

KINERJA MINYAK SAWIT MENTAH DAN 3,5-BIS-TERT.BUTIL-4-HIDROKSI TOLUENA SEBAGAI PLASTISISER DAN ANTIOKSIDAN DALAM BAHAN POLIMER NILON-11

Basuki Wirjosentono¹, Purboyo Guritno, Mimpin Ginting¹, dan Sumarno¹

ABSTRAK

Minyak sawit mentah mengandung gliserida asam lemak rantai panjang dan senyawa β -karoten yang dapat dimanfaatkan sebagai plastisiser dan antioksidan untuk bahan polimer yang bersahabat dengan kesehatan dan lingkungan. Akan tetapi, senyawa β -karoten ini mudah terdekomposisi oleh pengaruh panas pada proses pengolahan polimer, sehingga tidak dapat berperan lagi secara efektif sebagai antioksidan. Selanjutnya, diketahui bahwa senyawa turunan fenol terhalang, misalnya: 3,5-bis-tert.butil-4-hidroksi toluena (BHT), telah digunakan secara komersial sebagai stabiliser atau antioksidan untuk senyawa oleokimia dan bahan polimer. Dalam penelitian ini diselidiki kinerja campuran minyak sawit mentah dan BHT sebagai plastisiser dan antioksidan terhadap fotodegradasi bahan polimer Nilon-11. Diharapkan BHT dapat mencegah dekomposisi β -karoten pada proses pengolahan Nilon-11 dan sebaliknya β -karoten akan menyerap radiasi ultraviolet yang dapat merusakkan struktur kimia BHT, sehingga dihasilkan kinerja campuran antioksidan yang sinergistis. Minyak sawit mentah terdegumisasi (MSMD) dan BHT dicampurkan ke dalam film Nilon-11 pada berbagai komposisi menggunakan mesin cetak tekan. Kompatibilitas campuran polimer yang dihasilkan diuji dengan cara pengamatan sifat mekanis spesimen dan sifat mikroskopis optik. Kinerja campuran antioksidan β -karoten dalam MSMD dan BHT diuji dengan penyinaran film Nilon-11 menggunakan sinar ultraviolet buatan dan pengamatan waktu getas, yaitu waktu penyinaran sampai film retak bila dilipat 180°. Diperoleh bahwa komposisi optimum campuran MSMD dalam matriks Nilon-11 yang menghasilkan kompatibilitas baik dengan kekuatan tarik dan kemuluran tertinggi adalah pada kandungan 4 prp (0,2 g MSMD dalam 5 g Nilon-11). Terlihat adanya kinerja campuran antioksidan yang sinergistis antara β -karoten dalam MSMD dengan BHT untuk mencegah fotodegradasi Nilon-11, sehubungan dengan peranan kedua antioksidan yang saling melindungi satu sama lain

Kata kunci : minyak sawit mentah, β -karoten, BHT, plastisiser, antioksidan, fotodegradasi, nilon-11

PENDAHULUAN

Salah satu masalah yang dihadapi pada penggunaan polimer sebagai bahan teknik adalah penurunan mutu atau spesifikasinya yang disebabkan oleh proses degradasi oleh pengaruh gesekan, panas, atau radiasi ultraviolet. Pada proses pengolahannya, bahan polimer dapat mengalami degradasi mekanis atau termal oleh pengaruh gesekan atau panas dalam mesin pengolah, sedangkan selama pemakaian bahan

polimer ini mungkin mengalami degradasi termal atau fotodegradasi oleh pengaruh suhu lingkungan atau radiasi ultraviolet dalam sinar matahari. Sehubungan dengan mekanisme degradasi polimer ini yang melibatkan reaksi oksidasi maka untuk menghambat proses degradasi ini ditambahkan bahan stabiliser yang secara teknis disebut "antioksidan". Selain stabiliser atau antioksidan, bahan aditif lainnya seperti plastisiser, kompatibiliser, penguat, pengisi, dan zat warna juga ditambahkan pada

¹Jurusan Kimia Universitas Sumatera Utara

proses pengolahan bahan polimer untuk mendapatkan spesifikasi yang diinginkan. Long dan Shanks (3) telah menggunakan kompatibiliser anhidrida maleat untuk mendapatkan campuran homogen antara polipropilena dan nilon-12. Kalle *et al.* (2) menyelidiki pengaruh kopolimer: etilena-vinilasetat (EVA), etilena-asam akrilat (EAA), dan stirena-etilena-butadiena (SEBS) sebagai kompatibiliser campuran nilon-6 dengan polietilena tereftalat (PET) untuk memperbaiki sifat mekanis dan permeabilitas campuran.

Nilon-11 atau poli(undecanoamida) adalah bahan poliamida sintetis yang mengandung 11 atom karbon pada setiap satuan ulangnya. Polimer sintetis ini banyak digunakan sebagai bahan teknik, baik dalam bentuk resin maupun serat tekstil, karena mempunyai kekuatan tarik yang tinggi, tahan terhadap serangan bahan kimia, mikroba atau serangga, serta mempunyai kapasitas penyerapan air yang lebih rendah dari kapas dan rayon (4). Pada pemakaiannya, bahan nilon-11 ini selalu ditambahkan plastisiser, antioksidan, atau bahan polimer lainnya untuk meningkatkan kelenturan, fleksibilitas, kemuluran, dan kestabilan, serta sifat mekanis lainnya sesuai dengan spesifikasi teknis yang diinginkan. Dalam hal lain, minyak sawit mentah (MSM) mengandung gliserida asam lemak rantai panjang dan senyawa karotenoida yang dapat dimanfaatkan sebagai plastisiser dan antioksidan yang bersahabat dengan kesehatan dan lingkungan. Werdelmann (4), telah melaporkan penggunaan ester asam lemak epoksida atau trigliseridanya sebagai plastisiser dan antioksidan dalam industri pengolahan bahan polimer. Brown dan Raison (1) telah menggunakan senyawa karotenoida sebagai antioksidan untuk mencegah oksidasi lipida menjadi senyawa aldehida atau

poliena terkonjugasi. Oleh karena itu, diharapkan senyawa β -karoten yang terdapat dalam minyak sawit mentah juga dapat berfungsi sebagai antioksidan bagi bahan polimer. Akan tetapi, senyawa β -karoten ini mudah terdekomposisi oleh pengaruh panas pada proses pengolahan polimer, sehingga tidak dapat berperan lagi secara efektif sebagai antioksidan. Selanjutnya, diketahui bahwa senyawa turunan fenol terhalang, misalnya: 3,5-bis-tert.butil-4-hidroksi toluena (BHT), telah digunakan secara komersial sebagai stabiliser atau antioksidan untuk senyawa oleokimia dan bahan polimer. Zaharescu (6) telah menggunakan antioksidan turunan fenol tersebut untuk menghambat degradasi kopolimer etilena-propilena oleh pengaruh panas dan radiasi. Dalam penelitian ini diselidiki kinerja minyak sawit mentah dan 3,5-bis-tert.butil-4-hidroksi toluena (BHT), sebagai plastisiser dan antioksidan dalam bahan polimer nilon-11.

BAHAN DAN METODE

Asam fosfat, karbon aktif, Nilon-11, dan 3,5-bis-tert.butil-4-hidroksi toluena (BHT) adalah ex. E'Merck yang digunakan langsung tanpa pemurnian. Minyak sawit mentah (MSM) diperoleh dari PT Flora Sawita Chemindo, Medan. Penyediaan minyak sawit mentah terdegumisasi (MSMD) dilakukan dengan menambahkan 1,5 ml asam fosfat 80% ke dalam 500 g MSM dalam pengadukan pada suhu 90°C selama 1 jam. Minyak sawit mentah terputihkan (MSMB) disiapkan dengan menambahkan 10 g karbon aktif per 250 g MSMD dan mendiarkannya selama 24 jam pada suhu kamar (30°C) sebelum penyaringan.

Penyediaan spesimen sampel film Nilon-11

Serbuk Nilon-11 sebanyak 5 gram dicampur homogen dengan minyak sawit mentah terdegumisasi (MSMD) pada berbagai kandungan (0 – 0,20 g) dan didiamkan selama 24 jam. Campuran Nilon-11, kemudian, dicetak tekan (Dreiech D-6072) pada suhu 200°C selama 15 menit tanpa tekanan dan selanjutnya selama 15 menit pada suhu yang sama dengan tekanan 120 kN, sebelum didinginkan dengan air dingin untuk membentuk sampel film dengan tebal 0,02 mm. Untuk keperluan karakterisasi sifat mekanis sampel film dipotong sesuai dengan spesimen uji menurut standar ASTM D 638-72 tipe IV (lebar 6 mm, panjang 50 mm, jarak antara beban tarik 64 mm). Komposisi campuran yang optimum kembali disiapkan ulang dengan prosedur yang sama, tetapi dengan penambahan 3,5-bis-tert.butil-4-hidroksi toluena (BHT) dengan kadar 0 – 0,02 g per 5 g Nilon-11.

Karakterisasi sifat mikroskopis, sifat mekanis, dan uji fotodegradasi

Sifat permukaan sampel film Nilon-11 diamati menggunakan mikroskop optik perbesaran 400 kali, yang dilengkapi dengan peralatan fotografi. Sifat kekuatan tarik dan kemuluran sampel film (masing-masing 3 spesimen) diamati menggunakan Testometer (MFG SC-2DE) dengan beban maksimum 100 kgf dan laju tarik 50 mm/menit. Uji fotodegradasi dilakukan di dalam kabinet ukuran 60 x 25 x 35 cm³, yang dinding bagian dalamnya dilapisi foil aluminium dan dilengkapi dengan ventilasi udara yang memadai. Sampel film Nilon-11 (masing-masing 3 spesimen ukuran 2 x 3 cm²) ditempatkan pada dasar kabinet dan disinari vertikal pada jarak 30 cm dengan

kombinasi 1 lampu UV 20 W (λ = 250 – 350 nm) dan 2 lampu TL 20 W (λ = 410 – 550 nm). Jalannya fotodegradasi diamati dengan mengukur waktu getas (Wg), yaitu waktu penyinaran yang diperlukan sampai spesimen film retak bila dilipat 180°.

HASIL DAN PEMBAHASAN

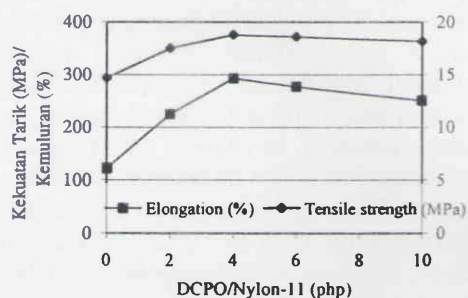
Sifat mekanis campuran nilon-11 dengan minyak sawit mentah terdegumisasi (MSMD)

Untuk menyelidiki kinerja minyak sawit mentah terdegumisasi (MSMD) sebagai plastisiser, sampel film Nilon-11 disiapkan seperti pada prosedur 2.2 dengan variasi kandungan MSMD dalam matriks Nilon-11. Spesimen sampel yang diperoleh untuk setiap sampel diuji kekuatan mekanisnya menggunakan prosedur 2.3. Data kekuatan tarik (MPa) dan kemuluran (%) dari spesimen sampel Nilon-11 pada berbagai kandungan MSMD dicantumkan pada Tabel 1 dan Gambar 1. Terlihat bahwa bila kandungan MSMD dalam matriks Nilon-11 dinaikkan, kekuatan tarik spesimen film ini meningkat, yang mungkin disebabkan oleh terisinya ruang antara rantai polimer Nilon-11 dengan molekul MSMD sehingga meningkatkan gaya antara molekul rantai polimer. Akan tetapi kenaikan kandungan MSMD yang lebih besar berakibat pada penurunan kekuatan tarik, yaitu bila semua ruang antara rantai polimer telah terisi sampai keadaan jenuh, sehingga penambahan MSMD lebih lanjut akan membentuk fase terpisah. Kecendrungan yang sama juga terlihat pada kenaikan kemuluran bila kandungan MSMD dinaikkan sampai keadaan jenuhnya, dan penambahan MSMD lebih lanjut juga menurunkan kemuluran sebagai akibat pembentukan fase MSMD yang terpisah.

Oleh karena itu diambil komposisi optimum campuran MSMD dalam matriks Nilon-11 yang menghasilkan kekuatan tarik dan kemuluran tertinggi adalah pada kandungan 4 prp (0,2 g MSMD dalam 5 g Nilon-11).

Tabel 1. Kekuatan tarik (MPa) dan kemuluran (%) berbagai komposisi (prp: per seratus berat polimer) campuran Nilon-11 dengan MSMD, diuji dengan beban maksimum 100 kgf dan laju tarik 50 mm/menit

No.	Nilon-11 (g)	MSMD (g)	MSMD/Nilon-11 (prp)	Kekuatan Tarik (Mpa)	Kemuluran (%)
1.	5	0	0	14,7	122,3
2.	5	0,1	2	17,5	225,0
3.	5	0,2	4	18,8	293,0
4.	5	0,3	6	18,6	277,5
5.	5	0,5	10	18,2	251,0



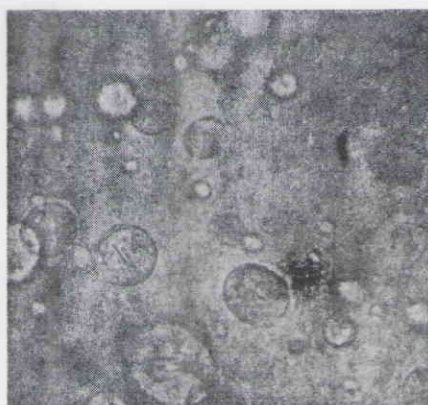
Gambar 1. Plot Kekuatan tarik (MPa) dan Kemuluran (%) terhadap kandungan MSMD dalam Nilon-11 (per ratus polimer: prp)

Sifat mikroskopis permukaan sampel film nilon-11

Pembentukan fase MSMD yang terpisah dari campurannya dalam matriks Nilon-11 terlihat dari tampilan permukaan sampel film yang memperlihatkan bercak-bercak minyak bila kandungan MSMD melampaui konsentrasi jenuhnya. Pengamatan menggunakan mikroskop optik pada permukaan sampel film tersebut (perbesaran 400 kali) memperlihatkan munculnya fase MSMD yang terpisah. Diameter fase MSMD tersebut semakin besar bila kandungannya dalam matriks Nilon-11 meningkat (Gambar 3, untuk kandungan MSMD 10 prp) bila dibandingkan dengan pada Gambar 2 (untuk kandungan MSMD 4 prp). Data mikroskopis ini sesuai dengan data kekuatan tarik dan kemuluran spesimen sampel film Nilon-11, yang menunjukkan bahwa homogenitas campuran MSMD dalam matriks Nilon-11 semakin rendah pada konsentrasi 10 prp dibandingkan dengan pada konsentrasi 4 prp.



Gambar 2. Fotograf permukaan film campuran Nilon-11 dengan 4 prp MSMD, perbesaran 400 kali

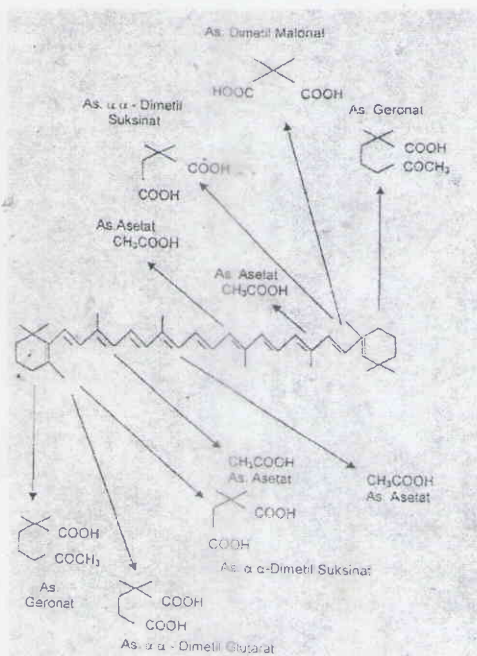


Gambar 3. Fotograf permukaan film campuran Nilon-11 dengan 10 prp MSMD, perbesaran 400 kali

Kinerja MSMD, BHT, dan campurannya sebagai antioksidan terhadap fotodegradasi sampel film Nilon-11

Uji fotodegradasi berbagai film Nilon-11 yang mengandung MSMD, BHT dan campurannya dilakukan menggunakan teknik penyinaran dengan radiasi ultraviolet buatan. MSMD yang mengandung β -karoten diharapkan dapat berperan sebagai tabir radiasi ultraviolet karena adanya ikatan rangkap terkonjugasi pada rantai β -karoten berfungsi sebagai khromofor yang dapat menyerap radiasi ultraviolet dan mengubahnya menjadi energi panas (1). Akan tetapi, β -karoten ini mudah terdekomposisi oleh pengaruh panas (Gambar 4), sehingga setelah proses pengolahan bahan polimer pada suhu tinggi antioksidan ini menjadi tidak efektif lagi. Dalam hal lain BHT adalah antioksidan yang efektif terhadap degradasi termal substrat oleokimia dan polimer, walaupun tidak efektif terhadap fotodegradasi substrat tersebut, karena dapat teroksidasi bila terpapar radiasi ultraviolet (Gambar 5) (6). Oleh

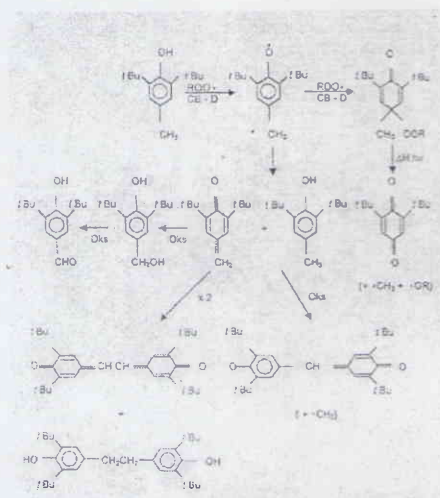
karena itu diharapkan, BHT dapat melindungi β -karoten dari MSMD terhadap degradasi termal dan sebaliknya β -karoten akan mencegah oksidasi BHT oleh pengaruh ultraviolet, sehingga campuran MSMD dan BHT akan berperan sinergistik sebagai antioksidan film Nilon-11.



Gambar 4. Penyerapan sinar ultraviolet dan reaksi dekomposisi β -karoten oleh pengaruh panas (1)

Pada uji fotodegradasi, kinerja β -karoten dalam MSMD sebagai antioksidan dibandingkan dengan campuran MSMB (MSMD terputihkan yang tidak mengandung β -karoten) + BHT dan dengan campuran MSMD + BHT. Kestabilan sampel film Nilon-11 pada uji fotodegradasi diamati dengan mengamati waktu getas, yaitu waktu penyinaran sampai film

Nilon-1 retak bila dilipat 180°. Bilamana waktu getas film Nilon-11 yang mengandung campuran MSMD + BHT lebih besar dari total waktu getas film yang mengandung MSMD dan film yang mengandung MSMB + BHT, berarti terjadi sinergisme antara β -karoten dalam MSMD dan BHT seperti mekanisme yang diharapkan.



Gambar 5. Mekanisme stabilisasi dan reaksi dekomposisi 3,5-bis-tert-butyl-4-hidroksi toluena (BHT) selama pemaparan oleh sinar ultraviolet

Akan tetapi bila waktu getas film dengan campuran antioksidan lebih kecil dari total waktu getas film dengan antioksidan tunggal, hal ini merupakan indikasi terjadinya antagonisme antara kedua antioksidan tersebut. Data waktu getas film Nilon-11 yang mengandung 4 prp MSMD, 4 prp MSMB dan berbagai konsentrasi BHT, serta campurannya diperlihatkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Waktu getas (jam) film Nilon-11 (waktu penyinaran dengan radiasi UV sampai film retak bila dilipat 180°), yang mengandung: 4 prp MSMD, campuran 4 prp MSMB + berbagai konsentrasi BHT, dan campuran 4 prp MSMD + berbagai konsentrasi BHT.

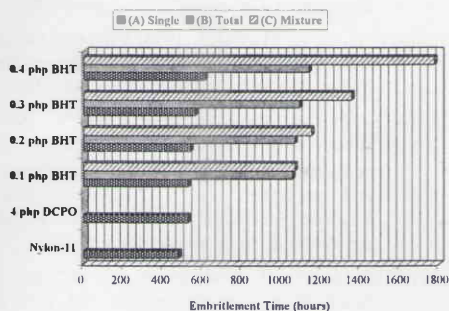
Komposisi film Nilon-11	Waktu getas (jam)		Sinergisme ³⁾ (%)
	Tunggal ¹⁾	Total ²⁾	
Nilon-11	480	-	-
Nilon-11 + 4 prp MSMD	528	-	-
Nilon-11 + 4 prp MSMB + 0,1 prp BHT	528	1056	-
Nilon-11 + 4 prp MSMB + 0,2 prp BHT	540	1068	-
Nilon-11 + 4 prp MSMB + 0,3 prp BHT	564	1092	-
Nilon-11 + 4 prp MSMB + 0,4 prp BHT	612	1140	-
Nilon-11 + 4 prp MSMD + 0,1 prp BHT	-	1068	1,1
Nilon-11 + 4 prp MSMD + 0,2 prp BHT	-	1152	7,9
Nilon-11 + 4 prp MSMD + 0,3 prp BHT	-	1356	24,2
Nilon-11 + 4 prp MSMD + 0,4 prp BHT	-	1776	55,8

Keterangan : ¹⁾Waktu getas film Nilon-11 yang hanya mengandung stabiliser tunggal MSMD atau BHT.

²⁾Waktu getas total dari film yang mengandung MSMD dan film yang mengandung BHT. ³⁾Sinergisme = % kenaikan waktu getas terhadap waktu getas total yang berhubungan.

Terlihat bahwa film Nilon-11 yang mengandung 4 prp MSMD menunjukkan kenaikan waktu getas (528 jam) dibandingkan dengan film kontrol tanpa antioksidan (480 jam), sebagai indikasi dari kinerja antioksidan dari β -karoten dalam MSMD. Film yang mengandung 4 prp MSMB (tanpa β -karoten) dan berbagai konsentrasi BHT (0,1 – 0,4 prp) juga memperlihatkan kenaikan waktu getas dibandingkan dengan film kontrol (528 – 612 jam, yang meningkat dengan kenaikan konsentrasi BHT). Ini juga menunjukkan

adanya kinerja BHT sebagai antioksidan tunggal dalam menghambat fotodegradasi film Nilon-11.



Gambar 6. Waktu getas selama uji fotodegradasi dari film Nilon-11 yang mengandung antioksidan: (A) Tunggal, 4 prp MSMD atau berbagai konsentrasi BHT; (B) Total, waktu getas film yang mengandung 4 prp MSMD ditambah dengan yang mengandung berbagai konsentrasi BHT; (C) Campuran, waktu getas film yang mengandung campuran antioksidan MSMD + berbagai konsentrasi BHT.

Selanjutnya jika digunakan antioksidan campuran 4 prp MSMD (yang mengandung β -karoten) dengan berbagai konsentrasi BHT (0,1 – 0,4 prp) diperoleh kenaikan waktu getas yang cukup berarti (antara 1068 – 1776 jam). Bila harga kenaikan waktu getas ini dibandingkan dengan total waktu getas dari masing-masing film yang mengandung antioksidan tunggal MSMD atau BHT (1056 – 1140 jam), terlihat adanya mekanisme sinergisme (sampai 55,8 % untuk campuran 4 prp MSMD dan 0,4 prp BHT) antara β -karoten dalam MSMD dengan BHT. Mekanisme sinergisme ini kemungkinan besar sesuai

dengan yang telah diusulkan semula. Adanya BHT telah dapat menghambat dekomposisi β -karoten dalam MSMD pada waktu pengolahan campuran Nilon-11 oleh pengaruh panas, sedangkan selama penyinaran dengan ultraviolet β -karoten berfungsi sebagai tabir radiasi yang mencegah kerusakan BHT. Walaupun demikian konfirmasi dari jalannya mekanisme sinergistik antara β -karoten dan BHT ini masih perlu diselidiki lebih lanjut lagi, misalnya dengan metode reaksi fotokimia menggunakan senyawa model berat molekul rendah, sehingga hasil reaksinya dapat dielusidasi dengan cara-cara spektroskopis.

KESIMPULAN

Komposisi optimum campuran MSMD dalam matriks Nilon-11 yang menghasilkan kompatibilitas baik dengan kekuatan tarik dan kemuluran tertinggi adalah pada kandungan 4 prp (0,2 g MSMD dalam 5 g Nilon-11). Pengamatan menggunakan mikroskop optik pada permukaan sampel film tersebut (perbesaran 400 kali) memperlihatkan munculnya fase MSMD yang terpisah bila kandungan MSMD dinaikkan sampai 10 prp. Ada indikasi dari kinerja antioksidan dari β -karoten dalam MSMD, dan juga BHT sebagai antioksidan tunggal dalam menghambat fotodegradasi film Nilon-11.

Terlihat adanya mekanisme sinergisme (sampai 55,8 % untuk campuran 4 prp MSMD dan 0,4 prp BHT) antara β -karoten dalam MSMD dengan BHT. Mekanisme sinergisme ini kemungkinan terjadi karena BHT dapat menghambat dekomposisi β -karoten dalam MSMD pada waktu pengolahan campuran Nilon-11 oleh pengaruh panas, sedangkan selama penyinaran dengan ultraviolet β -karoten

berfungsi sebagai tabir radiasi yang mencegah kerusakan BHT.

Kompatibilitas optimum MSMD dalam Nilon-11 yang masih rendah (4 prp) perlu ditingkatkan sampai 30 prp dengan cara memodifikasi struktur gliserida dalam MSMD. Mekanisme sinergistik antara β -karoten dan BHT ini masih perlu diselidiki lebih lanjut lagi, misalnya dengan metode reaksi fotokimia menggunakan senyawa model berat molekul rendah, sehingga hasil reaksinya dapat dielusidasi dengan cara-cara spektroskopis.

DAFTAR PUSTAKA

1. BROWN M A, J. K. RAISON. 1987. The influence of carotenoids on the oxydative stability and phase behaviour of plant polar lipids. *J. Phytochemistry* 26: 961.
2. KALLE D D, A Y KHARADE, G K JUNG, H J LI. 1996. Blends of nylon-waste polyethylene terephthalate (PET). In *Polymer Processing, Mechanical and Production Engineering Department*. University of Singapore. 149p.
3. LONG, Y., R. A. SHANKS. 1996. Effect of maleic anhydride as compatibiliser on polypropylene-nylon-12 blends. *J. Materials Sci.* 31: 4033.
4. VAN DUIN, M., R. J. B. BORGGREVE. 1997. Blends of polyamides and maleic anhydride containing polymers: Interfacial chemistry and properties. In S Al-Malaika (Ed). *Reactive Modifiers for Polymers*. Blackie Academic & Professional, London. 134p.
5. WERDELMANN, B. 1994. Exotic oils and fats in South East Asia. *Malaysian Oil Sci. & Technology*, (3): 13 - 21.
6. ZAHARESCU, T. 1995. Degradation of ethylene-propylene copolymer in the presence of phenolic antioxidants. *J. Materials Sci. Lett.*, 14: 923.

Performance of crude palm oil and 3,5-bis-tert.butyl-4-hydroxy toluene (BHT) as plasticizer and antioxidant in nylon-11

Basuki Wirjosentono¹, Purboyo Guritno, Mimpin Ginting¹, and Sumarno¹

Abstract

Crude palm oil (CPO) contains long chain fatty acid triglycerides and β -carotene, which can be used as nontoxic and environmental friendly plasticizers and antioxidants for polymeric materials. However, β -carotene is easily decomposed under the influence of heat during the processing operation of the polymer, and cannot function as antioxidant afterward. Furthermore, it is well known that hindered phenol derivatives, such as: 3,5-bis-tert.butyl-4-hydroxy toluene (BHT), have been used commercially as stabilizers and antioxidants for oleochemicals and polymeric materials. In this work, performance of crude palm oil and BHT as plasticizers and antioxidants to inhibit photodegradation of nylon-11 was investigated. It was expected that the BHT may inhibit decomposition of the β -carotene during the processing operation of the nylon-11, whereas the β -carotene may function as UV screen to protect oxidation of the BHT. These complementary mechanisms may be result in synergistic action by the antioxidant mixture. Degummed crude palm oil (DCPO) and BHT were mixed in nylon-11 films at various composition using compression moulding machine. Compatibility of the mixture was tested using measurements of mechanical and optical microscopic properties of the specimens. Performance of β -carotene in the DCPO and BHT as antioxidants mixtures was investigated by irradiating the nylon-11 films using artificial ultraviolet light and measurement of embrittlement time of the films, i.e. time of irradiation until the films embattle when folded 180°. It was found that optimum composition of DCPO in nylon-11 matrix which showed best compatibility with highest tensile strength and elongation at break was the one containing 4 php of DCPO (0.2 g of DCPO in 5 g of nylon-11). Results of irradiation test showed synergistic action between β -carotene in DCPO with BHT to inhibit photodegradation of nylon-11, due to counterprotection actions by both antioxidants.

Key words: crude palm oil, β -carotene, BHT, plasticizer, antioxidants, photodegradation, nylon-1

Introduction

One of the main problems associated with the use of polymer as engineering materials is its deterioration due to degradation process under the influence of shear, heat, or ultraviolet radiation. During the processing operation, polymer materials may experience mechanical and thermal degradation under the influence of shear and heat in the processing machine. Whereas, during service life the polymer materials may undergo thermaldegradation due to high temperature, for example in the

utilisation as automotive parts, as well as photodegradation by UV radiation in sunlight when used in a harsh outdoor environment as building materials. To inhibit the degradation processes, stabilizers are added into the polymeric materials, which are technically called "antioxidants", since mechanism of the degradation involves oxidation reactions. In addition to the antioxidant, other additives such as: plasticizer, compatibilizer, reinforcement, filler, colouring agent, etc., are also added during processing operation to achieve desired specifications of the polymer products.

¹Department of Chemistry, North Sumatra University

Long and Shanks (3), has used maleic anhydride as compatibilizer to obtain homogeneous mixture between polypropylene and nylon-12. Kalle *et al.* (2), investigated the effect of copolymers: ethylene-vinylacetate (EVA), ethylene-acrylic acid (EAA), and styrene-ethylene-butadiene (SEBS) as compatibilizer for nylon-6 and polyethylene terephthalate (PET) to improve mechanical and permeability properties of the polymer mixture.

Nylon-11 or poly(undecanoamide) is a synthetic polyamide containing 11 carbon atom in every repeating units. This synthetic polymer has been widely used as engineering materials, in the form of resins or fibres, due to its high tensile strength, resistivity against chemicals, micro-organisms, and insects, as well as its lower capacity of water absorption than that of cotton and rayon (4). In every application, nylon-11 is always added with various additives, such as: plasticizer, antioxidant, or other polymeric materials to improve its elasticity, flexibility, elongation, stability, and other mechanical properties to obtain desired technical specifications. On the other hand, crude palm oil (CPO) contains long chain fatty acid triglycerides and carotenoids which can be utilised as nontoxic and environmental friendly plasticizer and antioxidant. Werdelmann (5) reported the use of epoxides of fatty acid esters or their triglycerides as plasticizers and antioxidants in industrial processing of polymeric materials. Brown and Raison (1) have used carotenoids as antioxidants to inhibit oxidation of lipids, that is formation of aldehydes, conjugated polyenes, and other oxidation products. Therefore, it is expected that β -carotene presents in crude palm oil may also functions as antioxidant for polymers. However, the β -carotene can be easily decomposed under the influence of

heat during processing operation of the polymer, so that it can be no longer effective as antioxidant afterward. Furthermore, it is well known that hindered phenol derivatives, such as: 3,5-bis-tert.butyl-4-hydroxy toluene (BHT), have been used commercially as stabiliser or antioxidant for oleochemicals and polymer materials. Zaharescu (6) has used the phenolic derivative antioxidant to inhibit degradation of ethylene-propylene copolymer against heat and radiation. In this work, performance of crude palm oil and 3,5-bis-tert.butyl-4-hydroxy toluene (BHT), as plasticizer and antioxidant for nylon-11 polymer material was investigated.

Materials and Methods

Phosphoric acid, activated carbon, nylon-11, and 3,5-bis-tert.butyl-4-hydroxy toluene (BHT) were all ex. E'Merck and were used directly without any further purifications. Crude palm oil (CPO) was obtained from PT Flora Sawita Chemindo, Medan. Preparation of degummed crude palm oil (DCPO) was carried out by addition of 1.5 ml of 80% phosphoric acid into 500 g of CPO during extensive steering at 90°C for 1 hour. Bleached crude palm oil (BCPO) was prepared by addition of 10 g of activated carbon in 250 g of DCPO, and let it settle down for 24 hours at 30°C before filtration.

Preparation of nylon-11 film specimens

Nylon-11 powder samples, each weighted 5 gram, were mixed homogeneously with degummed crude palm oil (DCPO) at various compositions (0 – 0.50 g of DCPO) and settled down for 24 hours. The mixtures were then compression

moulded (Dreiech D-6072) at 200°C for 15 minutes without pressure and another 15 minutes at same temperature but with pressure of 120 kN, before cooled down to form sample films of 0.02 mm in thickness. For mechanical property characterisations the sample films were cut to form specimens according to ASTM Standard D 638-72 type IV (width: 6 mm, length: 50 mm, distance of loading: 64 mm). Sample films with optimum composition were further prepared using similar procedure, but with addition of 3,5-bis-tert-butyl-4-hydroxy toluene (BHT) at varied concentrations: 0 – 0.02 g per 5 g of nylon-11.

Characterisation of microscopic and mechanical properties, and photodegradation tests

Surface properties of the nylon-11 sample films were observed using optical microscope (magnification 400 times), which was equipped with photographic facility. Tensile strength and elongation of the sample films (each consisted of 3 specimens) were measured using Testometer (MFG SC-2DE), at maximum load: 100 kgf and pulling rate: 50 mm/minutes. Photodegradation tests were carried out in a cabinet (60 x 25 x 35 cm³), in which its interior covered with aluminum foil and adequately ventilated to open air. Nylon sample films (3 specimens of 2 x 3 cm² for each sample) were placed on the inside floor of the cabinet and irradiated vertically at the distance of 30 cm using combination of one UV-light 20 W ($\lambda = 250 - 350$ nm) and two TL-lights 20 W ($\lambda = 410 - 550$ nm). The rate of photodegradation was followed by measurement of embrittlement time (ET), i.e. time of irradiation of the specimens to embrittle when bended 180°.

Results and Discussions

Mechanical properties of nylon-11 containing degummed crude palm oil (DCPO) as plasticizer

To investigate performance of degummed crude palm oil (DCPO) as plasticizer, nylon-11 sample films were prepared as in procedure 2.2 at various concentrations of DCPO in the nylon-11 matrix. Three specimens of each sample films were characterised as in procedure 2.3 for their mechanical properties. Tensile strength (MPa) and elongation (%) data of the nylon-11 sample specimens were shown in Table 1 and Figure 1. It was revealed that when concentration of DCPO was increased, tensile strength of the specimens was higher. This may be due to diffusion of the DCPO into the vacant volume between nylon-11 polymer chains, which resulted in improvement of intermolecular forces between the polymer chains. However, further increase on the concentration of DCPO resulted in decrease on tensile strength of the specimens, that is when the vacant volume between the polymer chains has been saturated, so that further addition of DCPO will form separated phase of the plasticizer. Similar behavior experienced by elongation property of the polymer mixtures, which also decreased when addition of the DCPO was over saturated. Therefore, optimum compatible composition of DCPO in the nylon-11 matrix, with higher tensile strength and elongation, was chosen at 4 php (0.2 g DCPO in 5 g nylon-11).

Table 1. Tensile strength (MPa) and elongation (%) of nylon-11 mixture with DCPO at various composition (php: per hundred polymer), measured using maximum load: 100 kgf and pulling speed 50 mm/minutes

No.	Nylon-11 (g)	MSMD (g)	MSMD/Nylon-11 (pp)	Kekuatan Tarik (Mpa)	Kemuluran (%)
1.	5	0	0	14.7	122.3
2.	5	0.1	2	17.5	225.0
3.	5	0.2	4	18.8	293.0
4.	5	0.3	6	18.6	277.5
5.	5	0.5	10	18.2	251.0

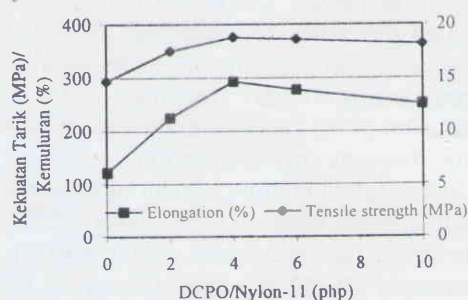


Figure 1. Plot of tensile strength (MPa) and elongation (%) against DCPO concentration in nylon-11 (per hundred polymer: php)

Microscopic surface property of nylon-11 sample films

Formation of separated DCPO phase in nylon-11 matrix was shown from surface appearance of the polymer films exhibiting oil spots when concentrations of DCPO were at over saturated condition. Observation using optical microscopy on the polymer surface (magnification 400 times) showed oil droplets on the polymer surface. Average diameter of the oil drop-

lets was higher when concentration of the DCPO in nylon-11 matrix was also increased (Figure 3, for DCPO concentration 10 php, compared to that of 4 php, Figure 2). The microscopic data were closely related to the data of tensile strength (MPa) and elongation (%) of the polymer films, which indicated lower homogeneity of nylon-11 mixture at DCPO concentration 10 php when compared to that of 4 php.



Figure 2. Photograph of surface film of nylon-11 mixture with 4 php DCPO, magnification 400 times

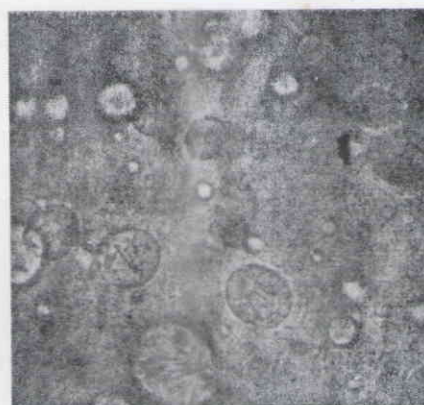


Figure 3. Photograph of surface film of nylon-11 mixture with 10 php DCPO, magnification 400 times

Performance of DCPO, BHT, and their mixtures as antioxidants against photodegradation of nylon-11 sample films

Photodegradation tests of various nylon-11 films containing DCPO, BHT, and their mixtures were carried out using irradiation technique by artificial UV radiation. It has been reported that DCPO containing β -carotene may function as UV screen due to the presence of conjugated double bonds in its molecular chain. These can acts as chromophore to absorp and transform the UV radiation to become dispersable heat energy (1). However, the β -carotene is easily decomposed under the influence of heat (Figure 4), so that after processing operation of the polymer at high temperature, the antioxidant is not effective anymore.

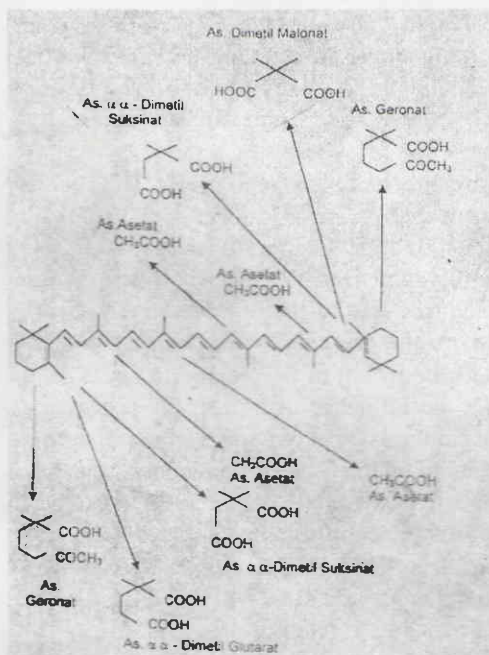


Figure 4. Decomposition of β -carotene under the influence of heat (1)

On the other hand, BHT is an effective antioxidant against thermal degradation of oleochemical and polymeric substrates, although it is not effective against photodegradation, since the antioxidant can be oxidised when exposed to UV radiation, see Figure 5 (6). It was expected, therefore, that the BHT might protect the β -carotene in the DCPO against thermal degradation, and the β -carotene functioned to inhibit oxidation of the BHT under the influence of UV radiation, so that the mixtures performed synergistically as antioxidant to protect the nylon-11 against degradation processes.

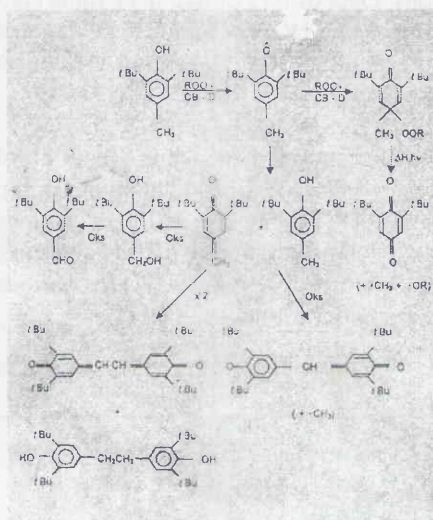


Figure 5. Antioxidant action by and decomposition reaction of 3,5-bis-tert.butyl-4-hydroxy toluene during exposure by UV light

In the photodegradation tests, performance of β -carotene in DCPO as antioxidant was compared to those of BCPO (i.e. bleached DCPO free from β -carotene) & BHT, and mixture of DCPO & BHT. Rate of degradation of the nylon-11 sample

films was followed by measuring embrittlement time (ET), i.e. irradiation time until the sample films embrittle when bended 180°. If ETs of the films containing mixture of DCPO & BHT were higher than that of total ETs of films containing BHT only in the presence of BCPO and of films containing DCPO only, there were synergistic actions between β -carotene in DCPO and BHT according to the above mentioned mechanism. However, if ETs of the films containing antioxidant mixtures were lower than that of total ETs of films containing single antioxidants, both antioxidants indicated antagonistic antioxidant actions. Data of ETs of nylon-11 films containing: 4 php DCPO, 4 php BCPO & various concentration of BHT, and their mixtures were shown in Table 2.

Table 2. Embrittlement time (hours) of nylon-11 films containing: 4 php DCPO, 4 php BCPO & various concentrations of BHT, and mixture of 4 php DCPO & various concentrations of BHT

Composition of Nylon-11	Embrittlement time (hours)		Synergistic ³⁾ (%)
	Single ¹⁾	Total ²⁾	
Nylon-11	480	-	-
Nylon-11 + 4 php MSMD	528	-	-
Nylon-11 + 4 php MSMB + 0,1 prp BHT	528	1056	-
Nylon-11 + 4 php MSMB + 0,2 prp BHT	540	1068	-
Nylon-11 + 4 php MSMB + 0,3 prp BHT	564	1092	-
Nylon-11 + 4 php MSMB + 0,4 prp BHT	612	1140	-
Nylon-11 + 4 php MSMD + 0,1 prp BHT	-	1068	1,1
Nylon-11 + 4 php MSMD + 0,2 prp BHT	-	1152	7,9
Nylon-11 + 4 php MSMD + 0,3 prp BHT	-	1356	24,2
Nylon-11 + 4 php MSMD + 0,4 prp BHT	-	1776	55,8

Note : ¹⁾Embrittlement time of nylon-11 films containing only single antioxidant DCPO or BHT. ²⁾Total: total embrittlement times of films containing single antioxidant DCPO or BHT; Mix: embrittlement time of films containing mixture of DCPO & BHT. ³⁾Synergisme = % increase of Mix Embrittlement Time compared to corresponding Total Embrittlement Times.

It was revealed that nylon-11 film containing 4 php DCPO exhibited higher ET (528 hours) compared to that of control film without antioxidant (480 hours), which indicated the presence of antioxidant action by β -carotene in DCPO. Films containing 4 php BCPO (without β -carotene) & various concentration of BHT (0.1 – 0.4 php) also showed ET increases (528 – 612 hours, which increased if BHT concentration is higher) compared to that of control film. This was also as indication of antioxidant action against photodegradation of nylon-11 films by the BHT. Moreover, when the films contained antioxidant mixtures of 4 php DCPO (containing β -carotene) and various concentration of BHT (0.1 – 0.4 php), their ETs showed considerable increase (around 1068 – 1776 hours, Table 2). If the increases of ET were compared to those of total ETs of films containing single antioxidant of DCPO or corresponding concentration of BHT (1056 – 1140 hours, see Table 2), it revealed the presence of synergistic action between β -carotene in DCPO and BHT, (ET: 1776 compared to 1140 hours = synergistic action of 55.8 % for mixture of 4php DCPO & 0.4 php BHT). The synergistic action might be due to the proposed mechanism, where the presence of BHT has protected decomposition of β -carotene in DCPO under the influence of heat in the processing operation of the polymer, whereas during irradiation the β -carotene functioned as UV screen to inhibit degradation of BHT. However, confirmation of synergistic mechanism between β -carotene and BHT in the photodegradation of nylon-11 has to be further investigated, for example by carrying out photochemical reaction using low molecular weight model molecules, so that

the reaction products can be analysed using spectroscopic techniques.

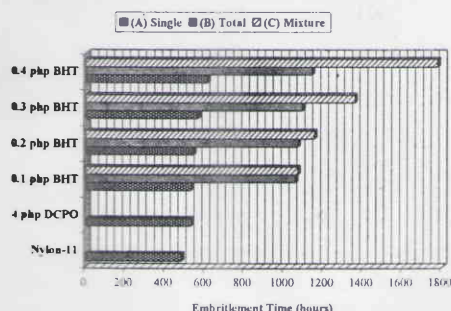


Figure 6. Embrittlement time during photo-degradation tests of nylon-11 films containing antioxidants: (A) Single, 4 php DCPO or various concentration of BHT; (B) Total of embrittlement times of films containing 4 php DCPO and those of containing various concentrations of BHT; (C) Mixture, embrittlement time of films containing mixture of 4 php DCPO & various concentration of BHT

Conclusions

Optimum compatible composition of mixture of degummed crude palm oil (DCPO) as plasticizer in nylon-11 matrix, with showed highest tensile strength and elongation is at 4 per hundred polymer (php), i.e. 0.2 g of DCPO in 5 g of nylon-11.

Observation using optical microscopy on the sample film surface (magnification 400 times) indicated appearance of separated DCPO phase, especially in the case of films containing 10 php DCPO, at over-saturated condition.

There were indications of performance of β -carotene in DCPO and BHT as single antioxidants to inhibit photodegradation of nylon-11.

β -carotene in DCPO and BHT showed synergistic antioxidant action (upto 55.8 % for mixture of 4 php DCPO and 0.4 php BHT) against photodegradation of nylon-11. The synergistic mechanism may be due counterprotection of the BHT against thermal decomposition of β -carotene in DCPO in the processing operation of nylon-11, and action of the β -carotene as UV screen to inhibit oxidation of BHT during irradiation.

Optimum compatibility of DCPO in nylon-11 was still low (4 php), which may be improved up to normal plasticizer content (~ 30 php), such as by using structure modification methods of the triglycerides in DCPO.

Mechanism of synergism between β -carotene in DCPO and BHT needs to be further investigated, for example by photochemical reactions of low molecular weight model compounds, so that the reaction products can be analysed using spectroscopic techniques.

References

1. BROWN M A, J. K. RAISON. 1987. The influence of carotenoids on the oxydative stability and phase behaviour of plant polar lipids. *J. Phytochemistry* 26: 961.
2. KALLE D D, A Y KHARADE, G K JUNG, H J LI. 1996. Blends of nylon-waste polyethylene terephthalate (PET). In *Polymer Processing, Mechanical and Production Engineering Department*. University of Singapore. 149p.
3. LONG, Y., R. A. SHANKS. 1996. Effect of maleic anhydride as compatibiliser on polypropylene-nylon-12 blends. *J. Materials Sci.* 31: 4033.
4. VAN DUIN, M., R. J. B. BORGGREVE. 1997. Blends of polyamides and maleic anhydride containing polymers: Interfacial chemistry

and properties. In S Al-Malika (Ed). *Reactive Modifiers for Polymers*. Blackie Academic & Professional, London. 134p.

5. WERDELMANN, B. 1994. Exotic oils and fats in South East Asia. *Malaysian Oil Sci. & Technology*, (3): 13 - 21.

6. ZAFARUDDIN, T. 1988. Degradation of ethylene-propylene copolymer in the presence of phenolic antioxidants. *J. Materials Sci. Lett.*, 14: 923.

00000

