

STUDI KINETIKA CURING DARI RESIN PHENOL-FORMALDEHID DENGAN MODIFIER SODIUM METASILIKAT

M. Wahyu Sya'bani, Warmiati dan Kutut Aji P

Program Studi Teknologi Pengolahan Karet dan Plastik, Politeknik ATK Yogyakarta,
Jl. Ringroad Selatan, Glugo, Panggunharjo, Sewon, Bantul, Yogyakarta 55188

E-mail: mw-syabani@kemenperin.go.id

ABSTRACT

This study aims to obtain the curing kinetics of modified PF resin using sodium metasilicate. Three process steps are involved; polymerization of PF resin, thermal analysis and evaluation. In polymerization, phenol and formaldehyde are reacted with sodium hydroxide or sodium metasilicate as catalyst in batch reactor. Dynamic kinetics are done by calculating the heat flow during curing process using Differential Scanning Calorimetry (DSC). The temperature and heatflow data obtained at peak exotherm curve are used for calculating the kinetics. Resin structures are studied using FT-IR and SEM. The calculation result show that the activation energy (E_a) is 105.100 J/mol for PF resin with sodium metasilicate and 118.070 J/mol for PF resin without modifier. Whereas, FTIR analysis shows that there are O-H, aldehyde and C=C aromatics functional groups as the structures of PF Resin. The lower value of activation energy and curing temperature indicates the sodium metasilicate is potential as modifier for PF Resin.

Keywords: *PF Resin, Modifiers, Kinetics*

INTISARI

Penelitian ini bertujuan untuk menghitung kinetika proses curing pada resin PF yang dimodifikasi menggunakan sodium metasilikat. Tiga tahapan proses dilakukan dalam penelitian ini, yaitu polimerisasi, analisis thermal dan evaluasi hasil. Proses polimerisasi diawali dengan pembentukan monomer phenol formaldehid dalam reaktor batch serta dilanjutkan polimerisasi dengan pemvakuman. Studi kinetika secara dinamis dilakukan dengan menghitung heat flow saat terjadinya proses curing menggunakan Differential Scanning Calorimeter (DSC). Sedangkan struktur resin dipelajari menggunakan FT-IR. Evaluasi dilakukan dengan menghitung parameter kinetika curing (energi aktivasi) menggunakan data suhu dan heatflow saat kurva peak eksoterm diperoleh. Perhitungan menggunakan bantuan software Matlab. Berdasarkan perhitungan, diperoleh energi aktivasi (E_a) untuk resin dengan modifier sodium metasilikat sebesar 105.100 J/mol, sedangkan tanpa modifier sebesar 118.070 J/mol. Sedangkan analisa FTIR menunjukkan adanya gugus O-H, aldehyd dan C=C aromatis yang mencitrakan keberadaan resin Phenol Formaldehid. Nilai energi aktivasi dan suhu curing yang lebih rendah menunjukkan potensi sodium metasilikat sebagai modifier resin phenol formaldehid.

Kata Kunci: PF Resin, Modifier, Kinetika

PENDAHULUAN

Kementerian Perindustrian Republik Indonesia telah melakukan berbagai langkah penguatan dan pengembangan 9 cabang industri non-migas. Cabang industri barang kayu dan hasil hutan lainnya mengalami pertumbuhan yang semakin meningkat pada tahun belakangan, yaitu 6,18% (2013) dan 7,27% (2014). Kontribusi terhadap PDB non migas Indonesia juga relatif besar yaitu 5,02% (2013) dan 5,105 (2014) serta termasuk dalam 12 industri non-migas penyumbang nilai ekspor terbesar RI yaitu US\$ 3.876,4 juta. Kemudian, cabang industri ini memiliki peranan penting dalam penyerapan jumlah tenaga kerja Indonesia yaitu sebanyak 2.558.541 tenaga kerja, yang merupakan urutan tiga terbesar setelah industri makanan, minuman dan tembakau serta industri tekstil, barang kulit dan alas kaki (Renstra Kementerian Perindustrian, 2015).

Mengingat pentingnya cabang industri pengolahan kayu ini, diperlukan upaya untuk mendorong secara terus menerus penguatan dan pengembangan yang telah dilakukan. Langkah pengembangan ini salah satunya dilakukan dengan meningkatkan kemampuan teknologi berupa penerapan hasil-hasil riset unggulan. Hal ini sesuai dengan Sasaran Strategis 5 Pembangunan Industri yaitu meningkatnya pengembangan inovasi dan penguasaan teknologi. Di bidang pengolahan barang kayu terutama plywood, inovasi dilakukan pada proses perekatan. Adhesive memiliki peran yang sangat besar pada produksi panel berbasis kayu. Kualitas perekatan dan karakteristik panel berbasis kayu ditentukan oleh tipe dan kualitas dari adhesive (Pizzi, 2003).

Salah satu adhesive yang banyak digunakan pada pembuatan barang kayu adalah yang berbasis reaksi formaldehid dengan phenol membentuk resin phenol formaldehid. Selain itu, juga terdapat adhesive kayu lainnya yang berbasis reaksi formaldehid dengan resorcinol, urea, melamin dan campurannya. Karakteristik dari masing-masing adhesive sangat tergantung pada ko-reaktannya dengan formaldehid. Resin PF merupakan plastik thermosetting yang digunakan dalam berbagai terapan. Aplikasi phenol formaldehid selain untuk adhesive kayu antara lain sebagai material molding, laminasi, insulasi dan abrasif.

Resin phenol formaldehid memiliki banyak kegunaan karena karakteristiknya yang memiliki ketahanan tinggi terhadap bahan kimia, *electrical insulation*, *high bonding strength* dan ketahanan terhadap air. Disamping kelebihan ini, juga terdapat kelemahan yang menghambat penggunaan resin PF lebih luas lagi, seperti suhu *curing* yang relatif tinggi, kecepatan *curing* yang relatif rendah, *brittleness*, and toksisitas serta memberi kesan warna yang mencolok. Sedangkan karakteristik yang penting dari adhesive kayu adalah suhu *curing*. Suhu curing menunjukkan suhu terjadinya cross-linking pada phenol formaldehid.

Upaya untuk memperbaiki karakteristik resin Phenol Formaldehid sudah dilakukan, diantaranya melalui penggunaan berbagai jenis katalis yang berbeda, penambahan aditif, serta formula resin yang dimodifikasi. Pada tahun belakangan, modifikasi Resin PF dengan senyawa mengandung silikon mulai diteliti, seperti nanokomposit SiO₂ (Periadurai, 2010), Silicon Carbide, vinyl triethoxylane (Sun, 2012). Pada penelitian ini, akan dipelajari pengaruh penggunaan sodium silikat sebagai katalis dan modifier pembuatan resin PF dalam aplikasinya sebagai adhesive kayu.

Suhu perekatan dalam industri plywood dilakukan sesuai dengan suhu curing dari adhesive-nya yaitu phenol formaldehid. Semakin tinggi suhu proses maka biaya produksi akan semakin tinggi. Oleh karena itu, diperlukan upaya untuk memodifikasi phenol formaldehid sehingga dapat menurunkan suhu curing-nya.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Phenol GR pro analysi (Merck 1.00206.0250), Formaldehyde 37% pro analysi (Merck 1.04003.2500), Sodium Hidroksida pro analysi (Merck 1.06498.1000), Silica Gel, Sodium Metasilicate nonahydrate pro analysi (Aldrich S4392-250G), Aquades.

Peralatan/Instrumentasi

Reaktor polimerisasi, Oven merek Binder, Magnetic Stirrer merek Thermolyne Scientific, Glassware, Differential Scanning Calorimetry (DSC) merek Perkins DSC-4000, Fourier Transform Infra Red (FTIR) Spectrometry merek Perkins Frontiers, Scanning Electron Microscope (SEM)merek SNE4500M.

Prosedur Penelitian

A. Persiapan bahan baku

Penyiapan bahan baku dilakukan dengan melakukan penakaran jumlah reaktan sesuai dengan molar rasio F/P = 1,5 untuk mendapatkan resin PF resol serta pembersihan permukaan substrat yang akan uji.

B. Polimerisasi Phenol Formaldehide

Reaksi polimerisasi phenol formaldehid yang dilakukan mengikuti metode Wang (2009) sebagai berikut. Resin phenol formaldehid tipe Resol di siapkan dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer-heater, oil bath*, pendingin balik dan termometer. Resin phenol formaldehid di sintesa dengan katalis alkalin (sodium hidroksida) dan sodium silikat pada suhu 80 °C selama 4 jam (sampai warna berubah menjadi merah kecokelatan). Aquades ditambahkan untuk menjaga reaksi homogen.

Sintesis yang dilakukan menggunakan rasio molar formaldehid/phenol (F/P) 1,5. Phenol sebanyak 10 gram (0,106 mol), katalis sebanyak 0,5 gram (5% w/w phenol), akuades sebanyak 10 ml didalam alat. Sambil di aduk, alat dipanaskan sampai 80 °C, kemudian 12 ml formaldehid ditambahkan tetes demi tetes. Setelah reaksi berjalan 4 jam (larutan berubah warna menjadi merah kecoklatan), alat didinginkan pada suhu kamar untuk menghentikan reaksi. Selanjutnya larutan yang terjadi dipanaskan vakum pada suhu 60 °C sampai diperoleh cairan viscous.

C. Prosedur Analisis Sampel

C.1. Analisis Struktur Kimia

Struktur kimia dari resin PF dianalisa menggunakan Fourier Transform Infra Red (FTIR-Frontier, Perkin) pada range 500 – 4000 cm^{-1} dan resolusi 4 cm^{-1} .

C.2. Analisis Thermal dari Resin PF

Larutan viscous resin dipanaskan pada suhu 120 °C pada hot plate dengan pengontrol suhu. Resin resol akan menjadi material keras dan *brittle* setelah pemanasan sekitar 30 menit.

Karakteristik *thermal cure* dari resin dievaluasi menggunakan Differential Scanning Calorimeter (DSC-4000, Perkin) pada berbagai kecepatan pemanasan dengan aliran nitrogen 30 ml/min.

C.3. Analisis SEM

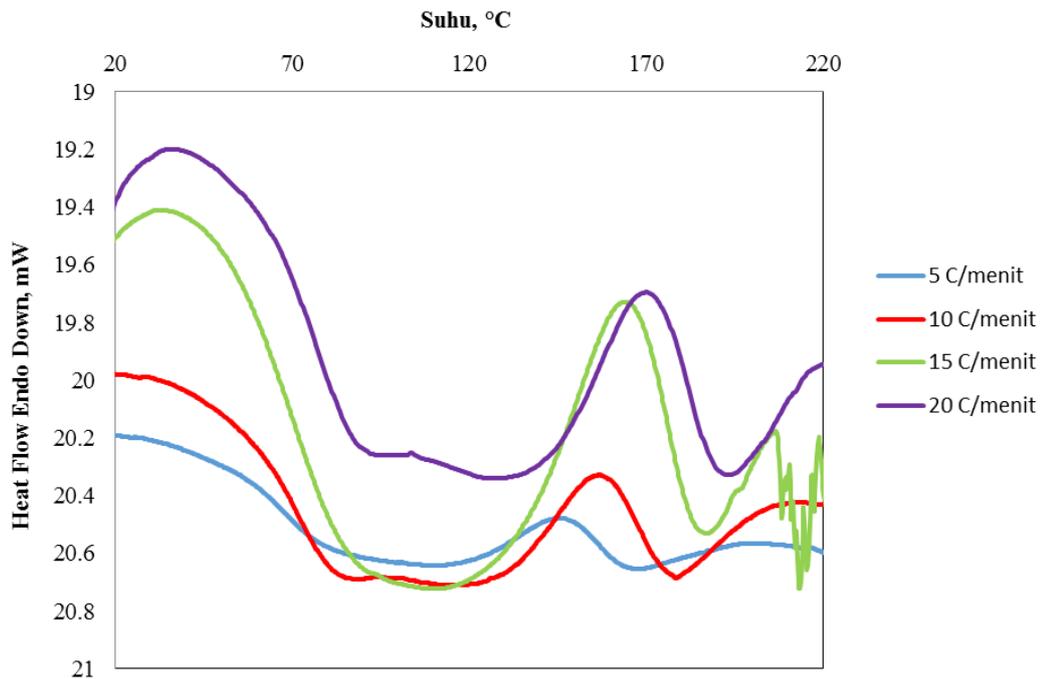
Untuk menganalisis permukaan dan tekstur resin digunakan alat SEM. Apabila sampel tidak memiliki sifat konduktor maka harus dilapisi dengan bahan konduktor murni yaitu emas. Selanjutnya sampel yang sudah di coating emas ditempatkan pada cup sampel holder kemudian diatur ketinggian, focus kasar dan focus halus. Pengamatan dilakukan pada perbesaran 800x dan 2000x.

HASIL DAN PEMBAHASAN

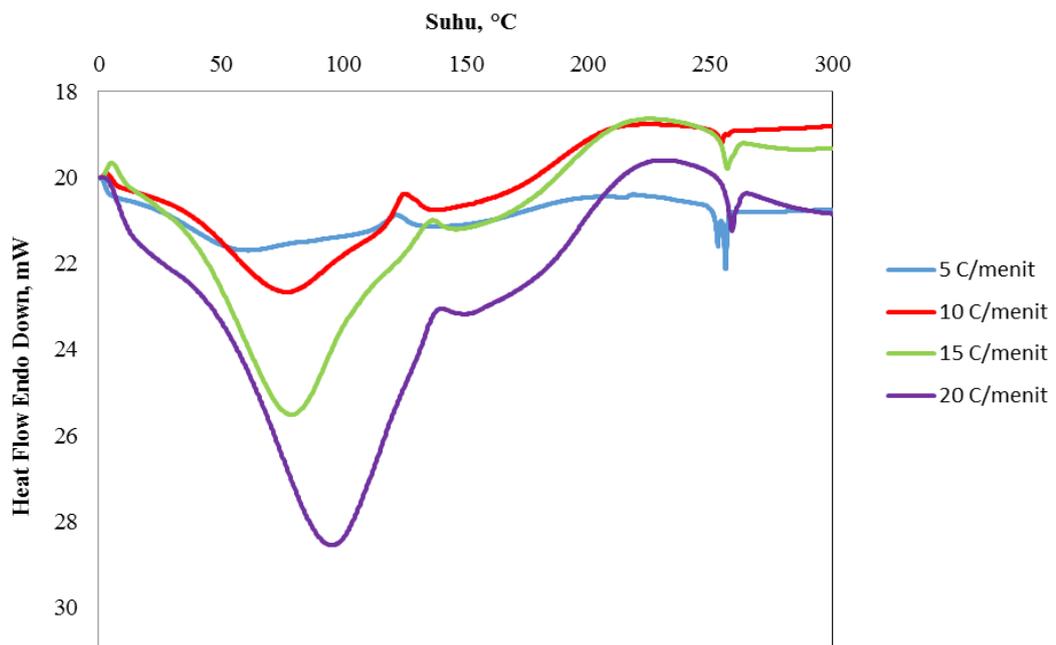
Resin phenol formaldehid yang dihasilkan dalam polimerisasi berwarna coklat kemerahan. Untuk mengevaluasi karakteristik dari resin thermosetting ini dilakukan beberapa jenis analisis, yaitu Differensial Scanning Calorimetry (DSC), FTIR Spectroscopy dan Scanning Electron Microscope (SEM).

A. Analisis Thermal dengan DSC

DSC digunakan untuk mengukur suhu dan heat flows yang berhubungan dengan perubahan secara endotermis maupun eksotermis yang terjadi selama transisi thermal pada material. Terapan utama untuk resin phenolic adalah dalam penentuan suhu curing dan panas reaksi pada proses curing. Teknik ini sangat bermanfaat ketika digunakan untuk mengukur pengaruh perubahan proses curing. Perubahan rasio mol, suhu reaksi, katalis dan aditif dapat mempengaruhi suhu curing. DSC telah menjadi teknik standar untuk mengevaluasi proses curing apabila terjadi perubahan-perubahan tersebut (Holopainen, 1997).



(a)



(b)

Gambar 1. Kurva DSC Resin Phenol Formaldehid dengan Variasi Rate (a) Dengan Katalis Sodium Hidroksida (b) Dengan Katalis Sodium Metasilikat

Data kinetika dari curing diperoleh dengan memvariasikan kecepatan kenaikan suhu (5, 10, 15 dan 20 °C/menit) dengan range suhu dari 10 sampai

200°C. Kurva DSC dimonitor secara realtime, dan memperlihatkan *heat flow* sebagai fungsi dari suhu. Gambar 1 diatas menunjukkan hasil kurva DSC dari keempat variasi rate yang dilakukan. *Peak* yang terjadi pada suhu di bawah 100 °C menunjukkan adanya kehilangan kandungan air dalam resin akibat penguapan, sedangkan peak eksotermis berikutnya menunjukkan terjadinya proses *crosslinking* dari resin PF.

Suhu *curing* dari resin dilihat sebagai peak pada kurva. Tinggi *peak heat flow* dari masing-masing rate berbeda dikarenakan massa sampel yang digunakan tidaklah sama, akan tetapi tetap pada range massa sesuai standar penggunaan alat DSC. Semakin besar massa sampel maka cenderung memiliki *heat flow* yang lebih tinggi juga. *Software* yang digunakan di set untuk memperlihatkan peak eksotermal pada arah naik ke atas. Luas area di bawah kurva eksotermal menunjukkan entalpi proses. Suhu peak ditentukan dengan menggunakan prosedur standar dari software alat DSC-4000. Pada gambar 1 di atas terlihat bahwa peak dari kurva DSC akan bergeser pada suhu yang lebih tinggi pada rate yang semakin tinggi. Apabila disajikan dalam bentuk tabel akan terlihat sebagaimana di Tabel 1.

Tabel 1. Data Suhu Curing

No Sampel	Rate, °C/menit	Suhu Curing, °C	
		Katalis NaOH	Katalis Na ₂ SiO ₃
1	5	144,36	113,79
2	10	153,84	122,20
3	15	159,44	131,53
4	20	164,25	132,72

Berdasarkan data curing pada tabel 1, terlihat pengaruh modifier sodium metasilikat terhadap resin phenol formaldehid. Resin dengan penambahan sodium metasilikat memberikan nilai suhu curing yang lebih rendah dibandingkan dengan resin tanpa penambahan. Suhu curing sangat menentukan aplikasi resin, dimana suhu yang lebih rendah akan memberikan penghematan penggunaan energi panas yang besar. Dari tabel 1 diatas juga terlihat bahwa penggunaan kecepatan kenaikan suhu yang berbeda akan memberikan titik *curing* yang berbeda pula. Semakin besar kecepatannya, maka suhu curing yang diperoleh juga akan semakin tinggi.

Suhu yang lebih tinggi tidak diinginkan, akan tetapi kecepatan kenaikan suhu yang kecil juga berarti proses yang semakin lama.

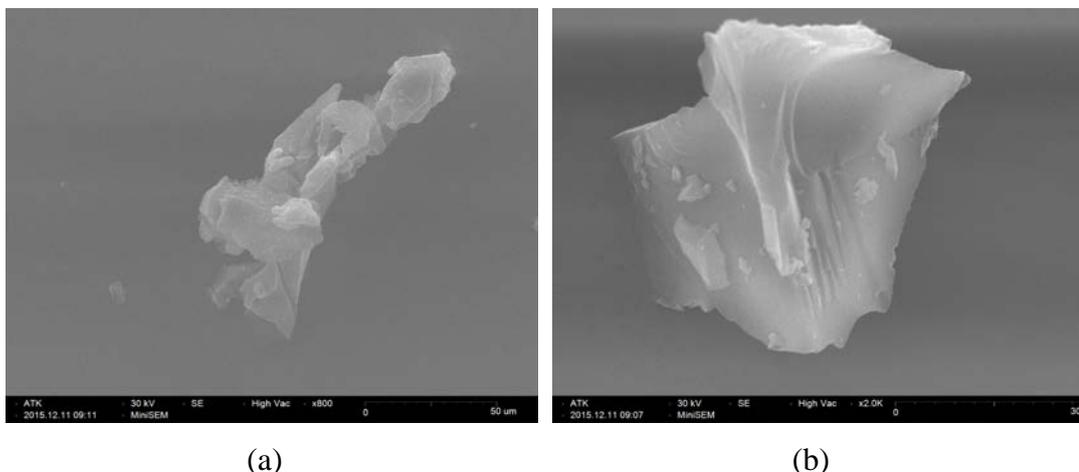
Reaksi curing dari PF dihitung kinetiknya menggunakan model Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), yang sudah terbukti sesuai untuk mengkarakterisasi reaksi curing pada berbagai resin termoset (Popovic, 2011). Model KAS dituliskan sebagai berikut:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{Ea g(\alpha)}\right) - \frac{Ea}{RT}$$

Plot dari $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ adalah linier dan energi aktivasi diperoleh dari slope $(-Ea/R)$. Penyelesaian *fitting* data melalui *least square* diselesaikan dengan bantuan program MATLAB. Berdasarkan perhitungan diperoleh nilai energi aktivasi (Ea) resin dengan katalis sodium silikat sebesar 118.070 J/mol, sedangkan dengan sodium metasilikat sebesar 105.100 J/mol. Energi aktivasi menunjukkan nilai energi yang harus dilampaui supaya reaksi curing dapat terjadi. Nilai energi aktivasi yang lebih rendah lebih menguntungkan pada saat penggunaan resin.

4.2. Analisis Permukaan dengan SEM

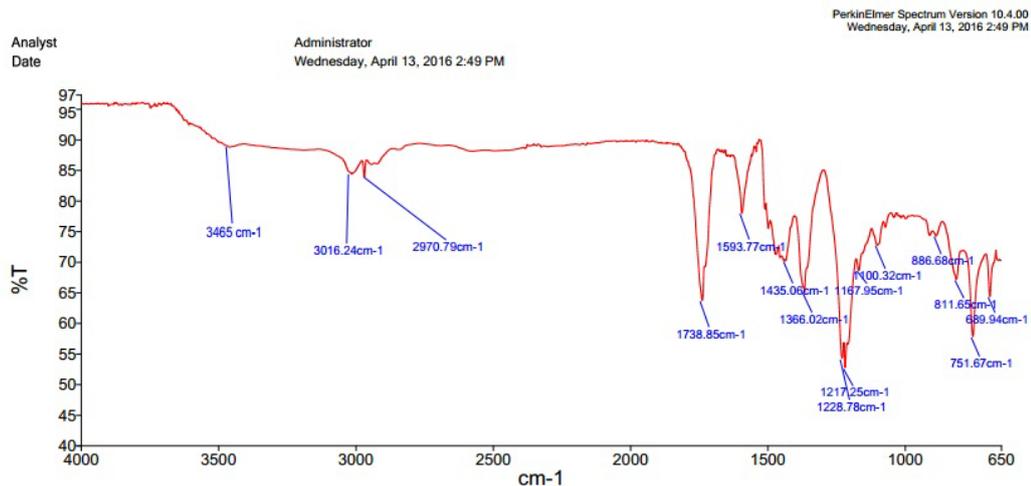
Morfologi dari pecahan permukaan resin diobservasi menggunakan SEM. Gambar di bawah ini menunjukkan microphotograph dari SEM dengan perbesaran 800x dan 2000x. Warna yang sama pada permukaan menunjukkan homogenitas dari resin yang diperoleh.



Gambar 3 Hasil Analisis SEM (a) perbesaran 800 kali (b) perbesaran 2000 kali

C. Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR Spectroscopy

Analisa gugus fungsi dilakukan dengan FTIR untuk mengidentifikasi apakah hasil yang diperoleh benar merupakan resin PF. Gambar 4 dibawah ini menunjukkan hasil dari analisa.



Gambar 4. Uji gugus fungsional dilakukan dengan alat FTIR

Dari grafik terlihat daerah frekuensi terbaca di 3465, 3016, 2970, 1738, 1593, 1435 dan 1366 dengan penunjukan gugus fungsi sebagai berikut. Gugus yang diperoleh menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah phenol formaldehid. Hasil tersebut terlihat jelas pada panjang gelombang 3465 yang menunjukkan gugus fenol, 1738 yang menunjukkan gugus aldehyd dan 1593 yang menunjukkan gugus C=C aromatis.

KESIMPULAN

- Parameter kinetika curing terhitung, energi aktivasi resin phenol formaldehid dengan modifier sodium metasilikat sebesar 105.00 J/mol, lebih rendah daripada tanpa modifier sebesar 118.070 J/mol.
- Karakterisasi melalui uji FTIR menunjukkan adanya gugus O-H, aldehyd dan C=C aromatik yang identik dengan senyawa resin PF.
- Karakterisasi melalui uji SEM menunjukkan homogenitas resin PF.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada UP2M Politeknik ATK Yogyakarta yang telah mendanai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Holopainen T, Alvila L, Rainio J., 1997, Phenol-Formaldehyde resol resin studied by ¹³C-NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and differential scanning calorimetry, *Journal Applied Polymer Science* 66:1183-1193
- Kementerian Perindustrian RI., 2015, Rencana Strategis Kementerian Perindustrian Tahun 2015-2019, Kementerian Perindustrian Republik Indonesia, Jakarta
- Pizzi A., Mittal KL., 2003, *Handbook of Adhesive Technology*, Revised and Expanded, CRC Press Taylor and Francis Group
- Popovic M., et. al., 2011, Curing kinetics of two commercial urea-formaldehyde adhesives studied by isoconversional method, *Hem. Ind.* 65 (6), 2011, pp 717-726
- Sun, et. al., 2012, Sodium Silicate as Catalyst and Modifier for Phenolic-Formaldehyde Resin, *Applied Mechanics and Materials* Vols. 184-185 (2012), pp 1198-1206
- Periadurai T., Vijayakumar CT., and Balasubramanian M., 2010, Thermal Decomposition and flame Retardant Behaviour of SiO₂ -Phenolic Nanocomposite, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89 (2010): 244-49.
- Wang, M., Leitch M., and Xu C., 2009, Synthesis of Phenol-formaldehyde Resol Resins Using Organosolv Pine Lignins, *European Polymer Journal* 45 (October 9, 2009): 3380-88