



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II. 1 Plasticizer

Plasticizer merupakan bahan kimia yang dapat merubah sifat fisik suatu polimer. Oleh karena itu, ketika plasticizer ditambahkan ke dalam polimer seperti polivinil klorida (PVC), polimer tersebut menjadi lebih lunak dan dapat digunakan untuk berbagai keperluan lainnya. Plasticizer bekerja dengan cara menurunkan gaya tarik antarmolekul antar rantai polimer. Ketika ditambahkan ke dalam matriks polimer, molekul plasticizer menyisip di antara rantai-rantai polimer, sehingga jarak antar rantai meningkat dan interaksi gaya van der Waals berkurang. Akibatnya, rantai polimer dapat bergerak lebih bebas, menjadikan bahan lebih fleksibel, elastis, dan mudah dibentuk pada suhu yang lebih rendah. Semakin tinggi konsentrasi plasticizer yang ditambahkan, umumnya semakin besar pula penurunan kekakuan dan peningkatan kelenturan material tersebut.

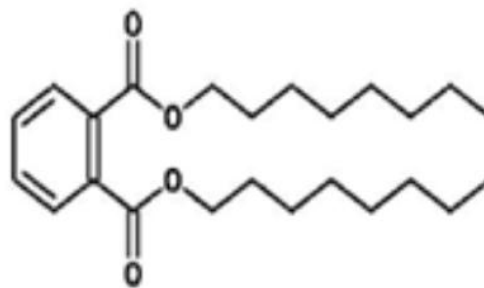
Selain meningkatkan fleksibilitas, plasticizer juga berperan penting dalam memperbaiki sifat prosesabilitas polimer. Dengan viskositas yang menurun, bahan polimer menjadi lebih mudah diproses pada tahap ekstrusi, pencetakan, atau pembentukan film. Namun, pemilihan jenis plasticizer harus disesuaikan dengan jenis polimernya, karena tidak semua plasticizer kompatibel dengan setiap polimer. Ketidakcocokan ini dapat menyebabkan migrasi plasticizer ke permukaan produk, yang berdampak pada penurunan sifat mekanik, perubahan tampilan, serta berkurangnya umur pakai produk plastik. Jenis-jenis plasticizer yang umum digunakan antara lain *phthalate ester* (seperti *dioctyl phthalate* atau DOP), *adipate ester*, *citrate ester*, dan *phosphate ester* (Bonifacio et al., 2023)

II. 2 Jenis Jenis Plasticizer dan Aplikasinya

Berikut merupakan jenis-jenis plasticizer yang umum digunakan diantara lain, *dioctyl phthalate* (DOP), *dioctyl terephthalate* (DOTM), *diisononyl phthalate* (DINP), dan *trioctyl trimellitate* (TOTM)

A. *Diethyl Phthalate* (DOP)

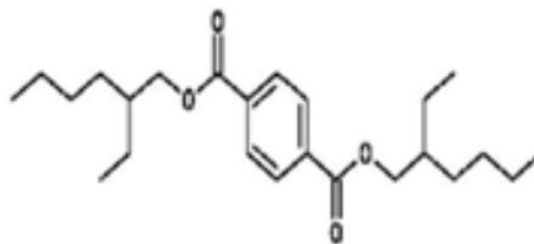
Diethyl Phthalate (DOP) merupakan plasticizer tipe *phthalate* yang disintesis dari reaksi esterifikasi *phthalic anhydride* dengan *2-ethylhexanol*. DOP berfungsi untuk meningkatkan fleksibilitas, daya lentur, dan kemampuan alir (*flowability*) pada polimer. Plasticizer ini paling banyak digunakan pada PVC fleksibel untuk aplikasi seperti kabel listrik, selang industri, lantai vinyl, kulit sintetis, serta aditif pada plastisol dan pelapis. Namun, penggunaannya kini dibatasi pada produk medis dan anak-anak karena isu toksisitas dan potensi migrasi ke lingkungan (Tang, 2023).



Gambar II.1 Struktur Kimia DOP

B. *Diethyl Terephthalate* (DOTP)

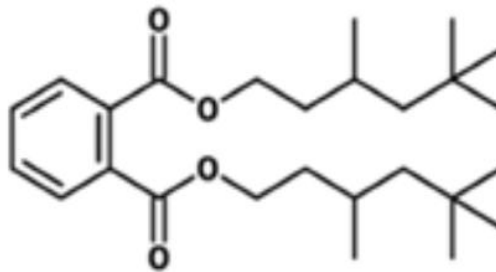
Diethyl Terephthalate (DOTP) merupakan plasticizer *non-phthalate* yang dibuat melalui esterifikasi *terephthalic acid* atau *terephthalic anhydride* dengan *2-ethylhexanol*. DOTP banyak digunakan sebagai alternatif ramah lingkungan pengganti DOP karena memiliki toksisitas dan migrasi lebih rendah. Aplikasinya meliputi PVC fleksibel untuk mainan anak, produk *food-contact*, lantai vinyl, kabel listrik, serta pelapis otomotif. DOTP kini diproduksi secara massal untuk menggantikan plasticizer berbasis *phthalate* di banyak sektor industri (David, 2023).



Gambar II.2 Struktur Kimia DOTP

C. *Diisononyl Phthalate* (DINP)

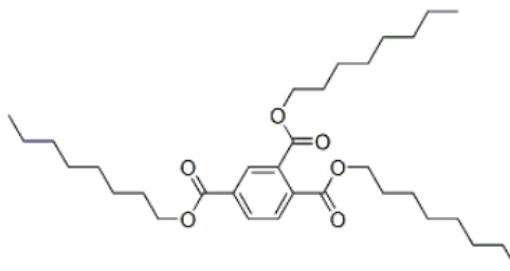
Diisononyl Phthalate (DINP) merupakan plasticizer tipe *phthalate* hasil esterifikasi *phthalic anhydride* dengan *isononyl alcohol*. DINP memiliki kestabilan panas dan volatilitas yang lebih baik dibanding DOP, sehingga lebih tahan terhadap migrasi dan degradasi. Karena sifat tersebut, DINP banyak digunakan dalam PVC fleksibel, seperti kabel listrik, lantai, kulit sintetis, serta *automotive interior parts*. Selain itu, DINP juga digunakan pada *sealant*, *adhesive*, dan karet sintetis untuk meningkatkan fleksibilitas dan daya tahan terhadap suhu tinggi (Basini, 2024)



Gambar II.3 Struktur Kimia DINP

D. *Trioctyl Trimellitate* (TOTM)

Trioctyl Trimellitate (TOTM) adalah plasticizer tipe trimellitat ester trifungsi yang disintesis dari *trimellitic anhydride* dan alkohol rantai panjang (*2-ethylhexanol*) yang terkenal karena volatilitas sangat rendah, migrasi minimal, dan stabilitas termal tinggi, sehingga cocok sebagai plasticizer performa-tinggi untuk aplikasi suhu tinggi atau jangka panjang seperti kabel otomotif, kabel bawah tanah, film PVC khusus, dan pelapis insulasi; sifat difusi TOTM di PVC lebih rendah dibanding banyak *phthalate* sehingga sering dipilih untuk aplikasi medis / *food-contact* yang sensitif terhadap migrasi, namun evaluasi toksikologi dan ekotoksitas TOTM terus dilakukan untuk memastikan profil keselamatan jangka Panjang (Lai, 2012)



Gambar II.4 Struktur Kimia TOTM

II. 3 Proses Esterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi kimia antara asam karboksilat dan alkohol yang menghasilkan senyawa ester dan air sebagai produk samping. Reaksi ini termasuk dalam golongan reaksi kondensasi, karena melibatkan penggabungan dua molekul dengan pelepasan satu molekul kecil, biasanya air. Dalam konteks industri, proses esterifikasi sering digunakan untuk memproduksi senyawa yang memiliki nilai tambah tinggi, seperti plasticizer, biodiesel, aroma sintetis, dan pelarut organik. Secara umum, reaksi ini berlangsung lambat pada suhu kamar, tetapi dapat dipercepat dengan adanya katalis asam seperti asam sulfat (H_2SO_4) atau katalis logam alkoksida, seperti titanium isopropoksida ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) yang umum digunakan dalam industri polimer dan plasticizer

Reaksi esterifikasi dimulai dengan protonasi gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) pada asam karboksilat oleh katalis asam, sehingga meningkatkan sifat elektrofilik atom karbon pada gugus karbonil. Alkohol kemudian masuk atom karbon tersebut, membentuk intermediat tetrahedral. Selanjutnya, terjadi serangkaian reaksi transfer proton, dan akhirnya gugus hidroksil ($-\text{OH}$) dari asam karboksilat terlepas bersama dengan salah satu atom hidrogen dari alkohol membentuk molekul air. Sisa struktur yang tersisa adalah ester, dengan gugus fungsi $-\text{COOR}$ (di mana R berasal dari alkohol). Reaksi ini bersifat reversibel, sehingga dalam praktik industri biasanya dilakukan penghilangan air secara kontinu agar kesetimbangan bergeser ke arah pembentukan produk ester (Wypych, 2023).

II. 4 Katalis-Katalis untuk Plasticizer

Terdapat tiga jenis katalis yang umum digunakan pada proses pembuatan plasticizer yaitu asam sulfat (H_2SO_4), *methanesulfonic acid* (MSA) dan *tetraisopropyl titanate* (TIPT)

A. Asam Sulfat (H_2SO_4)

Asam sulfat merupakan asam mineral kuat yang banyak digunakan sebagai katalis homogen dalam reaksi esterifikasi karena kemampuannya memprotonasi gugus karbonil pada asam atau anhidrida sehingga mempercepat pembentukan ikatan ester. Katalis ini memiliki keunggulan berupa aktivitas tinggi dan biaya rendah, namun bersifat sangat korosif dan dapat menimbulkan reaksi samping seperti dehidrasi alkohol menjadi olefin pada suhu tinggi. Salah satu contohnya yaitu penggunaan katalis H_2SO_4 pada pembuatan DOP (*Diethyl Phthalate*) dari *Phthalic Anhydride* dan *2-Ethylhexanol* (Li et al, 2007).

B. *Methanesulfonic Acid* (MSA)

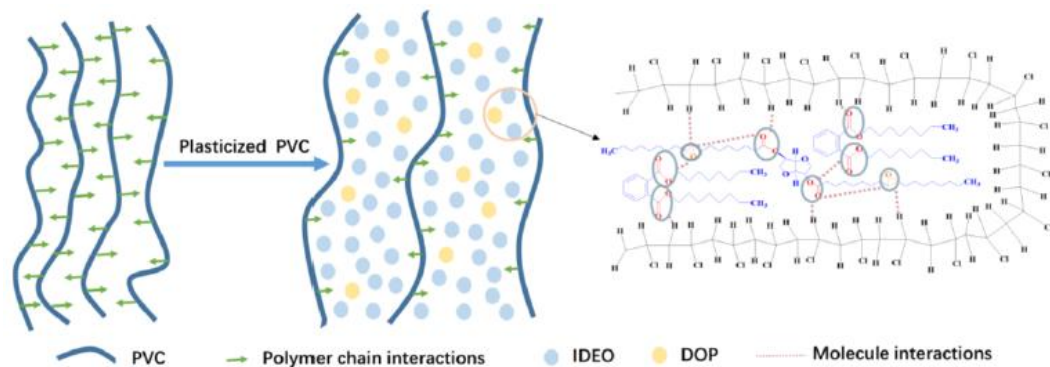
Methanesulfonic acid adalah asam organik kuat dari golongan asam sulfonik yang bersifat non-oksidatif, tidak mudah menguap, serta lebih ramah lingkungan dibandingkan asam mineral konvensional. MSA bekerja dengan cara memprotonasi gugus karbonil mirip seperti H_2SO_4 , namun memberikan hasil reaksi yang lebih bersih tanpa pembentukan produk samping dehidrasi alkohol. Karena itu, MSA sering digunakan sebagai alternatif katalis pada reaksi esterifikasi untuk menghasilkan plasticizer dengan kemurnian tinggi. Salah satu contohnya yaitu penggunaan katalis MSA pada pembuatan DBP (*Dibutyl Phthalate*) dari PA (*Phthalic Anhydride*) dengan *Butyl Alcohol* dan juga pembuatan DIBP (*Diisobutyl Phthalate*) dari PA (*Phthalic Anhydride*) dengan *Isobutyl Alcohol* (Skrzypek et al., 2010).

C. *Tetraisopropyl Titanate* (TIPT)

Tetraisopropyl titanate merupakan senyawa organometalik titanium yang berfungsi sebagai katalis tipe Lewis acid, mampu mengaktifkan gugus karbonil atau alkohol melalui pembentukan kompleks koordinasi, sehingga

mempercepat reaksi esterifikasi maupun transesterifikasi. Katalis ini sangat efisien untuk alkohol rantai panjang dan substrat kurang reaktif seperti terephthalic anhydride, serta mampu bekerja pada suhu lebih rendah dengan hasil ester yang lebih tinggi. Salah satu contohnya yaitu TIPT digunakan sebagai katalis pada proses pembuatan DOTP (*Dioctyl Terephthalate*) dari *Terephthalic Anhydride* (TPA) dan *2-Ethylhexanol* (2EH) (Altun, 2022).

II. 5 Mekanisme Plastisasi



Gambar II.5 Mekanisme Plastisasi Antara Plasticizer dan PVC

Pada saat sebelum plastisasi struktur PVC murni yang rantai polimernya tersusun rapat dan saling berinteraksi kuat melalui gaya dipol-dipol antar gugus C-Cl, sehingga PVC bersifat kaku dan memiliki ruang bebas (*free volume*) yang sangat kecil. Setelah ditambahkan plasticizer seperti DOP dan IDEO, molekul plasticizer menyusup di antara rantai PVC dan memperlemah interaksi antar rantai, menciptakan ruang bebas tambahan yang memungkinkan rantai bergerak lebih bebas. Interaksi gugus polar ester dan epoksi dari plasticizer dengan atom H atau Cl pada PVC melalui gaya van der Waals dan ikatan hidrogen lemah, sementara rantai alkil panjang berperan sebagai pelumas molekuler. Peningkatan *free volume* akibat penambahan plasticizer ini menurunkan suhu transisi kaca (T_g), sehingga PVC menjadi lebih fleksibel, lunak, dan mudah dibentuk (Huang, 2024).