

**PENGARUH GUGUS HIDROKSIL SEKUNDER TERHADAP SIFAT MEKANIK POLIURETAN BERBASIS HTPB (HYDROXY TERMINATED POLYBUTADIENE)
(EFFECT OF SECONDARY HYDROXYL GROUPS ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE BASE HTPB (HYDROXY TERMINATED POLYBUTADIENE))**

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 30 September 2015; Direvisi 16 Oktober 2015; Disetujui 20 Oktober 2015

ABSTRACT

Some testings on the composite propellant shows that the basic parameters such as quality control of HTPB bond structure, hydroxyl, number chain length, and functionality can not assure its mechanical characteristics. Based on the mechanism of radical formation, it can be obtained HTPB structure with hydroxyl groups attached primary and secondary positions. Differences of hydroxyl group will give a different stability so as to affect the reactivity of the formation of polyurethanes. The research aims is to study the influence of the secondary hydroxyl groups on the mechanical properties of HTPB-based polyurethane. The study was conducted by making polyurethanes of HTPB and TDI (toluene diisocyanate) with ratio of NCO/OH is one, by using variation of the number of secondary and primary OH. HTPB and TDI were mixed in an autoclave at a temperature of 45°C for 1 hour in vacuum condition, then cured for one week at room temperature. The results are tested mechanical properties include tensile strength and elongation with equipment tensilometer L-200. The analysis showed that the influence of the secondary hydroxyl groups on the mechanical properties of polyurethane is positive and significant. The presence of secondary hydroxyl groups reduce the powerful mechanics of polyurethane. Parameters secondary hydroxyl groups can not be ignored as a basic parameter of quality control HTPB.

Keywords: HTPB, Secondary hydroxyl, Quality control, Propellant

ABSTRAK

Beberapa pengujian terhadap propelan komposit menunjukkan bahwa parameter dasar kontrol kualitas HTPB seperti struktur ikatan, bilangan hidroksil, panjang rantai, dan fungsionalitas tidak dapat memberikan kepastian karakteristik mekaniknya. Berdasarkan mekanisme pembentukannya secara radikal, maka dapat diperoleh struktur HTPB dengan gugus hidroksil terikat posisi primer dan sekunder. Perbedaan gugus hidroksil akan memberikan kestabilan yang berbeda sehingga akan mempengaruhi reaktifitas pembentukan poliuretan. Penelitian bertujuan untuk mempelajari pengaruh adanya gugus hidroksil sekunder terhadap sifat mekanik poliuretan berbasis HTPB. Penelitian dilakukan dengan membuat poliuretan dari HTPB dan *toluene diisocyanate* (TDI) dengan perbandingan NCO/OH adalah satu, dengan menggunakan variasi bilangan OH sekunder dan primer. HTPB dan TDI dicampur dalam autoklaf pada suhu 45°C selama 1 jam dalam kondisi hampa udara, kemudian diperam selama satu minggu pada suhu kamar. Hasilnya diuji sifat mekaniknya meliputi kuat tarik dan elongasi dengan peralatan tensilometer L-200. Hasil analisis menunjukkan bahwa pengaruh adanya gugus hidroksil sekunder terhadap sifat mekanik poliuretan adalah positif dan signifikan. Adanya gugus hidroksil sekunder mengurangi kuat mekanik dari poliuretan. Parameter gugus hidroksil sekunder tidak dapat diabaikan sebagai parameter dasar kontrol kualitas HTPB.

Kata kunci: *HTPB, Hidroksil sekunder, Kontrol kualitas, Propelan*

1 PENDAHULUAN

Poliuretan yang dihasilkan dari HTPB dan TDI adalah elastomer atau karet sintesis yang memiliki sifat mekanik yang bagus dan memiliki energi pembakaran yang cukup besar sehingga biasa digunakan sebagai bahan baku utama roket komposit (Sarner, 1966; Sutton dan Biblarz, 2011). Untuk menghasilkan bahan elastomer yang memiliki produk berkualitas tinggi maka dibutuhkan bahan baku yang memiliki standar baik sehingga menjamin elastomer yang dihasilkan memiliki sifat mekanik yang sama. Untuk bahan toluene diisocyanat, biasa digunakan parameter kontrol kualitas berupa kemurnian, bilangan isocyanat, dan rasio isomer 2,4/2,6. TDI adalah senyawa non polimer sehingga tersedia data sheet untuk kontrol kualitas bahan baku (Wibowo, 2013). Berbeda dengan TDI, maka HTPB merupakan polimer rantai panjang yang memiliki beberapa perbedaan struktur, komposisi, dan lainnya. Untuk menjamin kualitas HTPB, maka parameter pokok yang digunakan sebagai kontrol HTPB adalah kemurnian, kadar air, rasio struktur isomer cis/trans/vinil, bilangan hidroksil, dan panjang rantai atau berat molekul rata-rata. Namun kenyataan, beberapa

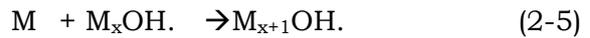
penelitian menunjukkan bahwa walaupun menggunakan spesifikasi HTPB dan TDI yang sama, sifat mekanik poliuretan yang dihasilkan dapat berbeda cukup besar, dengan perbedaan bisa mencapai 20% (Sekkar, 2010). Oleh karena itu perlu dicari penyebab lain atau faktor yang berpengaruh terhadap sifat mekanik poliuretan sehingga hasil elastomer yang standar dapat dipenuhi. Berdasarkan struktur jaringan polimer yang terbentuk, maka distribusi berat molekul rata-rata telah diteliti pengaruhnya terhadap sifat mekanik dan menunjukkan pengaruh yang cukup signifikan (Wibowo, 2010). Berdasarkan analisis reaktifitas gugus hidroksil dari HTPB, maka ditemukan bahwa fungsionalitas HTPB juga berpengaruh terhadap sifat mekanik poliuretan (Wibowo, 2015). Menurut teori reaktifitas gugus fungsional, maka posisi gugus fungsional seperti hidroksil memiliki reaktifitas yang berbeda, sementara menurut teori kestabilan struktur kimia maka struktur molekul yang tidak stabil sulit terbentuk (Fessenden dan Fessenden, 2011). Berdasarkan analisis strukturnya, maka HTPB dapat memiliki gugus fungsional primer dan sekunder atau kombinasinya. Berdasarkan struktur poliuretan yang terjadi, maka akan memberikan perbedaan

sifat polimernya karena struktur yang berbeda. Untuk mengetahui pengaruh adanya gugus hidroksil sekunder terhadap sifat mekanik poliuretan, maka dilakukan penelitian pengaruh adanya gugus hidroksil sekunder terhadap sifat mekanik poliuretan. Dengan mengetahui hasil penelitian ini, diharapkan dapat diketahui faktor lain yang mempengaruhi terhadap standar hasil poliuretan, sehingga dapat digunakan sebagai kontrol kualitas bahan baku HTPB dalam produksi poliuretan khususnya untuk keperluan propelan komposit.

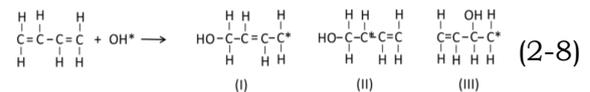
2 TEORI

2.1 Pembentukan Gugus Hidroksil Sekunder Pada Proses Pembentukan HTPB Secara Radikal

Polimerisasi radikal bebas terjadi melalui pembentukan radikal bebas (Gupta, 2005; Jain dkk., 2009; Wibowo, 2012). 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 hidroksil seperti ditunjukkan pada persamaan (2-1). Radikal bebas selanjutnya bereaksi dengan butadien membentuk butadien radikal (CH₂CH₂CH₂CH₂OH. atau MOH.) seperti ditunjukkan pada persamaan (2-2). Reaksi propagasi atau pertumbuhan polimer dimulai dengan reaksi butadien radikal dengan butadien lain membentuk dimer radikal pada persamaan (2-3). Reaksi demikian berlangsung terus menerus sampai ikatan rantai menjadi panjang seperti pada persamaan (2-4) dan (2-5). Reaksi radikal dengan butadien akan berhenti dengan beberapa cara, yaitu dengan terminasi antar radikal, radikal dengan polimer yang sedang tumbuh, seperti ditunjukkan pada persamaan (2-6) dan (2-7).



Dalam reaksi butadien dengan radikal hidroksil, maka dimungkinkan terbentuk struktur dimana gugus hidroksil terikat pada posisi primer atau sekunder sesuai dengan reaksi substitusi apakah jenis SN1 atau SN2 (Fessenden dan Fessenden, 1996). Reaksi substitusi nukleofilik yang ditunjukkan pada persamaan (2-2) akan menghasilkan dua jenis isomer yaitu monomer radikal yang gugus hidroksil tersubstitusi primer (I dan II) dan gugus hidroksil yang tersubstitusi sekunder (III) dan dapat diilustrasikan dalam persamaan (2-8).

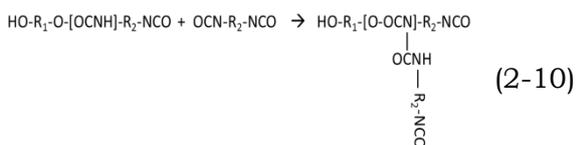


Berdasarkan persamaan reaksi (2-8), maka proses pertumbuhan polimer HTPB lebih lanjut akan dimungkinkan memiliki gugus ujung hidroksil primer (I dan II) dan gugus ujung hidroksil sekunder (III). Pada proses terminasi atau penghentian reaksi, maka terbentuk gabungan polimer radikal, dimungkinkan struktur HTPB adalah memiliki kedua gugus ujung hidroksil primer (tipe I dan II), kedua gugus ujung hidroksil sekunder (tipe III), atau memiliki gugus hidroksil tipe I dan III.

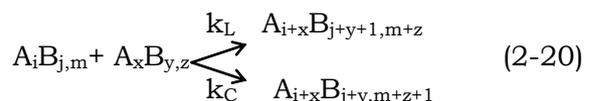
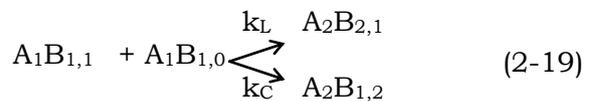
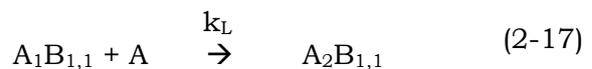
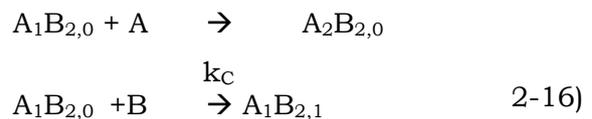
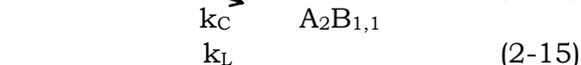
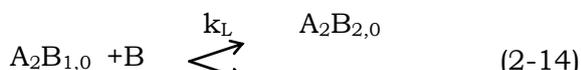
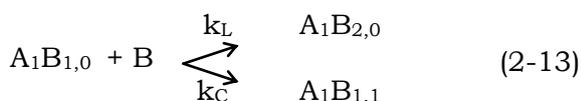
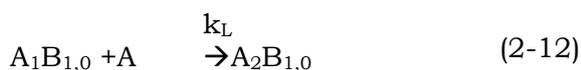
2.2 Mekanisme Pembentukan Poliuretan

Menurut teori pembentukan polimer, reaksi pembentukan poliuretan dari HTPB dan TDI adalah reaksi kopolimerisasi dimana gugus hidroksil dari HTPB bereaksi dengan gugus isocyanat dari TDI membentuk gugus uretan seperti ditunjukkan pada persamaan (2-9). Pertumbuhan kopolimerisasi terjadi karena HTPB dan TDI masing-masing memiliki dua gugus aktif sehingga dapat saling bereaksi membentuk untaian uretan-uretan baru.

Reaksi pembentukan uretan adalah suatu kopolimerisasi yang akan membentuk ikatan linier. Apabila gugus uretan bereaksi dengan gugus isocianat lain dapat terjadi pembentukan gugus alofonat yang menjadi awalan terjadinya ikatan percabangan atau ikatan silang seperti ditunjukkan pada persamaan (2-10). Kombinasi ikatan lurus dan ikatan silang sangat berpengaruh terhadap jaringan polimer yang terjadi dan sifat-sifat mekanik poliuretan tersebut (Flory, 1969; Wibowo, 2014). HTPB memiliki struktur HO-R₁-OH, sedangkan TDI memiliki struktur OCN-R₂-NCO.



Reaksi ikatan lurus dan ikatan silang terjadi secara simultan. Senyawa HTPB dinotasikan A, senyawa TDI dinotasikan B, dan senyawa poliuretan dinotasikan dengan A_iB_{j,m} dimana tersusun i molekul A, j molekul B terikat A melalui ikatan lurus dan m gugus alofonat yang terbentuk. Ikatan lurus terbentuk dari reaksi A_iB_{j,m} |_{i≥j} dengan A_xB_{y,z} |_{y+z≥x} dengan tetapan reaksi k_L dan ikatan silang terbentuk dari reaksi A_iB_{j,m} |_{i+j-1≥m} dengan A_xB_{y,z} |_{y+z≥x} dengan tetapan kecepatan reaksi k_C. Persamaan reaksi yang terjadi dapat dituliskan dengan persamaan (2-11) sampai (2-20). Dengan memperhatikan senyawa yang terjadi dapat diketahui berapa jumlah ikatan silang dan ikatan lurus yang terjadi.



2.3 Sifat Mekanik Elastomer

Proses polimerisasi akan membentuk jaringan polimer yang rapat dan semakin panjang, diikuti perubahan sifat molekul yang semakin kental dan keras sampai membentuk elastomer atau seperti karet. Berdasarkan tinjauan struktur polimer, maka sifat mekanik elastomer tergantung struktur kimia yang terbentuk. Faktor-faktor yang mempengaruhi sifat mekanik adalah struktur HTPB yang digunakan, panjang rantai polimer, komposisi ikatan silang dan ikatan lurus yang terbentuk. Struktur HTPB meliputi panjang rantai HTPB ditunjukkan dengan berat molekul rata-rata dan distribusinya, struktur isomer cis, trans, dan vnyil yang terbentuk, dan gugus hidroksil yang tersedia (Sekkar dkk., 2010). Panjang rantai poliuretan yang terjadi ditunjukkan dengan berat molekul rata-rata dan distribusinya. Jumlah ikatan silang dan ikatan lurus yang terjadi tergantung pada kondisi reaksi dan komposisi gugus hidroksil dan isocianat yang tersedia (OH/NCO).

HTPB adalah polimer yang dikarakterisasi dengan panjang rantai, struktur isomer, dan reaktifitas gugus hidroksil. Panjang rantai HTPB dari pertumbuhan polimerisasi akan mempengaruhi kelenturan poliuretan yang terjadi, semakin panjang rantai HTPB maka elastomer poliuretan yang terbentuk akan semakin lentur. Dalam pertumbuhan polimer, maka

dimungkinkan terbentuk struktur-struktur ikatan butadien yang membentuk struktur cis, trans, dan vinyl. Struktur cis menunjukkan struktur dimana gugus hidroksil yang terikat pada ikatan rangkap pada posisi satu sisi. Struktur trans menunjukkan struktur dimana gugus hidroksil yang terikat pada ikatan rangkap pada posisi saling berseberangan. Struktur vinyl menunjukkan struktur dimana gugus vinyl terikat pada ikatan rangkap (Wibowo, 2010). Struktur cis cenderung menghasilkan poliuretan yang lentur dan fleksibel, sedangkan struktur vinyl dan trans cenderung membentuk poliuretan yang keras dan getas. Jumlah gugus hidroksil bebas yang tersedia menunjukkan berapa gugus hidroksil yang siap bereaksi dengan gugus isocianat, berhubungan dengan komposisi OH/NCO yang dibutuhkan.

Adanya gugus hidroksil primer dan sekunder dalam HTPB diperkirakan akan berpengaruh terhadap poliuretan yang terbentuk. Hal ini mengacu pada aspek elektronegatifitas, setiap jenis gugus fungsional yang berbeda dalam susunan strukturnya akan memberikan energi molekul yang berbeda dan memberikan karakteristik yang berbeda. Mengacu pada persamaan (2-8) dan (2-9), maka adanya gugus hidroksil primer dalam $\text{HO-CH}_2\text{-R}_1$ dengan hidroksil sekunder dalam $\text{H}_2\text{C=CH-CHOH-R}_2$ akan berpengaruh terhadap karakteristik mekanik poliuretan.

3 METODE PENELITIAN

HTPB diperoleh dengan polimerisasi HTPB menggunakan metode radikal bebas. Polimerisasi dilakukan dalam autoklaf dengan inisiator hydrogen peroksida dan pelarut etanol, pada suhu 130 °C selama 1 jam. Polibutadien setelah dicuci dengan air panas kemudian dicuci dengan toluene, kemudian ditentukan kadar hidroksil dengan titrasi kering. Variabel penelitian adalah inisiator yang digunakan 1 %, 2%, 3%, 4%, dan 5%.

Bahan baku HTPB yang digunakan dipilih yang memiliki perbedaan bilangan hidroksil berbeda namun karakteristik yang lain adalah sama. HTPB yang diperoleh semuanya disaring dalam kolom pemisah gel untuk diambil yang memiliki berat molekul rata-rata sama yaitu 5000 gram per mol. Penelitian dilakukan dengan membuat poliuretan dari HTPB dan *toluene diisocyanate* (TDI) dengan perbandingan NCO/OH dibuat tetap, yaitu satu. HTPB dan TDI dicampur dalam autoklaf kapasitas 1 liter pada suhu 45°C selama 1 jam dalam kondisi hampa udara, kemudian diperam selama satu minggu pada suhu kamar. Hasilnya diuji sifat mekaniknya meliputi kuat tarik dan elongasi. Alat uji yang digunakan adalah Tensilon L-200. Pengujian kuat tarik menggunakan metode yang Wibowo (2010). Variabel penelitian yang digunakan adalah kandungan gugus hidroksil sekunder dalam HTPB.

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisis Kadar Hidroksil Sekunder Dalam HTPB

HTPB yang diperoleh dari hasil pembuatan ditujukan untuk menghasilkan HTPB dengan perbedaan gugus hidroksil sekunder sebagai bahan baku pembuatan propelan dan dalam rangka membuktikan adanya perbedaan gugus hidroksil sekunder. Berdasarkan mekanisme reaksi pada persamaan (2-8), maka dimungkinkan terbentuk gugus ujung adalah hidroksil primer (I dan II) dan gugus hidroksil sekunder (III). Hasil analisis titrasi kering ditunjukkan pada Tabel 4-1, dimana keberadaan gugus hidroksil sekunder dibuktikan ada. Variabel penelitian yang digunakan adalah inisiator, karena dengan bertambahnya inisiator maka diharapkan jumlah gugus hidroksil sekunder lebih bervariasi. Suhu reaksi dibuat pada suhu tinggi (130°C) karena berdasarkan hasil penelitian terdahulu, bahwa polimerisasi butadiene pada suhu di atas 130°C akan dihasilkan HTPB

dengan kadar vinyil semua dan tidak terdapat isomer cis maupun trans (Wibowo, 2014). Dengan menyaring HTP maka diperoleh HTPB yang berbeda rasio hidroksil sekunder terhadap hidroksil primer, sedangkan karakteristik lain dibuat tetap yaitu berat molekul rata-rata 5000 gr/mol dan isomer strukturnya adalah vinyil.

Tabel 4-1: ANALISIS KADAR HIDROKSIL SEKUNDER HTPB (OH_s)

No.	Inisiator (%)	Rasio OH _s /OH _p	Bilangan OH
1.	1,0	0,03	126
2.	1,5	0,03	127
3.	2,0	0,04	126
4.	2,5	0,05	130
5.	3,0	0,08	128
6.	3,5	0,09	130
7.	4,0	0,09	128
8.	4,5	0,09	127
9.	5,0	0,09	127

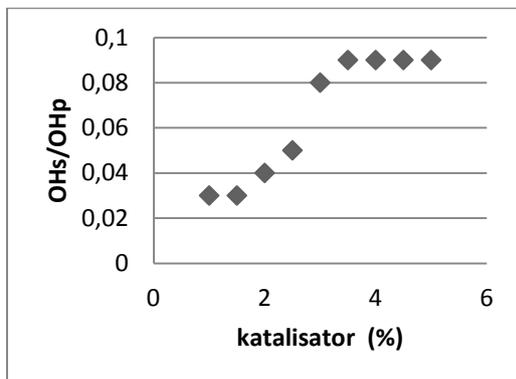
Berdasarkan hasil percobaan dalam Tabel 4-1, terlihat bahwa secara umum bilangan OH rata-rata adalah sama yaitu 127 atau memiliki fungsionalitas 170, artinya jumlah gugus aktif total hidroksil yang siap bereaksi dengan TDI adalah rata-rata 1,70 setiap molekul HTPB. Bilangan OH adalah jumlah gugus hidroksil bebas tersedia tiap miligram ekuivalen KOH. Idealnya struktur HTPB memiliki fungsionalitas 2 karena kedua ujungnya memiliki gugus hidroksil seperti diperlihatkan pada persamaan (2-6) dan (2-7). Namun demikian hampir semua HTPB tidak mungkin memiliki fungsionalitas 2 karena ada sebagian polibutadien yang terbentuk tidak memiliki dua gugus hidroksil namun hanya memiliki satu gugus hidroksil karena matinya radikal tidak bertumbukan dengan radikal polimer lain yang memiliki gugus hidroksil (Sekkar, 2010).

HTPB yang diperoleh memiliki kecenderungan terdapat gugus hidroksil dalam jumlah yang sangat kecil, yaitu di

bawah 10 % dari gugus hidroksil primer. Hal tersebut menunjukkan bahwa secara struktur maka hasil polimerisasi cenderung memberikan hasil dominan adalah hidroksil primer. Menurut struktur kimia yang terjadi, maka struktur dengan gugus hidroksil sekunder merupakan struktur yang memiliki energi yang tinggi dan tidak stabil dibandingkan struktur dengan gugus hidroksil primer. Struktur I dan II mempunyai kestabilan tinggi karena gugus hidroksil sebagai tempat berkumpulnya elektron semakin kuat elektronegatifitasnya karena adanya sumbangan elektron dari deretan atom-atom C yang sifatnya elektropositif (Fessenden dan Fesenden, 2011). Dengan demikian, maka atom O (oksigen) kaya elektron memiliki elektronegatif tinggi bersifat negatif dan gugus karbonil radikal bersifat positif, distribusi elektron tersebut membuat senyawa memiliki ikatan yang sangat kuat mirip dengan ikatan ionik yang sangat kuat. Ditunjang dengan ikatan OH dengan H membentuk ikatan hidrogen, maka ikatan C-OH menjadi kuat seperti ikatan ionik. Struktur senyawa tipe III berlaku sebaliknya, gugus OH yang bersifat negatif berkurang karena sebagian elektron dari gugusan karbon sebelah kanan tersebar pada gugus karbon di ujung struktur sebelah kiri, sehingga ikatan menjadi berkurang. Dari tinjauan efek ruang, adanya gugus hidroksil yang besar ukurannya akan membuat struktur molekul menjadi sangat rapat sehingga cenderung memiliki ketidakstabilan yang turun. Hal ini akan membuat struktur dengan tipe I dan II lebih stabil daripada tipe III.

Hasil yang ditunjukkan pada Tabel 4-1 juga menunjukkan bahwa semakin tinggi inisiator yang digunakan maka kadar gugus hidroksil semakin tinggi, kemudian pada penambahan inisiator di atas 3,5% maka tidak ada peningkatan kadar hidroksil sekunder yang signifikan. Untuk lebih jelasnya ditunjukkan dengan Gambar 4-1. seperti

ditunjukkan pada persamaan (2-6) dan (2-7), maka proses polimerisasi akan menghasilkan radikal dengan gugus ujung hidroksil sekunder maupun gugus ujung primer. Selama proses polimerisasi, maka terjadi polimer radikal yang bertumbukan membentuk HTPB, dan akhirnya polimerisasi berhenti. Pada awal reaksi radikalisasi, semua molekul butadien membentuk radikal secara serentak (Flory, 1979), dengan demikian maka radikal tipe I dan II lebih stabil dibandingkan dengan tipe III. Semakin bertambah jumlah inisiator, maka radikal yang dihasilkan akan semakin banyak di dalam reaksi polimerisasi, karena pembentukan struktur tipe I, II, dan III terjadi pada awal pembentukan polimerisasi, maka jumlah gugus hidroksil sekunder dan primer adalah tergantung pada pembentukan awal radikal. Polimerisasi selanjutnya tidak akan berpengaruh terhadap perubahan pembentukan gugus hidroksil primer maupun sekunder. Mekanisme ini dapat menjelaskan kenapa pada kondisi optimum, maka kenaikan inisiator tidak merubah jumlah gugus hidroksil sekunder yang terbentuk.



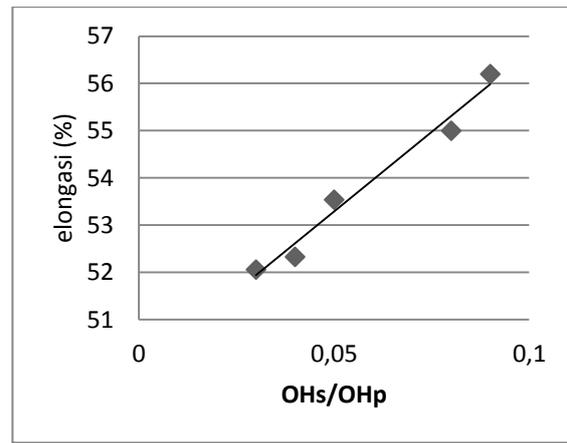
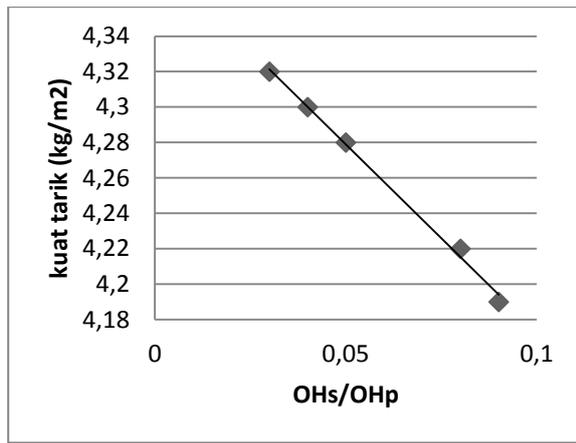
Gambar 4-1: Profil perubahan jumlah inisiator terhadap gugus hidroksil sekunder

4.2 Sifat Mekanik Poliuretan Dengan Berbagai Kadar Hidroksil Sekunder

HTPB yang digunakan untuk percobaan pembuatan poliuretan adalah yang berbeda rasio hidroksil sekunder dan primernya. Dari beberapa percobaan, maka diambil HTPB yang berbeda saja, yaitu dipilih dengan rasio OHs/OHp adalah 0,3; 0,4; 0,5; 0,8; dan 0,9. HTPB

tersebut kemudian dibuat poliuretan melalui proses reaksi dengan TDI. TDI yang digunakan adalah TDI dengan rasio 2,4/2,6 adalah 20/80 dengan bilangan isocyanat adalah 38. Poliuretan yang telah dibuat, setelah dibiarkan mengeras membentuk elastomer atau karet sintesis, kemudian ditentukan elongasi dan kuat tariknya. Pengujian kuat tarik adalah pengujian kekuatan material saat putus, sesuai dengan standar pengujian kuat tarik nasional (Wibowo, 2010). Pengujian kuat tarik menggunakan peralatan Tensilon L-200 sesuai dengan pengujian kuat tarik untuk karet dan plastik. Untuk menjamin pengaruh lain tetap, maka digunakan perbandingan OH/NCO adalah 1, standar yang biasa digunakan untuk pembuatan poliuretan untuk kepentingan bahan propelan komposit.

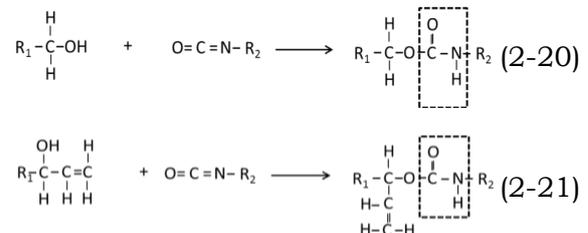
Hasil pengukuran ditampilkan pada Gambar 4-2a untuk profil hidroksil sekunder terhadap kuat tarik dan 4-2b untuk profil gugus hidroksil sekunder terhadap elongasi. Secara umum, maka semakin tinggi kadar hidroksil sekunder, ternyata semakin rendah kuat tarik elastomer yang dihasilkan dan elongasi menjadi naik. Hal tersebut menunjukkan bahwa adanya gugus hidroksil sekunder berpengaruh menurunkan kuat mekanik dari elastomer yang dihasilkan, namun jumlah penurunan kuat mekanik sangat rendah. Hasil tersebut menunjukkan bahwa adanya gugus hidroksil sekunder akan menurunkan kualitas poliuretan yang dihasilkan. Apabila dihitung, maka penurunan kuat tarik dengan penambahan gugus hidroksil sekunder sebesar 10% akan mengurangi kuat mekanik sebesar 5%. Artinya pengaruh adanya gugus hidroksil sekunder cukup signifikan terhadap penurunan kualitas mekanik dari elastomer poliuretan yang dihasilkan. Walaupun memiliki bilangan hidroksil yang sama (127), ternyata dengan perbedaan hidroksil sekunder akan menghasilkan elastomer yang turun kualitas mekaniknya.



Gambar 4-2: Pengaruh gugus hidroksil sekunder terhadap (a) kuat tarik dan (b) elongasi

Hasil tersebut menunjukkan bahwa adanya gugus hidroksil sekunder berpengaruh signifikan terhadap kuat mekanik elastomer poliuretan yang dihasilkan. Adanya gugus hidroksil sekunder akan membuat reaksi pembentukan gugus uretan menjadi sulit. Sebagai contoh, mengikuti mekanisme pembentukan gugus uretan dari Flory, maka apabila diaplikasikan untuk HTPB yang mengandung gugus hidroksil sekunder dan primer akan membentuk struktur seperti digambarkan pada persamaan (2-20) dan (2-21). Menurut teori substitusi organik, reaksi substitusi gugus hidroksil dengan gugus isocianat membentuk gugus uretan akan mudah terbentuk jika secara efek ruang cukup energi untuk membentuk senyawa stabil, ditandai dengan struktur molekul yang energinya rendah (Wibowo, 2014). Pada kasus reaksi gugus hidroksil primer dengan gugus isocianat, maka gugus uretan menjadi sangat kuat dan stabil karena secara efek ruang, struktur molekul lebih tertata dengan baik, sedangkan kuat ikatan C-O menjadi kuat karena atom C terdistribusi elektropositifnya dari dorongan rangkain karbon dari R₁. Sebaliknya pada reaksi gugus hidroksil sekunder dengan isocianat seperti ditunjukkan pada persamaan (2-21), maka secara efek ruang sangat tidak stabil karena adanya gugus CHCH₂ dan R₁ berdekatan dengan gugus uretan. Distribusi eletropositif yang tersebar ke

arah atom C-O dan arah CHCH₂ akan membuat ikatan C-O menjadi tidak kuat. Oleh karena itu, kemungkinan terjadinya reaksi pembentukan uretan seperti pada persamaan (2-21) akan sulit terjadi. Pada kondisi normal, maka reaksi pembentukan uretan akan cenderung mengikuti persamaan (2-20) dibanding persamaan (2-21).



Kalau melihat hasil pengujian, maka dapat ditunjukkan bahwa adanya gugus hidroksil sekunder memberikan penurunan kuat tarik secara linier. Hal tersebut menguatkan dugaan bahwa reaksi pada persamaan (2-21) kemungkinan tidak terjadi atau sulit bereaksi lebih lanjut. Untuk memperkuat hasil tersebut, maka apabila polimerisasi pembentukan uretan terjadi lagi, maka reaksi pembentukan uretan dengan isocianat membentuk ikatan cabang tidak akan terjadi karena struktur molekul sudah menjadi rapat dan jenuh sehingga tidak memungkinkan terjadi reaksi. Kuat tarik naik dengan bertambahnya kerapatan simpul cabang sehingga elongasi akan turun. Pembentukan ikatan silang seperti pada persamaan (2-10) hanya terjadi jika

gugus hidroksil terikat posisi primer. Hal ini mengikuti kaidah efek ruang bahwa struktur molekul terjadi jika struktur molekul secara efek ruang memungkinkan pada struktur persamaan (2-21), maka tidak memungkinkan terjadi. Secara eksperimen sulit untuk dibuktikan, namun dengan menggunakan kaidah reaksi substitusi tersebut, maka penjelasan ini adalah yang paling masuk akal.

4.3 Penggunaan Rasio Hidroksil Sekunder/Primer Sebagai Parameter Kontrol Kualitas

Berdasarkan hasil pengujian yang ada, terbukti nyata bahwa perubahan hidroksil sekunder berpengaruh terhadap kuat mekanik elastomer yang dihasilkan. Dengan menggunakan asumsi parameter lain tetap, maka pengaruh hidroksil sekunder nyata dapat memberikan peningkatan sifat mekanik (kuat tarik) sampai 5%. Walaupun memiliki bilangan hidroksil yang sama, namun perbedaan rasio hidroksil sekunder terhadap hidroksil primer memberikan perbedaan sifat mekanik yang nyata. Oleh karena itu, perbedaan rasio hidroksil sekunder terhadap hidroksil primer tidak dapat diabaikan.

Untuk menyatakan pengaruh dalam kontrol kualitas, maka dapat disarikan dari beberapa penelitian sebelumnya. Komponen atau parameter rasio NCO/OH memiliki pengaruh yang paling besar, yaitu 50% (Wibowo, 2010), diikuti berat molekul rata-rata sebesar 19% (Wibowo, 2013), struktur isomer cis/trans/vynil memiliki pengaruh 17% (Gupta, 2005; Wibowo, 2012). Beberapa penelitian berikutnya seperti fungsionalitas atau bilangan hidroksil memberikan pengaruh 11% (Flory, 1969; Wibowo, 2010), sedangkan distribusi berat molekul rata-rata (Z) memberikan pengaruh sebesar 3% (Wibowo, 2015; Sekkar dkk., 2010). Hasil perubahan sifat mekanik maksimal sebesar 5% akibat adanya gugus hidroksil sekunder dengan demikian tidak dapat diabaikan

dan dapat digunakan sebagai parameter kontrol kualitas untuk binder propelan komposit.

5 KESIMPULAN

Dalam setiap proses pembuatan HTPB secara radikal, akan selalu dihasilkan senyawa dengan gugus hidroksil sekunder dan gugus hidroksil primer. Jumlah HTPB dengan gugus ujung hidroksil sekunder secara normal adalah sangat kecil dengan kondisi ekstrim maksimal adalah 10%. Berdasarkan hasil pengujian dan pembahasan, ternyata adanya gugus hidroksil berpengaruh secara signifikan terhadap sifat mekanik elastomer poliuretan yang dihasilkan. Semakin banyak gugus hidroksil sekunder akan menurunkan kuat tarik dan menaikkan elongasi elastomer yang terjadi secara linier. Dengan menggunakan teori efek ruang dan kestabilan struktur kimianya, maka adanya gugus hidroksil sekunder membuat gugus uretan yang terbentuk tidak dapat bereaksi membentuk ikatan silang. Perubahan sebesar 5% dari sifat mekanik apabila terdapat hidroksil sekunder sebesar 10% membuktikan bahwa parameter gugus hidroksil sekunder dapat dijadikan parameter kontrol kualitas dari HTPB sebagai bahan baku binder propelan komposit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih diucapkan kepada Kepala Pusat Teknologi Roket yang telah memberikan fasilitas dan menyediakan biaya melalui perencanaan anggaran untuk tercapainya penelitian ini.

DAFTAR RUJUKAN

- Fessenden, J., and Fessenden, K., 2011. *Organic Chemistry*, p. 1123, Interscience Publisher, London.
- Flory, J., 1969. *Principles of Polymer Chemistry*, p. 35, Cornell University Press, London.
- Gupta, D.C., 2005. *HTPB-Based Polyurethanes for Inhibition of Composite Propellants*, *J. Appl. Polym. Sci.* 55. 1151-1155.

- 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.
- Sarner, S. F., 1966. *Propellant Chemistry*, Reinhold Publishing Company, New York.
- Sekkar, V., 2010. *Polyurethane Based on Hydroxy Terminated Polybutadiene: Modelling of Network Parameters and Correlation with Mechanical Properties*, *Polymer*. 41(18). 6773-6786.
- Sekkar, V., Bhagawan, S.S., Prabhakaran, N., Rama, M., dan Ninan, K.N., 2010. *Polyurethane Based on Hydroxy Terminated Polybutadiene; Modelling of Network Parameters and Correlation with Mechanical Properties*, *Polymer*, 41:18:6773-6786.
- Sutton, G. P., and Biblarz, O., 2011. *Rocket Propulsion Elements*, 9th ed., John Wiley & Son, New York.
- 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 XIV-2010, November 2007, ISBN 978-978-1458-08-05.
- Wibowo, H. B., 2013. *Kontrol Kualitas Bahan Baku Propelan*, Indonesia Book Project, Jakarta.
- Wibowo, H.B., 2014. *Peningkatan Sifat Mekanik Propelan Mandiri, Berbasis Pengaruh Bilangan Oh Terhadap Kinerja Propelan*, Prosiding SIPTEKGAN 2014, Jakarta.
- Wibowo, H.B., 2015. *Pengaruh Distribusi Fungsionalitas Polimer Terhadap Sifat Mekanik Poliuretan Berbasis HTPB*, Prosiding Siptekgan 2015, Jakarta.