

**EVALUASI KINETIKA DEKOMPOSISSI TERMAL PROPELAN
KOMPOSIT AP/HTPB DENGAN METODE KISSINGER, FLYNN WALL
OZAWA DAN COATS - REDFREN
(EVALUATION OF THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF
AP/HTPB COMPOSITE SOLID PROPELLANT USING KISSINGER,
FLYNN WALL OZAWA AND COATS – REDFREN METHOD)**

Wiwiek Utami Dewi

Pusat Teknologi Roket

Lembaga Penerbangan dan Antariksa Nasional

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

e-mail: wiwiek.utami@lapan.go.id/wiwiekdewi@gmail.com

Diterima 16 Mei 2017; Direvisi 12 Desember 2017; Disetujui 18 Desember 2017

ABSTRACT

Decomposition of propellant Mechanism and kinetics have been investigated by using DTG/TA with three different methods: Kissinger, Flynn Wall Ozawa and Coats & Redfern. This research aims to determine decomposition kinetic parameters of LAPAN's propellant. The propellants have different composition of Al and AP modal. RUM propellant consist of AP/HTPB. 450 propellant consists AP/HTPB/Al (bimodal). Meanwhile 1220 propellant consists of AP/HTPB/Al (trimoda). Thermal analysis takes place at 30 – 400°C and nitrogen atmosphere flow rate is 50 ml/min. The result according showed that propellant was decomposed by F1 mechanism (random nucleation with one nucleus on the individual particles). Activation energy of propellants are in range between 100.876 – 155.156 kJ/mol meanwhile pre-exponential factor are in range between 4.57×10^7 – 3.46×10^{12} /min. Activation energy (E) as well as pre-exponential factor for 1220 propellant is the lowest among the others. AP trimodal application generates catalytic effect which decreases activation energy. 1220 propellant is easier to decompose (easier to react) than RUM and 450 propellant.

Keywords: *decomposition, propellants, DTA, TGA, DTG*

ABSTRAK

Mekanisme dan kinetika dekomposisi propelan telah diinvestigasi menggunakan DTG/TA dengan tiga jenis metode yang berbeda yaitu Kissinger, Flynn Wall Ozawa dan Coats & Redfern. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui parameter kinetika dekomposisi propelan LAPAN. Propelan yang digunakan memiliki perbedaan komposisi Al dan jenis moda AP. Propelan RUM adalah propelan AP/HTPB. RX 450 adalah AP/HTPB/ Al (bimoda). Sementara itu, RX 1220 adalah AP/HTPB/ Al (trimoda). Pengujian termal berlangsung pada suhu 30 - 400°C dan atmosfer nitrogen berlaju alir 50 ml/menit. Hasil penelitian mengungkapkan bahwa semua jenis propelan terdekomposisi dengan mekanisme F1 (nukleasi acak dengan satu nukleus pada partikel individu). Energi aktivasi propelan berkisar antara 100,876 – 155,156 kJ/mol sementara faktor pre-eksponensial berkisar antara $4,57 \times 10^7$ – $3,46 \times 10^{12}$ /min. Energi aktivasi (E) dan faktor pre-eksponensial (A) RX 1220 adalah terendah dari ketiga sampel. Penggunaan jenis AP trimodul menciptakan efek katalitik yang menurunkan besarnya energi aktivasi. Propelan RX 1220 lebih mudah terdekomposisi (lebih mudah bereaksi) daripada propelan RUM dan RX 450.

Kata kunci : *dekomposisi, propelan, DTA, TGA, DTG*

1 PENDAHULUAN

Dekomposisi adalah proses di mana senyawa kimia kompleks rusak atau hancur atau terpecah-pecah menjadi senyawa kimia yang jauh lebih sederhana. Proses dekomposisi yang disebabkan oleh adanya adanya paparan panas disebut dekomposisi termal (Dewi dan Ismah, 2016). Analisis termogravimetri (TGA) telah digunakan secara luas sebagai metode untuk menginvestigasi proses dekomposisi termal dan stabilitas termal berbagai material. Lebih jauh lagi, data yang dihasilkan oleh TGA dapat diolah untuk menentukan pola dan parameter kinetika dekomposisi termal.

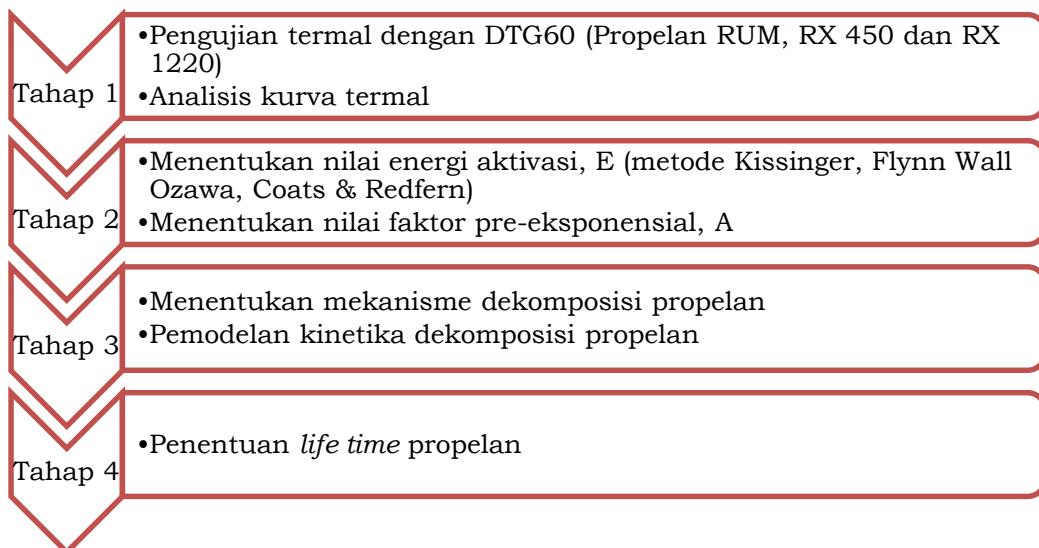
Kinetika adalah studi tentang ketergantungan suatu reaksi kimia terhadap waktu dan suhu. Persamaan paling umum yang digunakan pada kinetika kimia adalah persamaan Arrhenius. Persamaan Arrhenius dikemukakan pada 1899 oleh ahli kimia Swedia bernama Svante Arrhenius. Arrhenius mengkombinasikan konsep energi aktivasi dan hukum distribusi Boltzman menjadi salah satu persamaan terpenting pada dunia kimia fisik yaitu persamaan Arrhenius

Berdasarkan persamaan di atas maka dapat disimpulkan bahwa untuk mengetahui konstanta laju reaksi (k), diperlukan nilai energi aktivasi (E) dan faktor pre-eksponensial (A). E dan A biasa disebut sebagai parameter kinetika. Penentuan/metode estimasi parameter kinetika (E dan A) adalah inti dari berbagai studi tentang kinetika.

Beberapa metode telah digunakan untuk mengestimasi parameter kinetika dekomposisi termal. Metode-metode tersebut mempunyai dua asumsi dasar, yaitu : (1) perbedaan pada proses termal dan proses difusi ditiadakan, dan (2) relasi Arrhenius dianggap valid pada seluruh bentang suhu dekomposisi.

Termogravimetri (TGA) memberikan metode yang sederhana untuk menentukan profil dekomposisi termal dan kinetika dekomposisi suatu material. Pada TGA, hanya sejumlah kecil material (beberapa mg) yang digunakan sehingga batasan antara proses termal dan proses difusi dapat diabaikan. Berdasarkan hal ini maka sangat masuk akal ketika relasi Arrhenius diasumsikan valid pada seluruh bentang suhu proses dekomposisi termal.

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-1)$$



Gambar 1-1: Tahapan Penelitian Kinetika Dekomposisi Propelan

Pada persamaan Arrhenius, proses dekomposisi diasumsikan berlangsung mengikuti kinetika orde 1 ($n = 1$).

Tujuan utama dilakukan evaluasi kinetika dekomposisi propelan adalah untuk menentukan nilai parameter kinetika (energi aktivasi (E) dan faktor pre-eksponensial (A)) pada persamaan kinetika Arrhenius dan menentukan pola dekomposisi termal propelan.

Parameter kinetika dekomposisi yang terkalkulasi dapat digunakan untuk menilai karakteristik kinerja bahan penyusun propelan pada proses dekomposisi serta menjelaskan mekanisme proses dekomposisi yang mungkin terjadi (Vargeese, 2016).

Tahapan penelitian kinetika dekomposisi propelan hingga didapatkan nilai *life time* propelan seperti tersaji pada Gambar 1-1, terdiri dari 4 tahap. Hasil penelitian tahap satu sudah dipublikasikan oleh penulis dalam Jurnal Teknologi Dirgantara, Vol 14, No. 1 : 17 – 24 pada 2016. Pengetahuan tentang pola dekomposisi propelan LAPAN dan parameter kinetikanya belum pernah dilakukan hingga saat ini. Penelitian yang dilaksanakan pada makalah ini berusaha untuk menjawab hal tersebut. Data parameter kinetika terutama energi aktivasi menjadi dasar penentuan tingkat sensitivitas propelan, *failure time*

dan umur propelan (kedaluarsa/ *life time*) (Bawase, Khandaskar, dkk., 2012). Lebih jauh lagi, nilai *life time* propelan dapat dijadikan pedoman pengemasan propelan dan penentuan kondisi operasi penyimpanan propelan yang baik.

Selain penentuan parameter kinetika dekomposisi, penelitian ini juga bertujuan untuk membandingkan nilai parameter kinetika dekomposisi termal (E dan A) dengan menggunakan tiga metode yaitu Kissinger, Flynn Wall Ozawa, dan Coats – Redfern. Penjelasan tentang ketiga metode tersebut disajikan pada Bab 2 (Model Kinetika).

2. MODEL KINETIKA

Informasi kinetika bisa diekstrak dari eksperimen termogravimetri (TGA) dengan menggunakan berbagai macam metode. Semua studi kinetika mengasumsikan bahwa laju isothermal dari konversi, da/dt , adalah fungsi linear dari k (konstanta laju reaksi yang bergantung pada suhu) dan a (fungsi konversi yang tidak tergantung pada suhu) yaitu:

$$\frac{da}{dt} = kf(a) \quad (2-1)$$

Di mana $f(a)$ bergantung pada mekanisme dekomposisi tertentu. Berdasarkan Arrhenius

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2-2)$$

Dimana A adalah faktor pre-eksponensial, yang merupakan frekuensi tumbukan (*collision frequency*), E adalah energi aktivasi, T adalah suhu, dan R adalah konstanta gas ideal. Kombinasi persamaan 2-1 dan 2-2 memberikan

$$\frac{da}{dt} = A f(a) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2-3)$$

Pada operasi pengujian dengan TGA, jika suhu sampel diatur dengan laju pemanasan yang konstan dan terkendali, $\beta = dT/dt$, variasi konversi dapat dianalisis sebagai fungsi dari suhu, yang bergantung pada lama pemanasan. Oleh karena itu, laju reaksi dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{da}{dt} = \frac{da}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{da}{dT} \quad (2-4)$$

Kombinasi persamaan 2-3 dan 2-4 menjadi:

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(a) \quad (2-5)$$

Integrasi dari persamaan ini dari suhu awal, T_0 , berkorespondensi dengan derajat konversi (α_0), hingga ke suhu puncak, T_p , dimana $a = a_p$, memberikan

$$\int_{\alpha_0}^{a_p} \frac{da}{f(a)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (2-6)$$

Jika T_0 rendah, maka diasumsikan bahwa $\alpha_0 = 0$, dan mempertimbangkan bahwa tidak ada reaksi antara 0 dan T_0 , maka

$$g(a) = \int_{\alpha_0}^{a_p} \frac{da}{f(a)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (2-7)$$

Pada kasus polimer, degradasi mengikuti baik fungsi sigmoidal atau fungsi deklerasi. Tabel 1-1 menunjukkan variasi persamaan $g(a)$ untuk mekanisme degradasi solid yang berbeda. Fungsi-fungsi ini secara baik digunakan sebagai metode yang dikenal luas untuk memperkirakan mekanisme reaksi kurva TG dinamik.

Tabel 2-1: EKSPRESI ALJABAR $g(a)$ UNTUK MEKANISME DEKOMPOSISI YANG PALING UMUM DIGUNAKAN PADA PROSES DEKOMPOSISI PADATAN

Simbol	$g(a)$	Solid State Process
Sigmoidal Curves		
A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	<i>Nucleation and growth [Avrami eq. 1]</i>
A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	<i>Nucleation and growth [Avrami eq.2]</i>
A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	<i>Nucleation and growth [Avrami eq.3]</i>
Deceleration Curves		
R_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	<i>Phase boundary controlled reaction (contracting area)</i>
R_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	<i>Phase boundary controlled reaction (contracting volume)</i>
D_1	α^2	<i>One-dimensional diffusion</i>
D_2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	<i>Two-dimensional diffusion</i>
D_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	<i>Three-dimensional diffusion (Jander eq.)</i>
D_4	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$	<i>Three-dimensional diffusion (Ginstling Rounshstein eq.)</i>
F_1	$-\ln(1-\alpha)$	<i>Random nucleation with one nucleus on the individual particles</i>
F_2	$1/(1-\alpha)$	<i>Random nucleation with two nuclei on the individual particles</i>
F_3	$1 / (1-\alpha)^2$	<i>Random nucleation with three nuclei on the individual particles</i>

Sumber : Wang & Yang, dkk, 2003

Ada banyak metode pemodelan kinetika dekomposisi termal yang umum digunakan pada data keluaran TGA. Metode Kissinger, Flynn Wall Ozawa, dan Coats – Redfern adalah metode yang sering ditemui pada berbagai literatur ilmiah untuk menentukan nilai energi aktivasi (E). Penentuan parameter kinetika dengan TGA dibagi ke dalam dua metode yaitu metode laju pemanasan tunggal dan metode laju pemanasan bervariasi. Metode Coats & Redfern masuk ke dalam metode laju pemanasan tunggal. Hanya diperlukan satu kali pengujian dengan laju pemanasan TGA tertentu, maka nilai parameter kinetika dapat diketahui. Metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa merupakan metode laju pemanasan bervariasi, Pada metode ini, nilai parameter kinetika didapatkan setelah beberapa kali pengujian dengan laju pemanasan TGA yang berbeda-beda.

Pada metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa, nilai energi aktivasi dapat ditentukan tanpa perlu mengetahui pola mekanisme dekomposisi termalnya (persamaan $g(\alpha)$ pada tabel 2-1). Oleh karena itu, metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa biasa disebut *model free/non-linear integral isoconversional*. Keistimewaan ini membuat metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa menjadi metode favorit yang digunakan pada berbagai studi tentang kinetika dekomposisi. Perbedaan metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa terletak pada sumber data yang digunakan. Metode Kissinger menggunakan kurva DTA sedangkan metode Flynn Wall Ozawa menggunakan kurva TGA.

Tidak seperti dua metode lainnya, metode Coats – Redfern lebih efisien karena hanya menggunakan satu laju pemanasan. Akan tetapi, metode ini lebih kompleks karena harus menggunakan seluruh ekspresi aljabar $g(\alpha)$ yang tersaji pada tabel 2-1. Oleh karena itu, metode Coats & Redfern disebut juga sebagai metode *model fitting*. Selain nilai energi aktivasi dan

faktor pre-eksponensial, metode Coats – Redfern juga digunakan untuk menentukan pola dekomposisi termal suatu material.

Pada evaluasi parameter kinetika dekomposisi termal, ada beberapa hal yang harus diperhatikan dan dipertimbangkan pada saat analisis data sehingga nilai yang dihasilkan dianggap wajar (Blaine, 2015). Hal – hal tersebut antara lain:

- Nilai energi aktivasi (E) wajar pada kisaran 50 – 300 kJ/mol. Reaksi yang memiliki energi aktivasi rendah (< 50 kJ/mol) biasanya adalah reaksi biologis seperti reaksi nyala berkedip pada ekor kunang – kunang atau bunyi jangkrik. Sedangkan reaksi dengan nilai energi aktivasi di atas 300 kJ/mol terjadi pada reaksi energi tinggi seperti piroteknik.
- Nilai $\log A$ biasanya berada pada rentang 8 – 30.
- Presisi dan akurasi pada nilai energi aktivasi dan faktor pre-eksponsial adalah 10% – 15%.

2.1 Metode Kissinger

Metode Kissinger sudah digunakan pada banyak literatur untuk menentukan energi aktivasi dari plot laju pemanasan logaritmik terhadap inversi dari suhu pada laju reaksi maksimum dalam eksperimen gravimetrik dengan laju kenaikan panas konstan. Energi aktivasi dapat ditentukan oleh metode Kissinger tanpa perlu mengetahui dengan pasti mengenai mekanisme reaksi. Persamaan Kissinger adalah sebagai berikut:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (2-8)$$

Dimana β adalah laju pemanasan, T_{\max} adalah suhu di mana terjadi titik infleksi dari kurva dekomposisi termal yang merupakan titik terjadinya laju reaksi maksimum, A adalah faktor pre-eksponensial, α_{\max} adalah konversi pada saat T_{\max} . Dari plot linear antara $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ terhadap $1/T_{\max}$, akan didapatkan slope

(gardien). Nilai energi aktivasi, E, dapat dihitung dari *slope*. Sementara itu nilai faktor pre-eksponensial dapat dihitung dari konstanta (c) plot linear.

2.2 Metode Flynn Wall Ozawa

Pada TGA dengan laju pemanasan konstan, pendekatan Flynn Wall Ozawa mengharuskan sampel dipanaskan pada minimal tiga laju kenaikan suhu yang berbeda. Lebih dari tiga akan lebih baik. Persamaan model Flynn Wall Ozawa dijabarkan pada persamaan 2-9. Metode integral isokonversional yang disarankan independen oleh Ozawa, Flynn dan Wall menggunakan perkiraan Doyle dari integral suhu. Dari persamaan 2-7, anggap $g(a)$ adalah laju konversi tetap dan setelah menggunakan perkiraan Doyle, hasil integrasi logaritmik adalah

$$\log(\beta) = \left[\log \left[\frac{AE}{g(a)R} \right] - 2,315 \right] - \left[0,457 \frac{E}{RT} \right] \quad (2-9)$$

Dimana β , A, T, E adalah seperti sudah dijelaskan sebelumnya. Menggunakan persamaan 2-9, energi aktivasi dapat ditentukan melalui *slope* dari garis plot antara $\log(\beta)$ terhadap $1000/T$ yang diperoleh dari beberapa laju kenaikan suhu/pemanasan. Sementara itu, nilai faktor pre-eksponensial dapat ditentukan melalui nilai konstanta plot linear (c). Metode Flynn Wall Ozawa memberikan nilai energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial yang berbeda pada tiap konversi. Demi kemudahan penulisan, pada makalah ini metode Flynn Wall Ozawa selanjutnya akan disingkat menjadi FWO.

2.3 Metode Coats - Redfern

Coats dan Redfern menggunakan pendekatan asimtotik untuk memecahkan persamaan 2-7, menghasilkan

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (2-10)$$

Energi aktivasi untuk setiap proses dekomposisi yang ditampilkan dalam Tabel 2-1 dapat ditentukan dari plot $\ln g(a)/T^2$ versus $1000/T$. Metode Coats-Redfern dapat digunakan untuk menentukan mekanisme dekomposisi material.

3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Material

HTPB, TDI, AP dan Al berasal dari Dalian Clorate Co. LTD. HTPB memiliki berat molekul 2300 - 2800 dengan kandungan isomer Cis 12,63%, Trans 23,37%, dan Vinil 35,34%. TDI yang digunakan memiliki isomer Toluene-2,4-diisocyanate 80 % dan Toluene-2,6-diisocyanate 20 %. AP yang digunakan pada propelan memiliki empat macam ukuran partikel yaitu (1) $400\mu\text{m} \pm 25\mu\text{m}$, (2) $200\mu\text{m} \pm 25\mu\text{m}$, (3) $100\mu\text{m} \pm 15\mu\text{m}$, dan (4) $50\mu\text{m} \pm 15\mu\text{m}$. Sementara itu, Al powder dengan kemurnian 99% memiliki ukuran partikel $30\mu\text{m}$.

3.2 Preparasi Sample

Sample propelan yang digunakan berasal dari sisa produksi propelan RUM, RX 450 dan RX 1220. Bahan penyusun utama propelan komposit adalah HTPB dan AP. HTPB berperan sebagai matriks pengikat (*binder*) dan AP sebagai oksidator. Propelan dibuat terpisah menggunakan cetakan propelan (Dewi, 2014).

AP dikeringkan terlebih dahulu selama empat jam pada suhu 60°C untuk menurunkan kadar air, untuk bahan AP $400\mu\text{m}$ setelah dikeringkan dilakukan proses *grinding* untuk memperkecil ukuran partikel. Proses pembuatan propelan dimulai dengan proses pencampuran HTPB dan TDI (matriks) dalam kondisi vakum 0,1 kPa pada suhu $50 - 60^\circ\text{C}$. Matriks kemudian ditambahkan Al. AP selanjutnya ditambahkan mulai dari ukuran partikel terbesar hingga terkecil agar bahan AP tercampur dengan homogen. Proses *casting slurry* propelan dilakukan pada kondisi vakum 75 cmHg. Propelan

dimatangkan dalam oven bersuhu 60°C selama 22 jam (Dewi dan Ismah, 2016).

Pada penelitian ini propelan yang digunakan adalah sama dengan sebelumnya yaitu propelan RUM, RX 450, dan RX 1220. Ketiga jenis propelan ini dipilih karena mewakili komposisi propelan yang biasa digunakan LAPAN. Komposisinya adalah sebagai berikut:

- Propelan RUM terdiri dari HTPB:TDI 15:1; AP (bimodal) 80%.
- Propelan RX 450 terdiri dari HTPB:TDI 15:1; AP bimodal 75% ; Al 7,5%.
- Propelan RX 1220 terdiri dari HTPB: TDI 15:1; AP trimodal 77,5%; Al 7,5%.

Propelan RUM adalah propelan AP/HTPB tanpa tambahan aditif apapun. Baik propelan RUM dan RX 450 menggunakan AP bimodal. Propelan RX 450 menggunakan aditif Al. Sementara itu, propelan RX 1220 menggunakan aditif Al dan menggunakan AP ukuran trimodal.

3.3 Analisis Termal DTA-TG

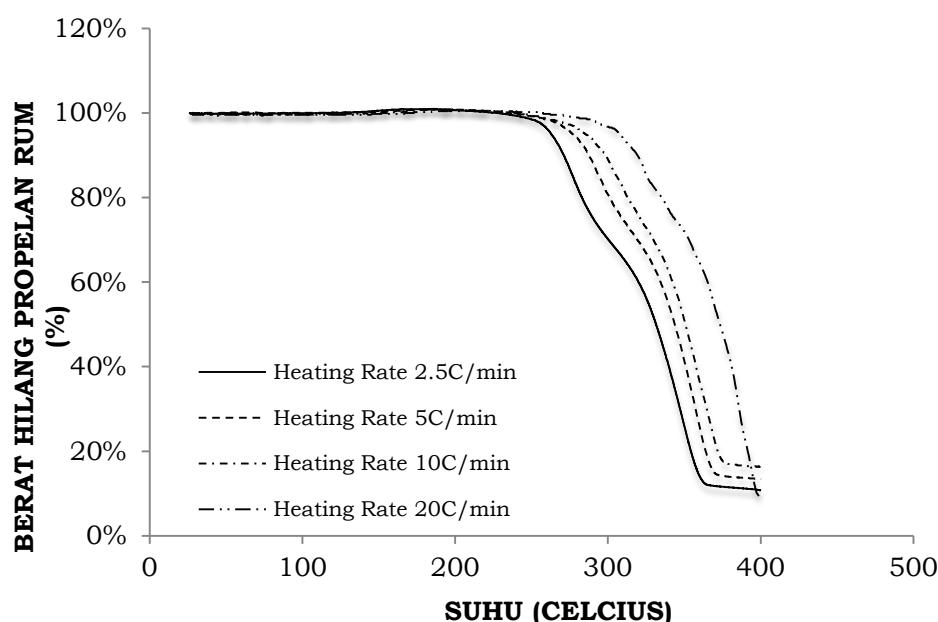
Analisis termogravimetri (TGA) dilaksanakan dengan DTG-60 Shimadzu. Pengujian termal berlangsung pada suhu 30 - 400°C, atmosfer nitrogen berlaju alir

50 ml/menit. Metode Kissinger dan Flynn Wall Ozawa menggunakan empat variasi laju pemanasan yaitu 2,5°C/menit, 5°C/menit, 10°C/menit, dan 20°C/menit. Sementara itu, metode Coats & Redfern hanya menggunakan laju pemanasan 10°C/menit.

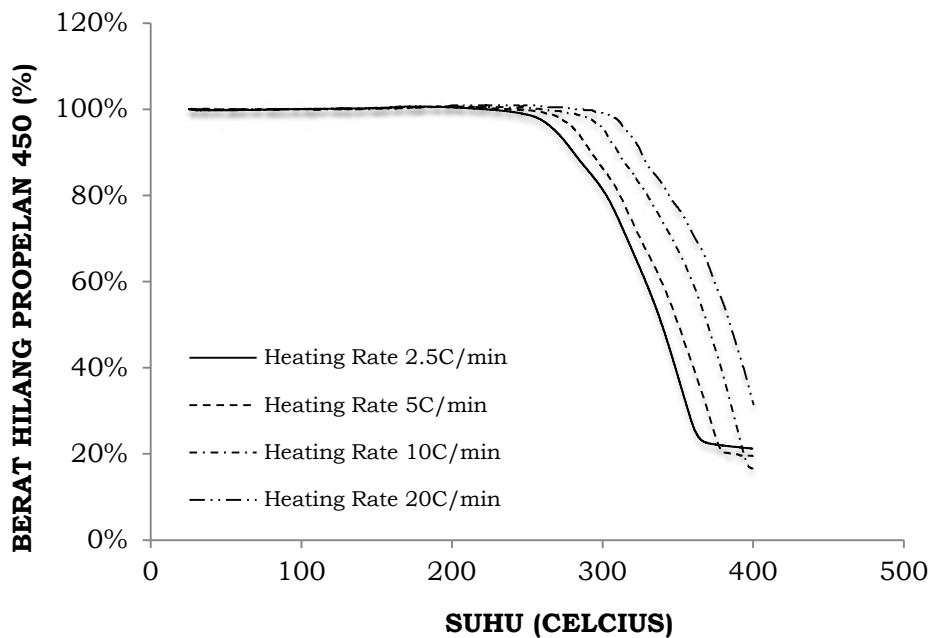
Sampel propelan dipotong kemudian diserut hingga menjadi seperti bubuk yang berukuran seragam. Sampel kemudian diletakkan pada sampel pan aluminium. Material referensi yang digunakan adalah α -Al₂O₃. Berat sampel yang digunakan sekitar 3-11 mg. Energi aktivasi (E) dan faktor pre-eksponensial diperoleh dengan 3 metode yaitu Kissinger, Flynn Wall Ozawa, dan Coats - Redfern.

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

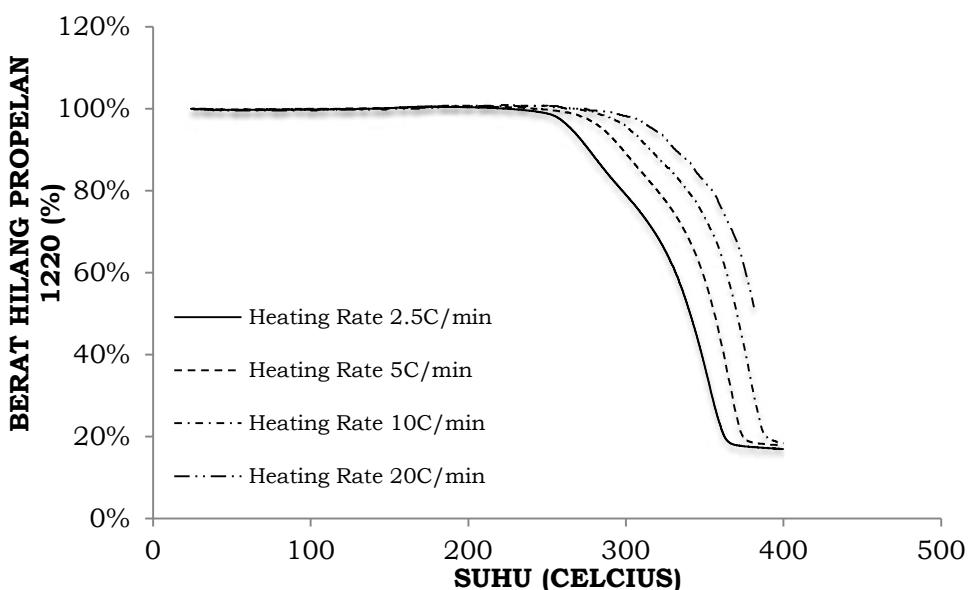
Gambar 4-1 hingga 4-3 menunjukkan kurva TGA propelan RUM, RX 450 dan RX 1220 yang dipanaskan pada atmosfer nitrogen pada laju pemanasan (*heating rate*) 2,5, 5, 10, dan 20 C/menit. Berdasarkan gambar tersebut dapat dilihat bahwa laju pemanasan TGA mempengaruhi proses dekomposisi propelan.



Gambar 4- 1:Kurva TGA propelan RUM dengan laju pemanasan 2,5 C/min; 5 C/min; 10 C/min dan 20 C/min



Gambar 4- 2: Kurva TGA propelan RX 450 dengan laju pemanasan 2,5 C/min; 5 C/min; 10 C/min dan 20 C/min



Gambar 4-3: Kurva TGA propelan RX 1220 dengan laju pemanasan 2,5 C/min; 5 C/min; 10 C/min dan 20 C/min

Suhu dekomposisi propelan cenderung berubah menjadi lebih tinggi ketika laju pemanasan dinaikkan. Hal ini terjadi karena senyawa polimer telah menyerap energi sebelum terdekomposisi sehingga material cenderung terdekomposisi pada suhu yang lebih tinggi (Vasconcelos, Mazur, dkk, 2014). Oleh karena itu, penting untuk melakukan pengamatan proses dekomposisi termal pada laju

pemanasan rendah agar semua proses tahapan dekomposisi terlihat.

4.1 Metode Kissinger

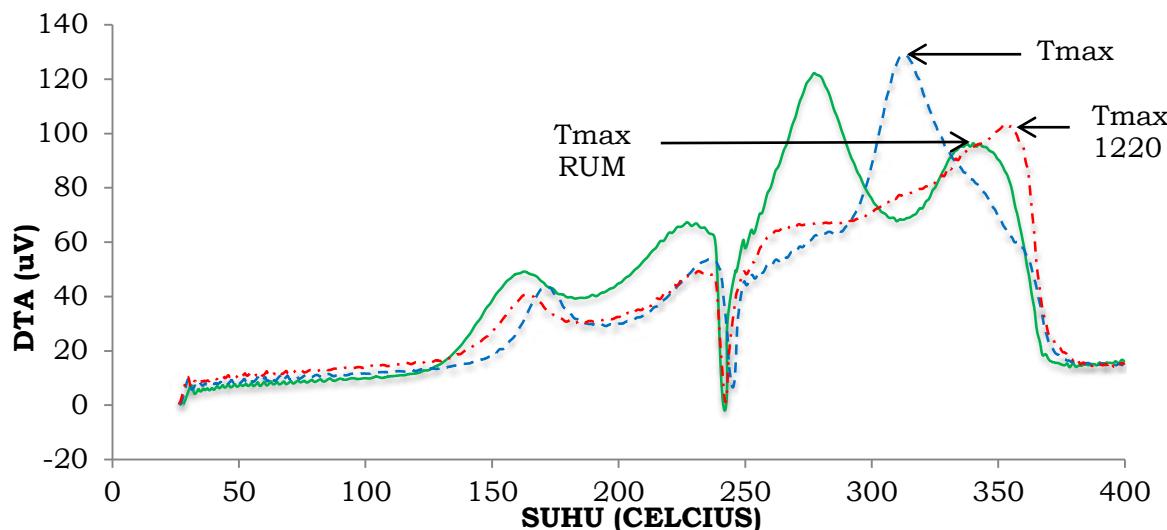
Metode Kissinger adalah metode yang paling sederhana diantara tiga metode yang dibahas pada makalah ini. Jika metode FWO dan Coats - Redfern, membutuhkan kurva TGA, metode Kissinger membutuhkan kurva DTA

sebagai dasar penentuan suhu infleksi (T_{max}). Seperti telah dibahas pada makalah sebelumnya (Dewi dan Azatil, 2016), suhu infleksi propelan terjadi pada puncak eksotermis ketiga kurva DTA, yaitu pada suhu sekitar 300 – 400°C (Gambar 4-4). Sama seperti kurva TGA, suhu infleksi pada kurva DTA juga mengalami pergeseran seiring dengan perubahan laju pemanasan. Suhu infleksi menjadi lebih tinggi pada laju pemanasan tinggi. Perubahan suhu infleksi propelan selama pengujian oleh TGA telah dievaluasi dan disajikan pada Tabel 4-1.

Suhu infleksi propelan RUM terjadi pada puncak eksotermis ketiga pada kurva DTA (termogram). Seperti dikutip dari Liu Leili, Li Fengsheng, dkk (2004), propelan AP/HTPB terdekomposisi dalam dua tahap: dekomposisi parsial dan dekomposisi lengkap. Pada propelan RUM, puncak eksotermis kedua yang terjadi pada suhu diatas 270°C berkaitan

dengan terjadinya dekomposisi parsial dari propelan dan pembentukan produk *intermediate*. Sementara itu, puncak eksotermis ketiga yang terjadi pada suhu di atas 340°C menunjukkan proses dekomposisi lengkap dari produk *intermediate* ke produk *volatile*. Pada propelan RUM, suhu infleksi adalah ketika dekomposisi lengkap terjadi.

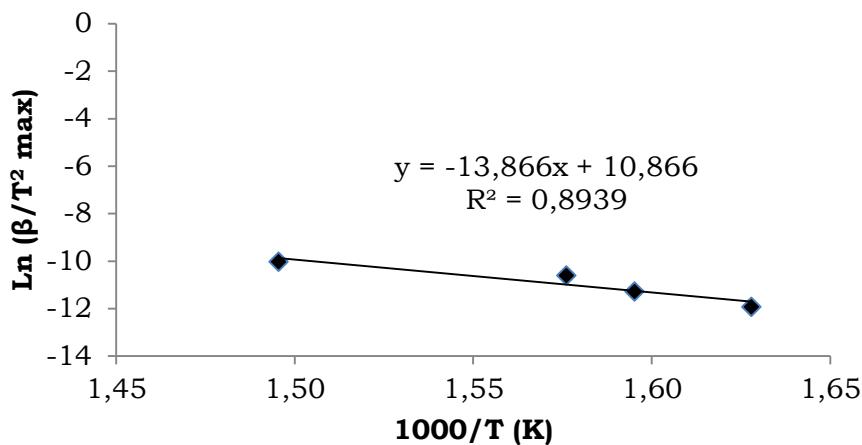
Setelah mengetahui suhu infleksi tiap propelan pada tiap laju pemanasan DTG, selanjutnya dibuat plot linear antara $\ln(\beta/T^2_{max})$ terhadap $1/T_{max}$. Nilai energi aktivasi, E, dapat dihitung dari slope. Sementara itu nilai faktor pre-eksponensial dapat dihitung dari konstanta (c). Gambar 4-5 adalah contoh plot linear antara $\ln(\beta/T^2_{max})$ terhadap $1/T_{max}$ pada propelan RUM. Sementara itu, Tabel 4-4 menyajikan hasil perhitungan energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial dengan metode Kissinger.



Gambar 4- 1: Kurva DTA propelan pada laju pemanasan 2,5 C/min

Tabel 4- 1: SUHU INFLEKSI PROPELAN RUM, RX 450 DAN RX 1220

Laju Pemanasan (β) (C/menit)	Suhu Infleksi, T_{max} (C)		
	RUM	RX 450	RX 1220
2,5	340,16	313,31	352,37
5	352,76	319,33	367,23
10	360,35	338,21	378,09
20	394,56	355,87	413,13



Gambar 4- 2: Plot $\ln(\beta/T^2 \text{ max})$ terhadap $1000/T_{\text{max}}$ propelan RUM pada laju pemanasan 2,5 C/min; 5 C/min; 10 C/min dan 20 C/min

Tabel 4- 2: NILAI ENERGI AKTIVASI DAN FAKTOR PRE-EKSPONENSIAL PROPELAN RUM, RX 450 DAN RX 1220 DENGAN METODE KISSINGER

Jenis Propelan	Energi Aktivasi E (kJ/mol)	R ²	Faktor Pre-eksponensial A (/menit)	LOG A
RUM	115,282	0,8939	7,261E+08	8,861
RX 450	129,973	0,9593	4,950E+10	10,695
RX 1220	109,870	0,9299	1,436E+08	8,157

Tabel 4-2: LAJU PEMANASAN (β) VERSUS T PROPELAN RUM

Laju Pemanasan (β) (C/menit)	T (C) pada konversi (%)			
	5%	10%	15%	20%
2,5	257,64	262,74	270,96	276,93
5	269,66	276,75	287,31	294,06
10	276,92	285,27	298,52	305,69
20	297,63	308,02	319,38	325,57

Tabel 4-3: LAJU PEMANASAN (β) VERSUS T PROPELAN RX 450

Laju Pemanasan (β) (C/menit)	T (C) pada konversi (%)			
	5%	10%	15%	20%
2,5	261,66	268,64	280,00	292,24
5	275,76	282,30	292,29	303,00
10	294,93	301,49	310,00	320,46
20	311,43	315,95	325,00	334,19

Tabel 4-4: LAJU PEMANASAN (β) VERSUS T PROPELAN RX 1220

Laju Pemanasan (β) (C/menit)	T (C) pada konversi (%)			
	5	10	15	20
2,5	260,62	266,01	277,06	287,13
5	278,05	285,79	298,02	309,02
10	293,87	302,32	315,69	328,85
20	309,71	317,42	331,51	343,95

4.2 Metode Flynn Wall Ozawa

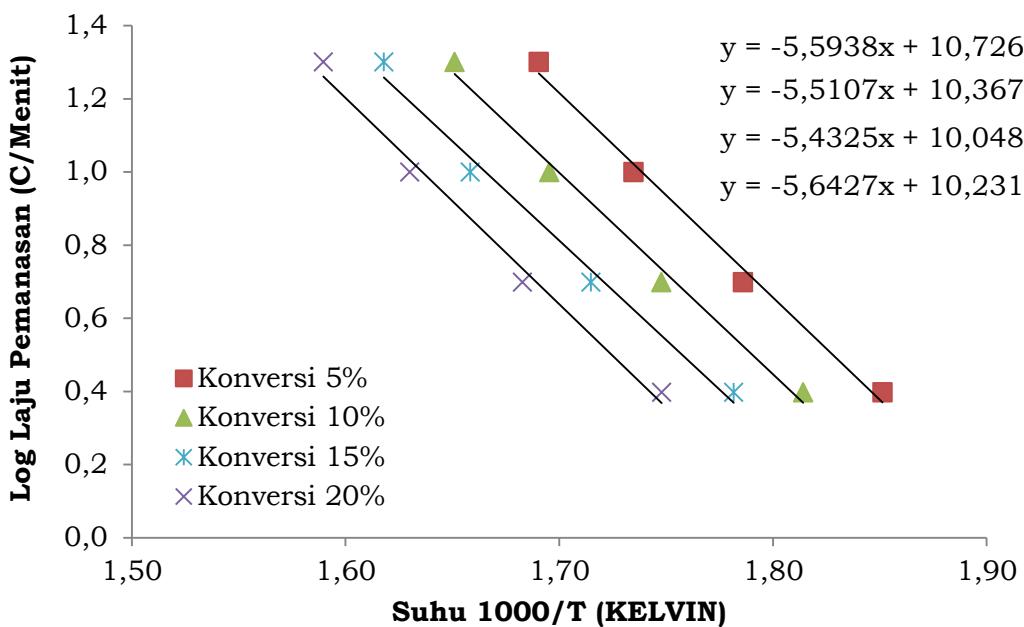
Termogram pada Gambar 4-1 hingga 4-3 telah dievaluasi untuk suhu pada konversi 5%, 10%, 15% dan 20%. Hasil evaluasi disajikan pada Tabel 4-3 hingga 4-5. Selanjutnya plot antara \log laju pemanasan (β) versus $1000/T$ dibuat. Laju konversi dipilih pada 5%-20% karena dalam metode FWO hanya konversi pada jangkauan tersebut yang dapat digunakan (Vasconcelos, Mazur, dkk, 2014). Blaine (2015) juga menjelaskan bahwa konversi yang terjadi di bawah 5% adalah proses hilangnya air, kelembaban dan senyawa volatile, bukan sepenuhnya dekomposisi termal material. Contoh plot \log laju pemanasan (β) terhadap $1000/T$ pada propelan RX 1220 tersaji pada Gambar 4-6. Selanjutnya, nilai energi

aktivasi (E) tiap konversi dan faktor pre-eksponensial (A) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2-9. Hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 4 – 6.

Nilai energi aktivasi yang dihasilkan dengan metode FWO adalah energi aktivasi rata-rata pada konversi 5%, 10%, 15% dan 20%. Nilai energi aktivasi berbeda-beda pada tiap konversi dikarenakan oleh tahapan dekomposisi yang terjadi pada material tersebut. Dekomposisi termal propelan padat adalah proses bertahap. Mekanisme reaksi berubah seiring dengan kenaikan suhu oleh karena itu energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial juga berubah seiring jalannya reaksi.

Tabel 4- 6: NILAI ENERGI AKTIVASI DAN FAKTOR PRE-EKSPOENSIAL PROPELAN RUM, RX 450 DAN RX 1220 DENGAN METODE FLYNN WALL OZAWA

Jenis Propelan	Konversi α	Energi Aktivasi E (kJ/mol)	R ²	Pre-eksponential Factor A (/menit)	LOG A
RUM	5%	115.050	0.971	1.230E+09	9.090
	10%	112.066	0.990	8.110E+08	8.909
	15%	113.985	0.992	1.415E+09	9.151
	20%	108.917	0.989	4.912E+08	8.691
	Nilai Rata-rata	112.505		9.870E+08	8.960
RX 450	5%	108.417	0.996	1.971E+08	8.295
	10%	118.632	0.997	2.314E+09	9.364
	15%	130.790	0.994	2.774E+10	10.443
	20%	134.183	0.989	4.951E+10	10.695
	Nilai Rata-rata	123.005		1.994E+10	9.699
RX 1220	5%	101.766	0.992	4.605E+07	7.663
	10%	100.254	0.992	4.201E+07	7.623
	15%	98.831	0.988	3.154E+07	7.499
	20%	102.655	0.989	6.354E+07	7.803
	Nilai Rata-rata	100.876		4.578E+07	7.647



Gambar 4- 6: Plot log laju pemanasan (β) terhadap $1000/T$ propelan RX 1220

4.3 Metode Coats & Redfern

Sebagai yang sudah dijelaskan sebelumnya, metode Coats-Redfern adalah metode pemanasan tunggal. Nilai parameter kinetika (E dan A) dapat ditentukan hanya dengan sekali percobaan. Pada makalah ini, laju pemanasan $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ dipilih untuk dijadikan dasar perhitungan parameter kinetika. Chen dan Brill (1991) menggunakan laju pemanasan $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ untuk menentukan proses kimia dan kinetika binder propelan dari poliuretan HTPB/Diisosianat (TDI, IPDI dan DDI). Studi tentang mekanisme dekomposisi propelan yang lebih baru dilakukan oleh Vargeese pada tahun 2016. Vargeese menyelidiki pengaruh katalis CuO pada mekanisme dan aktivitas kinetika dekomposisi propelan AP/HTPB/Al. Vargeese menggunakan laju pemanasan TGA sebesar $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ dan metode Coats & Redfern pada pemodelan kinetika dekomposisinya.

Metode Coats & Redfern memiliki satu keistimewaan yaitu dapat digunakan untuk menentukan mekanisme dekomposisi termal suatu material. Energi aktivasi (E) dan faktor pre-eksponensial (A) dihitung menggunakan persamaan 2-10 dengan $g(\alpha)$ adalah

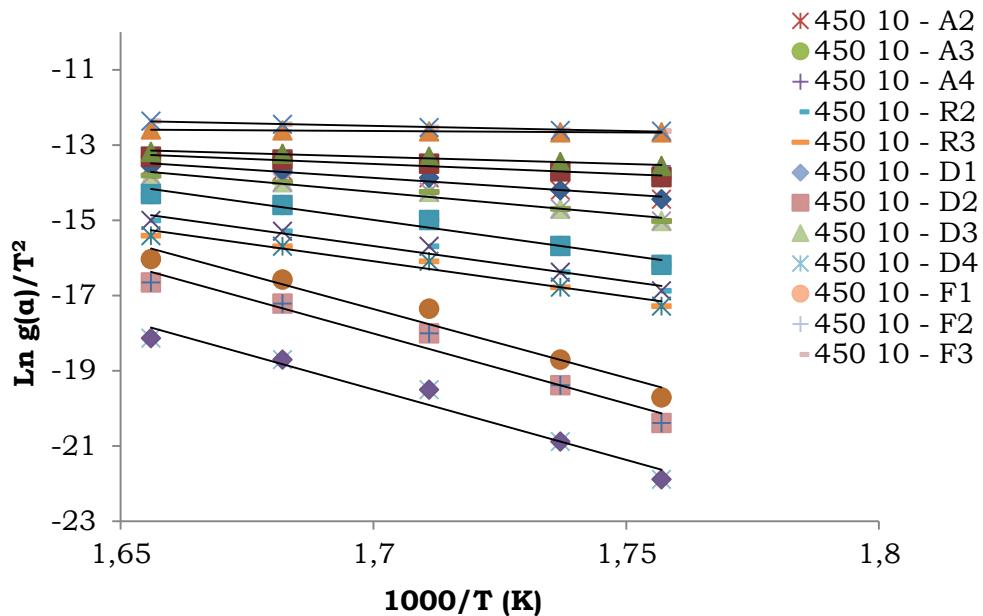
seperti tercantum pada Tabel 2-1. Pada Gambar 4-7 disajikan contoh plot $\log \ln g(\alpha)/T^2$ terhadap $1000/T$ pada propelan RX 450. Hasil perhitungan energi aktivasi dengan berbagai rumus mekanisme dekomposisi $g(\alpha)$ ditampilkan pada Tabel 4-7. Mekanisme dekomposisi termal yang paling mungkin dilihat dari nilai R^2 plot linear dan kedekatannya dengan hasil perhitungan metode FWO (Vasconcelos, Mazur, dkk, 2014). Makin besar nilai R^2 maka model mekanisme dekomposisinya makin mewakili. Hasil perhitungan energi aktivasi (E) dan faktor pre-eksponensial (A) propelan RUM, RX 450 dan RX 1220 dengan metode Coats - Redfern dapat dilihat pada Tabel 4-8.

Berdasarkan Tabel 4-7, mekanisme dekomposisi yang mungkin untuk propelan padat komposit (AP/HTPB) adalah R2 atau R3 atau F1. Chen dan Brill (1991) menggunakan mekanisme F1 pada metode Coats-Redfern untuk memodelkan kinetika dekomposisi binder propelan yang terbuat dari poliuretan HTPB/Diisosianat. Sampel propelan yang dibuat oleh Vargeese (2016) memperlihatkan tiga tahapan dekomposisi. Propelan tanpa katalis CuO nanorods terdekomposisi dengan mekanisme A2 pada tahap pertama lalu D3 pada tahap

kedua dan terakhir F1. Sementara itu propelan dengan katalis CuO nanorods terdekomposisi dengan mekanisme A2 pada tahap pertama dan kedua lalu F1 pada tahap terakhir. Perbedaan yang terjadi antara satu percobaan dengan percobaan lainnya sangat wajar karena komposisi dan spesifikasi bahan penyusun propelan berbeda.

Dari ketiga kemungkinan mekanisme dekomposisi, propelan LAPAN paling mungkin mengalami

dekomposisi tipe F1 (nukleasi acak dengan satu nukleus pada partikel individu). Chen dan Brill (1991) memilih mekanisme F1 pada proses evaluasi kinetika dekomposisi senyawa HTPB/ DI. Sementara itu, Vargeese (2016) juga mendapatkan mekanisme F1 pada Tabel 4-5, tahap terakhir dekomposisi propelan-nya. Pada Tabel 4-8 disajikan rangkuman hasil perhitungan nilai energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial dengan metode Coats & Redfern.



Gambar 4-3: Contoh plot $\log \ln g(a)/T_2$ terhadap $1000/T$ pada propelan RX 450 (laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$)

Tabel 4- 7: ENERGI AKTIVASI PROPELAN RUM, RX 450 DAN RX 1220 PADA BERBAGAI MEKANISME DEKOMPOSISI $g(a)$

Mekanisme	Propelan RUM			RX 450		RX 1220	
	$g(a)$	E (kJ/mol)	R^2	E (kJ/mol)	R^2	E (kJ/mol)	R^2
A2	65.533	0.9989	72.757	0.9622	53.455	0.9745	
A3	40.579	0.9987	45.228	0.9555	32.404	0.9716	
A4	27.998	0.9983	30.820	0.9540	21.856	0.9668	
R2	141.762	0.9994	155.222	0.9668	116.737	0.9813	
R3	140.532	0.9990	155.181	0.9666	116.720	0.9813	
D1	276.582	0.9985	304.243	0.9641	231.254	0.9794	
D2	280.531	0.9988	309.314	0.9641	235.203	0.9806	
D3	90.623	0.9989	100.242	0.9657	74.596	0.9796	
D4	282.751	0.9988	311.201	0.9644	237.373	0.9819	
F1	140.498	0.9990	155.156	0.9667	116.720	0.9814	
F2	4.635	0.6582	6.393	0.9867	2.468	0.7081	
F3	18.859	0.8837	22.519	0.9955	14.693	0.9552	

Tabel 4-8: NILAI ENERGI AKTIVITAS DAN FAKTOR PRE-EKSPONENSIAL PROPELAN RUM, RXS 450 DAN RX 1220 DENGAN METODE COATS-REDFERN

Jenis Propelan	Laju Pemanasan β (C/min)	Energi Aktivasi Ea (kJ/mol)	R ²	Faktor Pre-eksponensial A (/menit)	LOG A
RUM	10	140.498	0.999	3.583E+11	11.554
RX 450	10	155.156	0.967	3.462E+12	12.539
RX 1220	10	116.720	0.981	7.955E+08	8.901

Tabel 4- 9: ENERGI AKTIVASI (E), FAKTOR PRE-EKSPONENSIAL (A) DAN LOG A PROPELAN RUM, 450 DAN RX 1220 DENGAN METODE KISSINGER, FLYNN WALL OZAWA DAN COATS & REDFERN

Jenis Propelan	Kissinger			Flynn Wall Ozawa			Coats & Redfern		
	E (kJ/mol)	A (/menit)	LOG A	E (kJ/mol)	A (/menit)	LOG A	E (kJ/mol)	A (/menit)	LOG A
RUM	115.282	7.26E+08	8.86	112.505	9.87E+08	8.99	140.498	3.58E+11	11.55
RX 450	129.973	4.95E+10	10.69	123.005	1.99E+10	10.30	155.156	3.46E+12	12.53
RX 1220	109.870	1.43E+08	8.15	100.876	4.57E+07	7.66	116.720	7.95E+08	8.90

4.4 Perbandingan Nilai Parameter Kinetika Dekomposisi

Rangkuman nilai parameter kinetika dekomposisi termal pada propelan RUM, RX 450, dan RX 1220 yang sudah diperoleh menggunakan metode Kissinger, Flynn Wall Ozawa dan Coats & Redfern dirangkum pada tabel 4-9. Nilai energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial hasil perhitungan dengan metode Kissinger dan FWO cukup berdekatan namun metode Kissinger memiliki nilai R² yang rendah (dibawah 0,9). Metode Coats & Redfern memberikan nilai energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial yang lebih besar daripada Kissinger dan FWO.

Penelitian tentang penentuan nilai energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial sudah banyak dilakukan. Waesche dan Wenograd (2000) mendapatkan nilai energi aktivasi antara 150-167 kJ/mol untuk propelan dengan 25% polibutadiene/ asam akrilik dan AP 75%. Vargeese (2016) mendapatkan nilai energi aktivasi 129-148 kJ/mol pada tahap pertama dekomposisi propelan dengan katalis CuO nanorods. Goncalves (2013) mendapatkan nilai energi aktivasi 126-134 kJ/mol dan nilai faktor pre-eksponensial 2,04 x 10¹⁰ /menit untuk

propelan AP/HTPB. Liu Leili, Li Fengsheng, dkk (2004) mendapatkan nilai energi aktivasi 100-172 kJ/mol pada propelan AP/HTPB yang ditambahkan katalis nano bubuk logam. Sementara itu, Babar dan Malik (2014) memperoleh nilai energi aktivasi 127,1 kJ/mol dan nilai faktor pre-eksponensial 2,79 x 10⁹/min untuk propelan AP/HTPB.

Berdasarkan referensi tersebut maka dapat disimpulkan bahwa nilai energi aktivasi hasil perhitungan pada penelitian ini masih relevan mengingat perbedaan spesifikasi material dan komposisi yang digunakan. Energi aktivasi propelan berada pada rentang wajar (50 – 300 kJ/mol) dan nilai faktor pre-eksponensial (yang ditandai dengan nilai log A) juga berada pada rentang wajar (8 – 30) (Blaine, 2015).

Energi aktivasi RX 1220 < propelan RUM < propelan RX 450. Energi aktivasi propelan RX 1220 adalah yang terendah. Hal ini semakin mengukuhkan hipotesis yang dibuat pada makalah sebelumnya bahwa penggunaan AP trimodul akan memberikan efek katalitik pada propelan. Ukuran partikel AP yang lebih kecil membuat luas permukaan AP makin besar. Selain itu, penggunaan AP trimodal membuat susunan partikel AP

lebih kompak dalam mengisi ruang kosong antar *network* polimer binder propelan. Hal ini membuat proses dekomposisi propelan dapat berlangsung lebih cepat dan propelan menjadi lebih reaktif. Untuk memulai dekomposisi termal, propelan RX 1220 membutuhkan energi yang lebih kecil daripada propelan RUM dan RX 450.

RX 450 memiliki nilai energi aktivasi tertinggi, bahkan lebih tinggi dari propelan RUM. Hal ini menarik karena, propelan RX 450, sama seperti propelan RX 1220, menggunakan aditif Al, seharusnya juga menunjukkan efek katalitik. Seperti dijelaskan pada jurnal sebelumnya (Dewi dan Yulia, 2016), penambahan logam Al terbukti memberikan efek katalitik karena terbukti menghilangkan terbentuknya produk antara (*intermediate product*) pada dekomposisi propelan AP/HTPB yang ditandai dengan hilangnya kurva eksotermis produk antara pada suhu sekitar 277°C.

Katalis seharusnya menurunkan energi aktivasi sehingga mempercepat dan mempersingkat proses dekomposisi (Vargeese, 2016). Namun tidak selamanya penambahan katalis akan menurunkan energi aktivasi. Hal ini juga terjadi, salah satunya, pada penelitian Babar dan Malik (2014). Babar dan Malik menggunakan katalis MgO sebanyak 2% pada propelan AP/HTPB. Energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial propelan berkatalis MgO ternyata lebih tinggi dari propelan tanpa katalis. Tingginya energi aktivasi pada propelan RX 450 diduga karena penggunaan AP bimodal dengan ukuran partikel besar (400 μ m dan 200 μ m). AP berukuran partikel besar memberikan efek katalitik yang lebih rendah.

Seperti sudah disebutkan sebelumnya, faktor pre-eksponensial ketiga propelan memiliki tren yang sama dengan energi aktivasi walaupun dihitung menggunakan tiga metode yang berbeda. Faktor pre-eksponensial propelan RX 1220 < propelan RUM < propelan

RX 450. Faktor pre-eksponensial menunjukkan frekuensi tumbukan antar atom yang terjadi per menit. Semakin besar nilai faktor pre-eksponensial (A), semakin besar nilai konstanta laju reaksi karena nilai A berbanding lurus dengan laju/konstanta reaksi (k).

5 KESIMPULAN

Metode Kissinger, Flynn Wall Ozawa, dan Coats & Redfern dapat dijadikan metode penentuan parameter kinetika dekomposisi termal yang terpercaya. Energi aktivasi propelan LAPAN secara umum berkisar antara 100,876 – 155,156 kJ/mol sementara faktor pre-eksponensial berkisar antara $4,57 \times 10^7$ – $3,46 \times 10^{12}$ /min.

Metode Kissinger dan FWO memberikan nilai energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial yang mirip sedangkan metode Coats & Redfern memberikan nilai energi aktivasi yang lebih tinggi dari kedua metode yang lain. Sementara itu, nilai R^2 pada grafik plot perhitungan energi aktivasi metode Kissinger lebih rendah daripada metode Flynn Wall Ozawa dan Coats & Redfern,

Berdasarkan metode Coats & Redfern, mekanisme dekomposisi termal yang paling mungkin terjadi pada propelan LAPAN adalah F1 (nukleasi acak dengan satu nukleus pada partikel individu). Energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial propelan RX 1220 adalah terendah dari ketiga sampel. Hal ini membuktikan bahwa penggunaan AP trimodul memiliki efek katalitik yang menurunkan besarnya energi aktivasi. Propelan RX 1220 lebih mudah terdekomposisi (lebih mudah bereaksi) daripada propelan RUM dan RX 450.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan pada Ka Pustekroket Drs. Sutrisno, M.Si dan Kabid Program dan Fasilitas Dr. Heru Supriyatno selaku pembimbing. Ucapan terima kasih juga ditujukan pada rekan-rekan di Lab Insulasi Termal, dan Lab Proses Propelan, Pustekroket, LAPAN.

DAFTAR RUJUKAN

- Aboulkas, A and Harfi, K. EL., 2008. *Study of Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Moroccan Tarfaya Oil Shale and It's Kerogen*, Oil Shale, Vol 2, No.4 : 426 – 443.
- Babar, Zaheer Ud-din and Abdul Qadeer Malik, 2014. *Thermal Decomposition and Kinetic Evaluation of Composite Propellant Material Catalyzed with Nano Magnesium Oxide*, NUST Journal of Engineering Science, Vol 7 No 1 : 5 – 14.
- Bawase, M.A; Khandaskar, H.L; Kenjale, V.G; Saraf, M.R., 2012. *Application of Thermo-Gravimetric Analysis as a Laboratory Tool for Prediction of Relative Life of Polymers*, AdMet Paper No. CM 002 : 1 - 6.
- Blaine, George, 2015. *Practical Aspects of Kinetics Determination by Thermal Analysis*. TAWebinar by TA Instruments, <https://www.youtube.com/watch?v=ofsy6Ggj4PY>, diakses pada 28 Oktober 2016.
- Cai, Weidong; Thakre, Piyus; and Yang, Vigor, 2008. *A Model of AP/HTPB Composite Propellant Combustionin Rocket Motor Environment*, Combustion Science and Technology, 180 : 2143 – 2169.
- Chen, J.K and Brill, T.B., 1991. *Chemistry and Kinetics of Hydroxyl-terminated Polybutadiene (HTPB) and Diisocyanate- HTPB Ploymers During Slow Decomposition and Combustion-like Conditions*, Combustion and Flame, 87 : 217 – 232.
- Dewi, Wiwiek Utami dan Yulia Azatil Ismah, 2016. *Dekomposisi Termal Propelan Komposit Berbasis Amonium Perklorat / Hydroxy Terminated Polybutadiene*, Jurnal Teknologi Dirgantara, Vol 14, No. 1 : 17 – 24.
- Fuente, Jose Luis, 2009. *An Analysis of The Thermal Aging Behaviour in High Performance Energetic Composites Through The Glass Transition Temperatur*, Polymer Degradation and Stability, 94 : 664 – 669.
- Goncalves, R.F.B.; Rocco, J.A.F.F dan Iha, K., 2013. *Thermal Decomposition Kinetics of Aged Solid Propellant Based on Ammonium Perchlorate – AP/HTPB Binder*. 325 – 342 pp In Elkordy, Amal Ali (Ed). *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*. InTech, Vienna.
- Kakumanu, Lalith V; Yadav, Narendra; Karmakar, Srinibas, 2014. *Combustion Study of Composite Solid Propellants Containing Metal Phthalocyanines*, International Journal of Aerospace Science, 3 (2) : 21 – 36.
- Leili, Liu; Fengsheng, Li; Linghua, Tan; Min, Li dan Yi, Yang, 2004. *Effects of Metal and Composite Metal Nanopowders on The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate (AP) and The Ammonium Perchlorate/ Hydroxyterminated Polybutadiene (AP/HTPB) Composite Solid Propellant*, Chinese J. Chem. Eng., 12 (4) : 595 – 598.
- Majda, Dorota; Korobov, Alexander; Fileks, Urszula; Midgley, Paul; dkk, 2008. *Low-Temperature Thermal Decomposition of Large Single Crystals of Ammonium Perchlorate*, Chemical Physical Letters, 454 : 233 – 236.
- Mullen, J. Christine, 2010. *Composite Propellant Combustion With Low Aluminum Agglomeration*, Disertasi Doktoral University of Illinois. Illinois. 203 hlmn.
- Pilawka, Ryszard dan Maka, Honorata, 2014. *Kinetics of Thermal Decomposition of Isocyanate-Epoxy materials Crosslinked in The Presence of 1-ethylimidazole Accelerator*. <http://en.www.ichp.pl/attach.php?id=2424> diunduh: 14 Agustus 2015
- Sengupta, Rajatendu; S. Sabharwal; Anil K; Bhowmick, Tapan K; dan Chaki, 2006. *Thermogravimetric Studies on Polyamide-6,6 Modified by Electron Beam Irradiation and by Nanofillers*, Polymer Degradation and Stability, 91 : 1311 – 1318.
- Sinditskii, Valery P dan Egorsev, Viacheslav Yu, 2010. *Combustion Mechanism and Kinetic of Thermal Decomposition of Amonium Chlorate and Nitrite*, Central

- European Jurnal of Energetic Material, 7 (1) : 61 – 75.
- Vargeese, Anuj A, 2016. *A Kinetics Investigation on The Mechanism and Activity of Copper Oxide Nanorods on The Thermal Decomposition of Propellants, Combustion and Flame*, 163 : 354 – 360.
- Vasconcelos, Gubran da Cuncha, Rogerio Lago Mazur, Bruno Ribeiro, Edson Coccieri Botelho, dan Michelle Leali Costa, 2014. *Evaluation of Decomposition Kinetics of Poly (Ether-Ether-Ketone) by Thermogravimetric Analysis*, Materials Research, 17 (1) : 227 – 235.
- Waesche, R.H.W., dan J. Wenograd, 2000. *Calculation of Solid-Propellant Burning Rates from Condensed-Phase Decomposition Kinetics*, Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol 36 (1) : 125 – 134.
- Wang, Xiu-Li, Ke-Ke Yang, Yu-Zhong Wang, Bo Wu, Ya Liu, Bing Yang, 2003. *Thermogravimetric Analysis of The Decomposition of Poly(1,4-dioxan-2-one)/Strach Blends*, Polymer Degradation and Stability, 81 : 415 – 421.

