

MENENTUKAN JENIS PELARUT DAN INISIATOR BERDASAR STRUKTUR KIMIA POLIBUTADIENA YANG DIHASILKAN

Geni Rosita

Peneliti Pusat Teknologi Dirgantara Terapan, LAPAN
e-mail:genirosita@yahoo.co.id

ABSTRACT

A research to determine the types of solvent and inisiator for polymerisation reaction of 1,3-butadiene in preparation of polybutadiene has been done. It was done by opening double bond in butadiene chemical structure with inisiator in order to yield an active monomer. This active monomer further will react to it self to yield a prepolymer butadiene (Polybutadiene). The solvents used here are tetrahydrofurane (THF), penthane, hexane, toluene, and paraffin. While the inisiators are metals natrium and lithium. The reaction condition here is stirred in 400 rpm, periode 24 hours, temperature of -20°C and in closed vessel. The expected result are a maximum polybutadiene structure of cis and vynil, and a minimum of trans chemical structure. Based on the research, a good condition, of the inisiator lithium for THF solvent and inisiator natrium for toluene solvent is obtained.

Keywords: *Solvent, Inisiator, Butadiene, Polybutadiene*

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk menentukan jenis pelarut dan inisiator dalam pembuatan polibutadien secara polimerisasi dengan monomer 1,3-butadiena. Penelitian dilakukan dengan memecah ikatan rangkap dua dalam struktur monomer 1,3-butadiena dengan inisiator sedemikian agar monomer menjadi senyawa yang aktif untuk bisa bereaksi dengan dirinya membentuk prepolimer *butadiena (polibutadien)*. Pelarut dalam reaksi ini yang digunakan adalah *Tetrahidrofuran (THF)*, Parafin, Toluen, Pentana, dan heksana. Sedangkan inisiator yang digunakan adalah logam lithium dan logam natrium. Kondisi proses reaksi dalam reaktor tertutup adalah $T = -20^{\circ}\text{C}$, kecepatan pengadukan 400 rpm, lama reaksi 24 jam. Hasil yang diinginkan adalah struktur polibutadien cis maksimal, trans minimal, dan vinil maksimal. Atas dasar ini diperoleh kondisi yang baik yaitu jenis pelarut THF untuk inisiator Lithium dan pelarut Toluen untuk inisiator Natrium.

Kata Kunci: *Inisiator, Pelarut, Butadien, Polybutadien*

1 PENDAHULUAN

Salah satu hasil utama dari industri petrokimia adalah monomer butadien (1,3-butadien) yang berbentuk gas yang dapat digunakan sebagai bahan baku polimer butadien (polibutadien). Polibutadien yang masih memiliki berat molekul rendah disebut prepolimer yang bisa diproses lagi untuk menghasilkan produk polimer butadien dengan berat molekul tinggi, seperti untuk aplikasi bahan bakar. Proses

polimerisasi butadien menjadi prepolimer bisa berlangsung secara *adisi*, dengan metode *radikal bebas* atau *anionik* dengan menggunakan berbagai jenis pelarut dan jenis katalis (Gupta dkk, 1995).

Polibutadien adalah hasil polimerisasi butadien yang juga disebut dengan karet sintetis. Struktur kimia polibutadien ini hampir sama dengan karet alam (1,4-*cis* poliisoprena atau *cis* poli-2-metil-1,3-butadien). Polibutadien dengan struktur kimia *trans* adalah

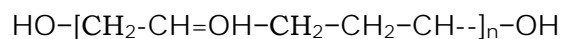
hasil polimerisasi dengan memakai katalisator natrium. Polibutadien ini banyak dipakai untuk pelapisan (*coating resin*).

Manjari dkk, (1994) menyatakan bahwa, Prepolimer butadien yang dihasilkan dengan polimerisasi butadien masih mengandung ikatan rangkap dengan posisi *cis* (struktur *cis*) atau *trans* (struktur *trans*). Perbedaan struktur ini yang kemudian akan membedakan daya rekat masing-masing prepolimer. Dengan melihat daya rekat prepolimer butadien ini maka dapat diteliti kemungkinan pemanfaatan prepolimer ini sebagai *binder* (pengikat) dalam propelan (bahan bakar roket).

Makalah ini menyajikan pemilihan jenis pelarut dan inisiator untuk mendapatkan polibutadien dengan elastisitas tinggi dengan memodifikasi jenis pelarut dan katalis untuk mendapatkan struktur kimia polibutadien *cis* yang lebih banyak daripada *trans*. Jenis pelarut yang akan dipelajari adalah toluen, THF, pentana, heksana, parafin. Jenis katalisator yang digunakan adalah logam Litium dan logam Natrium. Fokus dari tulisan ini adalah untuk melihat sejauh mana pembentukan isomer *cis* dan *trans* dengan memainkan pelarut dan inisiator.

2 TINJAUAN PUSTAKA

Dalam sistem roket padat, jenis polibutadien yang dapat digunakan adalah hidroxyl terminated polybutadiene (HTPB) yang pada kedua ujung rantai memiliki dua gugus hidroksil (struktur kimia dapat dilihat pada Gambar 2-1), dan *Carboksil Terminated Polybutadiene* (CTPB) dengan kedua ujung rantai memiliki gugus karboksil (Gambar 2-2). Baik HTPB maupun CTPB dibuat melalui polimerisasi dengan monomer 1,4-Butadien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ yang berupa gas (Sarner, 1966).



CH

CH

CH₂

Gambar 2-1: Struktur HTPB



CH

CH₂

Gambar 2-2: Struktur CTPB

Dengan mekanisme reaksi dan kinetika reaksi dapat diketahui beberapa faktor yang dapat mempengaruhi hasil polimerisasi. Laju reaksi pada tiap tahap seperti tahap inisiasi dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$r_i = k_i [A^{+2}] \cdot [M] \quad (2-1)$$

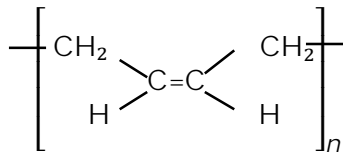
dengan:

A = inisiator

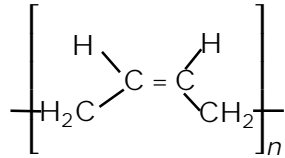
M = monomer

$$r_p = k_p [A^+ M^- A^+] [M] \quad (2-2)$$

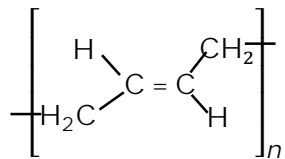
Pada awalnya monomer butadien dibuat reaktif dengan penyerangan oleh inisiator menghasilkan senyawa reaktif monomer radikal bebas yang siap bereaksi dengan dirinya untuk menghasilkan produk polimer. Inisiator bisa menggunakan logam seperti litium atau natrium. Pada tahap inisiasi ini dihasilkan monomer aktif seperti terlihat pada Gambar 2-3. Polibutadien yang dihasilkan melalui polimerisasi butadien bisa berbentuk struktur *cis* seperti pada Gambar 2-4 atau *trans* seperti pada Gambar 2-5 (Wittcoff et al, 2004).



Gambar 2-3: Monomer aktif butadien



Gambar 2-4: Cis-Polibutadien



Gambar 2-4: Trans-Polibutadien

Pada keadaan tunak laju reaksi yang disebabkan oleh reaksi inisiasi (r_i) akan sama dengan laju reaksi terminasi. Hal ini disebabkan karena reaksi inisiasi dan reaksi terminasi berlangsung sangat cepat, sehingga hubungan tersebut dapat dinyatakan sebagai berikut;

$$r_t = k_t [A + M_n A^+] \quad (2-3)$$

$$r_i = r_t = k_t [A + M_n A^+] \quad (2-4)$$

$$[A + M_n A^+] = r_i / k_t \quad (2-5)$$

Persamaan (2-5) disubstitusikan ke persamaan (2-2) maka akan didapat bentuk persamaan laju reaksi yang paling lambat yaitu reaksi pada tahap propagasi (persamaan 2-6). Pada tahap propagasi, monomer aktif akan bereaksi dengan dirinya untuk menghasilkan polimer dengan rantai yang lebih panjang hingga monomer aktif habis membentuk polimer. Dalam hal ini perlu mengatur banyaknya monomer agar tercapai polimer dengan berat molekul sebagaimana diinginkan.

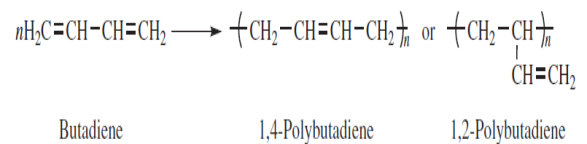
$$-r_p = k_p [M] [r_i / k_t] \quad (2-6)$$

Laju reaksi polimerisasi secara keseluruhan merupakan jumlah dari laju reaksi inisiasi dan laju reaksi propagasi (Smith, 1981). Persamaan laju reaksi dapat dilihat pada Persamaan 2-7.

$$-d [M] / dt = r_i + r_p \quad (2-7)$$

Tahap akhir dari polimerisasi butadien adalah tahap terminasi. Pada tahap ini pembentukan polibutadien dihentikan dengan penambahan zat agar bereaksi di ujung rantai polibutadien. Jika zat tersebut mengandung gugus hidroksil maka akan terbentuk HTPB, dan jika zat tersebut mengandung gugus karboksil maka akan terbentuk CTPB. Laju reaksi terminasi ini tidak banyak merubah laju reaksi polimerisasi secara keseluruhan.

Proses polimerisasi, untuk menghasilkan polimer yang diinginkan dipengaruhi oleh suhu proses, banyaknya monomer, pelarut, inisiator. Variabel ini akan berpengaruh pada sifat-sifat fisik maupun sifat mekanik, berat molekul dan struktur isomer dari polimer yang terbentuk. Tahap inisiasi dan propagasi dalam polimerisasi butadien dapat dilukiskan seperti Gambar 2-6.



Gambar 2-6: Polimerisasi butadien

Pengaruh temperatur terhadap laju reaksi polimerisasi dapat dijelaskan dengan menggunakan persamaan Arrhenius yang dinyatakan sebagai berikut (Kirk dan Othmer, 1979).

$$k = A_e^{E/[r/t]} \cdot V \quad (2-8)$$

dengan:

- k = konstanta laju reaksi
- A = Faktor frekuensi
- R = Tetapan gas ideal
- E = Energi aktivasi
- T = Temperatur
- V = Kecepatan reaksi
- C = Konsentrasi reaktan

Dari persamaan 2-8 terlihat bahwa kenaikan suhu akan menaikkan konstanta kecepatan reaksi, sehingga kecepatan reaksi akan naik. Karena pada polimerisasi temperatur akan menaikkan kecepatan inisiasi dan

kecepatan propagasi, dengan sendirinya akan mempengaruhi besarnya derajat polimerisasi rata-rata serta berat molekul rata-rata yang dapat dihitung dengan rumus di bawah ini:

$$Dpn = V_p/V_i \cdot M = Dpn \cdot M_o \quad (2-9)$$

Dengan:

V_1 = laju reaksi inisiasi

M = berat molekul polimer rata-rata

V_p = laju reaksi propagasi

M_o = berat molekul monomer

Dpn = derajat polimer rata-rata

Tobolsky at al.(1951) menyatakan bahwa pengaruh eter terhadap struktur polimer polibutadien dengan inisiator litium dalam media hidrokarbon, seperti THF dapat menurunkan kadar trans isomer-1,4 dan meningkatkan struktur polimer vinil-1,2 sebagaimana yang terlihat pada Tabel 4-1. Bila vinil-1,2 ada dalam keadaan dominan maka polibutadien agak keras dan kurang elastis. Untuk keperluan *fuel binder* diharapkan struktur polimer cis-1.4 polibutadien dominan, polibutadien yang terjadi lebih lembut, lentur dan elastis (Stockmayer, 1951).

3 METODOLOGI

Pada penelitian ini tidak menguraikan langkah-langkah tahap propagasi dan terminasi. Kedua tahap ini tetap dilalui tanpa ada perubahan. Namun hanya tahap inisiasi dengan inisiator dan pelarut berbeda-beda yang dilakukan. Hal ini sudah bisa melihat hasil struktur polimer yang terbentuk. Pada tahap inisiasi, penambahan logam akan membuka ikatan rangkap butadien sehingga dihasilkan butadien radikal bebas seperti Gambar 2-3. Pada tahap propagasi ini, radikal butadien ini akan bereaksi dengan dirinya untuk menghasilkan polimer butadien.

Terakhir pada tahap terminasi, polimerisasi butadien ini akan dihentikan dengan penambahan gugus hidroksil (-OH) untuk menghasilkan Hydroxil Terminated Polybutadiene (HTPB), yaitu polimer yang memiliki gugus ujung hidroksil. Langkah-langkah yang dilakukan dalam penelitian ini disajikan sebagai berikut:

- Melakukan pembentukan radikal bebas butadien dengan berbagai jenis pelarut dengan inisiator logam litium pada waktu dan temperatur kamar.
- Melakukan tahap propagasi untuk menghasilkan polimer butadien
- Melakukan tahap terminasi polimerisasi butadien dengan memasukkan senyawa yang bisa melepas gugus hidroksil.
- Menguji hasil polimer dengan FTIR untuk mengetahui struktur *cis*, *trans*, dan *vinil*
- Mengulangi cara kerja di atas dengan mengganti inisiator dengan logam natrium pada laju alir gas dan kondisi proses yang sama
- Melakukan perhitungan untuk menentukan jenis pelarut dan inisiator.

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil

Hasil penelitian dengan jenis pelarut toluen, pentana, heksana, parafin, tetrahidrofuran (THF) dengan inisiator logam Natrium dan logam litium disajikan dalam Tabel 4-. Proses dilakukan dalam reaktor tertutup dengan suhu -20° C, kecepatan pengadukan 400 rpm, dan lama reaksi 24 jam. Polibutadien yang dihasilkan diuji dengan Spektrum Infrared untuk mengetahui struktur kimia *cis* dan *trans*, maupun kandungan vinil.

Tabel 4-1: HASIL ANALISA BERDASARKAN JENIS INISIATOR

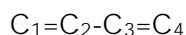
Jenis inisiator	Jenis pelarut	% cis 1.4	% Tran 1.4	% vinil 1.2
Litium	Toluen	35	50	1
	THF	6	6	88
	Pentan	30	50	20
Natrium	Heksan	29	61	10
	Toluen	49	21	27
	THF	1	10	89
	Pentan	15	20	65
	Heksan	35	53	10



Gambar 4-1: Reaktor polimerisasi butadiene

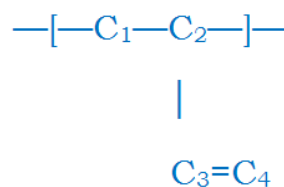
4.2 Pembahasan

Polimerisasi butadien adalah proses pembukaan ikatan rangkap dua menjadi radikal bebas butadien yang aktif untuk bereaksi menjadi polimer (lihat Gambar 2-6 di atas). Polibutadien yang terjadi bisa 1,2-polibutadien atau 1,4-polibutadien. Setiap polibutadien selalu ada satu ikatan rangkap dua, yang disebut vinil. Vinil-1,2 adalah ikatan rangkap dua antara atom karbon nomor 1 dan nomor 2. Tanpa menyertakan hidrogen, struktur butadien bisa disajikan sebagai



Terbentuknya radikal di C_1 dan C_4 akan menyisakan satu ikatan rangkap 2 yang bergeser menuju C_2-C_3 yang merupakan vinil, $-C_1-C_2=C_3-C_4-$ dan akan menghasilkan *cis* dan *trans* sama banyak. Jika radikal terletak di C_1

dan C_2 maka bentuk *trans* akan lebih dominan karena lebih stabil, juga ada vinil di $C_3=C_4$, menghasilkan



Reaksi adisi (polimerisasi) melalui pembentukan radikal bebas C_1 dan C_4 lebih mudah terjadi daripada melalui radikal bebas C_1 dan C_2 karena posisinya lebih jauh sehingga efek sterik (halangan bangun geometri struktur) lebih kecil. Adanya C_3 yang sudah terikat pada C_2 (sebagai molekul besar) memberi alasan bahwa jika reaksi polimerisasi melalui pembentukan radikal bebas C_1 dan C_2 akan menghasilkan struktur *cis* lebih banyak daripada struktur *trans*. Dari hasil reaksi inilah elastisitas produk lebih ditentukan.

Elastisitas produk terjadi jika *cis* lebih banyak daripada *trans*. Dalam reaksi ini bentuk vinil (ikatan rangkap) selalu dihasilkan. Elastisitas dihasilkan dengan banyaknya kandungan vinil dan *cis*. Untuk lebih mudah melakukan penentuan maka dipilih vinil dan *cis* sebanyak-banyaknya dibanding *trans*. Dengan kata lain rasio vinil dibagi dengan angka banding *cis/trans* adalah sebesar-besarnya. Atas dasar ini dilakukan perhitungan dari data Tabel 4-1 dan hasilnya disajikan dalam Tabel 4-2.

Tabel 4-2: HASIL PERHITUNGAN RASIO CIS, TRANS, VINIL

Inisiator	Pelarut	Cis (C)	Trans (T)	Vinil (V)	Rasio T/C	Keterangan
Litium	THF	6	6	88	1	Diterima
Natrium	THF	1	10	89	10	
Natrium	Pentana	15	20	65	1,3333	
Natrium	Toluen	49	21	27	0,4286	Diterima
Litium	Pentana	30	50	20	1,6667	
Litium	Heksana	29	61	10	2,1034	
Natrium	Heksana	35	53	10	1,5143	
Litium	Toluen	35	50	1	1,4286	0,7

Butadien memiliki dua buah ikatan rangkap dua. Dalam proses polimerisasi hanya satu ikatan rangkap yang diaktifkan sehingga masih tersisa satu ikatan rangkap (disebut vinil) oleh karena itu vinil selalu menyertai produk. Produk yang diinginkan adalah elastis dengan ditunjukkan cis yang sebanyak-banyaknya dan trans sekecil mungkin. Dengan bentuk matematika, rasio (T/C) sekecil-kecilnya. Batas maksimum adalah $C = T$ sehingga rasio maksimum $T/C=1$, dan yang direkomendasikan untuk ditindaklanjuti adalah litium-THF dan Natrium Toluen. Untuk meneliti lebih jauh perbedaan Litium dan Natrium pada pelarut yang sama bisa dilakukan kajian elektronegativitas masing-masing karena logam litium dan natrium terletak pada golongan yang sama dalam tabel periodik.

5 KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dan pembahasan yang diuraikan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

- Polibutadien dihasilkan dengan polimerisasi monomer butadien menggunakan pelarut THF, toluen, pentana, heksana, dan parafin dengan inisiator logam natrium dan litium.

- Proses reaksi polimerisasi butadien dilakukan dalam reaktor tertutup dengan suhu -20°C , kecepatan pengadukan 400 rpm, lama reaksi 24 jam.
- Polibutadien yang diinginkan adalah elastis dan dapat berfungsi sebagai *binder* dalam pembuatan propelan. Agar bisa elastis maka struktur kimia cis lebih besar daripada struktur trans, selain itu kandungan vinil yang banyak juga menambah elastisitas polibutadien.
- Dengan melihat hasil perhitungan yang disajikan dalam Tabel 4-2, yang bisa digunakan untuk mendapatkan polibutadien yang elastis adalah inisiator Litium untuk pelarut THF dan inisiator logam Natrium untuk pelarut Toluen.

DAFTAR RUJUKAN

- Gupta, D.C., Deo S.s., was, Dv., Raomore,S.S.and Gholap, Dd.H., 1995. *HTPB- Based Poliurethanes for Inhibition of Composite Propellants.*, Journal of Applied Polymer Science, hal 55 1151 – 1155.
- Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1979. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 3, hal 238 – 244.

- Manjari, R., Pandureng, L. P., Somasundaran, U, I., and Sriram, T., 1994. *Structure-Property Relationship of HTPB- Based Propellants, Effect of Hydroxyl Value of HTPB Resin.*, *Jornal of Applied Polimer Science*, hal 48, 2711- 2718.
- Sarner, S, F., 1966. *Propellant Chemistry*, Reinhold Publishing Company, New York.
- Smith, J.M., 1981. *Chemical Engineering Kinetics.*, Edisi III, McGraw-Hill Boo Co., Inc., New York, hal 51-80.
- Stockmayer, W.H., 1951. *Molecule Weight Distribution of Polycondensation*, *Journal of Polymer Science*, hal 1, 69 – 71.
- Wittcoff, Harold A., Bryan G Reuben, Jeffrey S Plotkin., 2004. *Industrial Organic Chemicals*, Edisi II, John Wiley and sons, Canada, hal 228.