

**ISOMERISASI POLIMER MELALUI REAKSI SAIN SAYEF UNTUK  
MENGUBAH KONFIGURASI HTPB (HYDROXYL TERMINATED  
POLYBUTADIENE)  
POLYMER ISOMERIZATION BY SAIN SAYEF REACTION TO MODIFY  
CONFIGURATION OF HTPB (HYDROXYL TERMINATED  
POLYBUTADIENE)**

**Heri Budi Wibowo**

Pusat Teknologi Roket

Lembaga Penerbangan dan Antariksa Nasional

Jl. Raya LAPAN No. 2, Mekar Sari, Rumpin, Bogor 16350 Indonesia

e-mail: [heribw@gmail.com](mailto:heribw@gmail.com)

Diterima 25 Juli 2015; Direvisi 6 Maret 2016; Disetujui 18 Mei 2016

**ABSTRACT**

One of the problems in the synthesis of Hydroxyl Terminated Polybutadiene for propellant binders is the level of vinyl is high (up to 30%), while the desired product is 20%. Vinyl bond can be reduced if the chain can be broken with the addition of a hydroxyl group. The research objective is to reduce the amount of vinyl structure in HTPB with the addition of double bonds in the vinyl by applying Sayef Sain reaction. HTPB is reacted with concentrated hydrogen peroxide with the Sain Sayef catalyst in the 1 liter autoclave reactor with ethanol for 1-3 hours at 100° C. After being purified by extraction in hot water and drying, it is analyzed by an infrared spectrometer. The result shows that there is a change in the concentrations of vinyl within the polymers produced by observing the absorption of vinyl groups at a wavelength of 690cm<sup>-1</sup>. Optimal results obtained with vinyl content of 20% with a temperature of 100° C for 90 minutes. In general, the quality of HTPB can be increased by reducing the levels of vinyl which allowing the HTPB composition to have a vinyl content reduced to 19%.

Keywords: *polybutadiene, propellants, polymers, Sain Sayef*

## ABSTRAK

Salah satu permasalahan dalam sintesis Hydroxyl Terminated Polybutadiene untuk binder propelan adalah masih tingginya kadar vinil (sampai dengan 30%), sedangkan produk yang diinginkan adalah 20%. Ikatan vinil dapat direduksi jika dapat dipecah rantainya dengan adisi gugus hidroksil. Tujuan penelitian adalah mereduksi jumlah struktur vinil dalam HTPB dengan adisi ikatan rangkap dalam vinil dengan menerapkan reaksi Sain Sayef. HTPB direaksikan dengan hydrogen peroksida pekat dengan katalis Sain Sayef dalam reaktor autoklaf 1 liter dengan pelarut etanol selama 1-3 jam pada suhu 100 °C. Setelah dimurnikan dengan ekstraksi dalam air panas dan pengeringan dari air, dianalisis dengan spectrometer infra merah. Hasil pengujian menunjukkan bahwa terjadi perubahan konsentrasi kandungan vinil dalam polimer yang dihasilkan dengan pengamatan serapan gugus vinil pada panjang gelombang 690 cm<sup>-1</sup>. Hasil optimal diperoleh dengan kadar vinil 20% dengan suhu 100 °C selama 90 menit. Secara umum, kualitas HTPB dapat meningkat dengan mengurangi kadar vinil sehingga komposisi HTPB memiliki kadar vinil turun menjadi 19%.

Kata kunci: *polibutadien, propelan, polimer, Sain Sayef*

### 1 PENDAHULUAN

HTPB merupakan salah satu bahan utama binder propelan komposit. Pembuatan HTPB dapat dilakukan dengan mekanisme ionik dan radikal. Pembuatan HTPB mekanisme ionik akan menghasilkan HTPB yang kadar vinilnya rendah, namun sangat sulit dilakukan dan membutuhkan proses yang kompleks. Untuk kondisi di Indonesia, cukup sulit dilakukan proses pembuatan HTPB dengan mekanisme ionik karena katalisator yang dibutuhkan tidak bisa didapatkan di Indonesia (Wibowo, 2011, Wibowo, 2012). Pembuatan HTPB dengan mekanisme radikal lebih mudah cara dan bahan baku untuk pembuatannya karena dapat dilakukan pada suhu kamar, menggunakan bahan baku yang cukup banyak, namun HTPB yang dihasilkan secara radikal, dengan kadar struktur dominan vinil, bahkan bisa mencapai 90%. Struktur HTPB adalah kombinasi struktur cis, trans, dan vinil dengan kadar yang berbeda tergantung mekanisme reaksi dan kondisinya. Upaya optimalisasi kondisi operasi reaksi pembuatan HTPB secara radikal dapat dihasilkan produk dengan kadar vinil paling rendah adalah 30%. Persyaratan binder propelan komposit yang baik

adalah memiliki kadar vinil paling banyak 20% sehingga elastomer yang dihasilkan memiliki kekerasan baik, namun fleksibilitas masih terjaga. Oleh karena itu, dibutuhkan upaya mencari metode penurunan kadar vinil dari HTPB agar dapat memenuhi persyaratan (Wibowo, 2014, Maggi, 2014).

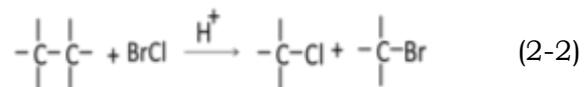
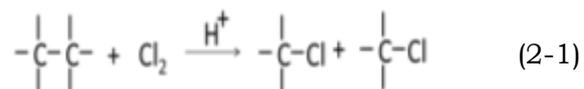
HTPB adalah bentuk polibutadien dengan gugus ujung hidroksil, merupakan untaian butadiene yang memiliki ikatan rangkap. Adanya ikatan rangkap tersebut yang membuat struktur HTPB dapat terbentuk struktur cis, trans, dan vinil. Menurut Sain Sayef, senyawa dengan ikatan rangkap dapat dipecah ikatan rangkapnya dengan reaksi adisi dengan kedua gugus ujung pecahan adalah memiliki gugus ujung yang sama. Sebagai contoh, dengan menggunakan iodine akan menghasilkan gugus ujung iodide, dengan klorin akan menghasilkan gugus ujung klorida. Bahkan senyawa ikatan rangkap dapat diputus ikatannya menjadi ikatan yang terpisah dengan adanya reaksi adisi tersebut menggunakan agen reaksi adisi yang sangat kuat. Beberapa penelitian reaksi adisi pemisahan ikatan rangkap telah dilakukan untuk senyawa-senyawa butena, propena, dengan menggunakan

gas klorin sehingga terpisah menjadi senyawa klorida. Model reaksi ini dikenal sebagai reaksi Sain Sayef. Selama ini reaksi Sain Sayef digunakan untuk pemecahan senyawa ikatan rangkap sederhana dan belum pernah digunakan untuk pemecahan senyawa polimer (Timnat, 1992, Randall dan Lee, 2013).

Secara prinsip, baik senyawa sederhana maupun senyawa polimer rantai panjang, asalkan memiliki ikatan rangkap dapat diputuskan dengan reaksi Sain Sayef dengan persyaratan yang harus dipenuhi. Berdasarkan beberapa kenyataan tersebut, maka penelitian ini diarahkan untuk memecah ikatan rangkap vinil dalam HTPB dengan reaksi Sain Sayef, sehingga kadar vinil dalam polimer HTPB dapat turun. Dengan turunnya kadar vinil dalam HTPB, maka diharapkan kualitas HTPB untuk propelan binder dapat dipenuhi. Dengan demikian, HTPB yang diperoleh dari pembuatan mekanisme radikal dapat digunakan untuk binder propelan (Aydemir, dkk, 2013).

## 2 LANDASAN TEORI

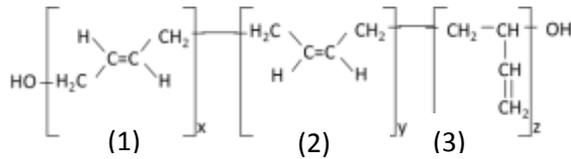
Reaksi Sain Sayef merupakan salah satu jenis reaksi adisi atau pemutusan ikatan kimia. Reaksi Sain Sayef dikenal pada reaksi pemutusan ikatan C-C pada senyawa hidrokarbon dua senyawa terpisah dengan adanya ion negatif kuat seperti halogen dari asam kuat (HCl, HBr, HF) atau senyawa kovalennya (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>), (Randall dan Lee, 2013). Reaksi pemutusan rantai karbon ini ditunjukkan pada persamaan (2-1), dimana adanya senyawa Cl<sub>2</sub> akan memecah ikatan C-C menjadi C-Cl dan C-Cl. Reaksi yang sama dapat terjadi untuk reaksi senyawa hidrokarbon dengan BrCl yang akan membentuk senyawa baru C-Br dan C-Cl seperti ditunjukkan pada persamaan (2-2).



Reaksi Sain Sayef ini dapat berlangsung dengan baik dengan bantuan katalis asam kuat atau dengan katalis platina. Reaksi ini mengikuti mekanisme seperti reaksi substitusi adisi nukleofilik. Seperti pada reaksi substitusi umumnya, maka kecepatan reaksi akan bergantung pada konsentrasi senyawa hidrokarbon karena biasanya dilakukan dengan bahan Cl<sub>2</sub> atau BrCl berlebih (Wibowo, 2012; Arguello dan Santos, 2016).

Pada prinsipnya, semua senyawa hidrokarbon dengan rantai C-C memiliki kemungkinan terjadi reaksi Sain Sayef. Kecepatan reaksi dan konversi hasil akan tergantung pada struktur senyawa tersebut. Senyawa dengan struktur yang sederhana seperti untian alkana akan mudah terjadi reaksi Sain Sayef. Senyawa dengan gugus substitusi yang banyak dan beragam relatif lebih sulit bereaksi.

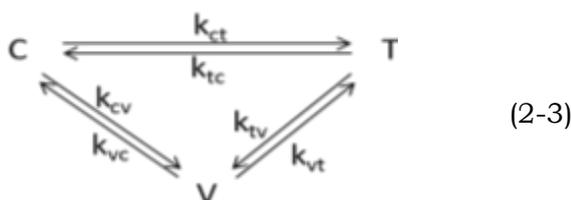
Senyawa HTPB adalah senyawa polimer dengan monomer adalah butadien. Butadien merupakan senyawa alkana sehingga HTPB adalah senyawa hidrokarbon rantai panjang. Berdasarkan strukturnya, maka terdapat tiga konfigurasi isomer yang dapat terjadi, yaitu struktur cis, trans, dan vinil seperti ditunjukkan pada Gambar 2-1. Struktur cis dan trans memiliki struktur yang mirip hanya berbeda orientasi gugus H, sedangkan struktur vinil berbeda karena ikatan rangkap ada terpisah dalam gugus butadien.



Gambar 2-1: Struktur HTPB ( trans, cis, dan vinil)

Kalau melihat struktur HTPB tersebut, maka ketiga struktur tersebut memungkinkan untuk terjadi reaksi Sain Sayef karena memiliki ikatan C-C (Sutton dan Biblarz, 2001). Pemutusan ikatan dapat terjadi pada ikatan H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>- yang menghubungkan antar struktur tersebut. Oleh karena itu, kemungkinan putusnya ikatan karbon adalah dapat terjadi baik pada struktur cis, trans, dan vinil (Aydemir dkk, 2013).

Reaksi Sain Sayef seperti ditunjukkan pada persamaan (2-1), sesungguhnya terjadi dalam bentuk kesetimbangan. Reaksi Sain Sayef apabila diaplikasikan untuk reaksi pada HTPB, maka akan terjadi kesetimbangan ketiga struktur kimia tersebut (cis (c), trans (t), dan vinil (v)). Apabila dituliskan struktur cis, trans, dan vinil adalah C, T, V maka persamaan reaksi kesetimbangan akan ditunjukkan pada persamaan reaksi isomerisasi seperti ditunjukkan pada persamaan (2-3). Apabila reaksi isomerisasi terjadi, maka dimungkinkan terjadi kesetimbangan reaksi isomerisasi, yaitu perubahan struktur cis menjadi trans dengan tetapan kesetimbangan K<sub>ct</sub>, perubahan struktur cis menjadi vinil dengan tetapan kesetimbangan K<sub>cv</sub>, perubahan struktur trans menjadi vinil dengan tetapan kesetimbangan K<sub>vt</sub>. Besarnya nilai tetapan kesetimbangan akan menentukan berapa komposisi akhir dari struktur kimia dari HTPB yang bersangkutan.



(2-3)

Persamaan kecepatan reaksi perubahan komposisi cis setiap waktu merupakan fungsi dari perubahan cis yang menjadi trans dan vinil, seperti ditunjukkan pada persamaan reaksi (2-4), persamaan kecepatan reaksi perubahan komposisi trans setiap waktu merupakan fungsi dari perubahan trans yang menjadi cis dan vinil, seperti ditunjukkan pada persamaan reaksi (2-5), dan persamaan kecepatan reaksi perubahan komposisi vinil setiap waktu merupakan fungsi dari perubahan vinil yang menjadi cis dan trans, seperti ditunjukkan pada persamaan reaksi (2-6).

$$-d[C]/dt = k_{ct}[C] - k_{tc}[T] + k_{cv}[C] - k_{vc}[V] \quad (2-4)$$

$$-d[T]/dt = k_{tc}[T] - k_{ct}[C] + k_{tv}[T] - k_{vt}[V] \quad (2-5)$$

$$-d[V]/dt = k_{vc}[V] - k_{cv}[C] + k_{vt}[V] - k_{tv}[T] \quad (2-6)$$

Tetapan kesetimbangan merupakan rasio tetapan kecepatan reaksi ke kanan dan ke kiri, sehingga nilai K<sub>ct</sub>, K<sub>cv</sub>, dan K<sub>tv</sub> dapat dituliskan dengan persamaan (2-7), (2-8), dan (2-9).

$$K_{ct} = k_{ct}/k_{tc} \quad (2-7)$$

$$K_{cv} = k_{cv}/k_{vc} \quad (2-8)$$

$$K_{tv} = k_{tv}/k_{vt} \quad (2-9)$$

Nilai tetapan kesetimbangan juga menurut Avery (2012) merupakan perbandingan konsentrasi reaktan dan hasil, sehingga K<sub>ct</sub> adalah perbandingan konsentrasi struktur cis dengan trans, K<sub>cv</sub> adalah perbandingan konsentrasi struktur cis dan vinil, serta K<sub>tv</sub> adalah perbandingan konsentrasi trans dan vinil seperti ditunjukkan pada persamaan (2-10), (2-11), dan (2-12).

$$K_{ct} = [C]/[T] \quad (2-10)$$

$$K_{cv}=[C]/[V] \quad (2-11)$$

$$K_{tv}=[T]/[V] \quad (2-12)$$

Persamaan reaksi (2-4) sampai (2-12) adalah 9 persamaan dengan 9 variabel yang tidak diketahui, yaitu  $K_{ct}$ ,  $K_{cv}$ ,  $K_{tv}$ ,  $k_{ct}$ ,  $k_{tc}$ ,  $k_{cv}$ ,  $k_{vc}$ ,  $k_{tv}$ ,  $k_{vt}$ , sehingga semua tetapan kecepatan reaksi akan dapat diperoleh dengan penyelesaian 3 persamaan diferensial simultan (2-4), (2-5) dan (2-6).

### 3 METODOLOGI

Penelitian dilakukan dengan menggunakan HTPB hasil produksi laboratorium HTPB LAPAN. HTPB dibuat dengan mekanisme radikal menggunakan katalisator hidrogen peroksida dalam pelarut etanol mengikuti prosedur Wibowo (2011, 2012). HTPB sebelum diproses lebih lanjut dianalisis kadar vinil, cis, dan trans dengan spektrometer infra merah (FTIR).

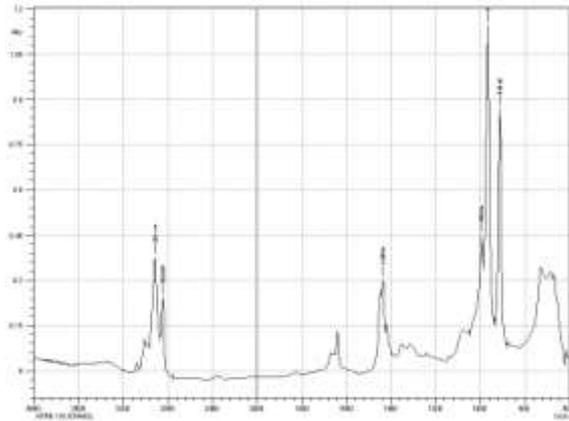
HTPB direaksikan dengan hidrogen peroksida dengan katalisator  $LiAlH_4$  menggunakan reaktor autoklaf 1 liter pada suhu  $90\text{ }^\circ\text{C}$  selama 1 jam. Setelah dicuci dengan air panas dan dilanjutkan pencucian dengan toluen, kemudian polimer HTPB yang dihasilkan dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu  $70\text{ }^\circ\text{C}$  tekanan 0,5 bar. Hasil HTPB yang telah bebas air diuji kadar cis, trans, dan vinilnya dengan spektrometer infra merah (FTIR), melalui pengamatan struktur rantai vinil, cis, dan trans pada panjang gelombang 690, 713, dan  $910\text{cm}^{-1}$ . Pengamatan struktur polimer yang terjadi dilakukan setiap interval waktu 10 menit. Nilai tetapan kesetimbangan dapat diperoleh dengan

menyelesaikan persamaan diferensial simultan (2-4) (2-5) dan (2-6) dengan metode numerik Gauss-Jordan.

## 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Pembuatan HTPB

Pembuatan HTPB dilakukan dengan metode Wibowo, yaitu dengan polimerisasi butadien secara radikal menggunakan katalis hidrogen peroksida dan pelarut alkohol. Metode ini dipilih karena konversi hasilnya tinggi (lebih dari 40%), mudah dilakukan dan menggunakan peralatan yang lebih sederhana. Selain itu, metode ini juga metode yang digunakan LAPAN dalam menyediakan HTPB untuk bahan baku propelan mandiri (Wibowo, 2013, Zohari dkk, 2013). Hasil pengujian struktur HTPB yang diperoleh dan digunakan sebagai bahan untuk mempelajari perubahan konfigurasi struktur adalah ditunjukkan pada hasil pengujian spektrometer infra merah dengan FTIR, dimana hasilnya adalah terdapat serapan pada panjang gelombang 690, 713, dan  $910\text{cm}^{-1}$  masing-masing dengan intensitas 32,01; 3,96; dan 63,99. Dengan menggunakan Hukum Lambert-Beer bahwa nilai perbandingan struktur isomer vinil, cis, dan trans adalah sebanding dengan intensitas dari spektra infra merahnya, maka dapat diperoleh kadar vinil, cis, dan trans masing-masing adalah 32,4, dan 64%. Bahan HTPB tersebut yang digunakan sebagai bahan untuk mempelajari perubahan struktur HTPB dengan reaksi Sain Sayef. Pengamatan spektrogram FTIR ditunjukkan pada Gambar 4-1, dimana serapan terjadi pada panjang gelombang 690, 713, dan  $910\text{cm}^{-1}$ .



Gambar 4-1: Spektogram FTIR dari HTPB

**4.2 Kinetika Reaksi Sain Sayef Terhadap HTPB**

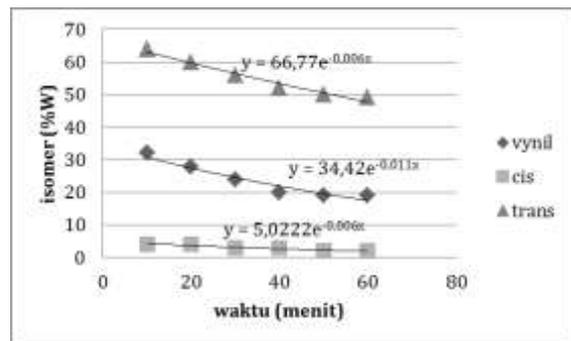
Reaksi Sain Sayef untuk HTPB ditunjukkan pada persamaan (2-3). Untuk mendapatkan nilai tetapan kecepatan reaksi  $k_c$ ,  $k_t$ , dan  $k_v$  maka dilakukan pengamatan komposisi struktur cis, trans, dan vinil setiap interval waktu. Hasil pengamatan konsentrasi struktur cis, trans, dan vinil pada puncak serapan spektroskopi infra merah dikonversikan dalam bentuk persen konsentrasi masing-masing struktur ditampilkan pada Tabel 4-1 mengikuti Hukum Lamber Beer. Berdasarkan perubahan konsentrasi tersebut, maka reaksi Sain Sayef terjadi dibuktikan dengan terjadinya perubahan konsentrasi struktur cis, trans, dan vinil. Perubahan konsentrasi tersebut dapat digunakan untuk mencari tetapan kesetimbangan reaksi masing-masing struktur dengan menyelesaikan persamaan diferensial simultan (2-3), (2-4), dan (2-5). Apabila melihat hasil profil reaksi untuk masing-masing struktur, maka dapat dilihat bahwa reaksi adalah orde satu, dimana penurunan konsentrasi mengikuti kurva logaritmik. Dengan demikian maka reaksi isomerisasi adalah orde satu ( $n=1$ ).

Perubahan tersebut dapat diperjelas dengan Gambar 4-2. Dalam Gambar 4-1 tersebut terlihat bahwa semua konsentrasi isomer baik cis,

trans, dan vinil mengalami penurunan. Penurunan yang sangat signifikan adalah penurunan isomer vinil. Untuk kejelasan hasil perhitungan dari penyelesaian persamaan diferensial simulatan, maka dapat diperoleh nilai tetapan kesetimbangan masing-masing.

Tabel 4-1: PERUBAHAN KONSENTRASI ISOMER HTPB

Waktu (menit)	komposisi		
	vinil	cis	trans
10	32	4	64
20	28	4	60
30	24	3	56
40	20	3	52
50	19	2	50
60	19	2	49



Gambar 4-2: Perubahan konsentrasi isomer HTPB terhadap waktu

Nilai tetapan kesetimbangan  $K_{ct}$ ,  $K_{cv}$ , dan  $K_{tv}$  masing masing pada suhu 90 °C adalah 1,21; 1,52; dan 0,93. Hasil tersebut menunjukkan bahwa perubahan penurunan konsentrasi vinil adalah yang paling besar dibandingkan dengan yang lain. Jumlah cis yang ada dalam campuran akan selalu lebih kecil dibanding trans dan vinil karena dalam kecenderungan cis akan berubah ke arah trans maupun vinil. Perubahan cis ke vinil lebih besar daripada perubahan cis ke trans. Hal ini sesuai dengan perkiraan bahwa reaksi Sain Sayef dapat terjadi terhadap HTPB karena adanya ikatan C-C yang ada pada rantai

polimernya. Berdasarkan struktur yang terbentuk pada Gambar 4-2, maka struktur cis dan trans adalah struktur yang mirip hanya berbeda orientasi gugus OH, namun tidak berbeda dalam ikatan C-C sehingga reaktifitas terhadap reaksi Sain Sayef tidak berbeda jauh kestabilannya. Hal ini sesuai dengan pernyataan Fessenden dan Wibowo bahwa orientasi gugus relatif tidak berpengaruh terhadap reaktifitas suatu senyawa (Wibowo, 2012, Zohari dkk, 2013). Berbeda dengan isomer vinil, dimana walaupun gugus vinil terikat tersendiri, namun ikatan C-C adalah bebas. Adanya gugus vinil yang bersifat elektropositif akan memberikan donor elektron ke ikatan C-C sehingga ikatan C-C menjadi memiliki perbedaan elektronegatifitas berbeda dari C satu dengan C satunya. Perbedaan tersebut membuat ikatan C-C memiliki kemampuan bereaksi lebih besar daripada isomer C-C yang relatif memiliki perbedaan elektronegatifitas yang sama. Dengan demikian struktur vinil lebih stabil dibanding cis dan trans sehingga arah reaksi akan menuju penambahan vinil.

Pengaruh suhu reaksi terhadap tetapan kesetimbangan dipelajari dengan melakukan reaksi pada suhu 20, 30, 40, dan 50 °C. Hasil perubahan struktur isomer terhadap waktu tiap suhu reaksi dihitung, kemudian dicari nilai tetapan kesetimbangan reaksi isomerisasi secara numerik dengan menyelesaikan persamaan simultan (2-3), (2-4) dan (2-5) sehingga diperoleh nilai  $K_{ct}$ ,  $K_{cv}$ , dan  $K_{tv}$ . Hasil pengamatan dan perhitungan ditunjukkan pada Tabel 4-2. Untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap tetapan kesetimbangan reaksi, maka dilakukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius, sehingga persamaan pengaruh suhu terhadap tetapan kesetimbangan  $K_{ct}$ ,  $K_{cv}$ , dan  $K_{tv}$  ditunjukkan pada persamaan (4-1), (4-

2), dan (4-3) dengan A adalah tetapan Arrhenius, R adalah tetapan gas ideal, T adalah suhu mutlak (Kelvin), dan  $E_a$  adalah energi aktivasi. Untuk memperoleh nilai E dan A, maka dapat dilakukan dengan membuat grafik tetapan kesetimbangan reaksi terhadap  $1/T$ , maka dapat diperoleh nilai  $\ln(A)$  sebagai intersep terhadap sumbu vertikal dan  $(-E_a/R)$  sebagai kemiringan kurva tersebut.

$$K_{ct}=A_{ct}\exp(-E_{a_{ct}}/RT) \quad (4-1)$$

$$K_{cv}=A_{cv}\exp(-E_{a_{cv}}/RT) \quad (4-2)$$

$$K_{tv}=A_{tv}\exp(-E_{a_{tv}}/RT) \quad (4-3)$$

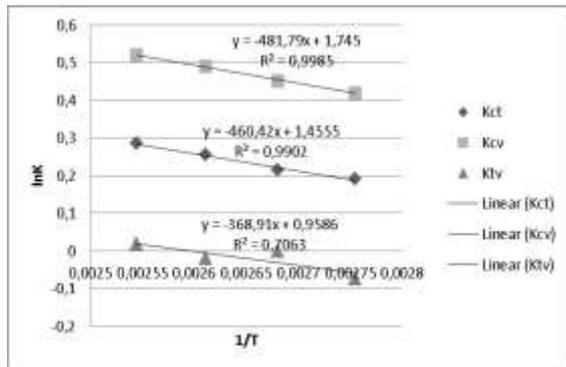
Hasil pengujian nilai tetapan kesetimbangan reaksi pada berbagai suhu ditampilkan pada Tabel 4-2. Hasil nilai kemudian dibuat kurva tetapan kesetimbangan terhadap  $1/T$  sehingga diperoleh kurva seperti ditunjukkan pada Gambar 4-3. Berdasarkan kurva tersebut kemudian diperoleh nilai energi aktivasi dan faktor frekuensi seperti ditunjukkan pada Tabel 4-3.

Tabel 4-2: NILAI TETAPAN KESETIMBANGAN PADA BERBAGAI SUHU

Suhu (K)	$K_{ct}$	$K_{cv}$	$K_{tv}$
363	1,21	1,52	0,93
373	1,24	1,57	1
383	1,29	1,63	0,98
393	1,33	1,68	1,02

Berdasarkan hasil kurva pada Gambar 4-3, A dan  $E_a$  untuk masing-masing isomer dapat diperoleh dan ditampilkan pada Tabel 4-3. Apabila dituliskan dalam bentuk persamaan Arrhenius, maka berdasarkan Tabel 4-3 dapat dituliskan persamaan Arrhenius untuk pengaruh suhu terhadap tetapan kesetimbangan masing-masing isomer

seperti ditunjukkan pada persamaan (4-4), (4-5), dan (4-6).



Gambar 4-3:Perubahan nilai tetapan kesetimbangan terhadap 1/T

$$K_{ct}=A_{ct}\exp(-Ea_{ct}/RT) \tag{4-4}$$

$$K_{cv}=A_{cv}\exp(-Ea_{cv}/RT) \tag{4-5}$$

$$K_{tv}=A_{tv}\exp(-Ea_{tv}/RT) \tag{4-6}$$

Tabel 4-3: NILAI Ea DAN A PENGARUH SUHU TERHADAP TETAPAN KESETIMBANGAN

Tetapan kesetimbangan	Faktor frekuensi A	Energi aktivasi (Ea/R)
K <sub>ct</sub>	5,725901	-481,79
K <sub>cv</sub>	4,286626	-460,42
K <sub>tv</sub>	2,608043	-368,91

Hasil tersebut menunjukkan bahwa pengaruh suhu sangat besar terhadap perubahan isomer cis dan vinil. Dengan kenaikan suhu tiap 10 derajat, maka cis dapat mengalami penurunan yang sangat tajam dan sensitif. Bahkan pada suhu 110 derajat, cis mengalami penurunan yang sangat drastis. Jika diekstrapoasi, maka pada suhu 110 derajat, tidak ada cis dalam struktur polimer tersebut. Hal ini berkaitan dengan sifat struktur kimia cis adalah senyawa yang relatif tidak stabil energinya dibandingkan dengan trans, dimana struktur cis orientasi gugus

yang sama (H) ada dalam posisi satu garis dengan sifat leketronegatifitas yang sama (positif) sehingga terjadi saling tolak menolak yang lebih besar. Hal ini berbeda dengan struktur trans yang secara geometri memiliki kestabilan ruang yang lebih baik, energinya lebih rendah dibanding struktur cis karena posisi gugus hidrogen (H) yang leketropositif berada pada posisi berseberangan sehingga distribusi elektro menjadi lebih merata. Dengan demikian, maka energi terbentuknya struktur trans akan lebih besar dibanding dengan struktur cis, seperti ditunjukkan pada Gambar 1-1.

Berbeda dengan struktur cis dan trans, maka struktur vinil adalah struktur yang agak berbeda, dimana terjadi ikatan rangkap di bagian bawah, ikatan polimerisasi terbentuk pada atom C no 1 dan 2. Posisi tersebut membuat polimer secara geometris menjadi sangat stabil karena adanya resonansi pada ikatan rangkap yang ada dan distribusi elektron yang lebih merata. Dengan demikian, maka energi pembentukan struktur vinil adalah yang paling rendah dibanding dengan struktur cis dan trans. Hal tersebut membuat secara umum, maka komposisi struktur isomer kebanyakan adalah vinil, sedangkan cis adalah yang paling sedikit.

Kenaikan suhu reaksi akan memberikan potensi proporsi struktur yang berbeda. Semakin tinggi suhu isomerisasi, ternyata jumlah isomer vinil adalah semakin besar dengan tingkat peningkatan yang lebih besar daripada struktur cis. Dengan demikian, untuk meningkatkan jumlah struktur cis, maka harus diupayakan reaksi isomerisasi terjadi pada suhu yang lebih rendah. Semakin rendah suhunya, maka peningkatan perubahan isomer cis akan meningkat dibandingkan peningkatan perubahan struktur trans dan vinil.

### 4.3 Potensi Peningkatan Kualitas HTPB

Menarik diamati hasil dari optimalisasi untuk penggunaan HTPB sebagai *fuel* binder propelan. HTPB untuk kepentingan *fuel* binder propelan diinginkan memiliki kadar cis yang tinggi dan memiliki kadar vinil yang rendah (Aldemir, dkk, 2013). Sebagai acuan, biasanya kadar vinil HTPB untuk fuel binder propelan diinginkan kurang atau sama dengan dari 20% (Lin-Vien, 2013). Dengan mengamati dan estrapolasi dari persamaan hubungan tetapan kecepatan reaksi untuk tiap isomer seperti ditunjukkan pada persamaan (2-5), (2-6), dan (2-7) serta nilai tetapan kecepatan reaksi masing-masing isomer, maka dapat dibuat optimisasi pada reaksi berapa lama diperoleh kadar vinil minimum namun kadar cis tidak terlalu turun banyak. Hasil optimalisasi diperoleh bahwa kondisi optimum dapat terjadi dengan reaksi pada menit ke 90 akan diperoleh isomer vinil (%W) adalah 19%, cis adalah 3%, dan trans adalah 49%. Nilai ini cukup memenuhi persyaratan sebagai binder propelan komposit. Dengan demikian, maka potensi penggunaan metode Sain Sayef untuk menurunkan kadar vinil dari HTPB adalah cukup besar. Dengan metode ini, dapat digunakan untuk memperbaiki struktur HTPB yang diperoleh.

Untuk mendapatkan hasil yang lebih optimal, maka perlu dilakukan penelitian pengaruh suhu reaksi dan katalis yang digunakan. Menurut Arrhenius, maka suhu reaksi sangat berpengaruh secara signifikan terhadap tetapan kecepatan reaksi (Wibowo, 2013). Demikian pula katalis, katalis dapat menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi dapat lebih cepat terjadi. Pemilihan katalis lain mungkin memiliki pengaruh dan karakteristik yang berbeda.

## 5 KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi Sain Sayef dapat digunakan untuk mengubah komposisi isomer dari HTPB. Perubahan komposisi struktur HTPB sangat penting dalam peningkatan kualitas HTPB sebagai *fuel* binder propelan. Reaksi Sain Sayef terbukti nyata dapat memutuskan ikatan C-C dari polimer HTPB. Berdasarkan tetapan kecepatan reaksi, maka reaksi penurunan isomer vinil adalah paling besar, sedang penurunan isomer cis dan trans adalah sama. Hasil optimal diperoleh dengan kadar vinil 19% dengan suhu 100 °C selama 90 menit. Secara umum, kualitas HTPB dapat meningkat dengan mengurangi kadar vinil sehingga komposisi HTPB memiliki kadar vinil turun menjadi 19%. Untuk mendapatkan hasil yang optimal, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut pengaruh suhu reaksi dan pemilihan katalis yang digunakan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada LAPAN yang telah memberikan biaya dan fasilitas untuk terselenggaranya penelitian ini. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Kepala Pusat Teknologi Roket yang telah mendukung dan memfasilitasi penelitian ini.

## DAFTAR RUJUKAN

- Arguello, J.M., and A. Santos, 2016. *Hardness and Compression Resistance of Natural Rubber and Synthetic Rubber Mixtures*, Journal of Physics: Conf Series 687.
- Aydemir, Bulent, B., and S., Salman, 2013. *The Advantages of New Generation Hardness Measurement Methods*, 5th International Quality Conference May 20<sup>th</sup> Center for Quality, Faculty of Mechanical Engineering, University of Kragujevac.

- Lin-Vien, D., 2013. *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. San Diego : Academic Press.
- Maggi, F., 2014. *Curing Viscosity of HTPB-Based Binder Embedding Micro and Nano-Aluminum Particles*, Propellants Explos. Pyrotech, no. 39, 1-7.
- Randall, D., and Lee, S., 2013. *The Polyurethanes Book*. New York: ed. 12th, John Wiley and Sons.
- Sutton, G.P., and Biblarz, O., 2001. *Rocket Propulsion Elements*, 7<sup>th</sup> edition. New York : John Wiley & Son.
- Timmat, J., 1992. *Advanced Rocket Propulsion*. London: Interscience Publisher. 139.
- Wibowo, H.B., 2013. *Struktur Polimer Polibutadien dan Teknik Pengendalian Produksi*. Chemistry Progress, Chem. Prog. 5(1). 2234-2240.
- Wibowo, H.B., 2011. *Pengaruh Berat Molekul Terhadap Reaksi Pembentukan Poliuretan*, Prosiding SIPTEKGAN XIV-2011.
- Wibowo, H.B., 2012. *Karakteristik Viskoelastisitas Binder Propelan Komposit Mandiri Berbasis HTPB*. Prosiding SIPTEKGAN XV-2011.
- Wibowo, H.B., 2014. *Kinetika Polimerisasi Butadien Secara Emulsi dengan Inisiator H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III)*. Prosiding Seminar Nasional JNK 2014.
- Zohari, N., Keshavar, M.H., and S.A. Seyedsadjadi, 2013. *The Advantages and Shortcomings of Using Nano-sized Energetic Materials*, Central European Journal of Energetic Materials 10(1), 135-147.