

Perubahan Modulus Elastis Akibat Variasi Komposisi CTPB, MAPO dan EPON

Geni Rosita*)

*) Peneliti Pusat Teknologi Dirgantara Terapan, LAPAN

ABSTRACT

This research conducted to analyze mechanical properties influenced by composition variation of CTPB, MAPO and EPON. The result showed that highest elasticity modulus reached on ratio of MAPO and CTPB 1,5 : 1. EPON addition even was decreasing the elasticity, with ratio CTPB : MAPO : EPON was 2 : 1 : 1,4.

ABSTRAK

Penelitian polimerisasi kondensasi untuk sintesa fuel dari CTPB ini dilakukan guna mengetahui perubahan sifat mekanik akibat variasi komposisi CTPB, MAPO dan EPON. Dari hasil penelitian diperoleh hasil bahwa modulus elastisitas tertinggi diperoleh pada campuran MAPO dan CTPB 1,5:1. Penambahan EPON justru akan menurunkan modulus elastisitas, nilai terendah diperoleh pada perbandingan CTPB : MAPO : EPON sebesar 2 : 1 : 0,4.

1 PENDAHULUAN

Bahan bakar roket padat merupakan bahan komposit yang diperoleh dengan cara mereaksikan *fuel binder* dengan *curing agent* untuk memperoleh suatu struktur molekul berbentuk jala. Sebagai bahan *fuel binder* adalah polimer yang mempunyai gugus aktif pada kedua ujungnya. Dengan memasukkan gugus aktif *hidroxyl* atau *carboxyl*, maka dapat dihasilkan HTPB (*Hydroxy Terminated Polibutadiene*) atau CTPB (*Carboxy Terminated Polibutadiene*).

Senyawa kimia yang dapat dipakai sebagai *fuel* propelan komposit hendaknya memenuhi persyaratan-persyaratan: a). senyawa *fuel* merupakan bahan cair yang dapat dipadatkan dengan penambahan bahan pematat (*hardener*); b) viskositas *fuel* tidak terlalu tinggi supaya dispersi merata dari partikel-partikel oksidator padat di dalamnya mudah dicapai, serta supaya penuangan acuan propelan ke dalam cetakan mudah dilakukan; c). reaksi retikulasi *fuel*

dengan *curing agent* tidak terlalu cepat, atau *pot life* acuan propelan cukup panjang supaya memungkinkan untuk mencetaknya; d). reaksi antara *fuel* dan *curing agent* tidak membebaskan gelembung-gelembung dalam propelan. Bila gelembung-gelembung seperti ini terdapat dalam propelan maka permukaan pembakaran menjadi lebih luas dan konsekuensinya tekanan pembakaran akan naik. Apabila tekanan ini melewati batas yang diijinkan maka roket akan meledak yang berarti misi gagal; e). *fuel* bersifat stabil dalam keadaan ada oksidator; f). *fuel* dapat menghasilkan propelan yang tidak mudah meledak oleh benturan; g). kandungan oksigen dalam *fuel* rendah; h). *fuel* mampu menghasilkan massa padat dengan elastisitas yang cukup tinggi supaya propelan tidak mudah retak oleh benturan.

Pada penelitian ini digunakan CTPB, yaitu suatu polibutadien yang termasuk elastomer. Bahan ini dipilih dengan alasan dibanding bahan-bahan sejenis yang biasa digunakan ternyata polibuta-

dien memiliki sifat-sifat fisik yang lebih baik.

Tujuan penelitian sintesa fuel dari CTPB, MAPO dan EPON ini untuk melihat pengaruh struktural polimer terhadap sifat-sifat fisik dan mekaniknya. Untuk membatasi ruang lingkup penelitian, variabel penelitian dibatasi pada perbandingan komposisi CTPB, MAPO dan EPON dan diamati pengaruh yang terjadi terhadap modulus elastisitasnya.

2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Polimerisasi Step atau Polikondensasi

Reaksi polikondensasi dapat ditulis sebagai $x\text{-mer} + y\text{-mer} \rightarrow (x + y)\text{-mer}$. Reaksi di atas menunjukkan bagaimana polimerisasi secara kondensasi berjalan. x dan y sembarang, di mana rantai sepanjang ujung-ujungnya mempunyai gugus fungsional yang dapat bereaksi. Reaksi ini sering dikenal sebagai polimerisasi tumbuh langkah (*step growth polymerization*).

Perbedaan dengan polimerisasi adisi terletak pada rantai yang sedang tumbuh hanya dapat bereaksi dengan sebuah monomer untuk terjadi pertumbuhan lebih lanjut. Sehingga reaksi ini sering diistilahkan dengan polimerisasi tumbuh rantai (*chain growth polymerizations*).

Adapun jenis reaksi polimerisasi, secara kuantitatif selalu berdasarkan asumsi bahwa reaktivitas gugus fungsional pada ujung rantai tidak tergantung pada panjang rantai.

2.2 Elastisitas Karet

Pada umumnya karet tersusun oleh rantai-rantai panjang yang membentuk struktur jaringan/jala. Segmen rantai antara titik simpul rantai jala dikenal sebagai rantai jaring/jala. Perubahan entropi ketika penarikan suatu sampel berisi N mol dari rantai jala adalah

$$S - S_0 = N.R.\ln \frac{l}{l_0} \dots\dots\dots (2-1)$$

di mana tanda 0 menunjukkan pada keadaan tidak tertarik, dan R adalah konstanta gas. Dengan pendekatan statistik untuk penarikan pada volume konstan,

$$S - S_0 = \frac{1}{2} . N . R \left[\left(\frac{l}{l_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{l_0}{l} \right) - 3 \right] \dots\dots\dots (2-2)$$

Untuk karet ideal harga tensile diberikan

$$f = -T \left[\frac{aS}{al} \right]_{T,V} \dots\dots\dots (2-3)$$

dari persamaan (2-2) dan (2-3) diperoleh hubungan,

$$f = \frac{NRT}{l_0} - \left[- \left(\frac{l}{l_0} \right) + 2 \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (2-4)$$

sedangkan

$$N = \frac{mass}{M_c} = \frac{\rho.V}{M_c} = \frac{\rho.l_0.A_0}{M_c} = \frac{\rho.l.A}{M_c} \dots\dots\dots (2-5)$$

di mana \bar{M}_c adalah jumlah berat molekul rata-rata dari rantai jala, ρ adalah densitas dan A luas penampang dari sampel (karena perubahan V selama penarikan sepotong karet diabaikan, $A_0 l_0 = Al$). Karena itu,

$$f = \frac{\rho.A_0.R.T}{M_c} - \left[- \left(\frac{l}{l_0} \right) + 2 \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (2-6)$$

Tensile stress engineering didefinisikan sebagai gaya tensile dibagi dengan luas penampang mula-mula dari sampel,

$$\sigma_e = - \frac{f}{A_0} = \frac{\rho.R.T}{M_c} \left[- \left(\frac{l}{l_0} \right) + 2 \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (2-7)$$

Tensile stress true didefinisikan sebagai gaya tensile atas A yang sebenarnya pada panjang l , adalah

$$\sigma_r = - \frac{f}{A} = \frac{\rho.R.T}{M_c} \left[- \left(\frac{l}{l_0} \right) + 2 \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (2-8)$$

bila tensile strain $\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \dots\dots\dots (2-9)$

Slope dari *true stress-strain* (tangen modulus young) adalah

$$\epsilon = \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right]_T = \left[\frac{\partial \sigma}{\partial l} \right]_T \left[\frac{\partial l}{\partial \epsilon} \right]_T \dots (2-10)$$

$$= \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_c} \left[2 \left(\frac{l}{l_0} \right) + \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right]$$

sedangkan modulus mula-mula ($l = l_0$) untuk karet ideal menjadi

$$E_0 = \frac{3 \rho \cdot RT}{M_c} \dots (2-11)$$

Persamaan (2-6) sampai (2-11) menunjukkan dua faktor penting, yaitu

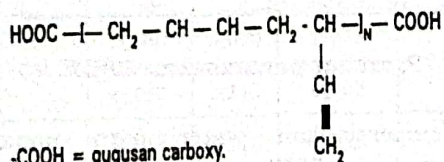
- Gaya (modulus) dalam sampel karet ideal yang dipegang pada strain tertentu bertambah sebanding dengan temperatur absolut.
- Modulus berbanding terbalik terhadap BM dari segmen rantai antara *cross linking*.

Meningkatkan *cross linking* akan mengurangi M_c , adalah suatu cara yang efektif untuk pengerasan karet. Persamaan (2-11) sering digunakan untuk memperoleh M_c dari test mekanik dan merupakan evaluasi efisiensi dari berbagai prosedur *cross linking*.

2.3 CTPB

Polibutadiene dibuat secara polimerisasi butadien monomer baik secara radikal maupun ionik. Dengan penambahan gugusan reaktif karboksil, dihasilkan CTPB. CTPB merupakan bahan strategis yang tidak mudah diperoleh di pasaran dan dapat digunakan sebagai bahan bakar roket padat. Bentuk fisiknya berupa cairan coklat kehitaman dan kental.

Rumus bangun, adalah



-COOH = gugusan carboxy.

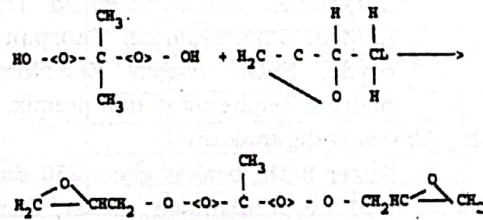
BM = 2800 - 3000

2.4 EPON

Resin Epoxy Epichlorohydrin Bisphenol-A atau dikenal dengan nama dagang EPON-828. Bentuk fisiknya adalah cairan gel abu-abu. Resin epoxy pada dasarnya resin *termosetting* yang dapat bereaksi dengan *curing agent* atau *homopolimer* dengan katalis untuk membentuk suatu struktur polimer jaring/jala. Epoxy resin yang *cure* ditandai oleh adanya kestabilan sifat-sifat mekanik dan elektriknya yang superior, dan daya tahan yang baik terhadap panas dan zat kimia.

EPON dibuat dari epichlorohydrin berlebih direaksikan dengan bisphenol A, sehingga resin yang dihasilkan mengandung gugus epoxy pada ujung-ujungnya.

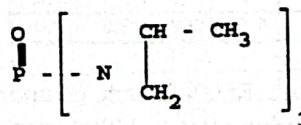
Bisphenol-A + Epichlorohydrin → EPON



BM = 340

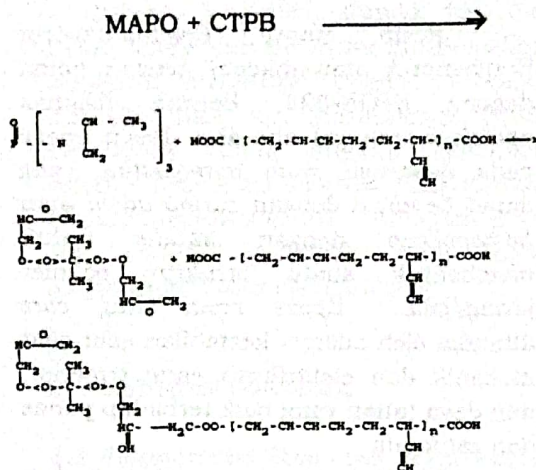
2.5 MAPO

Distilled Tris-(2-methyl ethyleneimine) phosphine oxide atau dikenal dengan nama dagang AeronSpace. Grade MAPO merupakan titik cabang dari polimer jala yang dibuat. MAPO berwarna kuning tua bening encer dan bersifat toksik sehingga perlu penanganan yang hati-hati.



BM = 215

2.6 Reaksi



3 PERCOBAAN

3.1 Bahan dan Alat

- a. Bahan-bahan yang digunakan adalah
 - ◊ CTPB (Carboxyl Terminated Poli-butadiene), MAPO (Distilled Tris (2-Metil-Ethyleneimine) Phospine), oxyde, EPON (Epoxy Epichlorohydrine Bisphenol A) dan premix.
- b. Alat yang digunakan
 - ◊ Water bath, beaker glass 250 dan 500 ml, timbangan, mixer, Rion Viscotester VT-04, oven, alat uji kuat tarik (Tensilon/UTM-III-100), Yupiter Chyo Balance, statip dan penjepit, gelas ukur dan cetakan.

3.2 Komposisi CTPB dan MAPO

Variabel ini untuk mengamati perubahan modulus karena perubahan banyaknya MAPO sebagai *curing agent*.

Tabel 3-1 : PERBANDINGAN MOL DARI CTPB DAN MAPO YANG DIGUNAKAN.

MAPO	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
CTPB	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

Pengaruh EPON dalam campuran terhadap modulus dapat dilihat dengan melakukan penambahan EPON.

Tabel 3-2 : PERBANDINGAN MOL CTPB, MAPO DAN EPON YANG DIGUNAKAN.

CTPB	2,0	2,0	2,0
MAPO	1,0	1,0	1,0
EPON	0,0	0,2	0,4

3.3 Cara Kerja

3.3.1 Prosedur perbandingan komposisi CTPB dan MAPO

- Mempersiapkan water bath dan mengaturnya pada T 70 °C;
- Timbang CTPB dan MAPO secara berturut-turut ke dalam beaker glass yang sesuai dengan perbandingan komposisi berat pada Tabel 3-3;
- Masukkan beaker glass dalam water bath dan lakukan pengadukan dengan mixer pada 500 rpm selama 2 jam;
- Masukkan campuran ke dalam cetakan dan di oven selama 22 jam;
- Percobaan diulangi kembali sampai dengan komposisi 5;
- Lakukan uji kuat tarik untuk menentukan elongation dan stress;
- Lakukan pengukuran densitas dengan cara penimbangan dengan alat Yupiter Chyo Balance.

Tabel 3-3: DATA KOMPOSISI BERAT UNTUK PENGARUH KOMPOSISI CTPB DAN MAPO TERHADAP E DAN Mc (DALAM GRAM).

No.	CTPB (gr)	MAPO (gr)
1	205,1	15,2
2	209,4	10,4
3	211,6	7,9
4	212,9	6,3
5	213,8	5,3

3.3.2 Prosedur penambahan EPON

- Mempersiapkan water bath pada temperatur 70°C;
- Timbang beaker glass dan masukkan CTPB, MAPO dan EPON secara berturut-turut ke dalam beaker glass

yang tetap berada pada timbangan sesuai dengan data perbandingan pada Tabel 3-4;

- Masukkan beaker glass ke dalam water bath dan lakukan pengadukan pada 500 rpm selama 2 jam;
- Masukkan campuran ke dalam cetakan dan di oven selama 22 jam;
- Percobaan dilakukan untuk nomor 2 dan 3 (Tabel 3-4), di mana untuk nomor 1 telah dilakukan pada percobaan sebelumnya;
- Lakukan uji kuat tarik untuk menentukan elongation dan stress;

Tabel 3-4: DATA KOMPOSISI BERAT PADA PENAMBAHAN EPON

No	CTPB (gr)	MAPO (gr)	EPON (gr)
1	211,6	7,9	0,0
2	208,7	7,8	2,5
3	208,8	7,7	8,1

3.4 Hasil Percobaan

Data hasil percobaan yang telah dilakukan dapat dilihat pada Tabel 3-5 s.d. Tabel 3-7.

Tabel 3-5: DATA PENGAMATAN DENSITAS TERHADAP KOMPOSISI (CTPB + MAPO)

Komp	G _{xa} (gr)	G _{xf} (gr)	ρ_{sp} (gr/cm ³)	$\bar{\rho}$ (gr/cm ³)
CM 1	0,597	0,073	0,913	0,9125
	0,730	0,089	0,913	
CM 2	0,781	0,094	0,911	0,9105
	0,651	0,078	0,910	
CM 3	0,560	0,092	0,933	0,9180
	0,989	0,112	0,903	
CM 4	0,868	0,112	0,920	0,9190
	0,727	0,093	0,918	
CM 5	0,770	0,097	0,916	0,9160
	0,662	0,083	0,916	

Tabel 3-6 : DATA PENGAMATAN KUAT TARIK TERHADAP KOMPOSISI CTPB DAN MAPO

Komp.	F (Kgf)	A (cm ²)
I	7,20	1,10
	7,40	1,10
	8,10	1,10
II	8,90	1,10
	8,00	1,10
	10,05	1,10
	9,25	1,20
	8,95	1,20
	8,10	1,10
III	5,45	1,10
	6,45	1,10
	4,80	1,10
	5,75	1,10
	5,80	1,10
IV	6,10	1,10
	2,90	1,10
	3,50	1,10
	3,55	1,10
	3,95	1,10
V	3,25	1,10
	3,85	1,10
	0,90	1,10
	0,95	1,10
	0,90	1,10
	0,90	1,10
	1,05	1,10
	0,95	1,10

Tabel 3-7. DATA PENGAMATAN KUAT TARIK PADA PENAMBAHAN EPON (L₀=5 CM; L=9 CM)

Komp.	F (Kgf)	A (cm ²)
I	5,45	1,10
	6,45	1,10
	4,80	1,10
	5,75	1,10
	5,60	1,10
II	6,10	1,10
	1,867	1,10
	1,967	1,10
	2,067	1,10
	2,300	1,10
	2,033	1,00
III	1,867	0,90
	1,400	1,00
	1,633	1,00
	1,733	1,00
	1,533	1,00
	1,633	1,00
	1,400	1,00

4 ANALISIS DAN PEMBAHASAN

4.1 Penentuan Modulus (E) dan BM Rata-Rata (\bar{M}_c) dari Rantai Jala

Modulus elastis adalah perbandingan antara tegangan dan regangan mampu balik ϵ , perhitungan ini dilandaskan pada daerah elastis bahan.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F l_0}{\Delta l A} \dots\dots\dots (4-1)$$

Hubungan antara E dan \bar{M}_c (BM rata-rata) dari rantai jala adalah

$$\bar{M}_c = 1,03 \frac{3RT}{E} \dots\dots\dots (4-2)$$

di mana

- ρ = massa jenis sampel (gr/cm³)
- R = konstanta gas (82,06 J atm/gmol °K)
- T = temperatur (°K)
- E = modulus young (kgf/cm²)
- M_c = berat molekul rata-rata rantai jala (gr/gmol)
- 1 atm = 1,03 kgf/cm²

Contoh perhitungan:

Pengaruh perubahan waktu curing terhadap modulus Young. Sampel komposisi I dengan curing 17 jam dan T 70°C. Panjang sampel mula-mula (l_0) = 5 cm
Luas penampang (A) = 1,1 cm²

Dari grafik hasil uji tarik (Gambar 4-1) untuk $\Delta l = 10$ cm diperoleh F = 1,28 Kgf, maka

$$E = \frac{1,28 (5)}{10 (1,1)} = 0,58 \text{ . kgf / cm}^2$$

$$\bar{M}_c = 1,03 \frac{3(0,918)(82,06)(343)}{0,58} = 137657,16 \text{ (gr/gmol)}$$

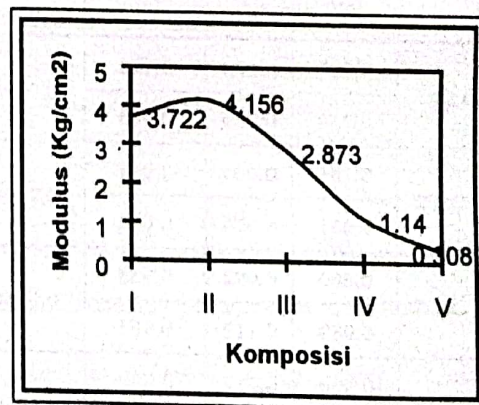
4.2 Pengaruh Perubahan Komposisi Terhadap E dan M_c

Dari hasil uji kuat tarik, dilakukan perhitungan modulus untuk masing-masing komposisi dan menghitung BM rata-ratanya (Tabel 4-2), yang kemudian dibuat grafik. Gambar 4-2 memperlihatkan bahwa jumlah perbandingan CTPB terhadap MAPO dari 1:1 menjadi 1,5:1

sampai 3:1 dengan penambahan 0,5 mol pada CTPB terjadi penurunan modulus.

Tabel 4-1: PERHITUNGAN E DAN \bar{M}_c UNTUK PERUBAHAN KOMPOSISI CTPB DAN MAPO

Komp	E (Kgf/cm ²)	Penolakan Data E	\bar{E} (Kgf/cm ²)	\bar{M}_c (gr/gmol)
I	2,89	Tolak	3,722	0,213
	3,50	Terima		
	3,64	Terima		
	3,64	Terima		
	3,74	Terima		
II	4,09	Terima	4,156	0,191
	8,83	Terima		
	4,44	Terima		
	5,08	Tolak		
	4,28	Terima		
III	4,14	Terima	2,873	0,278
	3,08	Terima		
	2,75	Terima		
	3,26	Terima		
	2,42	Terima		
IV	2,90	Terima	1,140	0,701
	2,83	Terima		
	3,08	Terima		
	0,88	Tolak		
	1,17	Terima		
V	1,08	Terima	0,308	2,587
	1,20	Terima		
	1,08	Terima		
	1,17	Terima		
	0,30	Terima		
	0,32	Terima		



Gambar 4-2 : Grafik perubahan jumlah MAPO terhadap modulus.

Berdasarkan teori yang mengatakan bahwa semua grup fungsional sebanding kereaktifannya, tidak tergantung pada berat, molekul dan viskositasnya dan semua reaksi polikondensasi terjadi antara grup-grup fungsional dari molekul-molekul yang berbeda..

Dengan demikian dapat diperhatikan bahwa semakin jauh perbandingan CTPB terhadap MAPO (semakin besar atau kecil), maka akan terjadi penurunan harga modulus elastis bahan.

Lebih jelasnya dapat diungkapkan adanya sejumlah tertentu CTPB dan sejumlah tertentu MAPO bereaksi, masing-masing molekul memiliki probabilitas yang sama, sehingga jika salah satunya berlebih jauh akan menutup kesempatan untuk mengembangkan suatu *network* yang besar. Jika jumlah salah satunya berlebih jauh, maka akan terbentuk jaringan-jaringan yang terbatas karena penutupan kesempatan oleh kelompok molekul yang berlebih.

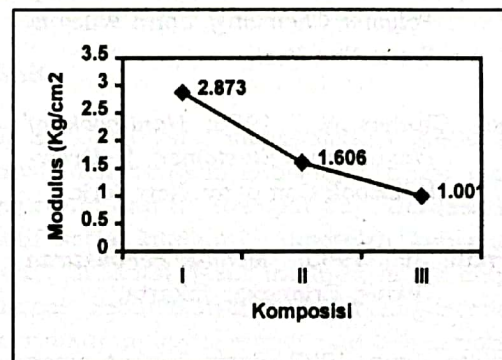
4.3 Pengaruh Penambahan EPON terhadap E

Dari hasil percobaan diperoleh data seperti tertera pada Tabel 4-2, yang memperlihatkan pengaruh penambahan EPON terhadap modulus. Plot grafik data tersebut (Gambar 4-3) memperlihatkan kecenderungan menurunnya modulus akibat penambahan perbandingan jumlah EPON. Reaksi ini dilakukan pada temperatur 70°C dan waktu curing 22 jam.

Kecenderungan pada penambahan EPON ini sesuai dengan teori polimerisasi jala tiga komponen, di mana kehadiran EPON akan memperpanjang rantai M_c dan menurunkan modulus. Tetapi hal ini belum menyiratkan lebih jauh, apakah penambahan EPON akan selalu diikuti oleh penurunan modulus. Untuk itu perlu dilakukan penelitian lebih lanjut.

Tabel 4-2 : PENGARUH PENAMBAHAN EPON TERHADAP E

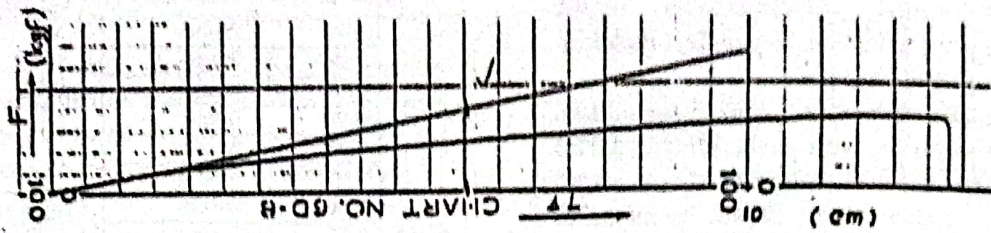
Komp	E (Kgf/cm ²)	Penolakan Data E	\bar{E} (Kgf/cm ²)
I	2,75	Terima	2,873
	3,26	Terima	
	2,42	Terima	
	2,90	Terima	
	2,83	Terima	
	3,08	Terima	
II	1,56	Terima	1,606
	1,56	Terima	
	1,62	Terima	
	1,62	Terima	
	1,67	Terima	
	2,04	Tolak	
III	0,95	Terima	1,001
	0,95	Terima	
	1,11	Terima	
	1,11	Terima	
	0,99	Terima	
	0,91	Terima	



Gambar 4-3 : Grafik perubahan jumlah EPON terhadap modulus.

5 KESIMPULAN

1. Modulus elastisitas tertinggi dicapai pada perbandingan CTPB dan MAPO 1,5 : 1 .
2. Penambahan EPON akan menaikkan elastisitas bahan (memperkecil modulus) hal ini memberikan pemuatan *aditif* yang lebih banyak.



Gambar 4-1 : Grafik uji kuat tarik

DAFTAR RUJUKAN

- Billmeyer, Fred M. Jr., 1971, *Text Book of Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Harper, Charles A., 1975; *Handbook of Plastic and Elastomer*, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Holpman, JP., 1985, *Metoda Pengukuran Teknik*, Erlangga, Jakarta.
- Nuryanto, Agus 1992, *Resin Polybutadiena sebagai Fuel Binder Dalam Sistem Propulsi Antariksa dan Prospeknya di Indonesia*, Makalah pada Konperensi Antariksa Nasional Jakarta.
- Odian, George, 1970; *Principles of Polymerization*, McGraw Hill Book Company, New York.
- Rosen, Stephen L, 1982, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, New York.
- Tess, Roy W., 1975, *Applied Polymers Science, Organic Coating and Plastic Chemistry Division of The American Chemical Society*, Washington.
- Tobolsky, Arthur V., 1960, *Properties & Structures of Polymers*, John Wiley & Sons, New York.