

## Proses Reaktif Antioksidan dalam Polipropilen

Neng Sri Suharty

Fakultas MIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta

---

### Abstrak

Proses reaktif adalah suatu reaksi kimia antioksidan reaktif terhadap polipropilen (PP) yang dilakukan pada suhu lelehnya dibantu inisiator 2,5-dimetil 2,5-di-tertiaributilperoksi heksan (Trigonox 101) baik mempergunakan koagen atau tidak.

Proses reaktif dapat meningkatkan efisiensi ikatan reaktif antioksidan terhadap PP. 4-akriloloksi-2,2,6,6-tetra metil piperidin (AOTP) dan 1-akrilol-4-akriloloksi-2,2,6,6-tetra metil piperidin (AATP) masing-masing mampu mencapai efisiensi ikatan 50 dan 100%. Pemakaian koagent Tri-metilol propan tri-akrilat (Tris) akan lebih meningkatkan efisiensi ikatan antioksidan.

Masterbat PP diproses secara reaktif yang komposisi antioksidan nya 3,5-di-tert.-butil-4-hidroksi benzil akrilat (DBBA)/2-hidroksi-4-(beta akrilat etoksi) benzophenon (HAEB)/Tris dengan ratio berat 2/6/2 memberikan aktifitas penstabil UV yang tinggi baik sebelum maupun sesudah ekstraksi, dibandingkan dengan stabiliser komersial yang lain.

*Kata kunci: Proses reaktif, antioksidan reaktif, efisiensi ikatan, materbat*

---

## Reactive Processing of Antioxidant onto Polypropylene

### Abstract

Reactive process is defined as a chemical reaction of reactive antioxidant with or without coagent onto the polimer PP in the melt using free radical initiator 2,5-dimethyl 2,5-di-tertiarybutylperoxy hexane (Trigonox 101).

The reactive processing can be enhanced the binding efficiency of reactive antioxidant; such as: 4-acryloyloxy-2,2,6,6-tetra methyl piperidine (AOTP) and 1-acryloyl-4-acryloyloxy-2,2,6,6-tetra methyl piperidine (AATP) can be extended up to 50% and 100% respectively. Using coagent Tri methylol propane tri-acrylate (Tris) can also increase the binding efficiency.

The masterbatches reactive processing containing 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy benzyl acrylate (DBBA)/ 2-hydroxy-4-(beta acrylate ethoxy) benzophenone (HAEB)/Tris at a weight ratio 2/6/2 give the highest UV stabilising activity before and after extraction, compared with that of others commercial stabilisers.

*Key words: reactive processing, reactive antioxidant, binding efficiency, masterbatch*

---

Telah dipresentasikan dalam Seminar Nasional : Perkembangan Peneliti Wanita, di Jurusan Kimia, FMIPA Undip, Semarang, 27 April 2000

## PENDAHULUAN

### Plastik

Plastik adalah polimer yang pemakaiannya saat ini cukup luas, mulai dari peralatan rumah tangga, bangunan, kendaraan, industri bahkan

sampai pada peralatan pesawat luar angkasa. Plastik disenangi karena sifatnya yang ringan, mudah diproses, mudah dibentuk dan yang tak kalah pentingnya harganya yang murah. Keberadaan plastik mampu

menyisihkan sederetan materi tradisional seperti: logam, kayu, kertas dan lain sebagainya. Disamping kelebihan sifat-sifat tersebut ternyata materi plastik mempunyai kelemahan yaitu mudah terdegradasi oleh reaksi oksidasi baik oleh sinar UV maupun pengaruh panas. Umumnya penambahan penstabil (stabiliser) pada pemrosesan plastik untuk barang jadi hanya dicampurkan secara fisik pada suhu tertentu. Hasil pemrosesan plastik cara ini meskipun sifat degradasi plastik dapat dihindari namun bila materi plastik tersebut berhadapan langsung dengan pelarut yang agresif maka kandungan penstabil akan lepas dan plastik menjadi mudah terdegradasi. Untuk mengatasi kelemahan sifat ini dapat dilakukan proses reaktif yang mampu mengikatkan penstabil terhadap matrik polimer secara kimia.

### **Antioksidan**

Senyawa aditif yang ditambahkan terhadap polimer untuk menstabilkan polimer dari sifat degradasi disebut penstabil (stabiliser). Mengingat degradasi yang terjadi tersebut adalah reaksi oksidasi maka senyawa aditif yang menstabilkan dari pengaruh oksidasi disebut antioksidan (AO). Penambahan antioksidan kedalam materi polimer secara fisik akan mudah hilang. Lepasnya antioksidan tersebut bukan hanya akan menurunkan kualitas materi polimer yang bersangkutan namun juga yang tidak kalah pentingnya adalah dapat mencemari alam/lingkungan sekitarnya dan mungkin dapat membahayakan. Pada proses reaktif digunakan suatu antioksidan yang mempunyai gugus reaktif, selanjutnya disebut antioksidan reaktif. Kandungan gugus reaktif boleh lebih dari satu, dengan pengertian

semakin banyak gugus reaktif maka kemungkinan reaksi antioksidan pada matrik polimer semakin besar. Untuk lebih meningkatkan daya reaksi ini juga dapat dibantu suatu senyawa koagen yang berfungsi sebagai kepanjangan tangan antioksidan sehingga kemungkinan antioksidan berikatan terhadap polimer lebih besar. Koagen sebaiknya harus mempunyai gugus reaktif lebih dari dua yang mampu berikatan baik dengan antioksidan maupun polimer sekaligus. Namun reaksi samping yang mungkin timbul adalah crosslinking dan homopolimer dari koagen itu sendiri.

### **Proses Reaktif**

Proses polimer dengan antioksidan yang biasa dilakukan dengan bantuan pemanasan pada suhu diatas titik leleh dan pengadukan secara fisik. Sedangkan yang dimaksud dengan proses reaktif hampir sama seperti proses biasa, perbedaannya proses reaktif dibantu inisiator radikal bebas dan mempergunakan antioksidan reaktif. Proses reaktif mampu mereaksikan suatu antioksidan reaktif terhadap materi polimer agar dapat terikat langsung pada kerangka karbon polimer, hasil persenyawaan olahan ini disebut masterbat. Proses ini berlangsung secara reaksi kimia pada keadaan polimer meleleh sehingga ikatan polimer-antioksidan yang terbentuk tidak akan mudah lepas oleh pengaruh fisik. Untuk menentukan keberadaan antioksidan dalam matrik polimer maka ditentukan efisiensi ikatan. Kondisi efisiensi ikatan optimal antioksidan ditentukan baik pengaruh fisik maupun kimia pada proses tersebut. Pengaruh fisik adalah temperatur dan waktu proses, adanya inisiator dalam sistem akan sangat berpengaruh terhadap temperatur dan

waktu proses dibandingkan bila tanpa inisiator. Pengaruh yang lain adalah kimia, yang meliputi: konsentrasi inisiator, jenis dan konsentrasi antioksidan, jenis dan konsentrasi coagent.

## **METODOLOGI PENELITIAN**

### **Bahan**

1. Polimer yang dipakai adalah polipropilen (PP) belum distabilkan
2. Antioksidan yang dipergunakan adalah: 3,5-di-tert.-butil-4-hidroksi benzil akrilat (DBBA), 2-hidroksi-4-(beta akrilat etoksi) benzophenon (HAEB), 4-akriloloksi-2,2,6,6-tetra metil piperidin (AOTP) masing-masing AO dengan satu gugus reaktif; dan 1-akrilol-4-akriloloksi-2,2,6,6-tetra metil piperidin (AATP) yang mempunyai dua gugus reaktif.
3. Koagen yang dipergunakan: Trimetilol propan tri-akrilat (Tris) dan Divinil benzen (DVB)
4. Inisiator radikal bebas yang dipakai pada proses ini adalah 2,5-dimetil 2,5-di-tertiar butilperoksi heksan (Trigonox 101).
5. Pelarut ekstraksi yang dipakai adalah diklorometan (DCM) yang dapat melarutkan sempurna DBBA, HAEB, AATP dan AOTP.
6. Penstabil UV yang beredar dalam perdagangan yang dipergunakan sebagai pembanding adalah Cyasorb UV-531 dan Tinuvin 770.

### **Metoda**

Persenyawaan antioksidan terhadap matrik polimer PP dilakukan

dengan mesin proses Hampden Rapra Torquerheometer sejumlah 30g PP yang mengandung 10% AO dibantu inisiator diproses pada suhu optimum 180°C selama 10 menit dalam sistem tertutup, untuk selanjutnya hasil persenyawaan ini disebut masterbat (MB). Masterbat ini kemudian dibuat film dengan ketebalan 0,2 mm dengan mesin pengepres listrik Daniels.

Uji keberadaan antioksidan (efisiensi ikatan) dilakukan secara sokhletasi dan spektroskopi infra merah dan atau UV.

Pengukuran indek laju leleh (melt flow index, MFI) dilakukan dengan menggunakan Melt Flow Indexer, Davenport pada suhu  $230 \pm 5^\circ\text{C}$  untuk PP, dengan satuan gram/10 menit.

Pemaparan (aging) iradiasi UV terhadap film PP masterbat yang sudah diencerkan mengandung 0.4% antioksidan baik sebelum dan sesudah ekstraksi dilakukan dalam UV kabinet, dengan menentukan lama waktu rapuhnya (embrittlement time, ET) dalam satuan jam.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Keberadaan Antioksidan pada matrik polimer**

Untuk menentukan kondisi proses yang optimal maka perlu di variasi suhu proses, waktu proses, konsentrasi AO, konsentrasi inisiator dengan memperhatikan nilai efisiensi ikatan yang tinggi juga indek laju leleh yang masih dapat diterima. Tabel 1 menunjukkan bahwa masterbat yang mengandung 10% DBBA diproses reaktif dengan inisiator Trig.101 0,02 m.r. pada 180°C ternyata efisiensi ikatan meningkat dengan semakin lamanya proses. Dalam hal lain lamanya proses juga sejalan dengan

naiknya indek laju leleh yang berarti terjadi pemutusan ikatan dari molekul besar.

Tabel 2 memberikan informasi naiknya suhu proses sesuai dengan kenaikan efisiensi ikatan yang mencapai maksimal pada suhu 180°C, pada kenaikan suhu berikutnya efisiensi ikatan menurun kembali. Dari sisi lain naiknya suhu diikuti dengan naiknya indek laju leleh yang berarti terjadi pemutusan ikatan atom C-C dari molekul besar, menjadi yang lebih

kecil. Pengaruh konsentrasi inisiator adalah mengaktifkan PP membentuk radikal untuk berikatan dengan DBBA, oleh karena itu semakin naik konsentrasi inisiator, maka efisiensi ikatan juga naik. Namun adanya radikal bebas yang berlebihan juga dapat melakukan degradasi pada polimer itu sendiri, hal ini juga terlihat perubahan yang terjadi pada indek laju leleh yang juga meningkat dengan naiknya konsentrasi inisiator

**Tabel.1:** Efisiensi ikatan dan MFI dari masterbat mengandung 10% DBBA dan 0,02 m.r. [I]/[DBBA] dalam PP diproses pada 180°C pada berbagai waktu dalam sistem tertutup.

No	Waktu Proses (mnt)	[Trig.101]/[AO] m.r	Ikatan (%)	MFI g/10 mnt
1	5	0,02	20	1,09
2	10	0,02	40	1,65
3	15	0,02	43	2,12
4	20	0,02	45	3,10

**Tabel.2:** Pengaruh waktu proses terhadap efisiensi ikatan dan MFI dari masterbat PP mengandung 10% DBBA diproses dengan 0,02 m.r. [I]/[DBBA] pada 180°C selama 10 menit dalam sistem tertutup.

No	Suhu proses oC	[Trig.101]/[AO] m.r	Ikatan (%)	MFI g/10 mnt
1	160	0,02	17	0,99
2	170	0,02	28	1,02
3	180	0,02	40	1,65
4	190	0,02	35	1,95
5	200	0,02	30	2,45

**Tabel.3:** Pengaruh konsentrasi inisiator terhadap efisiensi ikatan dan MFI dari masterbat mengandung 10% DBBA dalam PP diproses pada 180°C selama 10 menit dalam sistem tertutup.

No	Konsentrasi DBBA	[Trig.101]/[AO] m.r	Ikatan (%)	MFI g/10 mnt
1	10	0,002	20	0,42
2	10	0,010	17	0,82
3	10	0,020	40	1,65
4	10	0,030	65	4,12

Pengaruh konsentrasi antioksidan DBBA dari variasi 3% sampai dengan 20%, menunjukkan pola menaik dengan maksimal ikatan terjadi pada konsentrasi 6 dan 10%, sedangkan pada konsentrasi yang lebih tinggi ternyata efisiensi ikatan menurun, terjadinya penurunan dapat disebabkan pada konsentrasi tinggi memungkinkan terjadi reaksi homopolimerisasi DBBA. Perubahan konsentrasi DBBA tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap indeks laju leleh.

Kondisi proses reaktif yang optimal terhadap DBBA dalam PP adalah waktu proses 10 menit, suhu 180°C, konsentrasi DBBA 10% dan ratio konsentrasi inisiator dan DBBA adalah 0,02 molar ratio dapat mencapai efisiensi ikatan 40% dan MFI 1,65 g/10 menit. Kondisi ini untuk selanjutnya disebut kondisi standar Untuk meningkatkan daya ikat DBBA (40%) terhadap polipropilen maka dipergunakan senyawa koagen Tris dan atau DVB. Tabel 5 menunjukkan bahwa dengan konsentrasi koagen 2% dan DBBA 3% dibantu inisiator 0,002 m.r. ternyata daya ikat DVB lebih tinggi dibanding koagen Tris. Untuk

mendapatkan efisiensi ikatan yang maksimal dari DBBA maka dicari komposisi yang tepat baik dengan koagen DVB maupun Tris. Tabel 6 menunjukkan bahwa komposisi DBBA/Tris dengan ratio 6/4 mencapai efisiensi ikatan 91% dan MFI 1,19 g/10 menit. Sedangkan komposisi DBBA/DVB dengan ratio 6/4 menghasilkan peningkatan efisiensi ikatan 93%, hanya saja nilai indeks laju leleh amat rendah 0,16 g/10 menit hal ini mengindikasikan bahwa proses kimia yang terjadi pada masterbat tersebut terjadi crosslinking yang membentuk senyawa dengan berat molekul yang sangat tinggi.

Pada Tabel 7 memberikan informasi berbagai jenis antioksidan mempunyai daya ikat terhadap polimer yang berbeda pula. DBBA, HAEB dan AOTP adalah antioksidan reaktif dengan satu gugus reaktif, efisiensi ikatan hanya mencapai 40 sampai dengan 73%. Sedangkan AATP suatu antioksidan dengan dua gugus reaktif mampu berikatan sempurna sampai 100%. Ini suatu kenyataan bahwa daya ikat bertambah dengan bertambahnya gugus reaktif.

Tabel.4: Pengaruh konsentrasi DBBA terhadap efisiensi ikatan dan MFI dari masterbat PP diproses pada 0,02 m.r. [I]/[DBBA] pada 180°C selama 10 menit dalam sistem tertutup.

No	Konsentrasi DBBA	[Trig.101]/[AO] m.r	Ikatan (%)	MFI g/10 mnt
1	PP diproses	-	-	0,58
2	PP diproses	0,002	-	1,34
3	PP diproses	0,020	-	17,37
4	3	0,02	15	1,46
5	6	0,02	40	1,63
6	10	0,02	40	1,65
7	15	0,02	31	1,78
8	20	0,02	27	1,86

Tabel.5: Pengaruh jenis coagent dengan konsentrasi 2% terhadap efisiensi ikatan dari masterbat PP mengandung 3% DBBA diproses pada 0,002 m.r.[I]/[DBBA] pada 180°C selama 10 menit dalam sistem tertutup.

No	Konsentrasi DBBA	[Trig.101]/[AO] m.r	Coagen [2%]	Ikatan (%)
1	3	0,002	0	0
2	3	0,002	Tris	9
3	3	0,002	DVB	15

Tabel.6: Pengaruh berbagai komposisi 10% (DBBA/Tris) dan (DBBA/DVB) terhadap efisiensi ikatan dan MFI dari masterbat PP diproses pada 0,02 m.r.[I]/[DBBA] pada 180°C selama 10 menit dalam sistem tertutup.

No	Ratio DBBA/Tris	[Trig.101]/[AO] m.r	Ikatan (%)	MFI g/10 mnt
1	5/5	0,02	94	1,74
2	6/4	0,02	91	1,19
3	7/3	0,02	84	0,95
4	8/2	0,02	65	0,78
	Ratio DBBA/DVB			
1	5/5	0,02	95	0,10
2	6/4	0,02	93	0,16
3	7/3	0,02	84	0,22
4	8/2	0,02	68	0,30

Tabel.7: Pengaruh berbagai AO reaktif terhadap efisiensi ikatan dari masterbat PP konsentrasi 10% diproses pada 0,002-0,020 m.r.[I]/[DBBA] pada 180°C selama 10 menit dalam sistem tertutup.

No	Antioksidan Reaktif 10%	[Trig.101]/[AO] m.r	Ikatan (%)
1	DBBA	0,020	40
2	HAEB	0,005	73
3	AOTP	0,005	50
4	AATP	0,005	100
5	DBBA+Tris (6/4)	0,020	91
6	HAEB+Tris ((9/1)	0,005	93

#### Daya stabilitas Antioksidan pada matrik polimer

Keberadaan antioksidan dalam matrik polimer tersebut tentu harus diuji daya stabilnya terhadap pengaruh iradiasi UV. Dari masing-masing

masterbat yang mempunyai efisiensi ikatan maksimal namun MFI nya tidak terlalu berbeda dengan PP yang diproses seperti: AATP, AOTP, DBBA+Tris, HAEB+Tris, dan AOTP+Tris masing-masing masterbat

diencerkan dengan PP yang belum distabilkan sehingga masing-masing film PP mengandung 0,4% total antioksidan. Lakukan pemaparan film PP tersebut dalam UV kabinet baik sebelum maupun sesudah diekstraksi sempurna dengan DCM untuk melepaskan antioksidan yang tidak terikat pada polimer matrik. Tabel 8 menunjukkan meskipun senyawa penstabil UV Cyasorb UV-531 dan Tinuvin 770, sebelum ekstraksi mampu menstabilkan PP dari pemaparan iradiasi UV selama 1200 dan 1500 jam namun setelah berhadapan dengan pelarut agresif dan diekstraksi sempurna maka seluruh antioksidan larut dalam DCM, dan waktu rapuh nya hanya 70 jam, yang berarti sama dengan PP yang diproses tanpa antioksidan. AATP meskipun mampu berikatan 100% namun waktu rapuhnya hanya 550 jam dan setelah diekstraksi 350 jam. Sedangkan AOTP dan AOTP+Tris yang hanya

mempunyai efisiensi ikatan 50% ternyata mampu menstabilkan PP dari iradiasi UV selama 1375 dan 1635 jam namun setelah ekstraksi hanya 475 dan 525 jam. DBBA+Tris dan HAEB+Tris meskipun mampu meningkatkan efisiensi ikatan sampai lebih dari 90% namun daya stabil terhadap iradiasi UV sangat kecil yaitu masing-masing 160 dan 410 jam dan setelah ekstraksi 150 dan 240 jam. Untuk mencari persenyawaan masterbat yang mampu menstabilkan iradiasi UV maka dibuat adonan proses reaktif dengan mempergunakan 10% campuran DBBA/HAEB/Tris dengan ratio 2/6/2 diproses reaktif sekaligus pada kondisi standar. Kemudian diencerkan untuk mendapatkan film yang mengandung total antioksidan 0.4%. Terlihat pada Tabel 8 paling akhir, masterbat ini mampu menstabilkan iradiaasi UV selama 2210 jam dan setelah ekstraksi juga masih mampu selama 1970 jam.

Tabel.8: Pengaruh aktivitas penstabil UV pada PP baik dari tunggal maupun campuran AO dengan konsentrasi total 0,4% berbagai komposisi 10% (DBBA/Tris) dan (DBBA/DVB) dari masterbat PP diproses reaktif pada kondisi standar

No	Jenis Antioksidan	Waktu Rapuh iradiasi UV (jam)	
		Sebelum ekstraksi	Sesudah ekstraksi
1	PP diproses	75	70
2	HMW – 25 diproses	145	70
3	Cyasorb UV-531, HOBP	1200	70
4	Tinuvin 770	1500	70
5	AATP .....(PR)	550	350
6	AOTP .....(PR)	1375	475
7	DBBA+Tris .....(PR)	160	150
8	HAEB+Tris .....(PR)	410	240
9	AOTP+Tris .....(PR)	1635	525
10	(DBBA/HAEB)/Tris ..(PR) 2 / 6 / 2	2210	1970

Kehebatan daya stabil UV ini disebabkan DBBA adalah penstabil panas yang mekanisme kerjanya menangkap radikal bebas, jadi selama proses DBBA melindungi keutuhan HAEB yang sampai akhir proses masih berfungsi sebagai penstabil UV. Terjadinya ikatan AO pada kerangka polipropilen, meskipun di ekstraksi sempurna oleh pelarut DCM, HAEB masih tetap terikat dan berfungsi sebagai penstabil UV.

### **KESIMPULAN**

Dari hasil pembahasan diatas maka dapat disimpulkan sebagai berikut dibawah ini:

1. Reaktif proses dapat meningkatkan efisiensi ikatan antioksidan terhadap Polipropilen. Semakin banyak gugus reaktif pada antioksidan maka efisiensi ikatan semakin bertambah
2. Pemakaian koagen Tris mampu meningkatkan efisiensi ikatan antioksidan terhadap PP,

dibandingkan tanpa koagen. Sedangkan koagen DVB selain meningkatkan efisiensi ikatan juga menimbulkan crosslinking pada matrik polimer.

3. DBBA dan HAEB dibantu koagen Tris, bila diproses reaktif dengan PP secara bersama memberikan aktivitas penstabil UV yang sangat tinggi baik sebelum maupun sesudah ekstraksi.

### **Daftar Pustaka**

1. Suharty.N.S., *Tesis PhD*, Aston University, Birmingham, (1993)
2. Al-Malaika.S, *Polymer Degradation and Stability*, 34, p.1-34, (1991)
3. Muntanue. D, *Development in Polymer Stabilisation-8*, chapter-4, G.Scott.(Ed.), Appl.Sci.Publ., London, (1987).
4. Vogl.O.,Cs., *New Trends in the Photochemistry of Polymer*, Chapter-15, N.A.Allen and J.F.Rabee (Eds), Elsevier Appl. Sci. Publ., London, (1985).