

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Karet alam merupakan salah satu material polimer alam yang produksinya cukup berlimpah di Indonesia. Sebagai salah satu sumber daya alam terbarukan, karet alam ini telah banyak dimodifikasi secara kimia baik melalui siklisasi maupun epoksidasi menjadi produk polimer yang lebih relevan dengan kebutuhan saat ini. Salah satu diantaranya yaitu sebagai perekat dalam industri pelapis (*coating*) (McKeen, 2016; Yong *et al.*, 2019).

Karet alam siklis (KAS) ini merupakan turunan dari karet alam yang diperoleh melalui proses deproteinisasi lateks karet alam secara siklisasi pada kation menggunakan katalis asam seperti  $H_2SO_4$ ,  $H_2SnCl_4$ , maupun kombinasi dari katalis asam sulfat dengan benzotriklorida (Aritonang *et al.*, 2019; Widiarti *et al.*, 2017).

KAS ini merupakan produk unggulan dari industri hilir di wilayah Sumatera utara yaitu PT. Industri Karet Nusantara dengan produk yang dihasilkan berupa resin karet alam siklis atau disebut juga dengan *Resiprene-35*. Resin KAS ini memiliki karakteristik yang ringan, kaku, tahan panas, tahan air, tahan terhadap asam, basa, dan garam, tahan terhadap bahan-bahan kimia korosif lainnya. Resin ini banyak diaplikasikan secara komersial diantaranya yaitu sebagai pelapis, perekat, tinta cetak, cat kapal (Sitanggang & Eddyanto, 2019).

Resin KAS ini dalam proses pembuatannya tidak menggunakan bahan *volatile organic compound (VOCs)* yang berpotensi menjadi pemicu timbulnya penyakit kanker, sehingga resin KAS ini baik untuk diteliti dan dikembangkan. Resin KAS ini merupakan polimer yang bersifat nonpolar dengan sifat adhesinya yang cukup baik. Namun, ketika digunakan sebagai bahan pengikat cat maupun pelapis (*coating*) pada substrat poliolefin, seperti polietilen, maka sifat adhesi dan mekanis resin KAS ini menjadi lebih rendah. Oleh karena itu, diperlukan adanya suatu bahan promotor adhesi atau kompatibiliser yang dapat meningkatkan adhesi antara polietilen dengan resin KAS tersebut (Aritonang *et al.*, 2019; Wirjosentono *et al.*, 2018a).

Pengembangan untuk meningkatkan sifat adhesi resin KAS ini juga telah dilakukan melalui proses modifikasi kimia terhadap struktur resin KAS melalui metode pencangkokan (*grafting*) ataupun dengan metode pencampuran (*blending*) antara KAS dengan material polimer lainnya, serta dengan adanya penambahan kompatibiliser dan bahan pengisi kedalam matrix polimer tersebut agar meningkatkan sifat polimer komposit, seperti kekuatan tarik, dampak, daya rekat, dan ketahanan terhadap panas (Wirjosentono *et al.*, 2018a).

Beberapa penelitian mengenai modifikasi resin KAS ini diantaranya yaitu : Siregar *et al.* (2014) yang memodifikasi struktur KAS dengan monomer Maleat Anhidrat (MA) melalui metode *grafting* pada fasa leleh menggunakan internal mixer. Sementara itu Sitanggang & Eddyanto (2019) melakukan proses pencangkokan monomer MA pada KAS melalui metode *grafting* dengan teknik refluks menggunakan inisiator benzoil peroksida (BPO) dan mengkaji pengaruh penambahan konsentrasi inisiator, konsentrasi monomer, serta waktu reaksi. Hasil kajian tersebut menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi inisiator dan konsentrasi monomer telah meningkatkan persentase derajat *grafting*, namun semakin lama waktu reaksi menyebabkan terjadinya penurunan persentase derajat *grafting*. Ritonga *et al.* (2018) juga melakukan modifikasi pada KAS melalui pencangkokan monomer asam oleat pada rantai utama KAS menggunakan inisiator BPO dan bahan pengisi bentonit-cetil etil ammonium bromide (CTAB) dalam sistem pelarut menggunakan teknik refluks.

Polietilen merupakan poliolefin yang dibuat melalui proses polimerisasi olefin etilena. Polietilen ini bersifat termoplastik yang memiliki struktur linier dengan unit hidrogen dan karbon yang berulang. Umumnya polietilen ini banyak digunakan sebagai kemasan makanan terutama polietilen linear densitas rendah (LLDPE). Kelebihan dari LLDPE ini adalah ringan, tahan panas, tahan air, tidak mudah patah, dan tidak beracun. Selain itu, LLDPE ini juga memiliki fleksibilitas yang tinggi dan ketahanan yang baik terhadap pelarut kimia baik asam atau basa (Kissin, 2020; Wypych, 2016). Berdasarkan keunggulan sifat-sifat yang dimiliki oleh LLDPE tersebut, tentunya material LLDPE ini dapat menjadi suatu alternatif untuk dikombinasikan dengan karet alam siklis membentuk suatu campuran poliblend

Penelitian terdahulu sudah ada yang memadukan material poliolefin seperti Polipropilena (PP) dengan KAS menggunakan internal mixer internal. Namun, hasil morfologis menunjukkan bahwa kedua material polimer tersebut tidak dapat bercampur. Fakta ini telah menegaskan pentingnya penggunaan kompatibiliser dalam campuran poliblend (Wirjosentono *et al.*, 2018b).

Kompatibiliser dapat meningkatkan interaksi antara satu polimer dengan polimer lainnya karena pada salah satu bagian komponen kimia memiliki afinitas terhadap satu polimer, dan komponen kimia yang kedua memiliki afinitas terhadap polimer yang lain. Kompatibiliser ini akan mengurangi tegangan antar muka kedua fasa polimer dengan meningkatkan kelekatan antar muka kedua fasa (Johannes, 2013).

Mahendra *et al.* (2019) telah menggunakan beberapa kompatibiliser seperti PP-g-MA (*polibond 3002* dan *polibond 3200*) serta KAS-g-MA dalam melihat kompatibilitas antara PP sebagai matriks dengan KAS. dos Anjos *et al.* (2019) juga menggunakan kompatibilizer LLDPE-g-MA pada campuran poliamida-6 (PA6) dengan polietilen densitas rendah (LDPE). Lima *et al.* (2019) juga melakukan modifikasi pada glisidil metakrilat dan 2-etil akrilat membentuk kopolimer poliglisidilmetakrilat/polietiletakrilat (PGMA/PEHA) untuk digunakan sebagai kompatibiliser pada campuran PP dan PET. Oliveira *et al.* (2019) juga memanfaatkan PE-g-MA (*polibond 3009*) sebagai kompatibiliser pada nanokomposit polietilen densitas tinggi (HDPE), poli asam laktat (PLA), dan nano-PCC.

Asam oleat (AO) merupakan salah satu monomer reaktif yang telah dikembangkan beberapa tahun ini dalam memodifikasi material polimer. Monomer asam oleat dalam proses pencangkokan dapat memperbaiki sifat emulsi dan adhesi material cat emulsi berbasis air, karena AO merupakan asam lemak tidak jenuh yang memiliki ikatan rangkap, komposisi asamnya sama seperti MA dapat bereaksi dengan gugus hidroksil (Singh *et al.*, 2022).

Material KAS dan LLDPE, keduanya bersifat non polar tetapi tidak dapat bercampur dengan baik sehingga perlu digunakan kompatibiliser berupa AO yang dicangkokkan pada matriks LLDPE. Liu *et al.*, (2003) telah membuat kopolimerisasi *grafting* AO pada LDPE membentuk kopolimer LDPE-g-AO.

Kopolimerisasi *grafting* monomer asam oleat pada LLDPE ini melalui metode *grafting* pada fasa leleh menggunakan internal mixer dan inisiator BPO. Kopolimer LLDPE-g-AO tersebut dapat digunakan sebagai kompatibiliser yang dapat menyatukan kedua material baik LLDPE maupun KAS, sehingga kompatibilitas keduanya menjadi lebih baik.

Melalui metode *grafting* ini, bahan polimer dapat difungsionalisasikan sesuai dengan sifat yang dimiliki oleh monomer yang terikat secara kovalen tersebut tanpa adanya pengaruh dari struktur dasar dan sifat kimianya, sehingga hal tersebut mampu meningkatkan kekuatan adhesi polimer. Umumnya inisiator yang digunakan secara luas dalam proses *grafting* adalah radikal bebas yang dihasilkan dari penguraian peroksida. Inisiator BPO merupakan salah satu senyawa peroksida yang berfungsi sebagai inisiator dalam proses polimerisasi dan dalam pembentukan ikat silang dari berbagai polimer dan material polimer. Senyawa peroksida ini dapat digunakan dalam pembentukan radikal bebas, sehingga dapat digunakan dalam proses pencangkokkan monomer pada material polimer (Aritonang *et al.*, 2018, 2019).

Selain KAS, LLDPE, dan kompatibiliser LLDPE-g-AO, perlu dilakukan juga penambahan bahan pengisi yang dapat meningkatkan sifat mekanik komposit polimer tersebut. Pembuatan material komposit tersebut menggunakan bahan pengisi berskala nano dapat meningkatkan sifat dari material tersebut, diantaranya yaitu seperti : partikel silika ( $\text{SiO}_2$ ), zeolit, karbon *nanotube* (CNT), *graphene*, kristal nano pati, serat nano berbasis selulosa, nano kitin dan kitosan, nanobentonit-CTAB (Ritonga *et al.*, 2018, 2019).

Oliveira *et al.* (2019) telah menambahkan pengisi *precipitated calcium carbonate* (PCC) yang berukuran nanometer dalam campuran HDPE/PLA dengan adanya kompatibiliser HDPE-g-MA, dari penelitian tersebut menunjukkan bahwa partikel nano-PCC tidak hanya berperan sebagai pengisi dalam campuran polimer namun juga sebagai ko-kompatibiliser karena dapat mengadsorpsi salah satu material dari campuran tersebut. Zapata *et al.* (2019) telah melakukan modifikasi permukaan pada nanopartikel PCC dengan menggunakan AO sebagai surfaktan yang selanjutnya disebut dengan organo-PCC (O-PCC) sehingga terdispersi dengan baik serta lebih menyatu secara kompatibel ke dalam matriks HDPE.



Bahan pengisi yang umumnya banyak digunakan dalam pembuatan cat adalah kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ).  $\text{CaCO}_3$  yang diendapkan atau disebut juga *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) merupakan  $\text{CaCO}_3$  yang cukup banyak digunakan sebagai bahan pengisi dalam pembuatan cat, kertas, dan lainnya. Partikel PCC dalam ukuran skala nanometer, tentunya dapat meningkatkan sifat mekanik nanokomposit yang dihasilkan. Menurut Zapata *et al.* (2019) bahwa adanya modifikasi pada nanopartikel PCC dengan asam oleat dapat menghasilkan O-PCC yang lebih bersifat hidrofobik pada bagian permukaan, sehingga dapat terdispersi secara merata (tidak terjadi penggumpalan) pada nanokomposit tersebut. Jadi, adanya bahan pengisi dalam campuran polimer tersebut diyakini dapat meningkatkan sifat mekanis, termal, dan morfologinya.

Berdasarkan pemaparan latar belakang diatas maka perlu dilakukan penelitian mengenai preparasi dan karakterisasi material nanokomposit LLDPE / resin KAS menggunakan pengisi *Organo-Precipitated Calcium Carbonate* (O-PCC) dengan adanya kompatibiliser LLDPE-g-AO melalui metode pencampuran pada fasa leleh menggunakan internal mixer dengan kompatibilitas dan sifat mekanis yang lebih baik, sehingga dapat diaplikasikan sebagai bahan pengikat cat.

## 1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas, maka perumusan masalah sebagai berikut :

- 1) Bagaimanakah karakteristik nanopartikel PCC yang telah dimodifikasi dengan asam oleat membentuk *Organo-Precipitated Calcium Carbonate* (O-PCC) ?
- 2) Apakah monomer AO dapat dicangkokkan (*grafting*) pada rantai utama LLDPE dengan adanya inisiator BPO melalui metode kopolimersasi *grafting* yang dibuat melalui fasa leleh menggunakan internal mixer ?
- 3) Bagaimanakah karakteristik dan kompatibilitas campuran LLDPE dan KAS dengan adanya penambahan kompatibiliser LLDPE-g-AO yang dibuat melalui fasa leleh menggunakan internal mixer ?
- 4) Apakah sifat mekanik dan karakteristik material nanokomposit LLDPE/KAS mengalami peningkatan dan kompatibilitas yang lebih baik setelah adanya kompatibiliser LLDPE-g-AO dan bahan pengisi O-PCC ?

### 1.3 Tujuan Penelitian

Adapun yang menjadi tujuan dalam penelitian ini adalah :

- 1) Untuk mempelajari proses modifikasi nanopartikel PCC menggunakan asam oleat sebagai surfaktan yang membentuk *Organo Precipitated Calcium Carbonate* (O-PCC).
- 2) Untuk mempelajari teknik pencangkakan dalam pembuatan kopolimer LLDPE-g-AO melalui fasa leleh dengan adanya inisiator BPO menggunakan internal mixer.
- 3) Untuk menganalisis karakteristik dan kompatibilitas campuran LLDPE dan KAS dengan adanya kompatibiliser LLDPE-g-AO yang dibuat melalui fasa leleh menggunakan internal mixer.
- 4) Untuk menghasilkan material nanokomposit LLDPE/KAS dengan sifat mekanik serta kompatibilitas yang lebih baik setelah penambahan kompatibiliser LLDPE-g-AO dan bahan pengisi O-PCC.

### 1.4 Hipotesis Penelitian

Adapun yang menjadi hipotesis dalam penelitian ini adalah :

- 1) Nanopartikel PCC dapat dimodifikasi dengan memanfaatkan senyawa AO sebagai bahan surfaktan nonionik yang memiliki gugus hidrofilik dan hidrofobik melalui metode adsorpsi larutan dengan pelarut nonpolar membentuk O-PCC.
- 2) Monomer AO yang memiliki ikatan rangkap dapat tercangkok pada rantai LLDPE yang diinisiasi melalui reaksi radikal oleh BPO pada fasa leleh menggunakan internal mixer.
- 3) Campuran LLDPE dan KAS dapat menjadi kompatibel setelah adanya kompatibiliser LLDPE-g-AO yang mampu meningkatkan interaksi diantara kedua material polimer melalui teknik pencampuran pada fasa leleh menggunakan internal mixer.
- 4) Nanokomposit LLDPE / KAS dengan adanya kompatibiliser LLDPE-g-AO dan pengisi O-PCC dapat menghasilkan sifat mekanik dan kompatibilitas dari nanokomposit polimer tersebut melalui interaksi antar muka antara kedua material polimer dengan adanya kompatibiliser dan bahan pengisi.

### 1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat dalam bidang kimia material polimer terutama mengenai :

- 1) Teknik modifikasi partikel PCC menggunakan bahan dari asam lemak bebas seperti asam oleat sebagai surfaktan agar dapat membentuk O-PCC yang kompatibel dan terdispersi secara merata pada permukaan campuran polimer lainnya.
- 2) Teknik pencangkokan AO pada LLDPE sehingga menghasilkan kopolimer yang dapat digunakan sebagai kompatibiliser dalam pembuatan polimer komposit yang berbeda fasa.
- 3) Produk bahan pengikat (*binder*) ataupun pelapis (*coating*) yang mampu berikatan dengan material poliolefin termoplastik serta bebas kandungan VOCs sehingga berdampak baik terhadap kesehatan dan lingkungan.

### 1.6 Kebaruan Penelitian

Adapun kebaruan dalam penelitian ini yaitu :

- 1) Campuran poliolefin dengan KAS merupakan campuran yang inkompatibel yang telah dikembangkan menggunakan beberapa jenis kompatibiliser atau *coupling agent*. Penelitian ini membuat polipaduan antara material polietilen, KAS, dan kompatibiliser. Adanya LLDPE-g-AO sebagai kompatibiliser dalam penelitian ini merupakan terobosan baru dalam pengembangan kopolimer cangkok LLDPE dengan monomer AO dan inisiator BPO. Kebaruan penelitian ini adalah campuran polimer LLDPE/KAS/LLDPE-g-AO menggunakan material poliolefin jenis LLDPE dan kompatibiliser LLDPE-g-AO.
- 2) Modifikasi organik PCC nanopartikel dengan AO menghasilkan O-PCC yang lebih bersifat hidrofobik dan dapat terdispersi dengan baik pada campuran polimer. Penelitian ini membuat komposit polimer dari campuran polimer LLDPE/KAS/LLDPE-g-AO dan bahan pengisi O-PCC. Kebaruan dalam penelitian ini adalah komposit polimer LLDPE/KAS/LLDPE-g-AO/O-PCC menggunakan bahan pengisi nanopartikel PCC yang telah dimodifikasi dengan asam oleat.