

Kinetika Reaksi Poliesterifikasi Hidrolisat Shellac dan Anhidrida Ftalat Ditinjau Dari Reaktivitas Gugus Hidroksil

Lestari Hetalesi Saputri^{1*}, Rochmadi¹, Budhijanto²

¹Program Studi Teknik Kimia, Politeknik LPP, Jl LPP No 1A, Balapan, Yogyakarta 55222

²Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

*email: lestari_h@politeknik-lpp.ac.id atau titatekim@gmail.com

Abstract

This research presents polyesterification kinetics for shellac hydrolizate-phthalic anhydride. The polyesterification kinetics is proposed by assuming that the reaction in ideal system, whereas the reactivity of the OH groups are considered different. Polyesterification was started from purification of shellac by hydrolisis process. Hydrolisis was done by dissolving seedlac into NaOH solution and acidification with HCl. Polyesterification was conducted by reacting shellac hydrolizate with phthalic anhydride. Both of these materials were reacted in a three necked flask under vacuum condition. The reaction was conducted in temperature range of 130-170°C and samples were taken every 30 minutes for a total of 5 hours, to determine the COOH concentration by titration. The investigation of reaction kinetic showed that reaction model could describe the kinetic of polyesterification shellac hydrolzate-phthalic anhydride, especially for temperatures below 150°C.

Keywords: *polyesterification, shellac hydrolizate, ideal system, reaction kinetic*

Pendahuluan

Polyester resin adalah salah satu jenis polimer yang biasanya diaplikasikan untuk cat dan *coating*. Polimer ini diperoleh melalui proses poliesterifikasi, yaitu proses polimerisasi kondensasi yang menggabungkan dua jenis gugus utama yaitu karboksil dan hidroksil [1]. *Polyester resin* yang banyak dipakai selama ini berupa *polyester resin* sintesis yang mempunyai sifat tahan lama dan sukar terdegradasi. Oleh karena itu, penelitian-penelitian baru untuk memproduksi *polyester resin* yang lebih ramah lingkungan sangat diperlukan. Salah satu upaya yang telah dilakukan untuk menciptakan produk *polyester resin* tersebut yaitu melalui modifikasi poliester dari bahan alam.

Pada penelitian ini, bahan alam yang digunakan adalah *shellac*. *Shellac* adalah polimer alam yang berasal dari sekresi kutu lak yang memiliki sifat mudah terdegradasi, mempunyai sifat adhesi yang baik dan sangat cocok sebagai pelapis [2]. Selain itu, bahan ini juga banyak tersedia di alam, tidak beracun dan bersifat *renewable* [3]. Penelitian untuk memodifikasi *shellac* pernah dilakukan oleh Sontaya dkk [4]. Hasilnya penelitiannya ditemukan adanya peningkatan bilangan asam, tingkat kelarutan dan sifat fleksibilitas pada *shellac*. Sifat-sifat ini hanya cocok untuk aplikasi *coating* obat-obatan. Selain itu, penelitian modifikasi lainnya yaitu melalui penambahan anhidrida ftalat yang pernah dilakukan oleh Danuch dkk [5]. Dengan penambahan anhidrida ftalat, ditemukan adanya perbaikan sifat ketahanan panas pada *shellac* namun belum pada sifat - sifat mekanis lainnya. Penelitian Danuch [5] dilakukan tanpa didahului proses hidrolisis.

Penelitian ini merupakan perpaduan dari penelitian Sontaya dkk [4] dan Danuch dkk [1] [5], dimana struktur kimia poliester *shellac* dimodifikasi melalui proses hidrolisis terlebih dahulu dan kemudian dilanjutkan dengan proses poliesterifikasi melalui penambahan anhidrida ftalat. Modifikasi ini ditujukan untuk meningkatkan sifat mekanis bahan seperti sifat kekuatan tarik, kekerasan bahan dan daya serap terhadap air, sehingga nantinya akan memberikan nilai tambah pada aplikasi produknya yaitu sebagai *coating*, terutama untuk *coating* kayu. Selain karakterisasi sifat mekanis, yang tidak kalah penting dalam pembuatan suatu produk adalah penentuan kondisi proses (dalam hal ini proses inti yaitu poliesterifikasi) melalui peninjauan kinetika reaksi. Kinetika reaksi diperlukan dalam perancangan peralatan poliesterifikasi, terutama perancangan reaktor, guna menghasilkan reaksi poliesterifikasi yang baik pada skala keteknikan sehingga nantinya dapat di *scale up* ke skala industri.

Oleh karena itu, penelitian ini diarahkan pada kinetika reaksi poliesterifikasi antara *shellac* dan anhidrida ftalat. Kinetika reaksi dipelajari dengan menganalisis sisa gugus COOH hasil proses poliesterifikasi antara *shellac* (komposisi utamanya yaitu *aleuritic acid* dan *jalaric acid*) dengan anhidrida ftalat. Analisis gugus

diperlukan untuk mempertimbangkan model kinetika yang sesuai untuk proses poliesterifikasi *shellac*-anhidrida ftalat, sehingga nantinya akan berguna dalam proses pembuatan produk *polyester resinnya*.

Metodologi

Bahan penelitian antara lain: *seedlac* (sekresi kutu lak) albasia dari daerah Ciamis Jawa Barat, HCl pekat merk JT Baker, alkohol 96% dari CV Genera Labora, serta anhidrida ftalat, NaOH, asam asetat anhidrida dan piridin merk KgaA. Proses hidrolisis menggunakan gelas beker, termometer, magnetik stirer, kertas saring, desikator vakum dan pompa vakum. Proses poliesterifikasi dilakukan dalam labu leher tiga yang dilengkapi pemanas mantel, tabung nitrogen, termometer, *vacuum gauge* dan pompa vakum.

Proses hidrolisis dilakukan dengan cara: *shellac* dan larutan NaOH 10% dalam jumlah tertentu dimasukkan ke dalam gelas beker, kemudian dilakukan pengadukan dan pemanasan selama ± 30 menit pada suhu 60°C . Setelah itu, larutan didinginkan dan disaring. Filtrat hasil hidrolisis yang berupa garam karboksilat diasamkan dengan HCl dan diaduk hingga terbentuk endapan. Endapan disaring dan sebelum digunakan untuk proses poliesterifikasi, terlebih dahulu dilarutkan dalam alkohol 96% untuk dicek pH-nya. Apabila sudah dipastikan kondisi asamnya, endapan dipanaskan pada suhu 100°C . Sementara itu, untuk proses poliesterifikasi dilakukan dengan cara: *shellac* hasil hidrolisis dalam jumlah tertentu dimasukkan ke dalam labu leher tiga, kemudian dipanaskan sampai suhu 100°C . Setelah suhu tercapai, anhidrida ftalat ditambahkan. Cuplikan diambil setiap selang waktu 30 menit untuk dianalisis kandungan gugus karboksilatnya sampai waktu reaksi 5 jam. Perbandingan mol gugus COOH/OH ditetapkan 1,5:1.

Pendekatan Model Kinetika Poliesterifikasi

Penentuan model kinetika reaksi didasarkan pada jenis gugus OH yang bereaksi, yaitu OH primer dan OH sekunder pada *shellac*. Gugus OH primer (A_p) hanya berasal dari asam aleuritik, sementara OH sekunder (A_s) berasal dari asam aleuritik dan asam jalarik. Konstanta kecepatan reaksi disederhanakan menjadi 2 nilai konstanta, yaitu k_1 untuk OH primer yang bereaksi dan k_2 untuk OH sekunder yang bereaksi, sehingga mekanisme reaksinya dapat ditulis sebagai berikut:



Bila dibuat neraca molnya, didapatkan:

$$-\frac{dC_{A_p}}{dt} = k_1 C_{A_p} C_B \quad (3)$$

$$-\frac{dC_{A_s}}{dt} = k_2 C_{A_s} C_B \quad (4)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_{A_p}}{dt} + \frac{dC_{A_s}}{dt} \quad (5)$$

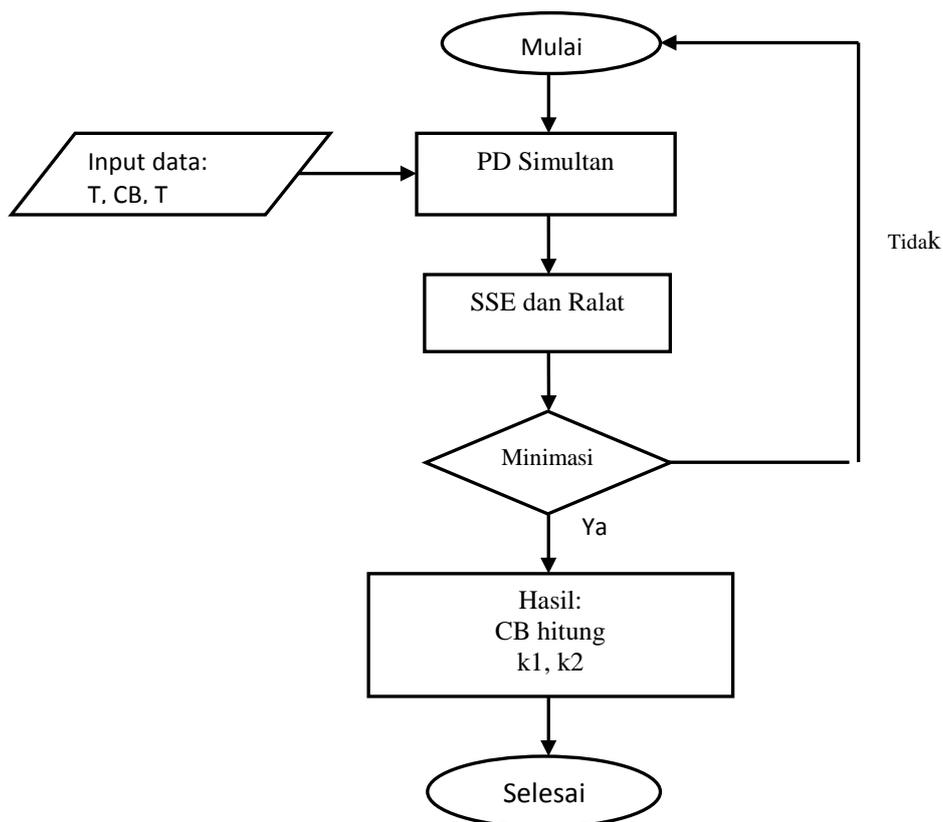
Data hubungan antara konsentrasi ketiga gugus sisa karboksil yaitu Asam Aleuritit, asam jalarik dan anhidrida ftalat dengan waktu didapatkan dengan menganalisis sisa gugus karboksil pada setiap selang waktu tertentu. Nilai k_1 dan k_2 ditentukan dengan cara minimasi SSE, yaitu dengan rumus:

$$SSE = \sum (C_{\text{COOH hitung}} - C_{\text{COOH data}})^2 \quad (6)$$

Nilai C_B diperoleh melalui penyelesaian Persamaan (1) sampai dengan Persamaan (3). Sementara itu, Pengaruh suhu terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi pada model 1 dan 2 dinyatakan dengan persamaan Arrhenius [6].

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (7)$$

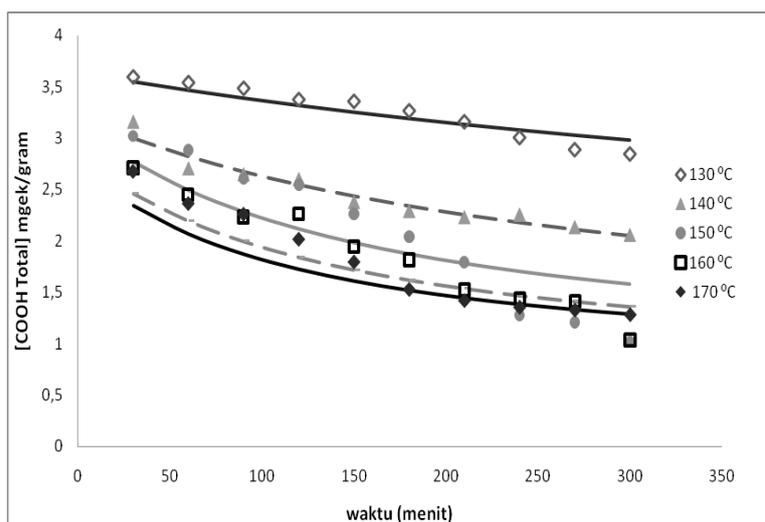
Algoritma untuk menghitung nilai k_1 dan k_2 dari persamaan-persamaan tersebut dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Algoritma Perhitungan Kecepatan Reaksi

Hasil dan Pembahasan

Konsentrasi sisa gugus COOH (mgrek/gram) dari hasil percobaan dan perhitungan pada berbagai suhu dan waktu reaksi untuk perbandingan mol COOH/OH 1,5 dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Hubungan konsentrasi sisa gugus karboksil dengan waktu reaksi pada berbagai suhu

Pada Gambar 2 terlihat bahwa pada waktu reaksi yang tetap, dengan bertambahnya suhu, sisa karboksil semakin sedikit. Suhu tinggi menyebabkan molekul-molekul pereaksi bergerak lebih cepat, sehingga tumbukan antar molekulnya semakin sering terjadi dan reaksi polimerisasinya menjadi lebih cepat [7]. Bila dilihat pada Gambar 2, terjadi penyimpangan yang cukup besar pada reaksi poliesterifikasi di suhu 150°C ke

atas. Ini menandakan bahwa pada suhu yang cukup tinggi, reaktivitas molekul sudah banyak mengalami perubahan dan diduga pula akibat pengaruh OH sekunder yang sudah cukup tinggi. Gugus OH sekunder yang mengalami peningkatan reaktivitas berakibat pada perubahan viskositas. Viskositas larutan untuk suhu di atas 150°C cenderung mengalami kenaikan karena efek terjadinya *crosslink*, sehingga perpindahan massa antara *shellac* dan anhidrida ftalat menjadi lebih lambat. Ini didukung oleh teori yang dikemukakan oleh Malcolm [8], mengatakan bahwa apabila struktur dan percabangan rantai polimer semakin banyak terbentuk, maka viskositas polimer tersebut akan menjadi semakin sensitif terhadap perubahan-perubahan suhu. Jadi dapat dikatakan bahwa model kinetika reaksi yang diajukan cukup menggambarkan dengan baik untuk proses poliesterifikasi *shellac*-anhidrida ftalat di bawah suhu 150°C. Akan tetapi, kurang tepat untuk suhu di atasnya. Sementara untuk kecepatan reaksi, dapat diwakilkan dari hasil simulasi konstanta kecepatan reaksi yang akan ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil optimasi konstanta kecepatan reaksi (dalam g/mgek.menit)

Suhu, °C	k ₁	k ₂
130	8,1 x 10 ⁻⁴	2,1 x 10 ⁻⁴
140	2,0 x 10 ⁻³	8,2 x 10 ⁻⁴
150	2,2 x 10 ⁻³	2,0 x 10 ⁻³
160	3,2 x 10 ⁻³	2,6 x 10 ⁻³
170	5,5 x 10 ⁻³	2,7 x 10 ⁻³

Pada Tabel 1, nilai konstanta kecepatan reaksi pembentukan rantai lurus (k₁) bernilai lebih besar daripada nilai konstanta kecepatan reaksi pembentukan rantai cabang (k₂). Nilai k yang lebih besar menunjukkan reaksi yang lebih cepat berlangsung. Perbedaan kecepatan reaksi ini disebabkan karena faktor posisi, dimana gugus OH primer terletak di ujung rantai sehingga lebih mudah bereaksi bila dibandingkan dengan OH sekunder yang posisinya di tengah rantai. Selain itu, dari Tabel 1 juga terlihat bahwa kecepatan reaksi untuk kedua pembentukan rantai, baik rantai lurus maupun rantai cabang cenderung mengalami kenaikan seiring dengan meningkatnya suhu reaksi poliesterifikasi. Nilai konstanta kecepatan reaksi untuk pembentukan rantai lurus mengalami kenaikan yang cukup tinggi pada suhu reaksi 130°C ke suhu 140°C. Kenaikannya yaitu sebesar 2,5 kali. Namun setelah suhu 150°C nilainya mengalami kenaikan rata – rata sebesar 1,6 kali. Sementara untuk pembentukan rantai cabang, kenaikan nilai k yang tinggi terjadi pada suhu 140°C ke suhu 150°C yaitu sebesar 2,4 kali. Akan tetapi setelah suhu 150°C, perubahan nilai k cenderung tetap. Kecepatan reaksi k₁ juga didukung oleh hasil energi aktivasinya yang lebih kecil yaitu sebesar 7556,2 kal/mol, bila dibandingkan dengan energi aktivasi k₂ yang bernilai 8071,8 kal/mol. Besarnya nilai energi aktivasi untuk k₂ juga membuktikan bahwa pembentukan polimer rantai lurus memang lebih cepat terjadi bila dibandingkan dengan pembentukan polimer rantai cabang.

Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, model kinetika di atas dapat menggambarkan dengan baik untuk proses poliesterifikasi *shellac*-anhidrida ftalat di bawah suhu 150°C, akan tetapi tidak cukup baik untuk suhu poliesterifikasi 150°C ke atas. Pada kisaran suhu 150°C–170°C, berat molekul polimer yang terbentuk diperkirakan sudah cukup tinggi dengan kecepatan pembentukan rantai lurus lebih besar daripada kecepatan pembentukan rantai cabang.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Kementerian Pendidikan Nasional yang telah membiayai penelitian ini melalui Program Hibah Kompetisi Institusi (PHKI), Bapak Mujiyono atas penyediaan *seedlac*, serta kepada Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada dan Program Studi Teknik Kimia, Politeknik LPP Yogyakarta.

Daftar Notasi

- A = faktor frekuensi tumbukan, g/mgek.menit
- C_{Ap} = konsentrasi sisa gugus OH primer pada *shellac*, mgek/gram
- C_{As} = konsentrasi sisa gugus OH sekunder pada *shellac*, mgek/gram
- C_B = konsentrasi sisa gugus COOH total, mgek/gram
- E = energi aktivasi, kal/mol
- k = konstanta kecepatan reaksi, g/mgek.menit

R = konstanta gas, kal/mol.K

T = suhu, K

Daftar Pustaka

- [1] Flory, Paul J. 1953. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, New York.
- [2] Mujiyono, Jamasri, Santoso, B.R., Sutopo G. 2010. Rekayasa Biokomposit dari Sekresi Kutu Lak dan Serat Rami. *Seminar Nasional Hasil–Hasil Penelitian Teknologi MIPA dan Sekolah Vokasi, Yogyakarta*: 421-434.
- [3] Sharma, S.K., Shukla, S.K., Vaid, D.N. 1983. Shellac-Structure, Characteristic and Modification. *Defence Science* (33): 261-271. Delhi.
- [4] Sontaya, L., Chutima, L., Maneeluangtana-anan, Jurairat, N., Toshic, O., Yuich, T., Keiji, Y., Satit, P. 2004. Modification of Physicochemical and Mechanical Properties of Shellac by Partial Hydrolysis. *International Journal of Pharmaceutical* (278): 41-49. Thailand.
- [5] Danuch, P., Chutima, L., Manee, L., Jurairat, N., Pornsak, S., Sontaya, L. 2011. Fabrication of Thermally Stabilized Shellac Through Solid State Reaction with Phthalic Anhydride. *Material Letters* 65: 1241-1244. Thailand.
- [6] Fogler, H.S. 1999. Element of Chemical Reaction Engineering. 3rd. Prentice Hall International, Inc, New Jersey.
- [7] Haryanto, Rochmadi dan Arief, B. 2005. Kinetika Reaksi Poliesterifikasi Gliserol Asam Adipat. *Teknosains*, Yogyakarta.
- [8] Malcom R.S., (Penerjemah) Sofyan, Iis. 2001. *Kimia Polimer*. Pradnya Paramita, Jakarta.