

STUDI KINETIKA REAKSI POLIMERISASI UREA-FORMALDEHID

YC. Danarto*

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UNS Surakarta

Abstract : urea-formaldehyde reaction is a step reaction, the first step is formation methylol from an addition reaction of urea-formaldehyde. The second step is polymerization methylol forms three dimensional networks structure. This research studied the effect of temperature and concentration of acid catalyst upon rate constant.

Experiment was carried out in a stirred batch reactor equipped with water bath. The mol ratio urea : formaldehyde was 1:2. Sample was taken at certain time to determine the rest of formaldehyde concentration. The effect of temperature was investigated at pH 5 with temperature range 50 °C – 80 °C. The effect of acid catalyst was investigated at temperature 60 °C with pH range 3 – 6.

It is concluded that the model proposed was appropriate for the urea-formaldehyde reactions. The effect of temperature reaction and concentration acid catalyst upon rate constant was expressed in overall equation,

$$k_1 = 5,66 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{130,72}{T}\right) \cdot 10^{-0,315 \text{ pH}}$$

$$k_2 = 1,609 \exp\left(-\frac{48,36}{T}\right) \cdot 10^{-0,243 \text{ pH}}$$

Keywords : step reaction, urea-formaldehyde, kinetics

Pendahuluan

Resin urea-formaldehid sudah terkenal dalam penggunaannya di berbagai bidang. Dengan memakai bahan campuran tertentu, resin urea akan memberikan formulasi dengan *impact strength* yang cukup tinggi, isolator yang baik dan tahan terhadap panas. Penggunaan resin ini antara lain digunakan sebagai *adhesive*, *moulding compound*, *textile finishing*, *surface coating* dan bahan pengawet kayu. (Kirk and Othmer, 1978)

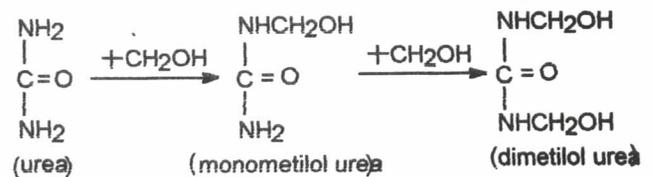
Beberapa penelitian mengenai resin urea-formaldehid telah banyak dilakukan, baik yang bersifat eksploratif maupun yang bersifat terapan. Penelitian mengenai kinetika reaksi resin ini kebanyakan menggunakan konstanta kecepatan reaksi secara overall dimana tidak dibedakan antara kecepatan reaksi adisi dengan reaksi kondensasi yang terjadi selama reaksi. Pada penelitian ini akan dipelajari konstanta kecepatan reaksi polimerisasi urea-formaldehid dengan meninjau kedua tahap reaksi di atas beserta variabel yang mempengaruhinya, yaitu suhu dan konsentrasi katalisator (pH).

Reaksi urea-formaldehid merupakan reaksi kondensasi, yaitu reaksi penggabungan dua molekul atau lebih membentuk suatu molekul yang besar dengan hasil samping

berupa molekul sederhana. Reaksi urea-formaldehid terdiri dari dua tahap, yaitu :

1. Reaksi adisi

Tahap pertama adalah reaksi adisi formaldehid membentuk gugus hidroksimetil, reaksi ini disebut juga metilolisasi atau hidroksimetilisasi.

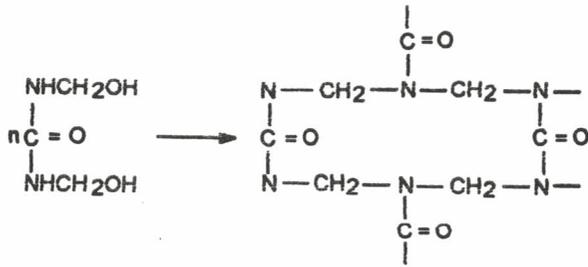


2. Reaksi kondensasi

Tahap kedua adalah reaksi kondensasi dari unit monomer dengan disertai pembebasan H₂O untuk membentuk sebuah dimer, sebuah rantai panjang ataupun sebuah jaringan polimer yang kompleks.

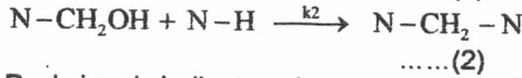
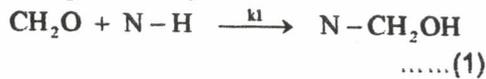
Ada beberapa kemungkinan struktur polimer dari kondensasi urea-formaldehid yang disampaikan oleh para ahli, salah satunya adalah yang disampaikan oleh Hodgki dan Hovey, yang mengajukan struktur tiga dimensi linear. Reaksinya diperkirakan sebagai berikut,

* Korespondensi penulis :
yc.danarto@lycos.com



Dasar Teori

Reaksi urea-formaldehid terjadi pada larutan ideal dan merupakan reaksi bertahap antar gugus aktif. Reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut,



Reaksi-reaksi di atas dapat disederhanakan sebagai berikut :



Persamaan-persamaan kecepatan reaksinya sebagai berikut :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad \dots\dots(5)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_B C_R \quad \dots\dots(6)$$

$$-\frac{dC_R}{dt} = k_2 C_B C_R - k_1 C_A C_B \quad \dots\dots(7)$$

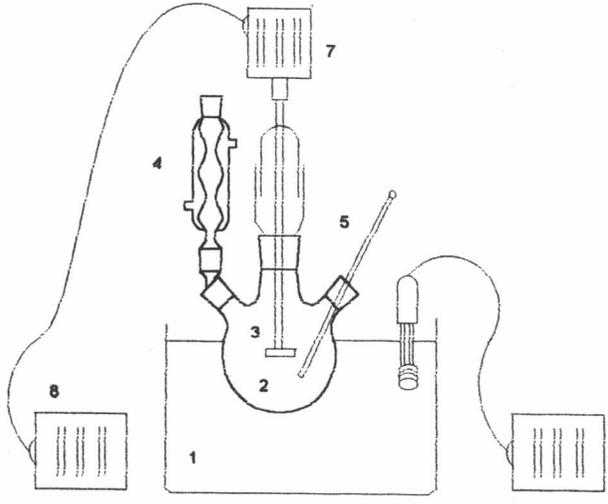
Dari substitusi persamaan (5) dan (7) ke persamaan (6) diperoleh persamaan,

$$C_R = 2(C_{A0} - C_A) - (C_{B0} - C_B) \quad \dots\dots(8)$$

Dengan menggunakan persamaan (5),(6), dan (8) maka konstanta kecepatan reaksi k_1 dan k_2 dapat diperoleh dengan optimasi Hooke-Jeeves.

Metode dan Peralatan Penelitian

Bahan baku penelitian yang digunakan adalah urea dan formalin dengan kadar formaldehid 37%. Susunan alat percobaan yang digunakan dapat dilihat pada gambar 1.



Keterangan gambar :

- 1. water bath
- 2. labu leher tiga
- 3. pengaduk
- 4. pendingin bola
- 5. termometer
- 6. pemanas listrik
- 7. motor pengaduk
- 8. regulator

Gambar 1. Rangkaian alat polimerisasi urea-formaldehid

Mula-mula urea dimurnikan terlebih dulu dengan rekristalisasi urea kemudian ditentukan kadarnya dengan analisis Kjeldahl (Griffin, 1927). Percobaan dimulai dengan melakukan polimerisasi urea-formaldehid dengan perbandingan mol 1:2. Sebagai katalis (pengatur pH) digunakan larutan HCl 0,1N. Suhu dijaga konstan dan tiap selang waktu tertentu sample diambil dan dianalisis untuk ditentukan kadar formaldehid sisa dengan *hydroxylamine test* (D' Alelio, 1948).

Percobaan dilakukan pada pH konstan 5 dengan variasi suhu dari 50°C sampai 80°C dengan interval 10°C. Dilakukan juga percobaan pada suhu konstan 60°C dengan variasi pH dari 3 sampai 6 dengan interval pH 1.

Hasil Penelitian dan Diskusi

1. Pengaruh suhu reaksi

Tabel 1. Tabel hasil optimasi k_1 dan k_2 pada berbagai suhu (pH 5)

Suhu (°C)	k_1 (L/gek.mnt)	k_2 (L/gek.mnt)
50	$8,750 \cdot 10^{-4}$	$6,970 \cdot 10^{-2}$
60	$1,000 \cdot 10^{-3}$	$7,455 \cdot 10^{-2}$
70	$1,135 \cdot 10^{-3}$	$8,795 \cdot 10^{-2}$
80	$1,390 \cdot 10^{-3}$	$9,595 \cdot 10^{-2}$

Pada tabel di atas terlihat bahwa makin tinggi suhu reaksi maka nilai konstanta kecepatan reaksi k_1 dan k_2 juga makin besar karena makin tinggi suhu reaksi maka gerakan molekul-molekul pereaksi juga makin cepat sehingga kemungkinan terjadinya reaksi juga makin besar. Dari tabel juga terlihat bahwa nilai k_2 lebih besar dari nilai k_1 , ini menunjukkan bahwa reaksi pembentukan polimer dari metilol lebih cepat daripada reaksi pembentukan metilol dengan demikian reaksi polimerisasi secara keseluruhan sangat dipengaruhi oleh reaksi pembentukan metilol.

Hubungan konstanta kecepatan reaksi dengan suhu reaksi mengikuti persamaan Arrhenius,

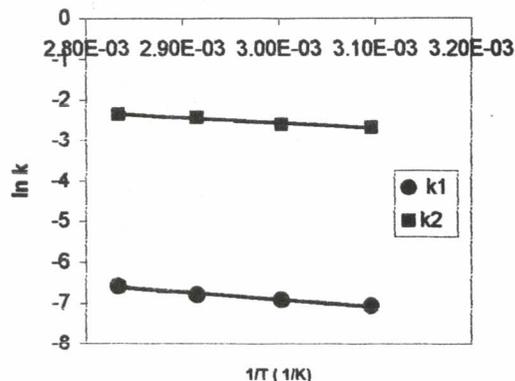
$$k_1 = 1,779 \cdot 10^{-1} \exp\left(-\frac{1772}{T}\right) \quad \dots\dots(9)$$

$$k_2 = 3,6056 \exp\left(-\frac{1280}{T}\right) \quad \dots\dots(10)$$

dengan penyimpangan rerata 2,18% dan 1,75%.

Energi aktivasi untuk k_1 adalah 14.732,4 J/mol dan untuk k_2 adalah 10.641,9 J/mol. Dari nilai energi aktivasi masing-masing reaksi terlihat bahwa reaksi pembentukan polimer lebih mudah terjadi daripada reaksi pembentukan metilol.

Hubungan $\ln k_1$ dan $\ln k_2$ dengan $1/T$ dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Hubungan $\ln k_1$ dan $\ln k_2$ dengan $1/T$

2. Pengaruh pH (konsentrasi katalis)

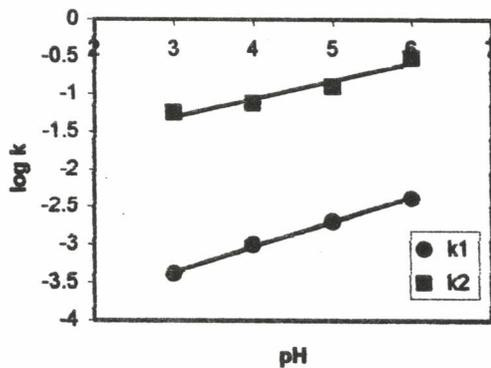
Tabel 2. Tabel hasil optimasi k_1 dan k_2 pada berbagai pH (suhu 60 °C)

pH	k_1 (L/gek.mnt)	k_2 (L/gek.mnt)
6	$4,200 \cdot 10^{-4}$	$5,690 \cdot 10^{-2}$
5	$1,000 \cdot 10^{-3}$	$7,455 \cdot 10^{-2}$
4	$2,000 \cdot 10^{-3}$	$1,252 \cdot 10^{-1}$
3	$4,100 \cdot 10^{-2}$	$3,060 \cdot 10^{-1}$

Pada tabel 2 terlihat bahwa makin tinggi konsentrasi katalis asam (pH makin turun) maka nilai konstanta kecepatan reaksi k_1 dan k_2 makin besar karena makin tinggi konsentrasi katalis akan menyebabkan penurunan energi aktivasi yang makin besar pula.

Hubungan k_1 dan k_2 dengan pH dapat dinyatakan dengan persamaan berikut,
 $k_1 = 0,0403 \cdot 10^{-0,327 \text{ pH}} \quad \dots\dots(11)$
 $k_2 = 1,3810 \cdot 10^{-0,242 \text{ pH}} \quad \dots\dots(12)$
 dengan penyimpangan rerata 3,76% dan 15,63%.

Hubungan antara $\log k_1$ dan $\log k_2$ dengan pH dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Hubungan log k_1 dan log k_2 dengan pH

Apabila pengaruh suhu reaksi dan konsentrasi katalis asam (pH) terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi k_1 dan k_2 digabung maka persamaan gabungannya sebagai berikut,

$$k_1 = 5,66 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{130,72}{T}\right) \cdot 10^{-0,315 \text{pH}} \quad (13)$$

$$k_2 = 1,609 \exp\left(-\frac{48,36}{T}\right) \cdot 10^{-0,243 \text{pH}} \quad (14)$$

Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Reaksi polimerisasi urea-formaldehid dapat dijelaskan dengan menggunakan model di atas.
2. Pengaruh suhu reaksi terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi k_1 dan k_2 mengikuti persamaan Arrhenius sedang pengaruh pH terhadap nilai k_1 dan k_2 dapat dinyatakan dengan persamaan empiris.
3. Suhu reaksi dan konsentrasi katalisator asam sangat berpengaruh terhadap polimerisasi urea-formaldehid.

Saran

Penelitian di atas hanya dicoba dengan menggunakan katalis asam saja, untuk pengembangan lebih lanjut dapat dicoba menggunakan katalis basa.

Arti Lambang

C_A : konsentrasi formaldehid (gek/L)

C_{A0} : konsentrasi formaldehid mula-mula (gek/L)

C_B : konsentrasi gugus hidrogen dalam amin (gek/L)

C_{B0} : konsentrasi gugus hidrogen dalam amin mula-mula (gek/L)

C_R : konsentrasi metilol (gek/L)

k_1 : konstanta kecepatan reaksi adisi (L/gek.mnt)

k_2 : konstanta kecepatan reaksi kondensasi (L/gek.mnt)

T : suhu reaksi ($^{\circ}\text{C}$)

Daftar Pustaka

- [1] D' Alelio, G.F., " Experimental Plastic and Synthetic Resins ", 3rd, John Willey & Sons, Inc., New York, pp. 1-170, 1948
- [2] Griffin, R.C., " Technical Methods of Analysis ", 2nd, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, pp. 87-94, 1927
- [3] Kirk and Othmer, " Encyclopedia of Chemical Technology ", 3rd, John Willey & Sons, Inc., New York, pp. 442-447, 1978
- [4] Schildknecht, C.E., " Polymer Process ", vol. 10, John Willey & Sons, Inc., New York, pp. 295-319, 1956