

Poznań, 09.12.2016 r.

**Raport z badania FT-IR, NMR i GPC próbek co-poli(dimetylo)(metylowinylo)siloksanów.
Dotyczy zamówienia nr 38/TT/2016.**

1. Opis metody przygotowania próbek.

W zależności od wykorzystywanej techniki analitycznej próbki poddano badaniom bez stosowania jakichkolwiek czynności przygotowawczych (analiza FT-IR), rozpuszczono w tetrahydrofuranie otrzymując około 10% roztwory (analiza GPC) lub rozpuszczono w deuterowanym chloroformie (analiza NMR)

2. Opis metody badawczej.

Widma w podczerwieni rejestrowano na aparacie FT-IR firmy Bruker model Tensor 27 wyposażonym w jednodobiciową przystawkę ATR Golden Gate firmy SPECAC. Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej z rozdzielczością 2 cm^{-1} w zakresie od 500 do 4000 cm^{-1} zbierając po 32 skany dla próbki i tła.

Rozdziałów chromatograficznych techniką GPC dokonano z wykorzystaniem aparatu Waters Alliance 2695 wyposażonego w detektor refraktometryczny (Waters 2414 RI) oraz zestaw trzech kolumn (Waters Styragel HR1, HR2 i HR4 $7.8 \times 300\text{ mm}$) w układzie szeregowym. Jako eluentu użyto THF ($0,6\text{ mL/min}$). Temperatura detektora - 40°C , temperatura pieca kolumn 35°C . Wielkości mas polimerów i współczynników polidispersji oznaczono w oparciu o krzywą kalibracyjną dla standardów polistyrenowych (Shodex) w zakresie od $1,31 \times 10^3$ and $3,64 \times 10^6\text{ Da}$.

Analiz NMR rejestrowano na spektrometrze Varian XL 300 w temperaturze pokojowej stosując deuterowany chloroform (CDCl_3) jako rozpuszczalnik.

Do wyznaczenia masy polimerów wykorzystano wyniki pomiarów GPC podczas gdy wyniki analiz NMR i FT-IR posłużyły odpowiednio do określenia budowy polimerów i stosunku ilości jednostek dimetylowych ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) i metylowinylowych ($\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$). Udział procentowy odpowiednich jednostek w polimerze wyznaczono na podstawie stosunku pól powierzchni pasm przy 1250 i 1598 cm^{-1} obecnych na widmach badanych próbek.

3. Wyniki analiz

Wyniki analiz GPC zebrano w poniższej tabeli:

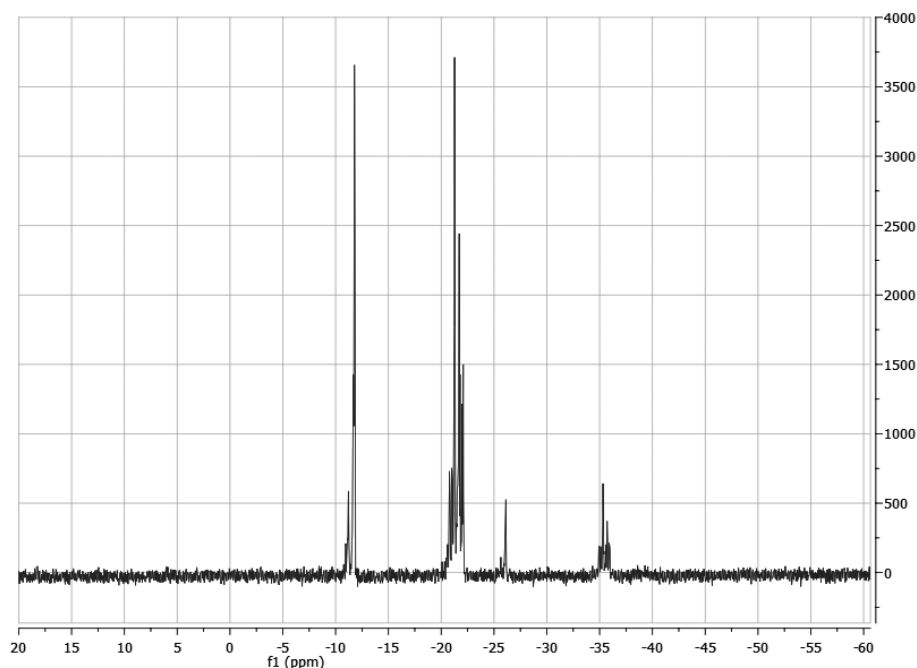
Oznaczenie próbki	Mn	Mw	PDI	%	Uwagi
MV 10000	1131	1314	1,2	90,3	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 2	3589	5447	1,5	95,5	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 3	5460	15290	2,8	95,6	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 4	5422	10362	1,9	95,1	Obecne frakcje wysoko i niskocząsteczkowe
Próbka 5	2872	4019	1,4	93,3	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 6	2208	3025	1,4	100	-
Próbka 7	3799	5923	1,6	93,8	Obecne frakcje wysoko i niskocząsteczkowe
Próbka 8	3988	5769	1,7	91,7	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 9	3578	4442	1,2	98,1	Obecne frakcje niskocząsteczkowe

Próbka 10	7211	12292	1,6	100	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 11	6546	10122	1,6	100	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 12	5927	9154	1,5	95,5	Obecne frakcje niskocząsteczkowe

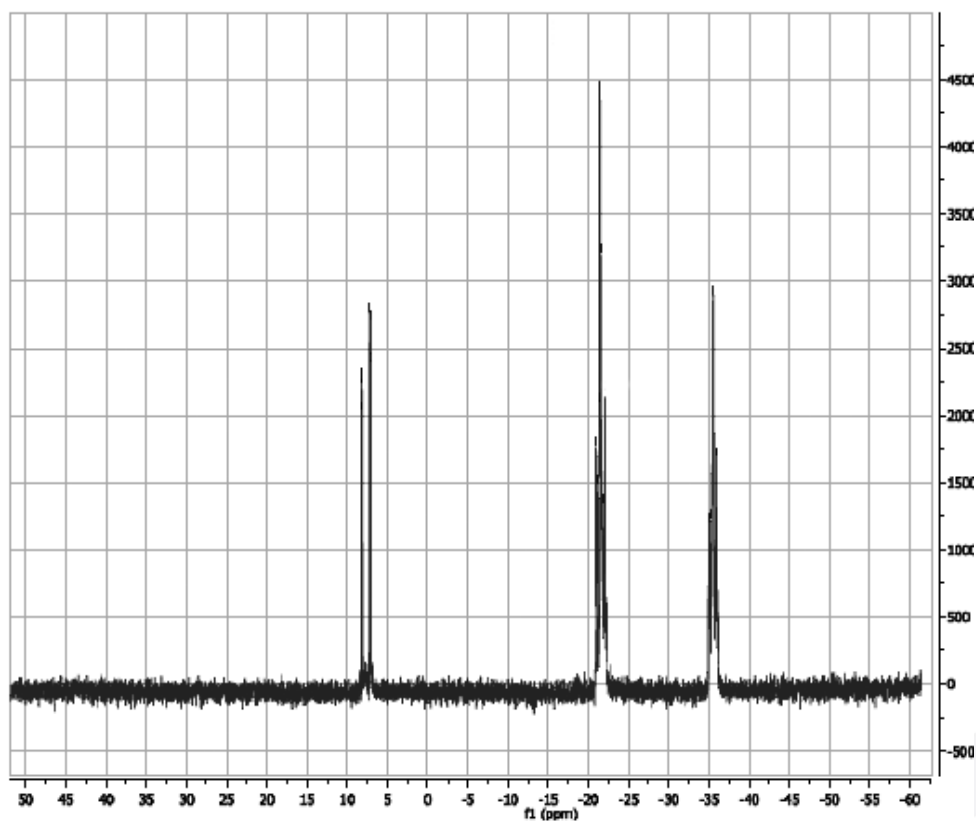
Na podstawie przesunięć chemicznych obecnych na widmach ^{29}Si NMR badanych próbek ustalono prawdopodobną budowę polimerów. Przyjęto odpowiednio, że o obecności:

- terminalnych grup $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około 7 ppm
- terminalnych grup $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -5 ppm
- jednostek $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -17 do -22 ppm
- jednostek $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$ świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -34 do -38 ppm

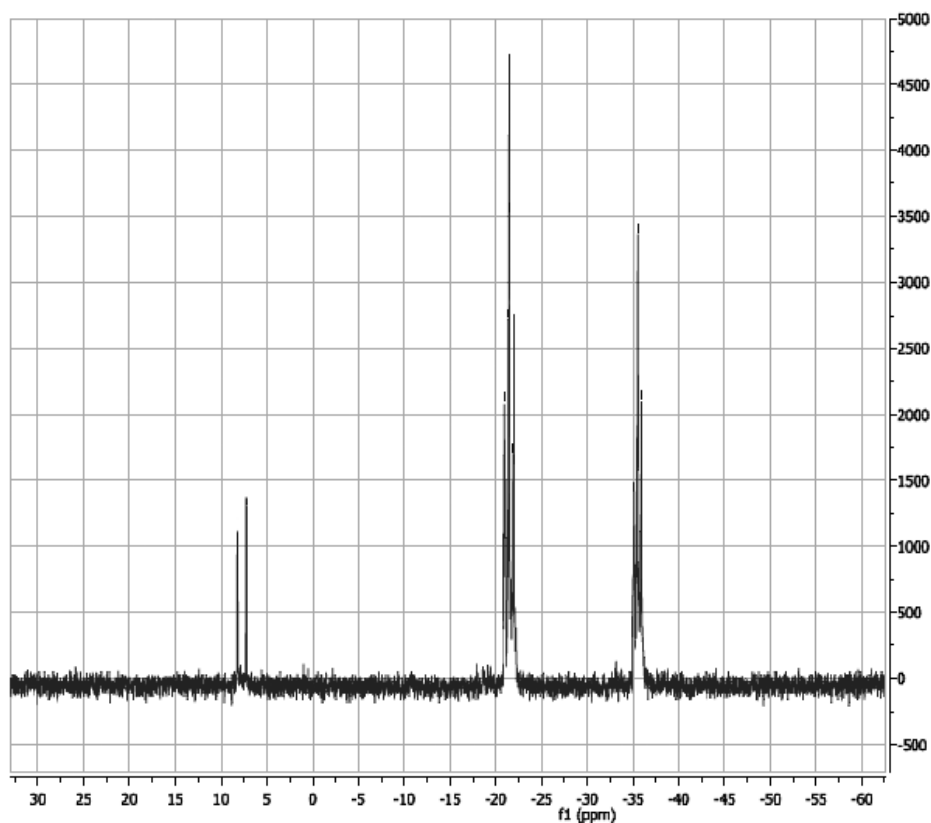
Oznaczenie próbki	Grupy terminalne		Łańcuch główny		UWAGI
	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$	
MV 10000	-	-	+	+	Obecne terminalne grupy silanowe
Próbka 2	-	+	+	+	-
Próbka 3	-	+	+	+	-
Próbka 4	-	+	+	+	-
Próbka 5	-	+	+	+	-
Próbka 6	-	+	+	+	-
Próbka 7	-	+	+	+	-
Próbka 8	-	+	+	+	-
Próbka 9	-	+	+	+	-
Próbka 10	-	+	+	+	-
Próbka 11	-	+	+	+	-
Próbka 12	-	+	+	+	-



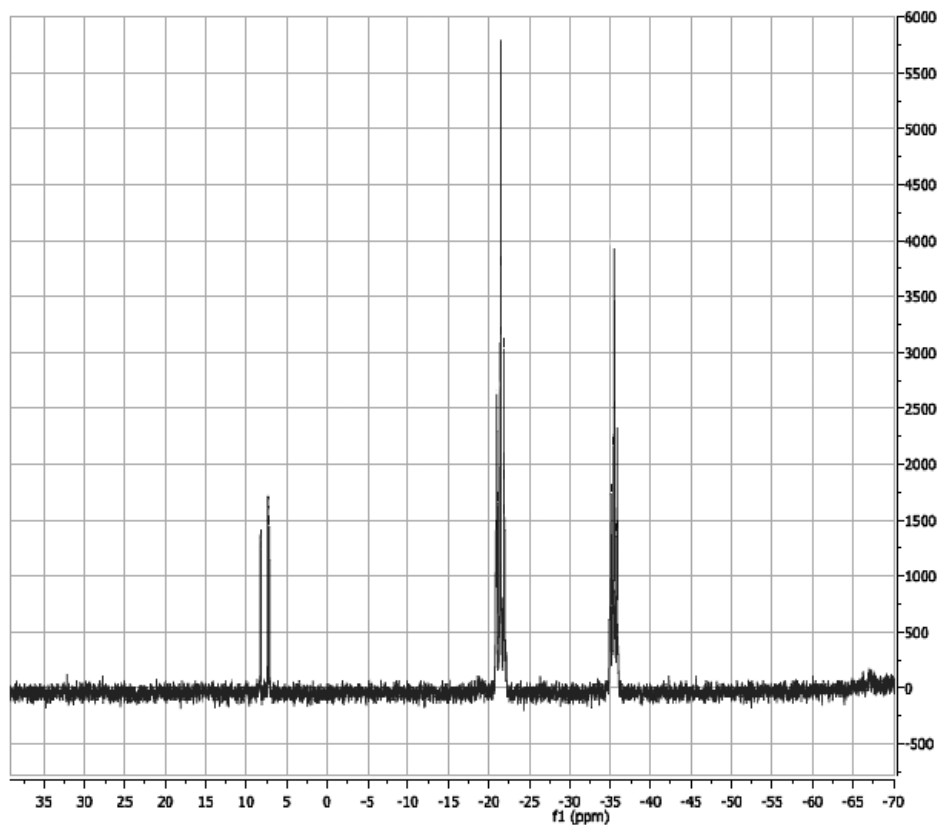
Rys. 1. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka MV 10000.



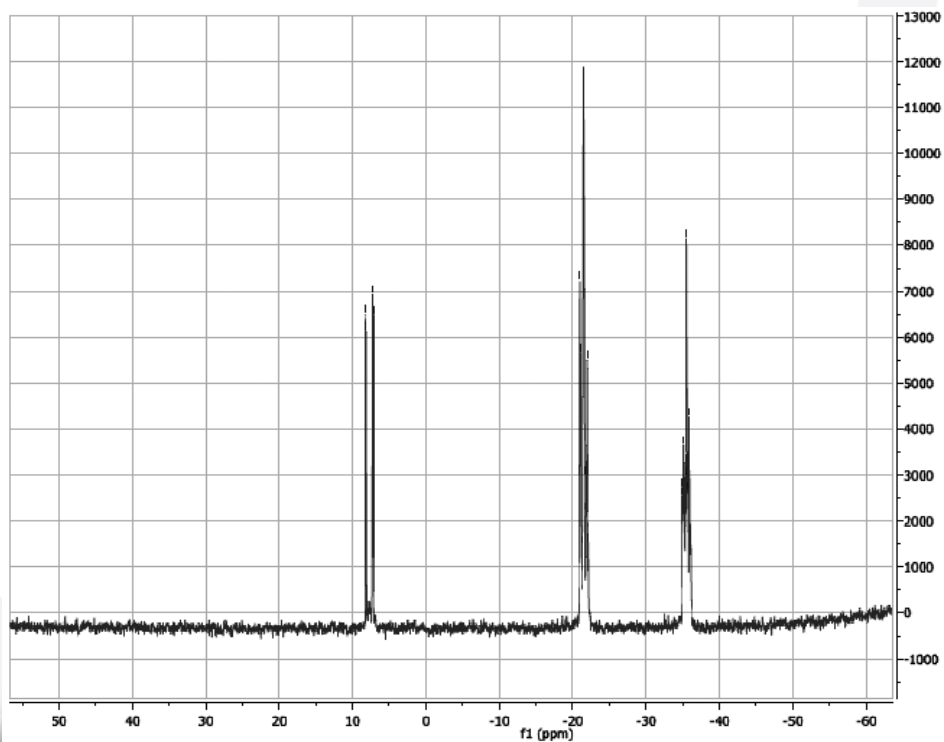
Rys. 2. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 2.



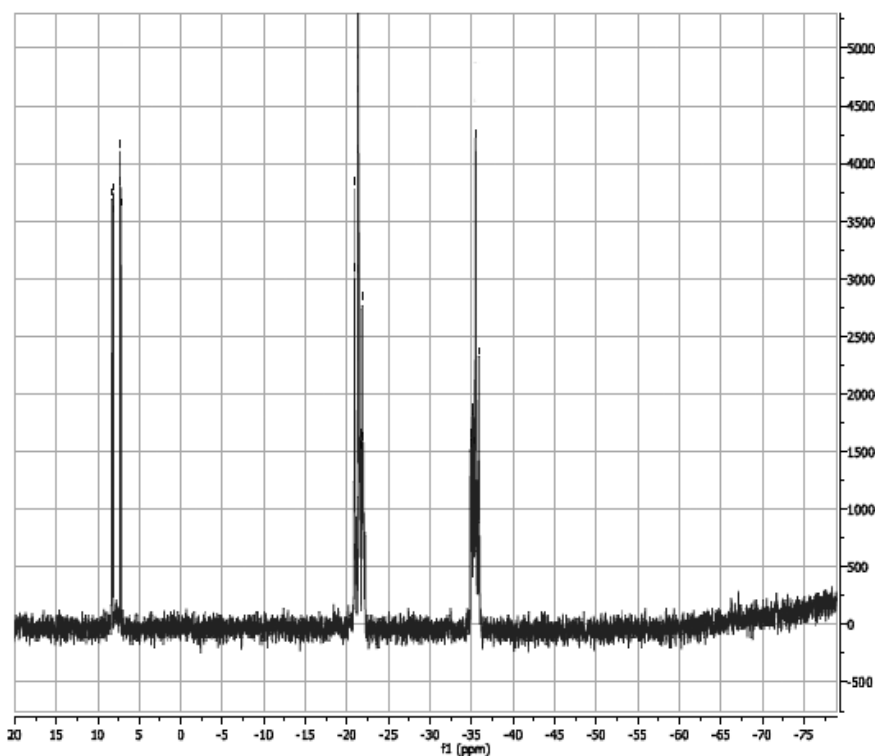
Rys. 3. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 3.



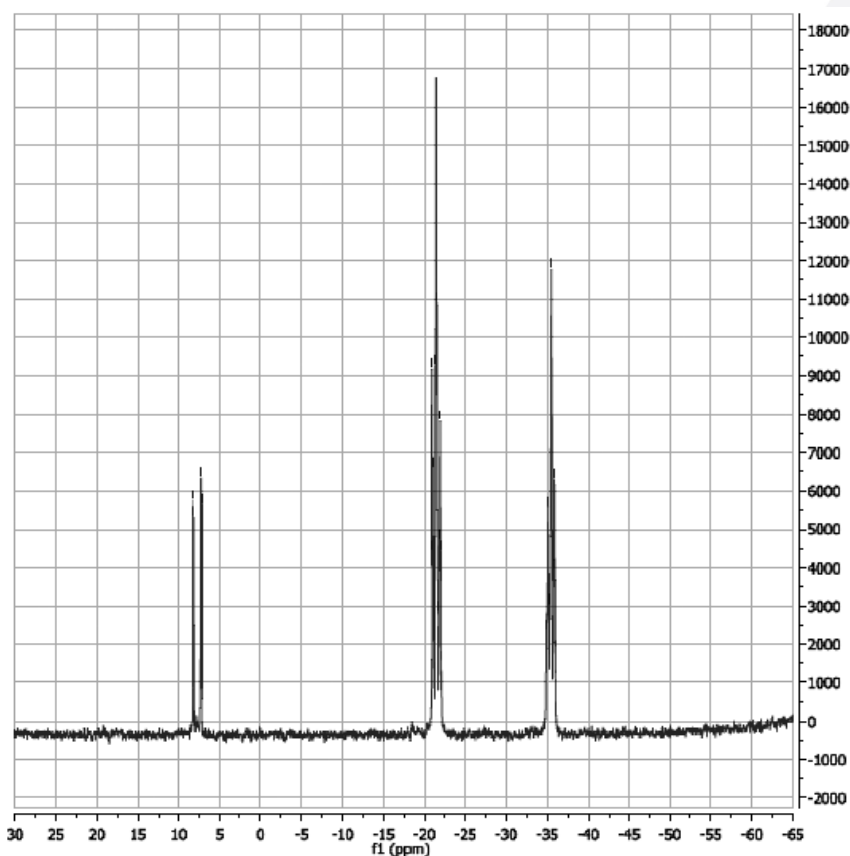
Rys. 4. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 4.



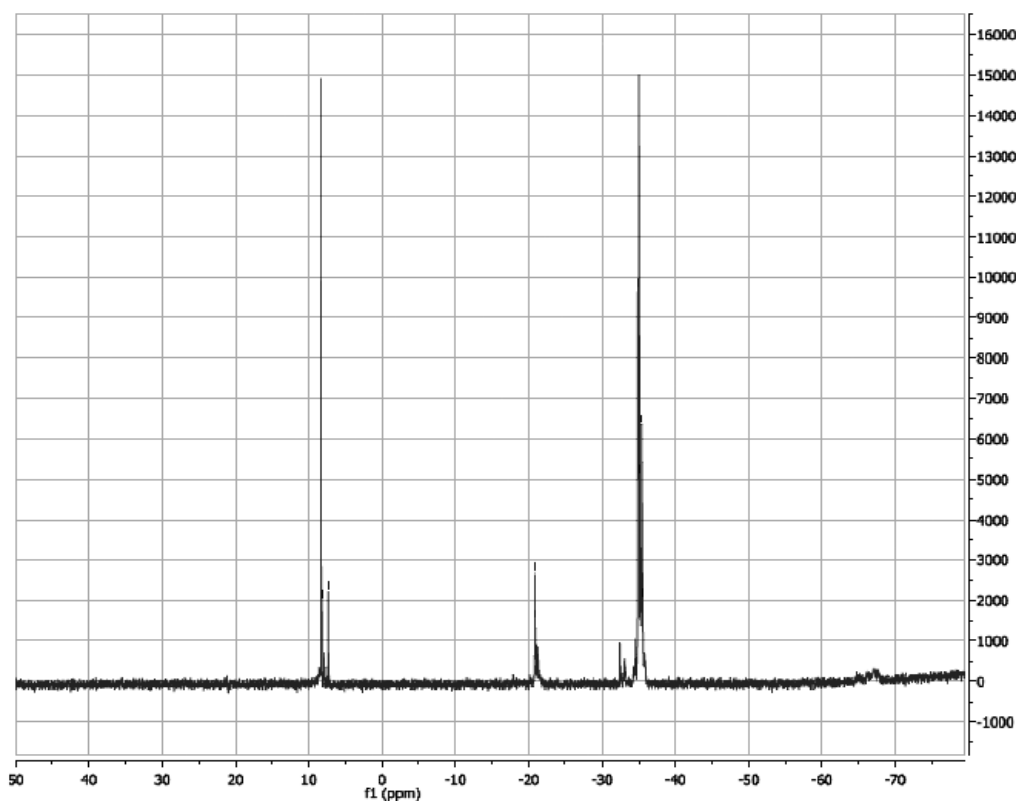
Rys. 5. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 5.



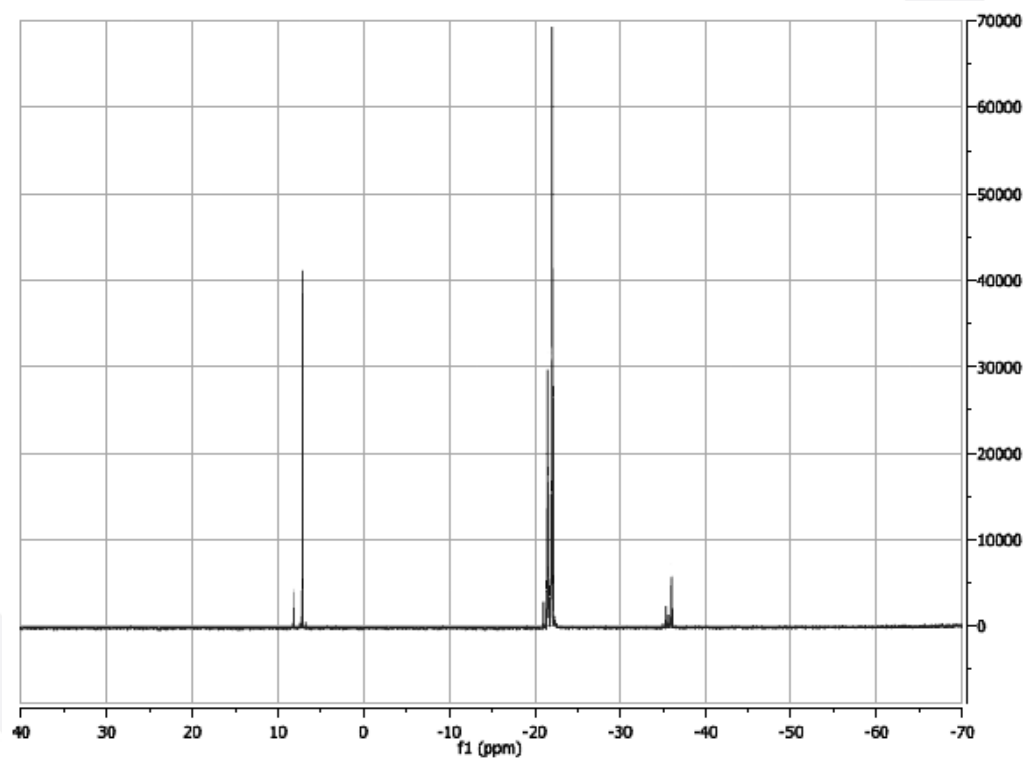
Rys. 6. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 6.



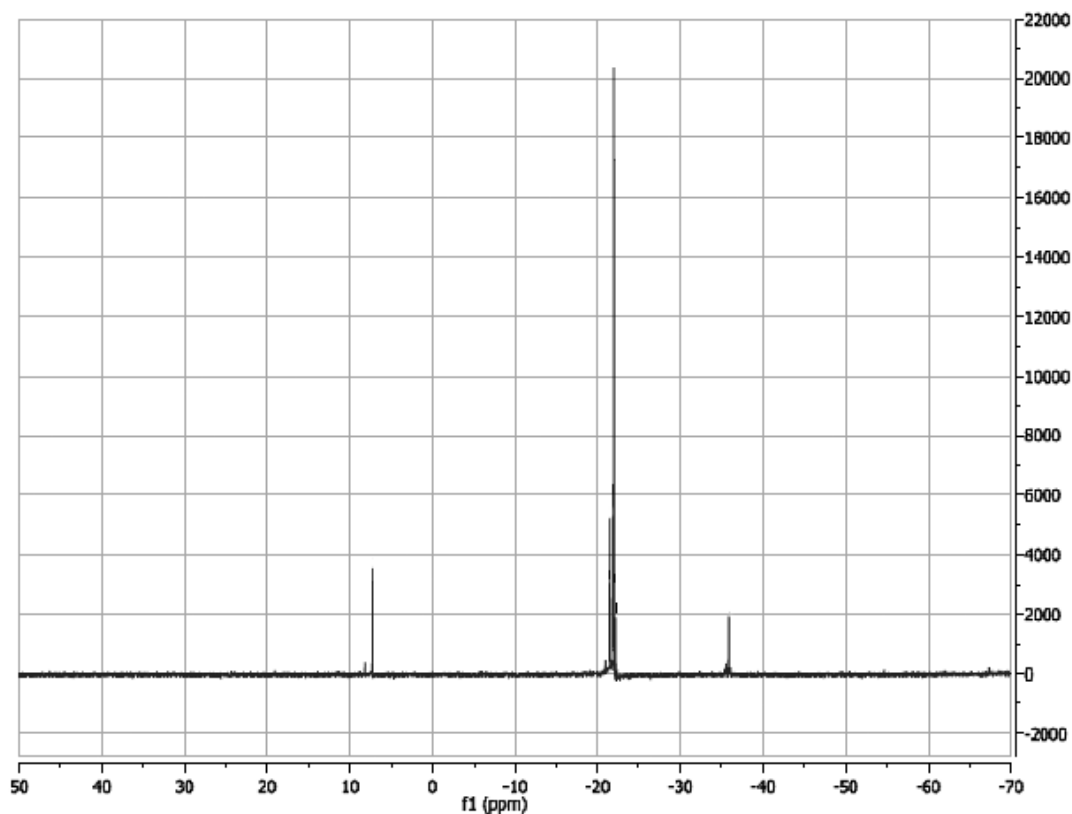
Rys. 7. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 7.



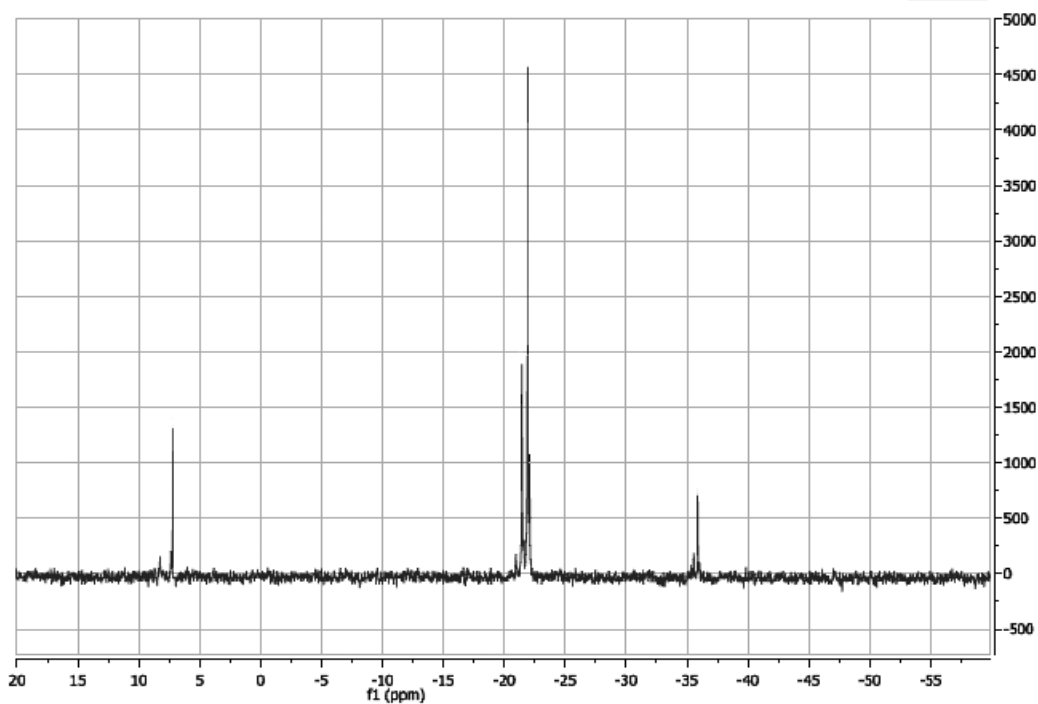
Rys. 8. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 8.



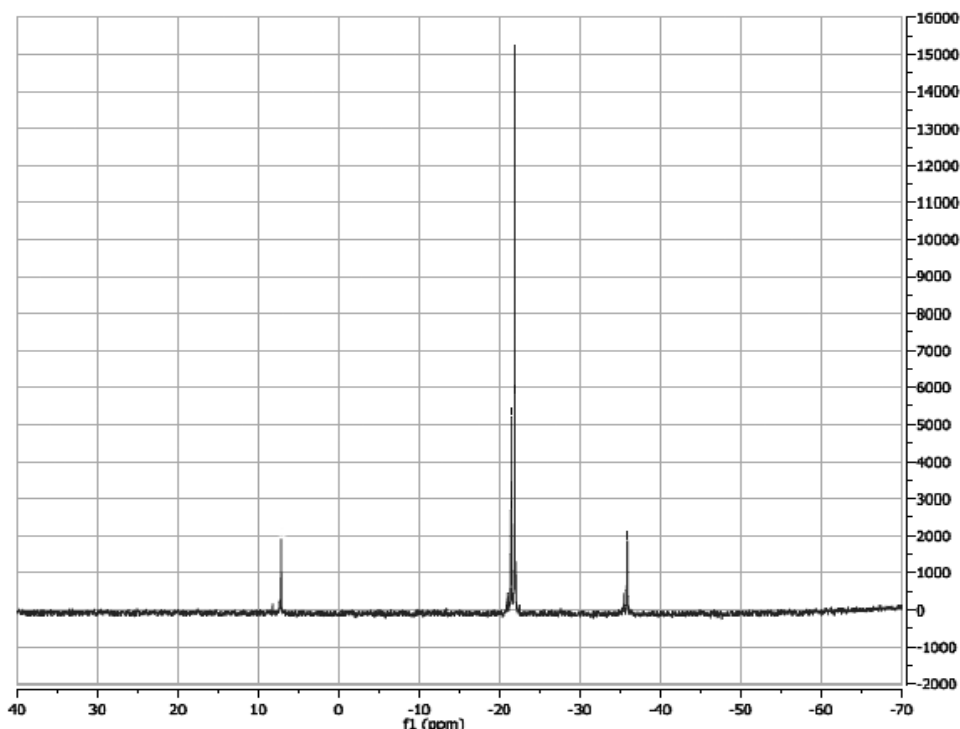
Rys. 9. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 9.



Rys. 10. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 10.



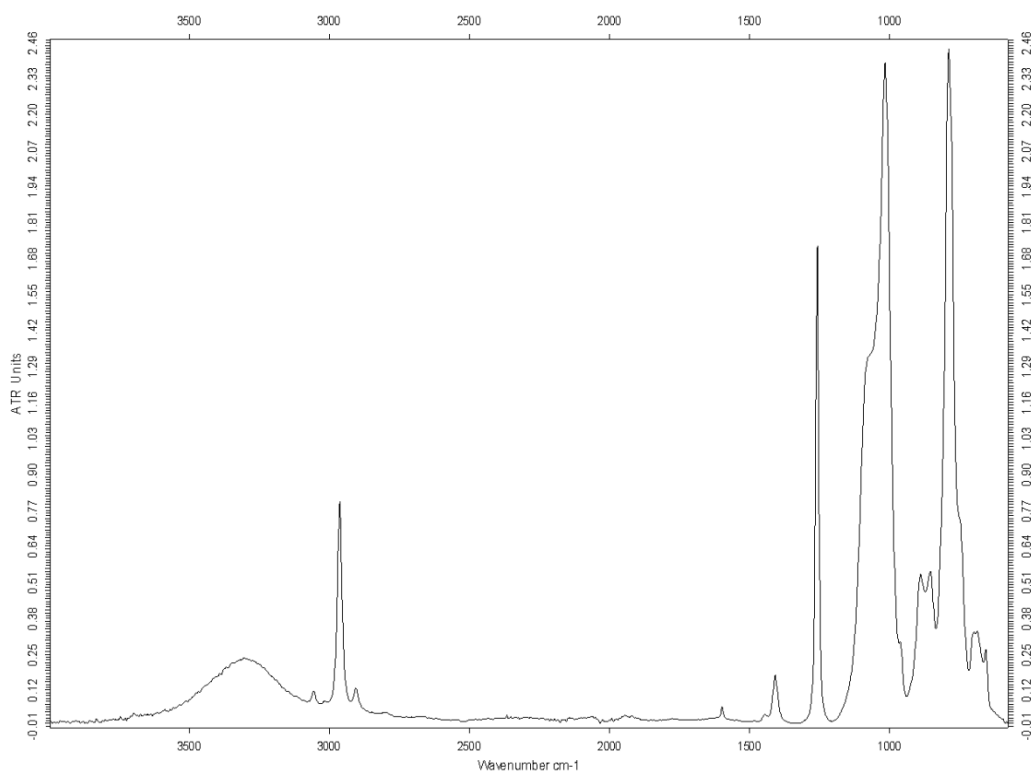
Rys. 11. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 11.



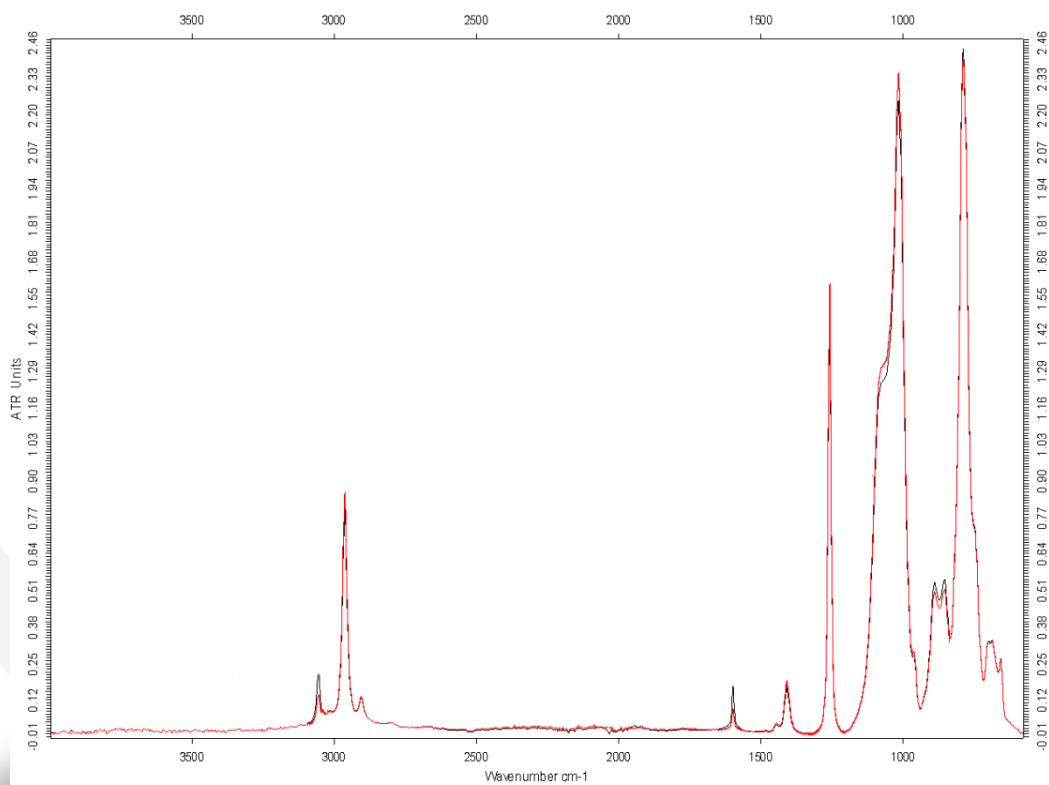
Rys. 12. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 12.

Oznaczenia udziału jednostek $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$ w badanych polimerach dokonano w oparciu o wyniki analizy FT-IR otrzymanych próbek. Oznaczenie polegało na wyznaczeniu zależności stosunku wielkości pola powierzchni pasma pochodzącego od drgań rozciągających wiązania $\text{C}=\text{C}$ przy liczbie falowej 1598 cm^{-1} do wielkości pola powierzchni pasma pochodzącego od drgań zginających wiązania $\text{Si}-\text{CH}_3$ przy liczbie falowej 1250 cm^{-1} i przyrównaniu go do analogicznych wartości dla próbek o znanym składzie.

Oznaczenie próbki	Udział procentowy $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$	Liczba jednostek		UWAGI
		$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$	
MV 10000	14	12	2	Na widmie FT-IR obecne wyraźne pasmo o maksimum przy 3303 cm^{-1} świadczące o obecności nieskondensowanych grup silanolowych
Próbka 2	37	26	16	-
Próbka 3	38	42	26	-
Próbka 4	44	38	29	-
Próbka 5	36	21	12	-
Próbka 6	37	19	11	-
Próbka 7	36	30	17	-
Próbka 8	70	14	32	-
Próbka 9	13	39	6	-
Próbka 10	29	65	26	-
Próbka 11	85	11	64	-
Próbka 12	13	66	10	-



Rys. 13. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu MV 10000.



Rys. 14. Porównanie widm FT-IR próbek o różnej zawartości grup winylowych.