

# AKTIVASI LITUM SEBAGAI KATALISATOR PADA REAKSI PEMBENTUKAN HTPB

Heri Budi Wibowo, Geni Rosita  
Peneliti Bidang Material Dirgantara

## ABSTRACT

HTPB usually used as propellant fuel binder. This paper studied anionic polymerization of butadiene to form HTPB (Hydroxy Terminated Polybutadiene) with lithium as catalyst. In practice, lithium must be reactivated to remove antioxidant that surround it. Butadiene is polymerized in a 250 mL autoklave at room temperature and free oxygen. Litium was reactivated by melting and deforming. The polymer form was terminated by ethylene oxide to form HTPB. After it was washed by benzene and aquadest, HTPB structure was analyzed with FITR at  $910\text{ cm}^{-1}$  dan  $970\text{ cm}^{-1}$ . Investigation of the polymerization could produced HTPB if litium as catalyst was reactivated. HTPB resulted contain maximum 30% struktur cis-1,4 HTPB. The average molecule weight can be control very well based on amount of litium (catalyst).

## ABSTRAK

HTPB digunakan sebagai fuel binder propelan padat. Telah dilakukan penelitian penggunaan logam litium sebagai katalisator untuk polimerisasi pembuatan HTPB (Hydroxy Terminated Polybutadiene). Katalisator litium digunakan untuk mendapatkan HTPB dengan struktur cis-1,4 tinggi. Logam litium perlu diaktivasi ulang untuk mendapatkan litium yang aktif sebagai katalisator karena litium yang tersedia dilapisi senyawa pelindung. Polimerisasi butadien dilakukan dalam reaktor berupa autoklaf kapasitas 250 mL pada suhu kamar kondisi inert. Litium sebagai katalisator diaktivasi dengan pelelehan dan pengecilan ukuran butiran. Polibutadien yang terbentuk diterminasi dengan etilen oksid untuk mendapatkan HTPB, kemudian dicuci dengan benzene dan akuades untuk menghilangkan litium dan butadiene sisa. HTPB diuji dengan FTIR pada panjang gelombang  $910\text{ cm}^{-1}$  dan  $970\text{ cm}^{-1}$ . Hasil penelitian menunjukkan HTPB terbentuk dengan baik menggunakan litium yang diaktivasi ulang. HTPB struktur cis-1,4 terbentuk maksimum 30%. Berat molekul rata-rata HTPB dapat diprediksi dengan baik dengan control dari jumlah litium yang digunakan.

## 1 PENDAHULUAN

Propelan komposit padat pada umumnya digunakan untuk keperluan roket peluncur awal dan misil. Bahan bakar roket padat merupakan bahan komposit, yang diperoleh dengan cara mereaksikan antara fuel *binder* (pengikat) dengan bahan *curing agent* (retikulasi) untuk memperoleh struktur Jala suatu polimer sebagai bahan pengikat oksidator. *Fuel binder* yang dapat digunakan untuk propelan padat bermacam-macam, seperti:

polisulfida, poliester, dan poliuretan. Jenis poliuretan memiliki rentang sifat mekanik yang luas sehingga lebih banyak dikembangkan untuk propelan komposit padat.

Poliuretan merupakan reaksi dari isosianat dengan alkohol, asam, atau amin. Untuk kepentingan propelan komposit padat, pilihan utama yang digunakan beberapa roker peluncur komersial dan juga LAPAN adalah toluen diisosianat dan HTPB (*Hydroxy Terminated Polybutadiene*) karena di samping memiliki nilai energetik

yang tinggi, juga memiliki sifat mekanik yang sangat baik untuk propelan. Oleh karena itu LAPAN mengembangkan propelan komposit padat berbasis poliuretan dari TDI dan HTPB. Bahan HTPB merupakan bahan yang tidak dijual bebas, sehingga pengadaannya sulit, apalagi dikaitkan dengan industri militer. Oleh karena itu perlu diupayakan untuk dapat membuat HTPB sendiri sehingga keperluan bahan utama propelan komposit padat dapat dicukupi sendiri.

Ada beberapa metode untuk membuat HTPB, pertama polimerisasi butadien dengan radikal bebas menggunakan inisiator hidrogen peroksida. Hasil polimer biasanya diperoleh struktur 1,2-HTPB yang dominan dan distribusi berat molekulnya tidak seragam (sebarannya sangat luas). Cara kedua polimerisasi anionik dengan inisiator logam alkali tanah, seperti Li, Na, dan K, dan senyawa organiknya seperti BuLi, dan BuNa.

Laporan penelitian tahun 2002 telah dapat dihasilkan HTPB dengan menggunakan inisiator natrium. Berdasarkan beberapa pustaka, inisiator natrium akan menghasilkan HTPB dengan struktur dominan vinil 1,2-HTPB. Namun hal yang dapat dipelajari adalah bahwa HTPB telah dapat diperoleh dengan menggunakan inisiator logam alkali tanah. Untuk penggunaan logam natrium sebagai inisiator diperlukan pelarut toluene yang memiliki titik didih dekat dengan titik cair natrium. Untuk penggunaan logam litium maka diperlukan pelarut yang memiliki titik didih mendekati titik cair litium (sekitar 180 °C).

Tujuan penelitian adalah mempelajari reaksi polimerisasi butadien menjadi HTPB secara anionik menggunakan katalisator litium beserta parameter-parameter yang mempengaruhi hasil.

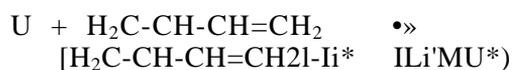
## 2 LANDASAW TEORI

Reaksi polimerisasi butadien menjadi polibutadien merupakan reaksi polimerisasi adisi, dengan pertumbuhan rantai secara serentak. Butadien dapat dipolimerisasi dengan tiga jenis inisiator, yaitu inisiator radikal bebas, inisiator ionik, dan inisiator ionik koordinasi. Tahapan polimerisasi adisi adalah inisiasi, yaitu pengaktifan monomer agar menjadi senyawa dengan ujung gugus aktif yang siap untuk tumbuh berpolimerisasi.

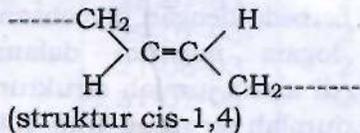
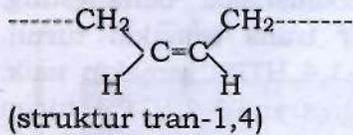
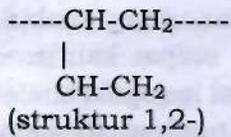
Untuk inisiator litium maka pada inisiasi, monomer bereaksi dengan inisiator logam litium membentuk monomer aktif (tersisipi litium). Tahap berikutnya adalah propagasi, yaitu pertumbuhan rantai polimer sehingga polimer makin panjang. Ini terjadi dengan adanya monomer yang teraktifkan menjadi suatu monomer aktif bereaksi dengan monomer lain terus-menerus menjadi rantai mer-mer yang aktif satu per satu. Pertumbuhan rantai menjadi sangat besar, dan pertumbuhan rantai akan berhenti bila terjadi reaksi terminasi, yaitu reaksi matinya polimer aktif yang sedang tumbuh. Proses terminasi dapat terjadi melalui reaksi antara sesama polimer aktif, atau dengan adanya suatu senyawa lain yang bereaksi dengan radikal polimer menjadi senyawa yang stabil.

Untuk mendapatkan polibutadien dengan dua gugus ujung aktif seperti HTPB (gugus ujung aktifnya adalah gugus hidroksil), maka inisiator yang dapat digunakan adalah logam litium, kemudian diterminasi dengan etilen oksid.

Inisiasi:



Selama reaksi, terjadi resonansi (kesetimbangan struktur yang menjadi awal terbentuknya isomer 1,2; cis-1,4; dan trans 1,4-HTPB seperti ditunjukkan berikut:



Propagasi :



Terminasi:



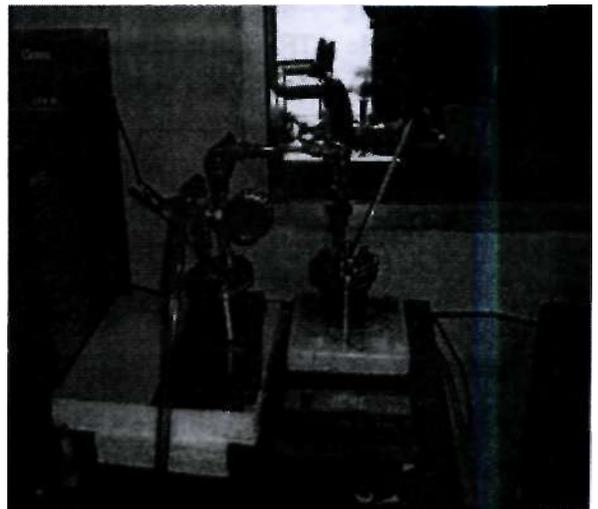
Faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi adalah suhu reaksi, jumlah monomer dan inisiator yang digunakan, kecepatan pengadukan, dan medium reaksi. Sifat polimer hasil biasanya diidentifikasi berat molekul, fungsionalitas, dan viskositasnya. Faktor yang mempengaruhi adalah suhu reaksi, jenis inisiator, dan perbandingan inisiator dengan monomer (butadien).

### 3 METODOLOGI PENELITIAN

Polimerisasi dilakukan dengan kondisi inert, semua peralatan dicuci menggunakan pelarut toluen. Inisiator yang digunakan logam litium, polimerisasi dalam kondisi *bulk*. Polimerisasi dilakukan dalam reaktor berupa autoklaf dengan suhu operasi suhu kamar. Reaksi dilakukan dengan memasukkan bubuk litium sejumlah tertentu ke dalam reaktor yang telah diisi toluen, kemudian diaduk dengan kecepatan 400 rpm.

Mula-mula dialirkan nitrogen untuk mengusir udara dalam reaktor, kemudian reaktor ditempatkan pada refrigeran pada suhu  $-20^\circ \text{C}$  dan dialirkan gas butadien selama waktu tertentu.

Setelah itu, reaktor ditempatkan pada shaker dan diputar dengan kecepatan 150 putaran per menit. Setelah waktu tertentu, reaktor dialiri gas etilen oksid beberapa saat untuk terminasi. Hasil polimerisasi dianalisa dengan FTIR untuk menentukan struktur polimer yang terjadi dan isomernya. Berat molekul ditentukan dengan VPO. Parameter yang dipelajari adalah komposisi, kecepatan pengadukan, dan tekanan terhadap berat molekul dan struktur HTPB yang terjadi.



Gambar 3-1:Rangkaian alat yang digunakan untuk polimerisasi

### 4 HASIL PERCOBAAN DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil percobaan awal, dapat ditunjukkan bahwa polimer terjadi secara visual dengan adanya cairan kental bening (mirip dengan HTPB yang digunakan LAPAN). Berdasarkan perubahan viskositas yang terjadi, mendukung adanya polibutadien yang terbentuk. Untuk mendukung pernyataan tersebut, dilakukan analisis FTIR, serapan FTIR spesifik pada  $910 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3080 \text{ cm}^{-1}$ ,  $966 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , dan  $1400 \text{ cm}^{-1}$

menunjukkan bahwa polibutadien betul-betul terbentuk seperti ditunjukkan pada spektra FTIR Gambar 4-1.

Pada percobaan kali ini, variasi yang dapat dilakukan adalah variasi jumlah butadien yang dimasukkan dan lama reaksi, dan jenis pelarut yang digunakan. Untuk melihat struktur polimer HTPB yang dihasilkan maka, dapat dilihat dari spektra FTIR, di mana serapan  $910\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan serapan spesifik untuk struktur vinil 1,2; serapan  $966\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan serapan spesifik untuk ikatan C=C terikat secara tran; dan serapan spesifik untuk ikatan OC cis ditunjukkan pada serapan  $740\text{ cm}^{-1}$ . Hasil percobaan dapat ditunjukkan pada Tabel 3-1. Untuk mengetahui kadar masing-masing struktur dilakukan dengan metode ATR, yaitu membandingkan intensitas masing-masing serapan spesifik.

Seperti ditunjukkan dalam Tabel 3-1 hasil uji FTIR, pada penggunaan pelarut paraffin dengan titik didih bervariasi (flash point  $120^\circ\text{C}$ ), maka pada suhu  $120^\circ\text{C}$  mulai terbentuk uap dari sebagian hidrokarbon yang memiliki titik didih rendah, sehingga pada saat litium dicairkan (suhu  $180^\circ\text{C}$ ) tidak ada udara yang mengganggu litium (membentuk litium oksida yang tidak aktif). Dengan demikian, ternyata litium dapat aktif sebagai katalisator sehingga dapat membentuk polimerisasi. Parafin memiliki titik didih maksimum  $400^\circ\text{C}$  sehingga selama proses pencairan litium maka pelarut tidak akan habis.

Berbeda dengan paraffin, pada penggunaan pelarut dodecan yang memiliki titik didih  $178^\circ\text{C}$ , tidak terbentuk polibutadien (HTPB) yang baik dengan bukti tidak munculnya serapan FTIR pada panjang gelombang spesifiknya. Hal ini disebabkan pada proses pencairan litium, titik didih dodecan sangat dekat dengan titik x cair litium, sehingga tidak muncul tekanan yang kuat dari uap

dodecan untuk mengusir udara bebas ke dalam reaktor. Dengan demikian udara dapat menerobos tekanan yang timbul dari uap dodecan. Dari empat kali percobaan, semua mengaiami kegagalan.

Selanjutnya terlihat bahwa semakin lama proses polimerisasi berlangsung, jumlah struktur trans semakin turun, dan jumlah cis-1,4 HTPB semakin naik. Jumlah struktur trans-1,4-HTPB turun tidak setajam turunnya struktur vinil 1,2-HTPB. Hasil ini berbeda dengan percobaan menggunakan logam natrium dalam pelarut toluene, di mana jumlah struktur 1,2-meningkat, jumlah struktur tran-1,4 menurun, dan jumlah struktur cis-1,4 meningkat. Namun demikian pengaruh kecepatan pengadukan dan suhu reaksi belum dapat dipelajari karena keterbatasan alat. Untuk waktu reaksi yang relative sama, maka kenaikan jumlah katalisator yang digunakan akan menurunkan kadar struktur vinil-1,2-, menurunkan kadar struktur trans-1,4 dan menaikkan struktur Cis-1,4-HTPB.

Analisis berat molekul rata-rata dengan VPO hanya dapat dijelaskan pada percobaan polimerisasi dengan menggunakan pelarut paraffin, di mana semakin lama reaksi maka berat molekul rata-rata akan naik, sesuai dengan meningkatnya panjang rantai. Secara umum panjang rantai terlalu panjang untuk kepentingan fuel binder propelan padat (berat molekul rata-rata yang diinginkan adalah 2500-5000). Oleh karena itu, diperlukan penelitian lebih lanjut dengan mengatur jumlah litium yang tersedia. Untuk berat katalisator yang sama, semakin lama polimerisasi berlangsung maka berat molekul akan semakin besar karena reaksi semakin lama maka jumlah polimer yang tumbuh semakin panjang sehingga berat molekul semakin besar. Untuk lama waktu yang hampir sama, dengan kenaikan berat katalisator yang digunakan maka berat molekul semakin besar karena semakin banyak katalisator

maka jumlah monomer yang bereaksi secara serentak semakin banyak sehingga waktu terminasi berat molekul masih memiliki panjang rantai yang relatif panjang. Apabila berat katalisator yang digunakan relatif sedikit, maka

polimer yang tumbuh semakin lama-semakin panjang karena memiliki pertumbuhan yang lebih sedikit dengan adanya inisiator yang tersedia lebih sedikit sehingga berat molekul menjadi kecil.

Tabel 3-1: HASIL PERCOBAAN DAN STRUKTUR YANG TERJADI

No Perc	Li (gr)	Pelarut	Waktu	1,2	Tran 1,4	Cis 1,4
28-07-03	2	Paraffin	18	54.7	32.1	13.2
29-07-03	2	Paraffin	42	49.2	30.2	20.6
21-08-03	2	Paraffin	69	37.9	28.7	33.4
31-07-03	2	Paraffin	72	32.4	25.9	47.5
13-08-03	2	Paraffin	108	25.9	23.7	50.4
11-08-03	1	Paraffin	20	32.1	28.1	39.8
05-08-03	1	Paraffin	32	29.2	27.1	43.7
14-08-03	1	Paraffin	89	25.8	25.3	48.9
25-08-03	3	Paraffin	69	34.2	25.9	39.9

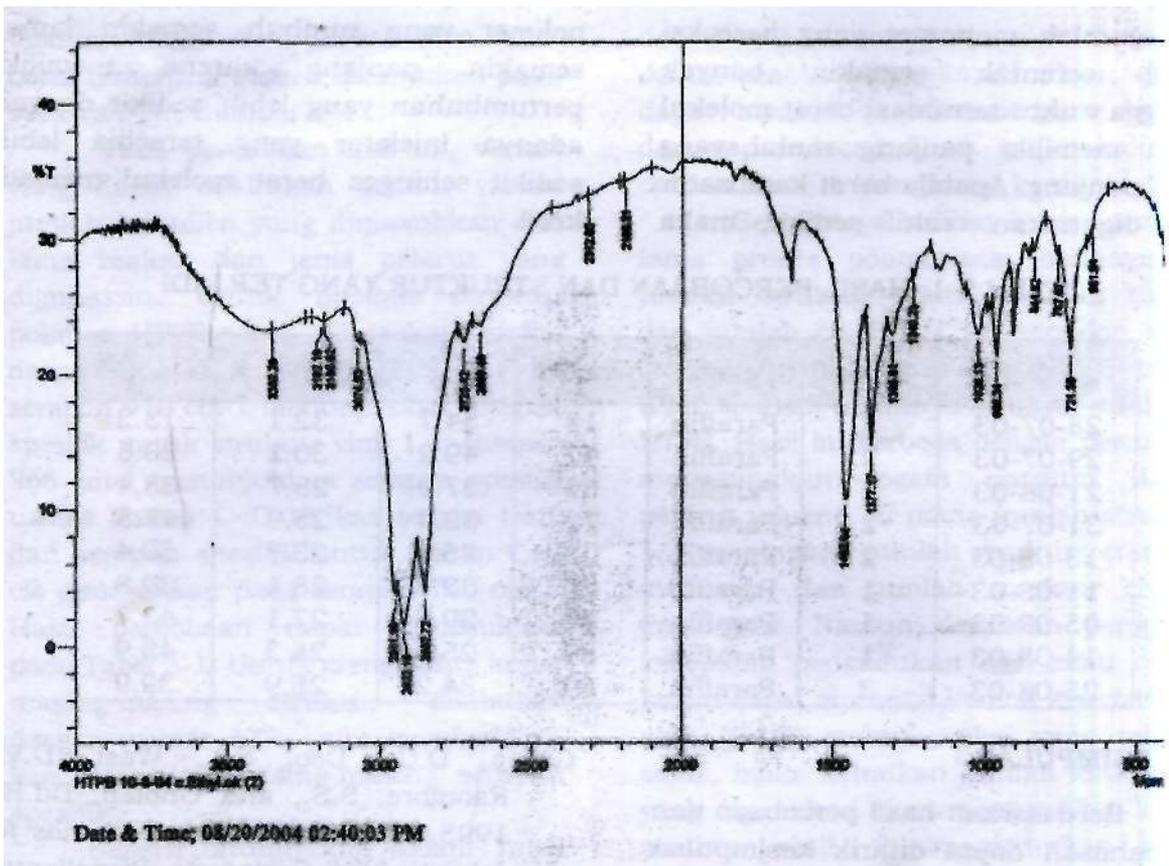
## 5 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan awal bahwa butadien dapat dipolimerisasikan membentuk HTPB dengan katalisator logam litium dan terminasi dengan etilen oksid menggunakan pelarut parafin. Tinjauan pengaruh antar parameter yang mempengaruhi reaksi belum dapat dilakukan analisis karena ada satu parameter yang belum bisa dibuat tetap, yaitu luas permukaan katalis (natrium) yang digunakan. Berat molekul polimer rata-rata masih di atas 5000 (batas atas HTPB yang diinginkan untuk fuel binder propelan padat). Dengan naiknya berat katalisator dan lama reaksi maka komposisi struktur vinil-1,2 dan trans-1,4- meningkat sedangkan kadar struktur cis-1, 4- semakin meningkat.

## DAFTAR RUJUKAN

Dubois, C, Desilets, S., Ait-kadi, A., and Tanguy, P., 1995, *Bulk Polymerization of HTPB with TDI: a Kinetics Study Using  $^{13}\text{C-NMR}$  Spectroscopy.*, J. Appl. Polym. Sci., 58, 827-834.

- Gupta, D.C., Deo, S.s., Wast, D.V., Raomore, S.S., and Gholap, Dd.H., 1995, *HTPB-Based Polyurethanes for Inhibition of Composite Propellants.*, J. Appl. Polym. Sci., 55, 1151-1155.
- Gupta, D.C., Divekar, P.K., and Phadke, V.K., 1997, *HTPB-Based Polyurethanes for Inhibition of Composite-Modified Double Base (CMDB) Propellants.*, J. Appl. Polym. Sci., 65, 355-363.
- Gupta, R.B. and Prausnitz, J.M., 1996, *Vapour-Liquid Equilibria for Solvent-Polymer Systems from a Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State*, Ind.Eng.Chem.Res., 35, 1225-1230.
- Jain, D.R., Sekar, V., Krishnamurti, V.N., 1994, *Mechanical and Swelling Properties of HTPB-based Copolyurethane Networks.*, J. Appl. Polym. Sci., 48, 1515-11523.
- Timnat, J., 1992, *Advanced Rocket Propulsion.*, p. 139, Interscience Publisher, London.



Gambar 4-1: Spektra HTPB yang dihasilkan dengan analisis FTIR