

PENGARUH DIOCTYL ADIPATE TERHADAP SIFAT RHEOLOGI HTPB TERPLASTISASI (EFFECT OF DIOCTYL ADIPATE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PLASTICIZED HTPB)

Afni Restasari¹, Luthfia Hajar Abdillah, Rika Suwana Budi, Kendra Hartaya

PUSAT TEKNOLOGI ROKET

LEMBAGA PENERBANGAN DAN ANTARIKSA NASIONAL (LAPAN)

Jl. Raya LAPAN Rumpin Bogor Jawa Barat

¹e-mail: afni.restasari@lapan.go.id

Diterima: 17 Agustus 2018; Direvisi: 31 Januari 2019; Disetujui: 7 Februari 2019

ABSTRACT

Developing knowledge on rheological properties of liquid content of propellant can be used to develop the formulation of liquid contents and mixing parameter that support the increase of solid contents so that the mechanical properties of propellant can be optimum and impulse specific of the rocket can be increased. This development can be started from the mixture of HTPB-DOA so that this research aims to find out the effect of DOA on rheological properties of HTPB-DOA that include shear dependence flow properties, viscosity and viscosity at zero shear rate. In the methos, DOA were varied 0, 5, 10, 15, 20% and mixed with HTPB. Its rheological behaviours are understood by measuring its viscosities in rotational speed of 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4 of spindle type 2 of Brookfield viscometer and analyzing the graph of shear rate vs shear stress also viscosity vs shear rate. Based on those analysis, it is revealed that HTPB-DOA has shear thickening behaviour. The more DOA added, the lower viscosity, the lower viscosity at zero shear rate and the stronger the behaviour of shear thickening. Therefore, the use of high speed in mixing HTPB-DOA need to be avoided and the additive contents that are shear thinning are needed.

Keywords: Rheology, Plasticizer, Propellant Binder, Shear Thickening, Polymer.

ABSTRAK

Pengembangan pengetahuan terhadap sifat rheologi isian cair propelan berguna untuk mengembangkan formula isian cair dan parameter mixing yang dapat mendukung peningkatan isian padat sehingga sifat mekanik propelan optimum dan spesifik impuls dari roket naik. Pengembangan ini dapat dimulai dari campuran HTPB-DOA sehingga penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh DOA terhadap sifat rheologi HTPB-DOA yang meliputi sifat alir terhadap *shear rate*, viskositas dan viskositas saat *zero shear rate*. Dalam metodenya, DOA divariasikan 0, 5, 10, 15 dan 20% dan dicampur dengan HTPB. Sifat rheologi dipahami dengan mengukur viskositasnya pada kecepatan putar 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4 dengan spindel tipe 2 dari viskometer Brookfield dan menganalisis grafik *shear stress vs shear rate* serta viskositas *vs shear rate*. Berdasarkan analisis tersebut, diketahui bahwa campuran HTPB-DOA bersifat *shear thickening*. Semakin banyak DOA yang ditambahkan, semakin rendah viskositas campuran, semakin rendah nilai viskositas pada *zero shear rate* dan semakin kuat sifat *shear thickening* dari campuran. Dengan demikian, penggunaan kecepatan tinggi dalam mixing HTPB-DOA perlu dihindari dan diperlukan bahan aditif yang bersifat *shear thinning*.

Kata kunci: *Rheologi, Plasticizer, Binder Propelan, Shear Thickening, Polimer.*

1 PENDAHULUAN

Propelan padat komposit merupakan hasil cetak dari *slurry* yang mayoritas berisi partikel oksidator seperti Ammonium perklorat dan serbuk bahan bakar logam seperti Aluminium. Dalam pencetakan, viskositas sangat menentukan kualitas propelan. Demikian pula dalam proses pencampuran padatnya dengan isian cair seperti Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) dan Toluena diisosiyanat (TDI). Viskositas yang rendah memungkinkan kedua proses tersebut menghasilkan propelan yang homogen sehingga masalah seperti terbentuknya rongga, pori hingga *crack* yang dapat berujung pada rusaknya struktur roket dapat dicegah. Viskositas menjadi semakin penting mengingat semakin lama, viskositas *slurry* semakin meningkat seiring dengan semakin banyaknya ikatan silang poliuretan yang terbentuk melalui reaksi polimerisasi HTPB dan TDI.

Selain itu, viskositas juga semakin tinggi ketika kebutuhan akan isian

padatan dalam propelan meningkat untuk kenaikan impuls spesifik (Isp). (Dey, Athar, Sikder, & Chattopadhyay, 2015; Muthiah, Somasundaran, Verghese, & Thomas, 1989; Remakanthan, Kk, Gunasekaran, Thomas, & Thomas, 2015).

Viskositas merupakan besaran yang menggambarkan resistensi suatu cairan untuk mengalir oleh adanya gaya dari luar. Dalam perumusannya, diumpamakan, lapisan tipis cairan berada diantara dua bidang paralel dengan jarak dy . Pada keadaan *steady state*, gaya geser yang mengenai cairan diimbangi oleh gaya gesek internal yang berlawanan arah. Untuk cairan Newtonian, yang mana besarnya viskositas tidak tergantung pada gaya geser, tegangan geser (*shear stress*), τ , berbanding lurus dengan laju geser (*shear rate*), $\dot{\gamma}$, dan viskositas, μ , seperti dikemukakan pada Persamaan 1-1 (Chhabra RP & Richardson JF, 2008).

$$F/A = \tau = \mu (-dV/dy) = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (1-1)$$

Salah satu cara untuk menurunkan viskositas adalah dengan penambahan *plasticizer*. Dalam perkembangan teknologi propelan, *plasticizer* dibedakan menjadi inert dan energetik. *Plasticizer* inert meliputi senyawa – senyawa yang mengandung gugus fungsi ester dan rantai hidrokarbon. Kelompok ester dapat berupa Dimethyl phthalate (DMP), Diethyl phthalate (DEP), Dibutyl phthalate (DBP), Dioctyl phthalate (DOP), Triacetin, Dibutyl sebacate (DBS), Diisooctyl sebacate, Dioctyl sebacate (DOS), Dibutyl sebacate (DBS), Isodecyl pelargonate (IDP), Trioctyl phosphate (TOF), Dioctyl adipate (DOA) dan Dibutyl adipate (DBA). Sementara, kelompok hidrokarbon terdiri dari polybutene (PB), spindle oil, naphthenic oil, polymer extender oil (PEO) dan poly isobutylene (PIB)(Muthiah et al., 1989). Di sisi lain, *plasticizer* energetik dapat berbasis Azido, ester nitrat, N-Nitramine, Nitro aromatic, Oxetane, Nitro aliphatic dan GLYN dimer (Manu, 2009). Diantara jenis – jenis tersebut, DOA merupakan *plasticizer* yang paling banyak digunakan pada berbagai komposisi propelan.

Pada propelan berbasis GAP (Glycidyl Azide Polymer), DOA dilaporkan memiliki performa yang lebih baik dalam menurunkan viskositas dibanding DOP (Manu, 2009). Sementara pada pencampuran dengan CL-20 dan HTPB, performa tersebut lebih baik dibanding DOS dan DBP (Li, Wang, & An, 2014). Campuran HTPB dan DOA menunjukkan viskositas yang semakin menurun dengan bertambahnya DOA, demikian pula setelah penambahan TDI (Tomasz, Katarzyna, Karolina, & Lukasz, 2018).

Selain menurunkan viskositas, penambahan DOA juga bermanfaat dalam memperpanjang *potlife* sebagai lamanya waktu yang tersedia hingga propelan tidak layak untuk diproses berdasarkan viskositasnya. Hal tersebut

ditemukan pada isian cair sederhana berkomposisi HTPB, DOA, TDI maupun yang telah dilengkapi dengan additif TMP (trimethylol propane) dan alkanol tipe amina-amida. Efek ini pun masih ada saat isian cair telah bercampur dengan serbuk aluminium dan partikel Ammonium perklorat (AP) baik bimoda maupun trimoda. Lebih lanjut, DOA diketahui kompatibel terhadap *slurry* dengan komposisi yang mengandung AP bimoda sebaik IDP (Gupta, Kumar, & N, 2014; Muthiah et al., 1989; Restasari & Abdillah, 2017; Tomasz et al., 2018).

Di sisi mekanik, adanya DOA diketahui dapat menurunkan *impact sensitivity* pada komposisi CL-20, HTPB, DOA dan TDI. Hal ini juga terlihat dalam komposisi HTPB, 2,2'-methylenebis, IPDI (Isophorone diisocyanate), RS-RDX (sensitivity reduced-RDX), aluminium dan Fe acetyl acetate. Dengan turunnya sensitivitas, propelan menjadi lebih aman untuk ditangani dalam penyimpanan maupun transportasi (Gurkan, Deger, Zekeriya, & Teoman, 2014; Li et al., 2014).

Dengan semua keunggulannya, penambahan sejumlah besar massa DOA tentunya diinginkan. Namun demikian, terdapat masalah pada sifat fisik dan mekanik propelan dengan kian bertambahnya massa DOA. Dilaporkan, pada propelan berbasis GAP, semakin banyak DOA yang ditambahkan, nilai kekuatan tarik, tegangan saat perpanjanganf 100%, kekerasan dan ketangguhan atau *toughness* semakin menurun (Manu, 2009). Hal serupa juga dilaporkan terjadi pada nanokomposit polyurethane/polyhedral oligomeric silsesquioxane berbasis HTPB (Kim, Kwon, & Kim, 2013).

Kelemahan *plasticizer* dalam pembentukan sifat fisik dan mekanik propelan dapat diatasi dengan penambahan senyawa *bonding agent* yang dapat menambah kuat ikatan

antara *binder* dan partikel padat. *Bonding agent* ini dapat berupa molekul kecil dan polimer. Molekul kecil meliputi ester borat dan ester titanat. Sementara contoh dari golongan polimer adalah NPBA (*Neutral Polymer Bonding Agent*) dan polimer amida (Liu, Sun, Hong, Pang, & Qiao, 2018). Untuk propelan berbasis HTPB, beberapa *bonding agent* seperti senyawa aziridine, alkanolamine, polyamine, isocyanurate, dimethyldantoin dan turunannya telah dikembangkan (Brzić et al., 2015; Hu et al., 2014).

Penambahan *bonding agent* biasanya dilakukan di saat awal pencampuran HTPB dengan DOA dan zat tersebut berpotensi untuk mempengaruhi viskositas campuran. Lebih lanjut, karakteristik perubahan viskositas atau sifat alir campuran juga dipengaruhi. Sifat tersebut, terutama yang tergantung pada laju geser (*shear rate*) atau disebut cairan non-newtonian, penting untuk mendapat perhatian karena menyangkut kondisi *mixing* dan *casting* yang akan diterapkan agar hasilnya optimum yang mana kondisi tersebut mendukung peningkatan isian padat sehingga sifat mekanik propelan optimum dan spesifik impuls dari roket naik. Mengingat kedua proses tersebut menghasilkan gaya geser pada cairan. Dengan demikian, sifat alir dari campuran HTPB dan DOA perlu untuk diketahui terlebih dahulu.

Berdasarkan ketergantungan pada *shear rate*, sifat alir dibagi menjadi tiga yaitu *shear thinning* yang mana viskositas menurun seiring dengan naiknya *shear rate*, viskoplastis yang membutuhkan gaya tertentu untuk memulai aliran, dan *shear thickening* yang mana viskositas bertambah dengan naiknya *shear rate*. Pada Persamaan Power Law (Persamaan 1-2 & 1-3), *n* merupakan index Power Law yang menandai sifat alir cairan sementara *K*

dapat diartikan sebagai viskositas pada kondisi *zero shear*, μ_0 . *Shear thinning* ditandai dengan $n < 1$, *shear thickening* ditandai dengan $n > 1$ dan newtonian ditandai dengan $n = 1$. Sementara, sifat alir yang bergantung pada waktu meliputi thixotropik yang mana terjadi penurunan viskositas seiring berjalannya waktu dan kebalikannya, rheopeksi (Chhabra RP & Richardson JF, 2008).

$$\tau = K (\dot{\gamma})^n \quad (1-2)$$

$$\mu = \tau / \dot{\gamma} = K (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (1-3)$$

Sifat alir komponen propelan yang mengandung DOA bermacam – macam, bergantung pada komposisinya. Gupta et al (2014) mengungkapkan bahwa campuran HTPB, TDI, DOA, TMP (Trimethylol propane) dan alkanol tipe amina amida memiliki sifat newtonian (Gupta et al., 2014). Sifat thixotropik ditemukan oleh Bogdan et al (2015) pada slurry propellant dengan komposisi Ammonium klorat (VII), serbuk aluminium, BEFP, HTPB, DOA, DDI dan zat additif (Bogdan & Bednarczyk, 2015). Sementara, sifat *shear thinning* ditemukan pada beberapa komposisi seperti propelan CL-20 (CL-20, HTPB, TDI, DOA), RS-RDX (HTPB, 2,2'-Methylenebis, IPDI, RS-RDX, DOA, Aluminium dan Fe Acetyl Acetate), EVA-RDX (EVA, RDX, HMX, DOA, Dechlorane) (Gurkan et al., 2014; Jong, Sangmook, & Jae, 2017; Li et al., 2014).

Keuntungan dan cara mengatasi kekurangan dalam penggunaan DOA serta beragamnya sifat alir di atas membuat sifat dasar aliran HTPB dan DOA penting untuk diketahui terutama pada *shear rate* rendah sesuai yang diaplikasikan pada *mixing* dan *casting*. Oleh karena itu penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan DOA terhadap sifat alir

campuran HTPB dan DOA pada *shear rate* rendah.

2 METODOLOGI

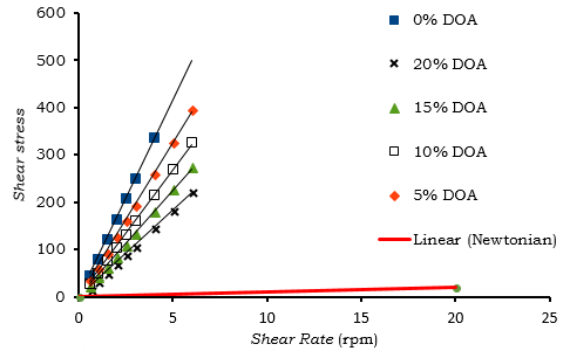
Penelitian ini membuat 4 macam campuran HTPB - DOA. DOA divariasi (0, 5, 10, 15 dan 20%) dengan massa HTPB konstan. HTPB dan DOA dicampur pada 60 rpm selama 3 menit tanpa panas dengan menggunakan pengaduk mekanika IKA dengan anchor impeller. Viskositas diukur pada kecepatan putar 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4 rpm dengan menggunakan spindle tipe 2 dari viskometer Brookfield untuk semua komposisi.

Grafik *shear rate vs shear stress* dibuat berdasarkan Persamaan 1-1. Grafik *shear rate vs viskositas* dibuat untuk mendapat Persamaan 1-3, beserta nilai *n* dan *K*. Analisis mikro dilakukan dengan analisis data dipol dengan software Millsian serta struktur kimia dengan ChemDraw Ultra Software.

3 HASIL PEMBAHASAN

Sifat alir dari *slurry* propelan sangat dipengaruhi oleh sifat alir isian cairnya dan penambahan DOA pada isian cair dikehendaki untuk menurunkan viskositas *slurry*. Untuk mempelajari pengaruh penambahan DOA pada viskositas HTPB-DOA, viskositas dari sistem HTPB-DOA dengan persentase DOA yang bervariasi diukur pada kecepatan putaran *spindle* yang berbeda. Hal ini karena kecepatan putaran *spindle* dapat mewakili *shear rate* (Brookfield Engineering Laboratories, 2014)□. Penggunaan kecepatan putaran hingga 4 rpm adalah untuk mewakili laju geser yang terjadi saat *casting* secara gravitasi dan vakum. Teknik *casting* tersebut biasanya digunakan dalam pembuatan propelan. Hasil pengukuran viskositas kemudian dibuat grafik *shear rate vs shear stress* berdasarkan Persamaan 1-1 untuk mendapat nilai kemiringan grafik

sehingga diketahui karakteristik alirnya. Grafik tersebut tersaji pada Gambar 3-1 berikut, sedangkan nilai kemiringan ditampilkan pada Tabel 3-1.



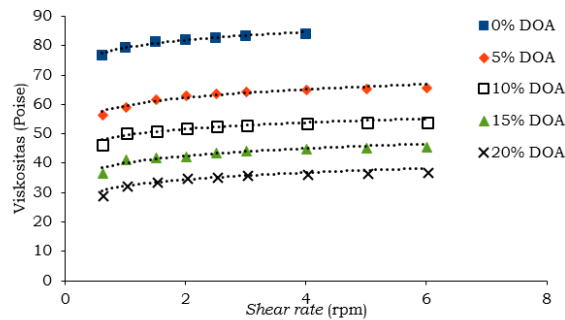
Gambar 3-1: Grafik *Shear Rate vs Shear Stress* dari sistem HTPB-DOA.

Tabel 3-1: NILAI KEMIRINGAN GRAFIK ALIR HTPB-DOA

% DOA	Kemiringan
	Grafik
1	2
0	83.202
5	65.085
10	53.768
15	44.997
20	36.694

Persamaan 1-1 menjelaskan bahwa nilai *shear stress* berbanding lurus dengan hasil kali viskositas dengan *shear rate*. Pada cairan Newtonian, nilai kemiringan grafik tersebut adalah 1 yang ditandai dengan garis merah pada Gambar 3-1. Di Gambar tersebut terlihat bahwa HTPB saja dan semua komposisi HTPB-DOA tidak menunjukkan sifat Newtonian. Hal ini berbeda dengan yang ditemukan oleh Gupta *et al* (2014) pada sistem *binder* propelan. Penyebab perbedaan ini dapat bersumber dari tingginya rpm yang digunakan Gupta *et al* (2014) yaitu 10 rpm ke atas, serta adanya tambahan senyawa kimia, tidak hanya HTPB dan DOA (Gupta *et al.*, 2014).

Sementara, berdasarkan Tabel 3-1 kolom 2, HTPB dan HTPB-DOA memiliki nilai kemiringan lebih besar dari 1, yaitu antara 36 hingga 83, pada grafik *shear rate vs shear stress*. Hal ini menunjukkan sifat *shear thickening*, yaitu nilai viskositas yang naik seiring dengan naiknya *shear rate* (Chhabra RP & Richardson JF, 2008). Analisis lebih lanjut dilakukan dengan membuat grafik *shear rate vs viskositas* berdasarkan Persamaan Power Law (Persamaan 1-3). Grafik ini disajikan pada Gambar 3-2, sedangkan nilai *n*, *K* dan korelasi grafik dengan Persamaan Power Law dicantumkan pada Tabel 3-2.



Gambar 3-2: Grafik Power Law HTPB-DOA

Tabel 3-2: KARAKTERISTIK ALIR HTPB-DOA

% DOA	K	n	r	Korelasi
1	2	3	4	5
0	79.29	1.0474	0.98	Sangat Kuat
5	59.59	1.0644	0.97	Sangat Kuat
10	49.56	1.059	0.95	Sangat Kuat
15	40.09	1.0839	0.94	Sangat Kuat
20	32.2	1.0962	0.95	Sangat Kuat

Gambar 3-2 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya kadar DOA, viskositas sistem HTPB-DOA menurun pada semua kecepatan rotasi. Penurunan ini terjadi dari *range* 75 – 85 Poise hingga 30 – 35 Poise pada penambahan DOA 20%. Hal serupa juga ditemukan oleh Tomasz *et al* (2018) pada berbagai suhu campuran (Tomasz *et al.*,

2018). Hal ini bisa dijelaskan seperti di bawah ini:

HTPB adalah polimer dengan rantai hidrokarbon panjang yang memiliki gugus hidroksil di masing-masing ujungnya. Kehadiran struktur cis, trans dan vinil dalam rantai hidrokarbon membuat rantai HTPB terlipat sehingga membentuk hambatan steris dan menyebabkan rantainya stabil. Lipatan tersebut menyebabkan bentuk koil HTPB. Ketika koil bertemu satu sama lain, terbentuk beberapa interaksi intermolekuler seperti gaya Van Der Waals dan ikatan hidrogen seperti ditunjukkan pada Gambar 3-3. Interaksi tersebut menghambat mobilitas polimer yang menyebabkan kesulitan dalam pergerakan sehingga HTPB memiliki viskositas tinggi (Fulmer, 2000; George Wypych, 2017; Mahanta & Pattnayak, 2015). Sementara, DOA sebagai *plasticizer* dapat bekerja sebagai pelumas internal dengan penjelasan berikut.

DOA memiliki sifat semipolar dengan nilai momen dipol 0,0024 D. Sifat semipolar didapat dari rantai hidrokarbon nonpolar dan gugus adipat polar. Sifat semipolar ini sama dengan HTPB rantai linier yang dengan kenaikan berat molekulnya, polaritasnya juga meningkat. Sebagai contoh, $C_{20}H_{22}O_2$ memiliki momen dipol 0,0017 D, $C_{28}H_{30}O_2$ memiliki momen dipol 0,0028 D dan $C_{40}H_{42}O_2$ memiliki momen dipol 0,0031 D. Berdasarkan prinsip "*like dissolve like*" dan kemiripan nilai momen dipol, maka HTPB dan DOA dapat larut satu sama lain. Disolvasi ini juga didukung oleh parameter kelarutan. Nilai parameter kelarutan DOA adalah $18,2 (MPa)^{0,5}$, sesuai dengan nilai parameter kelarutan untuk HTPB yang dihasilkan oleh polimerisasi radikal bebas (16,40 - 18,11 $(MPa)^{0,5}$). Properti pelarutan ini berkontribusi dalam mengurangi

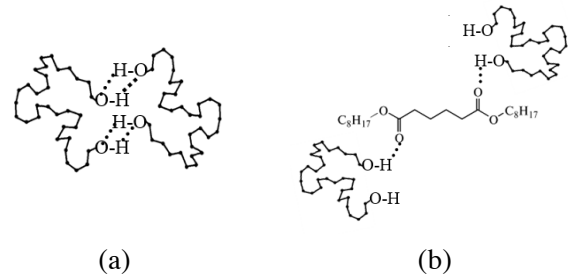
viskositas HTPB + DOA (George Wypych, 2017).

Bila HTPB dicampur dengan DOA, rantai hidrokarbon nonpolar DOA melarutkan rantai hidrokarbon nonpolar HTPB. Sementara, gugus semipolar adipat dari DOA kurang melarutkan rantai hidrokarbon nonpolar HTPB sehingga DOA dapat berperan sebagai pelumas. Seiring dengan proses pelumasan DOA, kekuatan kohesif HTPB menurun sehingga rantai HTPB bisa meluncur satu sama lain sehingga menyebabkan penurunan viskositasnya. Selain proses itu, selama pencampuran, dua ikatan hidrogen antara dua gugus hidroksil di ujung rantai HTPB yang berbeda, Gambar 3-3 (a), dapat dipecah dan digantikan oleh interaksi antara gugus hidroksil HTPB dan gugus adipat dari DOA (Fulmer, 2000; George Wypych, 2017; Mahanta & Pattnayak, 2015).

Berdasarkan struktur kimia yang dianalisis oleh ChemDraw Ultra Software, ditunjukkan pada Gambar 3-3 (b), dua atom oksigen (= O) pada gugus karbonil DOA memiliki arah yang berlawanan. Ini menyebabkan satu senyawa DOA dapat membuat dua ikatan hidrogen dengan dua rantai HTPB. Tapi, satu rantai HTPB hanya bisa membuat satu ikatan hidrogen dengan satu senyawa DOA, yaitu dengan atom oksigen gugus karbonil (= O) dari DOA. Hal ini karena momen ikatan C-O (0,74 D) jauh lebih kecil daripada momen ikatan C = O (2,3 D). Kondisi yang tidak stabil ini menyebabkan rantai polimer lebih mudah mengalir sehingga viskositas HTPB-DOA menurun (Fessenden & Fessenden, 1997; Fulmer, 2000; George Wypych, 2017).

Mekanisme di atas dapat pula menjadi penyebab turunnya nilai K atau viskositas pada *zero shear*, dari 79 hingga 32, dengan naiknya konsentrasi DOA. Nilai K terlihat pada Tabel 3-2 kolom 2. Nilai K tersebut diperoleh dari

persamaan garis pada grafik di Gambar 3-2 yang berkorelasi sangat kuat dengan persamaan Power Law, seperti ditampilkan pada Tabel 3-2 kolom 4 yang merupakan kesimpulan dari nilai koefisien korelasi (r) pada kolom 3.



Gambar 3-3: (a) Ilustrasi ikatan hidrogen HTPB; (b) Ilustrasi ikatan hidrogen antara HTPB dan DOA (George Wypych, 2017).

Viskositas pada *zero shear rate* penting untuk mengkarakterisasi respon rheologi pada tegangan alir yang rendah, menemukan energi aktivasi aliran dan menganalisis pengaruh arsitektur molekuler terhadap resistensi untuk mengalir (Shaw, 2016). Dalam hubungannya dengan energi aktivasi, semakin rendah nilai K , semakin mudah suatu cairan untuk mengalir. Dengan demikian, semakin besar DOA, semakin rendah energi aktivasi untuk mengalir, semakin mudah campuran untuk mengalir. Nilai energi aktivasi yang kian turun dengan bertambahnya DOA ini ditemukan oleh Tomasz *et al* (2018). Sementara, dalam kaitannya dengan struktur molekuler, semakin rendah K , semakin rendah berat molekul yang terlarut yang dalam hal ini adalah HTPB. Hal ini dapat diartikan bahwa semakin banyak DOA ditambahkan, semakin banyak ikatan hidrogen antar rantai HTPB yang putus sehingga semakin mudah mengalir (Dalsin, Hillmyer, & Bates, 2014).

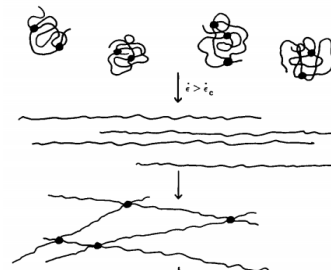
Hal yang menarik pada Tabel 3-2 terletak pada kolom 3 sebagai analisis lanjutan dari Tabel 3-1 kolom 2, yaitu

mengenai sifat alir HTPB-DOA. Pada kolom tersebut, HTPB dan semua campuran HTPB-DOA memiliki nilai n yang lebih besar dari 1, yang berarti bahwa HTPB dan HTPB-DOA memiliki sifat *shear thickening*. Dengan bertambahnya DOA, nilai n naik dari 1,0474 yang merupakan nilai dari HTPB hingga 1,0962 yang dimiliki oleh campuran dengan DOA sebesar 20%. Ini menunjukkan bahwa semakin banyak DOA, sifat *shear thickening* campuran HTPB-DOA semakin kuat. Sifat *shear thickening* ini dijelaskan sebagai berikut.

Seperti telah dijelaskan, dideskripsikan pada Gambar 3-3 (b) bahwa dengan adanya DOA, koil HTPB menjadi terbuka namun tidak seluruhnya. HTPB-DOA membentuk kumparan yang lebih mudah terurai oleh adanya gaya geser dibanding dengan bentuk koil HTPB. Kumparan yang telah terurai dapat membentuk ikatan silang secara fisik satu dengan yang lain sehingga sulit untuk mengalir, seperti terdeskripsikan pada Gambar 3-4. Ikatan silang ini menimbulkan sifat *shear thickening* apabila besarnya energi ikatan fisik tersebut bersesuaian dengan energi thermal campuran. Semakin besar *shear rate*, semakin banyak kumparan yang terurai, semakin banyak ikatan silang, semakin tinggi viskositas sehingga menyebabkan sifat *shear thickening*. Dengan semakin banyaknya DOA, semakin mudah kumparan terurai, semakin banyak kumparan yang terurai sehingga kekuatan *shear thickening* semakin besar (Ding, Tracey, Li, Peng, & Whitten, 2013; Jaishankar, Wee, Matia-Merino, Goh, & McKinley, 2015; Wagner, Barbati, Engmann, Burbidge, & McKinley, 2016).

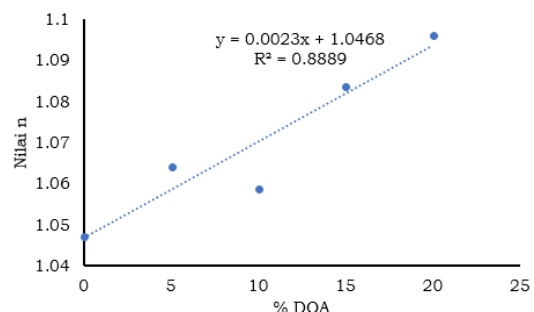
Sifat *shear thickening* pada polimer ini juga dilaporkan nampak pada campuran Mamaku gum dan urea serta terpeneol dan *plasticizer* DBP. Namun, pada kedua campuran tersebut, *shear*

thickening hanya terjadi sampai nilai *shear rate* tertentu yaitu sekitar 10 – 100 rps untuk campuran Mamaku gum dan di bawah 100 rps untuk campuran terpeneol (Jaishankar et al., 2015; Umerova, Dulina, & Ragulya, 2015). Batas tersebut bernilai 600 hingga 6000 rpm yang mana tidak diterapkan pada mixing maupun *casting* propelan



Gambar 3-4: Ilustrasi Kualitatif Mengenai Mekanisme *Shear Thickening* HTPB-DOA.

Untuk lebih memahami pengaruh penambahan DOA terhadap nilai n , persentase DOA vs nilai n dibuat dan disajikan pada Gambar 3-5. Pada Gambar tersebut, berdasarkan nilai dari determinan korelasi, persentase DOA dan nilai n membentuk korelasi yang sangat kuat, sehingga dapat digunakan untuk memprediksi nilai n selanjutnya dengan penambahan DOA yang lebih besar.



Gambar 3-5: Grafik Pengaruh %DOA terhadap Nilai n .

Walaupun nilai n dari HTPB-DOA mendekati Newtonian ($n=1$), namun

tingginya kebutuhan akan persentase DOA serta tingginya kecepatan mixing HTPB-DOA saat pembuatan propelan (sekitar 40-60rpm), maka berdasarkan Persamaan 1-3, nilai n tersebut membawa dampak yang signifikan terhadap viskositas HTPB-DOA. Dengan demikian, penggunaan kecepatan tinggi dalam mixing HTPB-DOA perlu dihindari. Di sisi lain, berkaitan dengan penambahan *bonding agent* dan aditif lainnya, diperlukan pemilihan berdasarkan sifat *shear thinning* sehingga pengadukan saat ditambahkan isian padat lebih mudah mencapai homogen walaupun persentase isian padat ditingkatkan. Hal ini berujung pada optimumnya sifat mekanik propelan dan spesifik impuls roket.

4 KESIMPULAN

Dalam penelitian ini telah dilakukan pengukuran viskositas campuran HTPB dan DOA pada berbagai *shear rate*. Berdasarkan hasil analisis grafik *shear rate vs shear stress*, diketahui bahwa campuran HTPB dan DOA memiliki sifat *shear thickening*. Diketahui pula bahwa semakin banyak DOA yang ditambahkan, semakin rendah viskositas campuran, semakin rendah nilai viskositas pada *zero shear rate* dan semakin kuat sifat *shear thickening* dari campuran. Penggunaan kecepatan putar rendah dalam pengadukan HTPB-DOA, serta pemilihan bahan aditif yang *shear thinning* disarankan untuk peningkatan sifat mekanik propelan dan spesifik impuls roket.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Pusat Teknologi Roket (Pustekroket) LAPAN karena telah menyediakan fasilitas pendukung penelitian serta rekan – rekan yang telah mendukung penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Bogdan, F., & Bednarczyk, A. M. (2015). Studies of Rheological Properties of Suspension of Heterogeneous Rocket Propellant Based on HTPB Rubber. *CHEMIK*, 69(3), 136–145.
- Brzić, S., Dimić, M., Jelisavac, L., Djonlagic, J., Ušćumlić, G., & Bogdanov, J. (2015). Influence of Polyglycidyl-type Bonding Agents on the Viscoelastic Properties of a Carboxylterminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)-based Composite Rocket Propellant. *Central European Journal of Energetic Materials*, 12(2), 307–321.
- Chhabra RP, & Richardson JF. (2008). *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology Engineering Applications* (2nd ed.). Burlington: Elsevier Ltd.
- Dalsin, S. J., Hillmyer, M. A., & Bates, F. S. (2014). Molecular Weight Dependence of Zero-Shear Viscosity in Atactic Polypropylene Bottlebrush Polymers. *ACS Macro Letters*, 3(5), 423–427. <https://doi.org/10.1021/mz500082h>
- Dey, A., Athar, J., Sikder, A. K., & Chattopadhyay, S. (2015). Effect of Microstructure on HTPB Based Polyurethane (HTPB-PU), 5(April), 145–151. <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2015.3-4.005>
- Ding, J., Tracey, P. J., Li, W., Peng, G., & Whitten, P. G. (2013). Review on shear thickening fluids and applications.pdf. *Textile and Light Industrial Science and Technology*, 2(4), 161–173.
- Fessenden, R. J., & Fessenden, J. S. (1997). *Kimia organik*. Jakarta: Erlangga.
- Fulmer, M. S. (2000). Introduction to Lubricants and Additives for Polymer Compounds. Retrieved from [http://www.struktol.com/pdfs/Lubricant s.pdf](http://www.struktol.com/pdfs/Lubricant%20s.pdf).
- George Wypych. (2017). *Handbook of Plasticizers* (3rd ed.). Toronto: ChemTec Publishing.
- Gupta, B., Kumar, V., & N, S. (2014). Rheological Studies on Virgin, Plasticized and Solid Filled HTPB Binder System. *Global Journal of Advanced Engineering Technologies and Sciences*, 1(2), 41–48.

- Gurkan, A., Deger, S., Zekeriya, T. K., & Teoman, T. (2014). ylmaz2014.pdf. *Journal of Applied Polymer Science*, 40907–40914. <https://doi.org/10.1002/APP40907>
- Hu, W., Su, Y., Zhou, L., Pang, A., Cai, R., Ma, X., & Li, S. (2014). Molecular Dynamics of Neutral Polymer Bonding Agent (NPBA) as Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy. *Molecules*, 19, 1353–1366. <https://doi.org/10.3390/molecules19011353>
- Jaishankar, A., Wee, M., Matia-Merino, L., Goh, K. K. T., & McKinley, G. H. (2015). Probing hydrogen bond interactions in a shear thickening polysaccharide using nonlinear shear and extensional rheology. *Carbohydrate Polymers*, 123, 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.006>
- Jong, H. C., Sangmook, L., & Jae, W. L. (2017). Non-Newtonian Behavior Observed via Dynamic Rheology for Various Particle Types in Energetic Materials and Simulant Composites. *Korea-Australia Rheology Journal*, 29(1), 9–15. <https://doi.org/10.1007/s13367-017-0002-6>
- Kim, H. J., Kwon, Y., & Kim, C. K. (2013). Thermal and Mechanical Properties of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-based Polyurethane/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites Plasticized with DOA. *Kim. J Nanosci Nanotechnol*, 13(1).
- Li, H., Wang, J., & An, C. (2014). Study on the Rheological Properties of CL-20 / HTPB Casting Explosives. *Central European Journal of Energetic Materials*, 11(2), 237–255.
- Liu, X., Sun, X., Hong, X., Pang, A., & Qiao, Y. (2018). Research Progress of Bonding Agents for Nitramine Composite Solid Propellants. *International Journal of Astrophysics and Space Science*, 6(2), 44–50. <https://doi.org/10.11648/j.ijass.20180602.11>
- Mahanta, A. K., & Pattnayak, P. K. (2015). Green analytical methods for determination of intrinsic viscosity of hydroxyl terminated polybutadiene. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(9), 2377–2385.
- Manu, S. K. (2009). *Glycidyl Azide Polymer (GAP) as a High Energy Polymeric Binder for Composite Solid Propellant Applications*. Mahatma Gandhi University.
- Muthiah, R., Somasundaran, U. I., Verghese, T. L., & Thomas, V. A. (1989). Energetics and Compatibility of Plasticizers in Composite Solid Propellants. *Defence Science Journal*, 39(2), 147–155.
- Remakanthan, S., Kk, M., Gunasekaran, R., Thomas, C., & Thomas, C. R. (2015). Analysis of Defects In Solid Rocket Motors Using X-Ray Radiography. *The E-Journal of Nondestructive Testing*, 20(6).
- Restasari, A., & Abdillah, L. H. (2017). Pengaruh Dioctyl Adipate Terhadap Pot-Life Proopelan Berformula AP Trimoda. In *Prosiding SIPTEKGAN XXI* (pp. 314–322). Tangerang: Pusat Teknologi Penerbangan, LAPAN.
- Shaw, M. T. (2016). On Estimating The Zero-Shear-Rate Viscosity: Tests with PIB and PDMS. In *AIP Conference Proceeding*. American Institute of Physics. <https://doi.org/10.1063/1.4965543>
- Tomasz, G., Katarzyna, G.-S., Karolina, J., & Lukasz, K. (2018). Rheological and Thermal Properties of Mixtures of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene and Plasticizer (Rapid communication). *Polimery*, 63(1), 53–63. <https://doi.org/10.14314/polimery.2018.1.9>
- Umerova, O., Dulina, O., & Ragulya, V. (2015). Rheology of plasticized polymer solutions. *Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 67(4), 119–125.
- Wagner, C. E., Barbati, A. C., Engmann, J., Burbidge, A. S., & McKinley, G. H. (2016). Apparent shear thickening at low shear rates in polymer solutions can be an artifact of non-equilibration Caroline.