

SINTESIS DAN KARAKTERISASI MONOMER PENGGANTI OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE DARI HIDROLISIS SENYAWA DICHLORODIMETHYLSILANE

DIMAS SANDI^{1,*}, SONI SETIADJI^{2,3}, DIBA GRACE AULIYA¹, ULFA FAUZIAH¹, VIRA FUJI ARINI¹ DAN
RISDIANA¹

¹Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang km 21 Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat, Indonesia 45363

²Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Gunung Djati Bandung, Jl. A. H. Nasution No. 105 Cibiru, Bandung, Jawa Barat, Indonesia 40614

³Program Doktor, Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang km Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang km 21 Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat, Indonesia 45363

Abstrak. *Polydimethylsiloxane* (PDMS) merupakan bahan penting yang sering digunakan dalam bedah *vitrectomy* sebagai cairan pengganti *vitreous humor*. PDMS telah berhasil disintesis menggunakan monomer *Octamethylcyclotetrasiloxane* (D4) dan *Hexamethyldisiloxane* (MM) melalui metode *Ring-Opening Polymerization* (ROP) yang telah kami laporkan sebelumnya. Namun, monomer D4 tersebut sulit diperoleh di Indonesia dan harganya relative mahal. Dalam penelitian ini, kami telah berhasil mensintesis monomer pengganti D4 melalui hidrolisis *Dichlorodimethylsilane* (DCMS). Proses hidrolisis diawali dengan mencampurkan DCMS dan *dichloromethane* (DCM). *Milli-Q water* kemudian ditambahkan kedalam campuran tersebut secara perlahan dengan rasio DCM: *milli-Q water* sebesar 2:1. Reaksi hidrolisis berlangsung dalam sistem refluks berpendingin selama 120 menit melalui pemanasan. Sampel monomer yang dihasilkan transparan dan berminyak. Sampel monomer dikarakterisasi untuk mendapatkan nilai viskositas, tegangan permukaan, indeks bias dan gugus fungsi.

Kata kunci: *D4 monomer, dichlorodimethylsilane, hidrolisis, polydimethylsiloxane, vitreous humor.*

Abstract. *Polydimethylsiloxane* (PDMS) is an important material that is often used in *vitrectomy* surgery as a *vitreous* substitute. Previously, PDMS has been successfully synthesized using monomers of *Octamethylcyclotetrasiloxane* (D4) and *Hexamethyldisiloxane* (MM) through *Ring-Opening Polymerization* (ROP) method. However, D4 monomer are difficult to obtain in Indonesia and relatively expensive. In this study, we have successfully synthesized alternative monomer for D4 through the hydrolysis of *Dichlorodimethylsilane* (DCMS). The hydrolysis process begins with mixing DCMS and *dichloromethane* (DCM). After that, *milli-Q water* was added slowly with 2:1 ratio of DCM : *milli-Q water*. The hydrolysis reaction was carried out in a stirred reflux system for two hours under heating. The monomer sample was transparent and oily. Monomer sample was characterized to obtain the value of viscosity, surface tension, refractive index and functional groups.

Keywords: *D4 monomer, dichlorodimethylsilane, hydrolysis, polydimethylsiloxane, vitreous humor*

1. Pendahuluan

Vitreous humor (VH) adalah cairan viskoelastik transparan yang mengisi kompartemen posterior mata, menutupi retina, badan siliaris, dan lensa mata. VH menyumbang hingga 80% dari volume bola mata dimana 99% komposisinya terdiri dari air dan sisanya adalah campuran kolagen, protein, garam dan gula [1,2]. Walaupun rasio air terhadap kolagen sangat jauh berbeda yaitu air sebesar 99% dan kolagen ~0,1%, VH memiliki konsistensi seperti jeli atau fase gel. VH melakukan peran penting dalam melindungi mata, terutama untuk menjaga bentuk mata tetap bulat. VH juga bersentuhan dengan retina, yaitu jaringan peka cahaya di belakang mata yang bertindak seperti film

*email : dimas17001@unpad.ac.id

kamera. VH sekarang diketahui memiliki lebih dari sekedar fungsi pengisian ruang dan memberikan dukungan mekanis ke jaringan mata di sekitarnya. Karena sifat viskoelastiknya, VH mampu bertindak sebagai peredam kejut yang efisien terhadap benturan fisik dan tekanan. VH membantu menjaga retina tetap di tempatnya [2-5]. Fungsi fisiologis lain dari VH yaitu termasuk menyediakan nutrisi untuk kebutuhan metabolisme lensa mata, berpartisipasi dalam koordinasi pertumbuhan mata, serta menjamin transparansi optik [4].

Gangguan paling serius yang melibatkan VH adalah ablasi retina. Ablasi retina terjadi ketika cairan menyusup melalui robekan retina, menyebabkan retina 'terkelupas' dari lapisan pendukung [2]. Ablasi retina merupakan kondisi mata yang sangat serius yang dapat menyebabkan kehilangan penglihatan secara permanen. Saat retina pada lapisan neurosensori terlepas dari belakang mata, suplai nutrisi dan oksigen akan terhenti yang menyebabkan matinya jaringan [6]. Perawatan ablasi retina dilakukan dengan prosedur pembedahan *vitrectomy*. Bedah *vitrectomy* merupakan pengangkatan gel vitreous dengan mesin *vitrectomy* secara mekanis kemudian menggantinya dengan cairan pengganti [7]. Cairan pengganti VH berbentuk seperti gel dan berfungsi untuk mengisi rongga antara lensa dan epitel pigmen retina, menstabilkan struktur mata, posisi retina dan juga dapat mengembalikan ketajaman penglihatan [8-10].

Terdapat beberapa cairan pengganti *vitreous humor* yang telah digunakan pada bedah *vitrectomy*, diantaranya adalah *Perfluorocarbon Liquid (PFC)* [11], *Hydrogels* [12], *Heavy Silicone Oil (HSO)* [13] dan *Silicone oil* [14]. *Silicone oil* belakangan ini banyak digunakan karena memiliki kemampuan untuk mempertahankan gaya adhesi antara retina dan epitel pigmen retina [14-16]. Selain itu *silicone oil* mempunyai sifat yang stabil dalam sistem hidup karena sifat intrinsiknya, yaitu kestabilan termal dan tidak melekat pada jaringan tubuh [17]. *Silicone oil* juga memiliki sifat alami yang *biocompatible*, jernih, transparan dan tidak beracun [18]. Di Indonesia, terdapat dua jenis *silicone oil* yang sering digunakan dalam pembedahan vitreoretinal, yaitu viskositas rendah 1300 cSt dan viskositas tinggi 5500 cSt [19,20]. Sebelumnya kedua jenis *silicone oil* tersebut telah berhasil disintesis dan ditemukan bahwa semua sifatnya mirip dengan produk komersial [21].

PDMS atau *Silicone oil* dapat disintesis dengan berbagai cara, salah satunya dengan menggunakan metode *Ring-Opening Polymerization (ROP)* [22-24]. D4 lebih sering digunakan sebagai monomer untuk mensintesis PDMS melalui metode polimerisasi pembukaan cincin [25]. Monomer D4 dapat disintesis dari proses hidrolisis DCMS yang menghasilkan dimetilsiloksan siklik [26].

Senyawa dimetilsiloksan siklik dari D4 sangat sulit ditemukan di Indonesia sehingga menimbulkan kendala dalam memproduksi PDMS. Untuk mengatasi masalah ini, monomer D4 harus disintesis sebelum dibuat PDMS. Senyawa dimetilsiloksan siklik umumnya disintesis melalui proses hidrolisis DCMS [27]. Dari hidrolisis, pembentukan jenis dimetilsiloksan siklik umumnya disertai dengan pembentukan jenis dimetilsiloksan linier yang dapat dikontrol selama hidrolisis menggunakan pelarut organik [28]. Pada penelitian ini, kami mensintesis monomer dari DCMS melalui proses hidrolisis.

2. Metode Penelitian

Reaksi hidrolisis dilakukan dengan mencampurkan 25 mL DCMS, 100 mL *dichloromethane* (DCM). *Milli-Q water* ditambahkan perlahan kedalam DCMS dan DCM dengan perbandingan DCM dan *milli-Q water* adalah 2:1. Reaksi hidrolisis dilakukan pada sistem refluks yang diaduk dan dipanaskan selama 120 menit. Dari proses tersebut didapatkan produk samping berupa HCl, sisa air dan sisa prekursor untuk kemudian dipisahkan dari campuran reaksi menggunakan corong pisah.

Pelarut DCM dipisahkan dari campuran reaksi menggunakan *rotatory evaporator* melalui pemanasan 40°C untuk mendapatkan senyawa monomer.

Sampel hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan spektrometer FTIR *Perkin Elmer Spectrum 100* untuk mendeteksi gugus fungsi dari monomer, viskometer SEKONIK VISCOMATE model VM-10A-MH untuk mengukur viskositas, refraktometer AS ONE I-500 (Brix 0~90%) untuk mengukur indeks bias dan *surfauge* untuk mengukur tegangan permukaan. Sebagai perbandingan, produk komersial D4 akan dikarakterisasi dengan metode yang sama.

3. Hasil dan Pembahasan

Reaksi hidrolisis DCMS menghasilkan senyawa monomer yang memiliki *yield* sebesar 42,998% setelah dipisahkan melalui *rotatory evaporator*. Nilai *yield* monomer dari hidrolisis menunjukkan bahwa proses hidrolisis masih perlu ditingkatkan. Tabel 1 menunjukkan nilai tegangan permukaan, viskositas dan indeks bias untuk sampel monomer berikut perbandingannya dengan monomer D4 komersial.

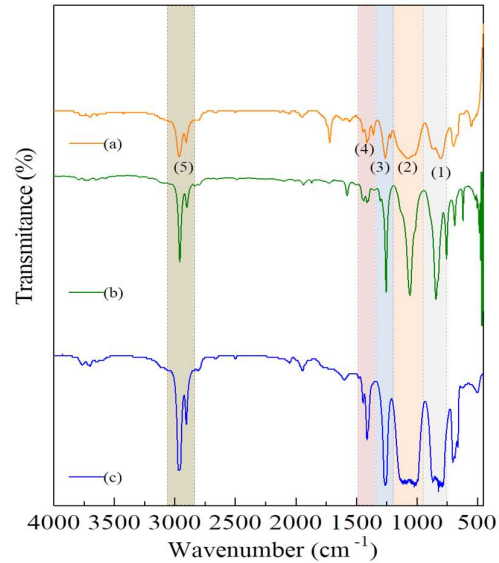
Tabel 1. Karakterisasi fisis sampel monomer dan D4 komersial

Sampel	DCMS (mL)	DCM (mL)	Waktu (Menit)	Suhu (°C)	Viskositas (mPa.s)	Tegangan Permukaan (mN/m)	Indeks Bias
Monomer	25	100	120	65	464	21	1,4032
D4 Komersial [26]	-	-	-	-	2,25	18	1,3950

Pada Tabel 1 hasil pengukuran indeks bias dan tegangan permukaan sampel monomer memberikan masing-masing nilai yang lebih tinggi dibandingkan dengan produk komersial D4. Hasil pengukuran viskositas menunjukkan sampel monomer memiliki nilai viskositas 464 mPas, yang mana nilai ini jauh lebih tinggi dibandingkan dengan viskositas produk komersial D4. Hasil hidrolisis DCMS telah membentuk senyawa monomer dimetilsiloksan yang saling berikatan melalui gugus hidroksil (-OH) akibat proses pemanasan diatas titik didih DCM selama hidrolisis hingga menyebabkan viskositas sampel monomer menjadi meningkat.

Gambar 1 menunjukkan spektrum infra merah (IR) sampel monomer. Produk komersial D4 memiliki getaran pada ikatan Si-C dan CH₃ pada 843,1 cm⁻¹ (1), getaran ikatan Si-O-Si pada 1058,5 cm⁻¹ (2), getaran ikatan CH₃ berasal dari Si-CH₃ pada 1254,3 cm⁻¹ (3) dan pada 1412,3 cm⁻¹ (4) dan getaran CH dari CH₃ pada 2900,7cm⁻¹ dan 2958,9 cm⁻¹ (5) [26]. Pola serapan gugus fungsi sampel monomer berbeda dengan produk komersial D4. Pada sampel monomer, getaran ikatan deformasi asimetrik CH₃ yang berasal dari Si-CH₃ (4) memiliki intensitas yang kuat dan tajam sedangkan senyawa siklik D4 memiliki intensitas yang sangat lemah [26]. Selain itu pada sampel monomer getaran ikatan Si-O-Si (2) memiliki puncak yang melebar dan cenderung menyerupai puncak Si-O-Si pada PDMS. Hasil karakterisasi tersebut menunjukkan bahwa sampel monomer telah terpolimerisasi yang mana dibuktikan pula oleh nilai viskositas sampel monomer yang jauh lebih tinggi dibandingkan viskositas monomer D4. Secara umum pola puncak serapan dan intensitas sampel monomer yang telah kami sintesis menyerupai pola serapan IR dari PDMS [24]. Oleh karena itu, monomer dengan nilai viskositas yang tinggi ini kemungkinan dapat mensintesis PDMS dengan waktu yang lebih cepat dibandingkan dengan monomer D4 komersial. Gugus fungsi dan bilangan

gelombang sampel monomer yang telah kami sintesis diberikan pada Tabel 2 dan terdapat pergeseran kecil bilangan gelombang pada serapan gugus fungsi khas senyawa monomer dimetilsiloksan. Gambar 2 menunjukkan sampel monomer hasil sintesis yang jernih dan berminyak yang menyerupai monomer komersial D4.



Gambar 1. Spektrum FTIR (a) sampel monomer, (b) D4 komersial [26] dan (c) PDMS komersial [24].

Tabel 2. Gugus fungsi sampel monomer dan D4 komersial

	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		
		Sampel Monomer	D4 Komersial [26]	PDMS Komersial [24]
(1)	Si-C stretching dan CH ₃ rocking	802,9863,6	843,1	792 823,8
(2)	Si-O-Si stretching	1071,5	1058,5	1022,8
(3)	CH ₃ symmetric deformation of Si-CH ₃	1260,5	1254,3	1263
(4)	CH ₃ asymmetric deformation of Si-CH ₃	1412,5 1439,0	1412,3 1439,0	1412,3
(5)	CH stretching of CH ₃	2906,1 2963,4	2900,7 2958,3	2905,5 2971,7



Gambar 2. Sampel monomer hasil hidrolisis

4. Kesimpulan

Sampel monomer pengganti D4 berhasil disintesis melalui proses hidrolisis DCMS disertai pemanasan selama 120 menit dan menghasilkan *yield* sebesar 42,998%. Tegangan permukaan dan indeks bias sampel monomer lebih tinggi dibandingkan dengan monomer D4 komersial. Selain itu, viskositas sampel monomer juga jauh lebih tinggi dibandingkan viskositas monomer D4 komersial. Bila dibandingkan dengan monomer D4 komersial, spektrum hasil karakterisasi FTIR sampel monomer menunjukkan adanya sedikit pergeseran kecil bilangan gelombang pada puncak khususnya. Namun, pola serapan FTIR sampel monomer ternyata lebih menyerupai pola serapan PDMS. Oleh karena itu, monomer dengan nilai viskositas yang tinggi ini kemungkinan dapat mensintesis PDMS dengan waktu yang lebih cepat dibandingkan dengan monomer D4 komersial.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kemenristek Dikti untuk dukungan dana penelitian skema “Penelitian Dasar” dengan kontrak no. 1207/UN6.3.1/PT.00/2021, dan Academic Leadership Grant Universitas Padjadjaran 2021, kontrak no. 1959/UN6.3.1/PT.00/2021.

Daftar Pustaka

- [1] F.H. Grus, S.C. Joachim, N.P. feiffer, *Proteomics in ocular fluids*. *Proteomics Clin. Appl.* 1 (2007) 876–888.
- [2] Vision Eye Institute, *The Vitreous Humour*, (2017) Australia: Vision Eye Institute.
- [3] Queen Elizabeth Hospital Birmingham, *Vitreotomy Eye Surgery*, (2013), <http://www.uhb.nhs.uk/Downloads/pdf/PiVitreotomy.pdf>. 03 Februari 2021.
- [4] H. Lund-Andersen, B. Sander, *The vitreous*, in: Kaufman, P.L., Alm, A. (Eds.), *Adler’s Physiology of the Eye*, Mosby, St. Louis, MO (2003), pp. 291–316.
- [5] Berman, E. R., in: Graymore, C. N. (Ed.), *Biochemistry of the Eye*, Plenum Press, New York (1991), pp. 291–307.
- [6] Stat Pearls. (2020, December 19). *Retinal Detachment*. Stat Pearls; Stat Pearls Publishing. <https://www.statpearls.com/ArticleLibrary/viewarticle/28444>.
- [7] S. G. Schwartz, H. W. Flynn, *Pars plana vitrectomy for primary rhegmatogenous retinal detachment*, *Clinical ophthalmology (Auckland, N.Z.)* (2008) Mar.
- [8] S. Andriafi, S. Iwan, and P. Djoggi, *The Application Of Silicone Oil As An Intraocular Tamponade In Vitreoretinal Surgery At Cicendo Eye Hospital*, *Buletin Seminar Retina Vol. II No.1* (2006) 12-15.
- [9] S. Soni, S. Eko, J.S. Putri, F. Husna, Fitrilawati, S. Norman, and Risdiana, *Uji Stabilitas Bahan Polydimethylsiloxane*, *Jurnal Material dan Energi Indonesia Vol. 09, No. 01* (2019) 8-17 Departemen Fisika Universitas Padjadjaran.
- [10] B. Josip, K. Damir, I. Dorotea, S. Vladimir, Sisljagic, and B. Mario, 2005, *Effect of Intraocular Silicone Oil on Ocular Tissue*, *Coll. Antropol.* 29 (2005) Suppl. 1 : 51-54 UDC

- 617.749.
- [11] Q. Yu, K. Liu, L. Su, X. Xia, and X. Xu, 2014, *Perfluorocarbon liquid: its application in vitreoretinal surgery and related ocular inflammation*, BioMed Research International, vol. (2014), Article ID 250323, 6 pages.
- [12] S. Kirchhof, A. M. Goepferich, and F. P. Brandl, *Hydrogels in ophthalmic applications*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol. 95(2015) Part B, pp. 227–238, Review.
- [13] A. M. Jousen, S. Rizzo, B. Kirchhof et al., *Heavy silicone oil versus standard silicone oil in as vitreous tamponade in inferior PVR (HSO Study): interim analysis*, Acta Ophthalmologica, vol. 89, no. 6 (2011), pp. e483–e489.
- [14] R. W. Kim and C. Bauman, *Anterior segment complications related to vitreous substitutes*, Ophthalmology Clinics of North America, vol. 17, no. 4(2004), pp. 569–576.
- [15] F. Barca, T. Caporossi T, S. Rizzo, *Review Article Silicone Oil: Different Physical Properties and Clinical Applications*. Biomed Research International (2014).
- [16] T. T. Kleinberg, R. T. Tzekov, L. Stein, N. Ravi, and S. Kaushal, *Vitreous substitutes: a comprehensive review*, Survey of Ophthalmology, vol. 56, no. 4(2011), pp. 300–323.
- [17] B. Julia, C. Gervais, E. Cordoncillo, F. Babonneau, & M. Curie, *Synthesis and Characterization of Transparent PDMS - Metal-Oxo Based Organic - Inorganic Nanocomposites*. 20 (2003), 3026–3034.
- [18] S. Halldorsson, E. Lucumi, R. Gómez-sjöberg, & R.M.T. Fleming, *Biosensors and Bioelectronics Advantages and challenges of micro fluidic cell culture in polydimethylsiloxane devices*. Biosensors and Bioelectronic, 63 (2015), 218–231.
- [19] A. Kartasasmita, W. Kusdiono, R. Virgana, S. Boesorie, *In vivo emulsification analysis of 1000 cs and 5000 cs silicone oil after rhegmatogenous retinal detachment vitrectomy surgery*, Open J. Ophthalmology 7(2017), 231–239.
- [20] H.S. Nusa, W. Astuti, A.S. Kartasasmita, R. Virgana, N. Syakir, A. Bahtiar, L. Safriani, Risdiana, *Characterization of optical and structure properties of polydimethylsiloxanes*, Mater. Sci. Forum 827 (2015), 99–104.
- [21] S. Setiadji, Fitrilawati, A.N. Fauza, A. Ardi, R.S. Novianti, N. Syakir, Waslaluiddin, I. Rahayu, A.S. Kartasasmita, Risdiana, *Optimization of Polydimethylsiloxane Synthesized Parameters as Vitreous Humour Substitutes*, Materials Science Forum ISSN: 1662-9752, Vol. 966 (2019), pp 189-193 doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.966.189.
- [22] Fitrilawati, A.N. Fauza, A. Ardi, R.M. Novianti, N. Syakir, A.S. Kartasasmita, Risdiana, *Effect of KOH concentration on characteristics of polydimethylsiloxane synthesized by ring opening polymerization method*, J. Phys.: Conf. Ser. 1080, Mater. Sci. Forum 966 (2018) 189–193.
- [23] S. Setiadji, Z.M. Agasa, D.G. Auliya, Fitrilawati, N Syakir, Risdiana et al, *Synthesis and Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) with Medium Viscosity via Ring-Opening Polymerization*, Mater. Sci. Forum 1028 (2021), 346-351.
- [24] D.G. Auliya, S. Setiadji, Z.M. Agasa, Fitrilawati, N Syakir, Risdiana, *Synthesis of Low Viscosity Polydimethylsiloxane Using Low Grade of Octamethylcyclotetrasiloxane*, Mater. Sci. Forum 1028 (2021), 365-370.
- [25] G.G. Giordano, M.F. Refojo, *Silicone oils as vitreous substitutes*, Prog. Polym. Sci. 23 (1998), 509–532.
- [26] S. Setiadji, E. Sumiyanto, Fitrilawati, N. Syakir, A. R. Noviyanti, I. Rahayu, and Risdiana, *Synthesis of Polydimethylsiloxane and Its Monomer from Hydrolysis of Dichlorodimethylsilane*, Key Engineering Materials 860 (2020), 234-238.
- [27] D. Seyferth, C. Prud'homme, G.H. Wiseman, *Cyclic polysiloxanes from the hydrolysis of dichlorosilane*, Inorg. Chem. 22 (1983), 2163-2167.
- [28] C.L. Roux, H. Yang, S. Wenzel, S. Grigoras, M.A. Brook, *Using "anhydrous" hydrolysis to favor formation of hexamethylcyclotrisiloxane from dimethyldichlorosilane*, Organometallics 17 (1998), 556–564.