

Majalah



# LAPAN

VOL. 4

NO. 1

MARET 2002

- |                          |   |         |
|--------------------------|---|---------|
| <input type="checkbox"/> | PENGARUH "CATALYST-COCATALYST RATIO" PADA LAJU POLIMERISASI ASETILEN (KATALIS ZIEGLER-NATTA)<br>Loekman Satibi .....                        | 1 - 10  |
| <input type="checkbox"/> | PERUBAHAN MODULUS ELASTIS AKIBAT VARIASI KOMPOSISI CTPB, MAPO DAN EPON<br>Geni Rosita .....   | 11 - 18 |
| <input type="checkbox"/> | PENELITIAN KEBISINGAN DI SISTEM GENERATOR DAN DAERAH SEKITAR PLTU SURALAYA SERANG BANTEN<br>Chunaeni Latief, Afif Budiyo, Ekaningtyas ..... | 19 - 31 |
| <input type="checkbox"/> | PENGARUH TEMPERATUR PENGADUKAN PADA CTPB ELASTOMER TERHADAP VISKOSITAS DAN GEL POINT<br>Geni Rosita .....                                   | 32 - 41 |
| <input type="checkbox"/> | PREDIKSI KINERJA MOTOR ROKET KENDALI PROPELAN HTPB KONFIGURASI HOLLOW<br>Bagus H. Jihad, Saeri .....  | 42 - 48 |
| <input type="checkbox"/> | EKSISTENSI GELOMBANG PLANETER DI IONOSFER<br>Buldan Muslim, Anwar santoso .....   | 49 - 55 |
| <input type="checkbox"/> | PENELITIAN AWAL PEMBUATAN MATERIAL TAHAN PANAS SEBAGAI BAHAN ALTERNATIF UNTUK NOSEL<br>Elly Rosman, Kamidjo Herusulistyo .....              | 56 - 64 |
| <input type="checkbox"/> | KINERJA PROPELAN PADAT KOMPOSISI POLIBUTADIEN DALAM KAITANNYA DENGAN KOMPOSISI BAHAN-BAHANNYA<br>Atwirman Syarkawi .....                    | 65 - 72 |

DITERBITKAN OLEH :

LEMBAGA PENERBANGAN DAN ANTARIKSA NASIONAL

Jl. Pemuda Persil No. 1, Jakarta 13220., INDONESIA

00

No. 1

2002

Majalah LAPAN

Vol. 4

No. 1

Hlm. 1 - 72

Jakarta, Maret 2002

ISSN 0126-0480

# Pengaruh "Catalyst-Cocatalyst Ratio" Pada Laju Polimerisasi Asetilen (Katalis Ziegler-Natta)

Loekman Satibi\*)

\*) Peneliti Pusat Teknologi Wahana Dirgantara, LAPAN

## ABSTRACT

In order to obtain an electric conductor polymer in the form of thin film, acetylene was polymerized. To enhance this polymerization process, ZIEGLER-NATTA catalytic system, composing of tetrabutoxytitan as catalyst and triethylaluminium as co-catalyst was used. The objective of this research was to determine the most powerfull catalyst to co-catalyst ratio in obtaining polyacetylene film. The result showed that the most powerfull catalyst to co-catalyst ratio was achieved at the value of 0,25.

## ABSTRAK

Untuk memperoleh suatu polimer yang bersifat konduktor listrik dalam bentuk film tipis, maka asetilen dipolimerisasikan. Untuk meningkatkan proses polimerisasi ini digunakan sistem katalitik ZIEGLER-NATTA yang tersusun dari tetrabutoksitan sebagai katalis dan trietilaluminium sebagai ko-katalis. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan perbandingan katalis-ko-katalis yang paling kuat di dalam meningkatkan pembentukan film polisetilen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa perbandingan katalis-ko-katalis terkuat dicapai pada harga 0,25.

## 1. PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Polimer adalah senyawa molekul besar atau senyawa rantai panjang yang terbentuk dengan cara penggabungan berulang (repetisi) molekul-molekul sederhana atau molekul-molekul rantai pendek yang disebut mer atau monomer.

Jika monomer-monomer merupakan senyawa jenuh, maka agar supaya penggabungan berulang dapat terjadi, maka monomer-monomer tersebut harus mempunyai paling sedikit dua buah gugus fungsi seperti misalnya pembentukan serat poliester dari asam tereftalat dan etilen glikol, nylon.6.6. dari asam adipat dan heksametilendiamin. Proses pembentukan polimer dari monomer-monomer jenuh disebut polimerisasi

kondensasi, karena di samping produk polimer selalu ada produk lain yang menyertainya, kebanyakan molekul air ( $H_2O$ ).

Monomer tipe lain adalah kelompok olefin, yaitu hidrokarbon tak jenuh seperti misalnya etilen, propilen, stiren, vinil-klorida, isopren, butadien dan asetilen.

Polimerisasi dari monomer-monomer kelas ini biasa disebut polimerisasi addisi dan di sini jarang terbentuk produk lain.

Polimerisasi pada hakekatnya merupakan reaksi kimia. Setiap reaksi kimia memerlukan energi aktivasi. Itulah salah satu perbedaan antara peristiwa kimia dan peristiwa fisika. Energi aktivasi ini mempunyai korelasi dengan laju reaksi/proses. Korelasi itu diberikan oleh persamaan Arrhenius.

$$k = A e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots (1-1)$$

di mana  $k$  = konstanta laju reaksi,  $A$  = frekuensi tumbukan antar reaktan,  $E_a$  = energi aktivasi,  $R$  = konstanta gas universal dan  $T$  = temperatur absolut.

Untuk reaksi-reaksi yang memerlukan energi aktivasi,  $E_a$  tinggi, maka berarti reaksi baru dapat berlangsung pada laju reaksi yang memadai jika reaksi dilakukan pada temperatur tinggi. Jika reaksi juga harus dilakukan pada tekanan tinggi, maka akan menimbulkan masalah baru dalam memperoleh bahan konstruksi reaktor yang tahan temperatur dan tekanan tinggi. Dalam hal seperti ini, maka katalis dapat berperan menurunkan energi aktivasi sehingga operasi dapat dilakukan dalam kondisi operasi yang relatif bersahabat, yaitu temperatur dan tekanan relatif rendah.

Polimer pada umumnya bersifat antara lain: relatif tahan terhadap asam, bersifat isolator listrik, mempunyai sifat mekanik relatif jelek. Untuk memperoleh suatu polimer yang bersifat konduktor listrik yang baik dalam bentuk film atau lembaran tipis, maka asetilen dipolimerisasikan menggunakan sistem katalitik ZIEGLER-NATTA.

## 1.2 Maksud dan Tujuan

Walaupun sistem katalitik ZIEGLER-NATTA dipakai secara luas di dalam polimerisasi olefin antara lain etilen, propilen, isopren, stiren dan butadien, namun pemakaiannya untuk polimerisasi asetilen secara skala industri belum dilakukan.

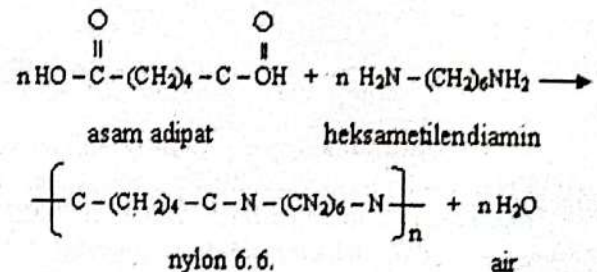
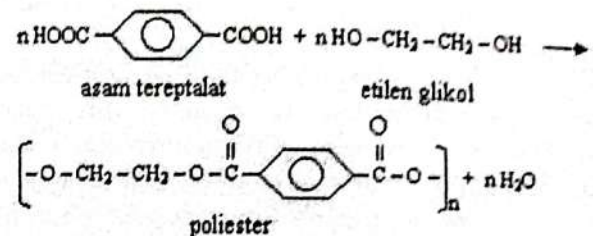
Penelitian ini dimaksudkan untuk mengetahui pengaruh perbandingan katalis-ko-katalis pada laju reaksi awal polimerisasi.

Sedangkan tujuannya adalah menentukan perbandingan katalis (tetrabutoksititan) dan ko-katalis (triethylaluminium) yang mampu menghasilkan poliasetilen dalam bentuk film yang optimum.

## 2 DASAR TEORI

Polimerisasi kondensasi adalah polimerisasi dari monomer-monomer senyawa jenuh dan ditandai oleh terbentuknya hasil samping, biasanya molekul  $H_2O$ .

Pembentukan serat poliester dan nylon.6.6. keduanya merupakan polimerisasi kondensasi.

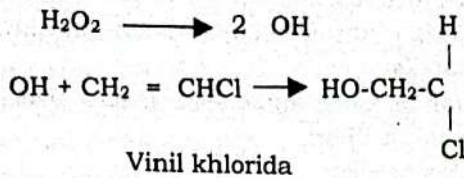


Polimerisasi addisi adalah polimerisasi dari senyawa tak jenuh yang digolongkan ke dalam senyawa olefin.

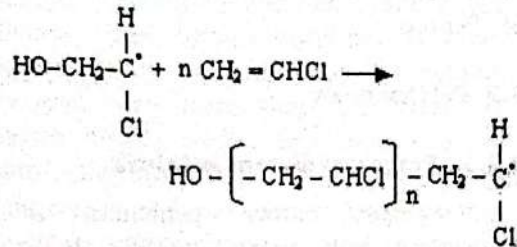
Berdasarkan atas mekanisme reaksi maka polimerisasi addisi dapat diklasifikasi menjadi tiga kompleks, yaitu polimerisasi radikalair, ionik dan polimerisasi ZIEGLER-NATTA.

Polimerisasi radikalair adalah polimerisasi yang dimulai dari pembentukan radikal bebas yang akan menyerang ikatan rangkap dari monomer. Senyawa pembentuk radikal bebas biasanya merupakan senyawa peroksida yang pada pemanasan sampai temperatur moderat akan pecah menjadi radikal-radikal bebas. Senyawa-senyawa pembentuk radikal bebas antara lain  $H_2O_2$ , benzoil peroksida dan lain sebagainya. Reaksi polimerisasinya terdiri dari tiga tahap, yaitu

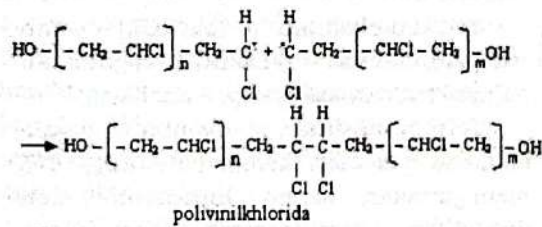
a) Tahap inisiasi



b) Tahap propagasi



c) Tahap inisiasi

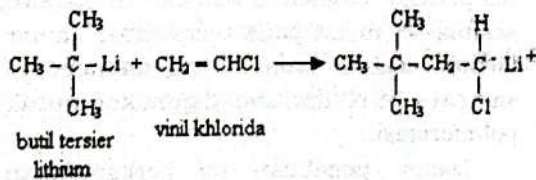


Polimerisasi ionik adalah polimerisasi yang diawali oleh reaksi antara inisiator ionik dengan monomer.

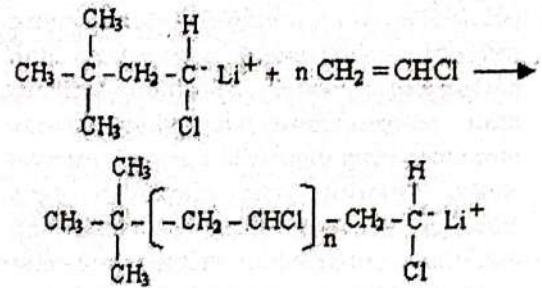
Sebagai inisiator digunakan senyawa organometalik misalnya butil tersier lithium, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li) dan naftalen lithium (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Li<sub>2</sub>).

Polimerisasi ionik juga terdiri dari tiga tahap, yaitu:

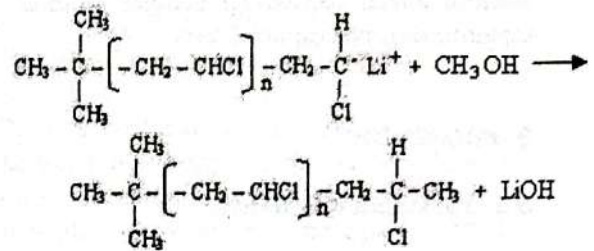
a) Tahap inisiasi



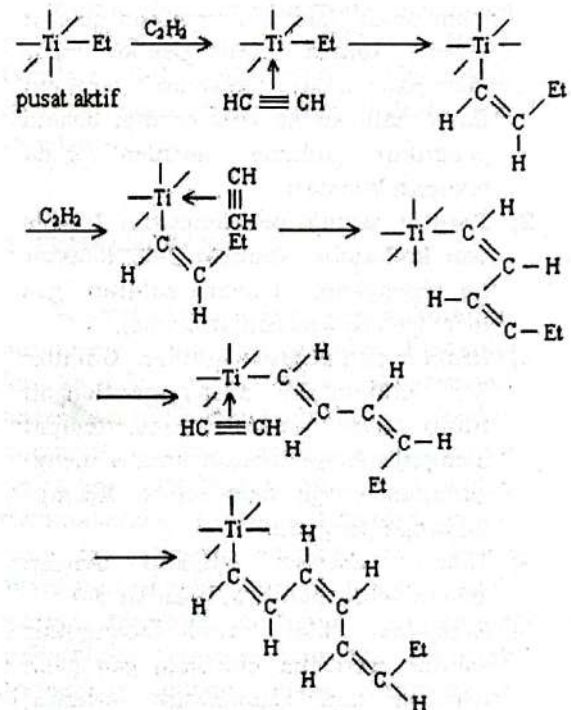
b) Tahap propagasi



c) Tahap terminasi



Pada polimerisasi "Ziegler-Natta", reaksi dimulai oleh masuknya monomer ke dalam ikatan Ti - C dari katalis kompleks setelah monomer diaktifkan dan diikuti oleh pembukaan ikatan rangkap tiga.



Pengukuran aktivasi sistem katalitik dapat dilakukan dengan menimbang poliasetilen yang diperoleh selama waktu tertentu untuk suatu konsentrasi dan perbandingan katalis-ko-katalis tertentu atau dengan cara mengukur volume monomer yang digunakan selama interval waktu tertentu yang dilakukan pada tekanan konstan. Pada penelitian ini dilakukan pengukuran volume monomer yang dikonsumsi selama interval waktu tertentu. Cara ini memungkinkan untuk mempelajari kinetika reaksi cukup melalui suatu percobaan dengan kondisi tertentu dan pengamatan seri.

### 3 PROSEDUR

#### 3.1 Peralatan dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi:

- 1) Rangkaian sistem vakum. Skema sistem vakum terlihat di dalam Gambar 3-1. Pada gambar terlihat antara lain, pompa vakum, termos yang berisi nitrogen cair untuk membantu menciptakan vakum yang lebih besar, lalu penyimpanan pelarut seperti toluen atau pentan yang disimpan dalam keadaan terdapat  $\text{CaH}_2$ , saluran ke reaktor dan sistem pengukur volume asetilen pada tekanan konstan.
- 2) Reaktor untuk pencampuran katalis dan ko-katalis, Gambar 3-2. Reaktor ini dilengkapi dengan saluran gas inert (gas  $\text{N}_2$  kemurnian tinggi).
- 3) Reaktor polimerisasi asetilen, Gambar 3-3. Reaktor ini dilengkapi dengan tutup dari bahan karet tempat menginjeksikan larutan katalis menggunakan serign hipodermik. Reaktor ini tanpa pengaduk.
- 4) Tabung asetilen lengkap dengan sistem pemurniannya, Gambar 3-4.
- 5) Rangkaian alat untuk mengukur volume monomer (asetilen) gas pada tekanan dan temperatur tertentu, sehingga banyaknya asetilen dalam "mole" maupun dalam massa dapat

dihitung dengan asumsi bahwa gas asetilen merupakan gas ideal.

- 6) Serign untuk menyuntikkan larutan katalis.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi.

- 1) Gas Asetilen
- 2) Tetrabutoksitan
- 3) Trietilaluminium
- 4) Toluene
- 5) Pentan

### 3.2 Pelaksanaan

#### 3.2.1 Preparasi sistem katalitik

Mengingat bahwa penelitian ini dipusatkan pada sistem katalitik, maka bagian ini dilakukan dengan penuh kecermatan menggunakan reaktor seperti Gambar 3-1.

Tetrabutoksitan (MERCK) dan trietilaluminium (FLUKA) digunakan dalam keadaan aslinya (pro-analisis).

Tetrabutoksitan diambil dalam suasana gas inert kemurnian tinggi ( $\text{N}_2$ ) menggunakan serign hipodermik dan dilarutkan secara terpisah dalam toluen yang sebelumnya telah dimurnikan dalam volume tertentu.

Setelah membebaskan gas-gas yang timbul oleh keadaan vakum, larutan ko-katalis kemudian dimasukkan dengan cara yang sama. Segera terjadi suatu reaksi yang menimbulkan warna coklat spesifik dari sistem katalitik ini. Sekali lagi diuapkan untuk mengusir gas-gas yang timbul karena interaksi antara dua buah senyawa sistem katalis. Preparasi sistem katalitik ini dilakukan pada temperatur kamar. Setelah dibiarkan selama 45 menit pada temperatur kamar larutan sistem katalitik ini didinginkan sampai  $-78^\circ\text{C}$  dan siap digunakan untuk polimerisasi.

Dalam penelitian ini perbandingan katalis-ko-katalis divariasi pada harga-harga 2; 1; 0,5; 0,25; 0,14 dan 0,1.

#### 3.2.2 Polimerisasi asetilen

Pengukuran laju reaksi asetilen dilakukan menggunakan reaktor seperti

tampak di dalam Gambar 3-5. Reaktor dipasang dalam rangkaian sistem vakum tekanan  $10^{-3}$  -  $10^{-10}$  mm Hg. Setelah larutan sistem katalitik dengan umur tertentu diinjeksikan ke dalam reaktor menggunakan serign hipodermik maka gas asetilen dimasukkan ke dalam reaktor yang temperaturnya dijaga pada harga  $-78^{\circ}\text{C}$ . Konsumsi gas asetilen dapat diamati oleh adanya penurunan tekanan yang dapat dibaca dari bejana berskala. Tekanan segera dapat diterjemahkan ke volume dengan cara menaikkan air raksa di dalam bejana tekan. Laju reaksi setiap saat selanjutnya dapat dilakukan dengan mengamati volume asetilen pada tekanan konstan. Ketinggian air raksa dalam bejana tekan pada setiap koreksi tekanan dicatat. Reaksi polimerisasi diakhiri dengan menutup gas asetilen dan reaktor divakumkan. Poliasetilen dalam bentuk film tipis dipisahkan dari larutan sistem katalitik, dicuci dalam pentan, dimasukkan ke dalam tabung kaca dan di"seal" serta disimpan pada temperatur  $-30^{\circ}\text{C}$  untuk dianalisis.

Mol asetilen yang digunakan dihitung menggunakan formula berikut:

$$M = \frac{s.h.P_{as}}{RT} \dots\dots\dots (3-1)$$

di mana :

- M = mole asetilen
- S = luas penampang dalam bejana tekan (Gambar 3-4)
- h = tinggi bejana yang berisi oleh air raksa pada setiap koreksi tekanan (volume gas asetilen terkonsumsi)
- R = konstanta gas universal,  $6236,33 \text{ cmHg.cm}^3.\text{K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$
- T = temperatur absolut
- $P_{as}$  = tekanan gas asetilen

**4 PENGAMATAN DAN HASIL**

Konsumsi gas asetilen diamati pada setiap interval waktu tertentu, (0,5 menit) untuk masing-masing harga perbandingan katalis-ko-katalis.

Polimerisasi dilakukan pada temperatur  $-78^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{as} = 61 \text{ cmHg}$ , umur sistem katalitik 45 menit dan  $\text{Ti}(\text{OBU})_4 = 0,1 \text{ mol/l}$ .

Tabel 4-1: VARIASI KECEPATAN AWAL POLIMERISASI ASETILEN DENGAN PERBANDINGAN  $\text{Ti}(\text{OBU})_4 / (\text{ALET})_3$

Ti / Al	2	1	0,5	0,25	0,14	0,1
$V_0 \times 10^2$ Mole.l <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	0,47	0,59	0,75	1,93	0,63	0,50

- $V_0$  = kecepatan awal polimerisasi
- $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  (angka arah pada  $t = 0$ )
- $P_{as} = 0,1 \text{ mole.l}^{-1}$
- =  $61 \text{ cmHg}$

Temperatur polimerisasi =  $-78^{\circ}\text{C}$

Teramati hal-hal seperti berikut:  
Untuk harga-harga perbandingan Ti/Al 2 dan 1 polimerisasi asetilen memberikan produk poliasetilen berupa serbuk (powder), sebaliknya pada perbandingan-perbandingan Ti/Al 0,14 dan 0,1 maka polimerisasi asetilen memberikan film poliasetilen dan poliasetilen serbuk.

Laju polimerisasi awal maksimum dicapai pada harga Ti/Al = 0,25. Teramati pula bahwa produk poliasetilen seluruhnya dalam bentuk film.

Kurva laju polimerisasi awal vs perbandingan Ti/Al terlihat dalam Gambar 4-1. Spektrum infra-merah absorpsi poliasetilen dapat dilihat pada Gambar 4-2.

**5 PEMBAHASAN**

Polimerisasi asetilen segera berlangsung setelah monomer asetilen dimasukkan ke dalam reaktor yang berisi larutan sistem katalitik tanpa pengaduk. Reaksi polimerisasi ini merupakan reaksi heterogen. Ketebalan film poliasetilen meningkatkan tahanan terhadap penetrasi gas asetilen sehingga laju reaksi berangsur-angsur turun (angka arah kurva). Harga Ti/Al besar memberikan poliasetilen dalam bentuk serbuk (powder), sedang pada harga-harga perbandingan Ti/Al rendah, polimerisasi asetilen memberikan poliasetilen serbuk

dan film. Harga perbandingan Ti/Al = 0,25 laju reaksi polimerisasi awal mencapai harga maksimum dan produk poliasetilen seluruhnya dalam bentuk film. Interpretasi hasil percobaan ini dapat dilakukan dengan baik, maka perlu analisis berat molekul poliasetilen yang dihasilkan.

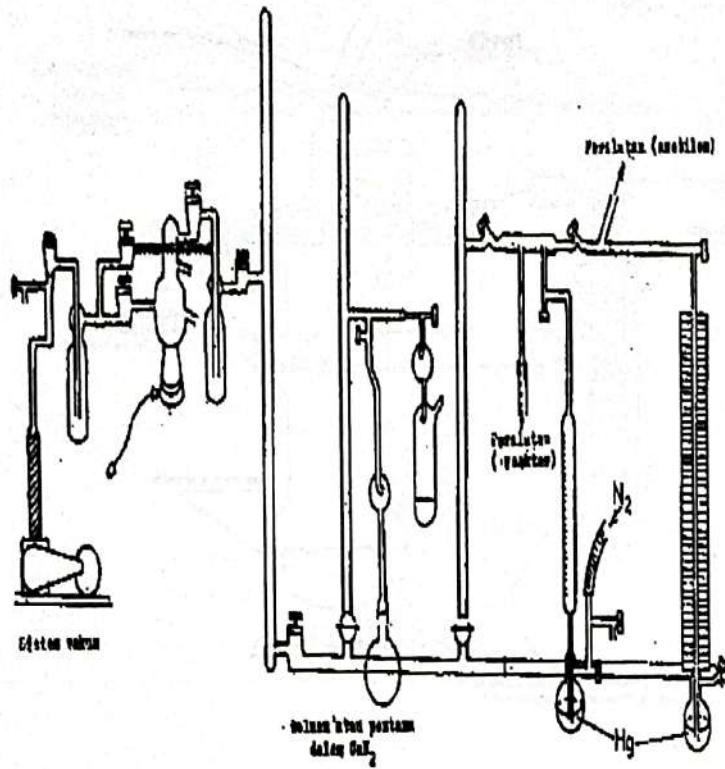
## 6 KESIMPULAN

Laju polimerisasi awal tertinggi dicapai pada harga perbandingan Ti/Al = 0,25. Jika yang diinginkan poliasetilen seluruhnya dalam bentuk film, maka harga perbandingan Ti/Al = 0,25 inilah yang digunakan. Namun penerapannya dalam skala industri akan sulit dalam hal mengatur tebal film poliasetilen. Harga-harga perbandingan Ti/Al 0,14 dan 0,1 tidak terlalu menarik dari sisi industri karena membentuk poliasetilen dalam bentuk lembaran relatif sulit. Harga perbandingan Ti/Al besar yang menghasilkan poliasetilen seluruhnya dalam bentuk powder dari sisi industri cukup menarik.

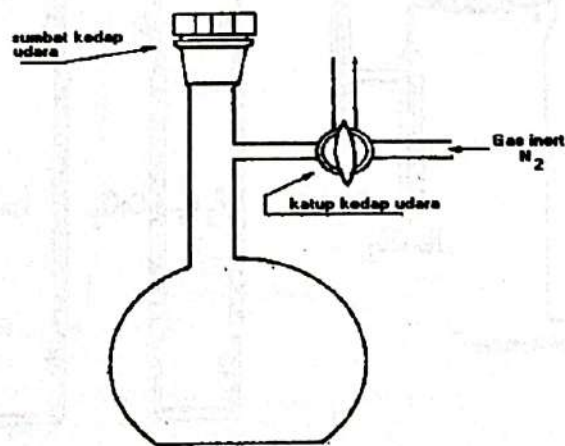
Spektrum infra merah absorpsi poliasetilen memperlihatkan puncak-puncak (peaks) yang menjulang ke atas, karena yang terukur adalah energi yang terabsorpsi oleh poliasetilen pada saat terjadi resonansi. Tidak demikian halnya pada spektrum infra merah transmisi yang menghasilkan puncak-puncak ke bawah.

## DAFTAR RUJUKAN

- Aubineau, C et Audebert, R., 1974, *Les Polymeres Organiques*, Presses Univesitaires de France, Paris, France.
- Austin, G. T., 1986, *Shreves's Chemical Proses Industries*, 5<sup>th</sup> edition, McGraw Hill-Book Company, Singapore.
- Callister Jr, W, D., 1994, *Material Science And Engineering*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, Inc. New York, USA.
- Champetier G et Martynoff M., 1961, *Bulletin Societe Chimiques*, No. 2083, Paris, France.
- Ito T, Shirakawa. H. Ikeda. S., 1974, *Journal Of Polymer Science Polymer Chemistry*, No. 12 p. 11.
- Perry, R. H. and Don Green, 1984, *Journal Of Polymers Hand Book*, 6<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill International editions, Tokyo, Japan.

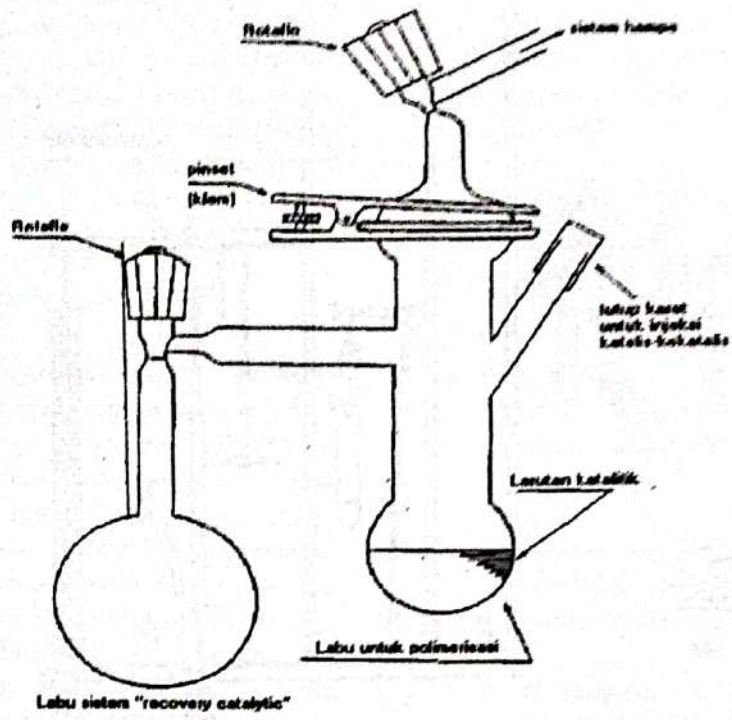


Gambar 3-1 : Rangkaian sistem vakum

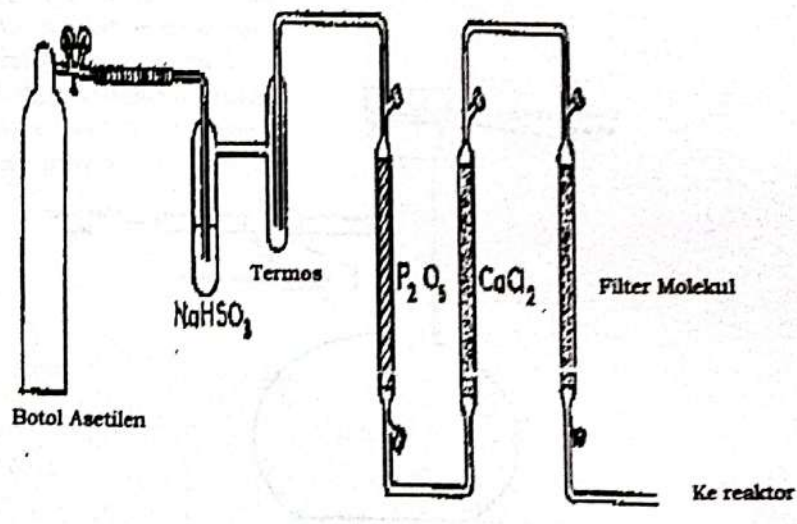


Gambar 3-2 : Reaktor untuk pencampuran katalis-kokatalis

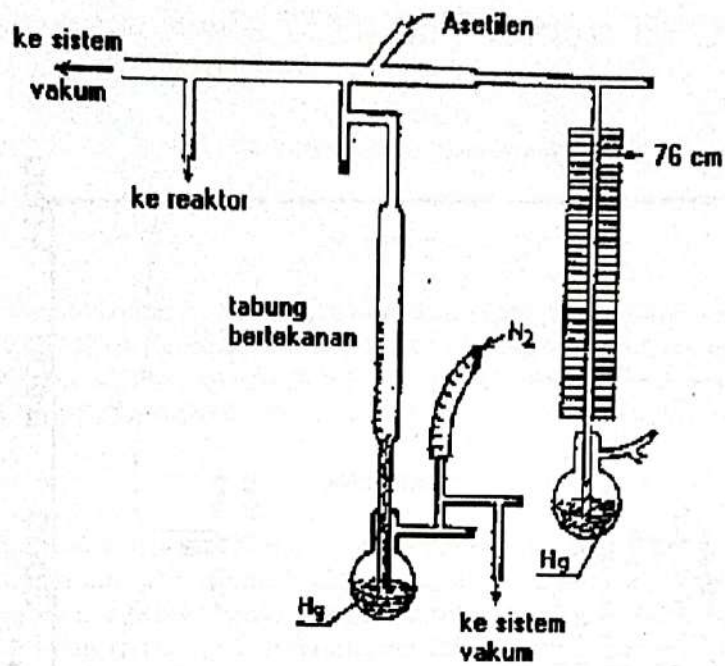




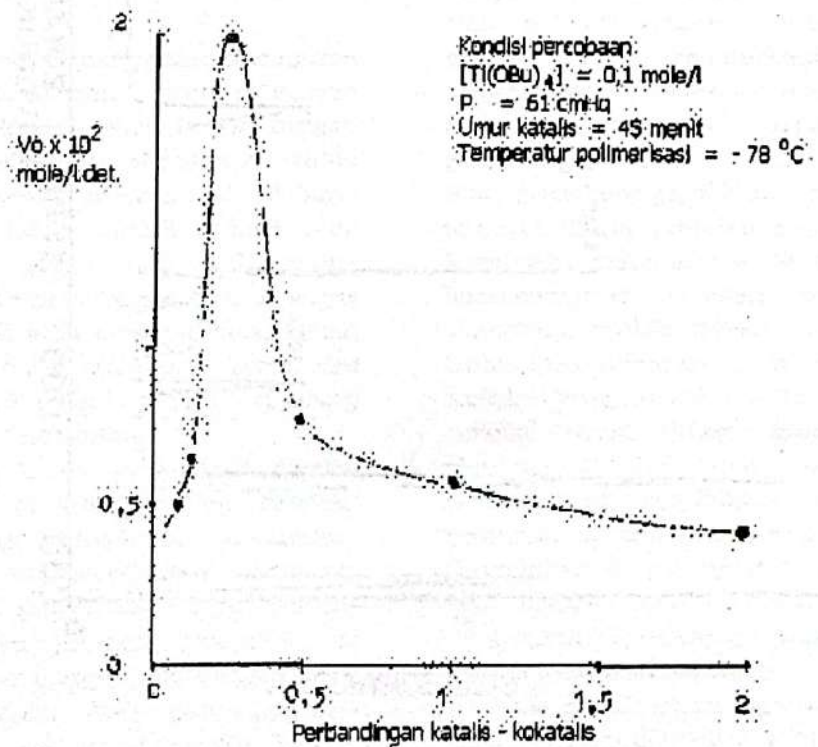
Gambar 3-3 : Reaktor kinetika dan polimerisasi



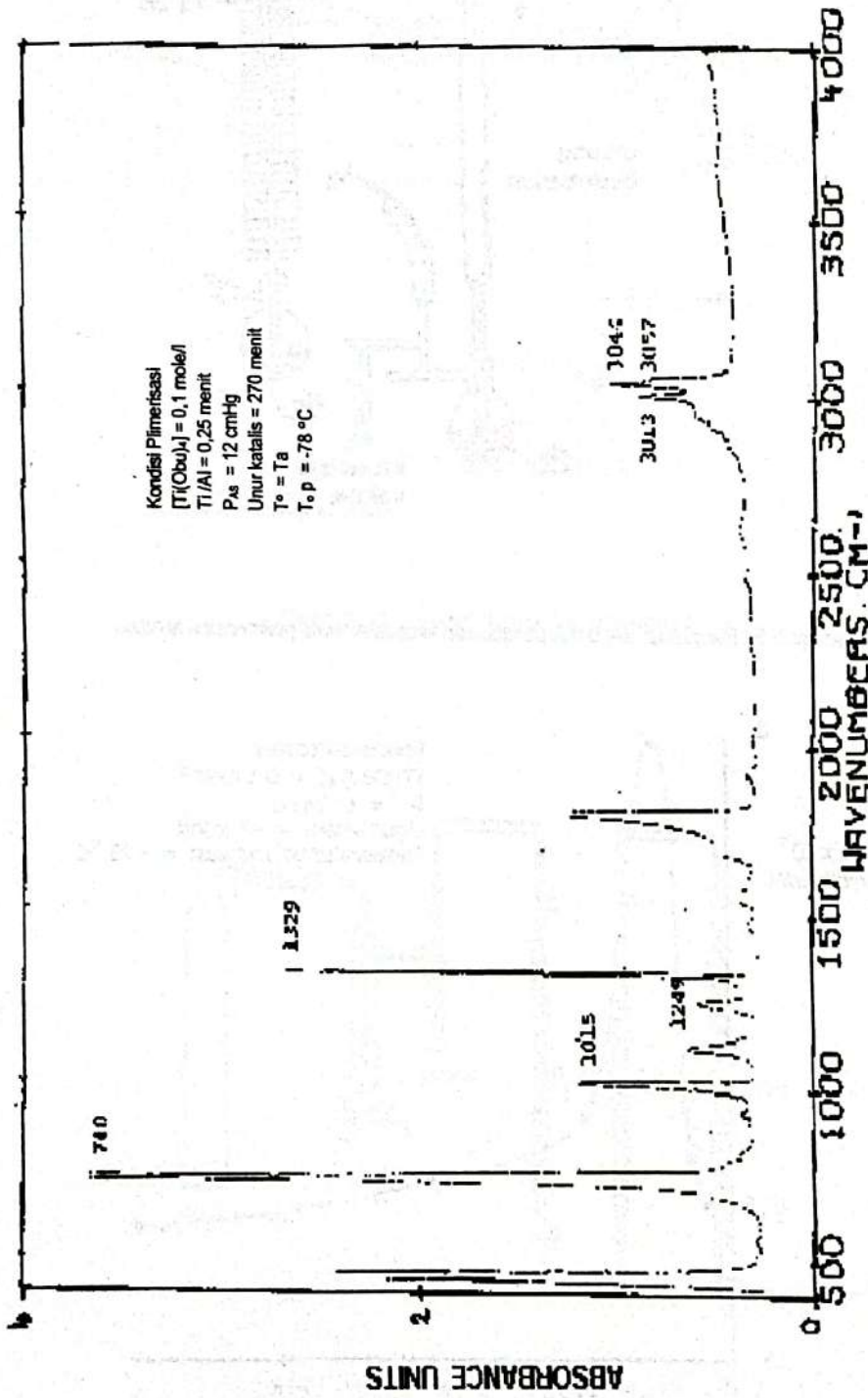
Gambar 3-4 : Rangkaian pemurnian asetilen



Gambar 3-5 : Rangkaian alat untuk pengukuran kecepatan awal polimerisasi asetilen



Gambar 4-1 : Kecepatan polimerisasi awal & perbandingan  $[Ti(OBu)_4]$  -  $[Al, St]$  (katalis/ko-katalis)



Gambar 4-2 : Spektrum infra merah absorpsi poliasietilen