

# PENGARUH JUMLAH KATALISATOR, WAKTU REAKSI, DAN WAKTU ALIR GAS BUTADIEN TERHADAP PEMBENTUKAN *HYDROXYL TERMINATED POLYBUTADIENE (HTPB)*

Geni Rosita

Peneliti Pusat Teknologi Roket, LAPAN

e-mail: genirosita@yahoo.co.id

## ABSTRACT

This research is done to obtain polybutadiene with hydroxyl groups bonded in both end-chain. Process of polymerization butadiene to yield polybutadiene, there are many factors that effect of yields. These are period of reaction, gas flow time, and catalyst in formation of polybutadiene microstructure. HTPB is viscous, transparent liquid. From this research is obtained HTPB molecular weigh 4000-9000 gr/mol, while molecular weigh desired is 2000-5000. To take polybutadiene molecular weigh 2000-5000, compositions are solvent 60 ml, period of time 48 hours, Catalyst 1,5 gram and flow-time of gas 30 minutes. The result 1,4-cis 8,9-19,3%, 1,4-trans 6,7-10,7%, and 1,2-vinil 73-82%. For trans greater than cis, period of time is 36 hours.

Key words: *Hydroterminated polibutadiene, Inisiator, Microstructure*

## ABSTRAK

Penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan polibutadien dengan kedua ujung rantai terikat gugus hidroksil. Polibutadiene dengan gugus hidroksil yang terikat pada kedua ujung (disebut HTPB) berfungsi sebagai binder propelan. Banyak faktor yang mempengaruhi pembentukan polibutadiene, antara lain waktu reaksi, jumlah katalisator, dan waktu alir gas butadiene. Yang dibahas di sini pengaruh lamanya waktu reaksi, jumlah katalisator dan lama waktu alir (volume monomer) terhadap berat molekul polimer dan persentase mikro struktur. *Hydroxyl termineted polibutadien* yang terbentuk berupa cairan kental bening dengan berat molekul terkecil 4000-9000 gr/mol, sementara berat molekul yang diinginkan adalah 2000-5000. Untuk mendapatkan polibutadiene dengan BM 2000-5000, komposisi yang cocok adalah pelarut 60 ml, waktu reaksi maksimum 48 jam, katalisator maksimum 1,5 gram dan waktu alir gas maksimum 30 menit. Dengan kondisi ini menghasilkan 1,4-cis 8,9-19,3%, 1,4-trans 6,7-10,7%, dan 1,2-vinil 73-82%. Jika dikehendaki trans lebih banyak daripada cis maka waktu reaksi yang diinginkan maksimum 36 jam.

Kata Kunci: *Hidroterminated polibutadien, Inisiator, Mikrostruktur*

## 1 PENDAHULUAN

Roket LAPAN menggunakan bahan bakar yang disebut propelan. Propelan ini tersusun atas binder, oksidator dan aditif bubuk aluminium. Binder merupakan *polimer organik poliuretan* yang dibuat dari reaksi antara HTPB dan TDI sebagai pemanjang rantai. Semua komponen propelan diperoleh secara impor. Kemandirian bahan baku propelan ini sangat

penting sehingga perlu diupayakan. HTPB disintesis secara polimerisasi dari gas butadiene dengan katalis logam. polimerisasi bisa berlangsung secara ionic dan radikal bebas. HTPB yang digunakan memiliki berat molekul tertentu. Pemilihan berat molekul ini dengan mempertimbangkan tenggang waktu penambahan oksidator.

Bahan *Hydroxyl Terminated Polibutadien* (HTPB) adalah polibutadiena yang terbentuk dari unit pengulangan monomer butadiena dengan gugus kedua ujungnya adalah gugus hidroksil. HTPB memiliki tiga isomer yaitu 1,2-vinil, 1,4-trans dan 1,4-cis. Produk komersial HTPB merupakan campuran dari ketiga isomer tersebut. Persentasi masing-masing struktur yang dominan akan mempengaruhi sifat mekanik polimer yang dihasilkan. Berdasarkan literatur, HTPB hasil polimerisasi dengan katalisator logam alkali (Natrium) dengan pelarut toluen akan menghasilkan struktur 1,2-vinil yang dominan. Sedangkan polimerisasi dengan katalisator Litium dengan pelarut parafin akan menghasilkan 1,4-cis dengan struktur 1,2-vinil dan 1,4-trans. Penurunan 1,2-vinil lebih besar daripada 1,4-trans. Oleh karena itu perlu dipelajari komposisi yang tepat untuk mendapatkan hasil yang maksimal dan sesuai dengan kebutuhan untuk propelan padat komposit. Reaksi polimerisasi butadien menjadi polibutadien merupakan reaksi polimerisasi *addisi* dengan pertumbuhan rantai secara serentak.

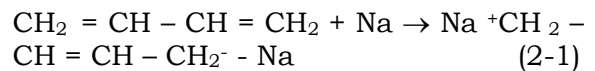
Propelan roket padat komposit terdiri dari fuel binder, oksidator dan additive. Roket modern saat ini hampir semua memakai bahan fuel binder poliuretan berbasis HTPB, karena memiliki sifat mekanik yang terbaik dan sifat energetik (Isp) yang tinggi. LAPAN sebagai lembaga penelitian di bidang peroketan membutuhkan kemampuan untuk dapat membuat HTPB untuk direaksikan dengan Toluene Diisocyanat (TDI) membentuk poliuretan sebagai *fuel binder*. Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan kondisi operasi yang terbaik agar didapat hasil yang maksimal yang memenuhi syarat sebagai fuel propelan padat komposit.

## 2 LANDASAN TEORI

Polibutadiena yang dikembangkan pada penelitian ini adalah Hydro-Terminated Polibutadiene dengan gugus

reaktif hidroksi pada kedua ujung rantai. Hydroterminated Polibutadiene dapat dibuat dari polimerisasi monomer butadiena dengan beberapa metode.

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan Polibutadiena dengan memakai inisiator logam Alkali Natrium, dengan reaksi sebagai berikut:



Pada proses polimerisasi ada 3 tahap reaksi yaitu,

### Inisiasi

*Inisiasi* adalah reaksi pemula, dimana sebagai awal pertumbuhan rantai, di sini *inisiator* akan menyerang ikatan rangkap monomer. Bila inisiator = I, monomer = M, maka laju reaksi pada tahap inisiator dapat dinyatakan sebagai berikut.

$$r_i = k_i [I^+]^2 \cdot [M] \quad (2-2)$$

$$r_p = k_p [I^+ \cdot M \cdot I^+] [M] \quad (2-3)$$

Laju reaksi yang disebabkan oleh reaksi inisiasi ( $r_i$ ) = laju reaksi terminasi, karena laju reaksi ionisasi berlangsung sangat cepat maka hubungan tersebut dapat dinyatakan dengan rumus sebagai berikut:

$$r_t = k_t [I^+ \cdot M \cdot I^+] \quad (2-4)$$

$$r_i = r_t = k_t [I^+ \cdot M \cdot I^+] \quad (2-5)$$

$$[I^+ \cdot M \cdot I^+] = r_i / k_t \quad (2-6)$$

### Propagasi

*Propagasi* adalah reaksi pertumbuhan, dimana monomer akan bereaksi membentuk rantai polimer lebih panjang, dengan mensubstitusikan pers 2-6 ke 2-3 didapat persamaan laju reaksi propagasi yang secara keseluruhan ditentukan dari laju reaksi yang paling lambat yaitu reaksi pada tahap propagasi.

$$r_p = k_p [M] [r_i / k_t] \quad (2-7)$$

Dengan berlangsungnya reaksi propagasi, monomer-monomer akan berkurang maka akan terjadi terminasi.

**Terminasi**

Pada reaksi terminasi ini. Karena monomer-monomer telah mulai berkurang maka inisiator sudah mulai kurang aktif untuk menyerang ikatan rangkap monomer, maka terjadi penghentian pertumbuhan rantai polimer maka laju reaksi dapat dicari dengan rumus sebagai berikut:

$$-d [ M ] / d t = r_i + r_p \tag{2-8}$$

dengan memasukkan rumus 2-5 ke rumus 2-8 maka laju reaksi polimerisasi

$$\frac{-d [ M ]}{d t} = (k_p \cdot k_i / k_t) [ I ]^2 [ M ]^2 \tag{2-9}$$

Laju reaksi polimerisasi dapat dipengaruhi oleh temperatur, hal ini dapat kita lihat pada persamaan Arrhenius yang dinyatakan sebagai berikut:

$$k = A e^{-E / RT} \cdot V (k \cdot c) \tag{2-10}$$

Keterangan:

- k = konstanta kecepatan reaksi
- A = faktor frekuensi
- E = energi aktivasi
- R = tetapan gas ideal (joule/mol K)
- V = kecepatan reaksi
- C = konsentrasi reaktan

Dari persamaan ini dapat disimpulkan bahwa peningkatan temperatur akan diikuti dengan membesarnya harga konstanta kecepatan reaksi, akan menaikkan kecepatan propagasi dan inisiasi dan juga akan mempengaruhi besarnya derajat polimerisasi rata-rata dan berat molekul rata-rata polimer yang

dapat dicari dengan rumus sebagai berikut:

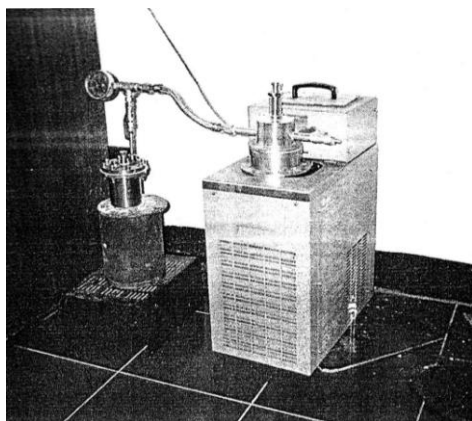
$$\overline{D P n} = V_P / V_1 \cdot \overline{M} = D P_n \cdot M_o \tag{2-11}$$

Keterangan:

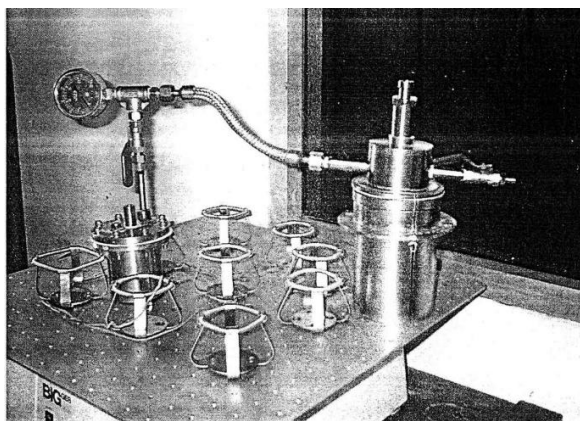
- $V_P$  = Laju reaksi propagasi
- $V_i$  = Laju reaksi inisiasi
- $\overline{D P n}$  = derajat polimer rata-rata
- $\overline{M}$  = berat molekul rata-rata
- $M_o$  = Berat molekul monomer

**3 METODOLOGI**

Siapkan semua bahan, reaktor B dimasukkan kedalam pendingin dengan suhu -20°C. Alirkan gas Butadiena selama waktu yang ditentukan. Siapkan reaktor A yang sudah bersih dan kering lengkap dengan pengaduk dan thermometer. Masukkan pelarut dan katalis, dalam keadaan terbuka. Panaskan pada suhu 117° C sambil diaduk selama 30 menit (sampai mendidih). Setelah mendidih buka kran B alirkan sebentar gas butadien untuk mengusir udara yang ada dalam reaktor A. Lalu tutup semua kran A, dan buka kran B untuk mengalirkan gas Butadien yang dalam penampungan (reaktor B) ke reaktor A. Lakukan pengadukan selama waktu yang ditentukan reaksi berlangsung pada suhu kamar. Lalu lakukan terminasi dengan mengalirkan gas Etilen Oksida. Tunggu selama 1 jam buka reaktor untuk mengambil hasil, Lalu cuci dengan metanol sampai terpisah hasil yang berupa larutan kental dengan larutan pencuci. Hasil siap untuk dianalisa (Gambar 3-1).



a. Reaktor B dalam pendingin



b. Proses reaksi

Gambar 3-1:Rangkaian alat proses

#### 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

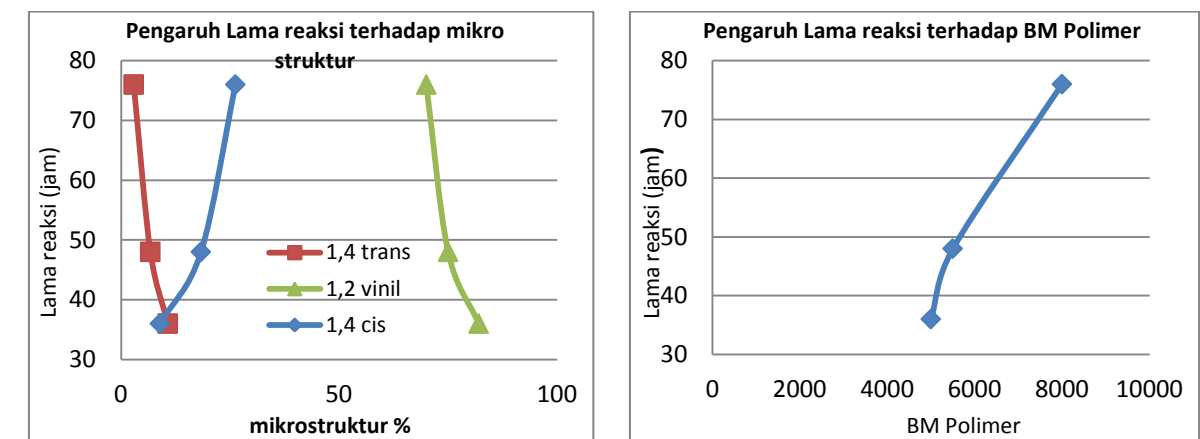
Dilihat secara visual Polibutadien terjadi, yaitu terjadinya perubahan viskositas larutan kental bening, lalu dilakukan analisa berat molekul dan mikro struktur yang terjadi dapat dilihat pada Tabel 4-1. Visualisasi hasil Tabel 4-1 dapat dilihat pada Gambar 4-2a dan Gambar 4-2b Gambar 4-2a adalah pengaruh struktur mikro terhadap lama reaksi, sedang Gambar 4-2b pengaruh berat molekul terhadap lama reaksi.

Makin lama waktu reaksi, makin besar berat molekul polimer rata-rata. Peningkatan berat molekul ini mengikuti meningkatnya panjang rantai. Pada keadaan ini terjadi penurunan banyaknya struktur 1,4-trans. Untuk kelenturan dibutuhkan vinil dan tran yang banyak. Sedangkan untuk kebutuhan fuel berat

molekul rata-rata yang diinginkan adalah sekitar 3000-5000. Karena panjang rantai berpengaruh kepada kekentalan atau kepadatan polimer, untuk itu perlu pengaturan semua variabel yang menyangkut kepada proses, karena semua saling terkait terhadap sifat-sifat mekanik polimer dapat dilihat dari Tabel 4-2, dan Tabel 4-3. Visualisasi hasil bisa dilihat pada Gambar 4-3 dan Gambar 4-4. Gambar 4-3a adalah pengaruh mikrostruktur terhadap jumlah katalis, sedangkan Gambar 4-3b merupakan pengaruh berat molekul terhadap jumlah katalis. Gambar 4-4a adalah pengaruh mikrostruktur terhadap waktu alir, sedangkan Gambar 4-4b merupakan pengaruh berat molekul terhadap jumlah katalis pada waktu alir optimal.

Tabel 4-1:HASIL PENGARUH LAMA WAKTU REAKSI

Komposisi			Hasil			
Pelarut	Katalis	lamareaksi	1.4 cis %	14.tran %	1.2 vinil %	BM gr/mol
60 ml	1.5 gr	36 jam	8,9	10,7	82	5000
60 ml	1,5 gr	48 jam	18,3	6,7	75	5500
60 ml	1,5gr	76 jam	26,2	2,9	70	8000



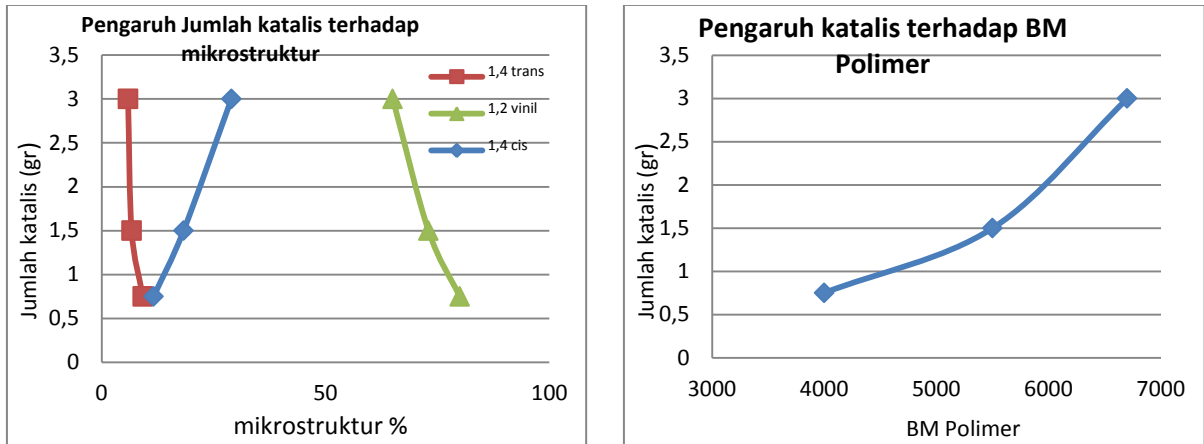
Gambar 4-2: Hasil polimerisasi dengan kondisi proses tabel 4-1

Tabel 4-2:HASIL PENGARUH JUMLAH KATALISATOR

komposisi			Hasil			
Pelarut	Katalis	Lama reasi	1,4 cis %	1.4 tran%	1,2 vinil%	BM gr/mol
60 ml	0,75 gr	48 jam	11,6	9,2	80	4000
60 ml	1,5gr	48 jam	18,3	6,7	73	5500
60 ml	3,00 gr	48 jam	29	5,9	65	6700

Jumlah katalisator dan lama reaksi hampir sama pengaruhnya, dimana semakin banyak katalisator maka berat molekul rata-rata polimer akan meningkat, karena semakin banyak jumlah katalisator maka jumlah monomer yang bereaksi secara serentak makin banyak sehingga waktu terminasi, berat molekul masih memiliki panjang rantai yang relatif panjang dan apabila jumlah katalisator

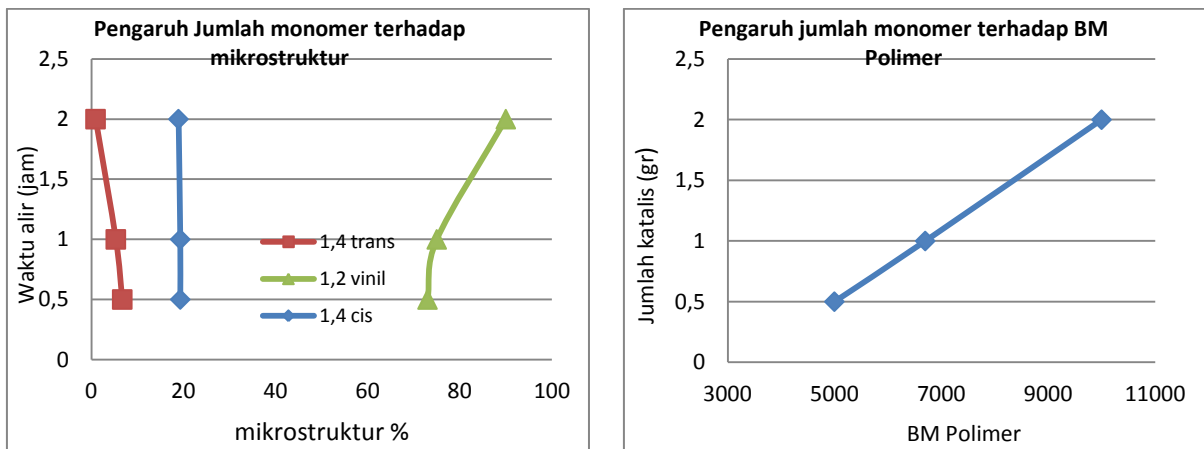
lebih sedikit, maka polimer yang tumbuh semakin lama, karena pertumbuhan yang lebih sedikit sehingga berat molekul jadi kecil, untuk mikro struktur semakin banyak katalisator mikro struktur 1.4. tran akan turun karena bila katalisator banyak waktu reaksi semakin lama 1.4. tran akan turun maka kelenturan akan kecil.



Gambar 4-3: Visualisasi Hasil dengan kondisi proses Tabel 4-2

Tabel 4-3: PENGARUH JUMLAH MONOMER

Komposisi			Hasil			
Pelarut	katalis	monomer	1,4 cis %	1,4 tran %	1,2 vinil %	BMgr/mol
60 ml	1.5 gr	0,5 jam	19,3	6,7	73	5000
60ml	1,5 gr	1,0 jam	19.3	5,3	75	6700
60 ml	1,5 gr	2 jam	18,9	0,9	90	10000



Gambar 4-4: Visualisasi hasil dengan kondisi proses Tabel 4-3

Pada penelitian ini jumlah monomer seharusnya diukur dengan volume, karena keterbatasan alat monomer hanya bisa diukur dengan lama pengaliran gas Butadiene. Hasil berat molekul dapat dilihat dimana makin lama waktu alir, makin besar berat molekul, Hal ini disebabkan oleh makin banyak monomer yang tersedia makin besar kemungkinan terjadinya perpanjangan rantai. Makin panjang rantai polimer makin kental larutan hasil. Polimer kental menunjukkan berat molekul tinggi. Untuk mikrostruktur hasil berdasarkan jumlah monomer yang diukur dengan lama waktu alir dari hasil penelitian ini masih belum bisa ditentukan. Karena mikrostruktur selain dipengaruhi oleh banyaknya monomer dan waktu alir gas Butadiene, juga dipengaruhi oleh jenis pelarut dan jenis katalisator, Pelarut yang sama dengan katalis yang berbeda akan mempengaruhi mikrostruktur polimer.

## 5 KESIMPULAN

Dilihat dari hasil polimerisasi dan hasil analisa mikrostruktur, viskositas dan berat molekul Polimer Polibutadien terbentuk, tetapi berat molekul rata-rata masih tinggi sehingga HTPB ini belum bisa digunakan. Untuk bisa digunakan perlu dilakukan variasi komposisi agar menghasilkan HTPB dengan BM yang diinginkan. Variasi komposisi itu meliputi jumlah katalisator, jenis katalisator, lama reaksi, suhu reaksi, jumlah pelarut, jenis pelarut, jumlah monomer dan kecepatan pengaduk. HTPB yang diinginkan merujuk pada sifat-sifat fisik dan sifat mekanik seperti *crosslink* (ikatan silang) yang terjadi berpengaruh besar kepada kekerasan dan *rigiditas* polimer. Makin besar *crosslink* yang terjadi, makin rapat struktur polimer dan semakin keras. Berat molekul biasanya ditunjukkan dari terjadinya

kekentalan. Makin kental larutan hasil makin tinggi berat molekul yang terjadi. Dari hasil penelitian dan uraian pembahasan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut: sebab berat molekul polibutadiene yang diharapkan antara 2000-5000 dengan mikrostruktur 1,4-trans lebih dominan dibanding 1,4-cis. Untuk bisa mencapai Polibutadiene dengan BM 2000-5000, maka komposisi yang cocok adalah pelarut 60 ml, waktu reaksi maksimum 48 jam, katalisator maksimum 1,5 gram, dan waktu alir gas 30 menit. Dengan kondisi ini menghasilkan mikrostruktur 1,4-cis 8,9-19,3%, 1,4-trans 6,7-10,7%, dan 1,2-vinil 73-82%. Jika dikehendaki *trans* lebih banyak daripada *cis* maka waktu reaksi yang diinginkan maksimum 36 jam. Lebih dari 36 jam akan dihasilkan jauh lebih besar *cis* daripada *trans*.

## DAFTAR RUJUKAN

- Flory, J., 1969. *Principles of Polymer Chemistry.*, p.35 Cornell University Press, London.
- Manjari R., Pandureng L, P., Somasundaran, U. I., and Sriram, T., 1994. *Structure-Property Relationship of HTPB Based Propellants* Vol III, Journal Polymer Applied Science 55, hal 436-442.
- Odian., G., 1970. *Principles of Polymerization*, McGraw Hill Book Company, New York pp 312-339.
- Rabek, J.F, 1980. *Experimental Methode in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Sandler S. R., 1994. *Polymer Syntheses*, Volume II, Second edition, pp 165-173 Academic Press, Inc, Harcourt Brace & Company, Publishers, Boston.