

## **Karakterisasi Resin Epoksi Termodifikasi Poliuretan berbasis 1,4-Butandiol Monooleat dari Asam Oleat Minyak Sawit**

**Evi Triwulandari, Muhammad Ghozali, dan Agus Haryono**  
Pusat Penelitian Kimia – LIPI, Kawasan Puspiptek Serpong, 15314  
E-mail: *evi.triwulandari69@gmail.com*

*Diterima: 24-Sep-2015    Diperbaiki: 16-Nov-2015    Disetujui: 28-Des-2015*

### **ABSTRAK**

**Karakterisasi Resin Epoksi Termodifikasi Poliuretan Berbasis 1,4-Butandiol Monooleat dari Asam Oleat Minyak Sawit.** Telah dilakukan modifikasi resin epoksi menggunakan poliuretan berbasis 1,4-butandiol monooleat (BMO) dari minyak sawit. Modifikasi resin epoksi menggunakan poliuretan dilakukan untuk meningkatkan karakteristik resin epoksi terutama untuk aplikasi *coating* sebagai bahan pelapis *antifouling* dengan sistem *fouling-release*. Proses modifikasi epoksi dengan poliuretan dilakukan dengan cara mereaksikan epoksi, tolonate dan BMO menggunakan katalis dibutiltindilaurat. Karakterisasi terhadap produk epoksi termodifikasi poliuretan berbasis BMO yang dihasilkan meliputi analisa dengan *Fourier Transform InfraRed* (FTIR), *Proton Nuclear Magnetic Resonance* (<sup>1</sup>H-NMR), *Thermogravimetric analysis* (TGA) dan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Hasil analisis FTIR dan <sup>1</sup>H-NMR menunjukkan modifikasi epoksi menggunakan poliuretan berbasis BMO berhasil dilakukan dengan adanya ikatan uretan. Penambahan poliuretan berbasis BMO pada modifikasi epoksi menurunkan sifat termal karena adanya ikatan uretan yang bersifat lemah terhadap panas. Namun demikian, penambahan poliuretan berbasis BMO pada modifikasi epoksi dapat memperbaiki morfologi permukaan yang dihasilkan karena adanya BMO dari asam oleat minyak sawit.

**Kata kunci:** epoksi, poliuretan, 1,4-butandiol monooleat, minyak sawit

### **ABSTRACT**

***Characterization of Polyurethane -Modified Epoxy Resin Based on 1,4-Butanediol Monooleate from Oleic Acid of Palm Oil.*** Modification of epoxy resin using a 1,4-butanediol monooleate (BMO) of palm oil-based polyurethane has been carried out. The modification by using polyurethane was done to improve the characteristics of the epoxy resin, especially for coating applications as an antifouling coating material with fouling-release system. The modification process of epoxy with polyurethane was conducted by reacting epoxy, tolonate and BMO using dibutyltin dilaurate as catalyst. Products characterization of polyurethane -modified epoxy based on BMO were performed by using a Fourier Transform

*InfraRed (FTIR), Proton Nuclear Magnetic Resonance (1H-NMR), Thermogravimetric analysis (TGA) and Scanning Electron Microscope (SEM). The results of FTIR and 1H-NMR showed that the modification of epoxy using a polyurethane-based BMO has been successfully carried out as indicated by a urethane bond. The addition of BMO-based polyurethane onto epoxy modification process decreased thermal properties due to urethane bond, which is weak against heat. However, the addition of polyurethane based on BMO on modification of epoxy can improve the surface morphology resulting from the present of BMO of palm oil oleic acid.*

**Key words:** epoxy, polyurethane, 1,4-butanediol monooleate, palm oil

## PENDAHULUAN

Resin epoksi merupakan bahan reaktif yang dapat digunakan untuk beberapa aplikasi teknis. Penggunaan terbesar dari resin epoksi yaitu untuk lapisan pelindung (*coating*) dan perekat untuk substrat penting [1]. Epoksi dikenal sebagai bahan yang memiliki sifat fisika, mekanik, ketahanan korosi dan stabilitas termal yang bagus. Namun demikian, karena kepadatan *cross-link* yang tinggi mengakibatkan epoksi bersifat rapuh dan memiliki perpanjangan putus yang rendah [2,3]. Oleh karena itu untuk mengatasi kelemahan dari resin epoksi tersebut saat ini perhatian telah mengarah pada proses modifikasi terhadap resin epoksi diantaranya yaitu dengan menggunakan bahan elastomer. Salah satu bahan elastomer yang dapat digunakan sebagai bahan pemodifikasi resin epoksi yaitu poliuretan [4-6]. Poliuretan merupakan polimer yang memiliki sifat elastisitas, mekanik, ketahanan terhadap sinar UV, dan ketahanan terhadap abrasi yang baik [7]. Penelitian tentang modifikasi epoksi dengan poliuretan telah banyak dilakukan, diantaranya yaitu dengan menggunakan polioliol berbasis petrokimia, seperti 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, polioliol akrilik, polipropilen glikol dan polietilen glikol [4-10].

Pada umumnya polioliol yang digunakan dalam pembuatan poliuretan selama ini berasal dari turunan petrokimia. Seiring dengan meningkatnya kebutuhan akan petrokimia tetapi persediaan yang justru semakin berkurang, maka alternatif pencarian sumber daya alam terbarukan yang dapat menggantikan petrokimia perlu untuk dilakukan, dalam hal ini khususnya sumber daya alam yang dapat digunakan untuk menghasilkan polioliol. Salah satu fokus perhatian saat ini yang dapat menggantikan posisi petrokimia yaitu minyak nabati [11,12].

Pemanfaatan minyak nabati untuk aplikasi *coating* telah mulai banyak dikembangkan. Hal ini dikarenakan minyak nabati memiliki keunikan struktur diantaranya yaitu mengandung ikatan tidak jenuh, epoksi, hidroksil,

eter dan gugus fungsional lainnya. Oleh karena itu minyak nabati memiliki peluang untuk dapat ditransformasi secara kimia menjadi material polimer dengan berat molekul rendah untuk beberapa bahan polimer misalnya *alkyds*, poliesteramida, polieteramida, poliuretan, epoksi dan polioliol yang dapat diaplikasikan sebagai bahan *coating* [6]. Khusus untuk pengembangan poliuretan dari polioliol berbasis minyak nabati untuk aplikasi *coating* dalam hal ini telah dilakukan menggunakan minyak biji rami dan minyak jagung [13-15].

Aplikasi resin poliuretan dan epoksi untuk *coating* terutama sebagai pelapis *antifouling* dengan sistem *fouling-release* telah dipelajari. Dalam hal ini resin poliuretan diperoleh dari hasil reaksi antara polieter polioliol, 1,4-butandiol dan TDI [16], sedangkan *antifouling* berbasis resin epoksi diperoleh melalui modifikasi menggunakan silikon [17]. Pada penelitian ini dilakukan modifikasi epoksi menggunakan poliuretan berbasis asam oleat dari minyak sawit yang diharapkan dapat memperbaiki karakteristik dari resin epoksi dan sekaligus dapat bersifat sebagai pelapis *antifouling* dengan sistem *fouling-release*. Penggunaan komponen minyak sawit dimaksudkan sebagai upaya pemanfaatan bahan baku yang bersifat terbarukan dan dapat memperkecil energi permukaan serta memperhalus permukaan yang dihasilkan karena sifatnya yang hidrophobik sehingga *fouling* akan susah menempel ke permukaan pelapis [18].

Poliuretan dapat memiliki karakteristik yang luas terkait dengan sifat monomer penyusunnya dalam komposisi molekul. Oleh karena itu pemilihan monomer penyusun poliuretan yang berbeda akan mempengaruhi dan memberikan sifat yang berbeda pula. Pada penelitian ini poliuretan yang digunakan sebagai pemodifikasi resin epoksi yaitu berbasis 1,4-butanediol monooleat yang diperoleh dari hasil reaksi esterifikasi antara asam oleat dan 1,4-butanediol [19]. Pada penelitian ini akan dipelajari reaksi yang terjadi antara epoksi dan komponen penyusun poliuretan yaitu 1,4-butandiol monooleat dan tolonat dan pengaruhnya terhadap sifat termal serta morfologi permukaan yang dihasilkan.

## **METODOLOGI**

### *Bahan*

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi resin epoksi bisfenol A (epoksi YD 128), tonolate HDT, Versamid 140 sebagai *curing agent* yang diperoleh dari PT. Sigma Utama, dan 1,4-butandiol monooleat yang diperoleh dari hasil reaksi antara asam oleat dan 1,4-butandiol.

*Pembuatan Resin Epoksi Termodifikasi Poliuretan Berbasis 1,4-butandiol monooleate (ETP-BMO)*

Pembuatan ETP berbasis BMO dilakukan dengan cara mereaksikan BMO dan tolonat (perbandingan mol BMO dengan tolonat 1:1) dengan ditambah katalis dibutyltin dilaurat sebesar 0,1% (terhadap berat epoksi) di dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin dan termometer. Campuran tersebut kemudian direaksikan dengan epoksi sebanyak 10 kali dari beral total BMO dan tolonat dan diaduk selama 30 menit pada suhu 50°C. Berat BMO yang diperoleh yaitu sebesar 99,75 g.

*Pembuatan Film Epoksi Termodifikasi Poliuretan Berbasis 1,4-butandiol monooleate (ETP-BMO)*

Pembuatan film ETP dibuat dengan cara mereaksikan versamide 140 sebagai *curing agent* dengan resin ETP-BMO dengan perbandingan campuran 1:2. Pembuatan film dilakukan di atas permukaan papan polietilen pada suhu kamar dan didiamkan selama 24 jam.

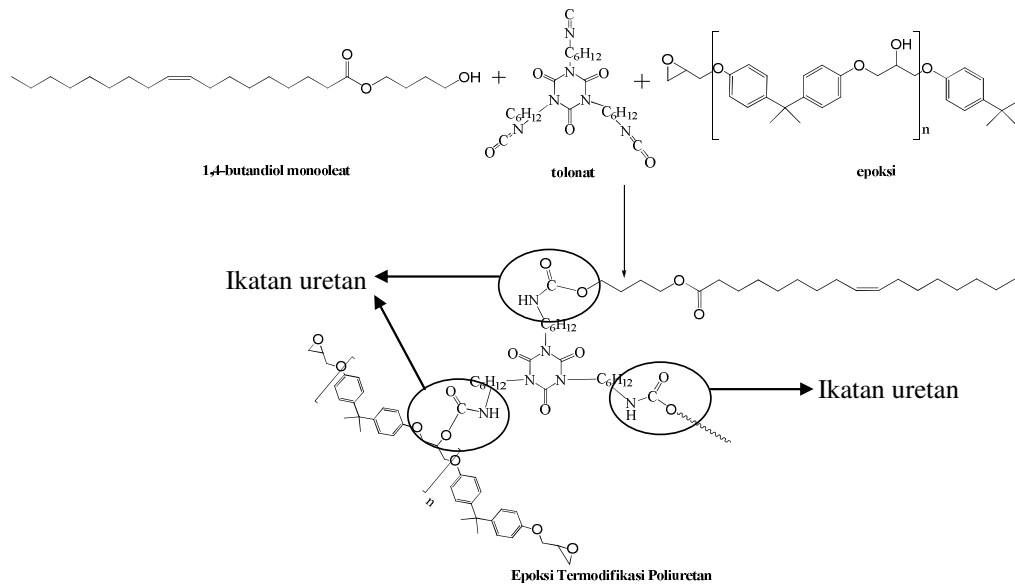
*Karakterisasi Resin Epoksi Termodifikasi Poliuretan Berbasis 1,4-butandiol monooleate (ETP-BMO)*

Karakterisasi terhadap produk resin epoksi termodifikasi poliuretan berbasis 1,4-butandiol monooleat dilakukan dengan menggunakan FTIR (IRPrestige21 Shimadzu) pada bilangan gelombang 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  untuk menentukan gugus fungsi yang terbentuk. Analisis pergeseran kimia dilakukan dengan menggunakan  $^1\text{H-NMR}$  (JNM ECA-500 JEOL) dengan pelarut deuterium aseton untuk melarutkan epoksi dan deuterium kloroform untuk melarutkan BMO dan ETP-BMO. Uji TGA (Thermogravimetric Analysis) untuk mengetahui stabilitas termal dilakukan menggunakan STA Linseis STAPT 1600 pada suhu 0-600°C, Analisis SEM untuk mengetahui morfologi permukaan dilakukan dengan menggunakan alat Hitachi SU3500.

**HASIL DAN PEMBAHASAN***Analisis Fourier Transform-Infra Red*

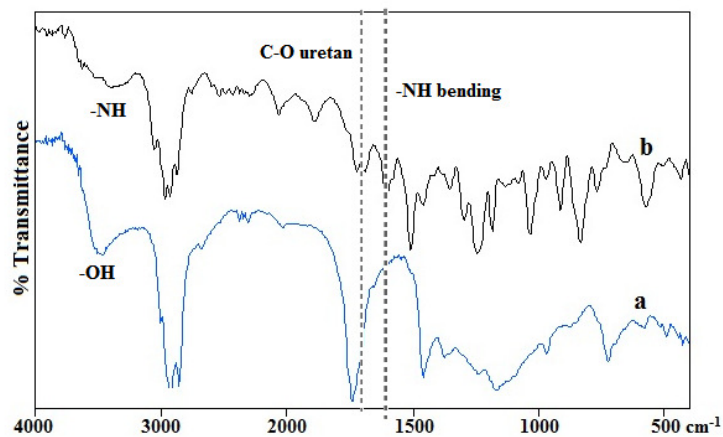
Modifikasi resin epoksi telah dilakukan dengan menggunakan poliuretan berbasis BMO. BMO merupakan senyawa ester oleat yang diperoleh dari hasil reaksi antara 1,4-butandiol dan asam oleat. Dari hasil reaksi tersebut telah diperoleh senyawa ester oleat yang memiliki ujung gugus hidroksil. Dengan adanya ujung gugus hidroksil pada senyawa ester tersebut maka memiliki peluang untuk dapat direaksikan dengan gugus isosianat untuk membentuk ikatan uretan dalam poliuretan. Gambaran reaksi yang terjadi pada proses modifikasi resin epoksi dengan poliuretan berbasis 1,4-butandiol monooleat dapat ditunjukkan oleh Gambar. 1.

**Karakterisasi Resin Epoksi Termodifikasi Poliuretan Berbasis 1,4-Butandiol Monooleat dari Asam Oleat Minyak Sawit (Evi Triwulandari)**



**Gambar 1.** Gambaran reaksi pembuatan epoksi termodifikasi poliuretan berbasis BMO [5]

Karakterisasi struktur kimia yang terbentuk dari hasil reaksi antara epoksi, tolonat (mengandung gugus isosianat) dan 1,4-butandiol monooleat dilakukan menggunakan FTIR. Spektra FTIR dari BMO dan ETP-BMO ditunjukkan oleh Gambar 2.



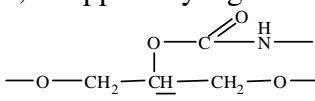
**Gambar 2.** Spektra FTIR BMO (a) dan produk ETP-BMO (b)

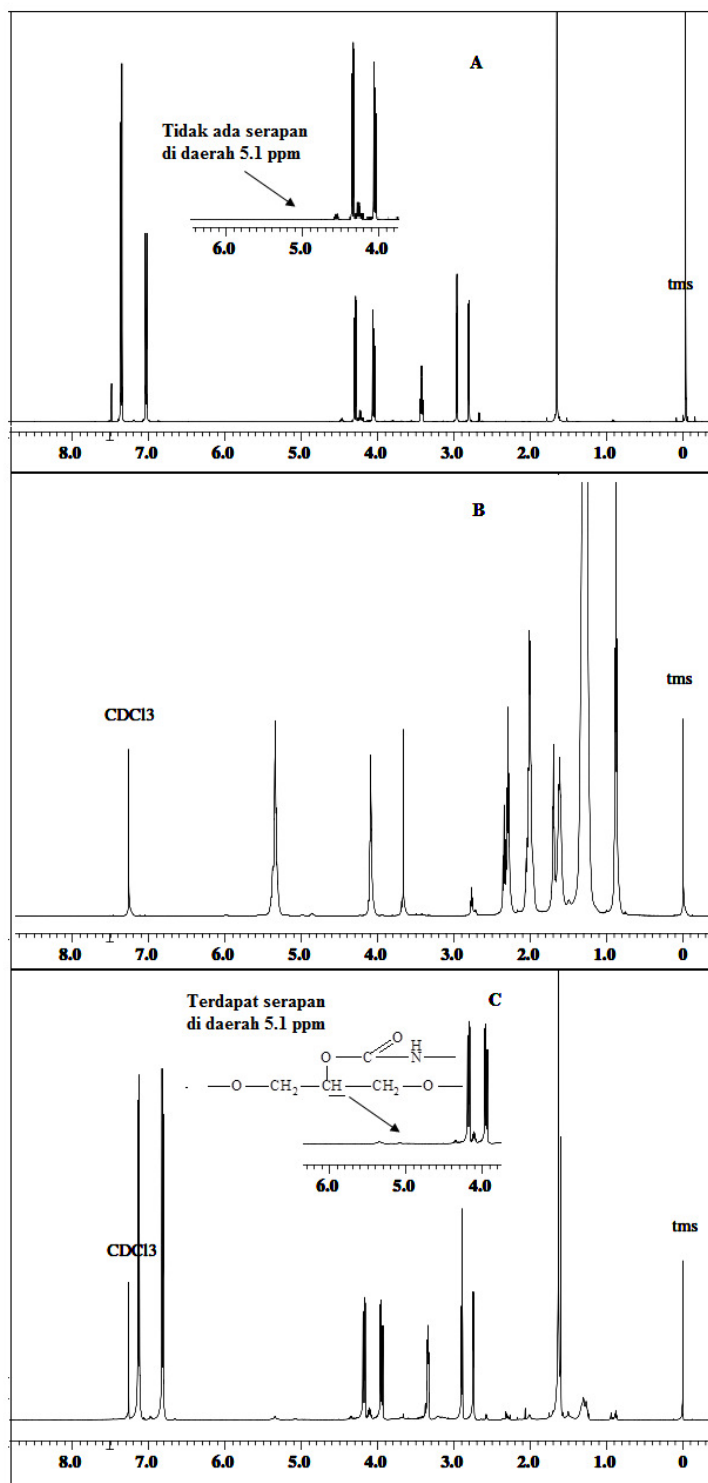
Dari hasil Analisis FTIR menunjukkan bahwa terjadi pergeseran gugus karbonil dari bilangan gelombang  $1741\text{ cm}^{-1}$  pada spektra BMO menjadi bilangan gelombang  $1724\text{ cm}^{-1}$  dan  $1689\text{ cm}^{-1}$  pada produk ETP-BMO yang menunjukkan adanya gugus C=O dari ester oleat dan ikatan uretan (-NH-

(C=O)-O-). Pada spektra BMO terdapat serapan di daerah bilangan gelombang  $3464\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan dari gugus -OH yang terikat pada ester oleat. Setelah BMO direaksikan dengan epoksi dan tolonat, terjadi pergeseran serapan ke daerah bilangan gelombang  $3390\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan serapan gugus -NH. Adanya gugus -NH juga telah ditunjukkan oleh serapan di daerah  $1606\text{ cm}^{-1}$ . Dari beberapa data tersebut dapat diketahui bahwa ikatan uretan (HN-COO-) telah terbentuk yang merupakan hasil reaksi antara gugus hidroksil (dari epoksi dan BMO) dan gugus isosianat (dari tolonat). Tidak adanya serapan di daerah bilangan gelombang  $2277\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan dari N=C=O dari isosianat juga menjadi pendukung data bahwa gugus isosianat telah bereaksi [13].

#### Analisis Proton Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ )

Analisis  $^1\text{H-NMR}$  dilakukan untuk mengetahui pergeseran kimia proton dari resin epoksi, BMO dan produk ETP-BMO. Gambar 3 menunjukkan spektrum  $^1\text{H-NM}$  dari resin epoksi, BMO dan produk ETP-BMO. Bila dibandingkan dengan spektra  $^1\text{H-NMR}$  dari epoksi yang belum dimodifikasi, pada spektra  $^1\text{H-NMR}$  senyawa ETP-BMO terdapat beberapa serapan baru. Diantaranya yaitu adanya serapan baru yang kecil di daerah pergeseran kimia 5,1 ppm yang berasal ikatan -C-H sp yang terikat pada

. Adanya serapan tersebut diduga bahwa gugus -OH yang terikat pada -C-H resin epoksi telah bereaksi dengan gugus N=C=O dari isosianat, sehingga ikatan -C-H yang sebelumnya terikat dengan gugus -OH pada resin epoksi 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 4,2 ppm, tetapi setelah terbentuk ikatan uretan, sinyal ikatan -C-H tersebut bergeser ke arah medan rendah yaitu pada 5,1 ppm. Selain itu pada spektra  $^1\text{H-NMR}$  ETP-BMO terdapat serapan di daerah pergeseran kimia pada 2,3 ppm, 2,16 ppm, 1,6 ppm, dan 1,3 ppm yang mengindikasikan adanya ikatan -CH yang terdapat pada BMO dan tolonat.

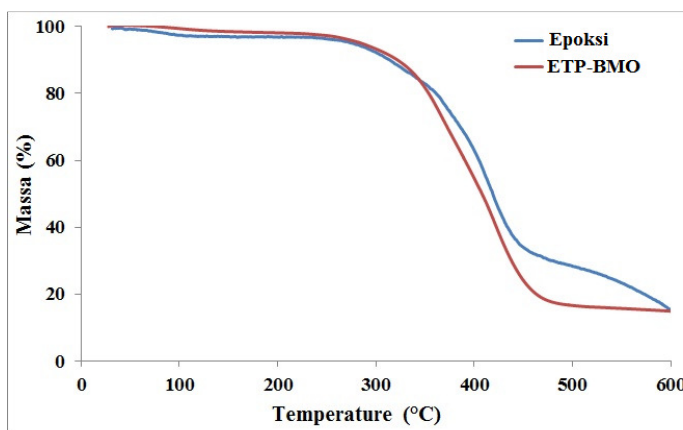


Gambar 3. Gambar spektra  $^1\text{H-NMR}$  resin epoksi (A), BMO (B), ETP-BMO (C)

### Analisis Sifat Termal

Analisis sifat termal dilakukan terhadap film epoksi dan film ETP-BMO yang merupakan hasil *curing* resin epoksi dan ETP-BMO dengan menggunakan *hardener* dari jenis versamid. Sifat termal ETP-BMO dipelajari menggunakan thermogravimetric analysis (TGA) dengan membandingkan stabilitas termal antara epoksi dengan ETP-BMO. Hasil Analisis TGA epoksi dan ETP-BMO ditunjukkan pada Gambar 4. Dari termogram tersebut dapat diketahui bahwa dengan ditambahkan poliuretan berbasis BMO dalam proses modifikasi epoksi dapat menurunkan stabilitas termalnya.

Kurva stabilitas termal epoksi dan ETP-BMO menunjukkan kecenderungan degradasi termal yang berhubungan dengan penurunan massa yang hampir sama sampai pada suhu 350°C. Pada awalnya penurunan massa berjalan lambat sampai pada suhu 270°C, tetapi pada suhu diatas 270°C, baik epoksi maupun ETP-BMO menunjukkan penurunan massa yang cukup signifikan, dengan penurunan massa ETP-BMO lebih drastis daripada epoksi. Pada suhu 350°C, epoksi dan ETP-BMO masih memiliki massa sebesar 80%, namun pada suhu 450°C massa epoksi masih tersisa sebesar 38% sedangkan ETP-BMO hanya tersisa sebesar 20%. Terjadinya penurunan stabilitas termal pada produk epoksi termodifikasi poliuretan diduga karena adanya ikatan uretan dalam jaringan BMO, baik ikatan uretan antara epoksi dengan tolonat maupun ikatan uretan yang berasal dari BMO dengan tolonat. Ikatan uretan ini rentan terhadap degradasi termal dan diduga menjadi penyebab menurunnya stabilitas termal ETP-BMO [4,7].



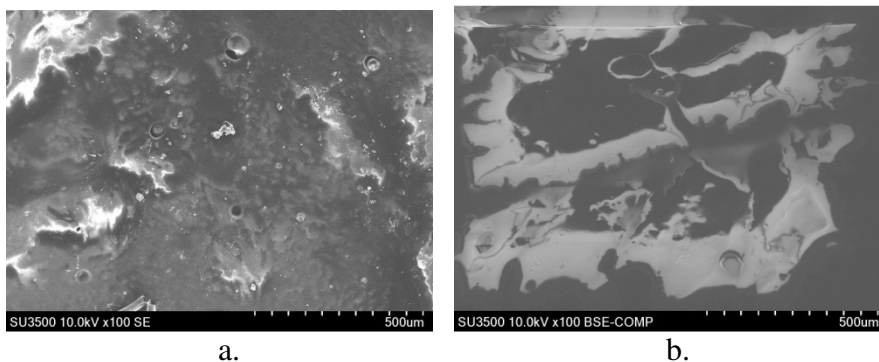
Gambar 4. Termogram epoksi dan ETP-BMO

### Analisis SEM

Analisis SEM dilakukan untuk mempelajari morfologi permukaan epoksi dan film ETP-BMO. Mikrograp SEM dari film epoksi dan ETP-BMO



ditunjukkan oleh Gambar 5. Dari mikrograp tersebut dapat diketahui bahwa morfologi permukaan epoksi dan ETP-BMO terlihat berbeda. Dimana pada film epoksi memiliki morfologi permukaan yang cenderung kasar, terlihat rapuh dan beberapa retakan mikro, sedangkan pada film ETP-BMO memiliki morfologi permukaan yang halus dan cenderung mengkilap. Hal ini diduga bahwa modifikasi epoksi dengan poliuretan berbasis BMO telah membentuk jaringan polimer yang homogen. Selain itu mengkilapnya permukaan film ETP-BMO diduga karena adanya komponen minyak dalam hal ini dalam bentuk BMO yang merupakan hasil reaksi antara asam oleat dari minyak sawit dengan 1,4-butandiol. Dari data SEM tersebut menunjukkan bahwa dengan ditambahkan poliuretan berbasis BMO dalam proses modifikasi epoksi telah memperbaiki sifat morfologi permukaannya. Dengan diperolehnya morfologi permukaan yang lebih halus dan mengkilap tersebut diharapkan bahwa resin epoksi termodifikasi poliuretan berbasis BMO dapat digunakan sebagai bahan untuk pelapis *antifouling* dengan sistem *fouling release*, dimana dengan permukaan yang halus tersebut dapat mencegah terjadinya adhesi organisme *fouling* dengan menyediakan gesekan yang rendah [18].



**Gambar 5.** Mikrograp Film Epoksi (a) dan ETP-BMO (b)

## **KESIMPULAN**

Modifikasi epoksi menggunakan poliuretan berbasis BMO telah berhasil dilakukan hal ini dibuktikan dari hasil Analisis FTIR dan <sup>1</sup>H-NMR yang menunjukkan adanya serapan baru yang terbentuk dari ikatan uretan. Penambahan poliuretan berbasis BMO pada modifikasi epoksi menurunkan sifat termal karena adanya ikatan uretan yang bersifat lemah terhadap panas. Namun demikian, penambahan poliuretan berbasis BMO pada modifikasi epoksi dapat memperbaiki morfologi permukaan yang dihasilkan karena adanya BMO dari minyak sawit.

**UCAPAN TERIMA KASIH**

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Program Riset Unggulan LIPI 2015 atas dukungan finansial yang telah diberikan. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada kepada PT. Sigma Utama yang telah membantu menyediakan bahan baku serta saudara Izhar Ibrahim yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian.

**DAFTAR PUSTAKA**

- [1]. Pham HQ, Marks MJ. Epoxy Resin Encyclopedia of Polymer Science and Technology; 2004. DOI: 10.1002/0471440264.pst119
- [2]. Jerzy JC, Elzbieta L. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. *Prog Polym Sci* 2015;41:67-121.
- [3]. Rosu D, Rosu L, Mustata F, Varganici C.D. Effect of UV radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin. *Polym Degrad Stabil* 2012;97:1261-9.
- [4]. Kostrzewa M, Hausnerova B, Bakar M, Siwek E. Effects of various polyurethanes on the mechanical and structural properties of an epoxy resin *J Appl Polym Sci* 2011;119(5):2925–32.
- [5]. Kostrzewa M, Hausnerova B, Bakar M, Dalka M. Property evaluation and structure analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer networks. *J Appl Polym Sci* 2011;122(3):1722-30.
- [6]. Alam M, Akram D, Sharmin E, Zafar F, Ahmad S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arab J Chem* 2014;7: 469–79.
- [7]. Prabu A, Alagar M. Mechanical dan thermal studies of intercross-linked networks based on siliconized polyurethane-epoxy/unsaturated polyester coatings. *Prog Org Coat* 2004;49:236-43.
- [8]. Ghozali M, Triwulandari E, Haryono E. Preparation and Characterization of Polyurethane Modified Epoxy with Various Types of Polyol. *Macromol Symp* 2015;353:154-60.
- [9]. Ghozali M, Haryono A, Saputra AH, Triwulandari E. Pengaruh 1,4-butandiol sebagai polioliol pada modifikasi epoksi menggunakan poliuretan. *Journal Kimia Terapan Indonesia* 2015;17:1- 9.
- [10]. Triwulandari E, Ghozali M. Mechanical dan thermal properties of hybrid coating products from polyurethane and/or polysiloxane modified epoxy based on acrylic polyol and tolonate. *Proceeding International Conference on Innovation in Polymer Science and Technology, Yogyakarta* 2015;295-305.

- [11]. Kong X, Liu G, Qi H, Curtis JM. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Prog Org Coat* 2013;76:1151–60.
- [12]. Hakim A, Ahmed I.S, Moustafa M. M. Kamal El-Din A.H. and Soad A. A modified polyurethanes with epoxy resin and their application in the removal of some heavy metal ion solutions of Co(II), Cd(II) and Pb(II). *J Appl Sci Res* 2011;10:1424-33.
- [13]. Sharmin E, Zafar F, Akram D, Ahmad S. Plant oil polyol nanocomposite for antibacterial polyurethane coating. *Prog Org Coat* 2013;76:541–7.
- [14]. Akram D, Sharmin E, Ahmad S. Linseed polyurethane/tetraethoxy orthosilane/fumed silica hybrid nanocomposite coatings: Physico-mechanical and potentiodynamic polarization measurements studies. *Prog Org Coat* 2014;77:957–64.
- [15]. Alam M, Alandis NM. Corn oil based poly(ether amide urethane) coating material—Synthesis, characterization and coating properties. *Ind Crops Prod* 2014;57:17–28.
- [16]. Yan Z, Yuhong Q, Zhanping Z. Synthesis of PPG-TDI-BDO polyurethane and the influence of hard segment content on its structure and antifouling properties. *Prog Org Coat* 2016;97:115–21.
- [17]. Rath SK, Chavan JG, Sasane S, Jagannath, Patri M, Samui AB, Chakraborty BC. Two component silicone modified epoxy foul release coatings: Effect of modulus, surface energy and surface restructuring on pseudobarnacle and macrofouling behavior. *Appl Surf Sci* 2010;256: 2440–6.
- [18]. Diego MY, Søren K, Kim DJ. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings 2004;50:75-104.
- [19]. Triwulandari E, Ghozali M, Meliana Y. Synthesis of 1,4-butanediol monooleate and 1,4- butanediol, 9-hydroxy-10-methoxy-monostearate from palm oil as modifier of epoxy resin for coating. *Procedia Chemistry* 2015;16:495-502.