

PENGEMBANGAN DAN PEMILIHAN TEKNIK ANALISIS BERAT MOLEKUL HTPB UNTUK ACUAN DALAM KONTROL KUALITAS (MOLECULAR WEIGHT ANALYSIS DEVELOPMENT AND SELECTION OF HTPB FOR REQUIREMENTS IN QUALITY CONTROL)

Heri Budi Wibowo¹, Widhi Cahya Dharmawan

Pusat Teknologi Roket

Lembaga Penerbangan Dan Antariksa Nasional (LAPAN)

Jl. Raya Lapan No.2 Mekar Sari, Rumpin, Bogor 16350, Jawa Barat

¹e-mail : heri.budi@lapan.go.id

Diterima : 30 Desember 2017; Direvisi : 9 Januari 2018; Disetujui : 5 Maret 2018

ABSTRACT

The technique of analysis of average molecular weight of HTPB (Hydroxy Terminated Polybutadiene) polymer has been carried out in order to select the method of analysis for quality control of propellant materials. Rapid viscosimetric analysis, high mobility, low accuracy, and viscous average molecular weight (M_v), can be used for quality control of materials in the field. Analysis with osmometric method can be obtained average molecular weight amount (M_n) with high accuracy and low mobility and can be used for quality control. Analysis by GPC method yields average molecular weight amount (M_n) and HTPB polydispersity, high accuracy, low mobility, and can be used for quality control and polymer development. The technique of analyzing the molecular weight of HTPB with viscosimetry is the cheapest, rough measurement result, and can be used for in situ analyzers. The effective quality of HTPB is 3 years. HTPB needs quality control every month to ensure no significant damage or to adjust propellant formulations.

Keywords: *HTPB, quality control, viscosimetry, osmometry, GPC, molecular weight of polymer*

ABSTRAK

Telah dilakukan pengembangan teknik analisis berat molekul rata-rata polimer HTPB (*Hydroxy Terminated Polybutadiene*) dalam rangka pemilihan metode analisis untuk kontrol kualitas bahan baku propelan. Analisis viskosimetri sangat cepat, mobilitas tinggi, akurasi rendah, dan dapat diperoleh berat molekul rata-rata viskos (M_v), dapat digunakan untuk kontrol kualitas bahan di lapangan. Analisis dengan metode osmometri dapat diperoleh berat molekul rata-rata jumlah (M_n) dengan akurasi tinggi dan mobilitas rendah dan dapat digunakan untuk kontrol kualitas. Analisis dengan metode GPC menghasilkan berat molekul rata-rata jumlah (M_n) dan polidispersitas HTPB, akurasi tinggi, mobilitas rendah, dan dapat digunakan untuk kontrol kualitas dan pengembangan polimer. Teknik analisis berat molekul HTPB dengan viskosimetri adalah paling murah, hasil pengukuran kasar, dan dapat digunakan untuk analisis in situ. Kualitas HTPB efektif adalah 3 tahun. HTPB perlu dilakukan kontrol kualitas tiap bulan untuk memastikan tidak terjadi kerusakan signifikan atau untuk menyesuaikan formulasi propelan.

Kata kunci : *HTPB, kontrol kualitas, viskosimetri, osmometri, GPC, berat molekul polimer*

1 PENDAHULUAN

Kontrol kualitas bahan baku propelan dilakukan dalam rangka mendapatkan propelan yang memenuhi standar industri. Beberapa pengujian propelan dengan komposisi yang sama diperoleh tingkat perbedaan kinerja propelan 25% (Kendra, 2015, Wibowo, 2016). Hal tersebut mengindikasikan bahwa terdapat perubahan karakteristik bahan baku propelan terhadap waktu, sehingga perlu dilakukan kontrol kualitas bahan baku propelan saat pengadaan maupun selama penyimpanan. Bahan baku pokok propelan komposit adalah ammonium perklorat, aluminium, dan binder yang biasanya adalah HTPB (*Hydroxy Terminated Polybutadiene*) dan TDI (Toluen diisocyanat) (Restasari dkk., 2015 dan Rosita, 2016).

Salah satu parameter menentukan kualitas bahan HTPB adalah berat molekul rata-rata. Berat molekul rata-rata polimer HTPB dapat meningkat sebagai tanda terjadi reaksi polimerisasi dan berpengaruh terhadap sifat mekanik propelan komposit (Kendra, 2015). HTPB dapat rusak jika berat molekulnya sangat tinggi sehingga menjadi sangat kental. Permasalahan dalam pengadaan HTPB adalah sering terjadi perbedaan berat molekul rata-rata dari spesifikasi pabrik dengan hasil pengujian di tempat penyimpanan.

Hal ini disebabkan belum adanya lembaga nasional yang dapat mengukur berat molekul rata-rata HTPB, tidak ada garansi dari produsen tentang spesifikasi yang diakui secara internasional (*CAS Number*), dan belum tersedia metode dan peralatan untuk mengukur berat molekul rata-rata HTPB yang diakui tingkat akurasi dan presisi.

Berdasarkan permasalahan tersebut, penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan dan memilih metode

analisis berat molekul rata-rata HTPB yang akurat, presisi, dan praktis. Dengan demikian, maka manfaat yang diperoleh metode analisis berat molekul HTPB yang presisi, akurat, mudah dioperasikan, dan murah sehingga dapat digunakan untuk acuan kontrol kualitas bahan baku HTPB. Metode yang diperoleh dapat digunakan untuk memastikan HTPB memenuhi persyaratan baik saat pengadaan maupun dalam penyimpanan.

2 LANDASAN TEORI

2.1 Berat molekul rata-rata polimer

Polimer adalah senyawa rantai panjang terdusun atas untaian senyawa-senyawa sederhana (monomer) dalam bentuk tertentu. Panjang rantai suatu molekul ditunjukkan dengan berat molekulnya. Berat molekul polimer tunggal adalah jumlah atom penyusun dari rangkaian monomernya. Pada umumnya, polimer adalah campuran dari polimer-polimer tunggal yang memiliki berat molekul berbeda. Oleh karena itu, berat molekul polimer menggunakan istilah berat molekul rata-rata.

Beberapa jenis berat molekul rata-rata dan cara mengukurnya telah didefinisikan. Berat molekul rata-rata jumlah (M_n) menyatakan distribusi panjang rantai polimer yang menyusun polimer (Flory, 1979). Berat molekul rata-rata jumlah (M_n) didefinisikan sebagai rata-rata jumlah hasil kali jumlah polimer ke- i (N_i) dengan berat molekul polimer dengan panjang rantai ke- i (M_i), seperti ditunjukkan pada persamaan (2-1). Nilai M_n dapat ditentukan dengan metode osmometri, sifat koligatif larutan, *light scattering*, NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), spektroskopi, dan kromatografi filtrasi gel (GPC) (Rocco dkk., 2004).

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2-1)$$

Berat molekul rata-rata berat (M_w) menyatakan distribusi berat molekul komponen polimer penyusun, dimana setiap polimer memiliki kepadatan atau kerapatan yang berbeda walaupun panjang rantainya sama. Berat molekul rata-rata berat (M_w) menyatakan distribusi berat molekul komponen polimer penyusun, dimana setiap polimer memiliki kepadatan atau kerapatan yang berbeda walaupun panjang rantainya sama. Berat molekul rata-rata berat polimer dirumuskan sebagai rata-rata hasil kali berat polimer dengan panjang rantai ke-i ($M_i N_i$) dengan jumlah polimer dengan panjang rantai ke-i (N_i), seperti ditunjukkan pada persamaan (2-2). Berat molekul rata-rata berat dapat ditentukan dengan *light scattering*, kromatografi filtrasi gel, dan spektroskopi (Rocco dkk, , 2004). Apabila nilai M_n sama dengan nilai M_w berarti polimer penyusun adalah polimer tunggal atau disebut monodispers. Perbandingan M_w terhadap M_n disebut dengan distribusi berat molekul atau tingkat polidispersitas (Z) yang menyatakan tingkat keseragaman polimer penyusun. Berat molekul rata-rata dan distribusi berat molekul memiliki pengaruh besar terhadap karakteristik dan sifat mekanik polimer tersebut beserta kopolimernya (Wibowo, 2016).

$$M_w = \frac{\sum N_i (N_i M_i)}{\sum N_i} \quad (2-2)$$

$$Z = \frac{M_w}{M_n} \quad (2-3)$$

Berat molekul rata-rata viskos (M_v) merupakan berat molekul rata-rata berdasarkan sifat viskositas larutan polimer, mengikuti persamaan Mark-Hawing seperti ditunjukkan pada

persamaan (2-4) (Flory, 1979). Persamaan Mark-Hawing membuat korelasi antara viskositas polimer (η) terhadap berat molekul (M_v) dalam bentuk garis lurus dengan nilai K dan a adalah tetapan Mark-Hawing dan indeks persamaan. Nilai a berkisar antara 0,6 sampai 0,8. Berat molekul rata-rata viskos dapat diukur dengan metode viskosimetri.

$$\eta = K M_v^a \quad (2-5)$$

2.2 Prinsip Pemilihan Metode Analisis

Metode analisis yang handal adalah metode yang dapat mengukur besaran yang diinginkan dengan akurat dan presisi serta menyesuaikan operasional pengukuran. Akurasi mengukur ketepatan dan kemiripan hasil pada waktu yang sama dengan membandingkannya terhadap nilai absolut.

Akurasi menggambarkan seberapa dekat nilai aktual dengan nilai sebenarnya. Presisi menggambarkan keseragaman dan pengulangan pada pengukuran. Presisi mengukur tingkat hasil yang mendekati satu sama lain. Semakin tinggi level presisi semakin kecil variasi antar pengukuran.

Presisi diindikasikan dengan penyebaran distribusi probabilitas. Ukuran presisi yang sering digunakan adalah standar deviasi (σ). Presisi tinggi nilai standar deviasinya kecil dan sebaliknya.

Salah satu cara menentukan akurasi dan presisi adalah dengan menggunakan metode jumlah kuadrat terkecil, seperti ditunjukkan pada persamaan (2-6), dimana x adalah nilai hasil pengukuran/percobaan, \bar{x} adalah nilai rata-rata, dan N adalah jumlah pengukuran/percobaan.

$$SSE = \frac{\sum abs(x_i - \bar{x})}{N} \quad (2-6)$$

Dalam pengujian berat molekul polimer, dikenal dua macam berat molekul hasil pengukuran, yaitu nilai mutlak dan nilai relatif. Berat molekul rata-rata mutlak diperoleh dari pengukuran langsung terhadap besaran-besaran yang muncul karena perbedaan berat molekul seperti viskositas, tekanan osmosis, NMR, indeks bias, titik beku, titik didih, dan difraksi X-ray.

Berat molekul rata-rata relatif diperoleh dari pengukuran yang tidak langsung terhadap nilai perubahan berat molekul, seperti GPC dimana hasil pengukuran ditentukan dari nilai hasil total distribusi pengukuran berat molekul yang ditentukan.

GPC dengan detektor konduktimeter mendapatkan nilai berat molekul rata-rata relatif, sedang GPC dengan detektor indeks bias, NMR dan *light scattering* dapat diperoleh berat molekul mutlak.

3 METODOLOGI

Bahan utama HTPB adalah HTPB impor produksi tahun 2011 yang memiliki spesifikasi berat molekul rata-rata (M_n) adalah 2500-3500 gr.mol⁻¹. Bahan polimer standar yang digunakan adalah polistiren dengan berat molekul 400, 1000, 5000, dan 10.000 gr.mol⁻¹. Analisis berat molekul rata-rata polimer HTPB dilakukan dengan tiga metode yaitu viskosimetri, osmometri, dan GPC. Metode GPC menggunakan detektor indeks bias dan konduktivitas.

3.1 Pengukuran berat molekul HTPB dengan metode viskosimetri.

Peralatan yang digunakan adalah viskosimetri Oswald digital. Polimer standar masing-masing dibuat larutan dengan konsentrasi 1 M sebanyak 100 mL dengan pelarut toluene. Larutan standar masing-masing diukur

viskositasnya, kemudian dibuat kurva hubungan berat molekul terhadap viskositasnya. Nilai tetapan persamaan Mark-Hawing dan indeksinya diperoleh dari titik potong sumbu vertikal (viskositas) dan nilai kemiringannya. Bahan HTPB diencerkan sampai konsentrasinya 1 M sebanyak 100 mL, kemudian diukur viskositasnya. Berdasarkan persamaan (2-5), berat molekul rata-rata dapat diperoleh.

3.2 Pengukuran berat molekul HTPB dengan metode osmometri.

Peralatan yang digunakan adalah osmometer tekanan uap Knauer 51. Polimer standar masing-masing dibuat larutan konsentrasi 1 M dengan pelarut toluen. Larutan standar masing-masing diukur tegangan permukaan, kemudian dibuat kurva hubungan berat molekul terhadap tegangan permukaan sebagai kurva standar. Bahan HTPB diencerkan sampai konsentrasinya 1 M dengan toluen, kemudian diukur tegangan permukaannya. Nilai berat molekul rata-rata polimer HTPB diperoleh dari ekstrapolasi terhadap kurva standar.

3.3 Pengukuran berat molekul HTPB dengan GPC

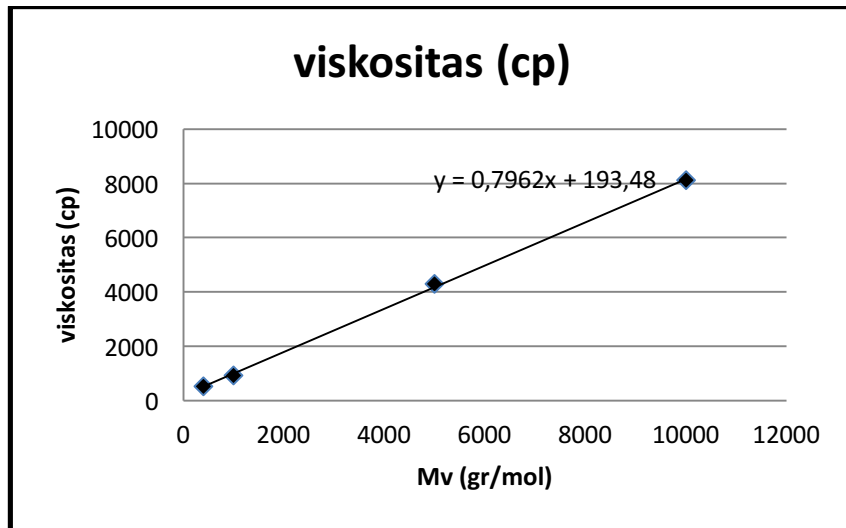
Peralatan yang digunakan adalah GPC merk Shimadzu LD-20 dengan detektor konduktivitas dan indeks bias. Kolom yang digunakan adalah Sepadex 20, fasa bergerak menggunakan tetrahidrofuran (THF), fasa tetap adalah silika, laju alir yang digunakan adalah 2 mL per menit. Bahan polistiren standar diinjeksi ke dalam kolom GPC, kemudian dilakukan proses analisis sampai diperoleh kromatogram untuk polimer standar dan digunakan sebagai kalibrasi. Penentuan berat molekul rata-rata bahan uji HTPB dilakukan sama seperti pada larutan standar untuk mendapatkan berat molekul rata-rata HTPB.

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

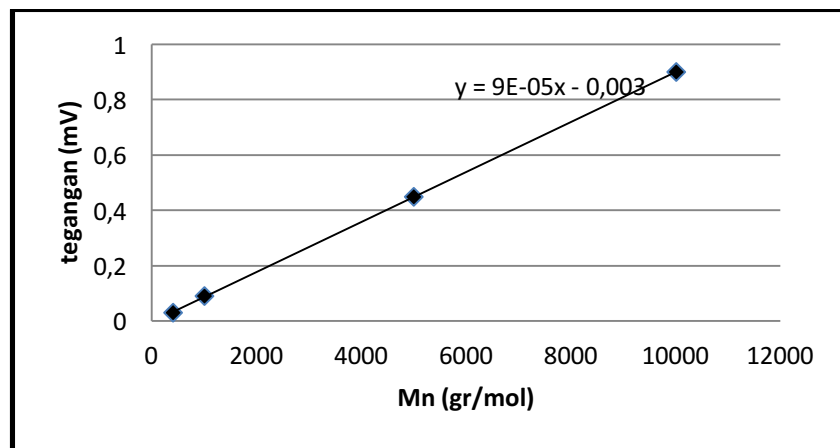
4.1 Pengukuran dengan metode viskosimetri

Hasil pengukuran larutan standar dengan metode viskosimetri menunjukkan profil garis lurus seperti ditunjukkan pada Gambar 4-1. Hasil tersebut mengikuti persamaan hubungan viskositas dan berat molekul dari Mark-Hawing. Nilai tetapan K diperoleh adalah 193,5 poise.gr⁻¹.mol, nilai indeks Mark-Hawing adalah 0,78. Nilai tersebut masih dalam daerah ideks Mark-Hawing sejumlah polimer (0,6-0,8) dan sesuai dengan daerah yang rendah untuk polimer dengan berat molekul di bawah 10.000 gr/mol (Flory, 1979).

Kurva standar akan digunakan untuk mengukur berat molekul polimer HTPB. Hasil pengukuran viskositas HTPB kemudian dihitung berat molkeul rata-rata viskosnya dengan menggunakan persamaan (2-5) menggunakan nilai K dan a yang telah diperoleh. Hasil pengukuran untuk lima kali pengukuran ditampilkan pada Tabel 4-1 dengan nilai rata-rata hasil pengukuran adalah 6100 gr.mol⁻¹. Dengan menggunakan persamaan (2-6), maka nilai kesalahan yang diperoleh adalah 100 gr/mol. Dengan demikian maka dapat diperoleh nilai berat molekul rata-rata HTPB adalah 6100±100 gr/mol dengan tingkat akurasi 98,4% dan tingkat presisi 98%.



Gambar 4-1: Kurva standar pengujian berat molekul HTPB dengan metode viskosimetri



Gambar 4-2: Kurva standar pengujian berat molekul HTPB dengan metode osmometric

Tabel 4-1: PENGUKURAN BERAT MOLEKUL RATA-RATA HTPB DENGAN METODE VISKOSIMETRI

No uji	Hasil pengukuran
1	6100
2	6200
3	6200
4	6000
5	6000
Rata-rata	6100

Metode viskosimetri akan diperoleh nilai berat molekul rata-rata viskos (M_v). Pengukuran dengan metode viskosimetri membutuhkan waktu yang sangat cepat, cara operasional yang sederhana. Karena peralatan yang kecil dan mudah dibawa, maka dapat digunakan di lapangan dan memiliki mobilitas tinggi. Hasil pengukuran memiliki akurasi yang sedang.

4.2 Analisis berat molekul HTPB dengan metode osmometri

Hasil analisis berat molekul HTPB dengan osmometri dimulai dengan pembuatan larutan standar, setelah pengukuran kemudian dilakukan pembuatan kurva standar antara tegangan permukaan dengan berat molekul larutan polimer standar. Hasil kurva standar diploting dalam bentuk garis lurus. Pengukuran berat molekul HTPB dilakukan dan diekstrapolasi ke dalam kurva standar untuk diperoleh nilai berat molekul rata-ratanya, seperti ditunjukkan pada Gambar 4-2. Selanjutnya untuk mengukur tingkat akurasi dan presisi, dilakukan lima kali pengukuran dan hasilnya ditampilkan pada Tabel 4-2. Hasil pengukuran diperoleh rata-rata hasil M_n adalah 6000 gr.mol^{-1} dan tingkat kesalahan dengan menggunakan persamaan (2-6) diperoleh 50 gr.mol^{-1} . Hasil ekstrapolasi ke kurva

standar dengan nilai tegangan adalah 0,3 diperoleh nilai 6000. Nilai akurasi adalah 99% dan presisi adalah 99,5%.

Tabel 4-2: PENGUKURAN BERAT MOLEKUL RATA-RATA HTPB DENGAN METODE OSMOMETRI

No uji	Hasil pengukuran
1	6000
2	5950
3	6000
4	6050
5	6050
Rata-rata	6000

Metode osmometri membutuhkan waktu yang lebih lama daripada metode viskosimetri. Berat molekul rata-rata terukur adalah berat molekul rata-rata jumlah (M_n). Nilai yang diperoleh adalah nilai M_n mutlak karena diperoleh langsung dari hasil pengukuran.

4.3 Pengukuran berat molekul dengan GPC

Pengukuran berat molekul dengan GPC menggunakan detektor pengukur konduktivitas. Pengukuran dilakukan dengan kalibrasi menggunakan larutan polimer standar dan kalibrasi internal peralatan GPC, selanjutnya dilakukan pengukuran berat molekul HTPB. Hasil kromatogram ditampilkan pada Gambar 4-3. Puncak kromatogram menunjukkan nilai konsentrasi atau jumlah polimer dengan berat molekul standar yang digunakan.

Berat molekul rata-rata polimer HTPB yang diperoleh merupakan jumlah hasil kali konsentrasi dengan berat molekul larutan standar dibagi dengan konsentrasi keseluruhan. Berdasarkan hasil kromatogram tersebut maka dapat dihasilkan nilai berat molekul rata-ratanya.

Untuk memperoleh nilai akurasi dan presisi pengukuran, maka dilakukan lima kali pengukuran dan hasilnya ditampilkan pada Tabel 4-3. Hasil pengukuran setelah dihitung dengan persamaan (2-6) diperoleh nilai kesalahan adalah 40. Nilai rata-rata hasil pengukuran adalah $6000 \pm 40 \text{ gr.mol}^{-1}$. Hasil tersebut menunjukkan nilai pengukuran dengan akurasi yang paling tinggi dibandingkan dengan metode osmometri dan viskosimetri. Operasional penentuan berat molekul dengan metode GPC membutuhkan peralatan yang tetap di laboratorium dan waktu yang relatif sama dengan metode osmometri.

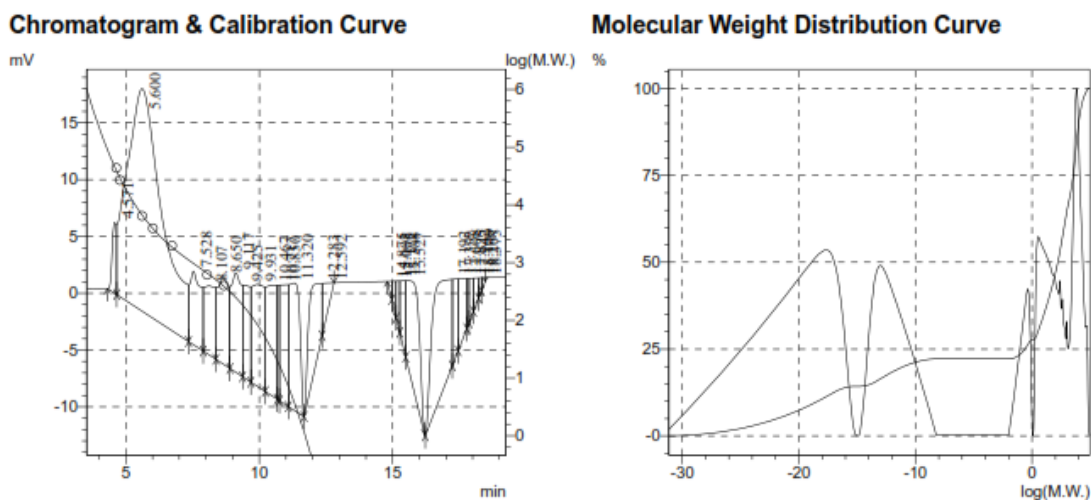
Cara penentuan berat molekul dengan cara mengambil distribusi berat

molekul tersebut disebut dengan nilai berat molekul rata-rata relatif. Untuk membandingkan hasil nilai relatif dengan nilai mutlak maka digunakan dua jenis detektor, yaitu detektor indeks bias dan detektor konduktivitas. Pengukuran dengan detektor indeks bias akan diperoleh nilai berat molekul mutlak karena pengukuran indeks bias yang langsung berkorelasi terhadap berat molekul polimer terukur.

Hasilnya ditampilkan pada tabel 4-3. Hasil pengukuran diperoleh nilai yang sama secara signifikan, dengan perbedaan pengukuran dan tingkat kesalahan yang relatif sama. Untuk mempelajari akurasi dan presisi GPC,

Tabel 4-3: HASIL PENGUKURAN BERAT MOLEKUL DENGAN GPC

No	sampel	Detector indeks bias			Detector indeks bias		
		Mn	Mw	Z	Mn	Mw	Z
1	1	6000	7200	1,21	6010	7215	1,20
2	2	5950	7140	1,20	5990	7145	1,21
3	3	6050	7260	1,20	6050	7255	1,21
4	4	6025	7230	1,21	6015	7229	1,20
5	5	5975	7170	1,19	5988	7168	1,20



Gambar 4-3: Kromatogram GPC untuk HTPB

maka dilakukan penelitian perubahan jumlah pembeda larutan standar, dengan menggunakan jumlah pembeda berat molekul satandar adalah interval tiap 100, 500, dan 1000 gr.mol. Untuk itu digunakan database polimer standar dari GPC. Hasil pengukuran ditampilkan pada Tabel 4.4. Semakin kecil interval polimer standar yang digunakan maka nilai kesalahan menjadi semakin kecil. Hasil analisis menunjukkan bahwa terdapat peningkatan akurasi secara signifikan dengan semakin kecilnya interval polimer standar.

Semakin banyak interval polimer standar, maka semakin rapat dan semakin dekat perkiraannya. Penggunaan akurasi dan presisi suatu pengukuran digunakan menyesuaikan dengantingkat akurasi yang dibutuhkan. Untuk pengukuran berat molekul HTPB dengan range 2800-3500 gr/mol, maka cukup digunakan polimer standar dengan interval 1000 gr.mol-1 dengan tingkat kesalahan adalah 40 gr.mol.

Table 4-4: Hasil pengukuran berat molekul dengan GPC berbeda interval polimer standar

No	Interval berat molekul standar	Hasil pengukuran
1	100	6000±35
2	500	6000±40
3	1000	6000±50

Hasil pengukuran berat molekul yang terukur adalah berat molekul rata-rata jumlah (M_n), berat molekul rata-rata berat (M_w), dan distribusi berat molekul (Z). Hasil pengukuran M_n dengan metode osmometri dan GPC memberikan akurasi yang sangat tinggi. Dengan menggunakan autokalibrasi yang

menggunakan interval standar lebih tinggi akan memberikan akurasi GPC yang lebih tinggi. Metode osmometri dan GPC memiliki waktu operasi yang relatif lebih lama disbanding metode viskosimetri, namun memiliki akurasi dan presisi yang lebih tinggi.

Analisis GPC juga akan mengukur M_n , M_w , dan Z . Data M_n dan M_w sangat penting untuk penelitian terutama dalam mempelajari reologi dan karakteristik polimer. Data M_n memberikan nilai panjang rantai polimer, banyak digunakan untuk mempelajari kinetika polimerisasi maupun kopolimerisasi (Wibowo, 2016, Wibowo, 2015). Data M_w dan Z digunakan untuk mempelajari reologi dan karakteristik polimer. Nilai Z menunjukkan polidispersitas polimer, dimana menunjukkan daerah batas polimer yang memiliki karaktersitiak yang relatif tidak berubah. Hasil analisis menunjukkan bahwa nilai $Z=1,2$ artinya HTPB yang diukur adalah polidispers, memiliki perbedaan perkiraan sampai 20%, dan masih sesuai dengan spesifikasi teknis yang diperbolehkan (1-1,2) (Kaiser dkk., 2016).

4.4 Aplikasi Metode Analisis untuk penelitian dan kontrol kualitas

Terdapat dua kepentingan analisis berat molekul HTPB, yaitu untuk kontrol kualitas dan untuk penelitian. Kontrol kualitas secara rutin dilakukan secara berkala untuk menjaga kualitas bahan HTPB yang dapat diwakili dari berat molekul rata-ratanya. Analisis dengan akurasi yang tinggi dapat dipenuhi dengan menggunakan metode osmometri atau GPC. Untuk kepentingan analisis secara cepat, monbilitas tinggi dengan hasil pengukuran yang kasar dapat dilakukan dengan metode viskosimetri. Metode viskosimetri cocok digunakan untuk kontrol kualitas di lapangan,

misalkan pada saat pengiriman data di lokasi lapangan. Untuk kepentingan penelitian polimerisasi HTPB baik untuk binder propelan maupun polimerisasi lanjut dibutuhkan data M_n , M_w dan Z , sehingga diperlukan metode GPC. Pengembangan dan penelitian polimer biasanya menggunakan data M_n , M_w , dan Z untuk perkiraan karakteristik hasil polimerisasi dan kopolimerisasi seperti pada binder poliuretan untuk propelan komposit (Wibowo, 2016, Kendra, 2016, Sekkar dkk, 2017).

Polidispersitas berpengaruh terhadap sifat mekanik elastomer atau binder propelan yang terbentuk. Analisis dengan GPC dapat dipilih akurasi menyesuaikan keadaan yang dibutuhkan, melalui pengaturan interval standar untuk mengatur kecepatan analisis. Untuk kepentingan penelitian biologis dibutuhkan akurasi yang sangat tinggi, sedang untuk kepentingan produksi elastomer dan karet membutuhkan akurasi sedang (Abhay dkk, 2016). Dengan hasil tersebut, maka metode analisis berat molekul HTPB dapat digunakan dengan baik sesuai dengan kondisi operasional dan tujuan analisis.

4.5 Hasil analisis HTPB

Hasil analisis HTPB diperoleh nilai M_n adalah 6000 gr.mol^{-1} , $M_w=6700 \text{ gr.mol}^{-1}$, dan nilai $Z=1,2$. Artinya adalah HTPB yang dianalisis memiliki polidispersitas 20%, nilai ini di atas nilai HTPB yang dibutuhkan untuk propelan komposit, yaitu $2500-3500 \text{ gr.mol}^{-1}$. Sementara itu, data spesifikasi HTPB dari produsen China produksi tahun 2011 adalah 2800 gr.mol^{-1} . Terdapat perbedaan hasil analisis setelah kurun waktu 5 tahun. Fenomena tersebut dapat terjadi dengan beberapa sebab, antara lain :

- a) Berat molekul terukur HTPB tidak benar. Apabila diasumsikan tidak terjadi perubahan HTPB selama waktu pengiriman dan penyimpanan, maka berat molekul HTPB sesungguhnya adalah $6.000 \text{ gr.mol}^{-1}$. Asumsi ini sulit dipercaya karena menurut Flory (1969), bahan HTPB adalah bahan polimer aktif yang mudah terpolimerisasi. Tidak ada garansi berat molekul HTPB sesuai dengan spesifikasi pabrik karena tidak dilakukan pengukuran di tempat dan tidak ada lembaga pengukur independen yang melakukan pada saat itu.
- b) Terjadi penurunan kualitas HTPB. HTPB dapat rusak dengan adanya sinar matahari, air, uap air di udara, dan autokatalisis walaupun ditambahkan antioksidan (Flory, 1979). Dengan demikian maka terjadi penurunan kualitas HTPB dengan naiknya berat molekul HTPB selama 5 tahun menjadi dua kalinya. Umur efektif dari HTPB adalah 3 (tiga) tahun, karena berat molekul polimer menjadi dua kalinya, dan sudah di luar daerah kualitas HTPB ($2800-3500 \text{ gr.mol}^{-1}$).
- c) Reformulasi propelan. Propelan yang sudah melewati masa efektif dapat dilakukan pembuangan atau dimanfaatkan melalui reformulasi propelan menggunakan bahan HTPB yang sudah berubah spesifikasinya. Perubahan berat molekul HTPB dapat merubah kuat mekanik binder propelan dan viskoelastisitasnya.

Dalam rangka kontrol kualitas bahan HTPB, maka dibutuhkan langkah-langkah sebagai berikut:

- a) Verifikasi kualitas HTPB untuk memastikan masih sesuai dengan

spesifikasi dalam pengadaan. Proses ini dapat dilakukan secara cepat di tempat dengan metode viskosimetri yang memiliki tingkat kesalahan 100 gr.mol⁻¹.

- b) Penentuan berat molekul HTPB dapat dilakukan dan verifikasi di tempat dengan alat ukur yang lebih akurat, yaitu dengan metode osmometri atau GPC.
- c) Penentuan kualitas HTPB secara berkala dilakukan untuk memastikan HTPB masih layak digunakan (tidak merubah karakteristik), mengganti dengan HTPB yang baru, atau mengganti formulasi propelan menyesuaikan perubahan kualitas HTPB.

5 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengujian dan analisis, dapat disarikan bahwa semua metode analisis berat molekul HTPB dapat digunakan untuk kontrol kualitas berat molekul HTPB sesuai dengan kebutuhan operasionalnya. Akurasi dan tingkat presisi pengukuran naik dengan urutan viskosimetri, osmometri, dan GPC.

Pengukuran berat molekul HTPB dengan metode viskosimetri diperoleh M_v , metode osmometri diperoleh M_n , dan metode GPC diperoleh nilai M_n , M_w , dan Z . Tidak terdapat perbedaan signifikan antara pengujian dengan nilai relative dan nilai mutlak.

Hasil analisis HTPB pengadaan tahun 2011, terjadi penurunan kualitas selama 5 tahun (pengujian tahun 2015) dari berat molekul 3000 menjadi 6000 gr.mol⁻¹. Dengan demikian umur efektif dari HTPB adalah 3 tahun. Oleh karena itu, perlu dilakukan analisis HTPB secara cepat dalam pengadaan HTPB di tempat, pengujian kualitas HTPB untuk kepentingan syarat keberterimaan

dengan viskosimetri atau GPC, dan pengujian secara berkala tiap bulan untuk memastikan HTPB masih sesuai persyaratan.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih diucapkan kepada Pusat Teknologi Roket, LAPAN yang telah membiayai dan memfasilitasi penelitian penelitian sinesa bahan baku propelan melalui program Roket Sonda tahun 2017.

DAFTAR PUSTAKA

- Abhay K. Mahanta and Devendra D., Pathak, (2016). HTPB-Polyurethane: A Versatile Fuel Binder for Composite Solid Propellant, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Rheokinetic analysis on the curing process of HTPB-DOA- MDI binder system To cite this article: T Chai et al 2016 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.
- Hartaya, K., (2015). Rekomendasi Penggunaan Hydroxyl Terminated Polybutadiene Madniri Sebagai Binder Propelan Berdasar Hasil Pengujian Berat Molekul HTPB Impor, Jurnal Teknologi Dirgantara, Juni 2016, hal 42.
- Restasari, A., Ardianingsih, R., dan Abdillah, L.H. (2015). Pengaruh Massa Hidroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) Terhadap Besarnya Pengaruh Vinil Dalam Meningkatkan Laju Kenaikan Viskositas Dan Kekerasan Binder Propelan Padat Komposit, Jurnal Teknologi Dirgantara, Juni 2015, hal. 65.
- Rosita, G. (2016). Retikulasi Hidroxy Terminated Polubutadiene (HTPB) Mandiri Dengan Toluene Diisocyanate (TDI) Membentuk Poliuretan Sebagai Fuel Binder Propelan, Jurnal Teknologi Dirgantara, Juni 2016, hal. 53.
- Sekkar, V., Ancy Smitha Alex, Vijendra Kumar and G. G. Bandyopadhyay, (2017). Pot Life Extension Of Hydroxyl

- Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Binder System By Tailoring The Binder Polymer Microstructure, *Journal of Macromolecular Science, Part A ,Pure and Applied Chemistry, Volume 54, 2017 - Issue 3, hal. 171-175*
- Kaiser, M.; Ditz, B.; Dörich, Manuela; Bohn, Manfred A., (2016). Characterization Of Several HTPB Binder Samples By NMR, GPC And OH-Number, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie -ICT-, Pfinztal: Energetic Materials. Synthesis, Characterization, Processing : 47th International Annual Conference of ICT, June 28 to July 1, 2016, Karlsruhe, Germany, Proceedings Pfinztal: Fraunhofer ICT.
- Rocco, J. A. F. F.; Lima, J. E. S.; Frutuoso, A. G.; Iha, K.; Ionashiro, M.; Matos, J. R.; Suárez-Iha, M. E. V, 20014, TG studies of a composite solid rocket propellant based on HTPB-binder, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry . 2004, Vol. 77 Issue 3, hal. 803-813.*
- Flory, J., 1979, *Polymer Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, hal 181-189.
- Wibowo, H.B., (2015). Pemisahan Polimer HTPB Melalui Kolom Resin Berpori Untuk Merubah Distribusi Berat Molekul HTPB, *Jurnal Teknologi Dirgantara, Desember 2015, hal. 15.*
- Wibowo, H.B., (2016). Pengaruh Gugus Hidroksil Sekunder Terhadap Sifat Mekanik Poliuretan Berbasis HTPB (Hydroxy Terminated Polybutadiene). *Jurnal Teknologi Dirgantara, Juni 2016, hal. 66.*

