

# STRUKTUR POLIMER POLIBUTADIEN DAN TEKNIK PENGENDALIAN PRODUKSI

Heri Budi Wibowo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Pusat Teknologi Roket LAPAN Jakarta*

## ABSTRAK

**Wibowo**, 2012. Struktur polimer polibutadien dan teknik pengendalian produksi

*Hydroxy Terminated Polybutadien (HTPB)* merupakan bahan kimia strategis sebagai bahan baku binder propelan yang bagus. Upaya penguasaan teknik produksi HTPB sangat dibutuhkan dalam industri peroketan nasional. Karakteristik HTPB terutama ditentukan oleh struktur polimer yang terbentuk, derajat kristalinitas, serta berat molekul rata-ratanya. Analisis yang menyeluruh terhadap komponen proses pembuatan polimerisasi butadien dalam rangka pembuatan HTPB diperlukan sebelum memilih proses mana yang paling baik dan cocok digunakan. Parameter yang digunakan untuk memilih proses polimerisasi butadien adalah kemudahan proses, konversi hasil yang diperoleh, struktur yang memungkinkan diatur, kondisi operasi yang paling murah dan mudah, serta ketersediaan komponen bahan baku. Dengan demikian, maka struktur polimer yang diinginkan dapat disesuaikan dengan kondisi proses yang harus diaplikasikan. Berdasarkan hasil penelaahan, maka polimerisasi radikal adalah paling menarik diaplikasikan. Selain struktur polimer bisa diatur, kondisi proses yang murah, serta ketersediaan bahan baku di Indonesia yang tinggi.

**Kata kunci :** HTPB, binder propelan, roket

## ABSTRACT

**Wibowo**, 2012. Polymer structure of polybutadien and production handling technique

Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) is a strategic chemicals as raw material for a good propellant binder. Mastery of production techniques HTPB effort is needed in national rocketry industry. HTPB is mainly determined by the characteristics of the polymer structure is formed, the degree of crystallinity, and the averages molecular weight. Thorough analysis of the components of the manufacturing process in order to manufacture HTPB which is required before selecting the best and most suitable process. Parameters used to select the polymerization process is the ease of process, conversion results obtained, a structure that allows the set, the operating conditions of the most inexpensive and easy, and availability of raw material components. Thus, the desired polymer structure can be adapted to the conditions that must be applied. Based on the review, then the radical polymerization is the most interesting was applied. In addition to the polymer structure can be regulated, low-cost process conditions, and availability of raw materials in Indonesia is high.

**Keywords :** HTPB, a binder propellant, rocket

## PENDAHULUAN

Polibutadien merupakan polimer dengan bahan dasar butadien. Polibutadien merupakan polimer yang memiliki kegunaan luas karena karakter yang dapat dimodifikasi menjadi polimer lain dengan rentang sifat yang luas. Polibutadien banyak digunakan untuk industri karet ban maupun karet sintesis lain. Polibutadien dapat membentuk kopolimer menjadi poliuretan, poliester, dan polieter tergantung gugus monomer yang dikopolimerisasi. Dengan demikian modifikasi polibutadien dapat dimanfaatkan untuk busa, perekat, elastomer, pelapis, serta karet sintesis (Wibowo, 2000).

Pada umumnya dan pada awalnya polibutadien diproduksi sebagai bahan baku di dalam pembuatan karet sintesis. Namun dengan cara reaksi kopolimerisasi dapat diperoleh produk-produk

modifikasi sehingga penggunaan polibutadien ini menjadi meluas. Berkaitan dengan bidang antariksa maka dikenal dua jenis polibutadien yang sering digunakan sebagai bahan baku *fuel binder* propelan, yaitu HTPB sebagai polibutadien dengan gugus ujung hidroksil dan CTPB dengan gugus ujung karboksil. Karena gugus fungsinya yang reaktif maka baik CTPB maupun HTPB dapat ditransformasikan menjadi produk lain sesuai dengan kebutuhan. HTPB yang mempunyai gugus OH apabila direaksikan dengan asam akan menghasilkan poliester yang mempunyai kegunaan secara umum lebih luas. Selain itu apabila HTPB direaksikan dengan isosianat akan dapat dihasilkan poliuretan, seperti halnya pada *polyester*, poliuretan sangat dibutuhkan di dalam

Korespondensi dialamatkan kepada yang bersangkutan :

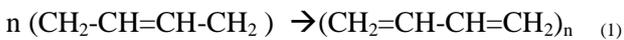
<sup>1</sup>*Pusat Teknologi Roket LAPAN Jakarta.*

Phone : -, E-mail : heribw@gmail.com

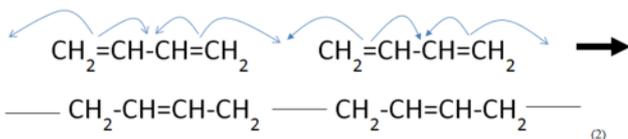
industri polimer yang terus berkembang (Wibowo, 2001).

Polibutadien merupakan hasil polimerisasi butadien. Berdasarkan mekanisme polimerisasi yang terjadi, maka dimungkinkan terbentuk struktur polimer yang berbeda kombinasinya (cis-1,4, trans-1,4, dan vinyl 1,2-). Ternyata struktur polibutadien yang terbentuk akan sangat berpengaruh terhadap sifat polimer polibutadien maupun sebagai kopolimer. Khusus polibutadien sebagai resin yang akan membentuk poliuretan dengan adanya toluen diisocianat biasa digunakan untuk propelan komposit padat, maka diinginkan polibutadien dengan struktur 1,4- dominan sehingga memiliki fleksibilitas dan kekerasan yang berimbang. Oleh karena itu, pemahaman mekanisme polimerisasi butadien dan pembentukan struktur polimer perlu dikuasai agar dapat memilih proses polimerisasi dengan pengendalian struktur polibutadien yang terjadi. Beberapa metode polimerisasi butadien akan menggunakan pendekatan yang berbeda untuk mengetahui struktur polimer yang terjadi, sehingga pengendalian struktur polimer yang terjadi dapat dilakukan. Dengan demikian, dapat dipilih metode polimerisasi yang tepat untuk mendapatkan polibutadien dengan struktur yang diinginkan.

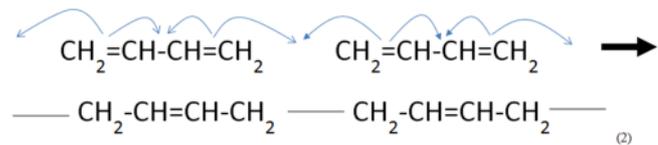
Polibutadien merupakan polimer hasil polimerisasi monomer butadien.



Reaksi ikatan adisi dapat terjadi melalui dua cara. Cara pertama adalah reaksi antara atom C no 1 dengan atom C no 4 dari senyawa butadien yang lain membentuk ikatan adisi 1,4. Ikatan adisi 1,4 akan mengakibatkan dua struktur berdasarkan bentuk geometrinya. Apabila gugus H pada posisi berseberangan maka dinamakan ikatan pada posisi trans. Apabila gugus H pada posisi saling bersisian maka dinamakan ikatan pada posisi cis (Wibowo, 2001; Timnat, J., 1992).



Cara kedua terjadi melalui ikatan antara atom C no 1 pada butadien dengan atom C nomor 2 pada butadien lain, akan terbentuk ikatan pada posisi 1,2 atau disebut ikatan pada posisi vinil seperti persamaan 3 (Wibowo, 2001).

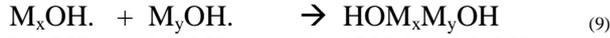
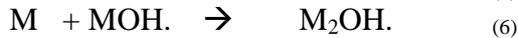


Konfigurasi polibutadien dapat berupa cis, trans, dan vinil (Bahl, 2001). Adanya dua ikatan rangkap dalam proses polimerisasi dapat memberikan adisi 1,4- yang dapat berupa struktur cis-1,4 dan trans-1,4. Adanya ikatan tunggal dapat menghasilkan struktur vinil atau 1,2 dengan kemungkinan struktur isotaktik, sindiotaktik, dan statik. Polibutadien dengan struktur cis-1,4- yang tinggi adalah lunak, elastomer mudah larut, memiliki sifat dinamik yang baik, histeresis rendah dan tekanan abrasi bagus, dengan suhu transisi gelas sampai  $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>8</sup>. Polibutadien dengan struktur dominan trans-1,4- adalah elastomer yang ulet, kekerasan tinggi dan termoplastik, suhu transisi gelas  $-107$  sampai  $-83\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Flory, 1979). Polibutadien dengan struktur dominan 1,2-isotaktik dan 1,2- sindiotaktik adalah getas, bahan kristal yang memiliki kelarutan rendah, elastomer lunak dengan karakteristik yang kurang bagus.

Struktur polibutadien yang terjadi akan sangat tergantung pada kondisi operasi reaksi dan mekanisme reaksi yang dilalui. Terdapat dua mekanisme reaksi pembentukan polibutadien, yaitu polimerisasi ionik dimana inisiasi terjadi melalui kation maupun anion, dan polimerisasi radikal dimana inisiasi terjadi melalui suatu radikal bebas. Kondisi operasi reaksi meliputi sistem media reaksi dan kondisi operasinya (suhu, tekanan, inert, dan komposisi bahan pereaksi). Berdasarkan media reaksi maka polimerisasi dapat terjadi dengan sistem langsung (*bulk*), sistem larutan, sistem suspensi, dan sistem emulsi. Struktur polimer yang terjadi dapat diprediksi berdasarkan mekanisme reaksi yang terjadi sehingga dapat teridentifikasi faktor-faktor yang berpengaruh terhadap struktur polibutadien yang terbentuk.

Polimerisasi radikal bebas terjadi melalui pembentukan radikal bebas (Stevens, 2001; Dubois dkk., 1995). Radikal bebas dapat dihasilkan dari reaksi redoks atau reaksi radikalasi. Reaksi redoks seperti reaksi besi (III) sulfat dengan mangan oksida membentuk besi (II) sulfat dan radikal hidroksil (OH.) atau pirolisis hidrogen peroksida menjadi radikal bebas. Radikal bebas selanjutnya bereaksi dengan butadien membentuk butadien radikal ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . atau  $\text{MOH}$ .). Reaksi propagasi dimulai dengan reaksi butadien radikal dengan butadien lain membentuk dimer radikal. Reaksi demikian berlangsung terus menerus sampai ikatan rantai menjadi panjang. Reaksi radikal dengan butadien akan berhenti dengan beberapa cara, yaitu

dengan terminasi antar radikal, radikal dengan polimer yang sedang tumbuh, atau dengan adanya senyawa lain (Wibowo, 2001) :



Reaksi polimerisasi radikal bebas dikenal sangat cepat, sehingga reaksi antar polimer radikal terjadi secara acak. Oleh karena itu, polimerisasi radikal akan menghasilkan polimer dengan distribusi berat molekul yang tidak seragam. Kecepatan reaksi dinyatakan dengan persamaan berkurangnya monomer setiap satuan waktu merupakan fungsi dari monomer dan rantai radikal (persamaan 11), dengan  $k_{pc}$ ,  $k_{pt}$ , dan  $k_{pv}$

untuk menerangkan tetapan kecepatan pembentukan konfigurasi cis, trans, dan vinil.

$$-d[\text{M}]/dt = (k_{pc} + k_{pc} + k_{pv})[\text{M}.][\text{M}] \quad (11)$$

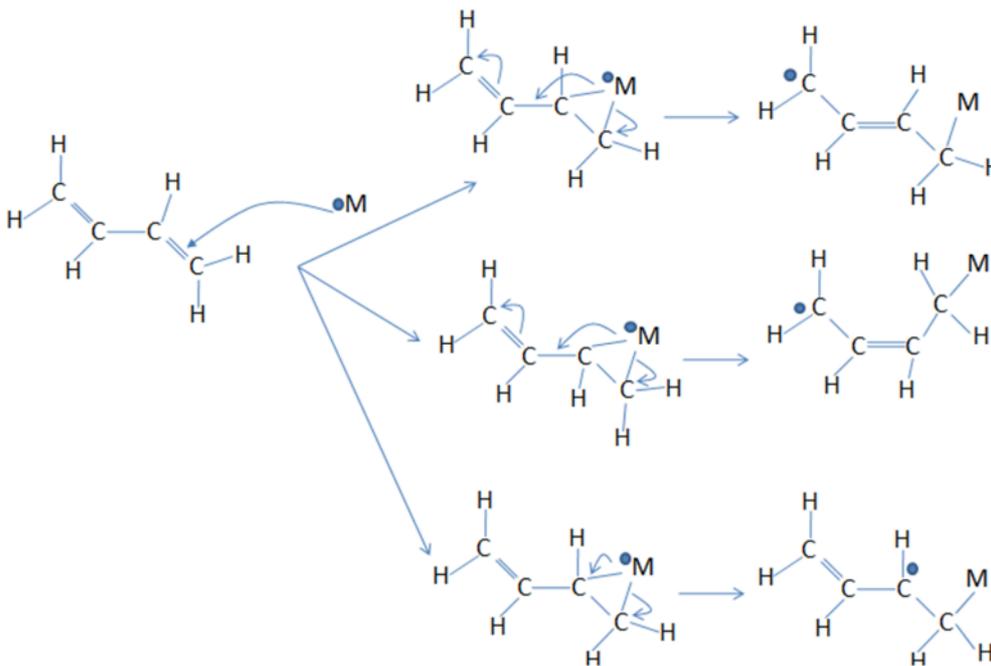
Pengaruh kecepatan pengadukan, suhu reaksi, dan tekanan operasional mengikuti tipe Arrhenius, adalah sebagai berikut (Wibowo, 2000; Wibowo 2004):

$$k_{pc} = A_c \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right) (N_d)^n \quad (12)$$

$$k_{pt} = A_t \exp\left(\frac{E_t}{RT}\right) (N_d)^n \quad (13)$$

$$k_{pv} = A_v \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) (N_d)^n \quad (14)$$

Berdasarkan tinjauan mekanisme terjadinya ikatan, maka ikatan adisi dengan radikal bebas terjadi melalui penyerangan radikal bebas ke ikatan rangkap dan membentuk radikal bebas yang terikat dalam bentuk siklis. Dengan demikian maka sebagian besar proses adisi radikal bebas akan memberikan dominan struktur tran atau vinil<sup>1,3,4</sup>.

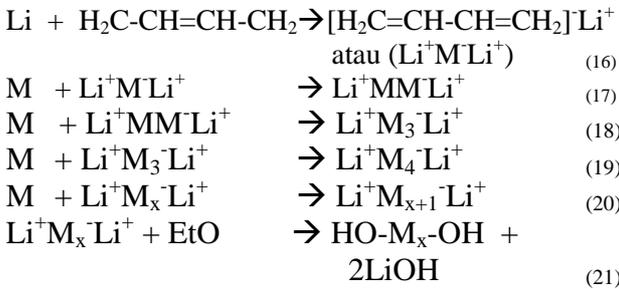


**Gambar 1.** Mekanisme pembentukan polimerisasi adisi dengan radikal bebas

Polimerisasi ionik dimulai dengan reaksi inisiasi yang terjadi antara logam alkali tanah seperti litium dengan butadien membentuk senyawa antara litium butadien dengan ujung-ujungnya adalah litium bermuatan positif (persamaan 15). Selanjutnya butadien yang lain akan bereaksi dengan ujung litium yang bermuatan positif sehingga terbentuk dimer. Pertumbuhan reaksi seperti ini berlangsung terus

karena kedua ujung mengandung ion litium yang kuat menarik senyawa butadien baru untuk bereaksi (persamaan 16 – 19). Pertumbuhan reaksi tersebut disebut propagasi dan terjadi penambahan panjang rantai disertai dengan penambahan berat molekul. Pertumbuhan senyawa aktif polimer tersebut selama tidak diterminasi akan terbentuk senyawa polimer dengan dua gugus aktif. Pertumbuhan polimer

tersebut dapat dihentikan dengan menambahkan senyawa baru sehingga terbentuk senyawa kovalen seperti etilen oksid membentuk gugus hidroksil dan mengeluarkan air (H<sub>2</sub>O) seperti ditunjukkan pada persamaan 22. Reaksi penghentian polimerisasi disebut pula sebagai reaksi terminasi<sup>6,7</sup>.



Persamaan kecepatan reaksi yang muncul menurut mekanisme Flory adalah fungsi konsentrasi monomer butadien (M).

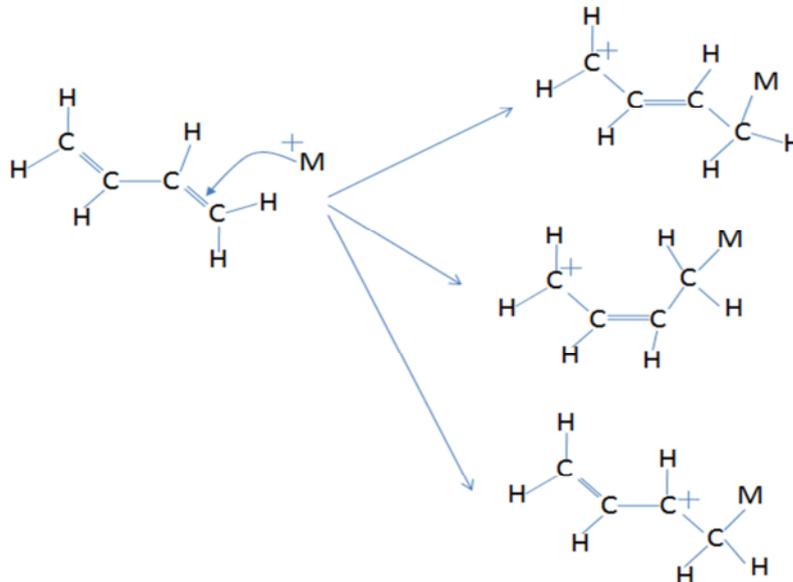
$$-\frac{d[\text{Li}]}{dt} = (k_{pc} + k_{pt} + k_{pv})[M] \quad (22)$$

Apabila dianggap kecepatan reaksi pembentukan struktur cis, trans, dan vinil dimanifestasikan dalam bentuk tetapan kecepatan

reaksi pembentukan struktur cis ( $k_{pc}$ ), trans ( $k_{pt}$ ), dan vinil ( $k_{pv}$ ), maka dapat diturunkan persamaan kecepatan reaksi polimerisasi menjadi persamaan (22).

Faktor-faktor yang berpengaruh terhadap struktur polimer yang terjadi adalah suhu, tekanan, dan kecepatan pengadukan. Berdasarkan hasil penelitian Wibowo (2009), maka hubungan suhu, tekanan, dan kecepatan pengadukan terhadap kecepatan pembentukan struktur cis, trans, dan vinyl mengikuti tipe Arrhenius dengan koefisien pangkat. Dengan demikian, jika diinginkan struktur polimer dengan dominan adalah cis, perlu digunakan suhu yang rendah, pengadukan cepat.

Berdasarkan tinjauan mekanisme reaksi yang terjadi, maka reaksi diawali dengan pembentukan karbonion atau butadien yang terionkan oleh ion positif. Tidak seperti pada mekanisme radikal bebas, maka mekanisme anion tidak melalui pembentukan ion siklis, tetapi langsung membentuk karbonium. Dengan demikian, maka karbonium yang stabil adalah karbonium dengan posisi trans dimana atom H saling berseberangan dan berjauhan, seperti ditunjukkan pada gambar 4<sup>1,4</sup>.



Gambar 2. Mekanisme reaksi pembentukan adisi dengan anionik

## BAHAN DAN METODE

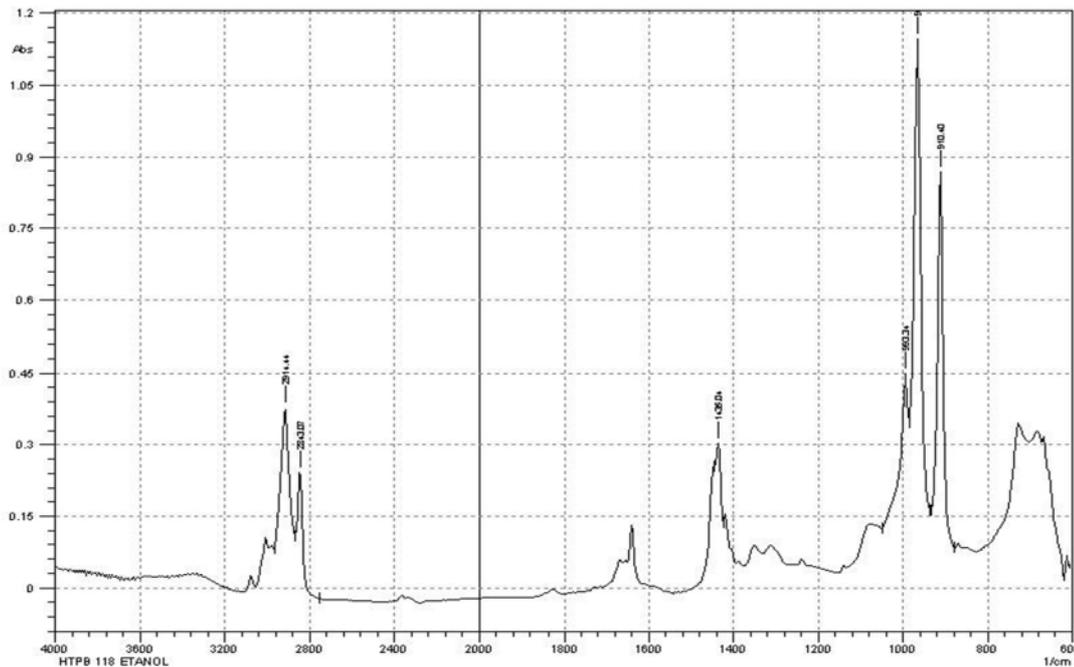
Untuk membuktikan pernyataan tersebut, telah dilakukan uji coba polimerisasi butadien secara radikal menggunakan inisiator hidrogen peroksida 30%, menggunakan pelarut n-butanol. Reaktor yang digunakan adalah reaktor gelas kapasitas 1 L. Dengan

kondisi operasi suhu reaksi 100-120 °C, kecepatan pengadukan 50 – 200 putaran per menit, kondisi inert nitrogen maka besarnya kadar struktur trans, cis, dan vinil yang terbentuk dapat diketahui dari serapan FTIR pada panjang gelombang 910 cm<sup>-1</sup>, 970 cm<sup>-1</sup>, dan 710 cm<sup>-1</sup>.

Ujicoba polimerisasi butadien dengan radikal menggunakan inisiator litium secara langsung (bulk) dilakukan dengan pelarut toluen. Reaksi dilakukan pada kondisi hampa udara, dengan aktivasi litium menggunakan pencairan. Dengan kondisi operasi suhu reaksi  $-40 - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kecepatan pengadukan  $50 - 200$  putaran per menit, maka besarnya kadar struktur trans, cis, dan vinil yang terbentuk dapat diketahui dari uji FTIR.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil uji struktur dapat dilihat pada hasil FTIR, seperti ditunjukkan pada gambar 3 untuk HTPB yang dihasilkan. Untuk mengetahui kecepatan reaksi dapat dilihat dari perubahan luas serapan pada panjang gelombang yang dimaksud.



**Gambar 3.** Contoh serapan FTIR hasil HTPB

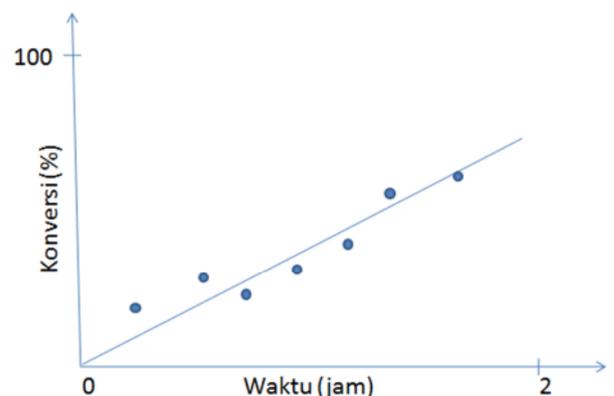
Terlihat bahwa kecepatan pengadukan memberikan pengaruh yang sangat kecil, sedangkan pengaruh suhu reaksi memberikan pengaruh yang

cukup besar. Semakin tinggi suhu reaksi maka secara umum kadar trans akan semakin menaik.

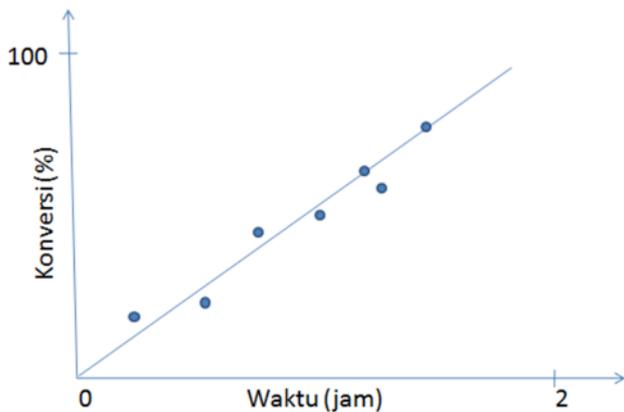
$$k_{pc} = 12,234 \exp\left(\frac{17,245}{RT}\right) (N_d)^{0,05} \quad (23)$$

$$k_{pt} = 47,98 \exp\left(\frac{21,23}{RT}\right) (N_d)^{0,01} \quad (24)$$

$$k_{pv} = 14,21 \exp\left(\frac{20,19}{RT}\right) (N_d)^{0,01} \quad (25)$$



**Gambar 4a.**Perubahan konversi butadien yang menjadi polimer dengan waktu menggunakan polimerisasi radikal dan ionik



**Gambar 4.** Perubahan konversi butadien yang menjadi polimer dengan waktu menggunakan polimerisasi radikal dan ionik

Terlihat bahwa kecepatan pengadukan memberikan pengaruh yang sangat kecil terhadap polimerisasi ionik, sedangkan pengaruh suhu reaksi memberikan pengaruh yang cukup besar. Semakin tinggi suhu reaksi maka secara umum kadar cis akan semakin menurun, sedang kadar vinil dan trans akan menaik. Terlihat pula bahwa kadar vinil berubah lebih besar daripada kadar trans.

$$k_{pc} = 28 \exp\left(\frac{-13,2}{RT}\right) (N_d)^{0,06} \quad (26)$$

$$k_{pt} = 24 \exp\left(\frac{19,2}{RT}\right) (N_d)^{0,02} \quad (27)$$

$$k_{pv} = 14 \exp\left(\frac{6,7}{RT}\right) (N_d)^{0,02} \quad (28)$$

Berdasarkan hasil pengamatan kinetika kecepatan reaksi pada gambar 3, ditunjukkan bahwa setiap perubahan waktu, konversi butadien yang terpolimerisasi lebih besar atau lebih cepat pada reaksi radikal bebas. Hal ini sesuai dengan hasil perkiraan bahwa radikal bebas memiliki aktifitas gerakan yang lebih besar daripada ion. Besarnya kecepatan reaksi polimerisasi dengan radikal bebas hampir dua kalinya kecepatan reaksi polimerisasi dengan ionik. Dengan demikian, untuk waktu yang sama maka konversi atau polimer yang diperoleh lebih besar dengan metode radikal bebas daripada metode ionik.

## KESIMPULAN

Analisis yang menyeluruh terhadap komponen proses pembuatan polimerisasi butadien dalam rangka pembuatan HTPB diperlukan sebelum memilih proses mana yang paling baik dan cocok digunakan. Parameter yang digunakan untuk memilih proses polimerisasi butadien adalah kemudahan proses, konversi hasil yang diperoleh, struktur yang memungkinkan diatur, kondisi operasi yang paling murah dan mudah, serta ketersediaan komponen bahan baku. Dari sisi struktur polimer yang terbentuk, telah dijelaskan sistem persamaan Arrhenius yang diperoleh secara kinetik untuk melihat perubahan struktur polimer yang terbentuk. Dengan demikian, maka struktur polimer yang diinginkan dapat disesuaikan dengan kondisi proses yang harus diaplikasikan. Berdasarkan hasil penelaahan, maka polimerisasi radikal adalah paling menarik diaplikasikan. Selain struktur polimer bisa diatur, kondisi proses yang murah, serta ketersediaan bahan baku di Indonesia yang tinggi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Bahl, B.S., 2001. *Advanced Organic Chemistry*. New Delhi : S. Chand and Co. Ltd.
- Dubois, C., Desilets, S., Ait-kadi, A. & Tanguy, P., 1995. Bulk Polymerization of HTPB with TDI : a Kinetics Study Using  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy., *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 827-834.
- Flory, J., 1979. *Polymer Chemistry*. London: Cornell University Press.
- Stevens, R.M., 2001. *Kimia Polimer*. Jakarta : Pradnya Paramita.
- Timnat, J., 1992. *Advanced Rocket Propulsion*. London : Interscience Publisher.
- Wibowo, H.B., 2004. Pengaruh Ukuran Butir Katalisator Pada Reaksi Polimerisasi Butadien dengan Katalis Litium. *Jogjakarta : Seminar Nasional Kimia UGM*.
- Wibowo, H.B., 2004. Aktivasi Litium Sebagai Katalisator pada Reaksi Pembentukan HTPB. *Jakarta: Seminar IPTEK Dirgantara*.
- Wibowo, H.B., 2001. Aplikasi Spektrometer Infra Merah (IR) untuk Mempelajari Kinetika Reaksi Polimerisasi Emulsi Butadien, *Jogja : Proceeding JASAKIAI Seminar Nasional IV*.
- Wibowo, H.B., 2000. Kinetika Polimerisasi Butadien Secara Emulsi dengan Inisiator  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ . *Jakarta : Proceeding Seminar Nasional JNK*.
- Wibowo, H.B., 2000. Polimerisasi Butadien Secara Emulsi, *Majalah LAPAN*. 2 : .