

Poznań, 10.03.2017 r.

## Raport z badania FT-IR, NMR i GPC próbek co-polisiloksanów.

### 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  $2\text{ cm}^{-1}$  w zakresie od  $500$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$  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 -  $40^\circ\text{C}$ , temperatura pieca kolumn  $35^\circ\text{C}$ . 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 ( $\text{CDCl}_3$ ) 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 metylowodorowych ( $\text{HSiCH}_3$ ). Udział procentowy odpowiednich jednostek w polimerze wyznaczono na podstawie stosunku pól powierzchni pasm przy  $2100$  i  $1250\text{ cm}^{-1}$  obecnych na widmach badanych próbek.

### 3. Wyniki analiz

Wyniki analiz GPC zebrano w poniższej tabeli:

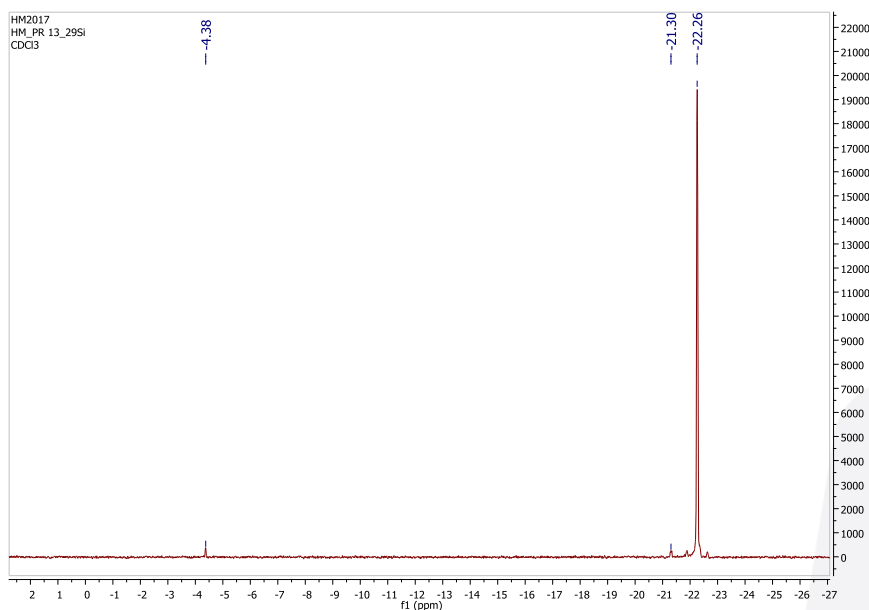
Oznaczenie próbki	Mn	Mw	PDI	%	Uwagi
Próbka 13	10360	19768	1,908	98,97	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 14	14952	28459	1,903	99,69	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 15	9136	14008	1,533	95,71	Obecne frakcje niskocząsteczkowe
Próbka 16	8257	13459	1,630	100,00	

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

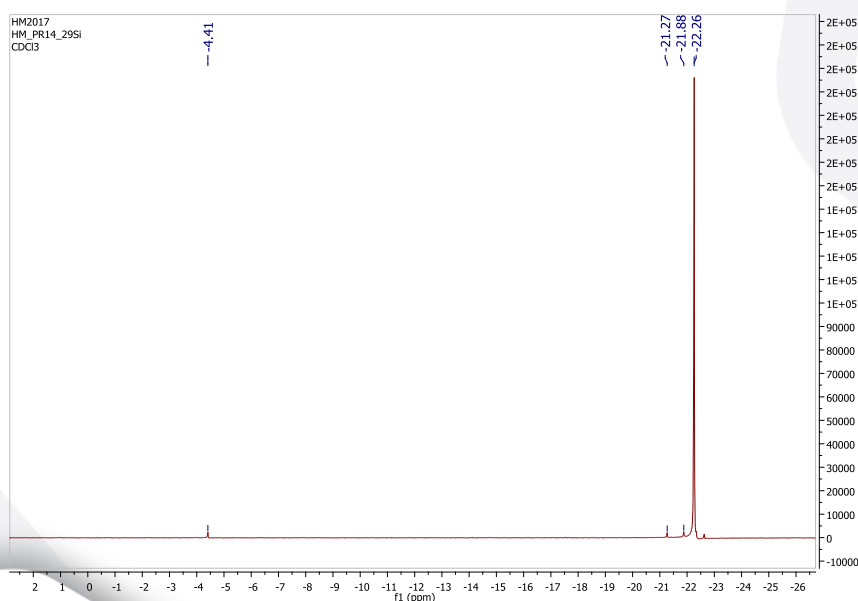
- terminalnych grup  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  świadczy obecność sygnału o przesunięciu około 7 do 10 ppm
- terminalnych grup  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$  świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -5 ppm
- terminalnych grup  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$  świadczy obecność sygnału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

- jednostek  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -17 do -22 ppm
- jednostek  $\text{HSiCH}_3$  oraz  $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$  świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -34 do -38 ppm

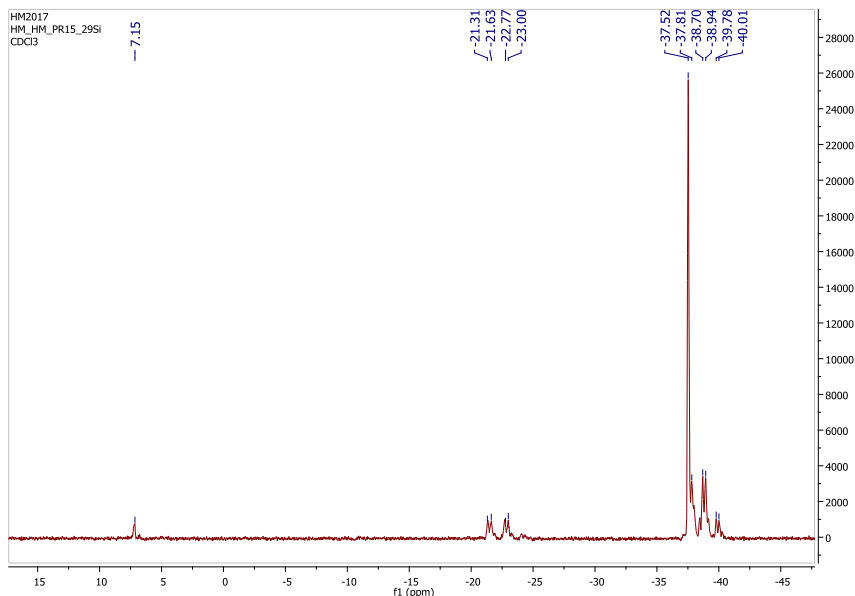
Oznaczenie próbki	Grupy terminalne			Łańcuch główny		
	$\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{HSiCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$
Próbka 13	-	-	+	+	-	-
Próbka 14	-	-	+	+	-	-
Próbka 15	-	+	-	+	+	-
Próbka 16	-	+	-	+	+	-



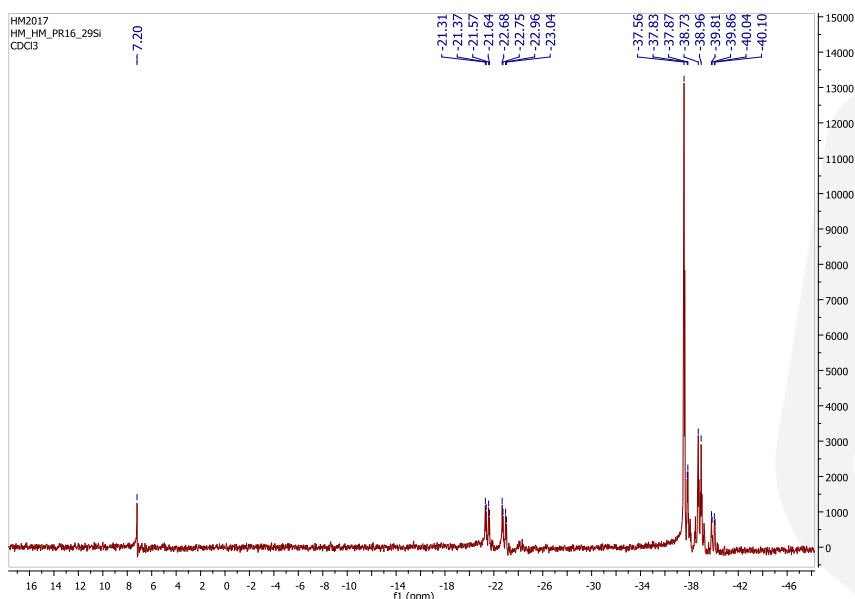
Rys. 1. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 13.



Rys. 2. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 14.



Rys. 3. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 15.

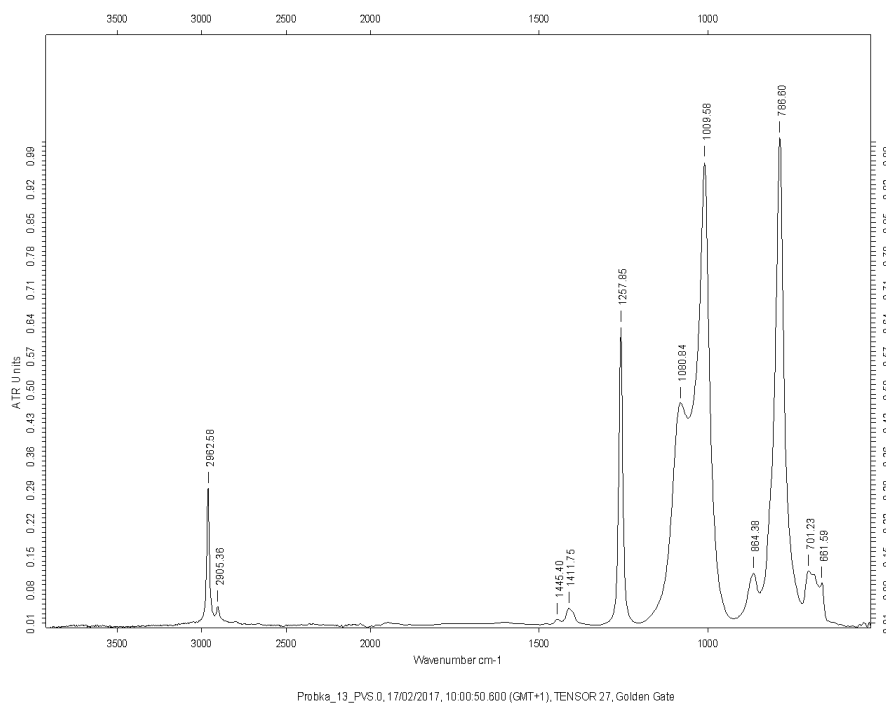


Rys. 4. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 16.

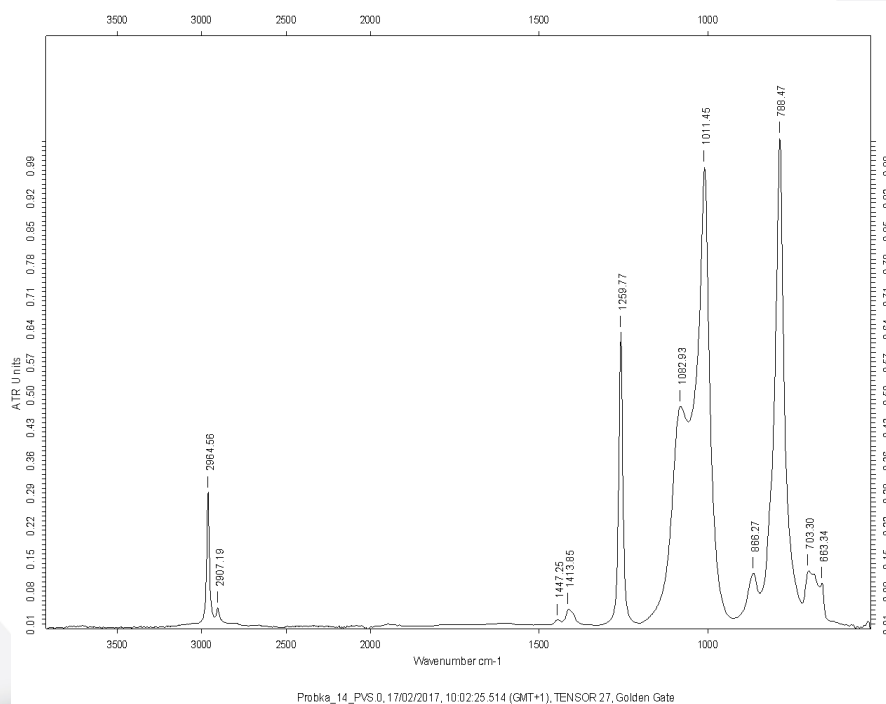
Oznaczenia udziału jednostek  $\text{HSiCH}_3$  w badanych polimerach dokonano w oparciu o wyniki analizy FT-IR otrzymanych próbek. Oznaczenie polegało na wyznaczeniu zależności stosunku wielkości pola powierzchni pasma pochodzącego od drgań rozciągających wiązania Si-H przy liczbie falowej  $2100\text{ cm}^{-1}$  do wielkości pola powierzchni pasma pochodzącego od drgań zginających wiązania Si- $\text{CH}_3$  przy liczbie falowej  $1250\text{ cm}^{-1}$  i przyrównaniu go do analogicznych wartości dla próbek o znanym składzie.

Z uwagi na wyniki analizy  $^{29}\text{Si}$  NMR oraz niską intensywność pasm pochodzących od gr. winylowych obecnych na widmach FT-IR ( $1446\text{ cm}^{-1}$ ) nie wyznaczano udziału jednostek  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$  wyżej opisaną metodą. Przyjęto, że polimery w próbkach 13 i 14 zawierają jedynie terminalne grupy winylowe.

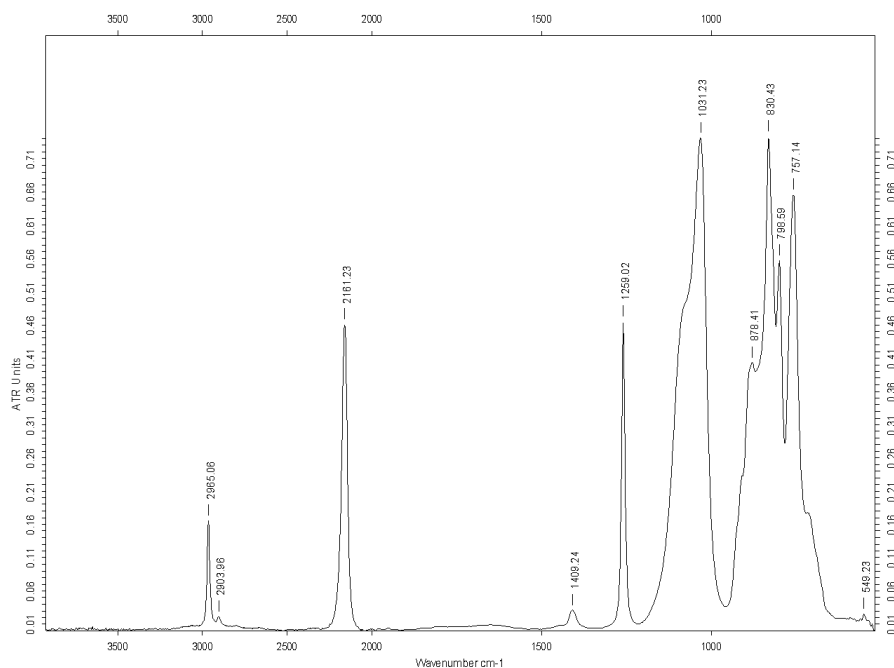
Oznaczenie próbki	% HSiCH <sub>3</sub>	Liczba jednostek	
		Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HSiCH <sub>3</sub>
Próbka 15	86	20	125
Próbka 16	85	20	110



Rys. 5. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 13.

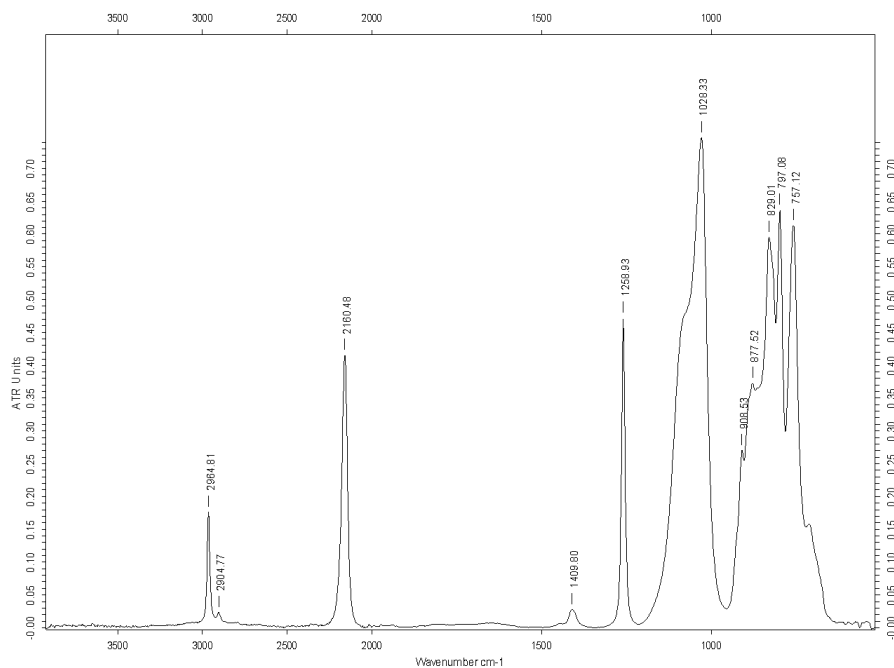


Rys. 6. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 14.



Probka\_15\_PWS 0, 17/02/2017, 10:04:15 847 (GMT+1), TENSOR 27, Golden Gate

Rys. 7. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 15.



Probka\_16\_PWS 0, 17/02/2017, 10:05:55 153 (GMT+1), TENSOR 27, Golden Gate

Rys. 8. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 16.