

Pengaruh Penambahan Poli Vinil Alkohol (PVA) pada Enkapsulasi Minyak Kacang Kenari dalam Urea-Formaldehid untuk Aplikasi *Self-Healing Coating*

Reviana Inda Dwi Suyatmo^{1,*}, Abdussalam Topandi¹, Lathiefah Oktriananda Sari¹, dan Lukman Nulhakim²

¹) Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta, Indonesia

²) Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Jayabaya, Indonesia

*) *Corresponding author*: revianastmi@gmail.com

Abstract

The core material is the healing agent for surface damage, while the shell will break if a crack occurs, removing the core material. This research aims to determine the effect of the addition of Poly Vinyl Alcohol (PVA) in the encapsulation of walnut oil with urea-formaldehyde for self-healing coating applications. The tests carried out were using a microscope, a thermo gravimetric analyzer, and a scanning electron microscope. In this study, the core material used is walnut oil which belongs to the drying oil group while the shell material used was urea-formaldehyde. Poly Vinyl Alcohol (PVA) took a role as a surfactant in the microcapsule reaction. The PVA concentrations used were 0%, 3%, 4%, and 5%. The results of the microcapsule diameter test showed that 5% PVA produced microcapsules with the smallest diameter of 90.1426 microns. The results of the thermal stability test using TGA showed that the addition of PVA had no significant effect on the decomposition temperature of the microcapsule where this decomposition temperature was still under the requirements for coating applications which has a thermal stability of 120°C.

Abstrak

Dalam *self-healing coating* yang berbentuk mikrokapsul, terdapat bahan inti dan cangkang. Bahan inti merupakan healing agent terjadinya kerusakan permukaan sedangkan cangkang akan pecah jika terjadi retakan sehingga mengeluarkan bahan inti. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui bagaimana pengaruh penambahan Poli Vinil Alkohol (PVA) dalam enkapsulasi minyak kacang kenari dengan urea-formaldehid untuk aplikasi *self-healing coating*. Pengujian yang dilakukan adalah menggunakan mikroskop, *Thermo Gravimetric Analyzer (TGA)*, dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Pada penelitian ini, digunakan bahan inti minyak kacang kenari yang termasuk golongan *drying oil* sedangkan bahan cangkang yang dipakai adalah urea-formaldehid. Peran PVA dalam pembuatan mikrokapsul adalah sebagai surfaktan. Konsentrasi PVA yang dipakai sebagai variabel bebas adalah 0%, 3%, 4%, dan 5%. Hasil pengujian diameter mikrokapsul menunjukkan bahwa PVA 5% menghasilkan mikrokapsul dengan diameter terkecil yaitu 90,1426 mikron. Hasil pengujian stabilitas termal menggunakan *TGA* menunjukkan bahwa penambahan PVA tidak terlalu berpengaruh terhadap suhu dekomposisi mikrokapsul dimana suhu dekomposisi ini masih sesuai dengan persyaratan untuk aplikasi *coating* yaitu stabilitas termal 120°C.

Keywords: *bioplasticizer; epoxy oil; mechanical properties; rubber vulcanisate; used cooking oil*

PENDAHULUAN

Bahan logam dapat mengalami kerusakan yang disebabkan oleh faktor mekanis, termal, radiasi sinar ultraviolet, dan kimia. Kerusakan material dapat menyebabkan kegagalan struktur serta mengubah sifat mekanik dan termal. *Coating* konvensional dapat mengontrol proses korosi sampai batas tertentu tetapi tidak dapat melindungi logam terhadap korosi setelah kerusakan mekanis. Untuk mengatasi hal ini biasanya ditambahkan suatu inhibitor korosi pada formulasi *coating*. Namun, penambahan langsung ke dalam *coating* dapat menunjukkan dampak negatif pada kinerja *coating* sendiri. Oleh karena itu, muncul metode *self-healing coating* dimana cara ini memiliki kemampuan untuk melindungi permukaan logam jauh lebih baik daripada sistem konvensional [1].

Self-healing coating adalah upaya perlindungan untuk memperbaiki kerusakan logam akibat lingkungan eksternal tanpa campur tangan manusia. *Self-healing coating* dalam bentuk mikrokapsul terdiri atas bahan inti dan bahan cangkang. Bahan inti yang dienkapsulasi disebut *core*, lapisan luar yang memberikan perlindungan terhadap komponen inti disebut cangkang, dan struktur yang terbentuk disebut kapsul [2]. Poli urea formaldehid (PUF) banyak digunakan sebagai bahan dinding untuk mikrokapsul karena memberikan kinerja *self-healing* yang sangat baik, fleksibilitas, ketahanan penetrasi, dan kekuatan tinggi [3].

Bahan inti yang sudah pernah digunakan dalam penelitian *self-healing coating* antara lain *isocyanate* [4], *epoxy resin* [5], *alkyd resin* [6], *organic silane* [7][8], dan *drying oil* [9][10]. Diantara bahan di atas, *drying oil* paling banyak diteliti karena merupakan bahan baku yang tahan lama, murah, ramah lingkungan dan telah banyak digunakan dalam industri cat dan *coating*. Salah satu minyak yang masuk golongan srying oil adalah minyak kacang kenari (*walnut oil*). Minyak kacang kenari merupakan salah satu kategori minyak asam lemak tak jenuh, yang dimana minyak kacang kenari tersebut memiliki kandungan *linoleic* dan *linolenic acid* yang banyak dibanding *drying oil* lainnya sehingga kecepatan pengeringannya lebih cepat [11].

Poli Vinil Alkohol (PVA) merupakan salah satu polimer sintesis yang umum digunakan dalam industri karena sifatnya yang dapat terdegradasi oleh lingkungan dan mampu dilarutkan dalam air. Pentingnya PVA dalam *self-healing coating* yaitu mikrokapsul memiliki bentuk yang beraturan dan mempengaruhi ukuran mikrokapsul. Ukuran mikrokapsul yang lebih kecil diperoleh dari variasi penambahan PVA yang lebih besar [12]. Diameter mikrokapsul <50 μm memiliki efisiensi *self-healing coating* yang lebih baik dari mikrokapsul dengan diameter >50 μm [13].

Berdasarkan uraian di atas, dilakukan penelitian ini untuk mempelajari bagaimana pengaruh penambahan PVA dalam enkapsulasi minyak kacang kenari dengan urea-formaldehid untuk aplikasi *self-healing coating*, dimana penelitian ini belum pernah dilakukan sebelumnya.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain *overhead stirrer* IKA RW 20, *hot plate stirrer* thermo scientific® RT2, *centrifuge* 5804 Eppendorf®, labu leher tiga, termometer, kertas saring, *film applicator*, *plat steel*, dan batang pengaduk kaca berbentuk L. Alat-alat pengujian yang digunakan adalah *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *Thermo*

Gravimetric Analyzer (TGA) TA 55, industrial microscope digital camera koppace, dan Scanning Electron Microscope.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain formaldehid analisis produksi Merck KgaA, urea analisis produksi Kanto Chemical Co., Inc., minyak kacang kenari asal Spanyol, ammonium chloride analisis produksi Merck KgaA, resorcinol analisis produksi Merck KgaA, polyvinyl alcohol (PVA) teknis produksi Inner Mongolia Shuangxin, resin epoxy, *hardener*, dan aquadest.

Variabel Penelitian

Variabel tetap yang digunakan dalam penelitian ini adalah

1. Volume aquadest : 130 ml.
2. Waktu pengadukan aquadest dan PVA : 10 menit.
3. Waktu pengadukan Urea, Resorcinol dan *Ammonium Chloride* : 15 menit.
4. Waktu pengadukan minyak kacang kenari : 30 menit.
5. Waktu pengadukan formaldehid : 150 menit.
6. Suhu : 55°C.
7. Urea, resorcinol, dan *ammonium chloride* : 5 g, 0.5 g, dan 0.5 g.
8. Minyak kacang kenari : 20 ml.
9. Formaldehid : 14 ml.
10. Kecepatan pengadukan yang digunakan 860 rpm.

Variabel bebas dalam penelitian ini adalah persentase penambahan PVA yaitu 0%, 3%, 4%, dan 5%.

Variabel terikat atau variabel respon dalam penelitian ini adalah diameter mikrokapsul, suhu dekomposisi, dan morfologi *coating*.

Metode Penelitian

Pembentukan mikrokapsul mengikuti penelitian sebelumnya [3] dengan sedikit modifikasi pada proses pemisahan mikrokapsul. Pemisahan mikrokapsul menggunakan alat *centrifuge*. Setelah disentrifugasi terbentuk 3 lapisan. Lapisan atas adalah mikrokapsul, lapisan tengah adalah aquades, dan lapisan bawah adalah urea formaldehid yang tidak terenkapsulasi. Mikrokapsul yang telah dipisahkan dibilas dengan menggunakan aquades sebanyak 8x untuk menghilangkan surfaktan sebelum dilakukan pengeringan di suhu ruang.

Pengujian Gugus Fungsi

FTIR digunakan untuk melihat keberhasilan proses enkapsulasi minyak kacang kenari dalam urea formaldehid berdasarkan gugus fungsi yang dihasilkan. Pengujian dilakukan di Laboratorium Uji Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

Pengujian Diameter Hasil Enkapsulasi

Analisis ukuran hasil enkapsulasi dilakukan menggunakan mikroskop. Kalibrasi diameter mikrokapsul dilakukan dengan membandingkannya dengan ukuran diameter standar dari mikroskop. Diameter mikrokapsul ditentukan dengan mengobservasi 10 droplet untuk dihitung diameter rata-rata.

Pengujian Suhu Dekomposisi

Karakterisasi stabilitas termal dilakukan untuk mengetahui suhu dekomposisi mikrokapsul. Pengujian dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Program Studi Teknik Kimia Polimer STMI Jakarta dengan menggunakan alat thermogravimetric analysis TA 55 dan standar E 1131-08 yang sudah dilengkapi dengan komputer. Sampel dikarakterisasi mulai dari suhu 50°C sampai 800°C. Karakterisasi berakhir jika sudah mencapai suhu pemanasan 800°C dan menghasilkan kurva termogram.

Pengujian Morfologi

SEM digunakan untuk melihat morfologi dari hasil enkapsulasi. Pengujian SEM dilakukan di PT Nusantara Parkerizing dengan merk Jeol.

Pengujian Kinerja *Self-Healing Coating*

Pengujian self-healing dilakukan mengikuti penelitian sebelumnya [14][15] dengan mencampur larutan kapsul dengan resin *epoxy* dan *hardener*, lalu diaduk secara perlahan. Setelah itu campuran resin, kapsul dan hardener diaplikasikan ke permukaan plat steel dengan menggunakan film applicator untuk coating. Spesimen disimpan dalam suhu ruang selama 6 jam kemudian post cured selama 1 jam pada suhu 80°C. Goresan dibuat sepanjang 1 cm dengan kedalaman mulai dari permukaan sampai dengan steel dan didiamkan selama 5 hari pada suhu ruang, selanjutnya termal curing dilakukan pada suhu 80°C selama 4 jam. Sampel kemudian dilihat dengan menggunakan mikroskop.

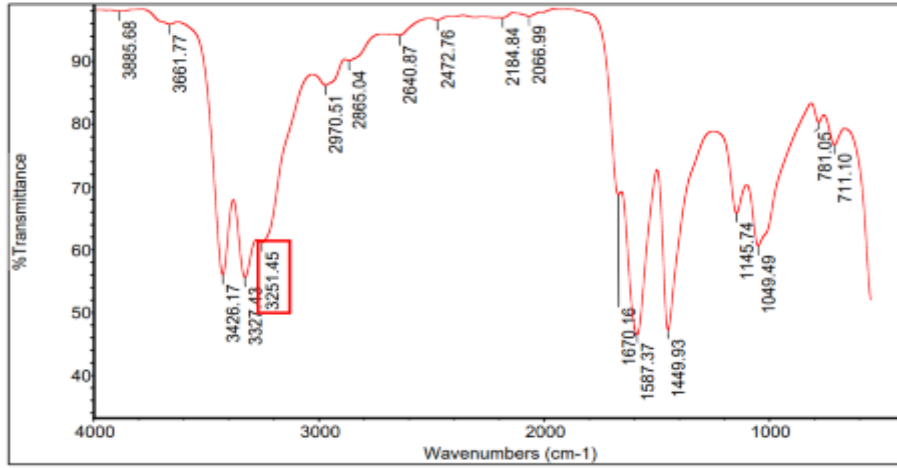
Metode Analisis Data

Analisis hasil FTIR dilakukan dengan melihat panjang gelombang gugus fungsi yang terdeteksi kemudian mengaitkannya dengan gugus fungsi secara teori. Analisis ukuran mikrokapsul yang dihasilkan dilakukan menggunakan Mikroskop. Kalibrasi ukuran partikel dapat dilakukan dengan membandingkan ukuran diameter serabut standar dengan ukuran dari mikroskop digital, kemudian dibuat sebagai faktor koreksi kemudian dihitung diameter mikrokapsul rata-rata. Hasil analisis menggunakan TGA berupa kurva termogram. Kurva ini perlu dicari Tonset dan Tendsetnya untuk mengetahui suhu mulai terjadinya dekomposisi.

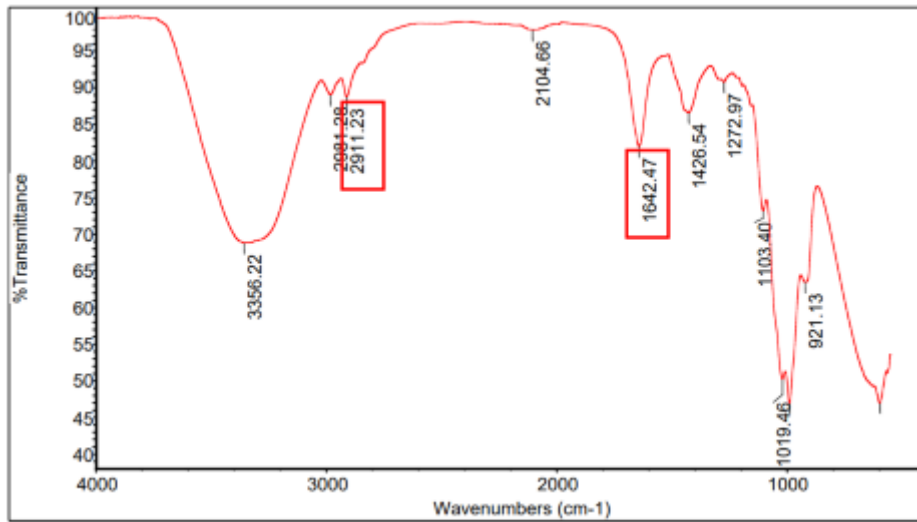
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Pengujian FTIR

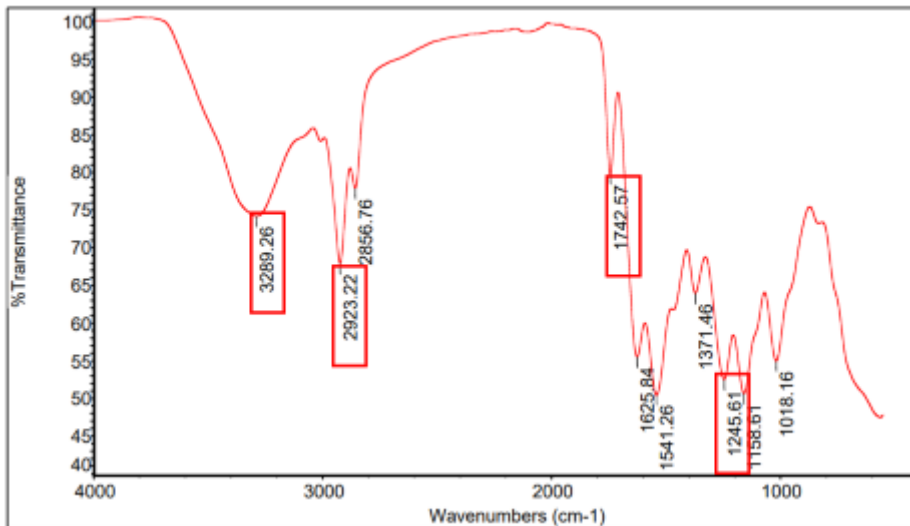
FTIR digunakan untuk melihat keberhasilan proses enkapsulasi minyak kacang kenari dalam urea formaldehid berdasarkan gugus fungsi yang dihasilkan enkapsulasi minyak kacang kenari dalam urea formaldehid. Sampel yang diuji dengan FTIR yaitu urea, formaldehid dan Mikrokapsul PUF (Poli Urea-Formaldehid).



(a)



(b)



(c)

Gambar 1. Hasil Analisis FTIR (a) Urea (b) Formaldehid (c) Mikrokapsul

Berdasarkan Gambar 1, pada bilangan gelombang 1541,26 cm^{-1} mengindikasikan gugus N-H, pada bilangan gelombang 1742,57 cm^{-1} mengindikasikan gugus C=O, pada bilangan gelombang 1541,26 cm^{-1} mengindikasikan gugus C-N, dan pada bilangan gelombang 2923,22 cm^{-1} mengindikasikan gugus CH_3 . Hasil pengujian gugus fungsi membuktikan bahwa mikrokapsul yang dihasilkan memiliki cangkang urea-formaldehid (UF) karena memiliki gugus N-H, C=O, C-N dan CH_3 . Gugus fungsi yang dihasilkan sejalan dengan penelitian sebelumnya [16] yang menunjukkan bahwa mikrokapsul yang dihasilkan memiliki cangkang UF.

Hasil Pengujian Mikroskop

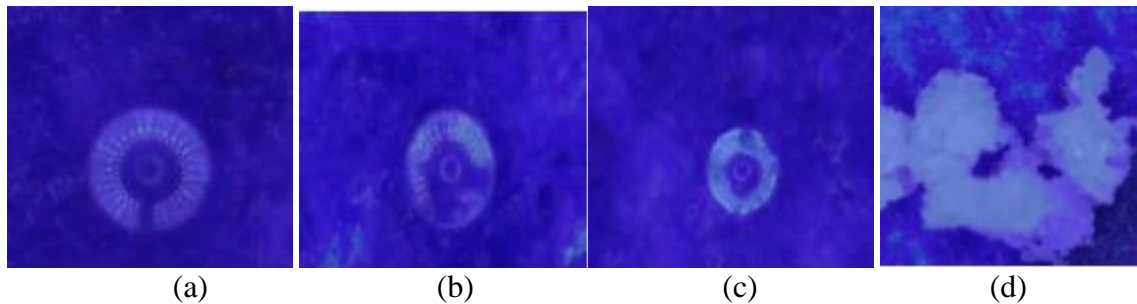
Analisis dengan mikroskop digunakan untuk mengetahui diameter mikrokapsul yang dihasilkan. Diameter rata-rata hasil enkapsulasi dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh Penambahan PVA terhadap Diameter Rata-rata Mikrokapsul

PVA	Diameter Rata-rata Mikrokapsul, μm
0%	Tidak bisa diukur
3%	135,0456
4%	120,4087
5%	90,1426

Dari Tabel 1, dapat dilihat bahwa penambahan PVA 5% memiliki ukuran diameter rata-rata mikrokapsul yang lebih kecil yaitu sebesar 90,1426 μm . Penurunan ukuran diameter rata-rata mikrokapsul sesuai dengan penelitian sebelumnya [17] dimana enkapsulasi dengan variasi penambahan PVA 5% menghasilkan diameter ukuran mikrokapsul yang lebih kecil yaitu sebesar $64 \pm 27,6 \mu\text{m}$. Diameter mikrokapsul yang bagus untuk coating berukuran $64 \pm 27,6 \mu\text{m}$ [17].

Pada variasi PVA 0% atau tanpa menggunakan PVA saat diuji dengan menggunakan alat mikroskop menunjukkan hasil tidak terlihat bentuk butiran (seperti menggumpal) seperti pada Gambar 2 (d) sehingga sulit untuk mengukur diameternya diameternya.

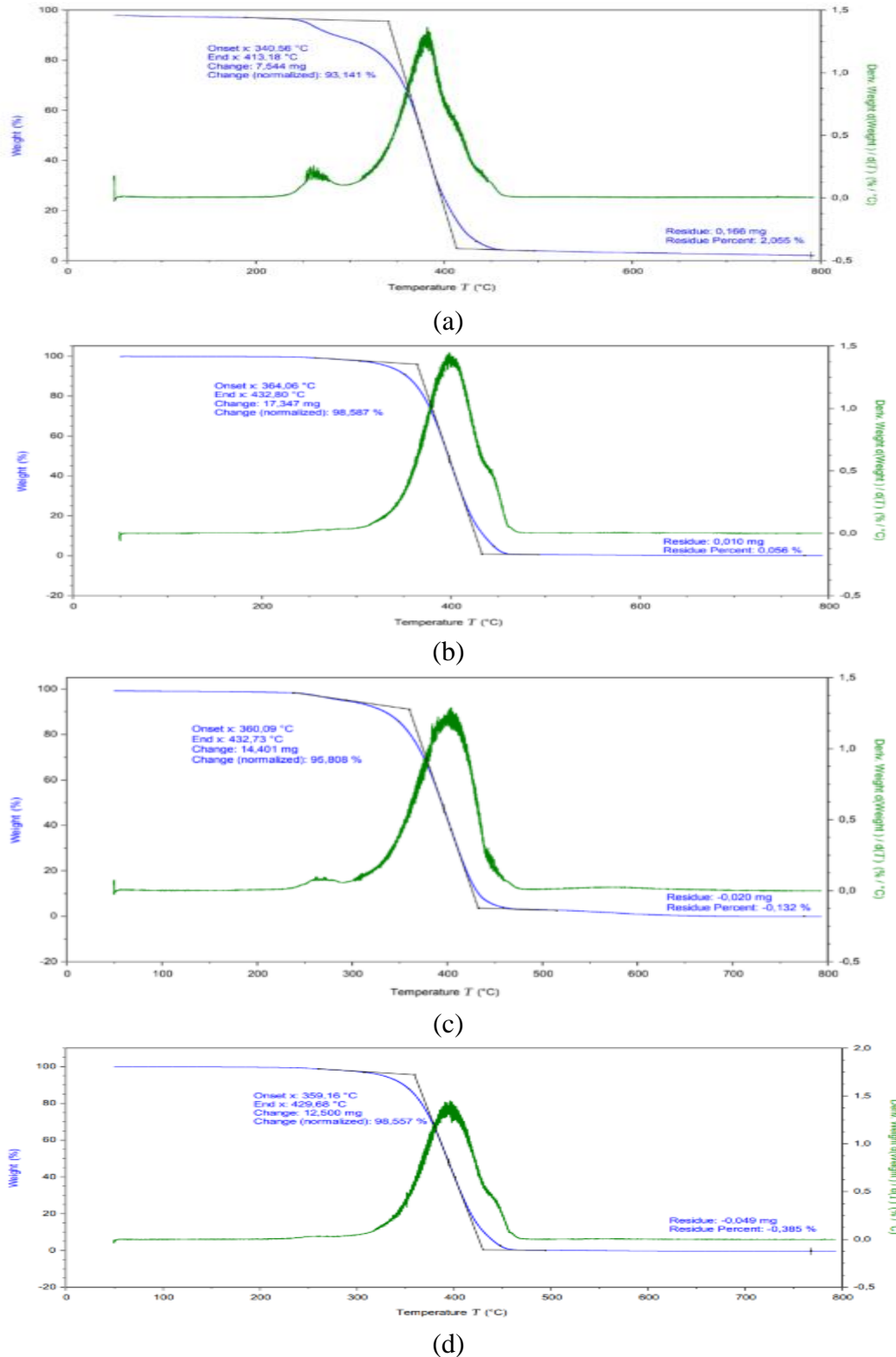


Gambar 2. Hasil Pengamatan Mikroskop Mikrokapsul (a) PVA 3% (b) PVA 4% (c) PVA 5% (d) PVA 0%

Hasil Pengujian TGA

Pengujian stabilitas termal menggunakan alat Thermogravimetric Analyzer (TGA) dimana sampel yang digunakan 15-16 mg. Rentang suhu operasi yang digunakan adalah 50°C sampai dengan 800°C. Dalam Gambar 3, dapat diketahui nilai dari temperatur mulai terjadinya

penurunan massa (T onset) dan temperatur akhir penurunan massa (T endset) dari mikrokapsul yang diujikan.

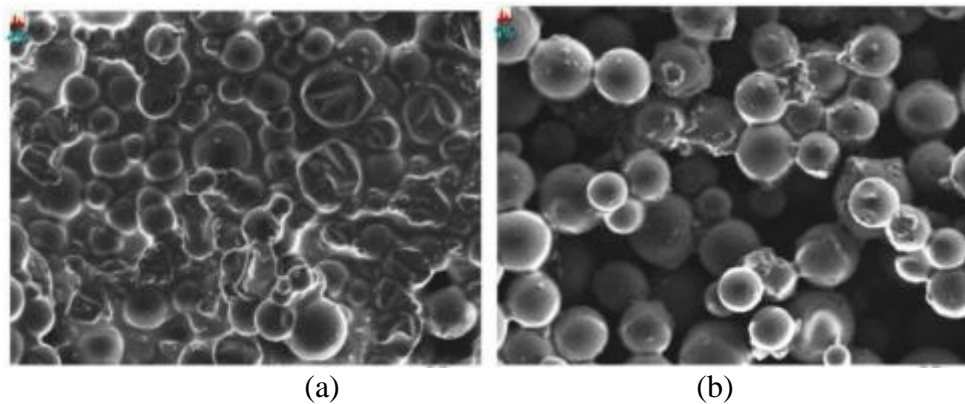


Gambar 3. Hasil Pengujian TGA Mikrokapsul (a) 0% PVA (b)) 3% PVA (c)) 4% PVA (d)) 5% PVA

Penambahan PVA berpengaruh terhadap suhu mulai terdekomposisinya mikrokapsul, karena dilihat tanpa penambahan PVA 0% suhu terdekomposisi mulai 340,56°C. Namun, dengan penambahan PVA sebesar 3%, suhu dekomposisinya naik menjadi 364,06°C. Persentase PVA tidak berpengaruh signifikan terhadap suhu dekomposisi karena suhu dekomposisi untuk mikrokapsul 3%, 4% dan 5% nilainya tidak jauh berbeda. Hasil pengujian ini sudah memenuhi persyaratan yang disebutkan penelitian sebelumnya [3] dimana mikrokapsul harus memiliki stabilitas termal sekitar suhu 120°C untuk aplikasi termal pada industri *coating* sedangkan mikrokapsul hasil penelitian memiliki stabilitas termal sekitar 359-364°C.

Hasil Pengujian SEM

Pengujian SEM dilakukan hanya pada mikrokapsul 4% PVA dan 5% PVA. Pengujian SEM dilakukan pada pembesaran 100x seperti dapat dilihat pada Gambar 4.

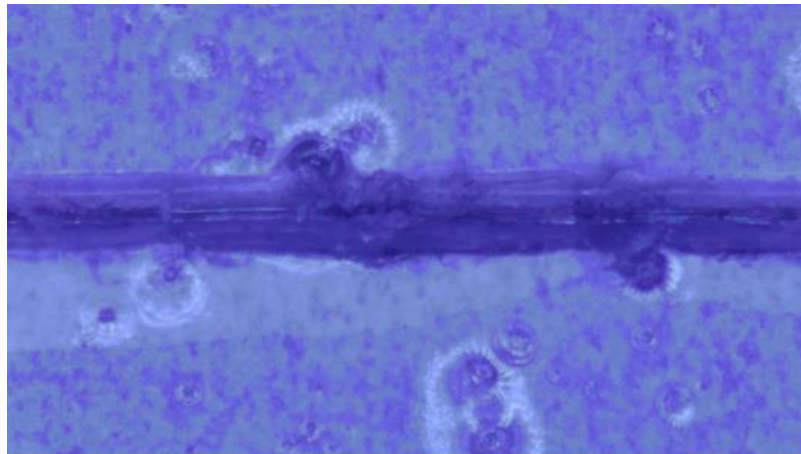


Gambar 4. Hasil Pengujian SEM (a) 4%PVA (b) 5% PVA

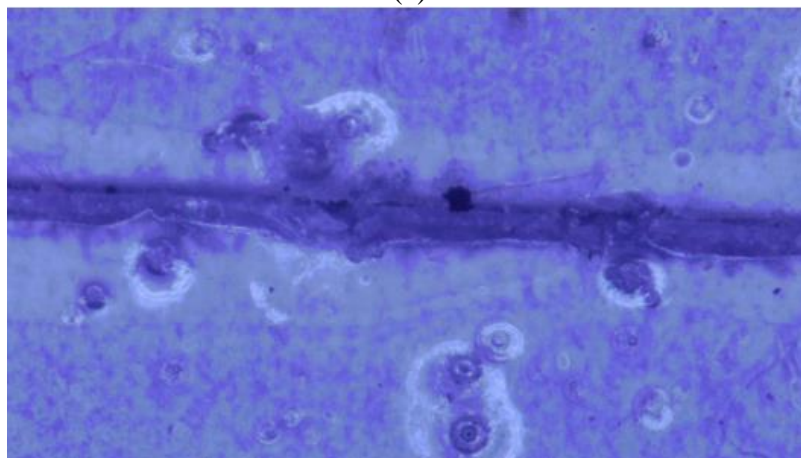
Hasil SEM belum bisa melihat permukaan mikrokapsul karena pembesarannya masih kecil. Berdasarkan Gambar 4 dapat dilihat bahwa dengan mikrokapsul 5%PVA memiliki ukuran yang lebih bulat dan lebih beraturan daripada mikrokapsul 4%PVA. Hasil SEM ini memperkuat hasil analisis mikroskop dimana ukuran rata-rata butiran mikrokapsul 4%PVA lebih besar karena masih banyak butiran yang menggumpal. Dalam penelitian sebelumnya [14] mengungkapkan bahwa mikrokapsul dengan bentuk kapsul yang bulat akan memperkuat penyimpanannya dan memberikan dispersi yang mudah pada saat *coating*.

Hasil Pengujian *Self-Healing Coating*

Pengujian kinerja *self-healing* hasil enkapsulasi minyak kacang kenari dalam urea formaldehid pada plat steel bertujuan untuk mengetahui keberhasilan *self-healing* pada *coating*. Mikrokapsul dicampurkan ke dalam resin *epoxy* dan *hardener* lalu diaplikasikan ke *plat steel*. Setelah kering, permukaan *coating* digores lalu didiamkan selama 7 hari kemudian diamati dengan mikroskop. Hasil pengamatan dapat dilihat pada Gambar 5.



(a)



(b)

Gambar 5. Goresan pada Coating Plat Steel (a) 0 hari (b) 7 hari

Berdasarkan Gambar 5, dapat dilihat bahwa pada hari ke 0 dan ke 7, lebar goresan berbeda. Pada hari ke 7, goresan terlihat mulai tertutupi dengan healing agent yaitu minyak kacang kenari. Berdasarkan hasil ini, berarti terbukti bahwa mikrokapsul bekerja sesuai mekanisme *self-healing coating*. Setelah dibuat goresan, maka dinding mikrokapsul akan pecah dan minyak kacang kenari sebagai bahan inti akan keluar. Setelah itu terjadi reaksi polimerisasi antara minyak kacang kenari dengan oksigen di udara sehingga minyak kacang kenari mengering dan menutupi goresan. Namun hasil ini masih perlu dioptimalkan karena diameter mikrokapsul yang dihasilkan masih terlalu besar sehingga ketika diaplikasikan ke *plat steel*, permukaan coatingnya tidak bisa rata dan halus. Hasil pengujian kinerja *self-healing coating* ini sesuai dengan penelitian sebelumnya [14] dimana *self-healing agent* efektif untuk menutupi permukaan yang tergores atau rusak akibat lingkungan eksternal.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis penelitian dapat disimpulkan bahwa penambahan PVA sebanyak 5% menghasilkan mikrokapsul yang lebih bulat dengan diameter rata-rata yaitu 90,1426 μm . Namun, hasil ini masih bisa ditingkatkan lagi dengan pengadukan yang lebih besar dan lebih homogen. Penambahan PVA dapat meningkatkan stabilitas termal

mikrokapsul, terbukti dengan kenaikan suhu dekomposisi jika dibandingkan mikrokapsul tanpa penambahan PVA. Berdasarkan hasil aplikasi ke dalam *plat steel*, terbukti bahwa mikrokapsul dapat bertindak sebagai *self-healing coating*.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Unit P2M Politeknik STMI Jakarta yang telah memberikan bantuan dana penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Mishra Munmaya, *Application of Encapsulation and Controlled Release*. Boca Raton : CRC Press, 2020.
- [2] Mobaraki , Ghaffari, & Mozafari, “Self-healing polymers for composite structural applications”. *Self-Healing Composite Materials: From Design to Applications*, 33–51. 2019.
- [3] Kurt Çömlekçi dan Ulutan. “Encapsulation of linseed oil and linseed oil based alkyd resin by urea formaldehyde shell for self-healing systems”. *Progress in Organic Coatings*, 121(April), 190–200. 2018
- [4] Huang dan Yang. “Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings”. *Progress in Organic Coatings*. 77(1), 168–175. 2014
- [5] Safaei, Khorasani, Rahnama, Neisiany, dan Koochaki. “Single microcapsules containing epoxy healing agent used for development in the fabrication of cost efficient self-healing epoxy coating”. *Progress in Organic Coatings*, 114, 40–46. 2018
- [6] Khorasani, Ataei, dan Neisiany. “Microencapsulation of a coconut oil-based alkyd resin into poly(melamine–urea–formaldehyde) as shell for self-healing purposes”. *Progress in Organic Coatings*, 111, 99–106. 2017
- [7] Huang, Zhang, dan Yang, “Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings”. *Corrosion Science*, 65, 561–566. 2012.
- [8] SJ Garcia Espallargas, HR Fischer, PA White, J Mardel, Y Gonzalez Garcia, JMC Mol, A.E. Hughes. “Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept”. *Progress in Organic Coatings*. Volume 70. 2011.
- [9] Suryanarayana, Rao, dan Kumar. “Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings.” *Progress in Organic Coatings*, 63(1), 72–78. 2008.
- [10] M. Samadzadeh, S. Hatami Boura, M. Peikari, A. Ashrafi, M. Kasriha. “Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings”. *Progress in Organic Coatings*. 70.4. 383-387. 2011.
- [11] Barbara H. Stuart, *Analytical Techniques in Materials Conservation*. In *Analytical Techniques in Materials Conservation*. Sydney : John Wiley and Sons. 2007.
- [12] Kemal, Budianto, dan Soegiyono. “Preparation and characterization of microspheres based on blend of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone) with poly(vinyl alcohol) as emulsifier”. *Arabian Journal of Chemistry*. 5(1), 103–108. 2012.

- [13] Nesterova, Dam-johansen, Thorslund, dan Kiil, “Progress in Organic Coatings Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size , coating formulation , and exposure testing”. *Progress in Organic Coatings*, 75(4), 309–318. 2012
- [14] Abdipour, Rezaei, dan Abbasi. “Synthesis and characterization of high durable linseed oil-urea formaldehyde micro/nanocapsules and their self-healing behaviour in epoxy coating”. *Progress in Organic Coatings*, 124, 200–212. 2018.
- [15] Wang dan Zhou. “Evaluation and failure analysis of linseed oil encapsulated self-healing anticorrosive coating”. *Progress in Organic Coatings*, 118, 108–115. 2018.
- [16] Shahabudin, Yahya dan Gan. *Microcapsules of poly (urea-formaldehyde) (PUF) containing alkyd from palm oil*. 5th International Conference on Functional Materials & Devices (ICFMD 2015). Johor Bahru, Malaysia. 4-6 Agustus 2015, 88–95.
- [17] Orfanidis, Papavassiliou, dan Paipetis. “Microcapsule-based self-healing materials: Healing efficiency and toughness reduction vs. capsule size”. *Composites Part B*. 2019.