



Polyesterification of Shellac as An Alternative Coating Material

Lestari Hetalesi Saputri^{1*}, Rochmadi² dan Budhijanto²

^{1*}Program Studi Teknik Kimia, Politeknik LPP, Yogyakarta

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

Email: lestari_h@politeknik-lpp.ac.id

Abstract

Polyester resin is a type of polyester that is widely used in daily life, such as for paints, coating, composite matrix and so on. However, the widely used is a synthetic resin polyester. They have durable properties and extremely difficult to be degraded. While, the natural polyesters have weakness in their mechanical properties. This research aimed to modify shellac, one of natural polyesters, with phthalic anhydride in order to improve properties of coating material. The Addition of phthalic anhydride is expected to increase the hardness so that is not easily broken. FTIR analysis indicated the presence of esters and carboxylic acid groups, whereas the hardness test showed that polyester with a ratio of COOH/OH 0.7 had a higher hardness. The hardness level for polyester with the ratio of 0.7 was also reinforced by the degree of crystallinity shown by XRD analysis. It could be expected that modification shellac might be one of an alternative way to produce a material coating which is more environmentally friendly.

Keywords: polyester resin, coating, shellac, phthalic anhydride.

Pendahuluan

Pemakaian polimer di era kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi semakin lama semakin meningkat. Hampir semua materi yang digunakan manusia berbahan dasar polimer, baik itu polimer alam maupun polimer buatan (sintetis). Poliester (dalam hal ini *polyester resin*) adalah salah satu jenis polimer yang banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari, misalnya untuk cat, *coating* dan sebagainya. Namun yang banyak dipakai hingga saat ini masih berupa *polyester resin* sintetis yang bersifat tahan lama dan sukar terdegradasi, sehingga penelitian – penelitian baru untuk memproduksi *polyester resin* yang lebih ramah lingkungan sangat diperlukan. Banyak upaya yang telah dilakukan untuk mengganti *polyester resin* sintetis, salah satunya dengan menggunakan poliester alam. Akan tetapi, poliester alam mempunyai beberapa kelemahan di sifat mekanisnya. Sehubungan dengan hal itu, maka perlu dilakukan suatu modifikasi pada struktur molekul poliester alam. Hal ini dikarenakan struktur molekul sangat berpengaruh pada sifat mekanis suatu polimer.

Polyester resin diperoleh melalui reaksi poliesterifikasi, yaitu reaksi pembuatan polimer dengan cara kondensasi yang menggabungkan dua jenis gugus yaitu karboksil dan hidroksil. Jika molekul pereaksi, salah satu atau keduanya mempunyai lebih dari dua gugus fungsional, maka akan terbentuk poliester jaring (poliester ikat silang). Adanya ikat silang (*crosslink*) menyebabkan berat molekul polimer menjadi lebih besar, akibatnya poliester tersebut akan menjadi lebih keras dan bersifat tahan lama.

Pada penelitian ini, bahan alam yang digunakan adalah *shellac*. *Shellac* adalah polimer alam yang berasal dari sekresi kutu lak. Di dalam sekresi kutu ini terdapat beberapa asam karboksilat dengan jumlah komponen terbanyak yaitu *Aleuritic Acid* (~35%) dan *Jalaric Acid* (~25%). Alasan pemilihan *shellac* karena sifatnya yang mudah terdegradasi, sifat adhesinya baik dan sangat cocok sebagai pelapis. Selain itu, bahan ini juga banyak tersedia di alam dan bersifat *renewable*.

Penelitian untuk memodifikasi *shellac* sudah banyak dilakukan. Beberapa di antaranya yaitu melalui reaksi hidrolisis. Modifikasi ini pernah dilakukan oleh Sontaya dkk (2004) dan pada hasilnya ditemukan adanya peningkatan bilangan asam, tingkat kelarutan dan sifat fleksibilitas pada *shellac*. Sifat – sifat ini sangat cocok untuk aplikasi *coating* obat – obatan. Penelitian modifikasi lainnya yaitu melalui penambahan anhidrida ftalat yang pernah dilakukan oleh Danuch dkk (2011). Dengan penambahan anhidrida ftalat, ditemukan adanya perbaikan sifat ketahanan panas pada *shellac*. Penelitian Danuch dilakukan tanpa didahului proses hidrolisis.

Penelitian modifikasi *shellac* dengan cara hidrolisis yang dilanjutkan proses poliesterifikasi melalui penambahan anhidrida ftalat belum pernah dilakukan. Tujuan dilakukan hidrolisis yaitu untuk memutus rantai poliester *shellac* menjadi monomer – monomer asam karboksilat yang terkandung di dalam *shellac* (asam aleuritik dan asam jalarik). Dengan terjadinya pemutusan rantai, diharapkan anhidrida ftalat dapat merata di setiap monomer – monomer



tersebut. Pemerataan akan berakibat pada peningkatan sifat mekanis *shellac* terutama untuk sifat kekerasan dan daya serap terhadap air, sehingga nantinya akan memberikan nilai tambah pada aplikasi produknya yaitu sebagai *coating*.

Metode Penelitian

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.

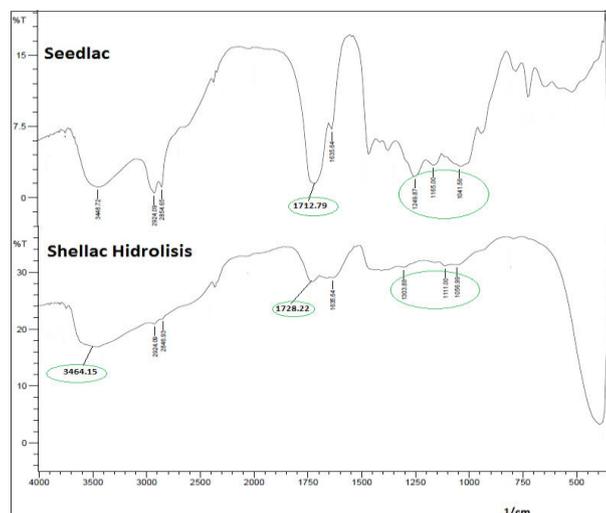
Proses hidrolisis dilakukan dengan cara: *Shellac* dan larutan NaOH 10% dalam jumlah tertentu dimasukkan ke dalam gelas beker, kemudian dilakukan pengadukan dan pemanasan selama ± 30 menit pada suhu 60°C . Setelah itu, larutan didinginkan dan disaring. Filtrat hasil hidrolisis yang berupa garam karboksilat 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. Proses poliesterifikasi dilakukan selama waktu reaksi 5 jam. Variasi perbandingan mol COOH terhadap OH yaitu mulai dari 0,6 sampai 1 dengan selisih 0,1. Suhu operasi dijaga konstan pada suhu 150°C .

Karakterisasi dilakukan melalui analisis gugus COOH, analisis gugus OH, analisis gugus fungsi, analisis derajat kristalinitas dan uji sifat kekerasan material. Analisis gugus COOH dilakukan pada bahan baku *shellac* dan pada produk poliester melalui proses titrasi dengan NaOH alkoholik 0,1 N. Analisis gugus OH hanya dilakukan pada bahan baku *shellac* melalui proses asetilasi menggunakan reagen asam asetat anhidrida dalam pelarut piridin. Analisis gugus fungsi dilakukan terhadap sampel yang berupa bubuk dengan menggunakan alat FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) merk Shimadzu. Analisis derajat kristalinitas dilakukan pada *polyester resin* yang berupa bubuk dengan menggunakan alat XRD (*X-Ray Diffractometry*). Sementara uji kekerasan bahan dilakukan terhadap sampel yang berukuran 2×5 cm dengan ketebalan 3 mm dengan menggunakan alat *Microhardness Tester*.

Hasil dan Pembahasan

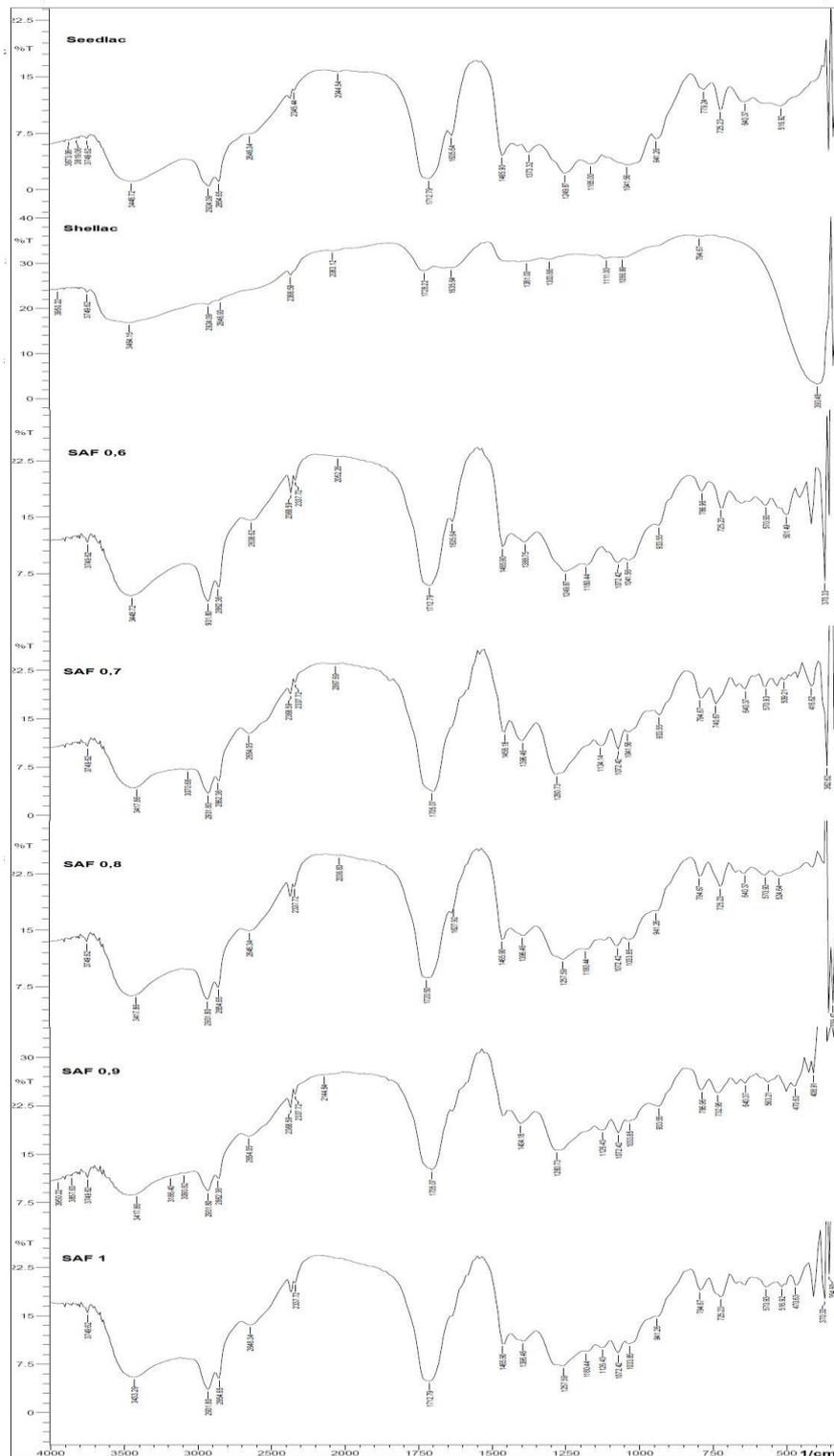
Analisis kandungan gugus COOH dan OH dalam *shellac* menghasilkan angka perbandingan mol sebesar 1,7:1. Angka perbandingan ini kemudian dijadikan sebagai dasar perhitungan untuk memvariasikan banyaknya anhidrida ftalat yang akan ditambahkan berdasarkan perbandingan mol gugus COOH dan gugus OH total dari kedua bahan.

Berdasarkan hasil analisis gugus fungsi pada *shellac* hidrolisis, ternyata ditemukan adanya puncak baru yaitu pada $1728,22\text{ cm}^{-1}$. Puncak ini diduga sebagai puncak karbonil (C=O) yang merupakan hasil dari pergeseran dan pelebaran puncak $1712,79\text{ cm}^{-1}$ pada *seedlac*. Dengan adanya hidrolisis, diperkirakan telah terjadi pemutusan gugus poliester pada *seedlac* menjadi gugus karboksil. Dugaan ini diperkuat dengan adanya pelebaran puncak OH pada $3464,15\text{ cm}^{-1}$ dan berkurangnya serapan C-O pada daerah $1300\text{--}930\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan ciri khas dari gugus ester. Hasil spektra untuk analisis ini dapat dilihat pada Gambar 1.



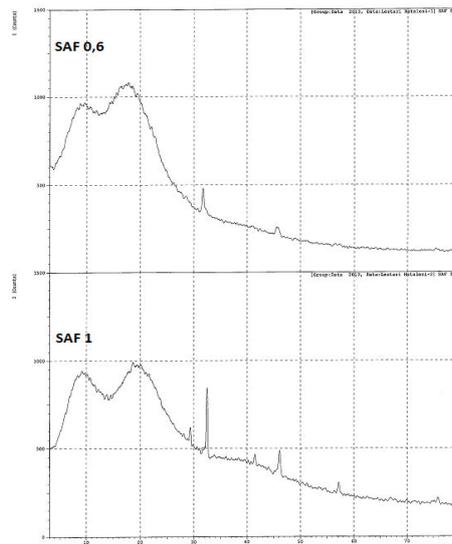
Gambar 1. Spektra FTIR *Seedlac* dan *Shellac* Hidrolisis

Bila dibandingkan dengan *shellac* murni yaitu *shellac* hidrolisis, SAF mempunyai struktur yang lebih mirip dengan *seedlac*. Kemiripan sifat ini adalah salah satu indikasi bahwa pada SAF telah terbentuk rantai poliester kembali. Kemiripan sifat ini adalah salah satu indikasi bahwa pada SAF telah terbentuk rantai poliester kembali, meskipun di dalamnya kemungkinan masih ada monomer asam karboksilat yang masih belum bereaksi. Pada *shellac* hidrolisis, gugus – gugus penting yang menunjukkan adanya ester tidak begitu terlihat yaitu pada daerah serapan antara $1300 - 930 \text{ cm}^{-1}$, beda halnya dengan *seedlac* dan SAF.



Gambar 2. Spektre FTIR *Seedlac*, *Shellac* Hidrolisis dan SAF

Sementara untuk hasil analisis XRD pada sampel SAF 0,6 dan SAF 1 dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil analisa XRD SAF 0,6 dan SAF 1

Analisis XRD lebih ditujukan untuk mengetahui derajat kristalinitas dari bahan SAF. Dari hasil perhitungan didapatkan nilai derajat kristalinitas untuk SAF 0,6 sebesar 20,18% dan untuk SAF 1 sebesar 17,78%. Derajat kristalinitas menunjukkan kekuatan ikatan antar atom dan kekuatan ikatan tersebut akan sangat berpengaruh pada sifat mekanis suatu bahan, misalnya sifat kekerasan.

Dari hasil uji kekerasan, SAF 0,7 memiliki tingkat kekerasan yang lebih tinggi dibandingkan dengan SAF 0,6 dan 0,9. Angka kekerasan *knoof* untuk SAF sebesar 11,5475 sedangkan untuk SAF 0,6 dan 0,9 masing – masing sebesar 9,9906 dan 5,0051. Tingginya angka kekerasan SAF 0,7 juga didukung dengan hasil analisis FTIR dan XRD poliester tersebut. Pada hasil FTIR, nilai absorbansi gugus karbonil SAF 0,7 lebih tinggi dibandingkan dengan SAF lain untuk ikatan yang sama yaitu sebesar 2,4225. Meskipun pada penelitian ini tidak dilakukan uji XRD langsung untuk sampel SAF 0,7, tapi derajat kristalinitasnya dianggap terwakilkan oleh derajat kristalinitas SAF 0,6 yang mempunyai selisih angka kekerasan yang tidak jauh beda dengan SAF 0,7. Diduga anhidrida ftalat dapat menaikkan tingkat kekerasan poliester untuk perbandingan mol tertentu. Suatu material yang mempunyai derajat kristalinitas yang tinggi akan mempunyai tingkat kekerasan yang lebih tinggi pula. Ini sesuai dengan teori yang dikemukakan oleh Malcolm (1989). Malcolm mengatakan bahwa semakin tinggi derajat kristalinitas suatu polimer, maka sifat – sifatnya akan semakin baik. Sifat – sifat mekanik yang lebih unggul merupakan refleksi dari kekuatan kohesif yang lebih besar yang timbul dari gaya – gaya sekunder antar molekul yang lebih efektif di antara molekul – molekul yang tersusun rapat. Selain itu, Malcolm juga mengatakan bahwa apabila pada suatu polimer terbentuk suatu ikatan silang, maka makin tinggi kerapatan ikatan silang tersebut akan menyebabkan polimer yang bersangkutan akan menjadi lebih keras. Peristiwa inilah yang diduga terjadi pada hasil karakterisasi penelitian ini.

Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, hasil FTIR menunjukkan adanya perubahan gugus setelah proses hidrolisis dan proses poliesterifikasi. Analisa XRD menunjukkan adanya perbedaan derajat kristalinitas. Sementara dari hasil uji sifat mekanis, telah terjadi perubahan pada sifat kekerasan poliester yang dihasilkan. Dari semua hasil analisis tersebut dapat disimpulkan bahwa proses poliesterifikasi *shellac* dengan anhidrida ftalat yang diawali dengan proses hidrolisis dapat dijadikan sebagai salah satu metode untuk memodifikasi poliester alam *shellac* dalam upaya menghasilkan poliester yang lebih ramah lingkungan dan bersifat terbarukan. Namun demikian, masih perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk variasi konsentrasi yang lain dan juga perlu dilakukan uji – uji lainnya untuk sifat mekanis dan kimia dari poliester *shellac* – anhidrida ftalat, sehingga dapat mengetahui kelayakan poliester ini sebagai salah satu material *coating* yang ramah lingkungan.

Ucapan Terima Kasih

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 Pustaka

- Danuch P, Chutima L, Manee L, Jurairat N, Pornsak S, Sontaya L. Fabrication of Thermally Stabilized Shellac Through Solid State Reaction With Phthalic Anhydride, *Material Letters* 2011; 65: 1241-1244.
- Flory, Paul J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press: New York. 1953.
- Freitag W, Stoye D. Paints, Coatings and Solvents, *2nd Ed*: Federal Republic of Germany. 1998.
- Helbert N, Johnston. Modified Shellac Coatings. US Patents 2.991.262, 1961.
- Helbert N, Johnston dan Delmar L. Modified Shellac Primer Coatings. US Patents 3.067.044, 1962.
- Juliane D. Investigating Shellac: Documents The Process and Defining The Product. Project Based Masters Thesis, Faculty of Humanities, University of Oslo, 2012.
- Leofold C dan Farag Y. Physicochemical Properties of Various Shellac Types. University of Hamburg, Institute of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Technology, Jerman, 2009.
- Malcom R, Stevens. Penerjemah. Sofyan, Iis. Kimia Polimer. Pradnya Paramita: Jakarta. 2001.
- Merrill J, dan Barberton. Latex and Shellac Coating. US Patents 2.259.350, 1940.
- Mujiyono, Jamasri, Santoso B, Sutopo G. Rekayasa Biokomposit dari Sekresi Kutu Lak dan Serat Rami. Seminar Nasional Hasil – Hasil Penelitian Teknologi MIPA dan Sekolah Vokasi Yogyakarta 2010; 421-434.
- Ragazzini R, Boi R, Barbato R. Determination of Micro Indentation Hardness of Organic Coatings, *Qualital, Italy*. 2002.
- Sharma K, Jaiswal A, Kumar K. Role of Lac Culture In Biodiversity Conservation Issues at Stake and Conservation Strategy, *Current Science, India*, 2006; 91 (7).
- Sharma K, Shukla K, Vaid N. Shellac-Structure, Characteristic and Modification, *Defence Science, Delhi*, 1983; 33: 261-271.
- Sontaya L, Chutima L, Maneeluangtana-anan, Jurairat N, Toshic O, Yuich T, Keiji Y, Satit P. Modification of Physicochemical and Mechanical Properties of Shellac by Partial Hydrolysis. *International Journal of Pharmaceutical, Thailand*, 2004; 278: 41-49.
- Tariq M, Wisam U, dan Nadia A. The effect of Shellac as Coating Material. *International Journal of Poultry Science, Irak*, 2011.
- Turner A. Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology. Chapman and Hall, London and New York, 1980.
- Wicks W, Jones N, Pappas P, Wicks A. Organic Coatings Science and Technology. John Wiley and Sons, Inc., New Jersey and Canada, 2007.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Zainal A. (Politeknik Negeri Samarinda)

Notulen : Renung R. (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Zainal Arifin (Politeknik Negeri Samarinda)

Pertanyaan : Hidrolisis memakai NaOH, bisa tidak hidrolisis pakai asam?

Jawaban : Sebenarnya poliestifikasi menjadi ester, pertimbangan, NaOH harapannya bisa memutus rantai ester, kemudian ditambahkan HCl
2. Penanya : Lifa (UPN)

Pertanyaan : Suhu 150°C, dapat dari mana, range yang baik berapa, jika di atas 170°C apakah masih bisa?

Jawaban : Sudah dimulai vareasi suhu. Dari 120 – 170 °C, dengan interval 10°C, yang hasilnya paling baik optimum yaitu 150°C. Tidak bisa memakai suhu 170°C karena vakum dan hasilnya keras.

