

Optimalisasi Mekanisme Reaksi Polimerisasi Butadiene Terhadap Sifat-Sifat Fisik Dan Mekanik Polibutadiene

Oleh :

Geni Rosita

E mail: genirosita@yahoo.co.id

Abstrak

Butadiene (1,3 butadiene) adalah salah satu hasil utama dari industri petrokimia, dengan adanya ikatan rangkap pada butadiene maka butadiene dapat dipolimerisasi menjadi polibutadiene berupa Hidroxy terminated polibutadiene (HTPB) dimana bila direaksikan dengan isosianat akan menjadi poliuretan yang dapat digunakan sebagai fuel binder propelan padat komposit.

HTPB pada penelitian ini adalah hasil polimerisasi butadiene menjadi polibutadiene dan merupakan bahan utama untuk binder propelan roket padat yang digunakan sebagai pengikat oksidator dengan berat molekul rata-rata 2000 – 5000 dan mikro struktur 1.2 vinil, 1.4 cis dan 1.4.trans yang diharapkan adalah dengan perbandingan 30 : 40 : 30. Pada polimerisasi ini kita memakai beberapa katalisator logam natrium, lithium dan hydrogen peroksida dengan jumlah katalisator bervariasi, sedangkan pelarut yang dipakai Toluene, parafin, pentane hexane dan tetrahidrofuran dengan jumlah yang berbeda, lama reaksi, jumlah monomer, Suhu bervariasi. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan mikrostruktur dan berat molekul sesuai dengan yang diinginkan untuk dapat dipakai sebagai fuel binder pada propelan roket padat.

Abstract

Butadiene (1,3 butadiene) is one of the main results of the petrochemical industry, with the double bond in the butadiene. butadiene can be polymerized to form hidroxy terminated polibutadiene (HTPB) which when reacted with isocyanates would be a polyurethane binder can be used as fuel propellant solid composite.

HTPB in this study is the result of the polymerization of butadiene into polibutadiene and is the main ingredient of solid rocket propellant binder that is used as a binder oxidizer with an average molecular weight of 2000 - 5000 and the micro-structure of vinyl 1.2, 1.4 trans 1.4.cis expected and is by comparison 30: 40: 30. In this polymerization are taking some sodium metal catalyst, lithium and hydrogenperoxide by varying the amount of catalyst, whereas the toluene solvent used, paraffin, methanol and butanol pentane with a number of different, long reaction. amount of monomer. Temperature, varies. This is done for microstructural and molecular weight as expected to be used as fuel binder in solid rocket propellant

1. PENDAHULUAN.

Hidroxy terminated polibutadiene (HTPB) merupakan bahan utama dalam sistem propulsi padat antariksa yang disebut propelan padat. Beberapa persyaratan yang harus dimiliki agar dapat berfungsi sebagai propelan padat antara lain: Impuls spesifik tergantung dari kerapatan atau density yang tinggi, kecepatan pembakaran yang sesuai dengan tekanan operasi, suhu pembakaran tinggi serta berat molekul setelah pembakaran rendah, selain itu terdapat juga persyaratan yang lain seperti: stabilitas dalam penyimpanan, tidak mudah meledak, tidak beracun dan mudah diproses. Polibutadien yang dipakai untuk keperluan binder adalah HTPB dengan fungsi sebagai perekat oksidator dan bubuk logam. Binder propelan terbaik sampai saat ini adalah poliuretane berbasis HTPB berupa berupa cair dan viscos, bila direaksikan dengan isosianat terjadi pematatan karena terbentuk ikatan silang, sifat-sifat fisik, mekanik dan kimia poliuretan yang dihasilkan tergantung pada komposisi HTPB. Berdasarkan teori Isp bisa mencapai 250/ detik dengan suhu pembakaran cukup tinggi (3000⁰ K) dan berat molekul hasil pembakaran rendah 28 gr/mol.

Butadiene adalah senyawa hidrokarbon yang mempunyai ikatan rangkap dan juga mempunyai senyawa yang reaktif, dengan adanya ikatan rangkap pada butadiene menyebabkan butadiene dapat dipolimerisasi secara adisi, baik secara ionik maupun secara radikal bebas. Sebelum kita melakukan polimerisasi gas butadiene sebaiknya kita kenali dulu sifat-sifat fisik dan sifat kimia butadiene.

Tabel 1. Sifat-sifat fisik dan kimia butadiene

Densitas (kg/ m) pada,	393 K : 621,1 298 K : 624.9
Berat molekul,	54,09
Titik didih,	101333,33 Pa (K) : 268,59
Panas pembakaran,	298 K 101333,33 Pa (J /mol) : 25.5. 10 ⁴
Panas polimerisasi,	(J/mol): 72,85.10 ³
Panas penguapan,	(J/K) pada 298 K: 38.6.10 ⁴
Kelarutan dalam air pada,	298 K (ppm) : 735
Tekanan kritis,	Pa :43.27.10 ⁵
Temperatur kritis,	(K) : 425
Tekanan uap,	273 K (Pa) : 12.14.10 ⁴
Panas pembentukan ,298 K	Gas 101333,33 Pa (j/mol)110,24.10 ³ .Cair 88,80.10 ³
Batas explosive di udara	: 2 – 11,5 (%)
Titik beku	101333,33 Pa (K) : - 108,915

Gas butadiene adalah gas yang tidak berwarna, berbau aromatik, tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik seperti tetrahidrofur, eter, dan alkohol. Mempunyai sifat beracun yang rendah, menyebabkan iritasi pada kulit pada konsentrasi yang tinggi, membentuk peroksida jika kontak dengan udara dalam waktu yang cukup lama, mudah meledak dan mudah terpolimerisasi.

Tujuan penelitian ini untuk menentukan komposisi monomer dan katalisator, jenis pelarut dan jenis katalisator serta suhu reaksi yang dapat mempengaruhi hasil polimerisasi.

2. METODOLOGI

Untuk proses polimerisasi gas butadiene menjadi polibutadiene (HTPB) semua reaksi dilakukan dalam reaktor berupa autoclaf kapasitas 1L yang dilengkapi dengan pemanas, pengaduk, termometer dan pendingin. Semua bahan katalisator, pelarut dan gas butadiene sebagai monomer masuk jadi satu kedalam reaktor, sebelum melakukan reaksi terlebih dahulu reaktor harus divakum untuk menghilangkan udara yang ada dalam tabung karena reaksi harus bebas dari udara, reaktor yang telah diatur suhunya dialirkan gas butadiene dengan kecepatan alir dan tekanan tertentu lakukan pengadukan selama waktu yang telah ditentukan dan lakukan terminasi dengan etilene oxide biarkan kira-kira 15 menit sambil diaduk. Lalu reaktor di buka dan hasil reaksi dicuci dengan methanol, terjadi dua lapisan lalu dipisahkan yang berwarna putih dan kental adalah HTPB, hasil yang telah dicuci dikeringkan dioven untuk menghilangkan pelarut yang tersisa. Selanjutnya lakukan analisa mikrostruktur dan analisa berat molekul polimer.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini fokus utama adalah perubahan mikro struktur dan berat molekul yang terjadi dengan memvariasikan diantaranya : suhu operasi, perbandingan katalisator dan monomer, jenis pelarut dan jenis katalisator, karena persentase mikrostruktur dan jumlah berat molekul pada polibutadiene hasil polimerisasi sangat berpengaruh bila direaksikan dengan isosianat. Jika mikrostruktur cis 1.4 yang dominan pada binder, bila direaksikan dengan isosianat hasil reaksi cenderung lembek dan elastis (ini yang diinginkan untuk fuel binder). Jika mikrostruktur 1.4 trans yang dominan bila direaksikan dengan isosianat, fuel binder yang terbentuk elastis tapi lebih keras dan kurang lentur. Jika 1.2 vinil terlalu dominan bila direaksikan dengan isosianat, fuel binder yang terbentuk cenderung getas, kurang elastis dan kurang lentur. Jika berat molekul terlalu tinggi biasanya diikuti oleh viskositas yang tinggi polibutadiene akan lebih kental.

Hasil analisa

Tabel : 3.1. Pengaruh suhu reaksi terhadap mikro struktur HTPB hasil polimerisasi butadiene dengan pelarut Tetrahidrofur

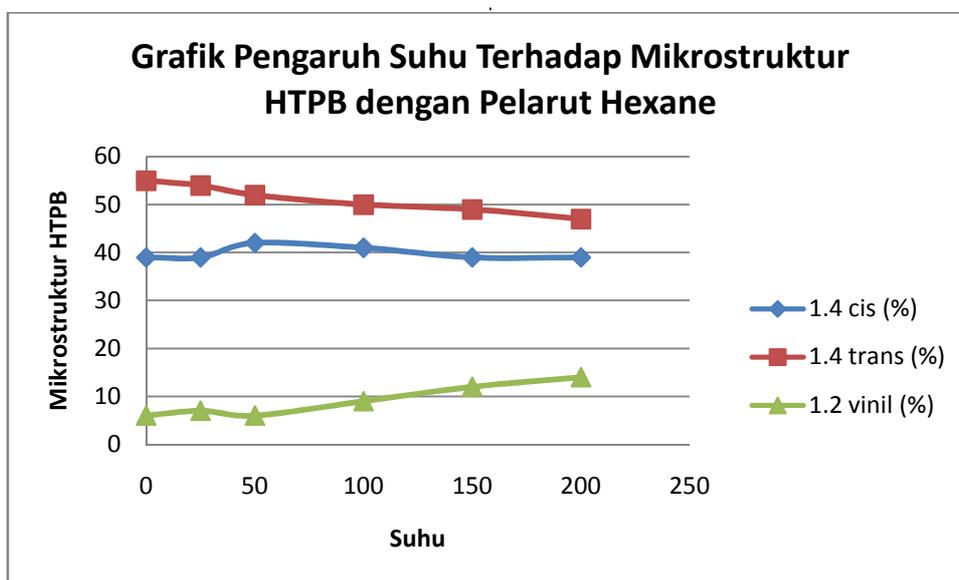
Suhu (^o C)	Hasil analisa		
	1.4. cis (%)	1.4. tran (%)	1.2 .vinil (%)

0	19	24	57
25	24	42	34
50	24	44	32
100	34	50	27
200	35	58	8
300	35	61	4

Bila suhu reaksi naik akan mempengaruhi laju reaksi karena kenaikan temperatur akan diikuti oleh kenaikan harga konstanta kecepatan reaksi, sedangkan pada reaksi polimerisasi kenaikan suhu reaksi akan mengakibatkan kecepatan inisiasi dan kecepatan propagasi akan meningkat yang akan mempengaruhi besarnya derajat polimerisasi rata-rata dan berat molekul rata-rata. Laju reaksi polimerisasi sama dengan laju pengurangan monomer –monomer, karena monomer akan bereaksi dan akan memperpanjang rantai, dengan terbentuk perpanjangan rantai maka berat molekul polimer akan meningkat.

Tabel : 3.2. Pengaruh suhu reaksi terhadap mikro struktur HTPB hasil polimerisasi butadiene dengan pelarut Hexan

Suhu (°C)	Hasil analisa		
	1.4. cis (%)	1.4.tran (%)	1.2. vinil (%)
0	39	55	6
25	39	54	7
50	42	52	6
100	41	50	9
150	39	49	12
200	39	47	14



Pada tabel diatas dapat kita lihat dengan memakai pelarut hexane semakin tinggi suhu reaksi, kecepatan reaksi semakin meningkat, bila kecepatan reaksi semakin tinggi maka energi kinetik yang dimiliki molekul-molekul zat pereaksi semakin banyak, sehingga makin banyak tumbukan antar molekul yang menghasilkan reaksi mikrostruktur 1.4 cis stabil dan mikrostruktur 1.2 vinil naik tapi persentase yang dominan adalah mikrostruktur 1.4 trans. Untuk pembuatan fuel binder ini perlu diperhatikan komposisi dan suhu reaksi karena pada polyol HTPB bila mikrostruktur 1.4 trans tinggi hasil reaksi dengan isosianat keras dan kaku.

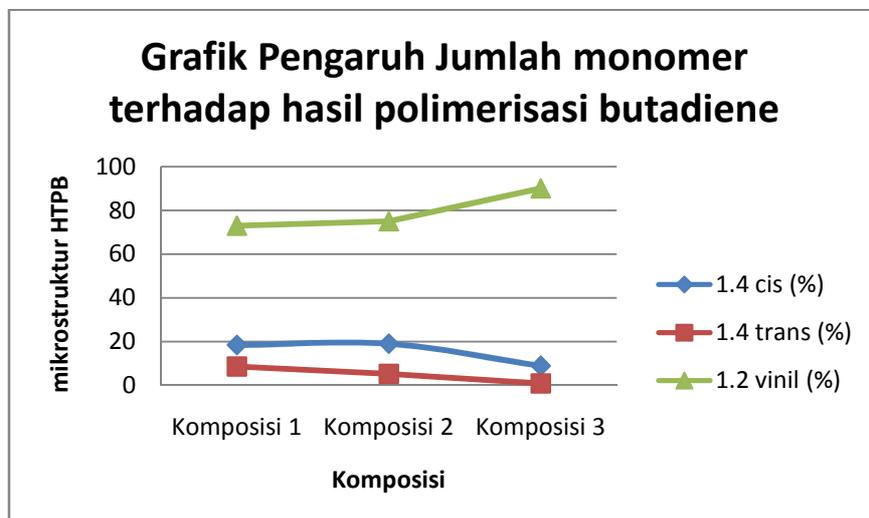
Tabel: 3.3. Pengaruh jenis katalisator dan jenis pelarut terhadap mikro struktur HTPB hasil polimerisasi butadien .

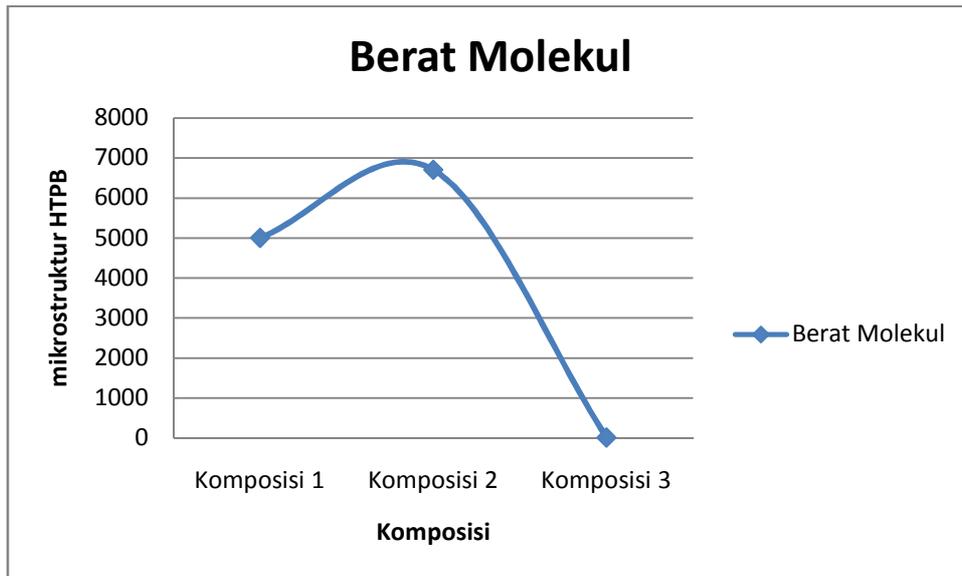
Jenis katalisator	Nama pelarut	Hasil analisa		
		1.4. cis (%)	1.4 .tran (%)	1.2 .vinil (%)
Litium (Li)	Tetrahidrofuran	8	12	80
Natrium (Na)	Tetrahidrofuran	0	9	91
Kalium (K)	Tetrahidrofuran	gagal	Gagal	gagal
Litium (Li)	Hexan	24	68	8
Natrium (Na)	Hexan	0	73.38	26.62
Kalium (K)	Hexan	gagal	Gagal	gagal
Litium (Li)	Pentan	30.11	54.36	15.53
Natrium (Na)	Pentan	13	22	65
Kalium (K)*	Pentan	13	42	45

Disini dapat kita lihat hasil analisa pengaruh jenis katalisator dan jenis pelarut seperti katalisator litium antara pelarut tetrahidrofuran, hexan dan pentane masing-masing hasilnya berbeda, karena pelarut sebagai medium akan berpengaruh terhadap reaksi, terutama terhadap ketetika dan struktur rantai dan struktur rantai akan mempengaruhi mikrostruktur dan berat molekul polimer yang terjadi dapat dilihat pada grafik hasil analisa katalisator litium dengan pelarut tetrahidrofuran. Mikrostruktur yang terjadi 1.2 vinil dominan lalu 1.4 trans dan 1.4 cis lebih rendah, sedangkan litium dengan pelarut hexane 1.4 tran dominan dan diikuti 1.4 cis dan 1.2. vinil. Untuk katalisator litium dengan pelarut pentane, mikrostruktur yang terjadi dominan 1.4 trans diikuti 1.4 cis dan 1.2 vinil. Untuk katalisator natrium pelarut tetrahidrofuran mikro struktur 1.4 cis tidak terjadi dan didominasi oleh 1.2 vinil, pelarut hexane 1.4 cis tidak terbentuk tapi dominan 1.4 trans sedangkan untuk pelarut pentane hasilnya 1.2 vinil tetap dominan tapi 1.4 cis dan 1.4 trans sebanding. Sementara untuk katalisator Kalium kita belum berhasil.

Tabel 3.4. Pengaruh jumlah monomer terhadap hasil polimerisasi butadiene

Komposisi			Hasil Analisa			
Monomer Lama alir	Katalisator Grm	Pelarut ml	1.4 Cis (%)	1.4 Tran (%)	1.2 vinil (%)	BM
0.5 jam	1.5	60	18.4	8.6	73	5000
1 jam	1.5	60	19	5.3	75	6700
2 jam	1.5	60	8.9	0.9	90	10.000

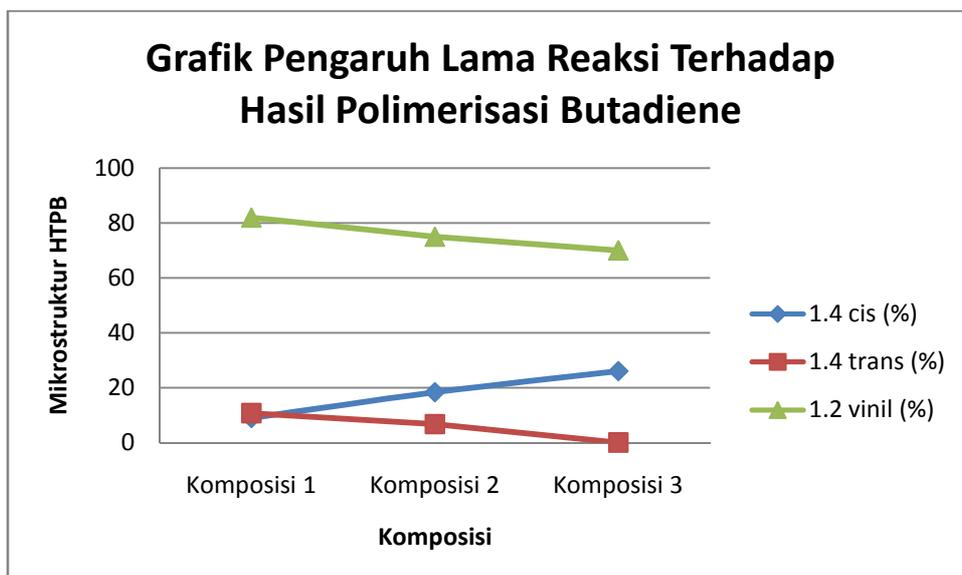


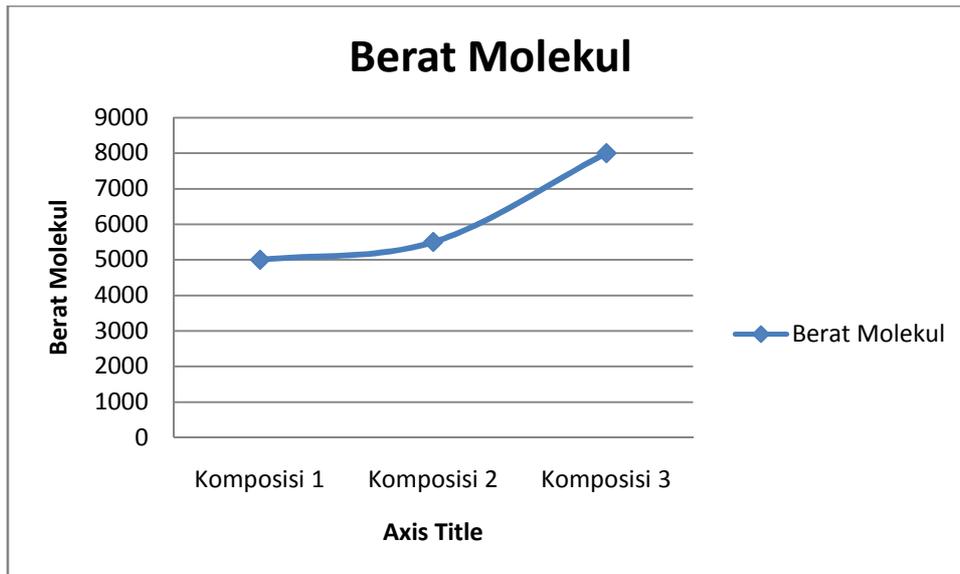


Disini dapat kita lihat pengaruh jumlah monomer terhadap hasil polimerisasi dimana 1.4 cis stabil, 1.4 trans turun sekali, 1.2 vinil naik dan berat molekul polimer juga akan jadi besar. hal ini mungkin pada perbandingan jumlah monomer dan jumlah katalisator pada penelitian ini tidak seimbang, karena bila katalisator tersedia sedikit dan monomer banyak maka pertumbuhan rantai akan lama, bila reaksi terlalu lama maka mikrostruktur 1.4 trans akan turun sesuai dengan teori, untuk itu perlu dicari lagi komposisi yang tepat.

Tabel 3.5 Pengaruh lama waktu reaksi terhadap hasil polimerisasi butadiene.

Komposisi			Hasil Analisa			
Pelarut	Katalisator	Lama reaksi	1.4 cis (%)	1.4 tran (%)	1.2 vinil (%)	Berat molekul
600 ml	1.5 grm	36 jam	8.9	10.7	82	5000
600 ml	1.5 grm	48 jam	18.3	6.7	75	5500
600 ml	1.5 grm	76 jam	26	2.9	70	8000

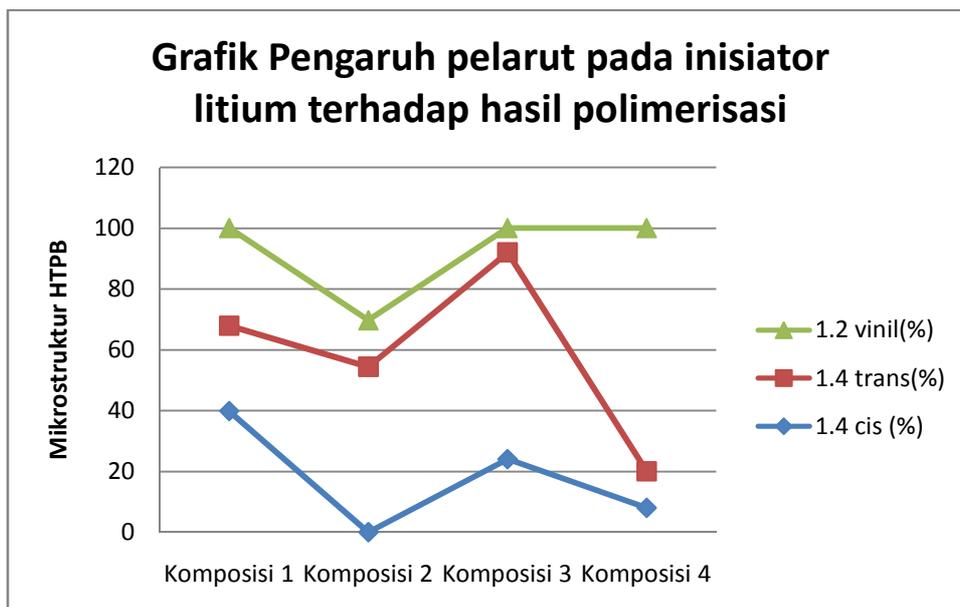




Pada tabel diatas dapat dilihat hasil polimerisasi dimana terlihat semakin lama reaksi maka berat molekul rata-rata semakin naik, sesuai dengan meningkatnya panjang rantai, Untuk jumlah katalisator yang sama, semakin lama proses polimerisasi berlangsung maka berat molekul semakin tinggi, karena semakin lama reaksi maka pertumbuhan rantai semakin panjang, otomatis berat molekul akan semakin besar, bila berat molekul polimer tinggi viskositas meningkat dan polimer yang terjadi lebih kental, sedangkan yang diharapkan viskositas rendah poimer yang terbentuk lebih encer dan bila direaksikan dengan toluendiisosiannat akan elastis dan tidak bergelembung. Semakin lama reaksi terlihat hasil analisa mikro struktur 1.4 cis naik, 1.4 trans turun dan vinil 1.2 juga menurun tapi tidak setajam turunnya 1.4 trans.

Tabel .3.6 Pengaruh jenis pelarut pada inisiator Litium terhadap hasil polimerisasi

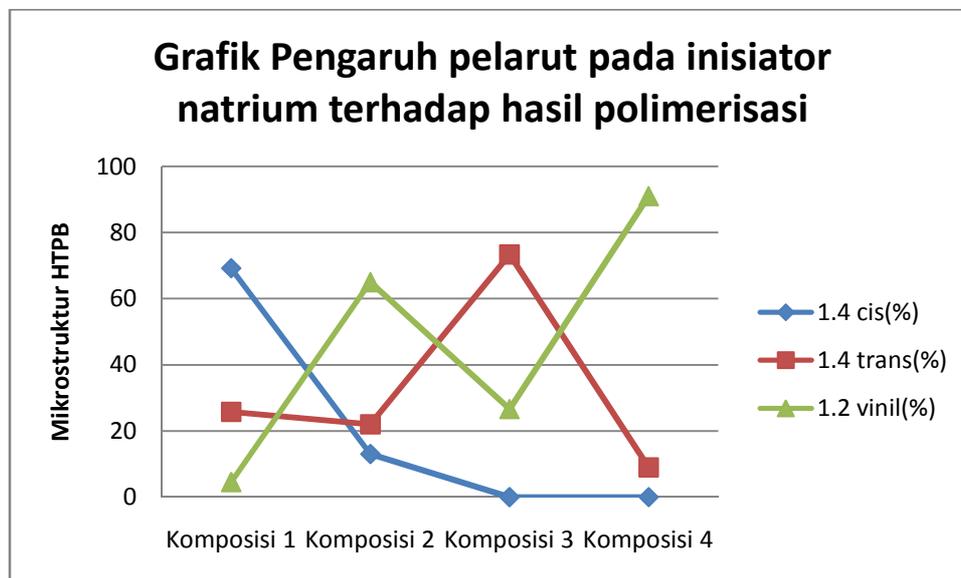
Komposisi		Hasil Analisa		
Inisiator	Pelarut	1.4 cis (%)	1.4 tran (%)	1.2 vinil (%)
Litium	Parafin	39.8	28.1	32.1
Litium	Pentan	30,11	54.36	15.3
Litium	Hexan	24	68	8
Litium	THF	8	12	80



Dilihat dari data diatas pada inisiator litium dengan beberapa pelarut untuk mikrostruktur yang tepat adalah pelarut paraffin karena mikrostruktur yang dihasilkan sebanding antara cis, trans dan vinil dan untuk pelarut THF masih bisa dipakai sebagai binder tapi disini untuk mendapatkan fuel binder yang elastis harus bisa mencari perbandingan antara binder dan isosianat karena bila trans lebih tinggi dari cis kita pasti akan banyak memakai isosianat, bila isosianat banyak poliuretan yang terbentuk akan keras dan kurang elastis atau cenderung kaku. Untuk inisiator litium pelarut pentane dan hexane tidak bisa dipakai untuk binder.

Tabel 3.7. Pengaruh jenis pelarut pada inisiator Natrium terhadap hasil polimerisasi

Komposisi		Hasil Analisa		
Inisiator	Pelarut	1.4 cis (%)	1.4.tran (%)	1.2 vinil (%)
Natrium	Toluen	69.16	25.79	4.55
Natrium	Pentan	13	22	65
Natrium	Hexan	0	73.38	26.62
Natrium	THF	0	9	91



Untuk inisiator natrium dilihat dari hasil analisa berdasarkan pelarut, pelarut yang tepat adalah toluene karena cis lebih banyak, bila cis banyak pemakaian isosianat akan lebih sedikit maka poliuretane hasil reaksi HTPB dengan isosianat lebih elastis dan cenderung tidak terjadi gelembung udara sedangkan untuk pelarut Pentane masih bagus tetapi karena vinilnya lebih tinggi, secara teori bila vinil lebih tinggi hasil reaksi dengan isosianat kurang elastis namun tidak kaku. Seperti bila kebanyakan 1.4.trans maka untuk mendapatkan poliuretane berbasis HTPB harus bisa mencari perbandingan yang tepat karena, bila isosianat terlalu sedikit hasil reaksi akan lama dan lembek. Bila isosianat kebanyakan reaksi dengan HTPB akan menimbulkan banyak gelembung udara yang dipakai adalah yang tidak ada gelembung udara. Untuk pelarut THF dan Hexane tidak bisa diterapkan sebagai binder karena tidak ada mikrostruktur 1.4 cis atau bisa dipakai untuk keperluan lain

VI. KESIMPULAN .

Dilihat dari hasil analisa polimerisasi dapat diambil kesimpulan bahwa hasil polimerisasi berdasarkan mikrostruktur dan berat molekul polimer tergantung kita mengatur komposisi. Untuk mendapatkan hasil yang diinginkan karena jumlah dan jenis katalisator dan pelarut serta suhu dapat mempengaruhi mikrostruktur dan berat molekul hal ini dapat dilihat pada tabel seperti katalisator natrium antara pelarut heksane dan pelarut toluene hasil mikrostruktur dan berat molekul akan berbeda, begitu juga sebaliknya pelarut sama tapi katalisator berbeda dengan proses yang sama hasil

akan berbeda sebagai mana terlihat pada table 3.3 dimana katalisator natrium dengan pelarut THF tidak menghasilkan mikro struktur 1.4 cis 1.2 vinil tinggi sekali, pada pelarut hexane mikrostruktur 1.4.cis juga tidak ada tapi yang dominan mikrostruktur 1.4 trans sedangkan pada pelarut pentane mikrostruktur yang terbentuk lengkap tapi tetap dominan 1.2 vinil. Disini dapat kita lihat jenis pelarut dan jenis katalisator masing-masing mempengaruhi hasil polimerisasi, masing – masing pelarut sama katalisator berbeda mikrostruktur yang didapat juga berbeda, begitu juga sebaliknya katalisator sama tapi pelarut berbeda hasilnya juga berbeda, dengan suhu reaksi, lama reaksi, jumlah/ jenis katalisator berbeda dan jumlah/ jenis monomer berbeda juga berbeda hasil polimerisasi karena masing perbedaan akan mempengaruhi kinetika reaksi. Dari hasil analisa ini semua dapat diambil kesimpulan pada proses polimerisasi kita bisa mengatur komposisi dan memilih pelarut dan jenis katalisator sendiri untuk mendapatkan hasil sesuai dengan kebutuhan minimal yang mendekati, walaupun ada saja gangguan yang diluar dugaan.

DAFTAR PUSTAKA

- Eberly, KC. and JOHNSON, BL., 1948, “ *Vapor Phase Polymerization Of 1,3 Butadiene with Sodium* “, J. Polymer ., Sci., 2 vol III.
- Florry, PJ., 1969 “ *Principles of Polymer Chemistry.* “ , Cornell University Press London hal 203 – 230.
- Geni Rosita “ *Analisis hasil polimerisasi butadiene secara anionic dengan katalisator Litium dan natrium* Proseding seminar Nasional Iptek Dirgantara VIII november 2004 Lembaga Penerbangan dan Antariksa Nasional jakarta
- Kuntz, I and Gerber, A., 1960, *The Butyllitium Initiated Polymerization of 1.3 Butadiene*, J. Polymer.Sci., I, I-4
- Nuryanto. Agus , 1992 *Resin Polybutadiene Sebagai Fuel Binder Dalam Sistem Propulsi Antariksa* “ kompresi Antariksa Nasional, Jakarta
- Richardson, W.S ., 1954, “ *The Microstructure of Diene Polymers. II . Polyisopren and Polybutadiene Pressure* “, J.Polymer Sci., 70 vol. XIII.
- Rabek, J.F. 1980 *Experimental Methode in Polymer Chemistry* , John Wiley & Sons, Chichester.

DAFTAR RIWAYAT HIDUP PENULIS

DATA UMUM

Nama Lengkap : Geni Rosita
Tempat & Tgl. Lahir : Bukittinggi
Jenis Kelamin : Wanita
Instansi Pekerjaan : LAPAN
NIP. / NIM. : 19571014 198903 2 001
Pangkat / Gol. Ruang : IV a
Jabatan Dalam Pekerjaan : Peneliti
Agama : Islam
Status Perkawinan : Nikah

DATA PENDIDIKAN

SLTA : Tahun: 1980
STRATA 1 (S.1) : Tahun: 1986

ALAMAT

Alamat Rumah : Vila Dago Pamulang, alam asri 3. Blok j 17 no 3.
Telp. : (021) - 74634206 HP. : 08129727524

Alamat Kantor / Instansi : LAPAN, Rumpin - Bogor
Telp. : 021-70289767 Fax. : 7590381
E-mail : genirosita@yahoo.co.id