

ANALISIS PENGARUH PROSES AGING TERHADAP KADAR STABILIZER PROPELAN DOUBLE BASE MUNISI KALIBER KECIL

THE EFFECT OF AGING PROCESS ON STABILIZER CONTENT OF DOUBLE BASE PROPELLANT FOR SMALL CALIBRE AMMUNITION

Shofi Muktiana Sari¹, Yayat Ruyat², Romie Oktovious Bura³

Program Studi Teknologi Persenjataan, Fakultas Teknologi Pertahanan,
Universitas Pertahanan Indonesia
shofi.mkbr@gmail.com¹, ,sbli1@yahoo.com³

Abstrak – Nitrat Ester sebagai bahan utama propelan secara alamiah mengalami proses dekomposisi berkelanjutan (proses aging) yang menyebabkan perubahan karakteristik propelan. Proses dekomposisi tersebut tidak dapat dicegah dan hanya dapat diperlambat dengan penambahan stabilizer. Perubahan kadar stabilizer selama proses aging dapat digunakan sebagai indikator dari umur pakai propelan. Pada penelitian ini akan dikaji pengaruh proses aging terhadap perubahan kadar stabilizer pada propelan jenis double base. Metode Artificial Aging digunakan sebagai simulasi proses aging alamiah. Sampel propelan double base dengan stabilizer Diphenylamine (DPA), di-aging secara artificial pada suhu 80°C, dengan waktu aging bervariasi (t_{25} = 0, 3, 6, 9, 12 dan 15 tahun). Perubahan kadar stabilizer dianalisa dengan alat HPLC. Berdasarkan hasil analisa, diketahui bahwa terjadi penurunan kadar DPA dari 0,496% (0 tahun) menjadi 0,166% (15 tahun), dan peningkatan kadar N-NO-DPA dari 0,381% (0 tahun) menjadi 0,565% (15 tahun). Secara keseluruhan, kadar stabilizer efektif dalam sampel propelan menurun sepanjang waktu aging. Hasil penelitian tersebut telah menjawab tujuan dari penelitian bahwa proses aging berpengaruh terhadap perubahan kadar stabilizer pada propelan. Penelitian lebih lanjut dengan waktu aging lebih lama serta analisa karakteristik lain selain kadar stabilizer sangat dibutuhkan.

Kata Kunci: Propelan, Diphenylamine, Kadar Stabilizer, Artificial Aging, Double Base

Abstract – Nitrate Ester as propellant main composition naturally undergoes a continuous decomposition reaction (aging) which causes changes on propellant characteristics and affect safety and performance during long storage periode. The decomposition process cannot be stopped but possible to be slowed down by adding stabilizer. Changes in stabilizer content of propellant during aging can be used as an indicator of propellant lifetime. This study was focused on the effect of the aging on changes in stabilizer content of small caliber propellant (double base). The Artificial Aging method is used as a simulation of the natural aging process. Double base propellant samples stabilized by Diphenylamine (DPA) were artificially aged at 80°C, with varying aging times (t_{25} = 0, 3, 6, 9, 12 and 15 years). Changes in stabilizer content were analyzed using HPLC. Based on the analysis, it is found that there was a decrease in DPA levels from 0.496% (0 years) to 0.166% (15 years), and an increase in N-Nitroso-DPA levels from 0.381% (0 years) to 0.565% (15 years). Overall, the effective stabilizer levels in the propellant samples decreased after aging equivalent to 15 years of storage. The results of these studies have answered that the aging process affects changes in the stabilizer content of propellants. Further research with a longer aging time and analysis of other characteristics besides stabilizer levels are needed.

Keywords: Propellant, Diphenylamine, Stabilizer Content, Artificial Aging, Double Base

Pendahuluan

Propelan merupakan sub-sistem paling vital pada sistem munisi dan senjata (Agrawal, 2010). Selain berfungsi sebagai sumber energi untuk mengantarkan proyektil menuju sasaran, menentukan karakteristik internal balistik dan performa munisi pada senjata, propelan juga membatasi dan menentukan umur pakai / *shelf life* munisi (Zecevic, et.al, 2015). Oleh karena itu, guna menghasilkan dan mengembangkan teknologi munisi yang tepat dan berkualitas, dibutuhkan penguasaan dan pengembangan propelan secara mandiri. Langkah awal dan mendasar serta sangat penting untuk dilakukan dalam hal ini adalah studi karakteristik propelan dari berbagai produsen luar negeri, terutama propelan yang telah digunakan oleh industri dalam negeri.

Adliana (2019), telah melakukan analisa karakteristik propelan dari empat produsen luar negeri yang digunakan pada munisi kaliber 5,56x45 mm. Akan tetapi, pengaruh proses *aging* terhadap karakteristik propelan belum dikaji, termasuk perubahan kadar stabilizer. Nitrat ester sebagai material utama penyusun propelan mengalami dekomposisi berkelanjutan bahkan pada

kondisi lingkungan normal. Dekomposisi tersebut tidak dapat dicegah, dan hanya bisa diperlambat dengan penambahan stabilizer. Akibatnya, kadar stabilizer akan mengalami perubahan sepanjang waktu *aging* (Tirak et al, 2019). Perubahan kadar stabilizer akibat proses *aging* merupakan indikator utama dalam menentukan umur pakai propelan (AOP-48, 2008). Oleh karena itu, parameter ini sangat penting untuk dikaji.

Berdasarkan latar belakang dan permasalahan tersebut, pada penelitian ini, penulis mengkaji dan membahas pengaruh proses *aging* terhadap perubahan kadar stabilizer pada salah satu propelan munisi kaliber 5,56x45 mm, jenis *double base* dengan stabilizer Diphenylamine (DPA). Perubahan kadar stabilizer dalam bentuk kadar DPA dan N-Nitroso-DPA (turunan dari DPA) dianalisa dengan menggunakan alat uji HPLC.

Metode Penelitian

Artificial Aging

Proses *aging* sampel propelan *double base* dipercepat dengan menggunakan metode *artificial aging* berdasarkan standard NATO AOP-48 Edisi 2. Suhu *aging* yang digunakan adalah 80°C. Waktu *artificial aging* divariasikan dan dihitung dengan persamaan 1 (AOP-48,

2008), sehingga dapat merepresentasikan penyimpanan selama 0, 3, 6, 9, 12 dan 15 tahun pada suhu 25°C.

$$t_m = t_{25} \cdot e^{\left\{ \frac{E_2}{(R \cdot T_m)} - D \right\}} \quad (1)$$

Dimana, t_m adalah waktu uji *artificial aging* pada suhu m (hari), t_{25} adalah waktu penyimpanan pada suhu 25°C (hari) (1 tahun : 362,25 hari), E_2 adalah Energi aktivasi pada temperatur rendah (80kJ/mol), R adalah konstanta gas molar (0,0083143 kJ/K.mol), T_m adalah suhu pengujian pada *artificial aging* (K), dan $D = 32,272$. Dari hasil perhitungan diperoleh nilai variasi waktu *artificial aging* (0, 3,23; 6,46; 9,69; 12,92 dan 16,15 hari) (AOP-48, 2008).

Sampel Penelitian

Propelan yang dianalisa pada penelitian ini adalah propelan jenis *Double Base*, dengan bentuk butiran *spherical* produksi luar negeri. Propelan tersebut digunakan pada Munisi Kaliber 5,56x45 mm Tajam buatan dalam negeri. Stabilizer yang digunakan pada propelan tersebut adalah *DPA based stabilizer*.

Analisa Kadar Stabilizer

Setelah proses *aging*, Kadar DPA dan N-NO-DPA pada sampel propelan, dianalisa dengan HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) Agilent 1220

Infinity LC System, dengan software dari Chemstation. Fase gerak yang digunakan adalah campuran H₂O dan Acetonotril. Kandungan material DPA dan N-NO-DPA dideteksi dengan detektor UV-Vis pada panjang gelombang 210 nm. Selama proses analisa, suhu kolom dijaga konstan (30°C).

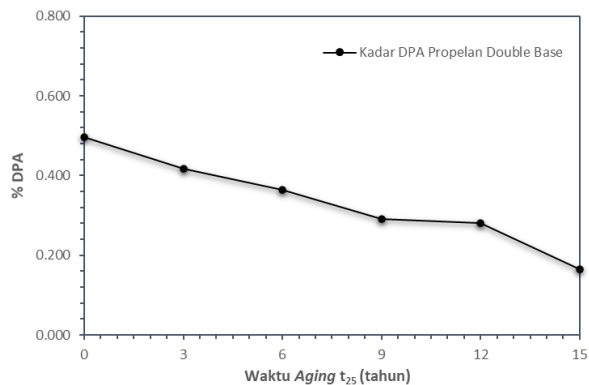
Pengujian didahului dengan kalibrasi kuva larutan standard untuk DPA dan N-NO-DPA dengan variasi konsentrasi 0,2; 0,5; 1; 2; dan 5 ppm.

Hasil dan Pembahasan

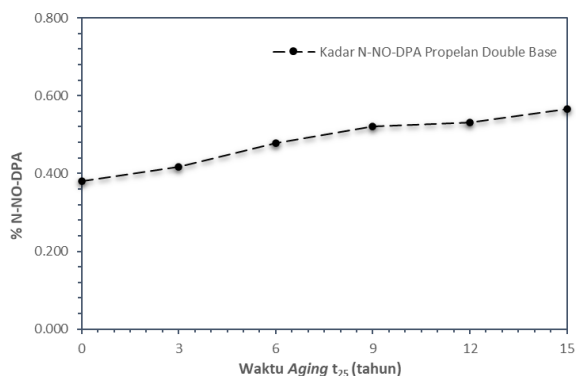
Setelah melalui proses *artificial aging*, kadar DPA dan N-NO-DPA sampel propelan kemudian dianalisa dengan menggunakan HPLC. Berdasarkan hasil analisa tersebut, kadar DPA pada sampel propelan mengalami penurunan mengalami penurunan hingga 15,97 %, setelah melalui proses *artificial aging* selama 3,23 hari ($t_{25} = 3$ tahun), dan semakin menurun seiring dengan bertambahnya waktu *aging* (lihat gambar 1).

Sedangkan kadar N-NO-DPA pada kedua jenis propelan mengalami peningkatan hingga 9,58 % setelah melalui proses *artificial aging* selama 3,23 hari, dan semakin meningkat seiring

dengan bertambahnya waktu *aging* (lihat gambar 2).



Gambar 1. Hubungan Waktu Aging dan Kadar DPA pada Propelan Double Base
Sumber: Olahan Peneliti, 2021



Gambar 2. Hubungan Waktu Aging dan Kadar N-NO-DPA pada Propelan Double Base
Sumber: Olahan Peneliti, 2021

Penurunan kadar stabilizer DPA yang diikuti dengan peningkatan kadar N-NO-DPA sebagai produksi turunan DPA menunjukkan bahwa DPA menjalankan fungsinya sebagai stabilizer dalam propelan. Sesuai dengan mekanisme reaksi dekomposisi Nitrocellulose (NC) dan Nitroglycerine (NG), yang diawali dengan lepasnya ikatan O-NO₂

menghasilkan NO₂, karena ikatan O-NO₂ memiliki energi ikatan terendah (155 kJ/mol) dibandingkan dengan ikatan C-ONO₂ (238 kJ/mol) (Lindblom, 2004), reaksi ini dipengaruhi oleh temperatur (kinetika) sehingga biasa disebut dekomposisi thermolisis (Tirak et al, 2019). Ketika NO₂ radikal (\bullet NO₂) terlepas, pada rantai NC terbentuk alkoxi radikal (RO \bullet), dimana RO \bullet dapat bereaksi dengan cepat dan berkelanjutan yang menyebabkan putusnya rantai R-R pada NC dan NG (Tarche dan Tarchoun, 2019).

Stabilizer, yang mana dalam penelitian ini adalah DPA berfungsi untuk memperlambat rangkaian reaksi dekomposisi tersebut dengan cara menarik serta bereaksi dengan NO₂ yang terlepas dalam proses dekomposisi, sehingga dapat mencegah reaksi selanjutnya yang berakibat pada *auto-ignition*, *energy-loss* atau reaksi dekomposisi lainnya (Trache dan Tarchoun, 2018). Akibatnya, kadar DPA dalam propelan akan berkurang secara berkala sesuai dengan fenomena pada gambar 1 penelitian ini.

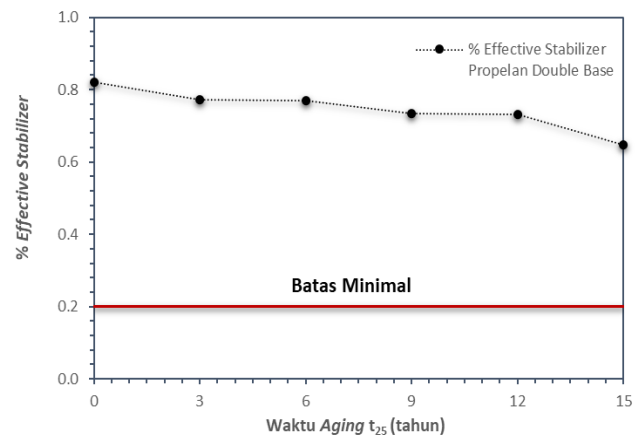
Bersamaan dengan reaksi yang terjadi antara DPA dengan NO₂, dihasilkan produk turunan, salah satunya adalah N-NO-DPA (Trache dan Tarchoun, 2018). Oleh karena itu kadar N-NO-DPA

dalam propelan meningkat ketika kadar DPA menurun sepanjang waktu *aging*. Selain itu, N-NO-DPA merupakan material yang juga dapat berfungsi sebagai stabilizer.

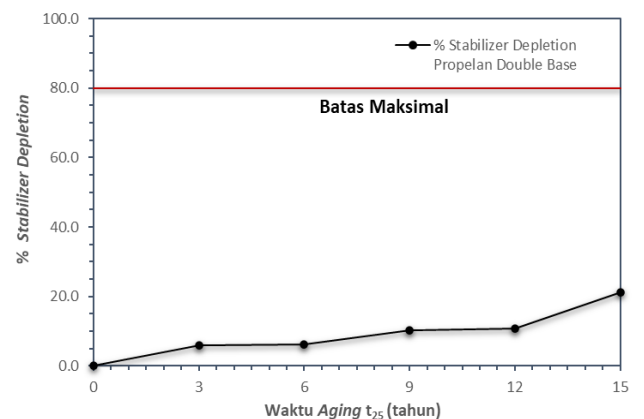
Nilai yang digunakan sebagai acuan dalam menentukan kualitas, keamanan dan kelayakan propelan (*safety shelf life*) adalah kadar efektif stabilizer (*% effective stabilizer*) dan nilai penurunan kadar stabilizer (*% stabilizer depletion*) dalam propelan tersebut. Kadar efektif stabilizer pada propelan yang menggunakan DPA sebagai stabilizernya dapat dihitung dengan menambahkan kadar DPA yang tersisa dengan 0.85 kali kadar N-NO-DPA dalam propelan tersebut (AOP-48, 2002) (Papayianni et al, 2017)(Halilovic et al, 2019). Sedangkan nilai *%stabilizer depletion* dihitung sebagai presentase selisih *%effective stabilizer* propelan Aged dan *Unaged* dibandingkan dengan *%effective stabilizer* propelan *Unaged* (AOP-48, 2008).

Hasil eksperimen pada penelitian ini menunjukkan terjadinya penurunan *%effective stabilizer* dan peningkatan *%stabilizer depletion* pada propelan double base, sesuai dengan ilustrasi pada gambar 3 dan gambar 4. Menurut standard NATO AOP-48, *%effective*

stabilizer pada propelan yang telah melewati 10 tahun proses *aging* tidak boleh kurang dari 0.2%, dan nilai *%stabilizer depletion* tidak boleh melewati batas nilai 80%. Berdasarkan syarat tersebut, dapat diketahui bahwa kedua jenis propelan yang telah melewati proses *aging* yang merepresentasikan 15 tahun *aging*, memiliki nilai *%effective stabilizer* dan *%stabilizer depletion* yang masih sesuai dengan persyaratan.



Gambar 3. Hubungan Waktu Aging dan Kadar Efektif Stabilizer pada Propelan *Double Base*
Sumber: Olahan Peneliti, 2021



Gambar 4. Hubungan Waktu Aging dan Kadar penurunan efektif stabilizer pada Propelan *Double Base*
Sumber: Olahan Peneliti, 2021

Kesimpulan

Berdasarkan hasil dan pembahasan pada penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa proses aging berpengaruh pada kadar stabilizer propelan double base. Dimana kadar DPA mengalami penurunan sepanjang waktu aging, sedangkan kadar N-NO-DPA mengalami peningkatan. Secara keseluruhan kadar efektif stabilizer mengalami penurunan sepanjang waktu aging.

Hasil analisa dengan menggunakan metode *artificial aging*, menunjukkan bahwa, setelah 15 tahun *aging*, kadar efektif stabilizer propelan double base masih masuk dalam rentang batas yang ditetapkan standard Internasional NATO.

Daftar Pustaka

- Agrawal, J. P. (2010). High Energy Materials : Explosive, Propellant and Pyrotechnics. WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA.
- Adliana, Nadhifa. (2019). Analisa Karakteristik Propellant terhadap Balistik Interior pada Munisi Kaliber Kecil. Universitas Pertahanan : Jurnal Teknologi Persenjataan, Volume 1 Nomor 1 tahun 2019.
- AOP-48. (Edition 2). (2008) Explosives. Nitrocellulose Based Propellants, Stability Test Procedures and Requirements Using Stabilizer Depletion. NATO-North Atlantic Treaty Organization.
- Halilović, N., Bašić-halilović, A., Hadžić, R., Malešević, I., Starčević, D., & Jurčević, M. (2019). Qualitative and Quantitative Analysis of Diphenylamine and N-nitrosodiphenylamine Using High Performance Thin Layer Chromatography Method. *Lupine Online Journal of Medical Sciences*, 292–300. <https://doi.org/10.32474/LOJMS.2019.03.000169>
- Lindblom, T. (2004). Reactions in the System Nitro-cellulose/ Diphenylamine with Special Reference to the Formation of a Stabilizing Product Bonded to Nitrocellulose. *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 935 : April 2004.<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.5123.9449>.
- Papayianni, E. I., Goulas, A., & Hatziantoniou, A. (2017). Determination Of Stabilisers In Nitrocellulose-Based Propellants Before And After Ageing. *Eurachem, Nicrosia Cyprus*.
- Tirak, E., Moniruzzaman, M., Degirmenci, E., & Hameed, A. (2019). Closed vessel burning behavior and ballistic properties of artificially-degraded spherical double-base propellants stabilized with diphenylamine. *Thermochemica Acta*, 680(April), 178347.<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178347>
- Trache, D., & Tarchoun, A. F. (2019). Analytical Methods for Stability Assessment of Nitrate Esters-Based Propellants. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49(5), 415–438.<https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1540921>

Trache, D., & Tarchoun, A. F. (2018). Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Science*, 53(1), 100–123. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1474>.

Zecevic, B., Zecevic, N., Terzic, J., & Sain, M. (2015). Researching Influence of Climatic Environmental Parameters on Performance of Large Caliber Ammunition during Storage. *International Conference on Environmental Science and Technology*, September, 10.