

PEMBUATAN EPOKSI TERMODIFIKASI POLIURETAN DARI POLIOL AKRILIK DENGAN VARIASI SUHU DAN KOMPOSISI POLIURETAN

Evi Triwulandari dan Muhammad Ghozali

Research Center for Chemistry - Indonesian Institute of Science
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan
e-mail: vindarie69@yahoo.com

Diterima: 22 Juni 2012

Diperbaiki: 5 Oktober 2012

Disetujui: 22 November 2012

ABSTRAK

PEMBUATAN EPOKSI TERMODIFIKASI POLIURETAN DARI POLIOL AKRILIK DENGAN VARIASI SUHU DAN KOMPOSISI POLIURETAN. Telah dilakukan pembuatan Epoksi Termodifikasi Poliuretan (ETP) dengan menggunakan polioli akrilik dan *tolonate* sebagai komponen penyusun poliuretan. Proses modifikasi epoksi dengan poliuretan dilakukan pada variasi suhu 50 °C, 70 °C dan 90 °C dan variasi komposisi poliuretan yaitu 10 %, 20 %, 30 %, 40 % (% b/b) terhadap epoksi serta variasi penggunaan pelarut dan tanpa pelarut. Produk ETP yang diperoleh dikarakterisasi dengan menghitung kandungan isosianat sisa untuk menentukan tingkat konversi isosianat, analisis *Fourier Transform - Infra Red (FT-IR)* dan *¹H-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR)*. Hasil analisis tingkat konversi isosianat menunjukkan konversi tertinggi diperoleh ketika reaksi dilakukan pada suhu 50 °C dengan menggunakan pelarut yaitu sebesar 97,91%. Hasil analisis kualitatif dengan *FT-IR* menunjukkan munculnya puncak serapan baru pada daerah bilangan gelombang 1.722 cm⁻¹ yang menunjukkan gugus C=O dari ikatan uretan (-NH-(C=O)-O-) yang merupakan hasil reaksi antara isosianat (N=C=O) dengan gugus hidroksil (-OH) dari epoksi dan polioli. Spektrum *FT-IR* juga menunjukkan berkurangnya intensitas serapan pada daerah bilangan gelombang 2270 cm⁻¹ yang merupakan gugus isosianat. Hasil analisis *¹H-NMR* menunjukkan adanya sinyal baru pada daerah pergeseran kimia $\delta=4,8827$ ppm dari ikatan -C-H sp³ yang terikat pada atom -O- ikatan uretan (-CH-O-(C=O)NH-).

Kata kunci: Epoksi, Poliuretan, Epoksi Termodifikasi Poliuretan

ABSTRACT

SYNTHESIS OF POLYURETHANE MODIFIED EPOXY FROM ACRYLIC POLYOL WITH TEMPERATURE VARIATION AND POLYURETHANE COMPOSITION. Polyurethane-modified epoxy has been synthesized using acrylic polyol and *tolonate* as polyurethane component. Epoxy modification process was conducted at 50°, 70° and 90 °C; 10 %, 20 %, 30 %, 40 % (%w/w) polyurethane to epoxy; with solvent and without solvent as well. Characterization of polyurethane-modified epoxy has been done by determining rest of isocyanate to calculate isocyanate conversion level, Fourier Transform - Infra Red (FT-IR) analysis and ¹H-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR). Based on the result, the highest conversion (97.91%) was obtained when reaction process was done at 50°C and using solvent. FT-IR analysis showed presence of new absorbance in 1722 cm⁻¹ wave area which is absorbance of C=O group of urethane bond (-NH-(C=O)-O-) as result of isocyanate (N=C=O) reaction with hydroxyl group (-OH) of epoxy and polyol. Besides, based on FT-IR spectrum, it has been identified presence of absorbance intensity in 2270 cm⁻¹ which is isocyanate group. While, ¹H-NMR analysis showed that there is new signal in $\delta=4,8827$ ppm regional shift of -C-H sp³ bond which is bound to -O- atom of urethane bond (-CH-O-(C=O)NH-).

Keywords: Epoxy, Polyurethane, Polyurethane modified epoxy

PENDAHULUAN

Korosi merupakan salah satu isu penting yang mengarah pada penyusutan investasi barang karena menimbulkan kerugian yang tidak sedikit. Beberapa metode pencegahan korosi yang telah dilakukan selama

ini antara lain dengan membersihkan lingkungan, memadamkan logam, menggunakan inhibitor, menggunakan cat dan *coating*. Di antara metode tersebut, penggunaan polimer cat dan pelapis (*coating*)

merupakan metode yang paling umum dan dapat diterima secara luas karena lebih murah dan lebih mudah diterapkan daripada metode lain [1,2]. Saat ini, bahan *coating* yang digunakan untuk mencegah korosi berupa bahan berbasis resin organik yaitu epoksi dan poliuretan [3]. Kelebihan resin epoksi antara lain mempunyai sifat sebagai penghalang korosi, memiliki daya tahan (*durability*) dan adhesi yang baik, sedangkan kekurangannya yaitu lambat mengering pada suhu rendah, mempunyai sifat ketahanan cuaca yang buruk dan bersifat getas. Sedangkan poliuretan mempunyai fitur ketahanan terhadap cuaca dan penampakan yang baik tetapi rentan terhadap kelembaban dan berbahaya untuk kesehatan (isosianat) [4-7].

Untuk mengatasi kekurangan dan meningkatkan kinerja resin epoksi dan poliuretan tersebut maka dikembangkan modifikasi kimia antara epoksi dengan poliuretan [5, 6, 8-10]. Pada proses modifikasi epoksi dengan poliuretan, poliuretan dibuat dengan mereaksikan senyawa polioliol dengan isosianat. Beberapa bahan yang dapat digunakan sebagai polioliol antara lain poli(butilen adipat), poli(oksipropilen) dan polietilen glikol. Sedangkan untuk senyawa isosianat berasal dari 2,4-*Toluene DiIsocyanate (TDI)* dan 4,4'-DiphenylMethane DiIsocyanate (*MDI*).

Pada penelitian ini akan dilakukan proses modifikasi epoksi dengan poliuretan. Polioliol akrilik dan *tolonate* (sebagai isosianat) digunakan sebagai komponen penyusun poliuretan. Perbedaan proses dalam penelitian ini dengan beberapa literatur sebelumnya adalah proses modifikasi epoksi dengan poliuretan dilakukan dengan mereaksikan resin epoksi, polioliol dan isosianat secara langsung, tanpa melalui pembuatan prepolimer poliuretan. Produk yang terbentuk dianalisis dengan *Fourier Transform - Infra Red (FT-IR)* dan *¹H-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR)*. Tingkat konversi isosianat ditentukan dengan cara menghitung isosianat sisa.

METODE PERCOBAAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi epoksi diglisidil eter bisfenol A (epoksi YD 128 dengan *Epoxy Equivalent Weight (EEW)* = 180-190), polioliol akrilik (*Evercyl 2901* dengan bilangan hidroksil = 47,28 mgKOH/g), *tolonate HDT* (% NCO = 31,6155 %) dan *xylene* teknis sebagai pelarut.

Pembuatan Epoksi Termodifikasi Poliuretan Dengan Variasi Suhu dan Komposisi Penyusun Poliuretan Terhadap Epoksi

Rasio NCO/OH antara isosianat dan polioliol sebagai komponen penyusun poliuretan yang

digunakan dalam penelitian ini sebesar 2,5. Pembuatan Epoksi Termodifikasi Poliuretan (ETP) dilakukan dengan cara mereaksikan epoksi dengan *tolonate* di dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin dan termometer kemudian diaduk selama 2 menit. Campuran tersebut kemudian direaksikan dengan polioliol akrilik dan diaduk selama 20 menit pada suhu 50 °C. Dengan cara yang sama dilakukan variasi suhu proses yaitu 70 °C, 80 °C dan 90 °C dengan pelarut dan tanpa pelarut serta variasi komposisi penyusun poliuretan (berat total polioliol dan isosianat) terhadap epoksi yaitu 10 %, 20 %, 30 % dan 40 % (% w/w).

Karakterisasi

Produk ETP dikarakterisasi dengan menghitung kandungan isosianat sisa (%NCO) untuk menentukan tingkat konversi isosianat (%), analisis *FT-IR* (*IRPrestige-21 SHIMADZU*) untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk dalam ETP dan analisis *¹H-NMR* (*JNM ECA 500-Merk JEOL*) untuk mengetahui pergeseran kimia proton.

HASIL DAN PEMBAHASAN

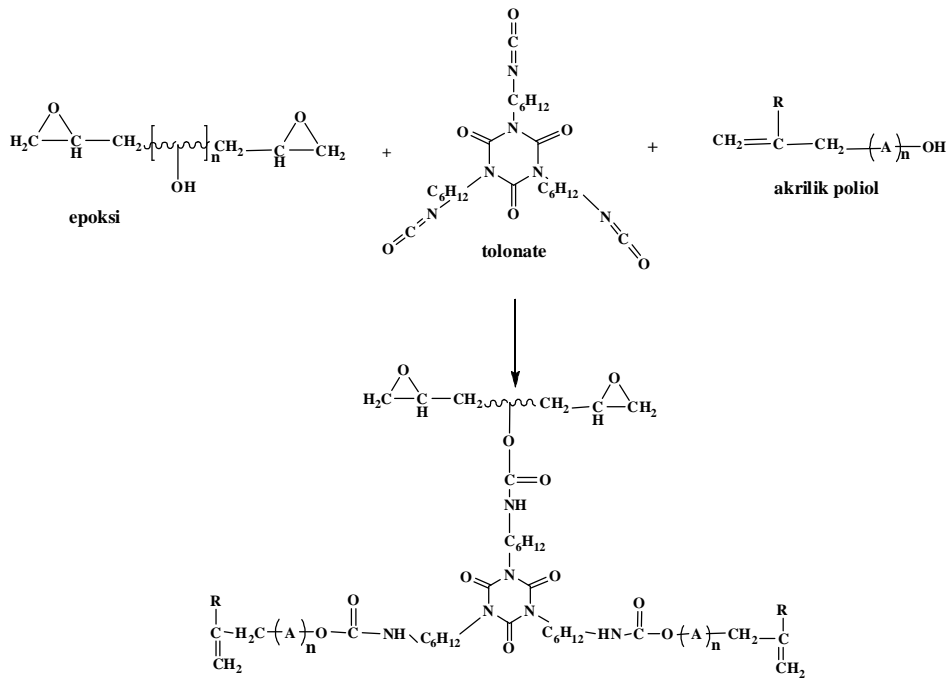
Modifikasi kimia terhadap resin epoksi dengan menggunakan poliuretan dapat dilakukan pada resin epoksi yang mengandung gugus hidroksil (-OH) dalam strukturnya. Salah satu resin epoksi yang memiliki gugus hidroksil yaitu epoksi diglisidil eter bisfenol A. Poliuretan sebagai senyawa pemodifikasi terhadap epoksi memiliki komponen penyusun yaitu polioliol dan isosianat.

Pada percobaan ini proses reaksi modifikasi epoksi dengan poliuretan dilakukan secara bertahap. Gugus hidroksil pada epoksi akan bereaksi dengan gugus N=C=O dalam isosianat sehingga terbentuk ikatan uretan (-NH-(C=O)-O-). Reaksi tersebut akan menghasilkan senyawa dengan gugus isosianat (N=C=O) pada ujung rantai, yang kemudian akan bereaksi dengan polioliol. Tahapan reaksi yang terjadi antara epoksi dengan polioliol dan isosianat sebagai komponen penyusun poliuretan ditunjukkan pada Gambar 1.

Tolonate akan bereaksi dengan epoksi dan polioliol akrilik sehingga *tolonate* dapat digunakan sebagai kontrol untuk menentukan tingkat konversi isosianat dengan cara menghitung isosianat sisa pada produk Epoksi Termodifikasi Poliuretan (ETP). Isosianat sisa pada produk ETP ini menunjukkan banyaknya isosianat yang tidak bereaksi dengan resin epoksi dan polioliol.

Kandungan Isosianat Sisa dan Tingkat Konversi Isosianat

Penentuan tingkat konversi isosianat ditentukan berdasarkan kandungan isosianat sisa yang tidak bereaksi selama proses reaksi berlangsung dengan menggunakan metode titrasi balik [11].



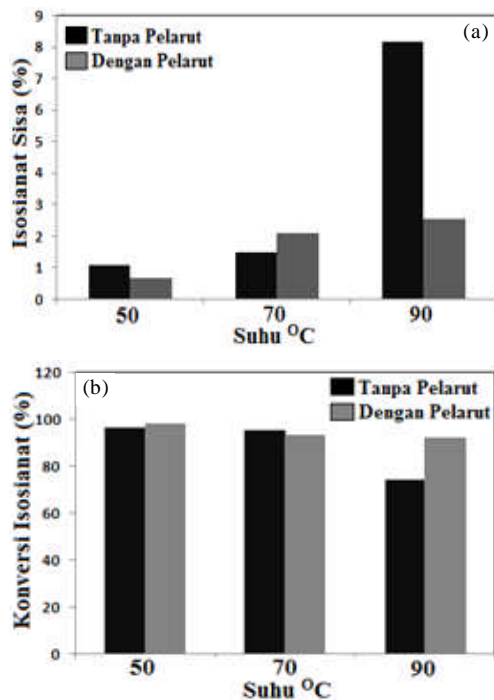
Gambar 1. Tahapan reaksi pembuatan ETP setelah proses *sintering*.

Penentuan tingkat konversi isosianat dihitung sesuai persamaan (1) [12] :

$$\alpha = \left[1 - \frac{NCO^a}{NCO^o} \right] \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

Dimana:

- α = Tingkat konversi isosianat
- NCO^a = % NCO akhir (kandungan isosianat sisa)
- NCO^o = % NCO awal (kandungan isosianat awal sebelum bereaksi)

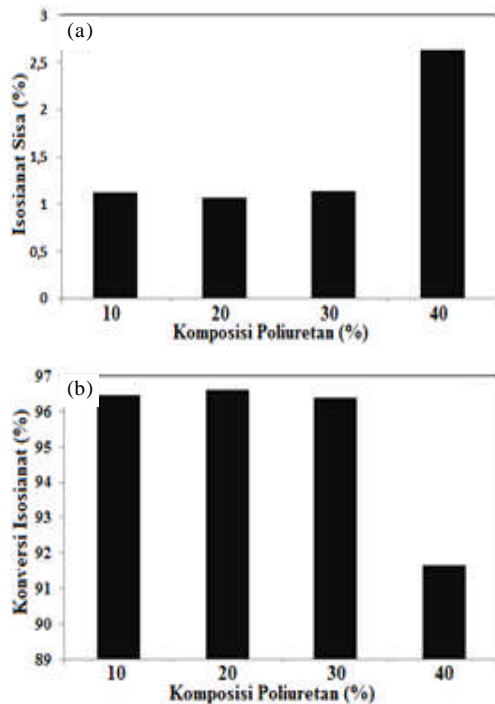


Gambar 2. Grafik (a). kandungan isosianat sisa dan (b). Tingkat konversi isosianat, dengan variasi suhu.

Tingkat konversi isosianat produk ETP ditentukan pada kondisi reaksi yang berbeda yaitu variasi suhu (50 °C, 70 °C dan 90 °C) dan kondisi dengan pelarut tanpa pelarut. Rasio NCO/OH antara isosianat dan poliol yang digunakan yaitu 2,5 dan komposisi poliuretan terhadap epoksi yaitu sebesar 20 %. Hasil analisis isosianat sisa dan konversi isosianat yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 2.

Berdasarkan Gambar 2, dapat diketahui bahwa untuk kondisi reaksi dengan menggunakan pelarut maupun tanpa pelarut memiliki kecenderungan tingkat konversi isosianatnya semakin kecil pada kenaikan suhu 50 °C, 70 °C dan 90 °C, sedangkan tingkat konversi isosianat yang diperoleh pada suhu 50 °C, 70 °C dan 90 °C yaitu 96,61 %, 95,31 % dan 74,11 % untuk kondisi proses tanpa pelarut. Sedangkan untuk kondisi proses dengan pelarut tingkat konversi isosianat yang diperoleh yaitu 97,91 %, 93,39 % dan 91,97 %. Tingkat konversi isosianat menurun dengan meningkatnya suhu, hal ini menunjukkan semakin tinggi suhu proses maka gugus isosianat dalam *tolonate* semakin banyak yang tidak bereaksi dengan epoksi maupun poliol akrilik sehingga sisa isosianat semakin banyak. Hal ini diduga dikarenakan reaksi yang terjadi antara epoksi dengan isosianat dan poliol merupakan reaksi eksotermis.

Gambar 3. menunjukkan komposisi poliuretan 10 %, 20 % dan 30 % memiliki tingkat konversi isosianat yang hampir sama yaitu 96,45 %, 96,61 % dan 96,40 %. Tetapi ketika komposisi poliuretan dinaikkan menjadi 40 %, tingkat konversi isosianatnya menurun. Hal ini menunjukkan semakin banyak isosianat yang ditambahkan maka semakin banyak pula isosianat sisa yang tidak bereaksi dengan epoksi dan poliol. Kelebihan



Gambar 3. Grafik (a). Kandungan isosianat sisa dan (b). Tingkat konversi isosianat, pada variasi komposisi poliuretan

gugus isosianat pada produk ETP tidak diharapkan karena gugus isosianat bersifat sensitif dan reaktif terhadap kelembaban sehingga ketika berinteraksi dengan udara terbuka maka akan bersifat cepat mengeras.

Analisis Fourier Transform-Infra Red

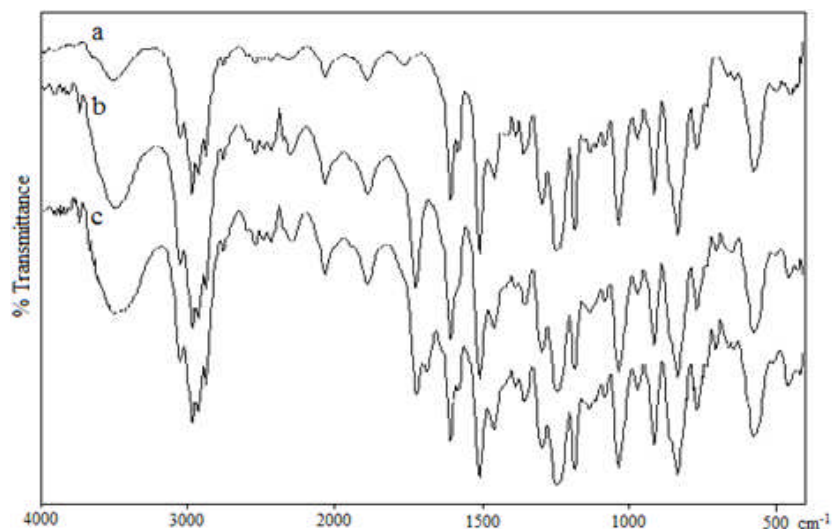
Spektrum FT-IR resin epoksi sebelum dan sesudah modifikasi ditunjukkan oleh Gambar 4. Hasil analisa FT-IR menunjukkan adanya puncak serapan baru yang muncul pada produk ETP pada bilangan gelombang

1726 - 1722 cm^{-1} yang menunjukkan gugus C=O dari ikatan uretan (-NH-(C=O)-O-). Hal ini menunjukkan telah terjadi reaksi antara isosianat (N=C=O) dengan gugus hidroksil (-OH) dari epoksi dan polioli. Pada resin epoksi sebelum modifikasi, terdapat serapan melebar pada daerah bilangan gelombang 3500 cm^{-1} yang merupakan gugus -OH, tetapi setelah modifikasi serapan tersebut bergeser dan menjadi lebih tajam pada daerah bilangan gelombang 3437 cm^{-1} yang menunjukkan serapan gugus -NH. Gugus -NH pada produk ETP tersebut menunjukkan bahwa gugus OH telah bereaksi dengan isosianat dan membentuk ikatan uretan yang di dalamnya terdapat ikatan -NH. Pada produk ETP masih terdapat serapan pada daerah 2270 cm^{-1} dengan intensitas cukup kecil, hal ini menunjukkan masih ada isosianat sisa yang tidak bereaksi dengan epoksi dan polioli.

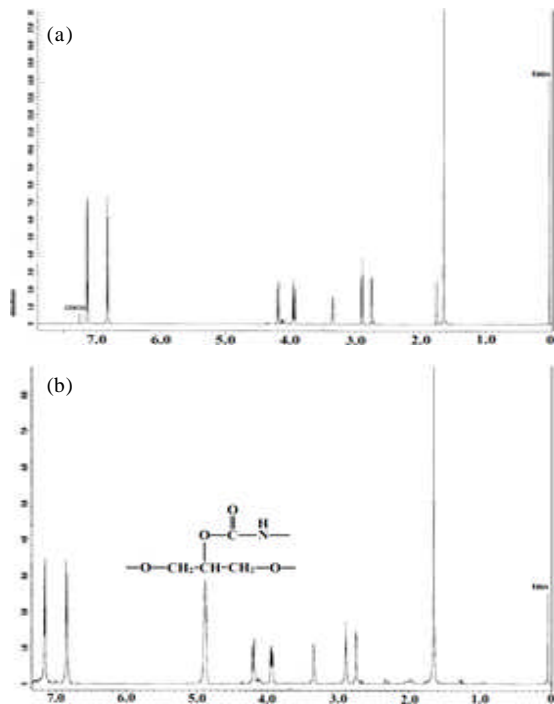
Analisis $^1\text{H-Nuclear Magnetic Resonance}$

Analisis $^1\text{H-NMR}$ dilakukan untuk mengetahui pergeseran kimia proton dari resin epoksi dan produk ETP. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ resin epoksi ditunjukkan pada Gambar 5(a), sedangkan produk ETP ditunjukkan pada Gambar 5(b).

Pada produk ETP muncul pergeseran kimia pada 4,8827 ppm yang berasal dari ikatan -C-H sp^3 yang terikat pada (-O-CH₂-CH(OCONH)-CH₂-O-). Perubahan tersebut terjadi pada ikatan -C-H yang sebelumnya terikat dengan gugus -OH pada resin epoksi. Ketika terjadi reaksi antara gugus hidroksil dari epoksi dengan gugus N=C=O dari isosianat, maka ikatan -C-H tersebut berubah menjadi terikat dengan -O-(C=O)NH- yang menunjukkan telah terbentuk ikatan uretan. Sebelum epoksi bereaksi dengan isosianat, sinyal dari ikatan -C-H yang terikat dengan gugus -OH muncul pada daerah pergeseran kimia 4,1802 ppm, tetapi setelah terbentuk ikatan uretan, sinyal ikatan -C-H tersebut bergeser ke arah medan rendah yaitu pada 4,8827 ppm.



Gambar 4. Spektrum FT-IR : (a). Resin epoksi sebelum modifikasi, (b). ETP tanpa pelarut dan (c). ETP dengan menggunakan pelarut



Gambar 5. Spektrum $^1\text{H-NMR}$: (a). Resin epoksi sebelum modifikasi dan (b). Produk ETP

Hal ini dapat terjadi karena ikatan $-\text{C-H}$ pada uretan telah berikatan dengan $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})\text{NH}-$ yang bersifat sebagai penarik elektron yang lebih kuat sehingga mengakibatkan inti menjadi tidak terlindungi dan pergeseran kimia menjadi bergeser ke kiri ke daerah medan rendah [13]

KESIMPULAN

Berdasarkan data analisis kandungan isosianat sisa, tingkat konversi isosianat, *Fourier Transform-Infra Red (FT-IR)* dan *$^1\text{H-Nuclear Magnetic Resonance}$ ($^1\text{H-NMR}$)* terhadap produk ETP dapat diketahui bahwa variasi suhu proses, komposisi poliuretan dan kondisi pelarut berpengaruh terhadap produk Epoksi Termodifikasi Poliuretan (ETP) yang dihasilkan. Kenaikan suhu proses akan mengakibatkan kandungan isosianat sisa meningkat sehingga tingkat konversi isosianat semakin menurun. Tingkat konversi isosianat tertinggi diperoleh pada kondisi proses suhu $50\text{ }^\circ\text{C}$ dengan komposisi poliuretan 20% menggunakan pelarut. Hasil analisis konversi isosianat dan struktur kimia dengan *FT-IR* dan *$^1\text{H-NMR}$* telah menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi antara epoksi dengan isosianat dan polioli akrilik yang ditunjukkan dengan adanya ikatan uretan ($-\text{O}-(\text{C}=\text{O})\text{NH}-$) yang terbentuk pada produk ETP.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Program Kompetitif LIPI 2013 atas dukungan finansial yang telah diberikan. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Dr. Agus Haryono atas bimbingannya selama penelitian dan saudari Hartini yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian.

DAFTAR ACUAN

- [1]. S. AHMAD, F.ZAFAR, E. SHARMIN, N. GARG, M. KASHIF, *Progress in Organic Coatings*, **73** (2012), 112-117
- [2]. V.H.V. SARMENTO, M.G. SCHIAVETTO, P. HAMMER, A.V. BENEDETTI, C.S. FUGIVARA, P.H. SUEGAMA, S.H. PULCINELLI, C.V. SANTILLI, *Surface and Coatings Technology*, **204** (2010) 2689-2701
- [3]. I. DÍAZ, B. CHICO, D. DE LA FUENTE, J. SIMANCAS, J.M. VEGA, M. MORCILLO, *Progress in Organic Coatings*, **69** (2010), 278-286
- [4]. J.M. KEIJMAN, *Properties and Use of Inorganic Polysiloxane Hybrid Coatings for the Protective Coatings Industry*, 2^{as} Jornadas Da Revista Corrosão E Protecção de Materiais. Lisboa, (2000)
- [5]. A. ANAND PRABU, M. ALAGA, *Progress in Organic Coatings*, **49** (2004) 236-243
- [6]. M. KOSTRZEWA, *Modification of Epoxy Resin with Polyurethane and Montmorillonite*, Tomas Bata University in Zlin, Faculty of Technology, *Doctoral Thesis*. 2011
- [7]. SHAORONG LU, JIANFENG BAN, CHUNHE YU, and WEIXING DENG, *Iranian Polymer Journal*, **19** (9), 2010, 669-678
- [8]. K.H. HSIEHA, J.L. HANB, C.T. YUA, S.C. FUA, *Polymer*, **42** (2001) 2491-2500
- [9]. ABDEL HAKIMA.A., AHMED I.S., MOUSTAFA M. M. KAMAL EL-DIN A.H. and SOAD A. A., *Journal of Applied Sciences Research*, **7**(10) (2011) 1424-1433
- [10]. QING-MING JIA, MAO-SHENG ZHENG, HONG-XIANG CHEN, REN-JIE SHEN, *Materials Letters*, **60** (2006) 1306-1309
- [11]. H. MADRA, S. BIRGUL TANTEKIN-ERSOLMAZ, F. SENIHA GUNER, *Polymer Testing*, **28** (2009) 773-779
- [12]. M. MODESTI, A. LORENZETTI, *European Polymer Journal*, **37** (2001) 949-954
- [13]. DUDLEY H. WILLIAMS, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Third Edition, Ian Fleming, McGraw-Hill Book Company, England, (1980)