

PERUBAHAN KARAKTERISTIK PEMBENTUKAN POLIURETAN BERBASIS HTPB DAN TDI BERDASARKAN KOMPOSISI REAKSI (CHANGES IN THE FORMATION CHARACTERISTICS OF POLYURETHANE BASED ON HTPB AND TDI REACTION COMPOSITION)

Geni Rosita

Pusat Teknologi Roket

Lembaga Penerbangan dan Antariksa Nasional

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

e-mail: genirosita@yahoo.co.id; geni.rosita@lapan.go.id

Diterima 10 November 2015; Direvisi 21 Maret 2016; Disetujui 18 Mei 2016

ABSTRACT

Polyurethane formation occurs through crosslinking of a reaction between the hydroxyl group (OH) of HTPB and isocyanate (NCO) of TDI. Polymer network formation reaction will be formed from the linear bond and a combination of crosslinking. At longer reaction, the polyurethane chains are formed increasingly long and followed by changes in the characteristics. If the reaction has been perfect then the polyurethane chain is straight and it will become more flexible. This research aimed to obtain polyurethane as fuel binder, which was indispensable in solid composite propellant manufacturing.

Several samples of existing HTPB were made into a different composition of HTPB/TDI. The process used reaction kinetics methods based on the composition in order to obtain the mechanical properties of polyurethane. Average molecular weight, crosslinking density, hardness, and swelling were analyzed to determine the quality of polyurethane as fuel-binder. The analysis was a consideration for determining the most suitable fuel-binder composition. It was also to test the quality of experimental HTPB produced by LAPAN HTPB Laboratory (HTPB_{local}) as an initial procedure in the propellant manufacturing. The analysis showed different results for each composition. The compositions that could be used as the fuel-binder for the formation of polyurethanes were: HTPB_A at 7: 1; HTPB_B at 9: 1; HTPB_C at 8: 1; and HTPB_D at 8: 1; whereas HTPB_E could not be used because required advanced processing.

Keywords: *cross-linking, polymer, chain of polymer, swelling, HTPB, TDI*

ABSTRAK

Pembentukan poliuretan terjadi melalui ikatan silang dari hasil reaksi antara gugus hidroksil (OH) dari HTPB dan gugus isosianat (NCO) dari TDI. Reaksi pembentukan jaringan polimer akan terbentuk dari hasil ikatan linier dan kombinasi ikatan silang. Semakin lama reaksi maka panjang rantai poliuretan yang terbentuk semakin panjang dan diikuti dengan perubahan karakteristik. Apabila reaksi telah sempurna maka rantai poliuretan adalah rantai lurus dan akan menjadi lebih fleksibel. Penelitian ini untuk memperoleh poliuretan sebagai *fuel-binder* yang diperlukan untuk pembuatan propelan padat komposit. Dari beberapa macam sampel HTPB yang ada, dibuat menjadi beberapa komposisi HTPB/TDI yang berbeda. Prosesnya menggunakan metode kinetika reaksi berdasarkan komposisi tersebut untuk mendapatkan sifat mekanik poliuretan. Untuk mengetahui kualitas poliuretan sebagai *fuel binder* dilakukan analisis berat molekul rata-rata ikatan silang, kerapatan ikatan silang, kekerasan, dan *swelling* (derajat pengembangan polimer) sebagai bahan pertimbangan untuk menentukan komposisi fuel binder terpilih dan juga untuk menguji kualitas HTPB hasil eksperimen Lab HTPB LAPAN (HTPB_{local}). Analisis menunjukkan hasil yang berbeda-beda untuk masing-masing komposisi. Komposisi yang dapat digunakan sebagai *fuel-binder* untuk pembentukan poliuretan adalah: HTPBA pada 7:1; HTPBB pada 9:1; HTPBC pada 8:1; dan HTPBD pada 8:1; sedangkan HTPBE tidak dapat digunakan karena masih membutuhkan pengolahan lanjutan.

Kata kunci. *Ikatan silang, polimer, panjang rantai, swelling, HTPB, TDI*

1 PENDAHULUAN

Sebagaimana diketahui ada bermacam-macam jenis poliuretan di pasaran, tetapi poliuretan yang akan dibahas di sini adalah poliuretan yang fleksibel, yang dihasilkan dari hasil reaksi HTPB dan TDI berupa karet sintetis. Poliuretan tersebut memiliki energi pembakaran cukup besar sehingga dapat digunakan sebagai bahan baku utama roket padat (Delebecq, 2013; Sutton, 2011; Sekkar, 2010), karena sifatnya yang fleksibel dapat digunakan sebagai bahan baku propelan padat komposit.

Struktur poliuretan dapat berbentuk jaringan yang sangat kuat. Proses pembentukan jaringan yang baik akan memberikan poliuretan yang kuat dan fleksibel. Berdasarkan teori, gugus uretan memiliki kemampuan untuk bereaksi dengan gugus yang sangat reaktif seperti gugus isosianat (Villar, 2011). Dengan mengatur struktur jaringan yang terjadi maka sifat mekanik poliuretan dapat diatur. Struktur jaringan akan tergantung pada komposisi OH dan NCO serta suhu reaksi (Wibowo, 2015; Tillet, 2011).

Kemandirian dalam aspek teknologi bahan baku harus terus diupayakan, demikian juga halnya dalam pemenuhan bahan baku pembuatan propelan komposit di LAPAN. Propelan diperlukan dalam jumlah yang cukup untuk memperbesar peluang melakukan pengujian terhadap desain roket yang diperoleh, baik uji statik maupun uji terbang. Kesulitan dalam pemenuhan kebutuhan bahan baku pembuatan propelan sangat berpengaruh dalam kemandirian pengembangan roket yang diemban LAPAN.

Sebuah propelan harus memiliki kekuatan tarik dan regangan yang cukup untuk menahan tegangan dan tekanan ini, kompromi yang tepat antara kekuatan tarik, regangan, dan modulus elastisitas awal biasanya ditentukan sebagai tahapan penerapan propelan dalam misi tertentu. Sifat mekanis dari propelan padat tergantung pada (a) variabel intrinsik (b) variabel ekstrinsik atau lingkungan. Variabel intrinsik penting adalah (i) berat molekul resin, (ii) pengaruh ikatan silang, percabangan dan kristalinitas, (iii) plastisisasi, serta (iv) kualitas dan kuantitas filer.

Propelan yang terdiri atas *fuel* dan oksidator dan *binder*, semuanya perlu diperoleh secara mandiri, agar tidak terus bergantung pada luar. Bahan *fuel* yang digunakan adalah HTPB, dan untuk ini telah dilakukan beberapa penelitian yang kemudian lebih disebut dengan HTPB_{lokal}. Penelitian yang dilakukan telah menunjukkan kemajuan yang sangat berarti. Untuk menguji apakah HTPB_{lokal} yang dihasilkan baik, maka harus dapat bereaksi sempurna dengan *binder* yang digunakan. HTPB yang merupakan polimer dapat diumpamakan sebagai jaring yang tersusun dari benang-benang rantai polimer berupa jaringan yang kuat. Bila benang-benang rantai polimer tersusun dengan teratur, rapat dan kuat, polimer yang terbentuk akan elastis dan tidak rapuh. Sebagai *fuel-binder* propelan, hasil reaksi *fuel-binder* (HTPB_{lokal}-TDI) harus yang elastis, tidak ada gelembung udara, dan tidak lengket.

Polimer yang dipakai pada penelitian ini adalah hasil reaksi antara polioliol (polioliol yang paling umum digunakan dalam beberapa waktu terakhir adalah HTPB), dan isosianat yang berfungsi sebagai *fuel-binder* propelan roket padat. Bahan polioliol yang dipakai untuk pembuatan *fuel-binder* pada penelitian ini adalah HTPB_{lokal} yang direaksikan dengan toluena diisiosianat (TDI).

Untuk mendapatkan polimer yang diinginkan, perlu dipelajari masing-masing bentuk reaksi yang terjadi dengan mengatur komposisi masing-masing bahan baku. Karena komposisi mempengaruhi kesempurnaan ikatan yang terbentuk pada proses pembentukan rantai jaring seperti terbentuknya ikatan semu yang berupa persilangan antara rantai-rantai sehingga mengakibatkan mudah terlepas. Banyaknya ikatan semu dapat ditunjukkan dengan pengembangan sampel hasil reaksi antara gugus hidroksil dan gugus isosianat yang direndam dengan toluena selama waktu

tertentu, sampai sampel jenuh menyerap pelarut (mencapai titik kesetimbangan), di mana ikatan silang yang terjadi membentuk poliuretan dengan perbandingan ekuivalen NCO/OH yang besar.

Tillet (2011), Villar (2011), dan Majoros (2009) menjelaskan bahwa kinerja propelan sangat tergantung pada perilaku sifat mekanik selama *aging*, parameter formulasi seperti rasio NCO/OH, yang tidak diragukan lagi mempengaruhi sifat mekanik juga dapat mempengaruhi perilaku penuaan *binder* propelan padat dan, dengan demikian, keandalan sistem secara keseluruhan.

Sifat fisik dan sifat mekanik dari hasil reaksi *fuel-binder* dapat diatur dengan mengatur komposisi HTPB:TDI. Elastomer poliuretan yang terbentuk harus memiliki warna cerah, tidak lengket, tidak terdapat gelembung udara dan mudah dilepas dari cetakannya. Sifat mekanik polimer dipengaruhi oleh jumlah ikatan silang. Untuk mengetahui kerapatan dan kekuatan ikatan silang yang terjadi dengan menghitung *swelling* (derajat pengembangan sampel polimer). Perbandingan yang dipakai adalah yang mempunyai derajat pengembangan yang paling kecil karena semakin rapat ikatan silang maka daya serap akan semakin kecil dan semakin rapan ikatan silang maka akan semakin elastis.

Tujuan penelitian yang dikemukakan pada makalah ini adalah untuk mengetahui pada perbandingan berapa terjadi kerapatan ikatan silang yang sempurna dari hasil reaksi antara HTPB_{lokal}:TDI sebagai *fuel-binder* pada pembuatan propelan roket padat dan menguji kualitas HTPB_{lokal}. Metode yang digunakan adalah metode kinetika reaksi dengan menghitung derajat pengembangan sampel polimer.

2 KINERJA PROPELAN PADAT

Penelitian kinetika pembentukan poliuretan penting dipelajari untuk keperluan pengembangan *binder* propelan

yang dapat digunakan sebagai parameter pada perancangan pabrik.

Propelan roket biasanya mengandung senyawa oksidator yang tertanam dalam matrik polimer elastis. Jenis propelan ini disebut propelan komposit dan oksidator padat yang dipilih adalah amonium perklorat, AP (NH_4ClO_4). Tujuan dari matriks polimer, juga dikenal sebagai *binder*, adalah untuk membentuk propelan yang padat dan elastis dengan sifat mekanik yang memadai. *Binder* ini juga digunakan sebagai bahan bakar karena mengandung terutama hidrogen dan karbon (*fuel-binder*). Sifat mekanik yang baik sangat penting untuk memastikan bahwa roket mempunyai kinerja sebagaimana diharapkan. Bahkan, penyebab utama kegagalan dalam motor roket padat terkait dengan integritas struktural propelan. Polimer yang paling terkenal digunakan dalam propelan komposit adalah HTPB, di-*curing* dengan di-isosianat. Propelan berdasarkan AP dan HTPB memiliki sejumlah sifat yang diinginkan, seperti suhu transisi gelas yang rendah, sifat mekanik yang cukup dan kinerja yang tinggi (Mahanta, 2012; Liu, 2016).

Kinerja propelan padat terutama diatur oleh beban yang dapat diterima oleh *binder* polimer sementara integritas mekanik diatur oleh sifat *binder* polimer yang digunakan. Pada tahap awal pengembangan propelan komposit, sejumlah polimer yang digunakan sebagai *binder* antara lain polietilena, poliester, polyisobutylene, polyvinyl chloride, poliakrilonitril, polisulfida dll. Penggunaan polimer ini sebagai pengikat untuk propelan komposit tidak dikembangkan lagi terutama karena sifat mekanik propelan yang dihasilkan kurang baik. Tren terbaru untuk penelitian dan pengembangan propelan komposit menggunakan *binder* polibutadien sebagai material energetik.

Binder propelan yang dikembangkan adalah bahan poliuretan. Sifat

mekanik poliuretan ditentukan oleh mekanisme reaksi yang terjadi.

Sebuah Polimer yang cocok digunakan sebagai *binder* untuk propelan komposit harus memiliki sejumlah sifat yang diinginkan antara lain:

- Kompatibel dengan bahan lain pembentuk propelan, yaitu oksidator, serbuk logam, *plastisizer*, *bonding agent*, *stabilizer* dan pengubah balistik lainnya,
- Memiliki *backbone* polimer dengan rasio H/C yang tinggi,
- Jumlah berat molekul rerata harus dalam kisaran 2000-3500 dan pada saat yang sama, distribusi berat molekul harus sesempit mungkin untuk memberikan sifat mekanik dan reproduksi yang lebih baik untuk propelan,
- Tidak harus sangat kental dan solid loading yang tinggi (oksidator dan metal-fuel) untuk menghasilkan I_{SP} yang besar,
- Harus mempunyai kekuatan tarik, regangan dan modulus yang cukup tinggi, untuk memungkinkan *grain* propelan terjaga integritas strukturalnya selama penerbangan,
- Penambahan '*post-curing*' propelan pada saat penyimpanan harus serendah mungkin sehingga tidak ada perubahan sifat yang cukup besar selama penyimpanan,
- Sebaiknya mampu curing pada suhu kamar sehingga pembuatan propelan tidak terlalu memakan waktu dan juga, pada saat yang sama produksinya *cost-effective* karena penghematan energi,
- Harus memiliki T_g rendah dan masa penggunaan yang lama.

Semua polimer berbeda antara satu dengan yang lainnya disebabkan oleh dua faktor utama, pertama adalah tipe monomer pembentuknya dan yang kedua adalah cara rantai polimer saling terkait. Banyaknya variasi polimer dan luasnya aplikasi penggunaannya

dikarenakan oleh banyaknya variasi monomer pembentuk polimer, demikian juga interaksi antara rantai polimer. Aspek struktur polimer yang berpengaruh pada sifat kimia pembentukan monomer diantaranya adalah, polaritas monomer, panjang rantai, struktur rantai dan campuran kimia atau fisika dengan material lainnya.

Ikatan silang polimer (*crosslink*) terdiri dari rantai pendek yang terhubung dengan rantai polimer yang berbeda ke dalam sebuah jaring (*network*). Peningkatan jumlah ikatan silang antar rantai polimer menyebabkan polimer lebih elastis. Ikatan silang juga dapat menurunkan viskositas polimer. Semakin banyak ikatan silang yang terbentuk, polimer menjadi lebih rigid dan kurang viskos, kurang elastis dan menjadi lebih getas.

Rantai polimer memiliki geometri atau berisi grup kimia yang dapat meningkatkan gaya antar molekul antar rantai. Meskipun tidak dianggap sebagai *crosslinking*, hal ini akan mempengaruhi sifat fisik seperti elastisitas dan viskositas, seperti halnya ikatan silang. Sifat mekanik polimer memegang peranan penting dalam penggunaannya sebagai propelan padat, seperti regangan, kekerasan, kuat tarik, demikian juga densitasnya. Sedangkan sifat polimer secara umum sangat dipengaruhi oleh panjang rantai polimer yang terbentuk, *crosslinking* (ikatan silang) dan percabangan yang terjadi. Semakin panjang rantai yang terbentuk pada polimer, akan semakin berpengaruh pada viskositas, kepadatan, kekerasan, dan elastisitas polimer yang terbentuk (Wibowo, 2013; Rosita, 2012).

Crosslink dapat terjadi dengan adanya gugus isosianat yang berlebih dan bereaksi dengan gugus uretan. *Crosslink* sangat berpengaruh terhadap kekerasan dan kerapuhan polimer yang terbentuk. Semakin besar *crosslink* yang terjadi, struktur polimer semakin rapat, padat dan kuat, sehingga kuat tarik, kekerasan akan lebih besar tetapi

elastisitasnya rendah (Boo, 2012, Majoros, 2009; Mahanta, 2012).

Ikatan silang dari polimer sangat mempengaruhi afinitas (daya gabung) terhadap pelarut. Ikatan silang memberikan kekakuan dalam rantai panjang makro molekul, dan semua jaringan sintesis mengembang (*swell*) ketika dimasukkan ke dalam pelarut dengan berat molekul rendah. Derajat pengembangan (*swelling*) merupakan fungsi dari beberapa faktor di mana panjang rantai jaringan termasuk yang utama. Bahkan, derajat pengembangan tergantung pada berat molekul antara ikatan silang (M_c) (Wang, 2015; Jain, 1993).

Sebaliknya, struktur jaringan polimer silang dapat dipelajari melalui karakteristik derajat pengembangannya dalam pelarut. Parameter interaksi polimer-pelarut antara jaringan ikatan silang dan pelarut juga bervariasi dengan fraksi volume polimer dalam massa derajat pengembangan, yang juga berubah dengan kepadatan ikatan silang dari senyawa yang *curing*. Meskipun derajat pengembangan dari ikatan silang polimer oleh pelarut yang sesuai secara dominan dikendalikan oleh kerapatan ikatan silang, jenis ikatan silang juga memainkan peran yang dominan.

Parameter yang dapat digunakan untuk ukuran banyaknya *crosslink* yang terjadi adalah dengan derajat *crosslink* dan derajat kristalinitas. Sedangkan *crosslink density* didefinisikan sebagai jumlah mol efektif rantai jaring/cm³ (Bhattacharya, 2009; Tillet, 2011). Derajat pengembangan suatu polimer dinyatakan dengan *crosslink density* atau kerapatan ikatan silang yang didapat dari menghitung fraksi volume polimer yang mengembang (*swollen*), yang dapat dihitung dengan persamaan (Jain, 1993):

$$Q = \frac{W_s}{W_{ds}} - 1 \quad (2-1)$$

$$W_2 = \frac{1}{1 + Q} \quad (2-2)$$

$$W_1 = 1 - W_2 \quad (2-3)$$

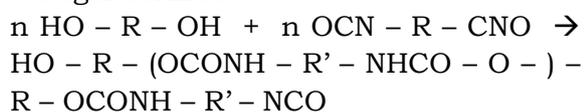
Dimana W_1 = berat fraksi pelarut dan W_2 = berat fraksi polimer

Fraksi volume polimer dalam *swelling*, V_2 , dapat dihitung dengan

$$V_2 = \frac{W_2/\rho_2}{W_2/\rho_2 + W_1/\rho_1} \quad (2-4)$$

Dimana ρ_1 = kerapatan pelarut dan ρ_2 = kerapatan polimer

Untuk percabangan yang terjadi dengan adanya triisosianat atau triol yang membentuk titik percabangan tiga, semakin banyak terjadi percabangan hasil reaksi semakin keras dan keropos karena struktur polimer yang terbentuk banyak rongga rongga dan ruang kosong. Untuk menggambarkan panjang rantai yang terbentuk dapat diumpamakan dengan struktur molekul HO-R-OH, dan TDI, stuktur molekul OCN-R-CNO. Reaksinya dapat terjadi sebagai berikut:



3 METODOLOGI

Untuk penelitian ini dibutuhkan beberapa alat: beker gelas, batang pengaduk, *thermoline* (pemanas), pipet tetes, oven, timbangan analitik, cetakan berbentuk persegi panjang dari pelat seng, dan alat pengukur kekerasan (*teclock*) GS-709N Type A. Sedangkan bahan yang dibutuhkan untuk menunjang penelitian adalah HTPB_{lokal}, TDI, toluena, dan benzene.

Percobaan berlangsung dalam tiga tahapan, masing-masing tahapan dapat dijelaskan sebagai berikut. Bahan HTPB_{lokal} dan TDI ditimbang sesuai dengan perbandingan. Campuran ini diaduk sampai homogen kemudian dimasukkan kedalam cetakan. Waktu *curing* yang terjadi diamati dan dicatat.

Campuran ini dibiarkan selama 3 minggu kemudian dilepaskan dari cetakan. Untuk mendapatkan data yang terstruktur, maka pada percobaan ini dilakukan reaksi antara HTPB_{lokal}:TDI dengan perbandingan yang dibuat urut, misalnya dimulai dari perbandingan berat HTPB : TDI 4 : 1, 5 : 1, 6 : 1 dan seterusnya sampai ditemukan *gel point*. Sampel yang akan dianalisis adalah hasil reaksi yang tidak ada gelembung udara dan elastis.

Sampel yang sudah dikeluarkan dari cetakan diukur sifat mekanisnya, berupa kekerasan, kuat tarik dan elastisitasnya.

Untuk mengukur derajat pangebangan, sampel yang telah diperoleh kemudian dipotong menjadi ukuran 7 x 7 cm. Masing-masing potongan ditimbang kemudian dimasukkan ke dalam beker gelas yang telah berisi toluene. Sampel dibiarkan berada di dalam larutan selama beberapa jam, kemudian dikeluarkan dan ditimbang. Selanjutnya sampel tersebut di-oven dan setiap 30 menit dilakukan penimbangan. Hal ini dilakukan setiap 30 menit sampai daya serap dan berat sampel konstan.

4 HASIL PEMBAHASAN

Berdasarkan komposisi masing-masing sampel, dipilih salah satu hasil yang memenuhi kriteria secara visual, untuk dilakukan analisis lanjut. Walaupun demikian hasil yang mendekati masih bisa digunakan seperti untuk sampel HTPB_A pada 7:1 dan 8:1 HTPB_B pada 7:1, 8:1 dan 9:1 dan HTPB_C pada 8:1 dan 9:1.

Komposisi yang tidak terpilih, terjadi penurunan *working-life* yang ditandai dengan munculnya udara yang membentuk gelembung atau lubang, karena semakin banyak TDI yang digunakan maka jumlah udara yang dibebaskan semakin banyak. Reaksi antara TDI dan HTPB dapat terjadi berupa rantai ikatan lurus atau rantai cabang yang ditandai dengan perubahan kekentalan yang semula cair menjadi

padat dan juga terjadi perubahan struktur dari dua dimensi menjadi tiga dimensi.

Ikatan lurus terjadi melalui pembentukan gugus uretan hasil reaksi gugus hidroksil dan gugus isosianat. Sedangkan ikatan cabang terjadi antara gugus uretan dan gugus isosianat. Pada rantai cabang cenderung memberikan proses pengerasan dan pengembangan yang cepat sehingga muncul gelembung-gelembung udara yang terjebak dalam polimer dan mengeras (Bhattacharya, 2009). Reaksi HTPB dengan TDI merupakan reaksi homogen dan secara stoikiometri memiliki perbedaan volume yang besar. Kecepatan reaksi dapat dipengaruhi oleh kecepatan pengaduk dan suhu reaksi, semakin cepat pengadukan campuran semakin homogen dan kecepatan reaksi semakin besar (Wang, 2015).

Dari beberapa hasil perbandingan dapat kita lihat hasil secara fisik. Dari hal ini dapat ditentukan pada perbandingan berapa hasil yang reaksinya akan dipakai. Kriteria yang digunakan diantaranya adalah hasil reaksi tidak lengket, warna bening, tidak ada gelembung udara dan mudah dilepas dari cetakan. Setelah itu baru dilakukan analisis sifat mekanik yaitu dengan mengukur kuat tarik, kekerasan, elastisitas dan kerapatan ikatan silang. Dari hasil analisis ini dapat kita tentukan dengan perbandingan berapa HTPB : TDI yang akan dipakai yang memenuhi syarat sebagai *fuel-binder* propelan padat.

HTPB yang digunakan dalam penelitian ini adalah HTPB_{lokal} dengan spesifikasi yang berbeda. Maka dari itu tidak semua HTPB dapat *curing* dengan perbandingan yang sama, karena spesifikasi bahan baku akan mempengaruhi sifat mekanik, sifat fisik, dan balistik propelan yang terbentuk. Sampel ini dikerjakan dengan perbandingan secara urut dan diambil yang *curing* saja. Hasil reaksi semua sampel yang dibuat pada penelitian ini

diberikan pada Tabel 4-1. Pada tabel tersebut juga diberikan data fisik setelah terjadi reaksi (sampel yang akan dianalisis).

Hasil dari tabel tersebut dapat kita lihat secara fisik di mana dengan sampel yang berbeda dan perbandingan yang sama, masing-masing hasil reaksi akan berbeda, hal ini bisa disebabkan oleh masing-masing sampel memiliki spesifikasi yang berbeda, diantaranya berat molekul (BM), bilangan OH, viskositas, suhu proses, dan jumlah isomernya berbeda. Untuk itu perlu dilakukan analisis sifat fisik dan mekanik dari bahan baku HTPB dan TDI sebelum proses reaksi. Hal ini disebabkan, sifat bahan baku sangat berpengaruh kepada hasil reaksi yang diinginkan.

Tabel 4-1: HASIL REAKSI SEMUA SAMPEL DILIHAT SECARA FISIK/VISUAL

No.	Kode sampel	Rasio (gr)		HASIL
		HTPB	TDI	
1	HTPB _A	4	1	Keras dan kaku, keropos ****
2	HTPB _A	5	1	Keras, tidak ada gelembung udara***
3	HTPB _A	6	1	Keras, kurang elastis**
4	HTPB _A	7	1	Elastis, tidak ada gelembung udara *
5	HTPB _A	8	1	Elastis, tidak ada gelembung udara*
6	HTPB _A	9	1	Lembek, lengket, curingnya lama *#
7	HTPB _B	4	1	Keras dan ada sedikit gelembung udara****
8	HTPB _B	5	1	Keras, ada gelembung udara ****
9	HTPB _B	6	1	Sedikit elastis, tidak ada

				gelembung udara **
10	HTPB _B	7	1	Elastis, tidak ada gelembung udara*
11	HTPB _B	8	1	Elastis, tidak ada gelembung udara*
12	HTPB _B	9	1	Elastis, tidak ada gelembung udara*
13	HTPB _B	10	1	Lembek, tidak curing****
14	HTPB _C	4	1	Keras dan sedikit gelembung udara****
15	HTPB _C	5	1	Keras tanpa gelembung udara****
16	HTPB _C	6	1	Sedikit elastis, ada gelembung udara ***
17	HTPB _C	7	1	Sedikit elastis, tanpa gelembung udara*
18	HTPB _C	8	1	Elastis tanpa gelembung udara*
19	HTPB _C	9	1	Elastis tanpa gelembung udara*
20	HTPB _D	4	1	keras sekali tanpa gelembung udara ****
21	HTPB _D	5	1	keras dan ada sedikit gelembung udara****
22	HTPB _D	6	1	Kaku****
23	HTPB _D	7	1	Sedikit elastis tanpa gelembung udara**
24	HTPB _D	8	1	Elastis tanpa gelembung udara *
25	HTPB _E	100	12	Keropos besarbesar****
27	HTPB _E	100	13	Keropos besar-besar****
28	HTPB _E	100	14	Keropos****

	HTPB _E	100	15	Berbusa kecil-kecil ****
29				
		100	17	Berbusa kecil-kecil****
30	HTPB _E			

Ket:
 (*) Diprioritaskan untuk digunakan
 (**) dipertimbangkan
 (***) tidak memenuhi syarat untuk *fuel* (****) hasil reaksi tidak diharapkan

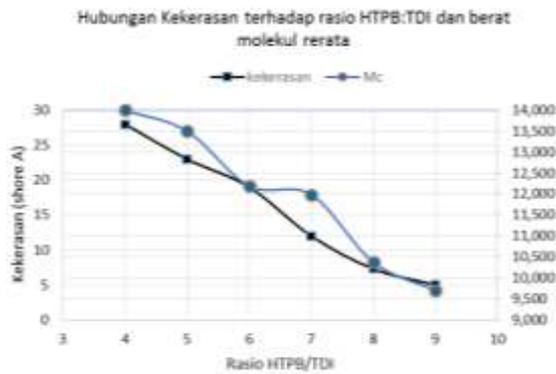
Berdasarkan jumlah perbandingan antara HTPB:TDI dengan sampel yang sama dapat dilihat di mana semakin banyak pemakaian TDI maka hasil reaksi semakin keras dan bisa terjadi keropos. Hal ini bisa terjadi disebabkan karena tidak seimbangny jumlah bilangan OH dari HTPB dan bilangan isosianat dari TDI yang tersedia (Wibowo, 2015; Villar, 2011).

Semakin besar perbandingan antara NCO/OH maka semakin rendah *pot-life*-nya. Hal ini terjadi karena semakin banyak gugus NCO yang tersedia untuk bereaksi membentuk ikatan percabangan, maka berat antar molekul akan semakin turun dan memberikan rantai akhir semakin banyak (Tillet, 2011; Villar, 2011; Wibowo, 2013). Pengaruh ikatan percabangan terhadap sifat mekanik cukup besar, ikatan percabangan terjadi dapat juga dipengaruhi oleh suhu reaksi karena akan menaikkan nilai konstanta kecepatan reaksi sehingga membentuk ikatan jaringan polimer yang rapat. Tabel 4-2 memperlihatkan hasil analisis sampel yang sama (HTPB_A) dengan jumlah perbandingan HTPB:TDI yang berbeda. Dari tabel tersebut memperlihatkan bahwa semakin besar jumlah TDI dalam campuran maka semakin keras adonan yang terbentuk. Demikian juga sebaliknya, pada penambahan jumlah HTPB dalam campuran, semakin banyak HTPB yang ditambahkan dalam campuran, maka kekerasannya akan semakin menurun. Pada Gambar 4-1, juga dilihat hubungan antara rasio HTPB:TDI dengan berat molekul rerata adonan. Semakin banyak jumlah kandungan TDI dalam campuran, maka

berat molekul rerata yang dihasilkan juga semakin besar, berarti adonan semakin keras.

Tabel 4-2: HASIL ANALISIS SAMPEL YANG SAMA YAITU HTPB_A DENGAN JUMLAH PERBANDINGAN YANG BERBEDA

No	HTPB : TDI		H A S I L		
	gram	Kekerasan (shore A)	Derajat pengembangan (g/g)	Berat molekul rata-rata	Kerapatan ikatan silang (10 ⁴ mol/c)
1	4 : 1	28	1,890	13,996	3,983
2	5 : 1	23	2,013	13,500	3,006
3	6 : 1	19	2,543	12,190	2,795
4	7 : 1	12	2,983	11,986	1,890
5	8 : 1	7,3	3,600	10,374	1,087
6	9 : 1	5	3,920	9,703	0,983

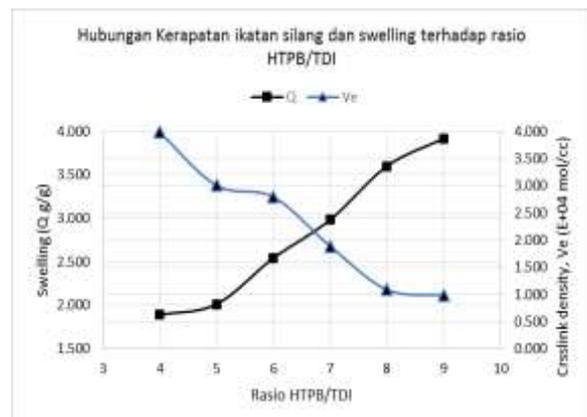


Gambar 4-1: Hubungan antara rasio HTPB:TDI terhadap kekerasan yang diperoleh

Gambar 4-2 menunjukkan hubungan antara rasio HTPB : TDI terhadap kemampuan derajat pengembangan (*swelling*) dan kerapatan ikatan silang (*crosslink density*). Dari gambar tersebut nampak bahwa kandungan TDI yang besar dalam campuran menurunkan harga derajat pengembangan (Q) yang diperoleh yang dapat dihitung dengan persamaan (1). Polimer linier mampu larut dalam pelarut, tetapi jika sudah terbentuk rantai jaring, polimer tidak dapat larut lagi. Bila pelarut diserap oleh polimer, akan terjadi pengembangan volume (berbentuk gel), karena pelarut akan mengisi jaringan-jaringan dan memperpanjang rantai. Derajat pengem-

ban akan maksimal pada suatu titik dimana gaya tarik kembali dan gaya pengembangan yang bekerja pada titik itu sudah seimbang. Penambahan HTPB dalam campuran, yang berarti menurunkan kandungan TDI akan meningkatkan kemampuan *swelling*. Setelah penambahan TDI, gugus hidroksil bereaksi dengan cepat dari jaringan pembentuk zat, segera menyebarkan polimerisasi untuk membangun jaringan dua dan tiga dimensi sebagai hasil reaksi.

Kerapatan ikatan silang semakin besar dengan bertambahnya kandungan TDI dalam campuran. Penambahan jumlah HTPB dalam campuran semakin menurunkan nilai kerapatan ikatan silang. Kerapatan ikatan silang yang besar menghasilkan adonan yang juga keras, diperoleh dengan kandungan TDI yang besar dalam campuran.



Gambar 4- 2: Hubungan antara rasio HTPB:TDI terhadap kerapatan ikatan silang dan kemampuan *swelling*

Ketika sampel mengalami tegangan tarik uniaksial, deformasi diakomodasi dalam matriks *binder*. Sifat tarik tergantung pada karakteristik matriks *binder* polimer, karena perubahan kepadatan ikatan silang. Sifat mekanis yang terutama ditentukan oleh kerapatan ikatan silang dalam matriks binder, yang menurun dengan peningkatan rasio diol/triol, seperti diungkapkan oleh peningkatan kemampuan regangan dan penurunan kekuatan tarik dan modulus

Tabel 4-3: HASIL ANALISIS SAMPEL HTPB YANG BERBEDA, PERBANDINGAN SAMA

No.	kode sampel	HTPB : TDI (gram)	Kekerasan (shore A)	HASIL		
				Q g/g	Mc	Ve (10 ⁴ mol/cc)
1	HTPBA	8 : 1	7.3	3.600	10374	1.087
2	HTPBB	8 : 1	15	4.200	99833	1.978
3	HTPBC	8 : 1	12	3.230	12112	2.076
4	HTPBD	8 : 1	9	3.115	10986	1.786
5	HTPBE	8 : 1	Tidak terukur	-----	----	-----
6	HTPBA	7 : 1	9	2983	11986	1.890
7	HT PBB	7 : 1	12	3.827	10659	2.095
8	HTPBC	7 : 1	17	4.341	13000	1.989
9	HTPBD	7 : 1	13	3.007	11879	1.532
10	HT PBE	7 : 1	Tidak terukur	-----	-----	-----
11	HTPBA	9 : 1	5	3.920	9703	0.893
12	HTPBB	9 : 1	9.3	3.637	9621	1.695
13	HTPBC	9 : 1	7	4.806	10983	1.983
14	HTPBD	9 : 1	6	3.899	10000	1.562
15	HTPBE	9 : 1	Tidak terukur	-----	-----	-----

Tabel 4-3 memperlihatkan pada sampel yang berbeda dan perbandingan sama, masing masing hasil reaksi akan berbeda. Hal ini dikarenakan masing-masing karakteristik bahan baku sampel berbeda dan sangat berpengaruh kepada reaksi pembentukan *fuel-binder* yaitu berupa polimer poliuretan. Di mana struktur jaringan dapat terjadi karena kombinasi pembentukan rantai lurus, rantai cabang, dan ikatan percabangan antara gugus hidroksil (OH) dengan gugus isosianat (NCO). Hal ini dapat dilihat pada tabel di atas di mana dengan perbandingan yang sama tetapi sampel berbeda, diperoleh karakteristik dari hasil uji kekerasan, kerapatan ikatan silang (Ve), derajat pengembangan (Q) dan berat molekul rata-rata ikatan silang (Mc) yang berbeda. Karakteristik dari polimer sangat ditentukan oleh jaringan polimer yang terbentuk, tumbuhnya rantai polimer akan meningkatkan visikosititas (Boo, 2012; Majoros; 2009). Pada saat rantai polimer membentuk percabangan yang sudah jenuh, maka polimer akan memadat dan keras dengan ukuran kekerasan yang

berbeda-beda. Untuk itu sangatlah penting menganalisis bahan baku terlebih dahulu sebelum melakukan reaksi. Berdasarkan beberapa penelitian sebelumnya dapat disimpulkan pengaruh komponen atau para meter rasio NCO/OH paling tinggi yaitu 50%, (Majoros, 2009; Wibowo, 2014, Wibowo 2015). Berat molekul rata-rata 19%, struktur isomer cis, vynil dan trans pada HTPB berpengaruh 17%, dan pengaruh bilangan hidroksil 11%. Pada kenyataanya, walaupun dalam penelitian telah ditemukan komposisi yang tepat, sering juga terjadi cacat hasil yang akan mempengaruhi sifat-sifat rantai jaring polimer yang terbentuk, misalnya terbentuknya gelembung udara kecil yang tidak diinginkan.

Pada sampel HTPBE tidak terbentuk *fuel-binder* yang diinginkan. Telah dicoba dengan beberapa perbandingan hasilnya tetap keras dan kropos. Dilakukan percobaan dengan perbandingan 100 : 17 hasilnya elastis tetapi tetap keropos. Hal ini dapat disebabkan ada zat lain yang mengganggu, kemungkinan karena kurang bersihnya pencucian HTPBLokal

yang dihasilkan, sehingga ada zat lain yang ikut bereaksi dengan TDI untuk itu perlu penelitian lanjut.

5 KESIMPULAN

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa, semakin banyak TDI maka polimer akan semakin keras, sedangkan derajat pengembangan (Q) akan semakin kecil, berat molekul antar titik *crosslinking* (Mc) semakin tinggi. Banyaknya TDI yang ditambahkan justru menyebabkan kemungkinan terjadinya keropos semakin besar. Sebaliknya, semakin banyak HTPB yang digunakan maka waktu *curing* semakin lama, kekerasan menurun, elastisitas meningkat dan kekuatan derajat pengembangan akan meningkat. Semakin besar perbandingan antara HTPB dan TDI maka rapat ikatan silang (Ve) semakin besar. Dengan sampel yang sama tetapi pada komposisi yang berbeda, diperoleh hasil yang berbeda pula. Sedangkan pada perbandingan yang sama tetapi sampel berbeda-beda diperoleh hasil yang berbeda, dan ini membuktikan adanya peranan masing-masing karakteristik dari bahan baku. Komposisi yang memberikan hasil lebih optimal adalah komposisi HTPB_A pada 7:1, HTPB_B pada 9:1, HTPB_C pada 8:1, HTPB_D 8:1. Dengan demikian HTPB_{Lokal} menunjukkan kemampuan untuk dapat digunakan sebagai *binder* dalam produksi propelan.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih disampaikan kepada Pustekroket LAPAN yang telah membiayai penelitian ini. Juga kepada Dr. Heri Budi Wibowo dan Dr. Kendra Hartaya yang telah banyak memberi masukan pada penelitian ini dan tak lupa buat teman teman di laboratorium HTPB yang telah membantu dalam pembuatan sampel untuk penelitian ini.

DAFTAR RUJUKAN

Bhattacharya, Amit; Rawlins, James W., dan Ray, Paramita, 2009. *Polymer Grafting*

And Crosslinking, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

- Boo, Han; Yutau, Ju and Chang, Shengzhoiu, 2012. *Investigation of Fracture Creterion for HTPB Propellant*, Advanced Materials Research, Vol. 591, Tran Tech Publication, Switzerland.
- Delebecq, Etienne; Pascault, Jean-Pierre; Boutevin, Bernard dan Ganachaud, Francois, 2013. *On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane*, *Chem. Rev.*, 2013, 113 (1), 80–118.
- Jain, S.R., Sekkar, dan Krinahmurti, V. N., 1993. *Mechanical and Swelling Properties of HTPB Based Copolyurethan Networks*, *Journal of Applied Polymer Science* 48(9):1515 – 1523.
- Liu, Cheng-wu; Yang, Jian-hong; Wang; Xian-meng dan Ma, Yong-kang, 2016. *The Damage Law of HTPB Propellant under Thermomechanical loading*, *Journal of Energetic Materials* 34:1, 1-13.
- Mahanta, Abhay K., dan Pathak, Devendra D., (2012). *HTPB-Polyurethane: A Versatile Fuel Binder for Composite Solid Propellant*, 229-262 pp. In Zafar, Fahmina dan Eram, Sharmin (ed.) *Polyurethane*, InTech, Kroasia.
- Majoros, LI.; Dekeyser, Bernard; Hoogenboom, Richard; Fijten, WM., Martin; Geeraert, Jan; Haucourt, Nancy and Schubert S., Ulrich, 2009. *Kinetic Study of the Polymerization of Aromatic Polyurethane Prepolymers by High Throughput Experimentation*, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* 48(3), 570 – 580, Desember 2009.
- Rosita, Geni, 2012. *Pengaruh Komposisi HTPB-TDI Terhadap Propelan Mandiri*, *Prosiding Kimia dalam Pembangunan Yogyakarta*. ISSN: 0854 – 4778.
- Sekkar, V., 2010. *Polyurethan Based on Hydroxy Terminated Polybutadiene: Modelling of Network Prameters and Correlation with Mchanical Properties*, *J of Polymer* 41(18).
- Sutton, GP. dan Biblarz, O., 2011. *Rocket Propulsion Elements*, 7th, John Wiley &

- Sons, New York, ISBN: 978-1-118-75365-1.
- Tillet, Guillaume; Boutevin, Bernard dan Ameduri, Bruno, 2011. *Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature*, Progress in Polymer Science 36 (2011) 191–217.
- Villar, LD; Cicaglioni, Thiago; Diniz, MF; Takahashi, Marta Ferreira Koyama; Rezende, Luis Cláudio, 2011. *Thermal Aging of HTPB/IPDI Based Polyurethane as A Function of NCO/OH Ratio*, Materials Research. 2011; 14(3): 372-375.
- Wang, Zhejun; Qian, Hongfu; Wang, Guan dan Huang, Quanzhang, 2015. *Tensile Mechanical Propetion and Constitutive Model for HTPB Propellant Low Temperature and High Strain rate*, Journal of Applied Polymer science Volume 132, Issue 24 June 20, 2015.
- Wibowo HB, 2014. *Peningkatan Sifat Mekanik Propelan Mandiri Berbasis Pengaruh bilangan OH Terhadap Kinerja Propelan*, Prosiding SIPTEKGAN XVIII, 2014, Jakarta.
- Wibowo, H.B, 2013. *Kontrol Kualitas Bahan Baku Propelan*, Indonesia Book Project, Jakarta.
- Wibowo, HB., 2015. *Pengaruh Gugus Hidroksil Sekunder Terhadap Sifat Mekanik Poliuretan Berbasis HTPB (Hidroksyl Terminated Polybutadiene)*, Jurnal Teknologi Dirgantara Vol.13 No.2 Desember 2015.