

**RETIKULASI HIDROXYL TERMINATED POLUBUTADIENE (HTPB)
MANDIRI DENGAN TOLUENE DIISOCIANATE (TDI) MEMBENTUK
POLIURETAN SEBAGAI FUEL BINDER PROPELAN
(RETICULATION OF HYDROXYL-TERMINATED POLYBUTADIENE
(HTPB) WITH TOLUENE DIISOCYANATE (TDI) TO FORM
POLYURETHANE AS A PROPELLANT FUEL-BINDER)**

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 6 Mei 2016; Direvisi 10 Juni 2016; Disetujui 23 Juni 2016

ABSTRACT

LAPAN has successfully made HTPB independently. The next stage is to manufacture fuel-binder by reacting the HTPB with TDI. Stages of this test to get the gel time and the hardness that can qualify as a propellant binder. In this research HTPB:TDI reacted in some ratio, and HTPB are treated differently on the viscosity and average molecular weight. From some of the compositions of the reaction, which can be used as a propellant fuel binder are that meet several criteria, among others, there are no air bubbles, elastic, non-sticky for easy process, not hard and not brittle so that the propellant is not easy to crack. Observations during the gel time, which can be used as fuel binder composition propellants are HTPB:TDI are 6:1, 7:1, 8:1 and 9:1. Thus, the self-developed HTPB can already be used as a fuel binder in the manufacture of composite propellant.

Keywords: *HTPB, TDI, gell time, propellant, fuel-binder*

ABSTRAK

LAPAN telah berhasil membuat HTPB secara mandiri. Tahapan berikutnya adalah melakukan pembuatan *fuel binder* dengan mereaksikan HTPB mandiri tersebut dengan TDI. Tahapan uji ini untuk mendapatkan *gel time* dan kekerasan yang dapat memenuhi syarat sebagai *binder* propelan. Pada penelitian ini dilakukan reaksi HTPB : TDI pada beberapa perbandingan, dan HTPB yang direaksikan berbeda pada viskositas dan berat molekul reratanya. Dari beberapa komposisi hasil reaksi, yang dapat digunakan sebagai *fuel binder* propelan adalah yang memenuhi beberapa kriteria, antara lain tidak ada gelembung udara, elastis, tidak lengket untuk memudahkan pencetakan, tidak keras dan tidak getas supaya propelan tidak mudah retak. Hasil pengamatan selama *gel time*, yang dapat digunakan sebagai *fuel binder* propelan adalah komposisi HTPB:TDI, 6:1, 7:1, 8:1 dan 9:1. Dengan demikian maka HTPB mandiri yang dikembangkan sudah dapat digunakan sebagai *fuel binder* pada pembuatan propelan komposit.

Kata kunci: HTPB, TDI, *gel time*, propelan, *fuel-binder*

1 PENDAHULUAN

Penelitian tentang reaksi antara HTPB dan TDI menjadi poliuretan sangatlah penting, karena poliuretan ini berfungsi sebagai *fuel binder* untuk mengikat oksidator pada proses pembuatan propelan. Poliuretan adalah hasil reaksi antara poliol yang berasal dari HTPB dan isosianat dari TDI, berupa reaksi perubahan HTPB dari cairan viskus menjadi padat. Proses ini membutuhkan waktu yang bergantung pada beberapa parameter. Bahan bakar roket padat merupakan bahan komposit, yang diperoleh dengan cara mereaksikan oksidator, *metal-fuel*, *fuel binder* (pengikat) dengan bahan *curing agent* (retikulasi) serta beberapa aditif tambahan. *Fuel binder* yang digunakan yaitu poliuretan berbasis HTPB. Bahan HTPB tidak dijual bebas, sehingga pengadaannya sulit, apalagi bila dikaitkan dengan industri militer. Oleh karena itu perlu diupayakan untuk membuat HTPB secara mandiri.

Penelitian dan pengembangan bahan baku *fuel binder* propelan, khususnya HTPB, telah dilakukan secara intensif sejak 2007. Saat ini LAPAN telah berhasil membuat HTPB melalui tahapan skala laboratorium. jika memungkinkan akan dilanjutkan ke skala lebih besar, karena selama ini HTPB yang digunakan adalah HTPB impor, yang selain sulit diperoleh juga mengalami persoalan variasi properti. Bahan HTPB spesifikasi *fuel binder* propelan memiliki persyaratan dengan

berat molekul rata-rata 2000-5000, viskositas 500 cp, mikrostruktur utama 1,4-cis minimal 40 %.

Binder memegang komposisi bersama-sama dan bertindak sebagai bahan bakar tambahan (*fuel-binder*). Setelah *curing*, *binder* membuat propelan menjadi fleksibel, yang menurunkan kemungkinan propelan akan retak/patah di bawah tegangan dan tekanan. *Binder* setidaknya terdiri atas dua komponen, yang pertama adalah prapolimer cair atau semi-cair dan yang kedua adalah *curing-agen*. Prapolimer fungsional hidroksil, seperti HTPB, di-*cure* menggunakan isosianat (Brzic, et al., 2014).

Fuel binder yang banyak dipakai untuk propelan pada saat ini adalah poliuretan berbasis HTPB karena memiliki sifat mekanik yang baik. HTPB yang dipakai adalah berupa cairan yang bila direaksikan dengan isosianat menjadi padat. Hal ini terjadi karena adanya ikatan silang antara gugus hidroksil dari HTPB dengan gugus isosianat dari TDI. TDI yang direaksikan dengan HTPB berfungsi sebagai bahan retikulasi dan memperpanjang rantai menjadi polimer jaringan sebagai matrik komposit berupa poliuretan yang elastis (Dubois, et al., 1995; Wibowo, 2013; Wibowo, 2015).

Pada proses pembuatan propelan perlu diperoleh formulasi *fuel binder* yang tepat, agar tidak menimbulkan masalah. Mendapatkan formula yang

memiliki sifat karakteristik dan sifat mekanik yang baik sebagai *fuel binder* sangatlah diharuskan. Diantara sifat yang diinginkan yaitu tidak ada gelembung udara atau tidak keropos serta elastis sehingga tidak terjadi keretakan pada propelan selama penyimpanan, karena sifat *fuel binder* otomatis akan berpengaruh kepada propelan yang dihasilkan. Hal ini yang akan diamati sampai tercapainya *gel time*.

Selain mengikat oksidator, campuran HTPB:TDI juga berfungsi sebagai pengikat serbuk logam (*metal powder/fuel-metal*), harus mampu menampung atau mengikat bahan oksidator semaksimal mungkin. Sehingga propelan yang dihasilkan selama penyimpanan memiliki ketahanan kimia dan didapatkan propelan yang kuat.

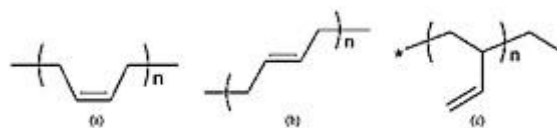
Dengan telah berhasilnya LAPAN membuat HTPB secara skala laboratorium, maka dilanjutkan dengan penelitian pembuatan poliuretan ini, yaitu mencari komposisi yang tepat untuk mencapai *gel time* dengan kekerasan yang sesuai. Untuk dapat digunakan sebagai *fuel binder* dilakukan reaksi retikulasi (pemadatan) dengan penambahan TDI yang akan menghasilkan poliuretan. Pada penelitian ini yang diamati yaitu lama reaksi (*gel time*) dan kekerasan dari poliuretan yang terbentuk pada setiap komposisi. Penelitian ini juga dapat memberikan informasi tambahan, apakah HTPB mandiri ini layak digunakan sebagai bahan *fuel-binder* pada proses pembuatan propelan padat.

2 TEORI

HTPB bila direaksikan dengan isosianat akan menjadi poliuretan merupakan polimer yang sangat bagus sifat mekaniknya dengan sifat energetik yang sangat tinggi untuk *fuel binder* propelan (Dubois et al., 1995). Pada penelitian ini isosianat yang digunakan adalah TDI (Rosita, 2013; Wibowo 2015). Sistem *binder* ini menunjukkan kelayakan dan superioritas di atas sistem *binder* lainnya, mampu menjadi padatan yang sangat tinggi (86% - 90 wt %), tanpa mengorbankan kemudahan dalam

processability dan dengan sifat mekanik yang dapat ditingkatkan dan disempurnakan sesuai karakteristik internal balistik yang diharapkan (Gupta, 2014).

Poliuretan berbasis HTPB adalah hasil reaksi HTPB dengan TDI dimana HTPB cairan viskus menjadi padatan yang elastis, tidak ada gelembung udara. Untuk terjadinya pemadatan memerlukan waktu atau lama reaksi (*gel time*) (Gupta, 2014). Pada pembuatan propelan yang baik adalah dengan reaksi yang tidak terlalu cepat karena secara teori bila reaksi terlalu cepat hasil akan keras. Sedangkan sifat mekanik propelan dapat dipengaruhi oleh kraktristik HTPB, antara lain mikro struktur yang dimilikinya. Tiga tipe strukturmikro tersebut, yaitu 1,4-cis, 1,4-trans dan 1,2-vinil, sebagai diperlihatkan pada Gambar 2-1.



Gambar 2-1: Struktur mikro HTPB a) cis, b) trans, dan c) vinil

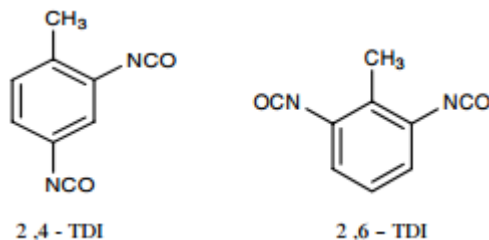
Pada reaksi pembentukan poliuretan berbasis HTPB dengan TDI akan terjadi reaksi gugus hidroksil (poliol) dengan gugus isosianat berupa reaksi ikatan silang yang berpengaruh kepada kekerasan membentuk uretan. Poliuretan merupakan polimer yang sifatnya dapat diatur sesuai dengan kebutuhan (Sekkar et al., 2000; Delebecq et al., 2013).

Reaksi pembentukan poliuretan adalah reaksi kopolimerisasi antara prepolimer poliol (-OH) dalam hal ini adalah HTPB dengan isosianat (NCO). Pada penelitian ini digunakan TDI yang berfungsi sebagai bahan untuk memperpanjang rantai yang membentuk ikatan silang dengan HTPB berbentuk polimer dengan berat molekul yang tinggi.

Untuk meningkatkan properti HTPB, komposisi strukturmikro akan memainkan peran penting. Karakteristik aliran dari HTPB dan sifat mekanik poliuretan yang sesuai tergantung pada

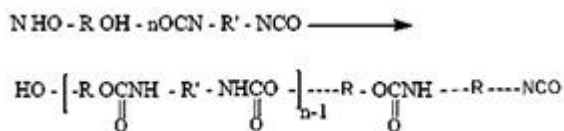
rasio konsentrasi strukturmikro yang ada dalam sampel. Meskipun terlihat seperti molekul sederhana namun strukturnya benar-benar kompleks. Jumlah strukturmikro dalam sampel relatif tergantung pada kondisi polimerisasi yang disintesis (Dey, et al., 2015).

TDI merupakan senyawa aromatis toluen yang tersubsitusi oleh gugus isosianat (NCO), dapat dibuat dengan bahan dasar toluene melalui tiga tahap. Tahap I adalah nitrasasi toluene menjadi dinitro toluene. Tahap II, reduksi dinitro toluen menjadi diamino toluen. Tahap III adalah posgenasi diamino toluen menghasilkan dua isomer diisosianat yaitu 2,4- dan 2,6-TDI (Gambar 2-2).



Gambar 2-2: Mikrostruktur TDI

Reaksi antara TDI dan HTPB akan menghasilkan poliuretan yang merupakan salah satu golongan polimer kondensasi dengan reaksi sebagai berikut:



Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi sifat fisik poliuretan, antara lain: kualitas isosianat yang digunakan, reaktifitas isosianat, reaktifitas atom hydrogen aktif dan energi ikatan antara gugus isosianat dan hydrogen reaktif. Sifat mekanik polyuretan juga tergantung dari panjang rantai dan struktur dari polymer cair yang akan dipadatkan (Daniel, 2006; Mahanta 2012).

3 METODE PENELITIAN

3.1 Bahan

HTPB yang digunakan dalam penelitian ini terdiri atas 4 macam, yaitu M₃, M₄, M₆ dan M₇. Yang membedakan

diantara keempat macam HTPB yang digunakan adalah viskositas dan berat molekulnya. Besaran viskositas secara berturutan adalah 13, 12, 16, 18 cp. Sedangkan berat molekul rerata yang diukur menggunakan peralatan GPC adalah 5700, 5087, 6015 dan 6484.

HTPB yang dipakai disini adalah HTPB hasil polimerisasi sendiri dari gas butadiena menjadi polibutadiena. Penelitian dilakukan di laboratorium polimer LAPAN, produk yang dihasilkan dinamakan HTPB mandiri. Sedangkan TDI adalah bahan komersial yang diperoleh secara bebas dari pasar industri.

3.2 Proses

Pembuatan poliuretan dilakukan dengan mencampurkan HTPB dengan TDI pada beberapa perbandingan berat yang telah ditentukan. HTPB terlebih dahulu dituang ke dalam *beaker-glass*, kemudian ditambahkan TDI secara perlahan sambil diaduk. Pengadukan menggunakan *stirer* magnetik dengan kecepatan 300 rpm.

Campuran diaduk sampai homogen dan dilakukan pada dua keadaan, a) pada suhu kamar dan b) pada suhu 45°C. Pengadukan sampai diperoleh homogenitas campuran selama kurang lebih 45 sampai 60 menit. Semua variabel proses seperti durasi mixing, urutan penambahan material pada *mixer*, interval waktu yang diaplikasikan, dipertahankan tetap pada semua komposisi.

Adonan yang terbentuk lalu dituang dalam cetakan, proses *curing* berlangsung pada kondisi udara bebas. Pengamatan dilakukan kapan terbentuknya *gel time*, jika ada gelembung udara diamati kapan terbentuk. Untuk memudahkan pemilihan komposisi *fuel binder* yang tepat pada pembuatan propelan, setelah terjadi pepadatan, dilakukan uji elastisitas secara visual dan uji kekerasan poliuretan yang terbentuk. Untuk hasil kekerasan diukur dengan alat Teclock. Untuk *gel time* hanya diukur secara manual yaitu dengan mengamati lama reaksi sampai mencapai pepadatan.

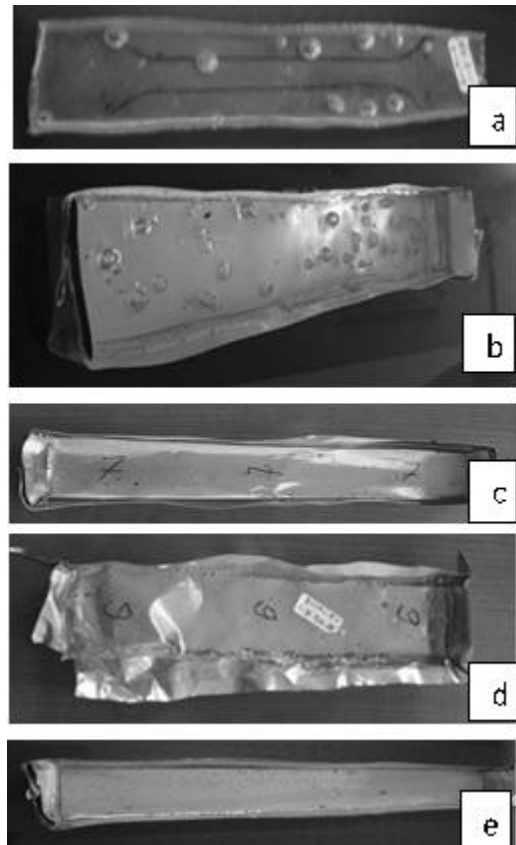
4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil reaksi HTPB dan TDI dengan komposisi yang divariasikan, diperoleh sampel poliuretan yang berbeda. Contoh bentuk sampel poliuretan sebagai *fuel binder* yang diperoleh diberikan pada gambar 4-1, yang dapat dijelaskan sebagai berikut:

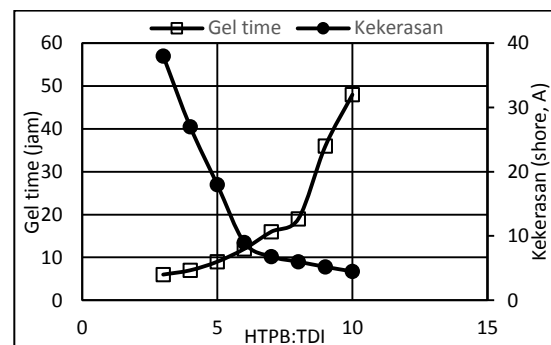
- Gambar 4-1a, merupakan hasil reaksi dengan perbandingan HTPB:TDI = 4:1, ada gelembung udara dan keras, tidak elastis.
- Gambar 4-1b, merupakan hasil reaksi pada komposisi 6:1 dan 7:1 (sampel M₆), elastis tapi ada gelembung udara.
- Gambar 4-1c, merupakan hasil reaksi dengan komposisi 7:1, 8:1 dan 9:1 (sampel M₄) yang tidak lengket, elastis serta reaksi lebih stabil.
- Gambar 4-1d, merupakan hasil reaksi dengan komposisi 12:1 (sampel M₃), terjadi reaksi 2 lapisan, yang bagian atas ada gelembung udara kecil-kecil seperti busa dan keras, bagian bawah tidak ada gelembung udara.
- Gambar 4-1e, merupakan hasil reaksi dengan komposisi 11:1. Hasilnya adalah elastis, tidak ada gelembung udara, lebih lembek dan lengket, membutuhkan waktu yang lama untuk reaksi, sedikit lengket waktu baru dikeluarkan dari cetakan.

Reaksi poliuretan yang terbentuk antara HTPB dan TDI diberikan pada Gambar 4-2, 4-3, 4-4, dan 4-5. Dari gambar terlihat bahwa *gel time* dan kekerasan yang diperoleh akan berbeda, walaupun pada perbandingan berat yang sama.

Untuk sampel HTPB M₄, hasilnya diberikan pada Gambar 4-2. Dari grafik tersebut diberikan hasil kekerasan dan *gel time* dari beberapa komposisi, dimana semakin banyak kandungan HTPB, maka kekerasan akan menurun sedangkan *gel time* semakin lama atau meningkat. Diawali dengan perbandingan HTPB:TDI 3:1 diperoleh kekerasan 38 Shore A dengan *gel time* selama 6 jam. Pada perbandingan 10:1 kekerasan menurun menjadi 4.5 Shore A, dengan peningkatan *gel time*, yaitu 48 jam.



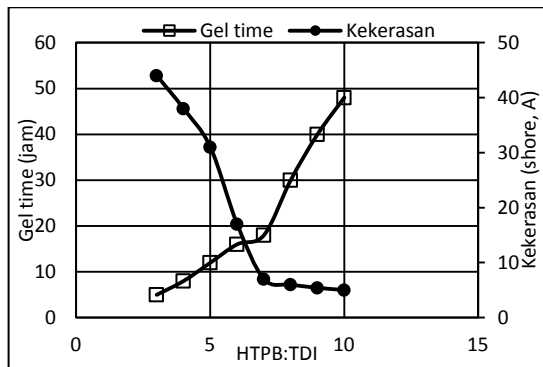
Gambar 4-1: Contoh hasil reaksi retikulasi HTPB dengan TDI



Gambar 4-2: Hasil reaksi HTPB M₄ dengan TDI

Gambar 4-3, merupakan hasil *gel time* dan kekerasan yang bervariasi dari HTPB:TDI untuk sampel M₇. Pada komposisi 3:1 dengan *gel time* tercatat selama 5 jam, menghasilkan kekerasan 40 Shore A. Disini terlihat pada komposisi yang sama pada sampel M₄ pada Gambar 4-2, *gel time* yang dibutuhkan lebih cepat dari pada *gel time* sampel M₇, untuk kekerasan sampel M₇ lebih keras dari pada sampel M₄. Hal tersebut disebabkan karena viskositas dan berat molekul sampel M₇ lebih tinggi dari pada berat molekul M₄. Berat molekul akan diikuti oleh viskositas, semakin tinggi

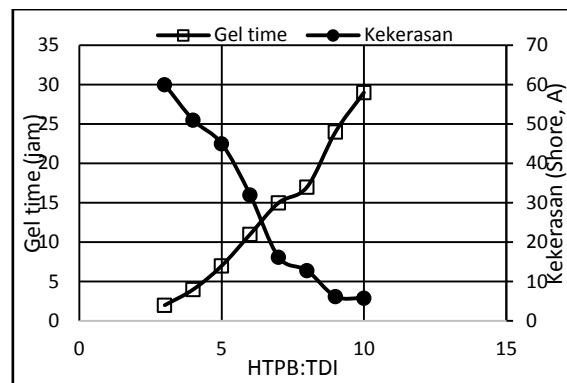
atau kental viskositas maka berat molekul akan semakin tinggi. Selain itu, mikrostruktur 1,4-cis pada sampel M₇ lebih banyak dari pada sampel M₄. Semakin banyak mikrostruktur 1,4-cis hasil reaksi akan semakin elastis dan kekerasan akan berkurang dengan *gel time* semakin lambat.



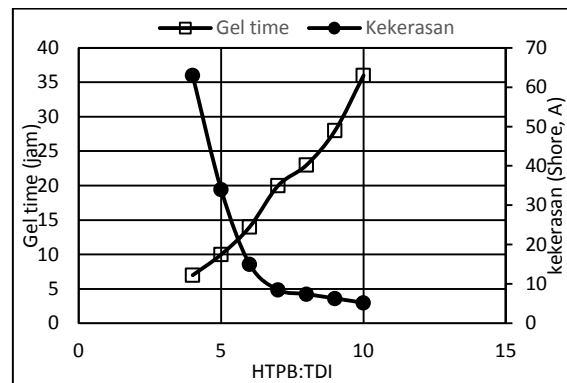
Gambar 4-3: Hasil reaksi HTPB M₇ dengan TDI

Pada sampel M₃ (Gambar 4-4), dengan viskositas yang lebih kecil dari sampel yang lain, diperoleh *gel time* yang lebih cepat daripada sampel M₄ dan M₇ pada perbandingan yang sama. Sedangkan untuk kekerasannya diperoleh hasil yang lebih tinggi, hal ini terjadi karena mikrostruktur 1,4-cis pada HTPB sampel M₃ terlalu kecil. Komposisi 6:1, 7:1, 8:1 merupakan komposisi dengan *gel time* lebih lama. Hal ini disebabkan karena mikrostruktur 1,2-vinil lebih dominan. Mikrostruktur vinil letak gugus OH-nya tidak teratur mengakibatkan rantai silang yang terbentuk memberikan untaian polimer membentuk geometri yang kurang teratur dan rapat, karena terlalu banyak ruang kosong sehingga cenderung membentuk polimer yang keras dan getas.

Pada Gambar 4-5, yaitu sampel M₆ dapat dilihat walaupun viskositas lebih kecil dari pada sampel M₇ pada komposisi yang sama, *gel time* tidak jauh berbeda tetapi kekerasan lebih meningkat. Hal ini disebabkan karena mikrostruktur 1,4-trans M₆ terlalu tinggi, mengakibatkan rantai silang yang terbentuk memberikan untaian polimer yang secara efek ruang (geometri) tidak teratur sehingga polimer yang terbentuk padat dan keras tetapi tidak getas.



Gambar 4-4: Hasil reaksi HTPB M₃ dengan TDI



Gambar 4-5: Hasil reaksi HTPB M₆ dengan TDI

Gambar 4-1, adalah contoh hasil retikulasi yang bisa digunakan dan yang tidak memenuhi syarat dari keseluruhan hasil reaksi antara HTPB dan TDI yang telah dilakukan. Sedangkan hasil yang telah ditampilkan pada Gambar 4-1 dapat dijelaskan sebagai berikut.

Pada Gambar 4-1a, dimana hasil seperti ini tidak bisa digunakan sebagai *fuel binder*, karena kaku dan banyak gelembung udara. Hal ini disebabkan karena rasio TDI yang berlebih, mengakibatkan banyak terbentuk rantai cabang yang akan mematikan perpanjangan rantai. Gambar 4-1b, hasil seperti ini tidak bisa dipakai pada pembuatan propelan. Pada gambar nampak terbentuknya gelembung udara kecil-kecil. Hal ini bisa diatasi dengan mencari perbandingan lain. Terjadinya gelembung disebabkan karena mikrostruktur yang tidak seimbang. Gambar 4-1c, merupakan contoh yang tidak ada gelembung udara dan hasilnya elastis. Ini menandakan bahwa perbandingan bilangan isosianat dan bilangan hidroksil dan mikrostruktur seimbang, maka terjadi reaksi yang sempurna. Model yang seperti ini dapat

dipakai pada proses pembuatan propelan. Sedangkan Gambar 4-1d, tidak bisa dijadikan sebagai *fuel binder* karena terjadinya gelembung udara kecil-kecil, ini disebabkan karena HTPB hasil sintesa yang kurang bersih dalam pencucian hasil akhir dan diperkirakan masih ada zat lain yang tersisa dalam pencucian, menjadikan campuran tidak merata. Gambar 4-1e, hasilnya bagus, tapi disini butuh *gel time* lebih lama untuk terjadi *curing* karena HTPB lebih encer jadi butuh waktu untuk memperpanjang rantai, dan tidak tepat digunakan dalam proses propelan, karena nantinya akan menyebabkan propelan yang terbentuk menjadi kurang rigid dan mudah terdefleksi.

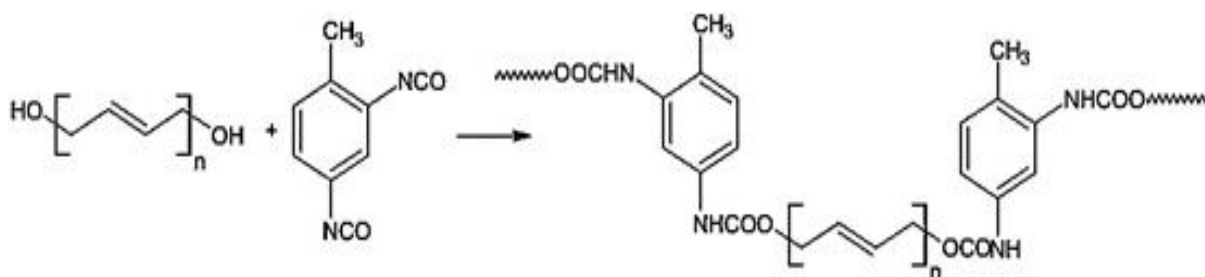
Hasil reaksi yang dipilih adalah yang tidak mempunyai gelembung udara, elastis dan dapat diukur kekerasannya, dalam hal ini juga didapat hasil yang berbeda. Penelitian ini dilakukan pada suhu kamar dan suhu 45°C, hasil pada suhu 45°C tidak ditampilkan disini, karena dilihat dari hasil reaksi dan sifat fisik secara signifikan tidak jauh berbeda, hanya saja waktu reaksi pada suhu 45°C lebih cepat dari pada suhu kamar.

HTPB dengan TDI yang harus dipertimbangkan bukan elastis dan gelembung udara saja, tapi *gel time* dan kestabilan hasil reaksi juga jadi bahan pertimbangan untuk proses pembuatan propelan. Sifat mekanik poliuretan dipengaruhi oleh jumlah ikatan silang yang terjadi, mikrostruktur dan berat molekul rata-rata (Dey et al., 2015). Poliuretan dengan ikatan silang yang banyak menghasilkan jaringan yang

rapat dan kuat sehingga kuat tarik dan kekerasan elastomer poliuretan akan besar, sedangkan kemulurannya rendah (Jain et al., 1994; Brzic et.al, 2014).

Dilihat dari hasil reaksi pada komposisi 3:1 dan 4:1, hasil *gel time* yang dicapai lebih cepat dan kekerasan lebih tinggi, ini sesuai dengan teori, dimana bila HTPB lebih sedikit dan TDI lebih banyak, maka ikatan silang yang terbentuk lebih banyak, tidak teratur dan padat. Yang paling stabil berdasarkan dari hasil kekerasan dan *gel time* yang ada pada perbandingan 6:1, 7:1 dan 8:1. Karena setelah 3 sampai 4 minggu poliuretan yang terbentuk kekerasannya tidak mengalami perubahan, yang berarti sudah stabil. Sedangkan pada perbandingan 9:1 setelah 10 hari ada perubahan kekerasan menjadi lebih keras. Disini dapat kita buktikan secara teori bahwa semakin banyak HTPB, TDI yang digunakan lebih sedikit maka reaksi antara TDI dan HTPB semakin akan membentuk ikatan linier dan teratur, mengakibatkan *gel time* akan lama atau lebih tinggi kemuluran dan elastisitas semakin kecil (Gupta, 2005).

Pada Gambar 4-2 dan 4-3 yaitu sampel M₄ dan sampel M₇, pada komposisi yang sama tetapi hasil reaksi, *gel time*, kekerasan dan elastisitasnya berbeda, karena disebabkan masing-masing karakteristik HTPB berbeda. Disini dapat dibuktikan bahwa polimer yang terbentuk dari ikatan silang karakteristiknya akan berbeda sesuai dengan sifat kimia bahan dasar, seperti kekerasan dan elastisitas poliuretan.



Gambar 4-6: Reaksi poliuretan HTPB:TDI

Penyebab yang mungkin adalah karena mikrostruktur HTPB yang berbeda. Bila mikrostruktur HTPB 1,4-trans lebih dominan akan mengakibatkan poliuretanan yang terbentuk kurang elastis atau keras. Yang dibutuhkan adalah mikrostruktur 1,2-vinil dan 1,4-cis yang dominan supaya poliuretanan yang terjadi bersifat elastis.

Sampel HTPB yang dipakai pada M₇ adalah HTPB dengan viskositas yang lebih tinggi, hasil reaksinya dapat dilihat pada Gambar 4-2. Dimana *gel time* pada komposisi yang sama dengan sampel yang lain. Sampel M₇, *gel time*-nya lebih lama dan kekerasannya lebih tinggi dari M₃. Sampel M₃ lebih cepat waktu reaksinya (lebih cepat mengeras pada perbandingan rendah). Ini disebabkan M₇ memiliki viskositas yang lebih tinggi, mikrostruktur HTPB yang kurang sempurna antara 1,4-cis, 1,4-trans dan 1,2-vinil. Bilangan OH dan bilangan isosianat juga tidak seimbang, karena bila bilangan isosianat dari TDI kurang, maka ikatan silang kurang rapat. Sedangkan *gel time fuel binder* diperlukan TDI yang lebih banyak, tetapi bila TDI ditambahkan dengan jumlah yang banyak akan menghasilkan poliuretanan yang keras atau kurang elastis atau rantai ikatan masih pendek. Untuk mendapatkan hasil yang memenuhi syarat perlu dicari komposisi yang tepat, dan bila hasil reaksi walaupun elastis akan mengalami kesulitan dalam pencetakan propelan. Disinilah pentingnya analisis kualitas bahan baku sebelum digunakan untuk mendapatkan hasil yang maksimal.

Dilihat dari hasil semua reaksi pada Gambar 4-1, dapat diamati bahwa ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi sifat-sifat polimer, *crosslink* (ikatan silang) dan *branching* (percabangan) yang terjadi dan gugus-gugus yang terikat. Panjang rantai berpengaruh kepada kekentalan atau kepadatan polimer yang terjadi. Semakin panjang rantai polimer, semakin kental atau padat. Panjang rantai biasanya diukur dengan berat molekul rata-rata, semakin tinggi berat molekul rata-rata semakin panjang rantai polimer, semakin panjang rantai semakin elastis polimer

yang terbentuk [Krol, 1998 dan Sekkar et al., 2000]

Percabangan terjadi dengan adanya triol atau triisosianat yang membentuk titik percabangan, semakin banyak titik percabangan semakin keras polimer yang terjadi dan keropos karena struktur polimer yang terjadi biasanya ini banyak rongga atau ada ruang kosong akibat kelebihan gugus isosianat (Mahanta, 2012). Seperti pada perbandingan 3:1 dan 4:1 terjadi yang memiliki banyak gelembung udara akibat kelebihan bilangan isosianat, dan mengakibatkan berat jenis propelan yang terbentuk akan turun karena berat jenis udara lebih kecil. Semakin banyak bilangan isosianat maka jumlah ikatan dominan yang terjadi adalah ikatan linier, karena gugus NCO yang tersedia digunakan untuk ikatan linier. Nilai tetapan kecepatan reaksi pembentukan ikatan linier lebih besar dari pada ikatan silang.

Masih sulit untuk merinci penyebab perubahan dan perbedaan dari sifat-sifat mekanik poliuretanan, karena jurnal penelitian mengenai sifat mekanik elastomer poliuretanan sampai saat ini masih terfokus pada penelitian pengaruh panjang rantai dan perbandingan NCO/OH terhadap sifat mekaniknya secara kualitatif, karena sulit dalam mencari korelasi antara struktur jaringan polimer yang terjadi dengan ikatan silang, berat molekul dan struktur dari masing bahan dasar.

Sifat mekanik seperti kekuatan tarik, elongasi poliuretanan mengalami peningkatan yang signifikan dengan meningkatnya cis, trans dan mengurangi vinyl. Sebuah HTPB ideal harus memiliki trans, cis, vinyl dalam rasio 55:25:20 (Dey et al., 2015).

Waktu *curing* terutama dipengaruhi oleh viskositas pada akhir pencampuran. Pertumbuhan viskositas itu sendiri pada dasarnya dipengaruhi oleh partikel dan binder. Binder melibatkan reaksi kimia, yang pada dasarnya merupakan reaksi kondensasi antara grup isosianat dari kurator dan grup hidroksil dari binder. Reaksi utama antara HTPB dan TDI

diberikan oleh Gambar 4-5 (Mahanta et al., 2010(b)).

Apabila polimer mengandung gugus vinil berlebih, lebih rentan terhadap penuaan (pengerasan) selama penyimpanan, karena ikatan silang yang mungkin dapat terjadi antara kelompok vinil dan ikatan rangkap di dekatnya. Viskositas prapolimer HTPB meningkat dengan peningkatan vinil.

Selama sintesis propelan berbasis HTPB dengan *isocyanurate* sebagai agen bonding, udara yang terjebak dapat menjadi masalah, menciptakan rongga atau gelembung. Demikian juga, rongga dan gelembung dapat terjadi sebagai hasil dari gas selama proses *curing* sebagai akibat dari penyerapan air. Hal ini menyebabkan pembentukan retak/celah, yang terbentuk bisa sangat dalam dan sangat berbahaya (Dostanic, 2007).

HTPB untuk propelan yang diharapkan adalah dengan kandungan 1,4-cis yang tinggi, supaya lebih elastis, bila 1,4-tran yang tinggi polimer yang terbentuk akan kaku dan keras, bila 1,2-vinil yang banyak, maka polimer yang terbentuk tidak keras tapi getas dan tidak elastis.

5 KESIMPULAN

Pada sampel M₄ komposisi yang optimal terhadap *gel time* dan kekerasan ada pada komposisi 6:7, 7:1, 8:1, karena tidak ada gelembung udara, elastis, dengan *gel time* antara 12-19 jam. Sedangkan untuk sampel M₃, semakin banyak kandungan HTPB maka *gel time* semakin lama dan kekerasan semakin menurun dan sebaliknya.

Semakin tinggi viskositas, maka berat molekul rata-rata akan naik dan *gel time* semakin lama. Semakin sedikit HTPB maka kandungan dalam campuran akan bertambah, bila jumlahnya lebih sedikit maka *gel time* semakin lama dan kekerasan semakin menurun. Bila TDI semakin banyak, maka *gel time* semakin cepat dan kekerasan meningkat. Semakin tinggi viskositas maka *gel time* semakin lama dapat dilihat pada Gambar 4-2, ini sesuai dengan teori yang dikemukakan oleh Dey et al. (2015).

Bila mikro struktur 1,4-cis yang dominan maka polimer yang terbentuk akan lentur dan elastis. Bila mikro struktur 1,2-vinil yang dominan maka polimer yang terbentuk akan cenderung keras dan getas atau rapuh.

Terjadinya gelembung udara pada pemakaian jumlah TDI yang banyak disebabkan karena kelebihan gugus isosianat yang membentuk ikatan linier lebih besar daripada ikatan silang, dan struktur polimer yang terbentuk cenderung lurus.

Secara umum pada bahan baku ini yang paling bagus adalah perbandingan 7:1, 8:1, dan 9:1, elastis dan tidak lengket, dimana hal ini dapat juga dilihat pada kekerasan, bila kekerasan >9 kurang elastis dan bila <5 akan lembek dan lengket atau tidak curing.

Dari hasil penelitian ini, dapat dinyatakan bahwa HTPB mandiri ini sudah layak untuk dapat digunakan sebagai *fuel binder* pada proses pembuatan propelan padat. Untuk mendapatkan hasil yang lebih sempurna, maka perlu dilakukan kajian lebih lanjut. Penelitian perlu dilakukan dengan mengukur kadar mikrostruktur dan bilangan OH dalam HTPB mandiri yang akan digunakan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Pustekroket yang telah memfasilitasi penelitian ini dan kepada tim di Lab. HTPB yang telah membantu pembuatan sampel yaitu, Widhy Cahyo, Safrudin, Ahmad Yani dan kepada Dr. Heri Budi Wibowo dan Dr. Kendra Hartaya, MSi., yang telah membimbing penulisan makalah ini.

DAFTAR RUJUKAN

- Brzić, S.J; Jelisavac, L.N; Galović, J.R; Simić, D.M; Petković, and L. Jelena, 2014. *Viscoelastic Properties of Hydroxyl-terminated Poly (butadiene)-based Composite Rocket Propellants*, Hem. ind. 68 (4) 435-443 (2014), doi: 10.2298/HEMIND 1304260 67B.
- Daniel, M.A, 2006. *Polyurethane Binder Systems for Polymer Bonded Explosives*, Weapons Systems Division, DSTO-GD-0492, Australia.

- Delebecq, E; Pascault, J.P; Boutevin, B; and F. Ganachaud, 2013. *On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-Isocyanate Urethane*, Chemical Reviews 113: 80–118. Doi:10.1021/cr300195n.
- Dey, A.; Khan, Md; Shafeeuulla, A; Javaid, S; Arun, K; and C. Santanu, 2015. *Effect of Microstructure on HTPB Based Polyurethane (HTPB-PU)*, Journal of Materials Science and Engineering B 5 (3-4) (2015), pp. 145-151, doi: 10.17265/2161-6221/2015.3-4.005.
- Dostanic, J; Uscumlic, G; Husovic, V; Heinemann, R; and M. Dusan, 2007. *The use of Image Analysis for the Study of Interfacial Bonding in Solid Composite Propellant*, J. Serb. Chem. Soc. 72 (10) 1023-1030 (2007).
- Dubois, C., Desilets, S., Ait-kadi, A. and Tanguy, P., 1995. *Bulk Polymerization of HTPB with TDI: A Kinetics Study using spectroscopy*, J. Appl. Polym. Sci., 58(4): 827-834.
- Gupta, B.L; Kumar, V; and N. Shivhare, 2014. *Rheological Studies on Virgin, Plasticized and Solid Filled HTPB Binder System*, Global J. Of Adv. Eng. Tech. And Sci., 1(2): May, 2014.
- Gupta, D.C; Deo, S.S; Wast; D.V; Raomore, S.S; and D.H. Gholap, 2005. *HTPB-Based Polyurethanes for Inhibition of Composite Propellants*, J. Appl. Polym. Sci., 1151-1155.
- Jain, D.R; Sekkar,V; and V.N. Krishnamurti, 1994. *Mechanical and Swelling Properties of HTPB based Copolyurthane Networks*, J. Appl. Polym. Sci. 48.
- Javni, I; Hong, D.P; and Z.S. Petrovic, 2013. *Polyurethanes from Soybean Oil, Aromatic and Cycloaliphatic Diamines by Non Isosianate Route*, J. Appl. Polym. Sci 2013, 566 -571.
- Krol, P., 1998. *Kinetic Model for the Process Giving Linier Polyurethanes with Consideration of Substitution Effects and Different Chemical Reactivities of Functional Groups in Toluene 2,4-diisocyanate*, J. Appl. Polym. Sc., 69, pp 1169-1181.
- Mahanta, A.K; Goyal M; and P. Devendra D., 2010. *Empirical Modeling of Chemo-viscosity of Hydroxy Terminated Polybutadiene Based Solid Composite Propellant Slurry*, Malaysian Polymer Journal, Vol. 5, No. 1, p 1-16, 2010.
- Mahanta, A.K; Goyal, M; and P. Devendra D., 2010. *Rheokinetic Analysis of Hydroxy Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Slurry*, E-Journal Of Chemistry 2010, 7(1), 171-179 ISSN: 0973-4945.
- Mahanta, AK; Monica, G; and D.D. Pathak, 2012. *Rheokinetic Analysis of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Based Solid Propellant Slurry*, E- Journal of Chemistry, 7(1), 171 – 179.
- Rosita, G., 2013. *Karakteristik Visikolastisitas HTPB-TDI Propelan Mandiri*, Seminar Nasional Proseding Kimia dalam Pembangunan Yogyakarta, ISSN: 0854-4778.
- Saša J.B; Ljiljana, N; Jelisavac, J.R; Danica, M.S; and J.L. Petković, 2014. *Viscoelastic Properties of Hydroxyl-terminated Poly (butadiene)-based Composite Rocket Propellants*, Hem. ind. 68 (4) 435–443, doi: 10.2298/HEMIND130426067B.
- Sekkar, V; Bhagawan S, S; Prabhakaran, N; Rama, M; and K.N. Ninan, 2000. *Polyurethane Based on Hydroxy Terminated Polybutadiene: Modelling of Network Parameters and Correlation with mechanical Properties*, J. of Polymer, 41.67.
- Whitmore, S.A; Peterson, Z.W; and E. Shannon, 2011. *Analytical and Experimental Comparisons of HTPB and ABS as Hybrid Rocket Fuels*. AIAA 2011-5909, 1-48.
- Wibowo, HB., 2012. *Struktur Polimer Polibutadien dan Teknik Pengendalian Produksi*, Chemistry Progress, 1 Mei 2012, ISSN: 1979-5920.
- Wibowo, HB., 2013. *Formulasi Propelan Padat Menggunakan HTPB Lokal untuk Mendapatkan Komposisi Propelan yang Memenuhi Persyaratan Proses Produksi*, Proseding Seminar Nasional XXII Kimia Dalam Industri dan Lingkungan, Hotel Phonix Yogyakarta , 21 November 2013, ISSN: 0854-5778.
- Wibowo, HB., 2015. *Reduksi Struktur untuk Meningkatkan Kualitas HTPB dengan Pergeseran Kesetimbangan Penata Ulangan Isomer*, Teknologi Pesawat Terbang Sebagai Mitra Pengembang Teknologi Roket dan Satelit Nasional, ISSN 978-602-703533-1.