

Poliuretan Berbasis Minyak Jarak Dengan Penambahan Montmorillonit Meningkatkan Sifat Adhesiv

Zaimahwati¹, Yuniati², Ramzi Jalal³, Syahman Zhafiri⁴

^{1,2,3} Jurusan Teknik Kimia Industri Politeknik Negeri Lhokseumawe
Jln. B.Aceh Medan Km.280 Buketrata 24301 INDONESIA

⁴Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Science,
University Sumatera Utara, Jl. Bioteknologi No.1 Medan 20155, INDONESIA

¹zaimahwati@pnl.ac.id

Abstrak-Penelitian tentang pembuatan bahan pelapis cat poliuretan berbasis minyak jarak dengan penambahan nanopartikel montmorillonit sebagai pelapis cat poliuretan. Sebagai pengisi dengan penambahan montmorillonit (MMT), MMT kemudian dimodifikasi dengan CTAB, MMT hasil modifikasi ini sebagai pengisi pada poliuretan minyak jarak. Pembuatan polioliol dari asam oleat minyak jarak melalui reaksi epoksidasi dan hidroksilasi, polioliol minyak jarak hasil sintesis ini sebagai bahan untuk pembuatan poliuretan yang direaksikan dengan isosianat. Poliuretan adalah komponen utama dalam pembuatan pelapisan cat tetapi masih memiliki kekurangan terutama ketahanan terhadap panas. Penambahan MMT ke dalam poliuretan sebanyak 5% dapat meningkatkan kuat rekat (adhesiv) dan tahan panas yang dibuktikan dengan uji TGA. Pada penelitian ini dilakukan dengan penambahan MMT, hasilnya menyatakan bahwa dengan penambahan MMT 5% dapat meningkatkan panas.

Kata kunci: minyak jarak, poliuretan, adhesiv, termal

Abstract-This research is focus on the manufacture of polyurethane coating material based castor oil with the addition of montmorillonite nanoparticles as polyurethane paint coatings. As a filler with the addition of montmorillonite (MMT), MMT was modified with CTAB, this modified MMT was used as a filler in polyurethane based castor oil. Preparation of polyols was from oleic acid in the castor oil through the reaction of epoxidation and hydroxylation, synthesis of polyols based castor oil was used as material for manufacturing of polyurethane reacted with isocyanate. Polyurethane is a major component in the manufacture of paint coatings but this still has a drawbacks especially in heat resistance properties. Addition of 5% MMT into polyurethane can increase the adhesive strength and heat resistance as evidenced by the TGA test. This study was done with the addition of MMT, the results showed the addition of 5% MMT could increased heat resistant.

Keyword: castor oil, polyurethane, adhesiv, thermal

I. PENDAHULUAN

Poliuretan merupakan bahan polimer yang mengandung gugus fungsi uretan (-NHCOO-) dalam rantai utamanya, gugus uretan terbentuk dari reaksi antara gugus isosianat dengan gugus hidroksil (Ionescu,2005). Poliuretan adalah merupakan material polimer yang sangat mudah dibentuk untuk berbagai macam aplikasi. Aplikasi dari poliuretan sangat bervariasi dan beragam, poliuretan dapat diproduksi sebagai busa, elastomer, plastik dan adhesiv [1]

Pada industri polimer tercatat kebutuhan polioliol diseluruh dunia sebanyak 4,85 miliar ton per tahun dan diperkirakan jumlah ini akan terus meningkat. Namun hingga hari ini hampir 95% bahan baku pembuatannya berasal dari hasil olahan industri petro kimia. Pasar poliuretan dunia digunakan untuk aplikasi coating, adhesiv, sealant dan elastomer, pemakaian poliuretan yang sangat tinggi adalah untuk aplikasi cat pelapis 44%. Di Indonesia kebutuhan poliuretan 35 ribu ton pertahun pada tahun 2014, dimana kebutuhan poliuretan tersebut termasuk senyawa polioliol masih dipenuhi melalui impor dari luar negeri.

Minyak nabati merupakan salah satu alternatif bahan baku yang dapat digunakan untuk memproduksi senyawa polioliol, minyak nabati yang dapat digunakan sebagai bahan baku polioliol antara lain ,minyak kedelai [2], minyak nahar [3], minyak kelapa sawit [4;5]. Polioliol merupakan salah satu produk polimer yang digunakan dalam industri pelapis dan cat jenis poliuretan. Polioliol berbahan baku minyak nabati

memiliki keunggulan karena disamping sumbernya dapat diperbaharui dan mudah untuk diperoleh juga lebih akrab dengan lingkungan . Demikian juga biaya energi pengolahannya lebih murah [6]. Ikatan rangkap tak jenuh pada minyak jarak pada suhu dan tekanan tertentu dengan bantuan katalis memungkinkan terjadi reaksi epoksidasi yang menghasilkan minyak jarak epoksi. Minyak jarak epoksi dapat digunakan sebagai polioliol menjadi sebagai sebagai bahan poliuretan melalui reaksi epoksidasi dan hidroksilasi [7, 8].

Bentonit adalah mineral murah dan telah menjadi bagian penting dalam industri polimer dimana penggunaan sebagai bahan pengisi adalah sangat ekonomis untuk meningkatkan perform material. Kandungan utama bentonit adalah mineral montmorillonit (85%) dengan rumus kimia $M_x(Al_{4-x}M_x)Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot n(H_2O)$. Ada banyak jenis mineral tetapi bentonit sebagai bahan an organik yang paling banyak ditambahkan sebagai pengisi kedalam polimer matrik [4]. Salah satu aplikasi bentonit saat ini banyak dikasji karena pemanfaatannya sebagai filler yang berukuran nano, yang dikenal dengan nanofiller, dapat diaplikasikan kedalam material polimer menghasilkan material komposit dengan hanya kuantitas kecil < 5% dapat meningkatkan beberapa sifat dasar polimer, seperti sifat ketahanan panas (thermal stability) dan sifat mekanik.

Montmorillonit merupakan mineral yang banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industri karena memiliki aspek rasio yang tinggi, morfologi dalam bentuk plate, kandungan yang berlimpah dan hanya membutuhkan biaya yang rendah dalam

proses pengolahannya. Lapisan silikanya yang dapat diinterkalasi menjadikan banyak digunakan sebagai pengisi nanokomposit untuk meningkatkan sifat fisika nanokomposit tersebut [4].

Komponen utama untuk pembuatan cat pelapis adalah pengikat atau resin yang berasal dari resin sintetik atau alami seperti minyak nabati, protein atau lemak. Pengikat ini bertanggung jawab pembentukan film dan bertindak sebagai perekat pada permukaan cat. Diantara berbagai jenis pengikat yang terdapat dipasaran, resin poliuretan lebih mendominasi pasar karena memiliki kinerja karakteristik yang sangat baik diantaranya tahan terhadap korosi, abrasi dan bahan kimia. Disamping itu juga sangat lentur sehingga sering digunakan untuk pelapis pada logam [9].

Telah dilakukan sintesis dan aplikasi poliuretan dari minyak jarak sebagai pelapis pada plastik ABS [10]. Poliuretan banyak sekali kelebihan juga memiliki kekurangan yang sudah menjadi sifat alaminya yaitu kemampuannya yang sangat rendah terhadap panas jika dibandingkan dengan polimer- polimer lainnya [1]. Dari keterangan ini peneliti ingin melakukan penelitian untuk meningkatkan sifat panas poliuretan dari polioli minyak jarak pagar dengan penambahan montmorillonit kedalam matrik poliuretan.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Tahap penelitian ini meliputi: Epoksidasi dan Hidroksilasi dari minyak jarak. Polimerisasi polioli dengan toluen diisosiyanat dan aplikasi poliuretan dengan filler montmorillonit dan karakterisasi.

2.1. Epoksidasi dan Hidroksilasi Minyak Jarak

Sintesa polioli dilakukan di dalam reaktor leher empat dengan pengaduk mekanik pada 200 rpm. Kedalam reaktor dimasukkan 60 ml asam asetat glasial dan 30 ml H₂O₂ 35% secara perlahan-lahan sambil diaduk. Melalui corong penetes ditambahkan 2 ml H₂SO₄ pekat dan diaduk perlahan pada suhu 40-45 °C selama 1 jam. Selanjutnya melalui corong penetes ditambahkan secara perlahan-lahan asam oleat minyak kelapa sawit sebanyak 100 ml. Suhu dipertahankan pada 40-45 °C terus diaduk selama 2 jam. Hasil reaksi merupakan senyawa epoksida asam oleat, kemudian senyawa epoksida yang terbentuk dipisahkan dari fasa air. Selanjutnya ke dalam reaktor dihubungkan dengan penangas air dan pengaduk dimasukkan sebanyak 50 ml glyserol sambil diaduk pada suhu kamar melalui corong penetes dan ditambahkan 2 ml H₂SO₄ pekat. Ke dalam campuran ini secara perlahan-lahan ditambahkan 50 ml etanol p.a dan melalui corong penetes dimasukkan epoksida asam oleat. Campuran direfluk selama 5 jam, hasil reaksi diuapkan, residu dilarutkan dalam 150 ml dietil eter. Lapisan eter dicuci dengan 25 ml larutan NaOH 2M berturut-turut dengan 25 ml aquades. Hasil pencucian dikeringkan dengan CaCl₂ anhidrat. Selanjutnya setelah disaring diikuti pengeringan dengan Na₂SO₄ anhidrat kemudian disaring kembali. Hasil penyaringan diuapkan untuk mendapatkan polioli. Polioli yang dihasilkan diuji dengan FTIR dan dihitung bilangan hidroksil [10].

2.2. Pembuatan Cat Poliuretan

Pembuatan film poliuretan mengikuti modifikasi prosedur pembuatan poliuretan [1 ; 10]. Sejumlah polioli minyak jarak dicampurkan dengan organoclay pada wadah pencampuran dan pada suhu kamar selama 10 menit untuk mendapatkan

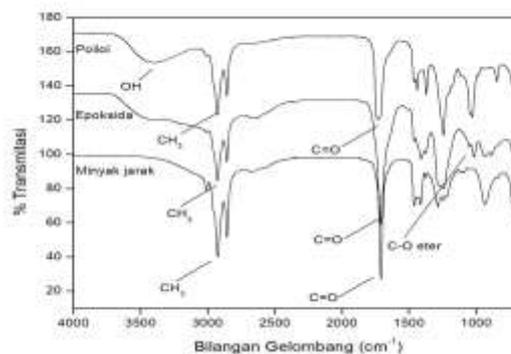
campuran homogen, kemudian ditambah isosiyanat (TDI) dan diaduk lagi selama 5 menit sampai campuran homogen. Kemudian diaplikasikan pada spesimen plastik material yang telah disiapkan, hasil panel uji didiamkan pada suhu ruang untuk menguapkan pelarut. Lapisan film poliuretan pada specimen logam diuji termografimetri dan daya rekat.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada hasil penelitian ini, epoksida minyak jarak (MJ) yang dihasilkan dari hasil sintesis memiliki warna lebih terang dibandingkan dari warna asam oleat minyak jarak. Hasil analisa bilangan iodin dan bilangan oksirana minyak jarak terhadap epoksida minyak jarak.

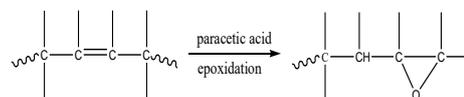
Bilangan iodin asam oleat minyak jarak 46,02 g I₂/100 g menurun menjadi 30,12 I₂/100 g, bilangan oksirana meningkat dari 0,64% menjadi 4,12%. Penurunan bilangan Iod mengidentifikasi terjadinya proses oksidasi ikatan rangkap, sedangkan bilangan oksirana mengindikasikan terjadinya cincin epoksida sebagai oksidasi ikatan rangkap yang terdapat pada minyak jarak, reaksi pembentukan senyawa epoksida pada minyak nabati telah dilakukan [8, 10]. Epoksida yang terbentuk merupakan senyawa antara yang dapat bereaksi lebih lanjut membentuk senyawa diol dengan adanya nukleofil. Berat jenis polioli minyak jarak hasil sintesis diperoleh 0,909.

Hasil analisa spektroskopis FT-IR terhadap senyawa epoksida dilakukan untuk mendeteksi atau melihat pergeseran puncak yang dapat dikaitkan dengan proses reaksi yang terjadi. Spektrum pada daerah 1050,16 cm⁻¹ dan 1014,06 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-O pada cincin epoksi dari senyawa epoksida minyak jarak yang terjadi pada proses reaksi berlangsung.



Spektrum FT-IR ,Minyak Jarak, epoksida MJ dan c. Polioli MJ

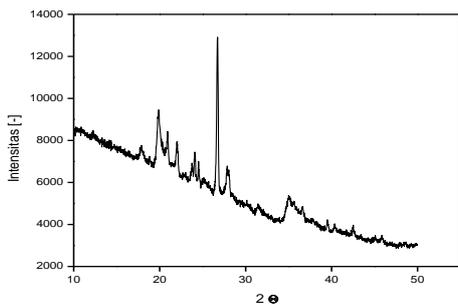
Hasil analisa spektroskopis FT-IR terhadap senyawa epoksida dilakukan untuk mendeteksi atau melihat pergeseran puncak yang dapat dikaitkan dengan proses reaksi yang terjadi. Spektrum pada daerah 1050,16 cm⁻¹ dan 1014,06 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-O pada cincin epoksi dari senyawa epoksida minyak jarak yang terjadi pada proses reaksi berlangsung.



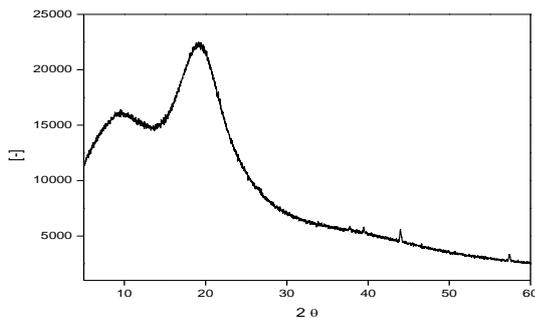
Senyawa polioli dari minyak jarak yang terjadi tahap awal adalah pembentukan zat antara senyawa epoksida,

melalui reaksi antara hidrokarbon tidak jenuh minyak jarak dengan asam asetat [8]. Hasil analisis FT-IR menunjukkan terbentuknya gugus hidroksil pada senyawa epoksida minyak jarak, reaksi berlangsung selama 5 jam pada suhu 60°C yang dibuktikan dengan serapan bilangan gelombang yang melebar pada 3396,18 cm⁻¹, dan bilangan hidroksil nya 136 KOH/g, gugus hidroksi yang terbentuk akibat reaksi pembukaan cincin epoksida. Serapan pada bilangan gelombang 1370,4 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus hidroksil pada atom C sekunder.

Pada Gambar 1 memperlihatkan pola difraksi XRD dari aplikasi PU-MJ/MMT hampir sama dengan Gambar 2. Dalam gambar tersebut terlihat bahwa sudut 2 theta hampir sama, ini menunjukkan montmorillonit yang ditambahkan ke poliuretan minyak jarak lebih kompatibel dan dapat terdispersi dalam nanokomposit.



Gambar.1 XRD Montmorillonit



Gambar 2. XRD PU/MMT

3.1 Hasil Karakterisasi poliuretan sebagai pelapis cat



Gambar 3 Aplikasi PU pada material

Pembuatan bahan pelapis poliuretan berbasis minyak jarak, yaitu mereaksikan polioliol hasil sintesis dengan TDI, polioliol

minyak jarak yang dihasilkan berwarna agak kekuningan, setelah di reaksikan dengan TDI dan di aplikasikan ke spesimen material tetap menjadi warna kekuningan, seperti Gambar 3. Pada Gambar 3 aplikasi pelapis poliuretan minyak jarak pada spesiment material dengan pengisi MMT 1%, 2%, 3%, 4% dan 5%

3.2. Karakterisasi Klasifikasi Adhesiv

Pada Tabel 1 menunjukkan bahwa PU komersil dan PUMJ-MMT 2% masuk dalam klasifikasi 1, ini menyatakan bahwa spesimen material yang diaplikasikan dengan PU Komersil tingkat kerusakan sekitar 5%.

Tabel 1 Klasifikasi Daya Rekat

No	Specimet	Klasifikasi
1	PUMJ-MMT 1% (A)	4
2	PUMJ-MMT 2% (B)	4
3	PUMJ-MMT 3% (C)	1
4	PUMJ-MMT 4% (D)	1
5	PUMJ-MMT 5% (E)	0
6	PU-Komersil	1

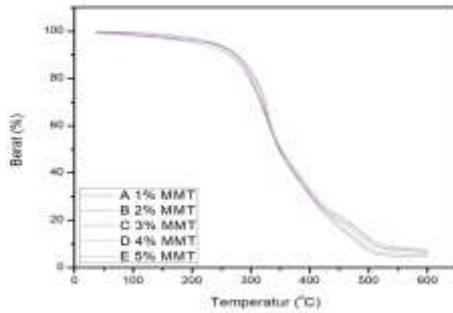
Poliuretan (PU) Komersil mereaksikan butanadiol sebagai sumber polioliol dengan isosianat diaplikasikan kematerial setelah dikarakterisasi area yang terlepas 5% masuk dalam klasifikasi 1. Spesiment material yang diaplikasikan dengan PUMJ-MMT 1% (A) dan PUMJ-MMT 2% (B) masuk dalam klasifikasi 4 artinya lapisan film yang terlepas dari area spesimen 35-65 %. Untuk PUMJ-MMT 3% (C) dan PUMJ-MMT 4% (D) masuk dalam klasifikasi 1 artinya lapisan film yang terlepas dari area spesiment 5%, ini menyatakan tingkat kerusakan PUMJ-MMT sekitar 5%, sedangkan penambahan PUMJ-MMT 5% (E) tidak terlihat area terlepas (ISO 2409). Penambahan MMT pada polioliol minyak jarak dapat meningkatkan kuat rekat (daya rekat). Daya rekat antara film pelapis dan media dapat ditimbulkan oleh gaya ikatan, gaya ikatan hidrogen, gaya dispersi, dan perekatan secara mekanis (pori-pori) atau kombinasinya. Daya rekat sangat tergantung pada sifat permukaan media dengan resin. Untuk mendapatkan ikatan yang baik media dan polimer harus bersifat kompatibel dan dapat membangun beberapa macam gaya ikatan. Berdasarkan hal tersebut diatas daya rekat yang cukup baik lapisan film poliuretan alam media spesimen material disebabkan oleh terbentuknya gaya-gaya ikatan antara spesiment material dengan film poliuretan.

Montmorillonit (MMT) bersifat adhesifitas atau perekatan, hal ini terjadi dalam aplikasi perekatan adalah ikatan antar material tersebut dalam suatu campuran. Kekuatan perekat pelapis polimida dengan penambahan clay 3% meningkat dengan perekat pelapis polimida tanpa clay [1].

3.3. Karakterisasi Termal

Karakterisasi termogravimetri (TGA) dari Poliuretan PUMJ-MMT 1% (A), PUMJ-MMT 2% (B), PUMJ-MMT 3% , PUMJ-MMT 4% dan PUMJ-MMT 5% ditunjukkan pada gambar 4. Termogravimetri dapat digunakan untuk mengkarakterisasi setiap bahan yang menunjukkan perubahan berat bahan pada saat pemanasan , dan untuk mendeteksi perubahan karena proses dekomposisi. Kurva TGA ditunjukkan dalam Gambar 4. Keseluruhan sampel mengalami dua tahap dalam degradasi termal. Tahap pertama, sekitar 50-150 °C, mengindikasikan kehilangan berat yang berasal dari

penguapan air dan senyawa-senyawa volatil, untuk senyawa poliuretan A, B, C, D dan E masing-masing pengurangan – 0,23 mg, -0,19 mg, -0,08 mg, - 0,12 mg dan – 0,15 mg kehilangan berat rata-rata sebesar 15%.



Gambar 4. Termogram A, B, C, D, E

Tabel 2 Kehilangan berat polimer A,B,C,D dan E pada variasi temperatur

Suhu (°C)	A (mg)	B (mg)	C (mg)	D (mg)	E (mg)
0 – 150	- 0,23	- 0,19	- 0,08	- 0,12	- 0,19
150 - 300	- 0,59	- 0,63	- 0,52	- 0,56	- 0,71
300 - 450	- 5,24	- 5,07	- 5,04	- 4,89	- 4,91
450 - 600	- 8,04	- 8,38	- 8,45	- 8,12	- 7,98

Dalam tahap kedua, sekitar 300-450 °C, terjadi degradasi yang berasal dari montmorillonit (Kang, 2010). Pada temperatur 200 °C polimer poliuretan mulai degradasi dan diikuti montmorillonit yang terdegradasi sampai pada suhu 450 °C, untuk sampel A – 5,24 mg , B – 5,07 mg, C – 5,04 mg, D - 4,89 mg dan E – 4,91 mg. Untuk Polimer A, B, C, D dan E pada suhu 450 °C mengalami peningkatan kesetabilan termal. Dapat disimpulkan polimer A terdegradasi – 8,04 dan masih ada sisa 1,96 mg, polimer B terdegradasi -8,38 masih ada sisa 1,62 mg, polimer C terdegradasi – 8,45 ada sisa 1,55 mg, polimer D terdegradasi -8,12 mg masih ada tersisa 1,88 mg dan polimer E terdegradasi -7,98 mg masih tersisa 2,02 mg.

Data ini menunjukkan polimer E lebih tahan panas dari polimer A, polimer B, polimer C dan polimer D

Kesimpulan

Dari bagian penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa dengan penambahan montmorillonit:

1. Dapat meningkatkan kuat rekat (adhesiv) dari pelapis material yang diaplikasikan pada permukaan material dengan pengisi montmorillonit 5%.
2. Dapat meningkatkan kuat panas pada permukaan film material pada polimer E dengan pengisi montmorillonit 5%
3. Dan montmorillonit hasil isolasi dari bentonit dapat diaplikasikan sebagai pengisi pada komposit poliuretan

REFERENSI

[1] Rehab, A, Nehal, S, 2005, *Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into monmorillonite clay*, Material Science and Enggining, 363-376

[2] Ginting, M, 2010, *Pemanfaatan Hasil Hidrolisis dan Alkoksilasi dengan Gliserol dari Epoksida Minyak Kemiri sebagai Sumber Poliol untuk Pembuatan Poliuretan*, Disertasi Doktor, Pascasarjana, USU

[3] Karak, N. Jana, T., 2009, *Evaluation of Mesua ferrea L. seed oil modified polyurethane paints*, Progress in Organic Coatings, 65, 131-135.

[4] Rihayat, T; M.Saari, M. Hilmi Mahmood, 2007, *Mechanical Characteriation of Polyurethane/Clay Nanocomposite*, Polymers & Polymer Composite, 647-652

[5] Zaimahwati, 2013, *Preparasi Poliol Minyak Kelapa Sawit Sebagai Bahan Baku Poliuretan*, Prosiding Pascasarjana USU

[6] Nerine, S.S, Kong, X., Bo, uzidi, L., and Sporas, P., 2007, *Physical Properties of Polyurethane Produced from Polyol from Seed Oil Oil: I. Elastomers*, J. Am. Oil.Chem. Soc. Vol 84, pp 55-63 .

[7] Petrovic, Z.S; DooPyo, H; Javni, I; Erina, N; Zhang, F; Ilavsky, 2013, *Phase structure in segmented polyurethanes having fatty acid-based soft segment*, Polymer, 54, 372-380

[8] Odetoeye T.E, D. S. Ogunniyi, G.A. Olatunji, 2012, *Improving Jatropa curcas Linneus oil alkyd drying properties*, Progress in Organic Coating, 73, 374-381.

[9] Lambourne. R and T A Strevens, 1999, *Paint and Surface Coating*, Wood head Publishing Ltd, ISBN 1 85573 348 X.

[10] Harjono, Purwatiningsih Sugita, Zainal Alim Mas'ud, 2012, *Synthesis and Application of Jatropa Oil based Polyurethane as Paint Coating Material*, Makara Journal of Science 16/2, 134-140.