

**PEMISAHAN POLIMER HTPB (HYDROXY TERMINATED
POLYBUTADIENE) MELALUI KOLOM RESIN BERPORI
UNTUK MERUBAH DISTRIBUSI BERAT MOLEKUL HTPB
(SEPARATION OF HTPB POLYMER (HYDROXY TERMINATED
POLYBUTADIENE) THROUGH POROUS RESIN COLUMN FOR
MODIFY MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION) OF HTPB**

Heri Budi Wibowo

Pusat Teknologi Roket

Lembaga Penerbangan dan Antariksa Nasional

Jl. Raya LAPAN No. 2, Mekarsari, Rumpin, Bogor 16350 Indonesia

e-mail: heribw@gmail.com

Diterima 18 Mei 2015, Direvisi 27 Mei 2015, Disetujui 29 Mei 2015

ABSTRACT

The disadvantage of HTPB products processed by radical mechanism is the wide range distribution of molecular weight and molecular weight tends to be higher than predicted. To be able to obtain appropriate HTPB as fuel binder of propellant, we need a method of separation of HTPB based on molecular weight. The purpose of this research was to develop a method of separation based on differences in molecular size HTPB based filtration in porous resin column. The expected benefits of the research is obtained good separation method can improve the molecular weight of the polymer so that it meets the requirements of a propellant fuel binder. Research carried out by flush the polymer into the column containing porous resin Crosslinked PE by using a solvent toluenehydrofurane. Each fraction 2 mL taken and analyzed its concentration and molecular weight by gel chromatography. Separation parameters to be searched is the size of the resin, the column length and flow rate of the solvent (elution). Results of analysis and discussion shows that the separation of HTPB polymer by using a porous resin can separate well HTPB polymer. To get the complete separation and optimum condition, then the required length of 100 cm column, elution rate of 2 mL per minute, resin size of 10 micrometers, the obtained separation method with an error rate of 2%. By using separation, can be used to improve the average molecular weight of HTPB by reducing some fraction having a molecular weight is too high or too low. Results of optimization can be used to improve the average molecular weight of the original product HTPB 6.000 to 2.549 grams per mole to qualify as a propellant fuel binder, and the average molecular weight distribution is near 1.

Keywords: *Propellant, HTPB, Polybutadiene, Separation*

ABSTRAK

Produk HTPB yang diproses secara radikal memiliki kelemahan distribusi berat molekul yang lebar dan berat molekulnya cenderung lebih tinggi dari prediksi. Untuk dapat memperoleh HTPB yang sesuai untuk *fuel binder* propelan, maka diperlukan suatu metode pemisahan HTPB berdasarkan berat molekulnya. Tujuan penelitian ini adalah mengembangkan metode pemisahan HTPB berdasarkan perbedaan ukuran molekul berdasar filtrasi dalam kolom resin berpori. Manfaat penelitian yang diharapkan adalah diperoleh metode pemisahan yang baik untuk dapat memperbaiki berat molekul polimer sehingga memenuhi persyaratan *fuel binder* propelan. Penelitian dilakukan dengan mengalirkan polimer ke dalam kolom berisi resin berpori "Crosslinked PE" dengan menggunakan pelarut toluenhidrofurana, kemudian setiap fraksi 2 mL diambil dan dianalisis konsentrasi dan berat molekulnya dengan kromatografi gel. Parameter pemisahan yang akan dicari adalah ukuran resin, panjang kolom, dan kecepatan alir pelarut (elusi). Hasil analisis dan pembahasan menunjukkan bahwa pemisahan polimer HTPB dengan menggunakan resin berpori dapat memisahkan polimer HTPB dengan baik. Untuk mendapatkan hasil pemisahan yang sempurna, maka dibutuhkan panjang kolom 100 cm, kecepatan elusi 2 mL per menit, resin ukuran 10 mikrometer, maka diperoleh metode pemisahan dengan tingkat kesalahan 2%. Dengan menggunakan metode pemisahan, dapat digunakan untuk memperbaiki berat molekul rata-rata HTPB dengan mengurangi beberapa fraksi yang memiliki berat molekul terlalu tinggi atau terlalu rendah. Hasil optimasi dapat digunakan untuk memperbaiki berat molekul rata-rata produk HTPB yang semula 6.000 menjadi 2.549 gr per mol sehingga memenuhi persyaratan sebagai *fuel binder* propelan, dan distribusi berat molekul rata-rata mendekati satu. Kata kunci: *Propelan, HTPB, Polibutadien, Pemisahan*

1 PENDAHULUAN

Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) adalah salah satu bahan baku propelan komposit modern. Bahan baku utama propelan komposit modern adalah ammonium perklorat (AP), HTPB-TDI, dan aluminium. Kontribusi HTPB dalam propelan komposit adalah 10-20% (Pyle, 2011; Kunto, 2012). Bahan HTPB adalah bahan kimia yang selama ini hanya diproduksi untuk bahan baku propelan komposit. Oleh karena itu, bahan HTPB merupakan salah satu bahan strategis, sehingga perlu dilakukan penelitian untuk mendapatkannya. HTPB untuk *fuel binder* propelan diinginkan memiliki berat molekul rata-rata 2.500-3.500 karena memberikan fleksibilitas propelan yang sangat baik (Huang, dkk., 2007; Jain, 2002). Panjang rantai HTPB yang diinginkan adalah 40-50 unit butadien (Chaturvedi, 2014).

HTPB dapat dibuat dengan polimerisasi butadien melalui dua jenis proses, yaitu secara radikal menggunakan inisiator hidrogen peroksida dan secara

ionik menggunakan inisiator logam alkali atau metil alkali (Wittcoff dkk, 2004; Chattopadhyay dan Raju, 2007; Mishra dkk., 2006). Proses pembuatan HTPB dengan radikal bebas akan menghasilkan HTPB dengan distribusi berat molekul yang lebar, yaitu polimer dengan panjang rantai bervariasi dari yang pendek sampai yang panjang, sehingga sulit memenuhi persyaratan HTPB sebagai *fuel binder* propelan dimana diinginkan memiliki berat molekul rata-rata 2.500-2.800 gr/mol dan distribusi berat molekul rata-rata 1,0-1,3 (Sutton dan Biblarz, 2011). Polimerisasi radikal bebas memiliki kelebihan mudah diperoleh katalisatornya di Indonesia, konversi HTPB yang dihasilkan besar (40% lebih), dan tidak membutuhkan kondisi khusus. Pembuatan HTPB dengan polimerisasi ionik, membutuhkan katalisator yang sulit diperoleh di Indonesia, membutuhkan kondisi khusus, dan memiliki konversi rendah (Wibowo, 2012). Oleh karena itu, pembuatan HTPB dengan polimerisasi radikal bebas memungkin-

kan dibuat di Indoensia, namun memiliki kelemahan disribusi berat molekul yang lebar. Permasalahan yang muncul dan menarik adalah mendapatkan metode untuk memisahkan polimer ke dalam kelompok polimer dengan panjang rantai tertentu sehingga dapat diperoleh HTPB yang memenuhi syarat sebagai *fuel binder* propelan komposit.

Teknologi yang berkembang untuk pemisahan polimer belum banyak dipublikasikan (Mishra dkk., 2006). Salah satu metode pemisahan polimer adalah pemisahan polimer berdasarkan kelarutan yang digunakan untuk identifikasi polimer dengan kromatografi. Prinsip dasarnya adalah setiap molekul polimer yang berbeda berat molekulnya memiliki perbedaan kelarutan dalam resin berpori (Sutton dan Biblarz, 2011; Wibowo, 2013). Kunto (2010) mencoba memisahkan polietilenglikol berdasar kelompok berat molekulnya menggunakan pelarut air dalam kolom berisi silika gel yang berpori. Hasil percobaan menunjukkan bahwa dengan mengatur kecepatan elusi, maka setiap fraksi memiliki berat molekul yang berbeda. Pemisahan polietilen dengan pelarut air yang dilakukan, ternyata faktor yang berpengaruh adalah jenis isian kolom, pelarut yang digunakan untuk elusi, dan waktu retensi yang digunakan. HTPB merupakan polimer yang terdiri dari banyak molekul yang berbeda ukurannya, seperti halnya dengan polietilen, HTPB dapat larut dalam pelarut organik seperti tetrahidrofuran dengan baik sehingga memiliki karakteristik elusi yang sama dengan polietilen. Berdasarkan karakteristik tersebut, sangat memungkinkan untuk dilakukan pemisahan HTPB dengan beda panjang rantai melalui kolom berisi resin berpori.

Tujuan penelitian adalah memperoleh metode pemisahan polimer HTPB dari HTPB lain yang memiliki berat molekul sangat rendah atau sangat tinggi sehingga distribusi berat molekulnya

seragam, berdasarkan panjang rantai berdasarkan perbedaan kelarutan, dengan melalui kolom resin berpori. Pelarut yang digunakan adalah pelarut polar (toluen dan THF). Manfaat penelitian yang diharapkan adalah diperoleh teknologi untuk memisahkan polimer HTPB, sehingga HTPB yang diperoleh dapat dipisahkan dari polimer HTPB yang memiliki berat molekul sangat tinggi atau sangat rendah, sehingga memiliki distribusi berat molekul rata-rata seragam (mendekati 1) sesuai dengan persyaratan HTPB yang baik untuk *fuel binder* propelan (Sutton dan Biblarz, 2011; Huang, dkk., 2007).

2 LANDASAN TEORI

2.1 HTPB

HTPB adalah suatu polimer polibutadien dengan gugus ujung hidroksil. HTPB memiliki rumus kimia $\text{HO}-(\text{C}_4\text{H}_6)_n\text{-OH}$. Berdasarkan struktur kimianya, HTPB bersifat polar yang larut dalam senyawa organik polar seperti toluen, THF, alkohol, sedikit larut dalam air (Jain dkk., 2009). Seperti polimer pada umumnya, HTPB biasanya terbentuk dalam campuran molekul polimer dengan panjang rantai yang berbeda-beda. Besaran berat molekul polimer biasanya digunakan parameter berat molekul rata-rata (M_n). Berat molekul rata-rata (M_n) merupakan rata-rata jumlah molekul penyusun polimer dikalikan berat molekul masing-masing polimer dibagi dengan jumlah polimer yang menyusunnya.

HTPB untuk kepentingan *fuel binder* propelan biasanya memiliki berat molekul rata-rata 2.500–3.500 gram/mol dan distribusi berat molekul 0,9-1,2 (Rosita, 2012). HTPB dengan berat molekul yang lebih tinggi dari 3.500 akan memberikan poliuretan yang sangat lentur atau lembek, sedang HTPB dengan berat molekul di bawah 2.500 akan menghasilkan poliuretan yang keras dan getas.

2.2 Prinsip Pemisahan Berdasarkan Perbedaan Kelarutan

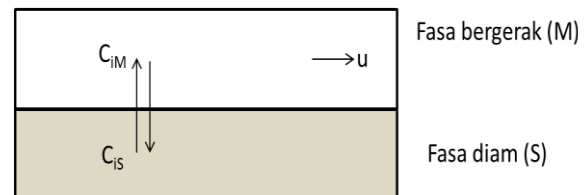
Polimer sesungguhnya merupakan kumpulan polimer-polimer penyusun dengan berat molekul yang berbeda-beda. Senyawa polimer yang memiliki panjang rantai berbeda akan memiliki perbedaan kelarutan dalam suatu pelarut yang sangat kecil karena perbedaan ukuran rantai yang sangat kecil. Apabila perbedaan ukuran rantai adalah kecil maka sulit dilakukan pemisahan. Sebagai contoh HTPB dengan untaian monomer butadien ($M=54$), tiap penambahan satu rantai memberikan perbedaan berat molekul hanya 54 dibanding $M_n=3.500$. Penelitian Flory menunjukkan bahwa setiap perbedaan 1 gram per mol berat molekul akan memberikan perbedaan kelarutan kira-kira sebesar 0,001% (Wibowo, 2010).

Teori pemisahan polimer berbeda ukuran dalam kolom berisi resin berpori, didasarkan pada prinsip kesetimbangan dan prinsip aliran. Polimer dalam kolom berisi resin berpori yang dialiri pelarut terjadi keseimbangan distribusi polimer dalam fasa diam (resin berpori) dan fasa bergerak (pelarut). Koefisien distribusi aliran polimer dalam kolom berpori (K_D), adalah perbandingan konsentrasi polimer i dalam fasa bergerak ($C_{i,M}$) dibandingkan dengan konsentrasi polimer dalam fasa diam ($C_{i,S}$), dituliskan dengan persamaan (1). Besarnya nilai koefisien distribusi menunjukkan tingkat pemisahan yang terjadi. Semakin besar nilai K_D maka semakin besar jarak pemisahan yang terjadi, sehingga pemisahan berlangsung semakin baik. Nilai K_D dipengaruhi oleh jenis resin dan pelarut, panjang kolom, kecepatan pelarut (Flory, 1969).

$$K_D = C_{i,M}/C_{i,S} \quad (2-1)$$

Suatu kolom berisi gel berpori sebagai fasa diam (*stationary*) dan dialirkan pelarut sebagai fasa bergerak (*mobile*) dengan kecepatan tetap u dengan panjang kolom L . Apabila suatu polimer

terdiri dari i komponen yang berbeda ukuran dimasukkan ke dalam kolom tersebut, maka polimer akan terdistribusi ke dalam fasa bergerak dan fasa diam dalam posisi kesetimbangan seperti ditunjukkan pada Gambar 2-1. Aliran fasa bergerak akan membawa komponen polimer ke arah panjang kolom (x). Besarnya distribusi polimer ke dalam kedua fasa tersebut disebut dengan koefisien distribusi (K_D) seperti ditunjukkan pada persamaan (2-1). $C_{i,M}$ menunjukkan konsentrasi polimer i dalam fasa bergerak dan $C_{i,S}$ menunjukkan konsentrasi polimer i dalam fasa diam. Nilai K adalah spesifik untuk setiap jenis polimer dengan perbedaan berat molekul untuk polimer homolog.



Gambar 2-1: Kesetimbangan polimer dalam kolom pemisahan (Pyle, 2011)

Berdasarkan teori elusi pada kromatografi, laju migrasi komponen polimer (v) merupakan fungsi dari kecepatan alir fasa bergerak (u), koefisien distribusi (K_D), dan perbandingan volume total fasa diam terhadap fasa bergerak seperti ditunjukkan pada persamaan (2-2) (Pyle, 2011). Dengan demikian, laju migrasi komponen polimer ditentukan oleh, (1) laju alir fasa gerak yang nilainya sama untuk semua komponen, (2) perbandingan volume fasa diam terhadap fasa bergerak yang nilainya sama untuk semua komponen, dan koefisien distribusi komponen yang nilainya spesifik untuk setiap komponen. Untuk kepentingan pemisahan biasanya digunakan istilah waktu retensi (t_{Ri}), yaitu waktu yang diperlukan suatu komponen polimer untuk keluar dari kolom. Tiap komponen polimer memiliki waktu retensi yang berbeda-beda. Dengan demikian, pada suatu kolom dalam

waktu t , maka suatu kolom akan memiliki komponen masing-masing berbeda tergantung waktu retensinya.

$$v = u/(1+K.V_S/V_M) \quad (2-2)$$

Apabila waktu retensi (t_{Ri}) adalah waktu yang dibutuhkan oleh suatu jenis polimer keluar kolom sepanjang L , maka polimer tersebut akan mencapai jarak $x_i = t/t_{Ri} \cdot v$. Beberapa parameter penting dalam pemisahan dalam kolom berpori adalah sebagai berikut:

a) Faktor kapasitas (k') adalah faktor yang menyatakan perbandingan mol komponen analit dalam fasa diam terhadap fasa gerak, biasa didefinisikan sebagai perbandingan selisih waktu retensi analit dengan waktu fasa gerak ($t_R - t_M$) terhadap waktu retensi fasa gerak (t_M).

$$k' = (t_R - t_M)/t_M \quad (2-3)$$

b) Efisiensi kolom (N) merupakan ukuran kemampuan kolom dalam memisahkan campuran senyawa. Nilai N merupakan fungsi dari lebar puncak (W) dan waktu retensi seperti ditunjukkan pada persamaan (2-4).

$$N = 16(t_{Ri}/W)^2 \quad (2-4)$$

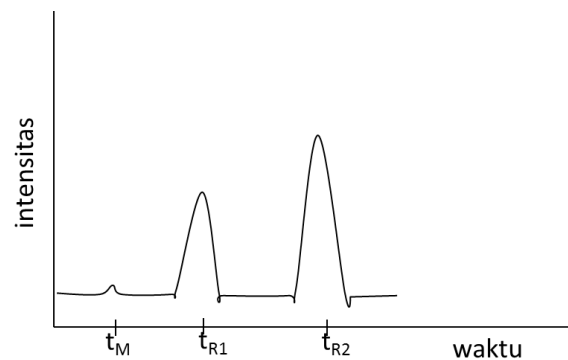
c) Faktor selektifitas (α) merupakan ukuran yang menyatakan distribusi relatif komponen polimer di antara fasa diam dan fasa gerak, dirumuskan dengan persamaan (2-5).

$$\alpha = K_B/K_A \quad (2-5)$$

d) Resolusi pemisahan (R_s) adalah menunjukkan ukuran kuantitatif yang menyatakan kemampuan kolom dalam memisahkan komponen-komponen campuran. Semakin besar R_s maka semakin baik resolusinya. Biasanya diinginkan nilai R_s lebih besar 1 agar resolusi pemisahan baik dan tidak terjadi *overlap*. Nilai R_s dirumuskan dengan persamaan (2-6).

$$R_s = (N/2)^{1/2} \left((\alpha - 1)/\alpha \right)^2 (k'/(1+k')) \quad (2-6)$$

Apabila waktu retensi suatu komponen yang terdiri dari dua komponen (1 dan 2) dengan nilai waktu retensi t_{R1} dan t_{R2} , dilakukan analisis kadar komponen tersebut setiap waktu, maka proses pemisahan dapat digambarkan seperti pada Gambar 2-2 dengan h (tinggi) menunjukkan sensitifitas pemisahan, luas puncak (A) menunjukkan konsentrasi komponen masing-masing. Waktu retensi untuk komponen 1 dan komponen 2 adalah berbeda dan digunakan untuk identifikasi suatu molekul polimer.



Gambar 2-2: Kurva hasil analisis pemisahan

Polimer adalah deret homolog terdiri sangat banyak berat molekul, sehingga sulit untuk diurai satu per satu. Salah satu cara adalah dengan mengklasifikasikan polimer dalam kelompok-kelompok dengan berat molekul atau panjang rantai tertentu. Sebagai contoh untuk berat molekul dari 500–5000, maka dapat digunakan klasifikasi berat molekul sesuai dengan berat molekul senyawa standar yang dimiliki, misalkan 1000, 2000, 3000, 5000, dan 10.000. Dengan demikian akan terdapat 5 komponen dengan 5 nilai t_R . Untuk mendapatkan pemisahan yang baik, maka perlu diperhatikan faktor-faktor penting berikut: jenis resin berpori (fasa diam), pelarut dan kecepatan alir (fasa gerak), dan panjang kolom (L) (Wibowo, 2011).

3 Metodologi Penelitian

Bahan yang digunakan untuk analisis adalah bahan HTPB hasil

polimerisasi secara radikal menggunakan prosedur Wibowo (Wibowo, 2010; Wibowo, 2012). Untuk senyawa polimer standar adalah polimer PE standar Shimadzu untuk berat molekul 1000, 2000, 3000, 5000, 10.000. Peralatan yang digunakan adalah kolom buret dengan diameter 1 cm yang dilengkapi dengan kran, panjang buret adalah 25, 50, dan 100 cm. pada ujung buret bagian bawah dilengkapi *glaswool* untuk menahan bahan resin berpori agar tidak ikut terbawa. Bagian atas buret dilengkapi pipa untuk mengalirkan eluen dan *flowmeter* untuk mengukur kecepatan alir elusi. Variabel penelitian yang digunakan adalah panjang kolom (25, 50, dan 100 cm), kecepatan elusi pelarut (2-10 mL/menit), jenis isian kolom. Metode yang digunakan adalah memisahkan polimer berdasarkan kelarutan sesuai dengan ukuran dalam media kolom berpori. Metode ini biasa digunakan untuk analisis kimia dalam kromatografi gel untuk polimer maupun kromatografi filtrasi pada protein (Pyle, 2011).

Penentuan kondisi pemisahan yang sesuai dengan polimer yang akan dipisahkan, dilakukan penentuan *setting* peralatan, meliputi panjang kolom, fasa diam, pelarut dan kecepatan elusi. Kolom yang digunakan adalah buret panjang 100cm dengan diameter 1cm. resin yang digunakan adalah Shepadex 10. Pelarut yang digunakan adalah tetrahydrofran (THF) yang dapat melarutkan HTPB dengan baik. Kecepatan elusi pelarut dipilih 2 mL/menit. Ke dalam kolom yang telah diisi fasa diam, kemudian dialirkan pelarut dengan kecepatan alir 2 mL/menit. Kemudian ke dalam kolom, dimasukkan 1 mg polimer standar PE-

1000. Keluaran hasil dari kolom ditampung tiap 2mL, dicuci kemudian dianalisis berat molekul rata-rata dengan kromatografi gel (gel permeation chromatography, GPC). Variabel kondisi operasi adalah panjang kolom (25-100cm), kecepatan alir pelarut (2-10mL/menit). Proses selanjutnya diulang berturut-turut untuk seluruh larutan standar. Setelah diperoleh kondisi optimumnya, maka dilakukan analisis pemisahan dengan menggunakan bahan HTPB. Waktu retensi fasa gerak (t_M) ditentukan dengan menghitung waktu yang dibutuhkan pelarut dari ujung kolom ke ujung lainnya. Waktu retensi tiap komponen polimer ditentukan dengan mengukur fraksi volume yang terdapat komponen polimernya dengan GPC.

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pemilihan Kondisi Operasional

a) Pemilihan fasa diam (resin)

Resin memiliki ukuran partikel yang menentukan batas daerah besar ukuran polimer yang dapat dipisahkan. Semakin kecil ukuran partikel maka semakin kecil diameter polimer yang dapat dipisahkan (Pyle, 2011). Jenis resin dan kemampuan pemisahan ditampilkan dalam Tabel 4-1. Pemilihan resin diupayakan yang memiliki kemampuan pemisahan yang baik, namun memberikan kecepatan pemisahan yang cepat pada tekanan atmosferis. Gel *crosslinked polystyrene* memiliki kompatibilitas yang bagus untuk pelarut organik, ketahanan terhadap degradasi thermal, dan kompatibilitas terhadap beberapa pelarut organik. Dalam penelitian ini digunakan *crosslinked PE* produk Shimadzu.

Tabel 4-1: RESIN UNTUK PEMISAHAN POLIMER DENGAN GEL FILTRASI

No	Nama resin	Produsen
1.	PL Gel	Polymer Labs
2.	My-styrogel	Water Associates
3.	Shodex A	Shows Denko
4.	HSG	Shimadzu
5.	TSK	Toyo Soda

Pemisahan diujicoba menggunakan bahan standar PE-1000 dan PE-2000, kemudian hasil uji tiap fraksi hasil pemisahan 10 mL diuji dengan GPC. Hasilnya menunjukkan bahwa masing-masing polimer PE-1000 dan PE-2000 memiliki waktu retensi yang berbeda, yaitu 5 menit dan 4,1 menit. Hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan (2-3) diperoleh nilai k_1' dan k_2' adalah 1,5 dan 3,1. Nilai tersebut menunjukkan bahwa terjadi pemisahan yang baik antara PE-1000 dan PE-2000 dengan beda ukuran molekul adalah 1000. PE-1000 dan PE-2000 masing-masing memiliki berat molekul rata-rata 1000 dan 2000 gr/mol. Dengan demikian, resin HSG dapat digunakan untuk pemisahan polimer khususnya HTPB dengan menggunakan pelarut THF dengan hasil baik.

Fasa diam yang baik adalah yang kompatibel dengan pelarut dan polimer dapat terdistribusi ke dalamnya. Dalam penelitian ini fasa diam yang digunakan dipilih resin yang larut dalam pelarut organik karena HTPB larut dalam THF. Pengujian digunakan dua ukuran partikel resin yaitu 10 μm dan 100 μm . Hasil penelitian ditunjukkan pada Tabel 4-2. Resin ukuran partikel 10 μm memberikan nilai perbedaan waktu retensi yang cukup jauh sehingga pemisahan cukup baik. Nilai k' untuk ukuran 10 μm di atas 1 sehingga dapat memisahkan campuran dengan baik. Untuk resin ukuran 100 mikro, diperoleh nilai k kurang dari 1, sehingga tidak terjadi pemisahan yang sempurna. Nilai

resolusi pemisahan di bawah 1 sehingga banyak senyawa polimer yang *overlap* dalam campuran yang diambil. Dengan demikian, maka pemilihan ukuran partikel yang baik dan memenuhi persyaratan adalah resin ukuran 10 μm .

Tabel 4-2: NILAI KOEFISIEN PEMISAHAN DENGAN RESIN 10 μm DAN 100 μm

Parameter pemisahan	Resin 10 μm	Resin 100 μm
t_M	1	1
t_{R1}	5	1,4
t_{R2}	7	1,6
k_1'	1,5	0,4
k_2'	3,1	0,6
α	2	1,5
N	100	7,84
R_s	1,1	0,1

b) Pemilihan panjang kolom

Panjang kolom menunjukkan efektivitas dari pemisahan. Semakin panjang kolom, maka semakin jauh jarak pemisahan antar molekul untuk kepentingan penelitian. Panjang kolom yang dipilih 25 cm, 50 cm, dan 100 cm sesuai dengan ketersediaan kolom. Hasil percobaan dengan menggunakan berbagai kolom ditunjukkan pada Tabel 4-3. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada panjang kolom 25 cm, nilai $k' < 1$ dan $R_s < 1$, sehingga pemisahan tidak berjalan sempurna. Perhitungan panjang kolom teoritis untuk nilai $k = 1$ diperoleh nilai $N_s = 70$ dan 90 cm. Hal ini menunjukkan bahwa panjang kolom minimal adalah 70 cm sehingga panjang kolom yang memenuhi syarat adalah kolom dengan panjang 100 cm.

Tabel 4-3: NILAI KOEFISIEN PEMISAHAN DENGAN BEBERAPA PANJANG KOLOM

Parameter pemisahan	Kolom 25 cm	Kolom 50 cm	Kolom 100 cm
t_M	1	1	1
t_{R1}	1,4	1,4	5
t_{R2}	1,6	2,0	7
k_1'	0,4	0,4	1,5
k_2'	0,6	1	3,1
α	1,5	2,5	2
N	7,84	7,84	100
R_s	0,1	0,2	1,1

Tabel 4-4: NILAI KOEFISIEN PEMISAHAN DENGAN BEBERAPA FASA GERAK

Parameter pemisahan	Elusi 2mL/menit	Elusi 5mL/menit	Elusi 10mL/menit
t_M	1	1	1
t_{R1}	5	2,1	1,4
t_{R2}	7	4	1,6
k_1'	1,5	1,1	0,4
k_2'	3,1	3	0,6
α	2	2,7	1,5
N	100	17,64	7,84
R_s	1,1	0,6	0,06

c) Pemilihan fasa gerak dan kecepatan alir

Pemilihan fasa gerak disesuaikan dengan jenis sampel. Jenis sampel harus larut dengan baik dalam pelarut yang digunakan (Pyle, 2011). Untuk bahan HTPB, pelarut yang baik adalah THF dan toluen. Dalam penelitian ini digunakan pelarut THF. Untuk kecepatan alir elusi dipilih 2 mL/menit, 5 mL/menit, dan 10 mL/menit. Elusi dilakukan dengan tekanan 1 atm. Pengujian dilakukan dengan menggunakan panjang kolom 100 cm yang memenuhi persyaratan. Hasil yang diperoleh ditampilkan pada Tabel 4-4. Pada kecepatan alir 2 mL/menit dihasilkan nilai $k' > 1,5$ sehingga pemisahan berlangsung baik. Demikian pula pada kecepatan alir 5 mL/menit, namun masih terjadi sedikit campuran pada pemisahan tersebut ($R_s < 1$) walaupun nilai koefisien pemisahan cukup tinggi. Dengan demikian, maka kecepatan elusi yang baik adalah 2 mL/menit karena memberikan koefisien pemisahan yang cukup baik dengan resolusi yang cukup tinggi.

4.2 Pemisahan Polimer HTPB

Polimer HTPB yang digunakan dibuat dengan polimerisasi butadien menggunakan katalisator hidrogen peroksida dengan menggunakan prosedur Wibowo (2011). Pemisahan dilakukan menggunakan kondisi kolom sesuai dengan kondisi optimum yang diperoleh, yaitu panjang kolom 100 cm, kecepatan

elusi pelarut 2 mL/menit, resin ukuran 10 μ m. HTPB yang digunakan memiliki berat molekul rata-rata 1.000–10.000. Dalam penelitian ini, digunakan pengelompokkan fraksi berdasarkan senyawa standar yang dimiliki yaitu PE dengan berat molekul rata-rata 1000, 2000, 3000, 5000, dan 10.000. Mula-mula dilakukan pencarian waktu retensi (t_{Ri}) dari masing-masing senyawa standar, dilakukan dengan uji coba pengisian kolom dengan menggunakan masing-masing larutan standar sehingga diperoleh nilai waktu retensinya. Hasil pengujian menunjukkan bahwa waktu retensi masing-masing adalah ($t_M=1$), $t_{R1}=5$, $t_{R2}=7$, $t_{R3}=10$, $t_{R4}=15$, dan $t_{R5}=21$.

Untuk mendapatkan pemisahan yang baik, maka dapat dilakukan dengan menentukan fraksi-fraksi yang ada polimernya. Berdasarkan waktu retensi yang diperoleh, maka dapat ditentukan waktu pengambilan sampel untuk dianalisis. Dengan menggunakan luas penampang 1 cm, kecepatan alir 2 mL/menit, panjang kolom 100 cm, maka waktu pengambilan sampel adalah $t_i = F t_{Ri} / L$. Dengan menggunakan data yang ada, maka fraksi yang diambil adalah sebaiknya 5 mL tiap kali pengambilan, sehingga tiap fraksi akan menghasilkan senyawa yang terpisah. Hasil pengukuran berat molekul rata-rata tiap fraksi beserta konsentrasinya ditunjukkan pada Tabel 4-5. Ternyata hasil analisis dengan GPC menunjukkan bahwa masing-masing segmen terjadi

pemisahan yang baik. Tiap segmen hanya mengandung satu komponen berat molekul saja ditunjukkan nilai berat molekul yang tidak terjadi campuran, serta distribusi berat molekul yang bernilai 1 sehingga hanya mengandung satu jenis berat molekul standar saja. Artinya setiap segmen yang dibuat hanya memuat 1 (satu) berat molekul saja senyawa standard dan tidak tercampur satu dengan yang lain. Nilai k' , α , dan R_s menunjukkan bahwa separasi berjalan sempurna dengan $k' > 1$, $R_s > 1$ sehingga tidak terjadi overlap antara polimer satu dengan yang lain dalam satu segmen volume.

Dengan hasil yang ditampilkan pada Tabel 4-5, dapat ditunjukkan bahwa metode pemisahan polimer HTPB berdasarkan kelarutan molekul yang berbeda ukuran dapat dilakukan dengan baik. Tiap molekul dengan ukuran yang berbeda akan terserap dalam kolom berisi resin berpori dengan kecepatan yang berbeda, sehingga akan menghasilkan waktu retensi yang berbeda dan spesifik untuk setiap ukuran molekul. Prinsip ini sesuai dengan dugaan awal bahwa karakteristik polimer HTPB akan mirip dengan polimer lain baik polietilen glikol, polietilen, dan protein ukuran besar, yang akan terserap dalam pori sesuai dengan ukurannya (Kunto, 2010, Pyle 2011, dan Wibowo, 2013). Menurut teori kelarutan, dalam kolom resin berpori terdapat pori-pori yang dalam. Setiap molekul polimer yang melewati resin

berpori, molekul dengan ukuran lebih kecil akan tererap dalam pori yang dalam, sedang molekul dengan ukuran yang lebih besar akan lebih sedikit terserap karena ukurannya. Dengan demikian, maka molekul dengan ukuran lebih besar akan keluar kolom dengan lebih cepat daripada molekul ukuran lebih kecil. Teori ini berlaku pula untuk polimer HTPB, dimana molekul dengan berat molekul lebih kecil akan berada pada kolom yang lebih pendek daripada berat molekul lebih besar pada waktu yang sama.

Dengan menggunakan metode pemisahan ini, maka polimer HTPB dapat dipisahkan dari polimer-polimer HTPB yang terlalu tinggi atau terlalu rendah, tergantung standar yang digunakan. Dalam penelitian ini, dengan menggunakan standar PE yang memiliki berat molekul 1000, 2000, 3000, 5000, dan 10.000, maka polimer dapat dikelompokkan dan dipisahkan dari polimer yang terlalu tinggi atau terlalu rendah. Untuk mendapatkan HTPB dengan ukuran 2.500-3.500, maka dapat dipisahkan HTPB yang memiliki berat molekul 1000 ke bawah dan 5000 ke atas, sehingga dapat diperoleh HTPB dengan berat molekul antara 2.500-3.500 gram/mol. Hal ini sesuai dengan kebutuhan HTPB untuk fuel binder propelan yang sebaiknya memiliki berat molekul rata-rata 2.500-2.800 (Sutton dan Biblarz, 2011) atau 2.500-3.500 (Huang dkk., 2007).

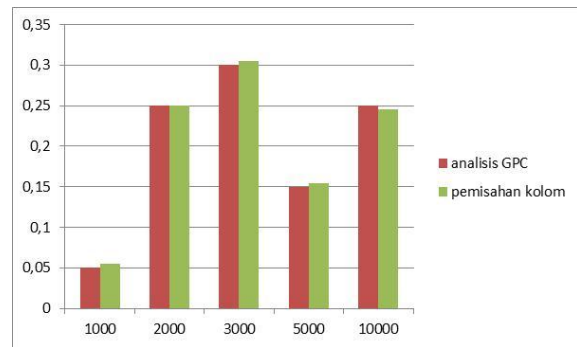
Tabel 4-5: HASIL ANALISIS POLIMER TIAP SEGMENT (per 5 mL)

Segmen	t_{Ri}	M_n	MWD
1	5	1000	1
2	7	2000	1
3	10	3000	1
4	15	5000	1
5	21	10000	1

Metode pemisahan HTPB yang dilakukan selama ini dalam proses produksi adalah dengan menggunakan pengaturan katalisator yang digunakan. HTPB yang dibuat dengan proses radikal akan selalu menghasilkan distribusi berat molekul yang lebar, yaitu di atas 1,3 (Wibowo 2010; Wibowo, 2012). Beberapa penelitian di China menggunakan metode filtrasi dengan membran ukuran tertentu secara berlapis, dengan hasil yang baik dan dapat memisahkan hasil polimer sesuai ukuran membran yang digunakan. Namun membran yang digunakan terlalu cepat rusak dan belum diketemukan membran yang cukup kuat (Wibowo, 2012). Untuk kepentingan *fuel binder* propelan, biasanya digunakan polimerisasi ionik.

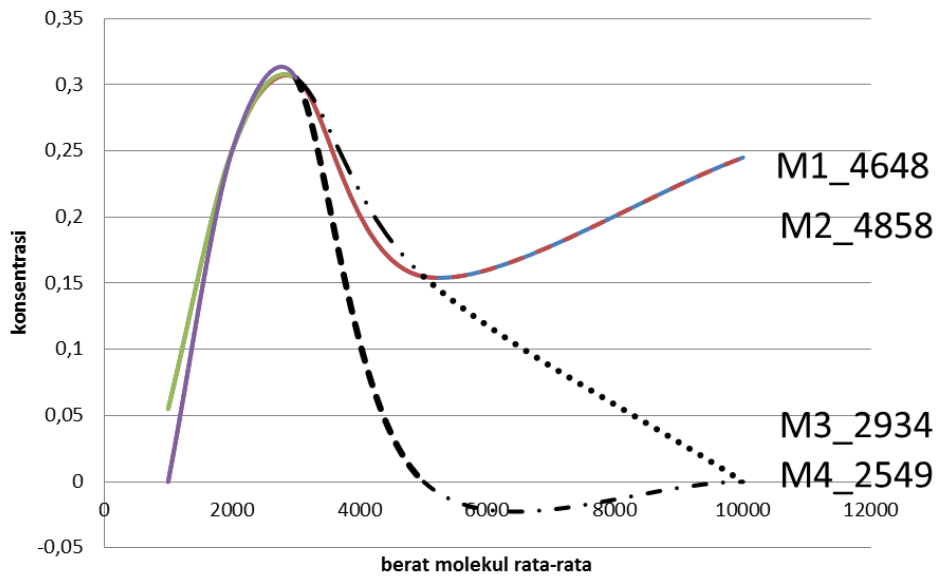
4.3 Pengaruh Pemisahan Terhadap Perubahan Berat Molekul HTPB

Menarik untuk dibahas adalah kemungkinan perubahan distribusi berat molekul dari polimer HTPB. HTPB yang baik untuk *fuel binder* propelan adalah memiliki berat molekul rata-rata 2500-3500 (Huang dkk., 2007). Berat molekul rata-rata HTPB sampel yang diperoleh dengan uji GPC menunjukkan berat molekul rata-rata adalah 6250 gr/mol seperti ditunjukkan pada Gambar 4-1. Berdasarkan hasil pemisahan maka dapat ditampilkan distribusi konsentrasi dari masing-masing komponen menurut klasifikasi senyawa standar seperti ditunjukkan pada Gambar 4-1. Hasil analisis menunjukkan berat molekul yang sama. Apabila hasil analisis GPC digunakan sebagai standar pengukuran, maka kesalahan pengukuran dari analisis pemisahan yang terbentuk adalah 2%.



Gambar 4-1: Distribusi berat molekul rata-rata terhadap hasil analisis HTPB

Dalam penelitian ini, metode pemisahan dengan kolom berpori akan diaplikasikan untuk mengatur berat molekul rata-rata polimer HTPB yang terjadi. Apabila diinginkan berat molekul rata-rata adalah mendekati persyaratan *fuel binder* propelan, maka dapat dilakukan dengan mengambil sebagian dari fraksi yang berat molekulnya tidak sesuai. Sebagai contoh, dengan pengambilan fraksi kelima yang mengandung polimer berat molekul rata-rata 10.000, maka dapat menurunkan berat molekul rata-rata menjadi 2.800 gr/mol seperti ditunjukkan pada Gambar 4-2. Dengan mengkombinasikan pengambilan fraksi yang di luar daerah persyaratan (2500-3500) seperti fraksi 1000, 2000, 5000, dan 10.000, maka dapat diperoleh berat molekul rata-rata yang sesuai dengan persyaratan. Dengan mengurangi fraksi yang berat molekulnya 1000, maka dapat diperoleh polimer HTPB dengan berat molekul 4.858 gr/mol (M2_4648). Penambahan nilai berat molekul rata-rata karena kontribusi berat molekul yang lebih rendah menjadi hilang. Dengan mengurangi fraksi yang berat molekul rata-rata 10.000, maka diperoleh polimer HTPB dengan berat molekul 2934 gr/mol (M3_2934). Dengan mengurangi semua fraksi yang di luar berat molekul yang dipersyaratkan (2500-3500), maka dapat diperoleh polimer HTPB dengan berat molekul 2549 gr/mol (M_2549). Polimer HTPB M_2549 memenuhi persyaratan sebagai *fuel binder* propelan.



Gambar 4-2: Distribusi berat molekul rata-rata dengan modifikasi fraksi polimer

Metode pemisahan ini menjadi potensi besar untuk dimanfaatkan dalam pemisahan HTPB hasil proses pembuatan HTPB dengan radikal bebas. Untuk jumlah sampel yang kecil, maka mudah untuk ditangani. Untuk jumlah yang besar maka perlu dilakukan studi lebih lanjut karena efektifitas pemisahan dan panjang kolom yang memiliki kondisi batas tertentu. Demikian pula proses elusi yang diperlukan.

Untuk kepentingan mendapatkan HTPB dengan berat molekul rata-rata 2.500-3.500 dan distribusi berat molekul yang seragam, maka metode pemisahan yang baik adalah dengan menghilangkan semua senyawa polimer HTPB yang di bawah 1000 dan semua senyawa polimer HTPB yang di atas 5000. Dengan demikian maka HTPB yang diperoleh akan memiliki berat molekul rata-rata 2.500-3000 (seperti ditunjukkan pada hasil M3 dan M4). Dengan menghilangkan semua polimer yang memiliki berat molekul rata-rata di bawah 1000 dan di atas 5000, maka distribusi berat molekul juga menjadi seragam, yaitu menjadi sekitar 1,0-1,2. Perubahan distribusi ini sangat signifikan dibanding sebelumnya yang 1,7 sebelum dilakukan pemisahan dengan kolom berpori. Berdasarkan hasil

tersebut, maka pengaturan pemisahan dapat dilakuakn dengan hanya mengambil fraksi yang mengandung polimer dengan berat kurang dari 1000 (segmen 1), dan semua fraksi yang mengandung polimer dengan berat molekul lebih dari 5000 (segmen 4 dan segmen 5).

Metode polimerisasi radikal menghasilkan polimer dengan distribusi berat molekul yang lebar. Beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi yang dihasilkan mencapai 40% dengan menggunakan katalisator hidrogen peroksida (Wibowo, 2012). Dengan menggunakan metode pemisahan ini, maka kelemahan polimerisasi radikal yang memiliki distribusi berat molekul rata-rata lebar dapat diatasi. Metode pemisahan ini menjadi menarik karena membutuhkan metode yang relatif mudah, dimana kolom berpori dapat diperoleh di Indoensia dan merupakan produk komersial untuk resin pemisahan.

Dengan hasil ini, maka diharapkan HTPB yang dihasilkan dari polimerisasi radikal dapat dilanjutkan dengan memberikan metode pemisahan yang baik sehingga distribusi molekul rata-ratanya menjadi lebih seragam. Berdasarkan hasil analisis, maka jumlah polimer HTPB yang harus dihilangkan rata-rata adalah sekitar

4,5% dengan berat molekul rendah (di bawah 1000) dan 10,5% dengan berat molekul di atas 5000 atau total yang harus dibuang adalah 15%. Dengan menggunakan asumsi konversi polimerisasi radikal yang 40%, setelah pemisahan maka akan diperoleh konversi hasil HTPB yang memiliki distribusi berat molekul rata-rata seragam adalah (85% \times 40%) atau 34%. Hasil ini masih lebih baik daripada metode polimerisasi ionik yang diperoleh selama ini di bawah 20% (Wibowo 2010, Wibowo, 2012).

5 KESIMPULAN

Proses pembuatan HTPB dengan radikal bebas akan menghasilkan HTPB dengan distribusi berat molekul yang lebar, sehingga sulit memenuhi persyaratan HTPB sebagai *fuel binder* propelan, dengan menggunakan metode pemisahan dalam kolom berisi resin berpori, maka distribusi berat molekul rata-rata menjadi lebih seragam. Distribusi molekul menjadi seragam dengan menghilangkan atau memisahkan polimer-polimer HTPB yang memiliki berat molekul terlalu tinggi atau terlalu rendah. Berdasarkan hasil analisis, maka HTPB dapat dipisahkan dengan baik berat molekulnya menggunakan teknik pemisahan dalam kolom berisi gel resin berpori. Efektivitas terbaik pemisahan dengan kolom 100 cm, resin ukuran 10 mikro, kecepatan elusi 2 mL/menit, pelarut THF, sehingga diperoleh pemisahan yang sempurna. Faktor-faktor berpengaruh yang harus disetel adalah pemilihan resin, pemilihan fasa gerak kecepatan elusi, dan panjang kolom untuk mendapatkan pemisahan yang baik. Optimasi pemisahan diperoleh pada faktor separasi 1,5, batas ketelitian 2%. Dengan metode pemisahan yang dilakukan, maka dapat digunakan untuk mengatur distribusi berat molekul polimer, mengatur berat molekul rata-rata sesuai yang diinginkan dengan mengurangi fraksi mol di luar daerah

yang dipersyaratkan. Hasil optimasi yang dilakukan dapat diperoleh perubahan berat molekul rata-rata dari sekitar 6.000 menjadi 2.549 sesuai yang dipersyaratkan HTPB yang baik untuk *fuel binder* propelan dari Sutton dan Albatzar (2011) dimana berat molekul rata-rata HTPB yang baik adalah 2.500-2.800 gr/mol.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kami ucapkan kepada Pustekroket LAPAN yang telah memberikan dana penelitian dan fasilitas untuk penelitian.

DAFTAR RUJUKAN

- Chattopadhyay, D. K. dan Raju, KVS, 2007. *Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Application*, Prog. Polym. Sci. 32 (2007), 352-418.
- Chaturvedi, Shalini dan Dave, Pragnesh N., 2014. *Solid Propellants: AP/ HTPB Composite Propellants*, Arabian Journal of Chemistry (2014), dx. doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.033.
- Flory, J., 1969. *Principles of Polymer Chemistry*, p. 35, Cornell University Press, London.
- Huang, Shih-Liang, Chang, Po-Hsueh, Tsai, Mei-hui dan Chang, Huang-Chen, 2007. *Properties and Perforation Performances of Crosslinked HTPB-Based Polyurethane Membranes*, J. of Separation and Purification Technology 56 (2007), 63-70, doi:10.1016/j.seppur.2006.12.021.
- Jain, D. R., Sekar, V., Krishnamurti, V. N., 2009. *Mechanical and Swelling Properties of HTPB-based Copolyurethane Networks*, J. Appl. Polym. Sci., 48, 1515-1523.
- Jain, S. R., 2002. *Solid Propellant Binders*, J. of Scientific & Industrial Research Vol. 61, November 2002, 899-911.
- Kunto, 2012. *Pemisahan Polietilen Glikol Dengan Kromatografi Kolom*, Prosiding Seminar Kejuangan 2012, Yogyakarta.
- Mishra, A. K., Chattopadhyay, D. K., Sreedhar, B and Raju, KVS, 2006. *Ft-Ir and Xps Studies of Polyurethan-Urea-Imide*

- Coating, J. Prog. Org. Coat 55 (2006), 50-59.
- Pyle, H., 2011. *Chromatography Gel for Polymer Separation*, J. Polym. Chem, 12, 1221.
- Rosita, G., 2013. *Pengembangan Propelan Mandiri Dengan Pengaruh HTPB*, Prosiding Seminar Jasakiai, Yogyakarta.
- Sutton, G.P., and Biblarz, O., 2011. *Rocket Propulsion Elements*, 7th ed., John Wiley & Son, New York.
- Wibowo, H, 2013. *Pengaruh Komposisi HTPB-TDI Terhadap Propelan Mandiri*, Prosiding JASAKIAI, Yogyakarta.
- Wibowo, H.B., 2012. *Struktur Polimer Polibutadien dan Teknik Pengendalian Produksi*, Chemistry Progress, Chem. Prog. Vol 5 No 1, Mei, 2012. ISSN: 1979-5920.
- Wibowo, H. B., 2010. *Pengaruh Berat Molekul Terhadap Reaksi Pembentukan Poliuretan*, Prosiding SIPTEKGAN XV-2010, ISBN 978-978-1458-08-05.
- Wibowo, H. B., 2011. *Karakteristik Viskoelastisitas Binder Propelan Komposit Mandiri Berbasis HTPB*, Prosiding SIPTEKGAN XV-2011, November 2011, ISBN 978-979-1458-51-1.
- Wibowo, H. B., 2014. *Peningkatan Kualitas Propelan Mandiri Berbasis Modifikasi Bilangan OH HTPB*, Prosiding Siptekgan 2014, Jakarta.
- Wittcoff, Harold A., Reuben, Bryan G and Plotkin, Jeffrey S., 2004, *INDUSTRIAL ORGANIC CHEMICAL*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-44385-9.

