berbentuk cairan.

Perbedaan karet dengan benda-benda lain, tampak nyata pada sifat karet yang lembut, fleksibel dan elastik. Sifat-sifat ini memberi kesan bahwa karet alam adalah suatu bahan semi cairan alamiah atau suatu cairan dengan kekentalan yang sangat tinggi namun begitu, sifat-sifat mekaniknya menyerupai kulit binatang sehingga harus dimastikasi untuk memutus rantai molekulnya agar menjadi lebih pendek. Proses mastikasi ini mengurangi keliatan atau viskositas karet alam sehingga akan memudahkan proses selanjutnya saat bahan-bahan lain ditambahkan. Banyak sifat-sifat karet alam ini yang dapat memberikan keuntungan atau kemudahan dalam proses pengerjaan dan pemakaiannya, baik dalam bentuk karet atau kompon maupun dalam bentuk vulkanisat.

Sifat fisik karet mentah dapat dihubungkan dengan dua komponen yaitu viskositas dan elastisitas yang bekerja secara serentak. Viskositas diperlukan untuk mengukur ketahanan terhadap aliran (deformasi). Terjadinya aliran pada karet yang disebabkan oleh adanya tekanan/ gaya disebabkan oleh dua hal, yaitu:

- a. Terlepasnya ikatan di dalam atau antara rantai poli isoprena seperti terlepasnya benang-benang yang telah dirajut. Hal ini terjadi pada tekanan yang rendah.
- b. Terlepasnya seluruh ikatan rantai poli isoprena dan satu monomer dengan monomer yang lain saling tindih akan membentuk kristal.

Dengan demikian komponen viskositas adalah irreversible dan dihitung sebagai aliran dingin (*cold flow*) dari karet mentah, sedangkan elastisitas energi yang diukur segera dikembalikan oleh karet setelah diberikan input energi kepadanya. Elastisitas menunjukkan jarak diantara ujung-ujung rantai poli isoprena.

### 2.1.4 Komposisi Karet Alam

Komposisi karet alam secara umum adalah senyawa hidrokarbon, protein, karbohidrat, lipida, persenyawaan organik lain, mineral, dan air. Besarnya persentase dari masing-masing bagian tersebut tidak sama, tergantung pada cara pengerjaan dan peralatan yang digunakan. Menurut Surya (2006).

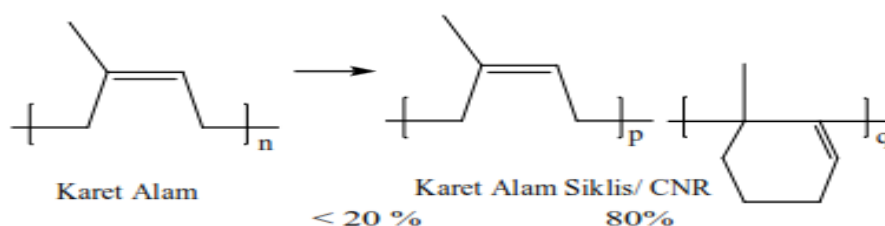
Tabel.2.1. Komposisi Karet Alam

No	Komponen	Komponen Dalam Lateks Segar (%)	Komponen Dalam Lateks Kering (%)
1	Karet Hidrokarbon	36	92-94
2	Protein	1,4	2,5-3,5
3	Karbihidrat	1,6	
4	Lipida	1,6	2,5-3,2
5	Persenyawaa Organik Lain	0,4	
6	Persenyawaan Anorganik	0,5	0,1-0,5
7	Air	58,5	0,3-1,0

### 2.2 Karet Alam Siklik

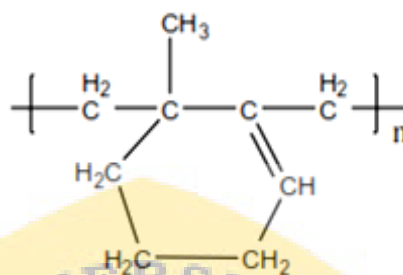
Karet alam siklis terjadi melalui reaksi pembentukan cincin enam karbon intramolekuler cis-1,4-poliisoprena menghasilkan karet alam siklis (Cyclized Natural Rubber/ CNR). Pengurangan jumlah ikatan rangkap yang terjadi dalam reaksi siklisasi bervariasi sekitar 40-90% (Phinyocheep, 2014).

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 2.3. Reaksi Siklisasi Karet Alam Menghasilkan Karet Alam Siklis.

Dalam pelaksanaannya, modifikasi kimia karet alam menggunakan banyak reaksi kimia diantaranya reaksi siklisasi, reaksi degradasi, reaksi halogenasi, reaksi hidrogenasi, reaksi epoksidasi, reaksi maleasi (maleinisation) maupun graft kopolimerisasi. Pengurangan jumlah ikatan rangkat yang terjadi dalam reaksi siklisasi bervariasi sekitar 40-90%. Beberapa peneliti sepakat dengan struktur karet alam siklis seperti gambar 2.4 (Lee, 1963)



Gambar 2.4. Struktur Siklik Karet Alam Siklis

Karet alam siklis adalah salah satu bahan penting yang digunakan secara luas dalam aplikasi teknik, penggunaannya terutama disebabkan oleh kelembutan alaminya dan kemudahan pembentukannya. Bagaimanapun, bahan pengisi perlu ditambahkan dengan maksud untuk menyiasati sifat-sifat alami yang tidak dikehendaki sehingga didapat suatu produk seperti yang diinginkan. Jenis dan jumlah bahan pengisi ditentukan terutama oleh karakteristik produk yang diinginkan dan kelenturannya. Bahan pengisi adalah campuran dari berbagai material termasuk di dalamnya arang hitam (*carbon black*), bahan mineral seperti *montmorillonite* (tanah liat), dan kalsium karbonat (Frounchi dkk., 2006; Dong dkk., 2006).

### 2.3 Modifikasi Kimia Karet Alam

Karet alam dapat dimodifikasi secara kimia melalui reaksi siklisasi menghasilkan karet alam siklis (KAS). Reaksi kimia yang dilakukan menggunakan asam-asam kuat (seperti asam sulfat, asam p-toluensulfonat) atau katalis friedel-crafts (seperti  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) (Tutorskii, 1964 dan Mirzataheri, 2000).

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 .

Modifikasi karet alam secara kimia merupakan upaya yang sangat penting untuk dapat mengoptimalkan performa karet alam, memperluas fungsi dan kemanfaatannya, serta meningkatkan harga karet alam (Mirzataheri, 2006). Adapun tujuan perlunya dilakukan modifikasi kimia karet alam adalah untuk memperbaiki kekurangan sifat karet alam, dan untuk mengubah karet alam menjadi material baru dengan sifat dan aplikasi tertentu. Metode yang dapat digunakan untuk memodifikasi karet alam secara kimia adalah dengan pencangkakan (*grafting*). (Carry, M.,1998).

Pengembangan bahan pengikat cat yang lebih ramah lingkungan melalui modifikasi kimia terhadap KAS dengan metode pencangkakan (*grafting*) telah dilakukan oleh Siregar (2015). Metode pencangkakan (*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 pencangkakan (*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).

#### **2.4 Asam Oleat**

Asam oleat atau asam *cis*-9-oktadekanoat adalah bahan oleokimia yang potensial tersedia dari berbagai sumber alam misalnya pada minyak zaitun 55-80% dan minyak sawit 39-45%. .Asam oleat merupakan bahan baku melimpah yang banyak terdapat dalam berbagai minyak nabati dan lemak hewani yang dapat digunakan dalam berbagai bidang industri oleokimia.



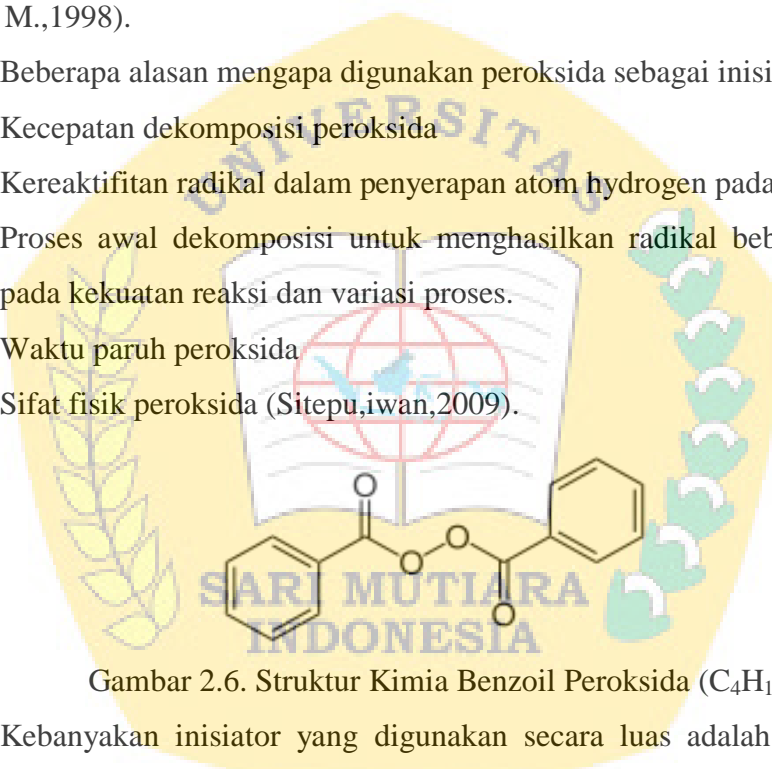


## 2.5 Inisiator Benzoil Peroksida

Benzoil peroksida merupakan senyawa peroksida yang berfungsi sebagai inisiator dalam proses polimerisasi dan dalam pembentukan ikatan silang dari berbagai polimer dan material polimer. Senyawa peroksida ini dapat digunakan sebagai pembentuk radikal bebas. Peroksida organik seperti benzoil peroksida diuraikan dengan mudah untuk menghasilkan radikal bebas benzoil. Benzoil peroksida mempunyai waktu paruh yang dipengaruhi tekanan dan suhu, waktu paruh relatif kecil yaitu 0,37 jam pada temperatur 100°C. Penambahan sejumlah tertentu zat pembentuk radikal akan memberikan ikatan bagi bahan polimer (Carry, M.,1998).

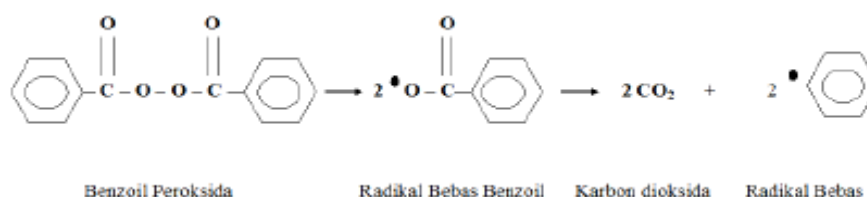
Beberapa alasan mengapa digunakan peroksida sebagai inisiator yaitu ;

- Kecepatan dekomposisi peroksida
- Kereaktifitan radikal dalam penyerapan atom hydrogen pada polimer.
- Proses awal dekomposisi untuk menghasilkan radikal bebas bergantung pada kekuatan reaksi dan variasi proses.
- Waktu paruh peroksida
- Sifat fisik peroksida (Sitepu,iwan,2009).



Gambar 2.6. Struktur Kimia Benzoil Peroksida ( $C_6H_5CO$ )<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

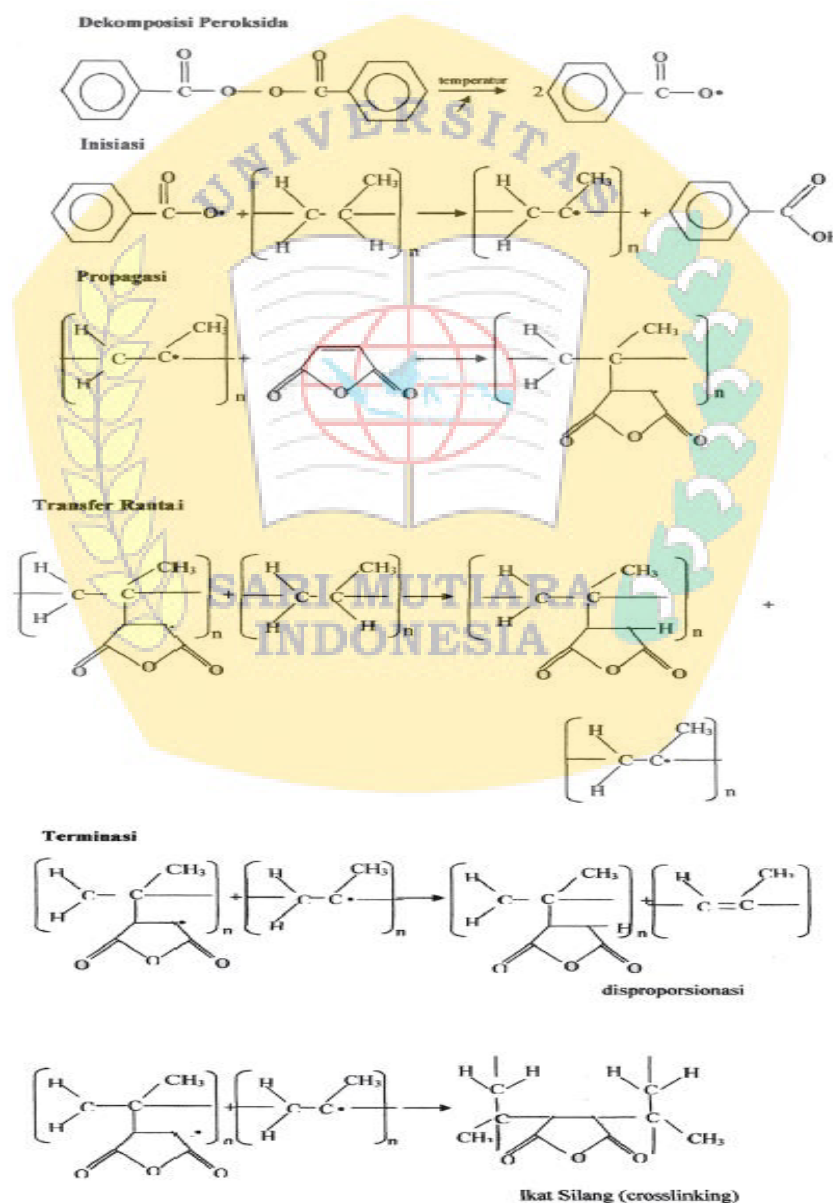
Kebanyakan inisiator yang digunakan secara luas adalah radikal bebas yang dihasilkan dari perurain peroksida. Peroksida organik seperti benzoil peroksida terurai secara homolitik menghasilkan radikal bebas benzoil. Kemudian radikal bebas benzoil diuraikan untuk membentuk karbon dioksida (CO<sub>2</sub>) dan radikal bebas fenil seperti ditunjukkan dalam mekanisme reaksi pada Gambar 2.7



Gambar 2.7. Penguraian Benzoil Peroksida.

Benzoil peroksida merupakan senyawa peroksida yang berfungsi sebagai inisiator dalam proses polimerisasi dan dalam pembentukan ikatan silang dari berbagai polimer dan material polimer. Senyawa peroksida ini dapat digunakan sebagai pembentuk radikal bebas. Penambahan sejumlah tertentu zat pembentuk radikal akan memberikan ikatan bagi bahan polimer, Zat pembentuk radikal yang dapat digunakan sebagai pembentuk ikatan adalah dari jenis peroksida (Billmeyer,W.F., 1962).

### 2.5.1 Dekomposisi Peroksida



Gambar 2.8. Mekanisme Dekomposisi Dari BPO

## 2.6 Metode Grafting

Metode pencangkakan telah banyak dimanfaatkan untuk modifikasi polimer alam dan polimer sintetik (polimer organik). Dari penelitian-penelitian yang telah dilakukan, metode pencangkakan telah dimanfaatkan antara lain mengubah komposisi dan hidrofilitas permukaan polimer (Wang and Brown,2004). Meningkatkan adhesi antara logam dengan film oksida logam amobilisasi enzim pada polimer memasukkan gugus peroksida memberikan sifat kepekaan polimer terhadap perubahan suhu memberikan sifat kepekaan polimer terhadap perubahan pH sifat katalis dan sifat penukar ion. Ada 5 metode grafting sebagai berikut:

1. Metode Kimia

Radikalbenas dilepaskan oleh inisiator seperti benzoil peroksida (BPO).

2. Metode Fotografiting

Kelompok khoroponik dipolimer menyerap radiasi elektro mangnetik pada daerah visible dan elekteomagnetik. Hasil pemutusan ikatan dan kemudian pada dekomposisi radikal dimana menghasilkan inisiasi grfating.

3. Metode Radiasigrafting

Pada rantai ini kopolimer gfrating dimulai pada daerah radikal pada rantai dengan energy radiasi yang tinggi pada daerah vakum atau medium lainnya.

4. Metode Plasmagrafiting

Grafting palstik seperti fiber dengan pemberian sinar. Dengan suhu yang rendah merupakan system fiber yang kompleks untuk electron, atom, spesies, ionisasi dan pelepasan atom dam molekul.

5. Metode Kimia Mekanik Grafting

Mekanisme yang bersifat reaktif dan ultrasonic menyebabkan polimer mengalami degradasi disebabkan oleh sebuah radikal bebas.

(Sing,R.P, 1992)

### 2.6.1 Derajat Grafting

Derajat Grafting dapat ditentukan dengan cara titrasi dengan menggunakan larutan basa dalam methanol atau etanol seperti natrium hidroksida atau kalium hidroksida, dengan indicator phenolptalein. Perlu diperhatikan sebelum titrasi dilakukan harus ditambahkan beberapa tetes air agar gugus anhidrida terbuka menjadi karboksilat. Untuk melihat apakah grafting anhidrida maleat telah terjadi dapat diketahui dengan membandingkan spektrum FTIR nya dengan spektrum FTIR polipropilena murni. Salah satu indikasi telah terjadi grafting ditandai dengan munculnya seprapan karbonil yang kas pada bilngan gelombang sekitar  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Eddyanto,2007).

### 2.7 Spektrofotometri Infra Merah (FTIR)

Spektrofotometri infra merah/Infra Red (IR) merupakan teknik yang umum digunakan untuk memperoleh informasi struktur molekul suatu senyawa. Daerah serapan inframerah terletak antara daerah tampak dan panjang gelombang mikro, pada kisaran panjang gelombang  $0,5\text{-}200\ \mu\text{m}$ . Daerah  $0,8\text{-}2,5\ \mu\text{m}$  disebut inframerah dekat dan daerah  $15\text{-}200\ \mu\text{m}$  disebut inframerah jauh. Molekul-molekul suatu senyawa mempunyai frekuensi vibrasi yang khas. Gugus fungsional ini mengabsorpsi radiasi infra merah dan menjadi energi vibrasi molekular. Spektrofotometri inframerah berkaitan dengan interaksi molekul dengan energi radiasi inframerah.

Pada temperatur baisesa molekul organik frekuensi vibrasinya dalam keadaan tetap. Masing-masing ikatan mempunyai vibrasi renggangan (*stretching*) dan vibrasi tekuk (*bending*) yang dapat mengadsorpsi energy radiasi pada frekuensi itu. Yang dimaksud vibrasi renggangan ini ada dua macam, yaitu renggangan simetris dan tidak simetris, Yang dimaksud vibrasi tekuk adalah terjadinya perubahan sudut antara dua ikatan kimia. Umumnya pita serapan polimer pada spektrum infra merah adalah ikatan C-H regangan pada daerah  $2880\text{ cm}^{-1}\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$  dan regangan dari gugus fungsi lain yang mendukung analisis suatu material.

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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> dan regangan ikatan C-H terjadi dekat 3000 cm<sup>-1</sup>. Daerah antara 2500-2000 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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).

Pada dasarnya teknik FT-IR adalah sama dengan infra merah biasa, kecuali dilengkapi dengan cara perhitungan Fourier Transform dan pengolahan data untuk mendapatkan resolusi dan kepekaan yang lebih tinggi (Wirjosentono, 1995)