

Poznań, 05.03.2018 r.

Raport z badania FT-IR, NMR i GPC próbek polisiloksanów z grupami winylowymi zgodnie ze zleceniem nr 8/TT/2018.

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. Pomiary 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 $3,64 \times 10^6\text{ Da}$.

Widma 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 posłużyły do określenia budowy polimerów.

3. Wyniki analiz

Wyniki analiz GPC zebrano w poniższej tabeli:

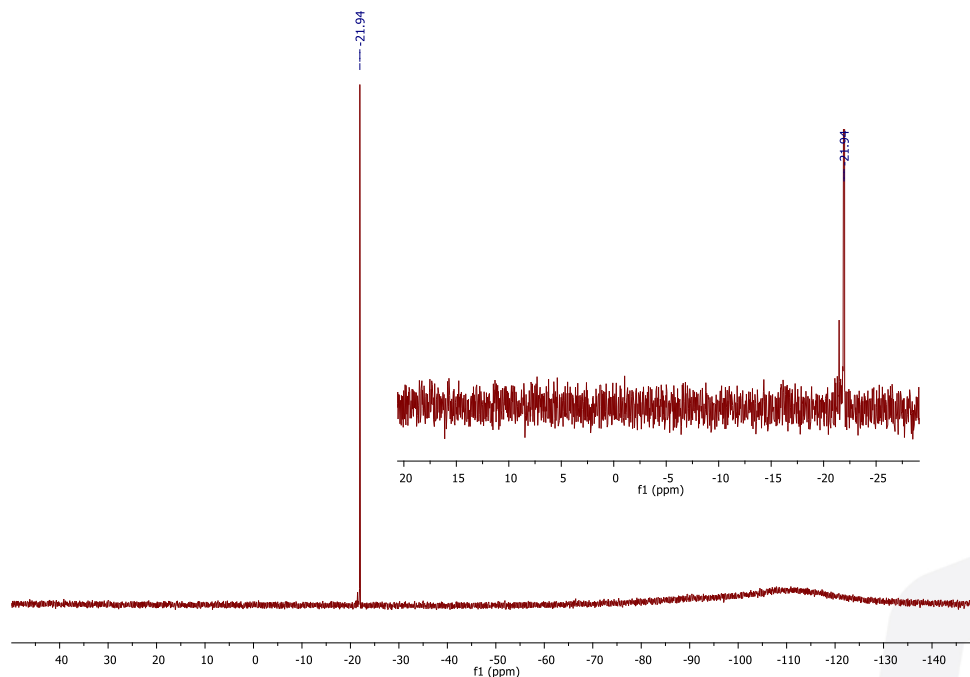
Oznaczenie próbki	Mn	Mw	PDI	Uwagi
Próbka 44	335011	779906	2,328	
Próbka 45	203919	981758	4,814	Próbka nie rozpuszczalna całkowicie w THF

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

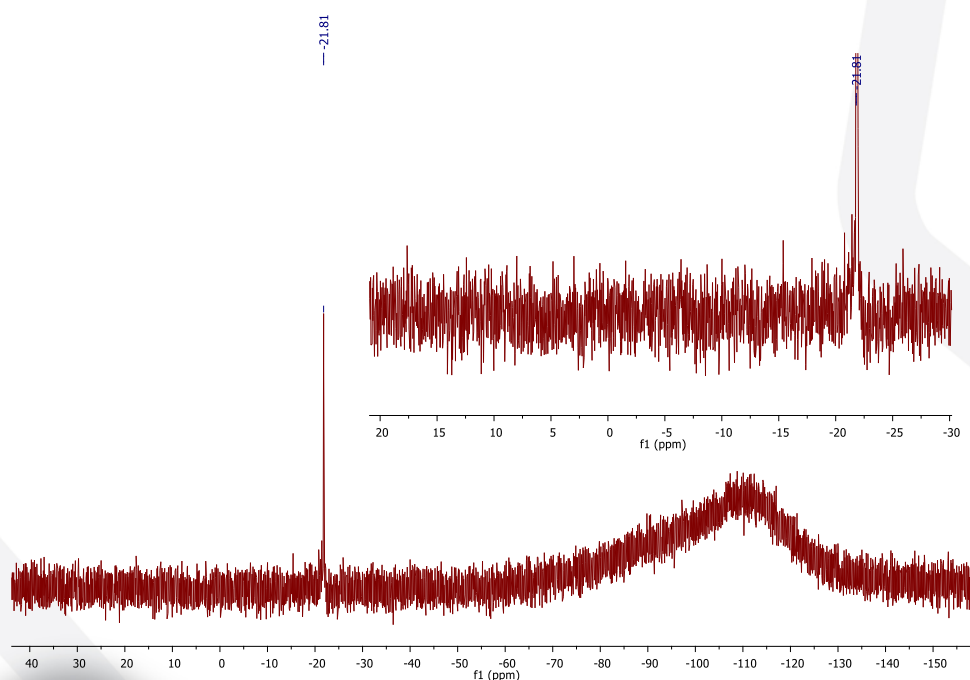
- terminalnych grup $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około 7 do 10 ppm
- terminalnych grup $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -5 ppm
- jednostek $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -22 ppm

Tabela 1. Zestawienie grup funkcyjnych obecnych w próbkach badanych polimerów

Oznaczenie próbki	Grupy terminalne		Łańcuch główny	
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$
Próbka 44	-	-	+	-
Próbka 45	-	-	+	-



Rys. 1. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 44.



Rys. 2. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 45.

Na widmach ^{29}Si NMR badanych próbek obserwowano sygnały o przesunięciu 21,95 oraz 21,81 ppm świadczące o obecności grup $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. Nie obserwowano natomiast sygnałów mogących wskazać na rodzaj grup terminalnych obecnych w badanych próbkach polimerów jak również innych grup funkcyjnych obecnych w łańcuchu głównym polimeru. Jest to związane z wysokimi masami cząsteczkowymi badanych polimerów oraz w przypadku próbki 45 jej częściową rozpuszczalnością w CDCl_3 .

W przypadku próbki 44 wyniki analiz ^1H NMR, ^{13}C NMR potwierdzają obecność grup winylowych. Świadczy o tym występowanie charakterystycznych sygnałów w zakresie 6,7-5,8 ppm na widmie ^1H NMR badanej próbki oraz sygnałów o przesunięciu 137 oraz 132 ppm na jej widmie ^{13}C NMR.

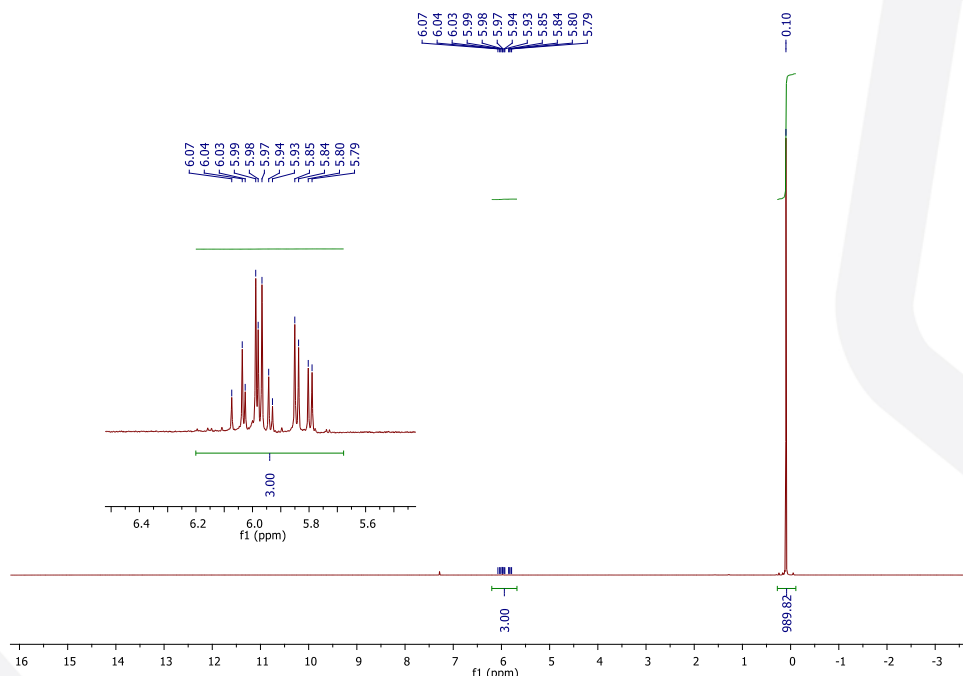
Na widmie ^1H NMR próbki 45 także widoczne są sygnały w zakresie charakterystycznym dla grup winylowych jednak ich układ jest nietypowy. Ponadto na widmie ^{13}C NMR brak charakterystycznych sygnałów w zakresie 140-130 ppm. Wyniki analizy NMR próbki 45 są niejednoznaczne co ma związek z jej złą rozpuszczalnością i wpływa na dokładność oznaczenia udziału grup winylowych.

Wysokie masy polimerów obecnych w badanych próbkach wpłynęły także na wyniki analizy FT-IR. Na widmach badanych próbek nie obserwowano pasm charakterystycznych dla grup winylowych.

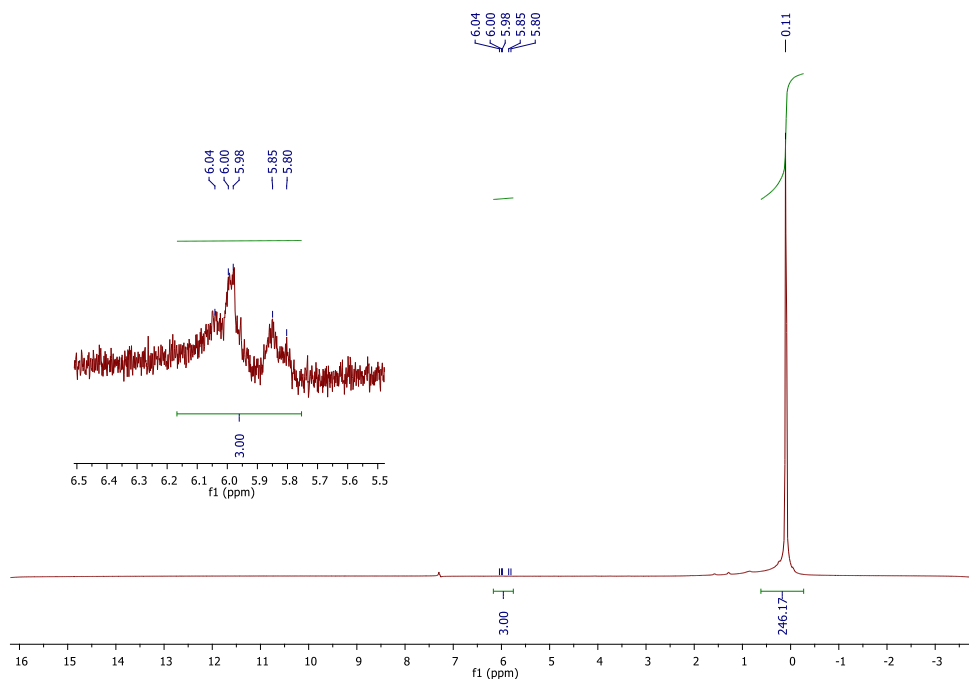
Zawartość grup winylosililowych w badanych polimerach określono na podstawie analizy stosunku pól powierzchni sygnałów obecnych na widmach ^1H NMR badanych próbek. Wyniki zebrano w Tabeli 2.

Tabela 2. Procentowy udział grup winylowych w badanych próbkach.

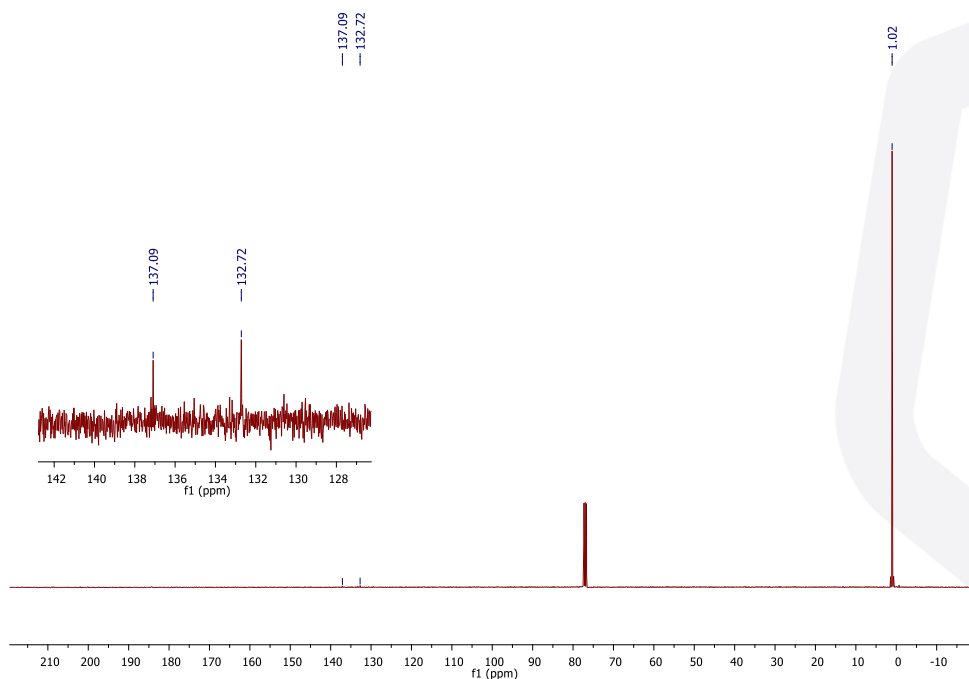
Oznaczenie próbki	Udział grup winylosililowych [%]	Uwagi
Próbka 44	0,6	
Próbka 45	2,4	Wynik obarczony dużym błędem



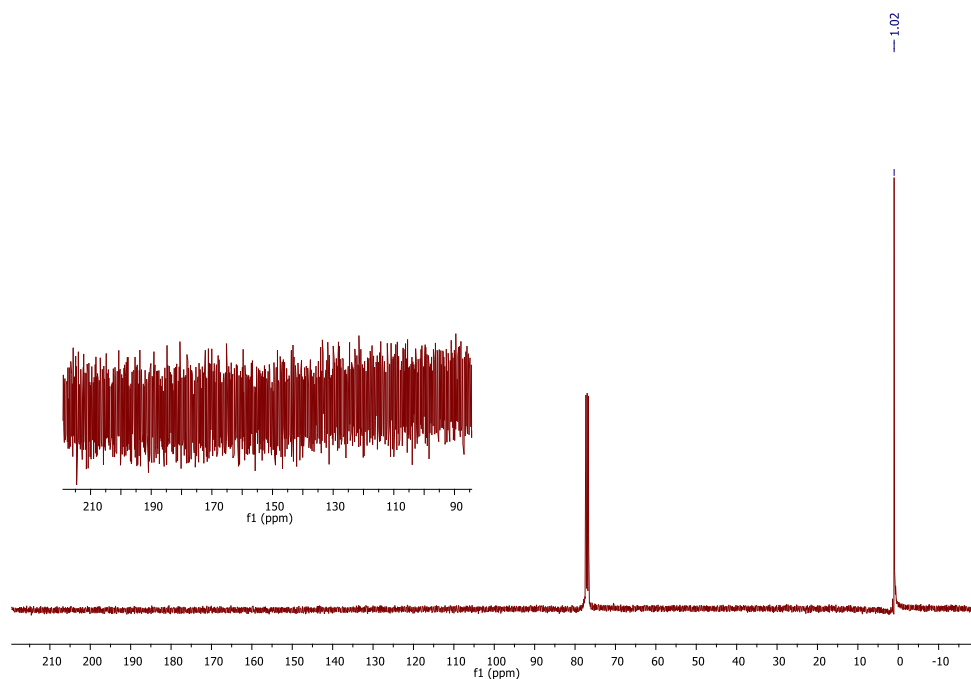
Rys. 3. Widmo ^1H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 44.



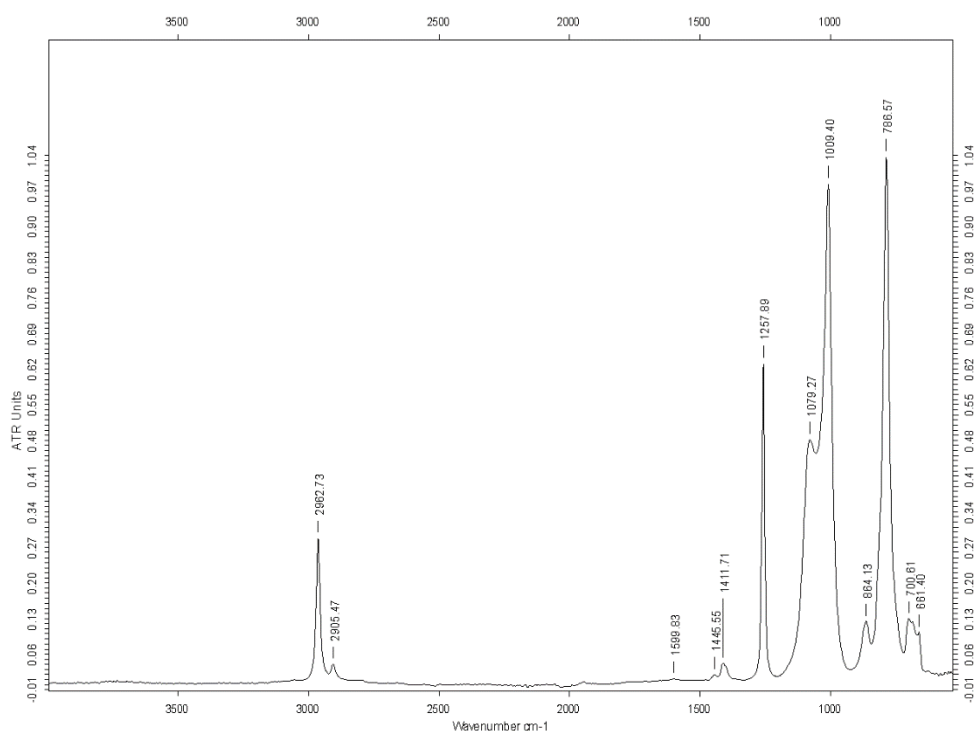
Rys. 5. Widmo ^1H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 45.



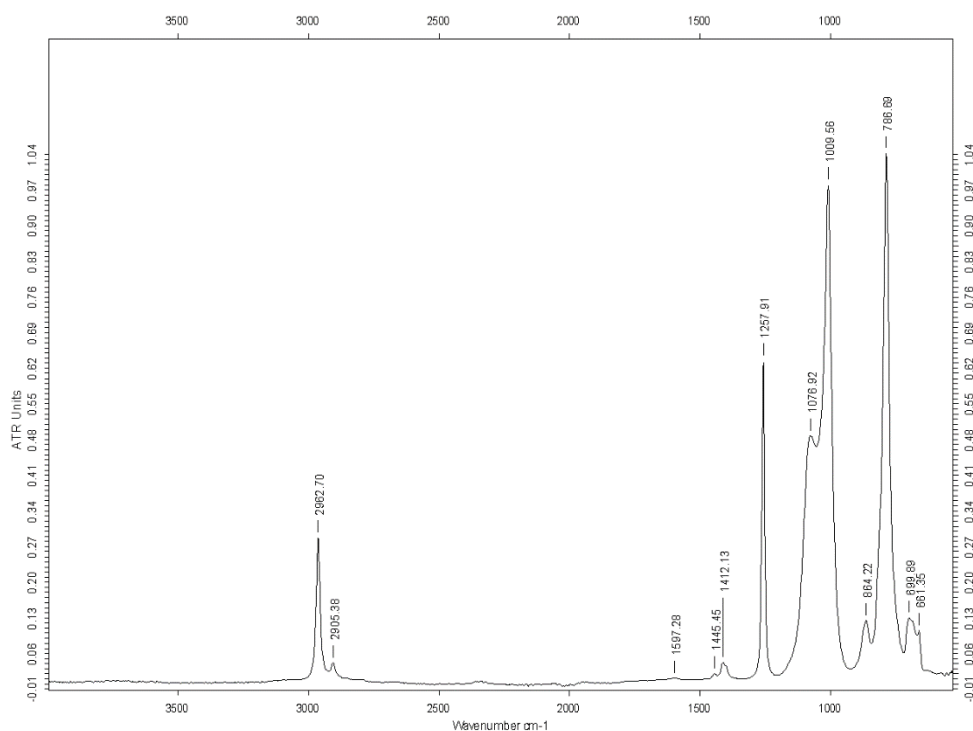
Rys. 4. Widmo ^{13}C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 44.



Rys. 6. Widmo ^{13}C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 45.



Rys. 7. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 44.



Rys. 8. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 45.