PEMBUATAN RESIN FENOLIK DARI DESTILAT CAIRAN KULIT BIJI
METE SEBAGAI BAHAN BAKU VERNIS

Tatang Hidayat¹, Illah Sailah², Ani Suryani², Titi C. Sunarti², dan Risfaheri¹

¹Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian
Jl. Tentara Pelajar no. 12 A Bogor 16114
e-mail: bb_pascapanen@litbangdeptan.go.id, bb_pascapanen @cbl.net.id
²Institut Pertanian Bogor
Kampus IPB Darmaga Bogor

Destilat cairan kulit biji mete (CNSL) merupakan cairan yang diperoleh dari hasil destilasi CNSL dengan komponen utamanya kardanol. Salah satu pemanfaatan destilat CNSL yang prospektif yaitu sebagai sumber fenol dalam pembuatan resin fenolik. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi proses pembuatan resin fenolik dari destilat CNSL yang sesuai sebagai bahan baku vernis, baik untuk pemakaian di dalam (interior) maupun di luar (eksterior). Tahapan penelitian, yaitu 1) karakterisasi destilat CNSL dan 2) pembuatan resin fenolik dari destilat CNSL. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi terbaik pembuatan resin fenolik dari destilat CNSL dicapai pada nisbah mol formaldehida terhadap destilat CNSL 0,9:1 dengan pH 3. Reaksi metilolasi pada suhu 100°C memerlukan waktu yang relatif lama, yaitu 9,0 jam. Meningkatnya suhu reaksi dari 100 menjadi 120°C mempercepat waktu reaksi metilolasi dari 9,0 jam menjadi 4,0 jam. Reaksi metilolasi destilat CNSL (kardanol kasar) dengan formaldehida memenuhi pola reaksi ordo kedua. Konstanta laju reaksi metilolasi (k) meningkat secara eksponensial dengan semakin tingginya suhu reaksi sesuai dengan persamaan k=116.104.360,02 e⁻¹²,⁰⁶²T² (TP). Suhu reaksi metilolasi tidak berpengaruh nyata pada karakteristik dan sifat film resin yang dihasilkan. Lapisan film resin memiliki waktu kering yang cukup singkat; yaitu waktu kering sentuh 3,0 jam dan kering keras 6,0 jam. Secara umum, karakteristik dan sifat lapisan film resin yang dihasilkan cukup baik kecuali daya lekat dalam media besi dan daya lenturnya. Resin yang dihasilkan sudah memadai untuk digunakan sebagai bahan baku vernis kayu untuk pemakaian di dalam (interior) karena kekerasan lapisan film yang tinggi. Sebagai bahan baku vernis kayu untuk pemakaian di luar (eksterior) masih perlu perbaikan dalam sifat daya lenturnya.

Kata kunci : Jambu mete, CNSL, destilat CNSL, kardanol, resin fenolik, vernis

ABSTRACT. Tatang Hidayat, Illah Sailah, Ani Suryani, Titi C. Sunarti, and Risfaheri. 2008. Production of phenolic resin from cashew nut shell liquid distillate as raw material for varnish. CNSL distillate is a liquid that is obtained from CNSL distillation with kardanol as the main component. One of prospective utilization of CNSL distillate that is as a source of phenol in phenolic resin production. The objective of this research was to get the best cprocess condition of phenolic resin production from CNSL distillate as raw material for interior and exterior varnish. The stages of experiment, were : 1) characterization of CNSL distillate and 2) phenolic resin production from CNSL distillate. The optimal condition in phenolic resin production was achieved at mole ratio of formaldehyde to CNSL distillate 0,9:1 and pH 3. Methylation reaction at 100°C needed 9,0 hours to be completed. The increasing of methylation reaction temperature from 100°C to 120°C was able to reduce reaction time from 9,0 hours to 4,0 hours. Methylation reaction formaldehyde with CNSL distillate (cendre cardanol) fulfilled second order reaction pattern. Constant of reaction rate (k) increased exponentially with increasing the temperature according to equation k=116.104.360,02 e⁻¹²,⁰⁶²T². Temperature of methylation reaction did not effect to the characteristic and properties of resin film. Resin film has short dry time i.e. touch-dry 3,0 hours and hard-dry 6,0 hours. Generally, characteristic and resin film properties show very good result except the adhesion on steel and its flexibility. Based on the properties of its film, phenolic resin produced has been fulfilled for using as raw material in interior wood varnish because of good hardness properties. While for exterior wood varnish, the improvement on its flexibility properties is still needed.

Key words : Cashew nut, CNSL, CNSL distillate, cardanol, phenolic resin, varnish

PENDAHULUAN


Kulit mete merupakan hasil samping dari industri pengolahan kacang mete yang mengandung cairan kulit biji mete atau CNSL (Cashew Nut Shell Liquid) dengan rendemen 18-23%. CNSL merupakan cairan kenial
berwarna coklat tua yang tersusun dari empat komponen utama senyawa fenolik, yaitu asam anakardat, kardanol, kardol, dan metil kardol (Mahanwar dan Kale, 1996; Bhunia et al., 1998). Destilat cairan kulit biji mete (CNSL) merupakan cairan yang diperoleh dari hasil destilasi CNSL. Hasil penelitian Bhunia et al. (1998) menunjukkan bahwa destilasi CNSL dengan metode destilasi vakum pada suhu 230-240°C dengan tekanan vakum 5-10 mm Hg menghasilkan destilat sebanyak 65%. Menurut Kumar et al. (2002), komponen terbesar dalam destilasi CNSL yaitu senyawa kardanol sebanyak 94%, sedangkan komponen lainnya senyawa kardol sebanyak 6% sebagai pengotor.

Senyawa kardanol sebagai komponen utama dalam destilasi CNSL memiliki struktur kimia yang mirip fenol, sehingga kardanol berperan dalam dimanfaatkan sebagai pengganti fenol dalam pembuatan resin fenolik. Resin fenolik banyak dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan produk pelapis permukaan seperti cat, vernis, dan enamel. Berbeda dengan senyawa fenol, kardanol memiliki rantai karbon samping tidak jenuh pada posisi meta dari cincin aromatiknya. Ketidakjenuhan rantai karbon samping tersebut merupakan campuran dari satu (monoena), dua (dienea), tiga (trienea) ikatan rangkap serta ikatan tidak jenuh (Nagabhushana dan Ravindranath, 1995; Kumar et al., 2002). Rantai karbon samping tidak jenuh tersebut memberikan keuntungan karena kardanol dapat dengan mudah mengalami polimerisasi (Mahanwar dan Kale, 1996). Selain itu, bentuk struktur kimia yang dimiliki kardanol dapat memberikan sifat pengeringan yang baik sehingga resin fenolik dari kardanol sangat prospektif digunakan sebagai bahan baku produk pelapis permukaan.


Sifat resin fenolik dipengaruhi oleh berbagai faktor antara lain nisbah mol formaldehida dengan fenol, jenis dan konsentrasi katalis (pH), suhu serta waktu reaksi metilolasi, dan polimerisasi kondensasi (Tobiason, 1990). Resin fenolik komersial untuk produk pelapis permukaan umumnya menggunakan nisbah mol formaldehida dengan fenol antara 0,75–2,0:1. Untuk pelapis permukaan seperti vernis yang proses pengeringan lapisan filmnya melalui mekanisme polimerisasi oksidatif umumnya menggunakan nisbah mol formaldehida dengan fenol < 1 (resin novolak).

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi proses pembuatan resin fenolik dari destilat CNSL yang sesuai sebagai bahan baku vernis baik untuk pemakaian di dalam (interior) maupun di luar (eksterior). Manfaat penelitian diharapkan dapat meningkatkan nilai tambah CNSL dan mendorong berkembangnya industri pengguna CNSL.

**BAHANDAN METODE**


Penelitian dilaksanakan dalam beberapa tahap, yaitu 1) karakterisasi destilat CNSL, dan 2) pembuatan resin fenolik dari destilat CNSL yang meliputi: a) optimasi nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi serta b) optimasi suhu reaksi metilolasi (Gambar 1).

**A. Karakterisasi Destilat CNSL**

Destilat CNSL yang digunakan dalam penelitian diperoleh dengan menggunakan metode destilasi vakum (Risfaheri et al., 2004). Karakterisasi destilat CNSL meliputi bobot jenis, indeks bias, bilangan asam, bilangan iod, dan bilangan hidroksil dengan metode AOAC (1995) serta viskositas dengan viskometer Brookfield. Selain itu dilakukan identifikasi komponen kimia destilat CNSL dengan HPLC (Kumar et al., 2002).

**B. Pembuatan Resin Fenolik dari Destilat CNSL**

1. **Optimasi nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi**

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi yang dapat menghasilkan resin fenolik yang sesuai untuk bahan baku vernis. Pembuatan resin fenolik dilakukan melalui reaksi polimerisasi kondensasi pada suasana asam dengan nisbah mol formaldehida terhadap destilat CNSL < 1 (resin novolak).
Destilat CNSL direaksikan dengan formaldehida 37% pada suhu 100°C sambil dilakukan refluks. Asam sulfat 45% ditambahkan ke dalam medium reaksi sampai pH dalam perlakuan tercapai. Reaksi metilolasi dihentikan setelah konsentrasi formaldehida ≤ 0,5% (Santana et al., 1996). Sejumlah contoh (5 ml) diambil untuk pengukuran konsentrasi formaldehida (ISO, 1995) dan didinginkan dalam ice bath agar reaksi tidak berlanjut. Produk yang diperoleh kemudian dipolimerisasi kondensasi dengan pemanasan pada suhu 100°C selama 2 jam.

Perlakuan yang diuji terdiri atas dua faktor yaitu (A) nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL (0,7:1; 0,8:1; dan 0,9:1); dan (B) pH reaksi (2,0; 3,0; dan 4,0). Percobaan menggunakan rancangan acak lengkap (RAL) pola faktorial dengan dua kali ulangan. Data yang diperoleh diuji normalitasnya dengan uji Kolmogorov-Smirnov sebelum dilakukan analisis dengan anova. Analisis resin fenolik meliputi: 1) karakteristik resin: kadar padatan (ASTM D-2832, 1993), viskositas menggunakan viskometer Brookfield, dan 2) sifat lapisan film resin: waktu kering (ASTM D-1640, 1993), kekerasan (ASTM D-3363-74, 1993), daya lentur (ASTM D-522, 1993), dan daya lekat (ASTM D-3359, 1993). Lapisan film resin yang diuji diperoleh dari formulasi resin dengan bahan pengering (Co-naftenat 0,1% dan Pb-naftenat 1,0%) dan dicerahkan dengan pelarut toluen sampai viskositas 40 mPas.

2. Optimasi suhu reaksi metilolasi
Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan suhu reaksi metilolasi yang dapat menghasilkan resin fenolik yang sesuai untuk bahan baku vernis dan mengetahui parameter kinetika reaksinya. Prosedur percobaan sama seperti penelitian pembuatan resin tahap pertama. Destilat CNSL direaksikan dengan formaldehida 37% pada nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL 0,9:1 (perlakuan terbaik tahap-1). Setelah suhu reaksi yang diinginkan dalam perlakuan tercapai, asam sulfat 45% ditambahkan ke dalam medium reaksi sampai pH 3 (perlakuan terbaik tahap-1), kemudian waktu reaksi mulai dihitung. Perlakuan yang diuji yaitu suhu reaksi (100, 110, dan 120°C) dengan tiga kali ulangan. Resin fenolik yang dihasilkan dianalisis dengan parameter yang sama seperti penelitian tahap pertama.

Pendekatan yang digunakan dalam menentukan parameter kinetika reaksi yaitu berdasarkan berkurangnya konsentrasi pereaksi di dalam medium reaksi (Malhotra dan Avinash, 1976). Contoh diambil untuk analisis

Gambar 1. Diagram alir proses pembuatan resin fenolik berbasis destilat CNSL dan tahapan penelitiannya
Figure 1. Flow chart of CNSL distillate-based phenolic resin production and steps of the experiment
konsentrasi formaldehida (ISO, 1995) dan kardanol dalam medium reaksi (Kumar et al., 2002). Sampel yang diambil segera didinginkan dalam ice bath agar reaksi tidak berlanjut.

Persamaan laju reaksi metilolasi ordo-1 dan 2 masing-masing disajikan pada persamaan 1 dan 2. Pemilihan ordo reaksi yang sesuai ditentukan berdasarkan nilai koefisien korelasi (r) kedua persamaan linier yang diperoleh.

\[ C_C = C_{C_0} e^{-k t} \]

\[ C_C = C_{C_0} - C_{C_1} \]

\[ n = \frac{C_{C_0}}{C_{C_1}} \]

- Ordo-1: \[ \frac{dC}{dt} = k_t C \]

- Ordo-2: \[ \frac{dC}{dt} = k C \]

\[ C_{C_0} = k_t \cdot t \]

\[ C_{C_0} = k \cdot C \]

\[ C_{C_0} = \frac{C_{C_0} - C_{C_1}}{n} \cdot \frac{k_t}{C_{C_1}} \]

Konstanta laju reaksi metilolasi (k) merupakan slope dari persamaan linier terpilih. Hubungan konstanta laju reaksi (k) dengan suhu reaksi dinyatakan oleh persamaan Arhenius (Malhotra dan Avinash, 1976; Misra dan Pandey, 1983).

\[ k = A e^{-\frac{E}{RT}} \]

\[ k = \ln A - \frac{E}{RT} \]

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakteristik Destilat CNSL

Rendemen destilat CNSL yang dihasilkan dengan metode destilasi vakum pada suhu 280°C dengan tekanan vakum 4-8 mm Hg berkisar 62-64%. Rendemen destilat CNSL tersebut relatif sama dengan hasil penelitian Blumia et al. (1998) yang mendapatkan rendemen sekitar 65%. Dengan menggunakan metode yang sama, Risafaheri et al. (2004) mendapatkan rendemen destilat CNSL yang lebih tinggi (74%). Perbedaan rendemen tersebut diduga disebabkan oleh perbedaan karakteristik bahan bakunya. Destilat CNSL yang dihasilkan memiliki sifat fisiko-kimia yang relatif sama dengan kardanol komersial (Tabel 1).

Kandungan kardanol dalam destilat CNSL yang dihasilkan sebesar 90,24% sehingga destilat CNSL dapat disebut sebagai kardanol kasar (crude cardanol). Kardanol komersial merupakan kardanol alami yang tingkat kemurniannya lebih tinggi karena sudah mengalami proses pemurnian lebih lanjut. Destilat CNSL yang dihasilkan masih mengandung komponen lain selain kardanol, diduga sebagian besar terdiri atas senyawa kardol. Hasil penelitian Kumar et al. (2002), menunjukkan bahwa kardanol yang diperoleh dengan metode destilasi vakum masih mengandung senyawa kardol ± 6%.

Gambar 2. Kromatogram HPLC : (a) Kardanol standar (Sigma); dan (b) Destilat CNSL

Figure 2. HPLC chromatogram : (a) Cardanol standard (Sigma); and (b) CNSL distillate
B. Pembuatan resin fenolik dari destilat CNSL
1. Optimasi nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi
   a. Uji normalitas data

   Salah satu asumsi yang harus dipenuhi sebelum dilakukan analisis data dengan anova yaitu data harus memiliki sebaran normal. Hasil pengujian normalitas data dengan uji Kolmogorov-Smirnov menunjukkan bahwa variabel yang diuji memiliki Asymp. Sig sebesar 0.736, 0.624, 0.193, 0.641, 0.255, dan 0.276 masing-masing untuk variabel waktu reaksi metilasi, kadar padatan, viskositas, waktu kering sentuh, waktu kering keras, dan daya lentur. Nilai Asymp. Sig seluruh variabel yang diuji lebih besar dari 0.05, sehingga data yang diuji memiliki sebaran normal. Berdasarkan hasil uji normalitas tersebut maka analisis data dapat dilanjutkan ke uji anova.

   b. Waktu reaksi metilasi

   Novolak merupakan resin fenolik yang dihasilkan dari reaksi fenol dengan formaldehida dengan menggunakan fenol berlebih pada suatasana asam. Tahap awal reaksinya melibatkan metilasi, yaitu pemasukan gugus metil ke kedudukan orto- atau para- dalam fenol. Dalam reaksi tersebut, formaldehida merupakan reaktan pembatas sehingga akhir reaksi metilasi dapat dideteksi dengan mengukur konsentrasi formaldehida (Mahanwar dan Kale, 1996; Santana et al., 1996). Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu reaksi untuk mencapai konsentrasi formaldehida ≤ 0,5% pada akhir reaksi berkisar 1,5–11,5 jam dengan rata-rata 5,9 jam. Konsentrasi formaldehida pada akhir reaksi dari penelitian ini berkisar 0,35–0,43%.

Gambar 3. Pengaruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi terhadap waktu reaksi metilasi (kisaran kritis : 0,5105 (2), 0,5328 (3); p = 0,05)

Hasil identifikasi tersebut menunjukkan bahwa ketidakjenuhan pada rantai karbon samping kardanol merupakan campuran dari satu (monoena), dua (diena), dan tiga (triena) ikatan rangkap, sesuai dengan hasil penelitian Nagabhushana dan Ravindranath (1995), Kumar et al. (2002), dan Risfaheri et al. (2004).

B. Pembuatan resin fenolik dari destilat CNSL
1. Optimasi nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi
   a. Uji normalitas data

   Salah satu asumsi yang harus dipenuhi sebelum dilakukan analisis data dengan anova yaitu data harus memiliki sebaran normal. Hasil pengujian normalitas data dengan uji Kolmogorov-Smirnov menunjukkan bahwa variabel yang diuji memiliki Asymp. Sig sebesar 0,736, 0,624, 0,193, 0,641, 0,255, dan 0,276 masing-masing untuk variabel waktu reaksi metilasi, kadar padatan, viskositas, waktu kering sentuh, waktu kering keras, dan daya lentur. Nilai Asymp. Sig seluruh variabel yang diuji lebih besar dari 0,05, sehingga data yang diuji memiliki sebaran normal. Berdasarkan hasil uji normalitas tersebut maka analisis data dapat dilanjutkan ke uji anova.

   b. Waktu reaksi metilasi

   Novolak merupakan resin fenolik yang dihasilkan dari reaksi fenol dengan formaldehida dengan menggunakan fenol berlebih pada suatasana asam. Tahap awal reaksinya melibatkan metilasi, yaitu pemasukan gugus metil ke kedudukan orto- atau para- dalam fenol. Dalam reaksi tersebut, formaldehida merupakan reaktan pembatas sehingga akhir reaksi metilasi dapat dideteksi dengan mengukur konsentrasi formaldehida (Mahanwar dan Kale, 1996; Santana et al., 1996). Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu reaksi untuk mencapai konsentrasi formaldehida ≤ 0,5% pada akhir reaksi berkisar 1,5–11,5 jam dengan rata-rata 5,9 jam. Konsentrasi formaldehida pada akhir reaksi dari penelitian ini berkisar 0,35–0,43%.

Gambar 4. Pengaruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi terhadap kadar padatan resin (kisaran kritis : 0,5731 (2), 0,5982 (3); p = 0,05)

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa semua faktor perlakuan dan interaksinya berpengaruh nyata terhadap waktu reaksi metilasi. Semakin tinggi nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL maka waktu reaksi metilasi semakin lama (Gambar 3), dan nyata perbedaannya pada ketiga taraf perlakuan nisbah mol yang diuji. Namun demikian, untuk seluruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL waktu reaksi metilasi dapat dipercepat dengan menurunkan pH reaksi (Gambar 3).


c. Karakteristik resin
- Kadar padatan

   Kadar padatan merupakan parameter yang menunjukkan kandungan bahan yang tidak menguap dalam resin. Kadar padatan sangat mempengaruhi bobot jenis dan viskositas resin. Dalam pelapis permukaan, kadar padatan resin mempengaruhi daya tutup dan daya kilap lapisan film. Kadar padatan yang diperoleh pada penelitian ini berkisar 87,55–96,58% dengan rata-rata 92,68%.

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa semua faktor perlakuan dan interaksinya berpengaruh nyata terhadap kadar padatan resin. Pada Gambar 3, dapat dilihat bahwa kadar padatan resin semakin meningkat dengan semakin tingginya nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL, dan nyata perbedaannya pada ketiga taraf
Gambar 5. Pengaruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi terhadap viskositas resin (kisaran kritis : 0,0909 (2); 0,0949 (3); p = 0,05)

**Figure 5. Effect of mole ratio of formaldehyde to CNSL distillate and reaction pH on resins viscosity (critical range : 0.0909 (2); 0.0949 (3); p = 0.05)**

Gambar 6. Pengaruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi terhadap waktu kering sentuh (kisaran kritis : 0,8975 (2); 0,9368 (3); p = 0,05) dan waktu kering keras (kisaran kritis : 0, 2424 (2); 0,2530 (3); p = 0,05)

**Figure 6. Effect of mole ratio of formaldehyde to CNSL distillate and reaction pH on touch-dry time (critical range : 0.8975 (2); 0.9368 (3); p = 0.05) and hard-dry time (critical range : 0.2424 (2); 0.2530 (3); p = 0.05)**

perlakuan nisbah mol yang diuji. Formaldehida merupakan reaktan yang memiliki kontribusi terhadap pembentukan ikatan metilen dalam menghasilkan resin fenolik sehingga semakin banyak formaldehida dalam setiap nisbah mol yang digunakan derajat polimerisasi resin semakin meningkat. Meningkatnya derajat polimerisasi akan meningkatkan kadar padatan, karena komponen terpolimerisasi ini akan menjadi bahan tidak menguap dalam resin. Molekul resin yang terbentuk pada nisbah mol yang tinggi akan memiliki rantai lebih panjang dan bobot molekul lebih tinggi. Resin novolak merupakan polimer linier dengan derajat polimerisasi 2–10 cincin aromatik tergantung nisbah mol formaldehida dengan fenol. Dalam resin fenol formaldehida, meningkatnya nisbah mol formaldehida dengan fenol dari 0,2:1 sampai 0,9:1 akan meningkatkan bobot molekul dari 250 sampai 1000 (Hsu dan Lee, 1995).

Berbeda dengan resin dari pH 3 dan 4, resin yang dihasilkan dari pH 2 untuk seluruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL memiliki kadar padatan yang jauh lebih tinggi (Gambar 4). Hal tersebut diduga disebabkan oleh semakin meningkatnya derajat polimerisasi dan bobot molekul resin yang dihasilkan akibat meningkatnya reaktivitas kardanol pada pH rendah. Peningkatan reaktivitas kardanol diduga muncul akibat struktur molekul kardanol yang memiliki ikatan rangkap pada rantai karbon sampangnya. Menurut Pillai et al. (1990) dan Manjula et al. (1992), kardanol dapat berpolimerisasi melalui ikatan rangkap pada rantai karbon sampangnya pada penggunaan katalis asam dengan konsentrasi yang tinggi (pH rendah).

Oleh karena itu, resin yang dihasilkan pada pH 2 diduga dibentuk baik melalui polimerisasi dengan ikatan metilen maupun polimerisasi pada rantai karbon sampang kardanol. Pada pH reaksi yang lebih tinggi (pH 3 dan 4), kardanol kurang reaktif sehingga polimerisasi sebagian besar terjadi melalui ikatan metilen dan kurang melibatkan polimerisasi melalui ikatan rangkap kardanol.

**- Viskositas**

Pengaruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi terhadap viskositas disajikan pada Gambar 5. Pengaruh kedua perlakuan tersebut terhadap viskositas memiliki pola yang sama seperti pengaruhnya terhadap kadar padatan (Gambar 4). Resin yang memiliki viskositas tinggi akan memiliki kadar padatan yang tinggi pula. Viskositas resin yang diperoleh pada penelitian ini berikisar 0,23–3,72 Pa.s dengan rata-rata 1,31 Pa.s (viskositas pada konsentrasi resin 80%).

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa perlakuan nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi serta dan interaksi kedua perlakuan tersebut berpengaruh nyata terhadap viskositas resin. Semakin tinggi nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL maka viskositas resin semakin tinggi (Gambar 5). Hal tersebut disebabkan oleh semakin meningkatnya derajat polimerisasi dan bobot molekul resin.
Resin yang dihasilkan dari pH 2 untuk seluruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL memiliki viskositas yang sangat tinggi berkisar 2,07–3,72 Pas. Viskositas resin yang terlalu tinggi tidak dikenal karena resin sangat kental. Kondisi tersebut akan menyulitkan penanganan dan formulasi resin menjadi produk vernis karena kemampuan mengair yang rendah dan kelarutan resin dalam pelarut yang semakin berkurang. Viskositas resin yang diperoleh dari pH 3 dan 4 untuk seluruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL lebih rendah sehingga resin ini sangat mudah ditangani dan memiliki kemampuan mengalir yang sangat baik.

d. Sifat film resin

- Waktu Kering


Waktu kering sentuh lapisan film resin berkurang 2,5–11,0 jam dengan rata-rata 5,8 jam, sedangkan waktu kering keras berkisar 5,5–20,0 jam dengan rata-rata 12,4 jam. Seluruh resin yang dihasilkan dari pH 2 memiliki waktu kering yang cukup singkat, sedangkan waktu kering yang singkat pada resin yang dihasilkan dari pH 3 diperoleh pada perlakuan nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL 0,9:1.

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi serta interaksinya berpengaruh nyata terhadap waktu kering sentuh dan kering keras lapisan film resin. Kedua waktu kering tersebut semakin cepat dengan semakin tingginya nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL (Gambar 6a-b), dan nyata perbedaannya pada ketiga taraf perlakuan yang diuji. Semakin cepatnya waktu kering pada nisbah mol yang tinggi diduga disebabakan oleh meningkatnya bobot molekul resin. Peningkatan bobot molekul resin tersebut dapat terlihat dari semakin tingginya kadar padatan (Gambar 4) dan viskositas (Gambar 5). Menurut Hsu dan Lee (1995), viskositas merupakan parameter yang mengindikasikan nilai bobot molekul resin. Resin yang memiliki bobot molekul tinggi akan memiliki waktu kering yang lebih singkat karena ikatan silang yang diperlukan untuk membentuk lapisan film yang koheren lebih sedikit.

Resin yang dihasilkan dari pH 2 untuk seluruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL memiliki waktu kering sentuh dan kering keras yang jauh lebih singkat dibandingkan dengan pH 3 dan 4, kecuali resin yang dihasilkan dari pH 3 dengan nisbah mol 0,9:1 (Gambar 6a-b). Resin yang dihasilkan dari pH 2 diduga memiliki bobot molekul yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan resin yang dihasilkan dari pH 3 dan 4 karena adanya polimerisasi melalui rantai karbon samping kardanol sehingga waktu keringnya lebih singkat.

- Daya Lentur

Daya lentur merupakan ukuran ketahanan lapisan film terhadap keretasan. Lapisan film yang lentur memiliki ketahanan yang baik terhadap perubahan suhu dan kelembaban lingkungan. Sifat daya lentur sangat penting karena berkaitan dengan kemampuan vernis untuk pemakatan di luar (eksterior). Daya lentur lapisan film resin yang diperoleh pada penelitian ini berkisar Ø 4–7 mm, dengan rata-rata Ø 5,9 mm.

Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dan pH reaksi serta interaksinya berpengaruh nyata terhadap daya lentur lapisan film resin. Daya lentur lapisan film ditentukan oleh kemampuan gerak dari rantai polimernya. Cincin aromatik yang terdapat pada struktur polimer cenderung memberikan efek pengerasan rantai yang mengurangi kebebasan gerak rantai polimer sehingga lapisan film menjadi kaku (rigid), rapuh dan berkurang sifat lenturnya (Mythili et al., 2004). Gambar 7, memperlihatkan kecenderungan terjadinya pengurangan daya lentur lapisan film resin dengan semakin tingginya nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL. Berkurangnya daya lentur pada nisbah mol yang tinggi diduga disebabkan oleh stuktur molekul resin yang mengandung cincin aromatik kardanol lebih banyak akibat derajat polimerisasi resin yang lebih tinggi.
Tabel 2. Pengaruh nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL dengan pH reaksi terhadap kekerasan, dan daya lekat lapisan film resin

<table>
<thead>
<tr>
<th>Kombinasi Perlakuan Treatment combination</th>
<th>Daya Lekat Adhesion</th>
<th>Kekerasan Hardness (Pencil hardness method)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0.7:1; pH 2</td>
<td>0 B</td>
<td>2 H</td>
</tr>
<tr>
<td>0.8:1; pH 2</td>
<td>1 B</td>
<td>2 H</td>
</tr>
<tr>
<td>0.9:1; pH 2</td>
<td>1 B</td>
<td>2 H</td>
</tr>
<tr>
<td>0.7:1; pH 3</td>
<td>1 B</td>
<td>2 H</td>
</tr>
<tr>
<td>0.8:1; pH 3</td>
<td>0 B</td>
<td>4 H</td>
</tr>
<tr>
<td>0.9:1; pH 3</td>
<td>1 B</td>
<td>4 H</td>
</tr>
<tr>
<td>0.7:1; pH 4</td>
<td>0 B</td>
<td>3 H</td>
</tr>
<tr>
<td>0.8:1; pH 4</td>
<td>0 B</td>
<td>4 H</td>
</tr>
<tr>
<td>0.9:1; pH 4</td>
<td>0 B</td>
<td>4 H</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Keterangan: Note:
- OB (>65% mengelupas/flaking); 1B (35-65% mengelupas/flaking); 2B (15-35% mengelupas/flaking); 3B (5-15% mengelupas/flaking); 4B (<5% mengelupas/flaking); dan 5B (0% mengelupas/flaking)

Daya lentur lapisan film resin yang dihasilkan dari pH 2 lebih baik dibandingkan dengan resin dari pH 3 dan 4 (Gambar 7). Resin yang diperoleh dari pH 2 diduga memiliki percabangan rantai sebagai akibat terjadinya polimerisasi melalui ikatan rangkap pada rantai karbon samping kardanol. Adanya percabangan rantai tersebut mengakibatkan kerapatan ikatan silang molekul resin menjadi rendah sehingga efek pengerasan rantai polimer menurun dan daya lentur lapisan film yang dihasilkan menjadi lebih baik. Menurut Myhili et al. (2004), sifat mekanis polimer seperti daya lentur dan kekerasan lapisan film sangat dipengaruhi oleh struktur kimia resin antara lain panjang rantai, percabangan, kerapatan ikatan silang, dan gaya ikatan sekunder.

- Kekerasan dan daya lekat

Pengujuan kualitatif daya lekat lapisan film menunjukkan bahwa seluruh perlakuan tidak memiliki daya lekat yang baik karena sebagian besar lapisan film mengelupas saat pengujuan. Daya lekat lapisan film resin (dalam media besi) berkisar antara OB (>65% mengelupas) sampai 1B (35-65% mengelupas) (Tabel 2). Rendahnya daya lekat lapisan film disebabkan oleh media besi dan polimer yang tidak kompatibel sehingga tidak dapat membentuk gaya-gaya ikatan dengan baik (Backman dan Linberg, 2002).


Berdasarkan sifat lapisan film resin yang dihasilkan, perlakuan terbaik pada penelitian tahap pertama yaitu perlakuan nisbah mol formaldehida dengan destilat CNSL 0.9:1 pada pH 3. Sifat lapisan film yang dihasilkan memiliki kekerasan yang tinggi dengan waktu kering cukup singkat (kering sentuh 3 jam dan kering keras 6,0 jam). Kadar padatan dan viskositas resin cukup rendah yang akan mempermudah pemrosesan resin selanjutnya. Beberapa sifat lapisan film pada perlakuan dengan pH 2 cukup baik.

Gambar 8. Perubahan konsentrasi formaldehida pada beberapa suhu reaksi metilolasi

Figure 8. Change of formaldehyde concentration at several reaction temperature

Polimer yang tidak kompatibel sehingga tidak dapat membentuk gaya-gaya ikatan dengan baik (Backman dan Linberg, 2002).

Tabel 3. Konsentrasi formaldehida dan persentase formaldehida yang telah bereaksi

<table>
<thead>
<tr>
<th>Suhu reaksi / Reaction temperature (°C)</th>
<th>Waktu reaksi optimal / Optimal reaction time (hours)</th>
<th>Konsentrasi formaldehida / Formaldehyde concentration</th>
<th>% mole(\text{er}) formaldehida yang bereaksi</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>%</td>
<td>Reaktif formaldehida (Reacted formaldehyde)</td>
</tr>
<tr>
<td>100</td>
<td>9</td>
<td>0,49</td>
<td>0,1674</td>
</tr>
<tr>
<td>110</td>
<td>6</td>
<td>0,50</td>
<td>0,1709</td>
</tr>
<tr>
<td>120</td>
<td>4</td>
<td>0,42</td>
<td>0,1437</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Tabel 4. Rata-rata perbandingan kardanol dan formaldehida yang bereaksi
Table 4. Average of formaldehyde and cardanol reacted

<table>
<thead>
<tr>
<th>Suhu reaksi (°C)</th>
<th>C&lt;sub&gt;co&lt;/sub&gt; (mol/liter)</th>
<th>C&lt;sub&gt;b&lt;/sub&gt; (mol/liter)</th>
<th>Waktu reaksi (jam)</th>
<th>C&lt;sub&gt;ra&lt;/sub&gt; (mol/liter)</th>
<th>C&lt;sub&gt;rd&lt;/sub&gt; (mol/liter)</th>
<th>C&lt;sub&gt;ra&lt;/sub&gt;/C&lt;sub&gt;rd&lt;/sub&gt; (mol/liter)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Reaction time (hours)</td>
<td>(moles/liter)</td>
<td>(moles/liter)</td>
<td>Reaction time</td>
<td>(moles/liter)</td>
<td>(moles/liter)</td>
<td>(moles/liter)</td>
</tr>
<tr>
<td>----------------</td>
<td>--------------------------</td>
<td>--------------------------</td>
<td>-------------------</td>
<td>--------------------------</td>
<td>--------------------------</td>
<td>-----------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td>100</td>
<td>2.4692</td>
<td>2.1860</td>
<td>1</td>
<td>0.8059</td>
<td>0.7732</td>
<td>1.04</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>2</td>
<td>1.6383</td>
<td>1.5922</td>
<td>1.05</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>3</td>
<td>2.0566</td>
<td>1.9086</td>
<td>1.44</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>4</td>
<td>2.1916</td>
<td>1.9202</td>
<td>1.14</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>5</td>
<td>2.2659</td>
<td>1.9866</td>
<td>1.13</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>6</td>
<td>2.1360</td>
<td>0.9586</td>
<td>0.9254</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>7</td>
<td>2.0705</td>
<td>1.7374</td>
<td>1.19</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>8</td>
<td>2.2660</td>
<td>1.9775</td>
<td>1.18</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>9</td>
<td>2.3092</td>
<td>1.9565</td>
<td>1.16</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>10</td>
<td>2.4607</td>
<td>2.1494</td>
<td>1.06</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>11</td>
<td>2.1969</td>
<td>1.9649</td>
<td>1.12</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td>12</td>
<td>2.3016</td>
<td>2.0400</td>
<td>1.13</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Rata-rata (n) Average (n)

n=12

Gambar 8, menunjukkan bahwa konsentrasi formaldehida relatif konstan setelah reaksi berlangsung selama 4, 6, dan 9 jam masing-masing pada suhu 120, 110 dan 100°C. Waktu reaksi metilolasi tersebut merupakan waktu reaksi optimal untuk masing-masing suhu reaksi. Jumlah formaldehida yang telah bereaksi sampai waktu reaksi optimalnya sebesar 92,44; 92,18; dan 93,47% masing-masing untuk suhu 100, 110 dan 120°C (Tabel 3).

2. Ordo reaksi dan konstanta laju reaksi metilolasi
Berdasarkan konsentrasi formaldehida dan kardanol yang bereaksi, maka rata-rata perbandingan kardanol dengan formaldehida yang bereaksi (n) sebesar 1,11 (Tabel 4). Nilai rata-rata perbandingan (n) tersebut akan digunakan pada persamaan laju reaksi metilolasi ordo kedua. Keseuan ordo reaksi pada reaksi metilolasi kardanol dengan formaldehida ditentukan dengan memplotkan ln C<sub>co</sub>/C<sub>rd</sub> terhadap waktu reaksi untuk ordo pertama dan ln C<sub>co</sub>/C<sub>rd</sub> terhadap waktu reaksi untuk ordo kedua. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa reaksi metilolasi kardanol dengan formaldehida

Gambar 9. Penentuan ordo reaksi : ordo-1 (a) dan ordo-2 (b)
Figure 9. Determination of reaction order : orde-1 (a) dan orde-2 (b)

Gambar 10. Hubungan konstanta laju reaksi dengan suhu reaksi metilolasi
Figure 10. Relationship between reaction rate constant with methylation reaction temperature
menggunakan katalis asam tidak memenuhi pola reaksi ordo pertama untuk seluruh suhu reaksi yang digunakan (Gambar 9a). Reaksi metilolasi kardanol dengan formaldehida sangat sesuai dengan pola reaksi ordo kedua (Gambar 9b). Regresi linier antara waktu reaksi dengan log (C<sub>in</sub> / C<sub>out</sub>) menghasilkan persamaan garis lurus dengan koefisien korelasi yang tinggi (r=0,98–0,99).

Hasil ini sesuai dengan penelitian Malhotra dan Avinash (1976), pada reaksi fenol dengan formaldehida menggunakan katalis asam yang mengikuti pola reaksi ordo kedua.

Plot ln t dengan suhu reaksi (1/T) menghasilkan garis lurus dengan slope (−E/R) sebesar 7,23,0,7 (Gambar 10). Dengan demikian, nilai energi aktivasi untuk reaksi metilolasi kardanol dengan formaldehida pada perbandingan nisbah mol 0:9:1 dengan pH 3 sebesar 14,37 kcal/mol. Konstanta laju reaksi metilolasi meningkat secara eksponensial dengan semakin tingginya suhu reaksi. Hubungan konstanta laju reaksi metilolasi (k) dengan suhu dinyatakan oleh persamaan ln k=18,57−7,230,7 (1/T), r=0,97 atau k=116,104,360,02 e<sup>−7,230,7/T</sup>. Kenaikan suhu reaksi menyebabkan pergerakan molekul lebih cepat dan jumlah antar molekul lebih banyak sehingga reaksi berlangsung lebih cepat (Misra dan Pandey, 1983).

### 3. Karakteristik dan sifat film resin

Hasil penelitian menunjukkan bahwa suhu reaksi metilolasi tidak berpengaruh nyata terhadap karakteristik dan sifat lapisan film resin (Tabel 5). Hal ini disebabkan oleh reaksi metilolasi pada masing-masing suhu dilakukan sampai dengan waktu reaksi optimalnya, sehingga polimer resin diduga memiliki sifat yang tidak jauh berbeda.

Waktu kering lapisan film resin yang dihasilkan masih lebih lambat dibandingkan dengan waktu kering vernis komersial, sedangkan kekerasan lapisan filmnya lebih tinggi untuk seluruh suhu reaksi metilolasi yang digunakan. Daya lenturnya juga lebih baik dibandingkan dengan vernis komersial K<sub>5</sub>, namun dibandingkan dengan vernis komersial K<sub>1</sub> masih kurang lentur (Tabel 5). Menurut spesifikasinya, vernis komersial K<sub>5</sub> merupakan vernis yang dapat digunakan baik untuk pemakaian di dalam (interior) maupun di luar (eksterior). Resin fenolik yang dihasilkan sudah memadai untuk digunakan sebagai bahan baku vernis interior karena kekerasan lapisan filmnya cukup tinggi. Untuk penggunaan sebagai bahan baku vernis ekstterior daya lentur lapisan filmnya masih perlu perbaikan.

### Tabel 5. Karakteristik dan sifat film resin dari beberapa suhu reaksi metilolasi

<table>
<thead>
<tr>
<th>Karakteristik dan sifat film resin</th>
<th>Reaksi metilolasi/ Methylolation reaction</th>
<th>Vernis komersial/ Commercial Varnish</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td>100°C, 9 jam hours</td>
<td>110°C, 6 jam hours</td>
</tr>
<tr>
<td>Viskositas / Viscosity (Pa.s)</td>
<td>15,96</td>
<td>15,48</td>
</tr>
<tr>
<td>Kadar padatan / Solid content (%)</td>
<td>92,04</td>
<td>92,31</td>
</tr>
<tr>
<td>Waktu kering / Dry time</td>
<td>3,0</td>
<td>3,3</td>
</tr>
<tr>
<td>Kering keras / Hard-dry (hours)</td>
<td>6,5</td>
<td>6,5</td>
</tr>
<tr>
<td>Kekerasan / Hardness</td>
<td>4H</td>
<td>4H</td>
</tr>
<tr>
<td>Daya lentur</td>
<td>7,0</td>
<td>6,5</td>
</tr>
<tr>
<td>Flexibility (Φ, mm)</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Daya kilap / Glossy (%)</td>
<td>97,2</td>
<td>96,8</td>
</tr>
<tr>
<td>Besi / Steel</td>
<td>72,4</td>
<td>72,1</td>
</tr>
<tr>
<td>Kayu / Wood</td>
<td>1B</td>
<td>1B</td>
</tr>
<tr>
<td>Besi / Steel</td>
<td>5B</td>
<td>5B</td>
</tr>
</tbody>
</table>

*OB (> 65% mengelupas flaking), 1B (35–65% mengelupas flaking), 5B (0% mengelupas flaking)
KESIMPULAN


DAFTAR PUSTAKA


