

Poznań, 08.12.2017 r.

Raport z badania FT-IR, NMR i GPC próbek poli(dimetylo)(metylo, fenylo)siloksanów zgodnie ze zleceniem nr 22/TT/2017.

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:

Tabela 1. Wyniki analizy GPC

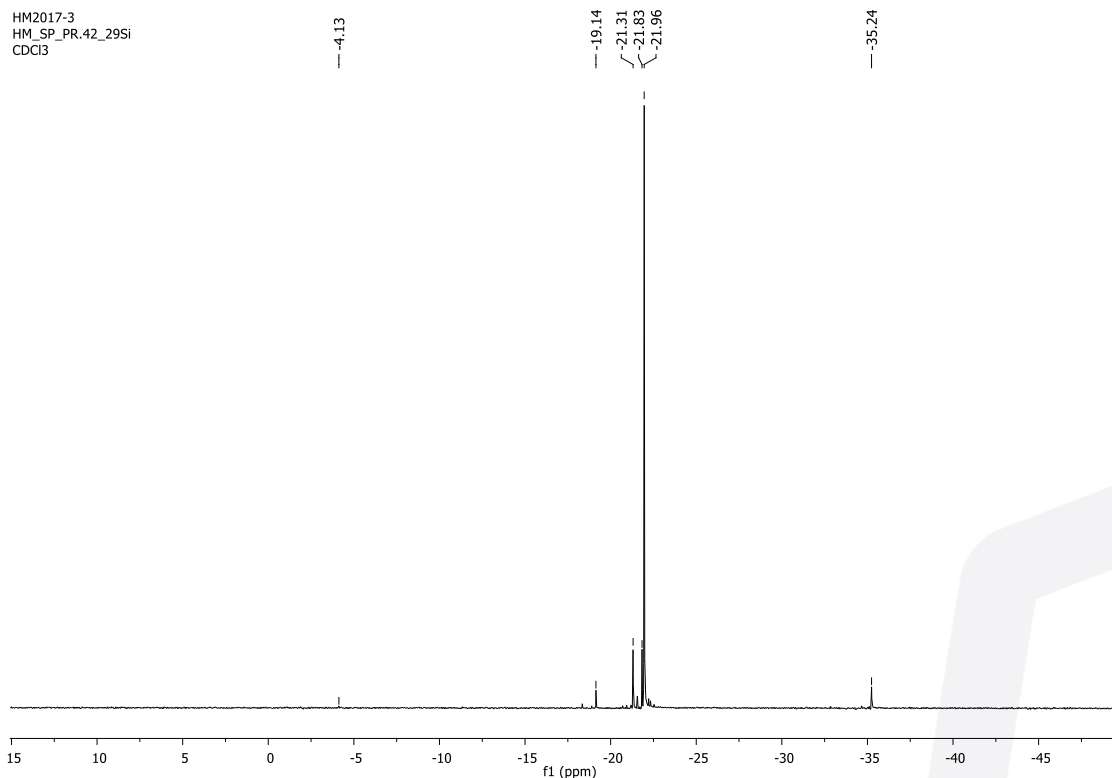
Oznaczenie próbki	Mn	Mw	PDI	Uwagi
Próbka 42	32795	151133	4,608	Obecna frakcja o Mn = 562Da (5,6%)
Próbka 43	31667	134567	4,249	Obecna frakcja o Mn = 560Da (5,6%)

Na podstawie przesunięć chemicznych obecnych na widmach ^{29}Si NMR badanych próbek (Rys. 1 i 2) 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 -22 ppm
- jednostek $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -35 ppm

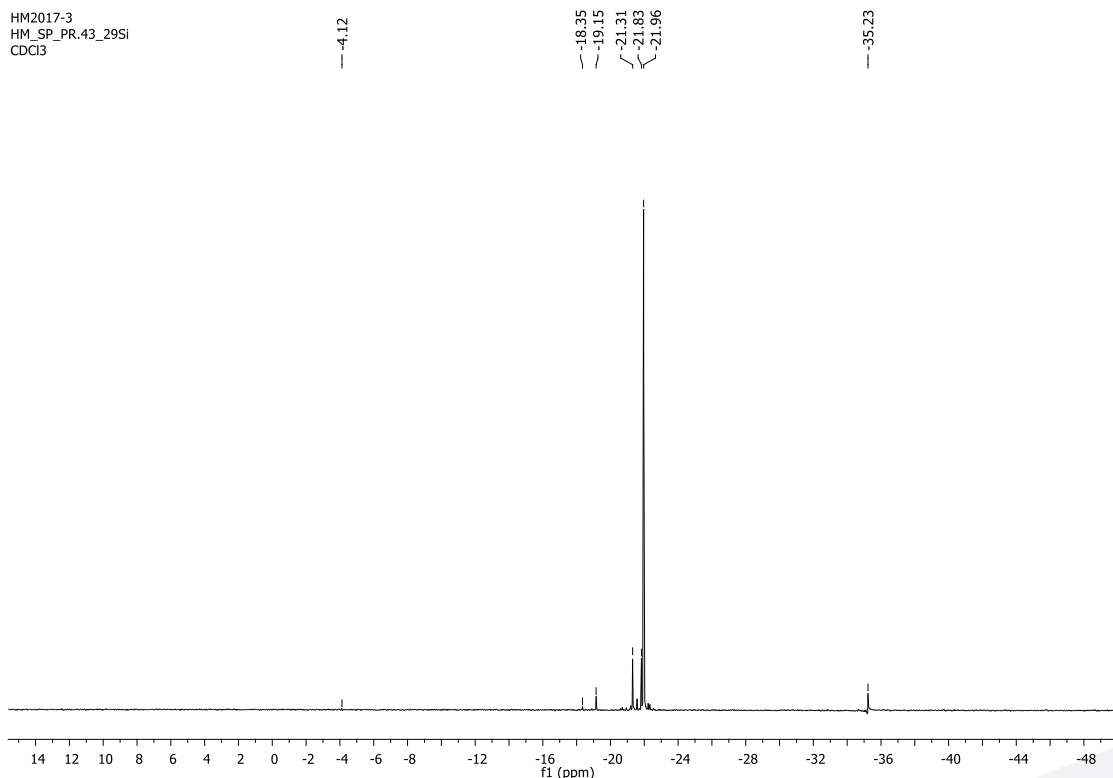
Tabela 2. Zestawienie grup funkcyjnych obecnych w próbkach badanych polimerów

Oznaczenie próbki	Grupy terminalne		Łańcuch główny		
	Si(CH ₃) ₃	CH ₂ =CHSi(CH ₃) ₂	Si(CH ₃) ₂	CH ₂ =CHSiCH ₃	C ₅ H ₅ SiCH ₃
Próbka 42	-	+	+	-	+
Próbka 43	-	+	+	-	+



Rys. 1. Widmo ²⁹Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 42.

HM2017-3
HM_SP_PR_43_29Si
CDCl₃



Rys. 2. Widmo ²⁹Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 43.

Rodzaj obecnych w próbkach badanych polimerów grup terminalnych przedstawionych w Tabeli 1., zidentyfikowanych na podstawie przesunięć chemicznych obserwowanych na widmach ²⁹Si NMR badanych próbek (około -4 ppm dla terminalnych grup CH₂=CHSi(CH₃)₂, -22 ppm dla grup Si(CH₃)₂ oraz -35 ppm dla grup C₅H₅SiCH₃) potwierdzają także wyniki analiz ¹H NMR, ¹³C NMR a także FT-IR. O występowaniu w badanych próbkach grup winylowych oraz fenylowych świadczy odpowiednio obecność grupy charakterystycznych sygnałów o przesunięciu chemicznym w zakresie od 6,20 do 5,75 oraz grupy sygnałów w zakresie 7,65 do 7,24 ppm na widmach ¹H NMR badanych próbek (Rys. 3 i 5). Na widmach ¹³C NMR obecne są natomiast dwie grupy sygnałów o przesunięciach chemicznych w zakresie 148,86 - 122,65 ppm o wyraźnie różnej intensywności (Rys. 4 i 6).

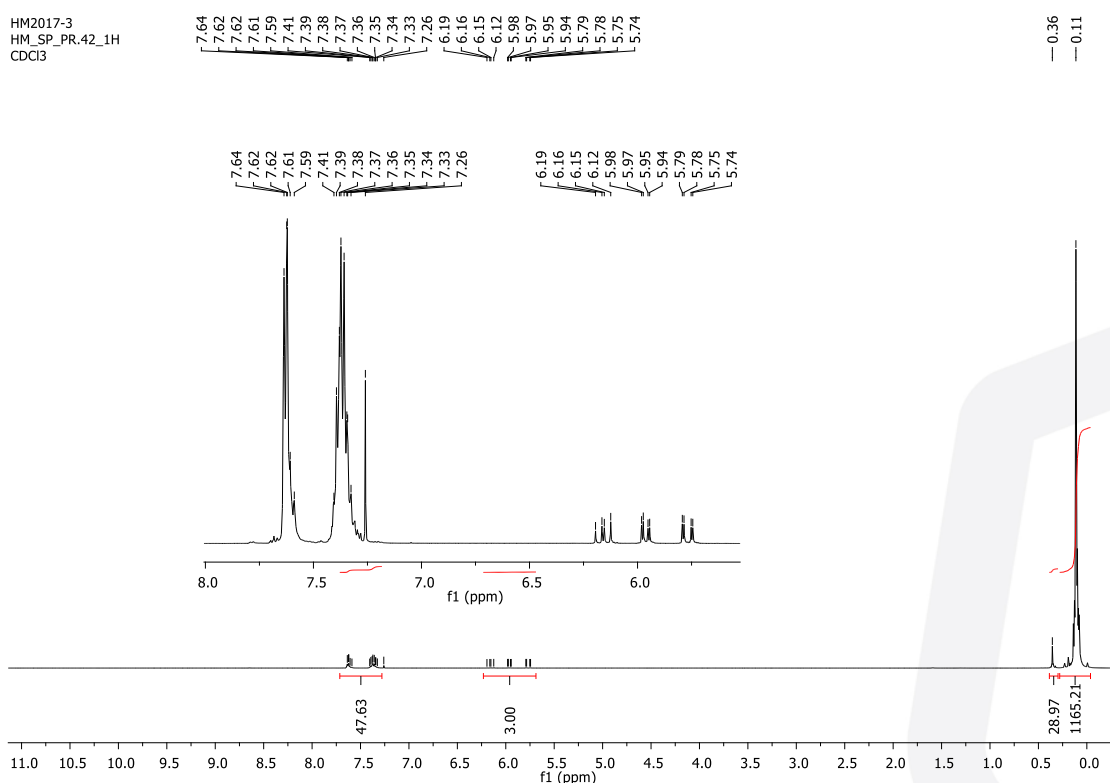
Obecność pasm przy długości fali około 3052 cm⁻¹ oraz 1593 cm⁻¹ na widmach FT-IR badanych próbek świadczy o występowaniu grup winylowych natomiast pasmo przy 3072 cm⁻¹ potwierdza obecność grup fenylowych (Rys. 7 i 8). Pasma te charakteryzują się jednak niską intensywnością co wynika z relatywnie wysokich mas cząsteczkowych polimerów obecnych w badanych próbkach.

Zawartość grup winylosililowych i fenylowych w badanych polimerach określono na podstawie analizy stosunku pól powierzchni sygnałów obecnych na widmach ¹H NMR badanych próbek. Wyniki zebrano w Tabeli 3.

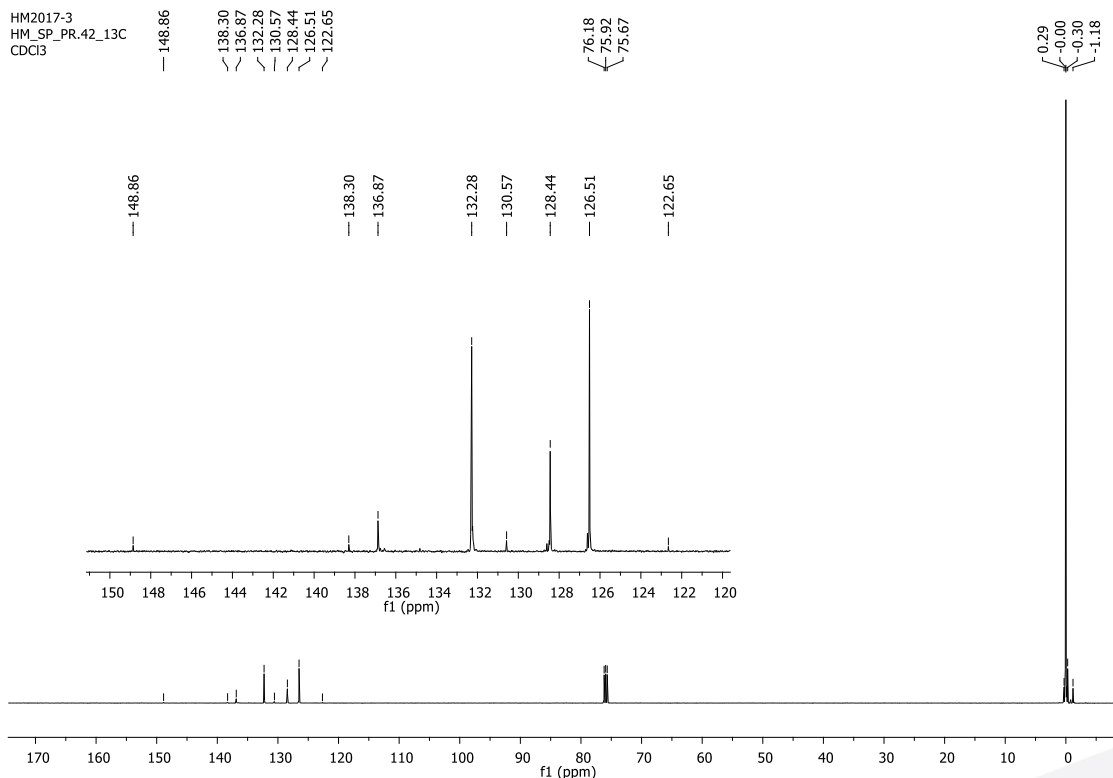
Tabela 3. Udział procentowy grup funkcyjnych w próbkach badanych polimerów

Oznaczenie próbki	Udział grup [%]		
	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{SiCH}_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
Próbka 42	0,49	4,74	94,77
Próbka 43	0,49	5,16	94,35

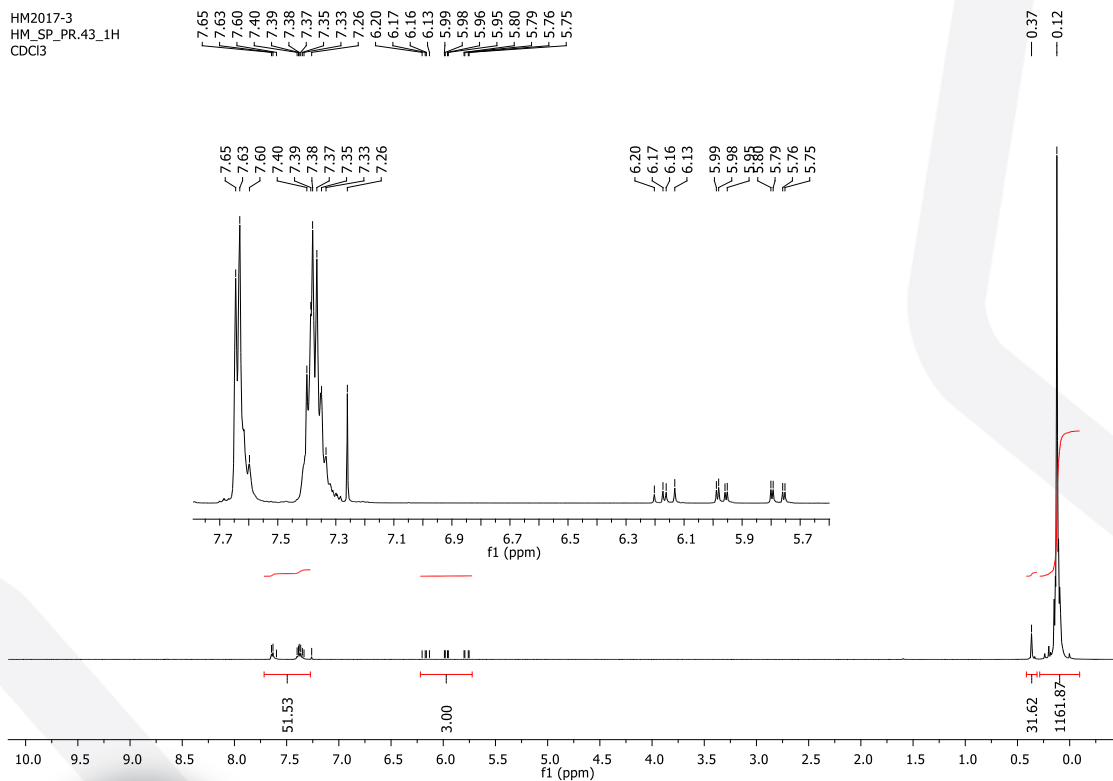
Biorąc pod uwagę wyniki analizy chromatograficznej GPC, która wykazała obecność w obu próbkach frakcji niskocząsteczkowej o masie odpowiadającej masie tetrametylo-tetrafenylocyklotetrasiloksanu oraz obecność na widmach ^{29}Si NMR badanych próbek sygnałów o przesunięciu chemicznym 19,15 ppm zawartość jednostek $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiCH}_3$ może być nieznacznie zawyżona.



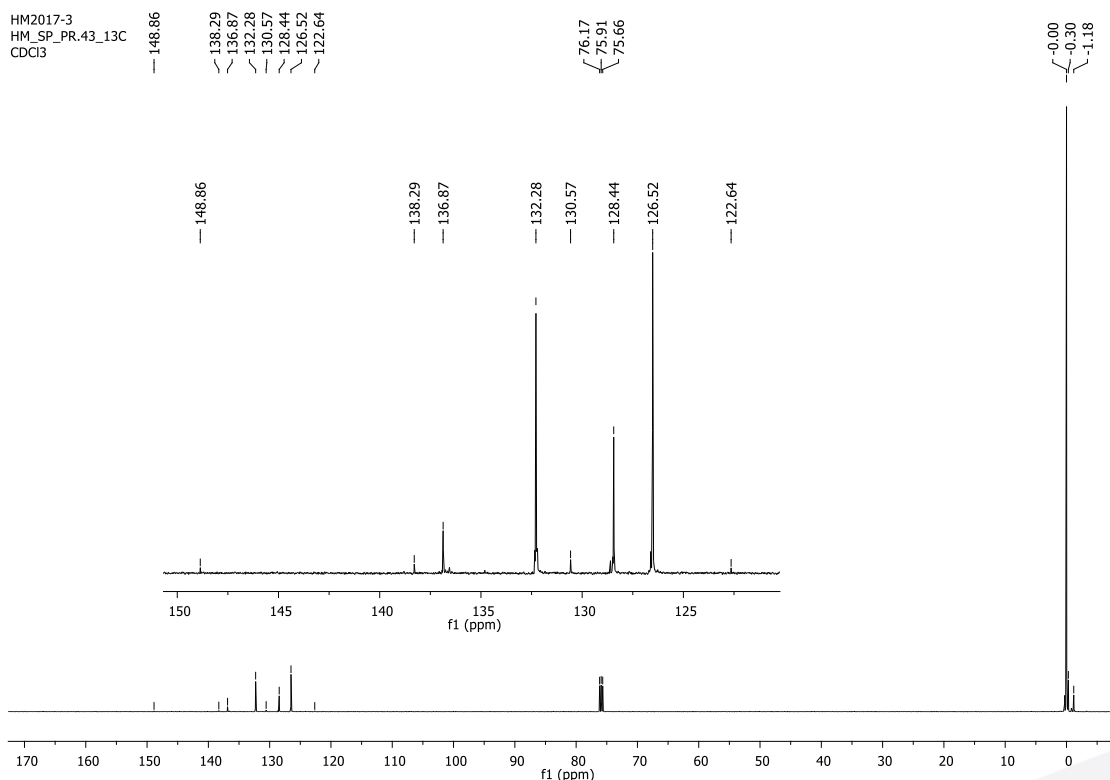
Rys. 3. Widmo ^1H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 42.



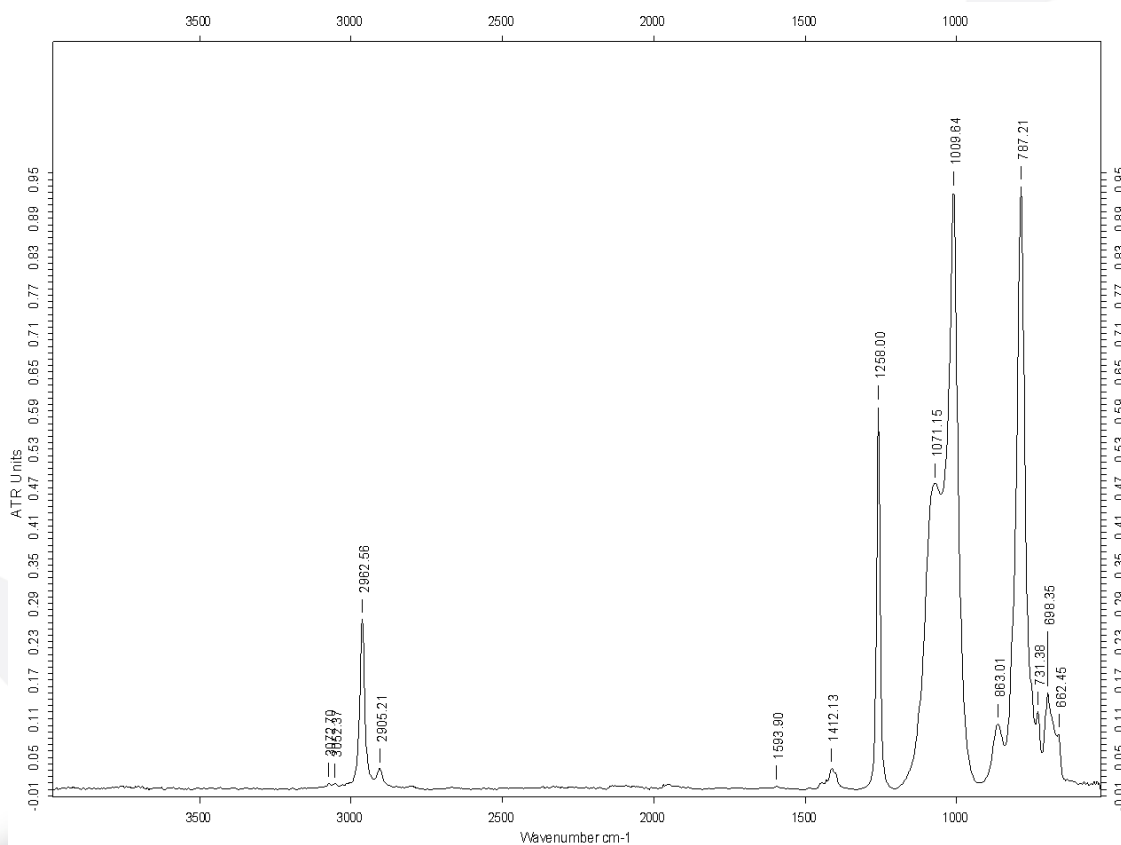
Rys. 4. Widmo ¹³C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 42.



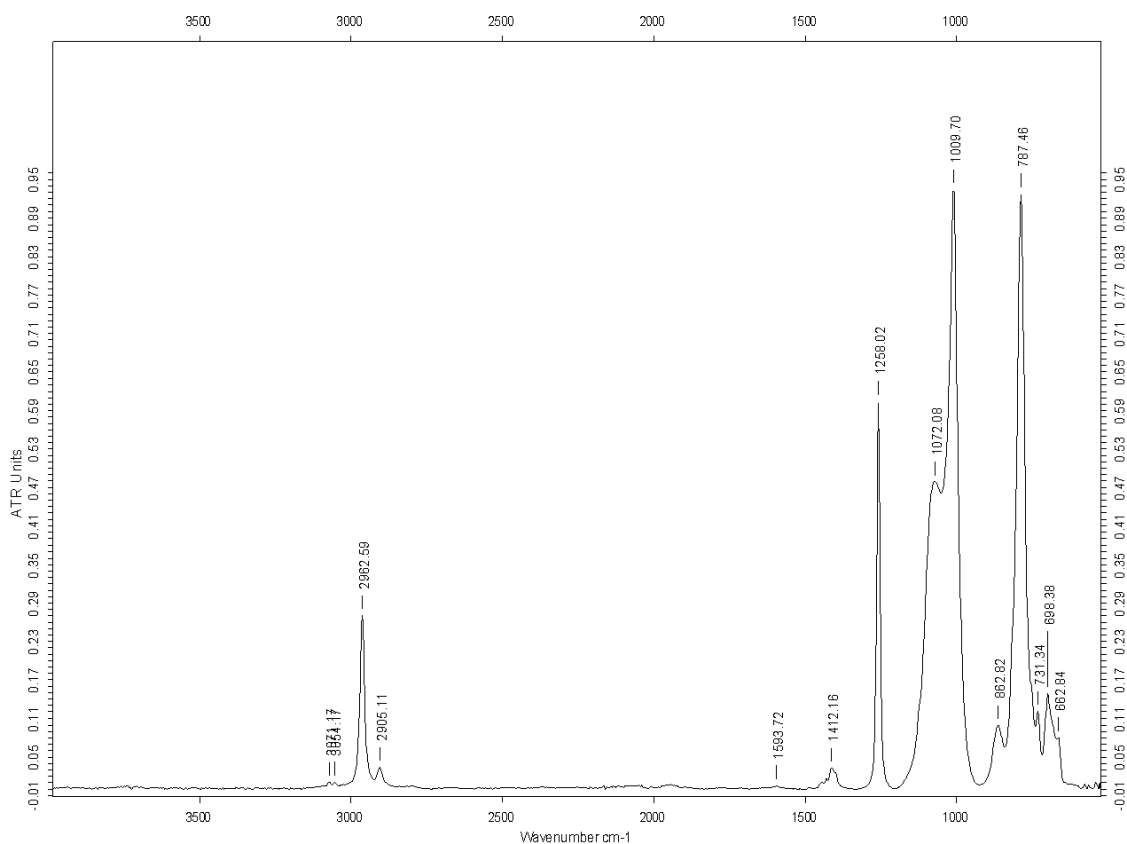
Rys. 5. Widmo ¹H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 43.



Rys. 6. Widmo ¹³C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 43.



Rys. 7. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 42.



Rys. 8. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 43.