Poznań, 29.09.2016 r.

**Raport z badania FT-IR, NMR i GPC próbek co-poli(dimetylo)(metylowodoro)siloksanów.**

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)

1. **Opis metody badawczej.**

Widma w podczerwieni rejestrowano na aparacie FT-IR firmy Bruker model Tensor 27 wyposażonym w jednoodbiciową 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 Aliance 2695 wyposażonego w detektor refraktometryczny (Waters 2414 RI) oraz zestaw trzech kolumn (Waters Styragel HR1, HR2 i HR4 7.8 x 300 mm) w układzie szeregowym. Jako eluentu użyto THF (0,6 mL/min). Temperatura detektora - 40°C, temperatura pieca kolumn 35°C. Wielkości mas polimerów i współczynników polidyspersji oznaczono w oparciu o krzywą kalibracyjną dla standardów polistyrenowych (Shodex) w zakresie od 1,31×103 and 3,64×106 Da.

Analizy NMR rejestrowano na spektrometrze Varian XL 300 w temperaturze pokojowej stosując deuterowany chloroform (CDCl3) 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 (Si(CH3)2) i metylowodorowych (HSiCH3). Udział procentowy odpowiednich jednostek w polimerze wyznaczono na podstawie stosunku pól powierzchni pasm przy 2100 i 1250 cm-1 obecnych na widmach badanych próbek.

1. **Wyniki analiz**

Wyniki analiz GPC zebrano w poniższej tabeli:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Oznaczenie próbki | Mn | Mw | PDI | % | Uwagi |
| Próbka 5 | 6287 | 6287 | 1,469 | 79,15 | Obecna frakcja wysokocząsteczkowa poza zakresem krzywej kalibracyjnej |
| Próbka 6 | 10297 | 18157 | 1,763 | 85,26 | Obecna frakcja wysokocząsteczkowa poza zakresem krzywej kalibracyjnej |
| Próbka 7 | 10342 | 18636 | 1,802 | 84,56 | Obecna frakcja wysokocząsteczkowa poza zakresem krzywej kalibracyjnej |
| Crosslinker 100 | 9619 | 13773 | 1,432 | 100 | - |
| Crosslinker 120 | 21213 | 34831 | 1,642 | 100 | - |
| Crosslinker 125 | 22174 | 37518 | 1,692 | 100 | - |
| Crosslinker 200 | 8238 | 12025 | 1,460 | 100 | - |
| Crosslinker 210 | 7863 | 11185 | 1,422 | 100 | - |

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

* terminalnych grup Si(CH3)3 świadczy obecność sygnału o przesunięciu około 7 do 10 ppm
* terminalnych grup HSi(CH3)2 świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -5 do -7 ppm
* jednostek Si(CH3)2 świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -17 do -22 ppm
* jednostek HSiCH3 świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -34 do -38 ppm

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Oznaczenie próbki | Grupy terminalne | | Łańcuch główny | |
| HSi(CH3)2 | Si(CH3)3 | Si(CH3)2 | HSiCH3 |
| Próbka 5 | + | - | + | + |
| Próbka 6 | + | - | + | + |
| Próbka 7 | + | - | + | - |
| Crosslinker 100 | - | + | + | + |
| Crosslinker 120 | - | + | + | + |
| Crosslinker 125 | - | + | + | + |
| Crosslinker 200 | + | - | + | + |
| Crosslinker 210 | + | - | + | + |



Rys. 1. Widmo 29Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 5.



Rys. 2. Widmo 29Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 6.



Rys. 3. Widmo 29Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 7.



Rys. 4. Widmo 29Si NMR preparatu o oznaczeniu crosslinker 100.



Rys. 5. Widmo 29Si NMR preparatu o oznaczeniu crosslinker 120.



Rys. 6. Widmo 29Si NMR preparatu o oznaczeniu crosslinker 125.



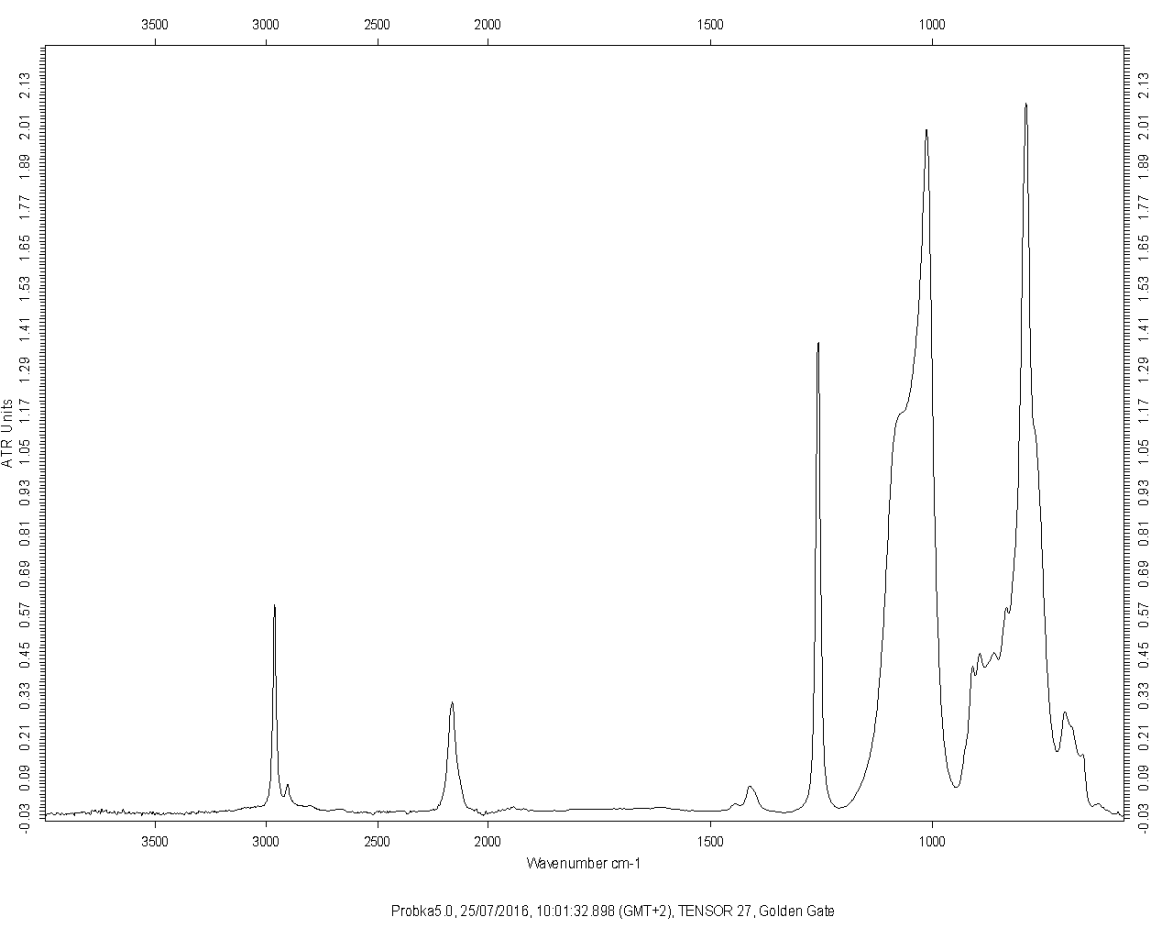
Rys. 7. Widmo 29Si NMR preparatu o oznaczeniu crosslinker 200.



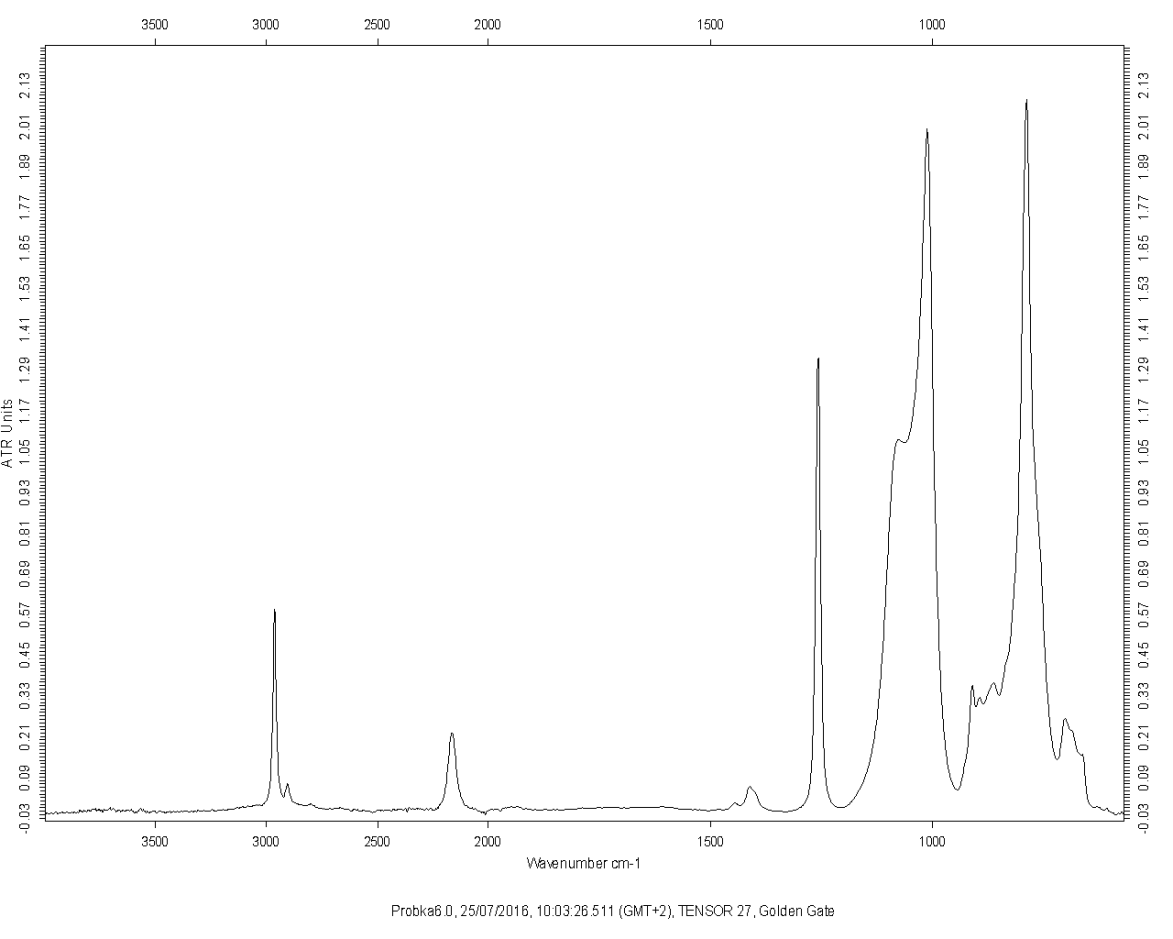
Rys. 8. Widmo 29Si NMR preparatu o oznaczeniu crosslinker 210.

Oznaczenia udziału jednostek HSiCH3 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 cm-1 do wielkości pola powierzchni pasma pochodzącego od drgań zginających wiązania Si-CH3 przy liczbie falowej 1250 cm-1 i przyrównaniu go do analogicznych wartości dla próbek o znanym składzie.

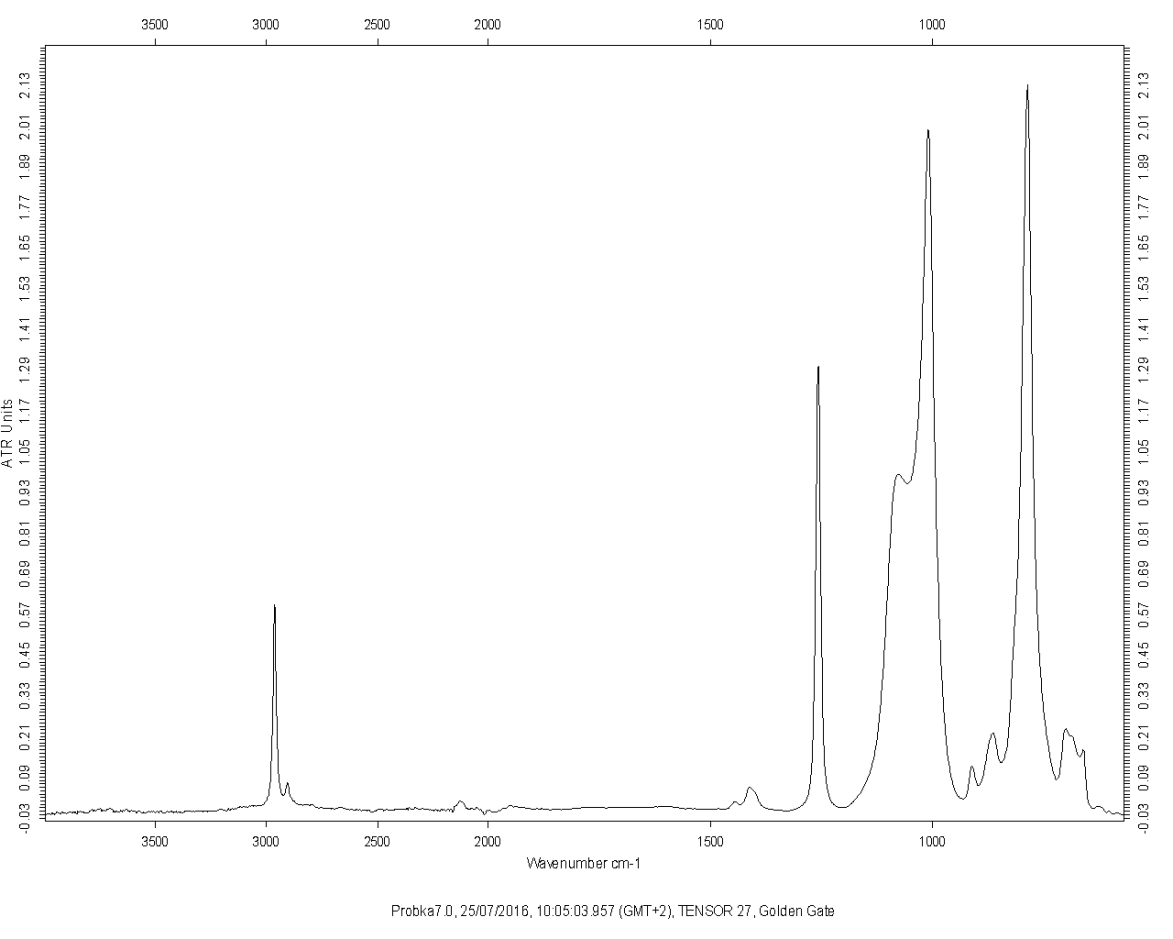
|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Oznaczenie próbki | Udział procentowy HSiCH3 | Liczba jednostek | |
| Si(CH3)2 | HSiCH3 |
| Próbka 5 | 26 | 64 | 23 |
| Próbka 6 | 19 | 115 | 27 |
| Próbka 7 | 0 | 138 | 0 |
| Crosslinker 100 | 50 | 70 | 70 |
| Crosslinker 120 | 8 | 270 | 23 |
| Crosslinker 125 | 15 | 250 | 45 |
| Crosslinker 200 | 20 | 90 | 23 |
| Crosslinker 210 | 28 | 80 | 31 |



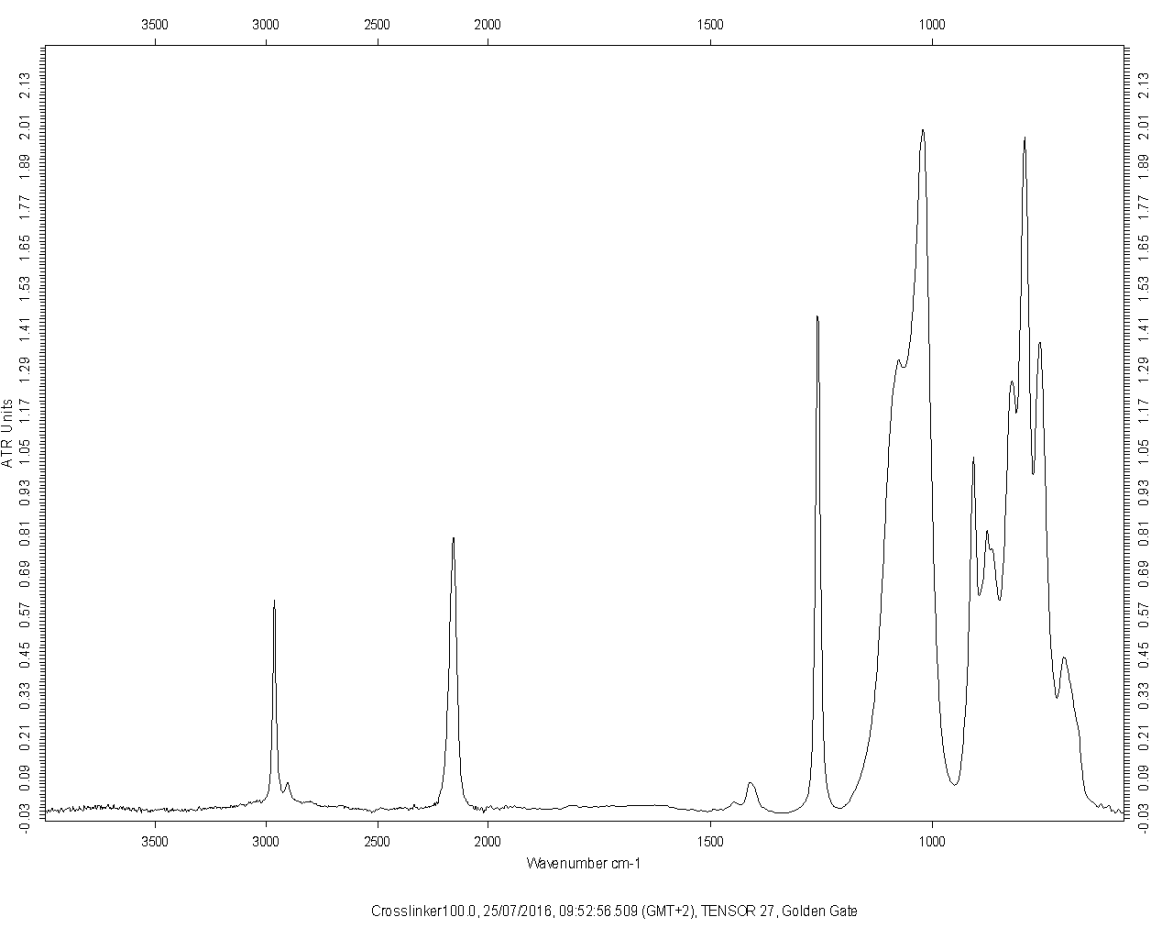
Rys. 9. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 5.



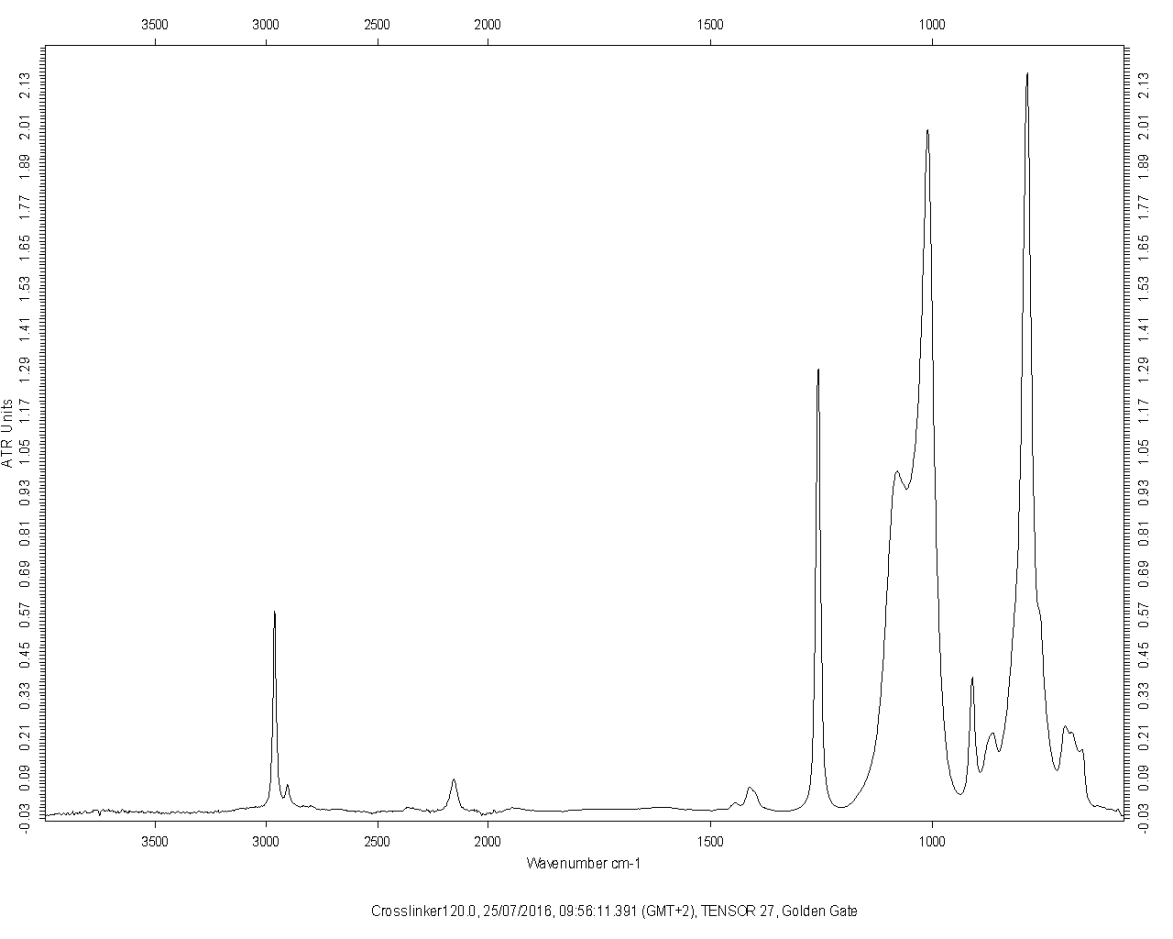
Rys. 10. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 6.



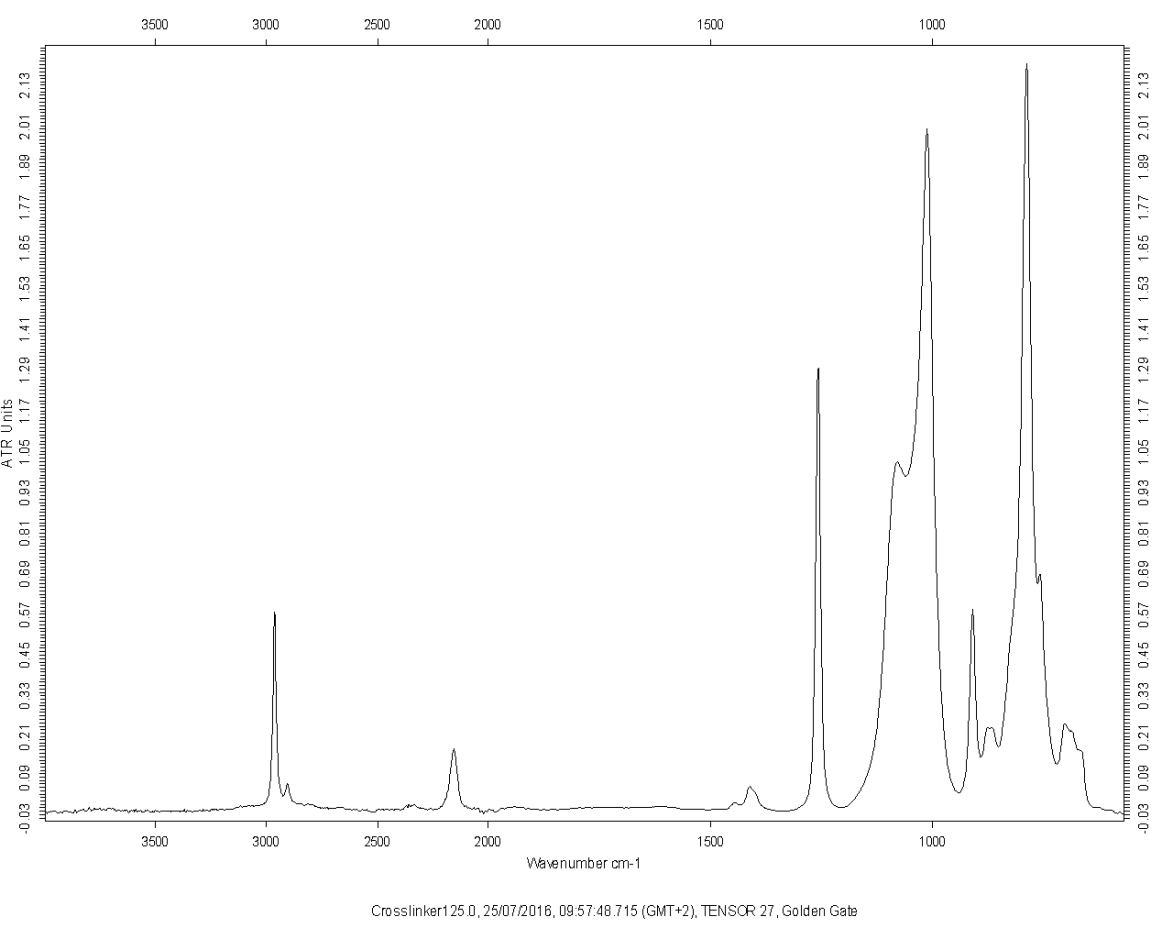
Rys. 11. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 7.



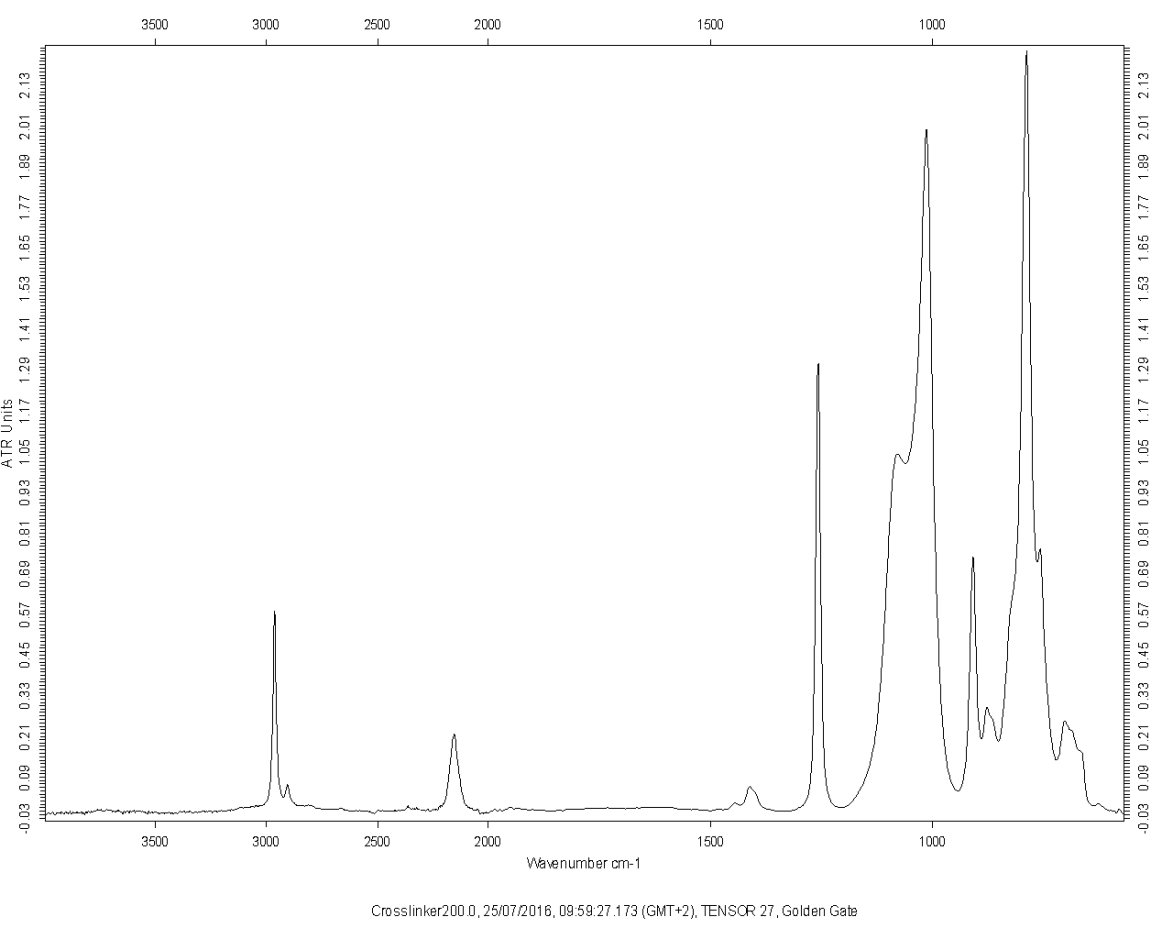
Rys. 12. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu crosslinker 100



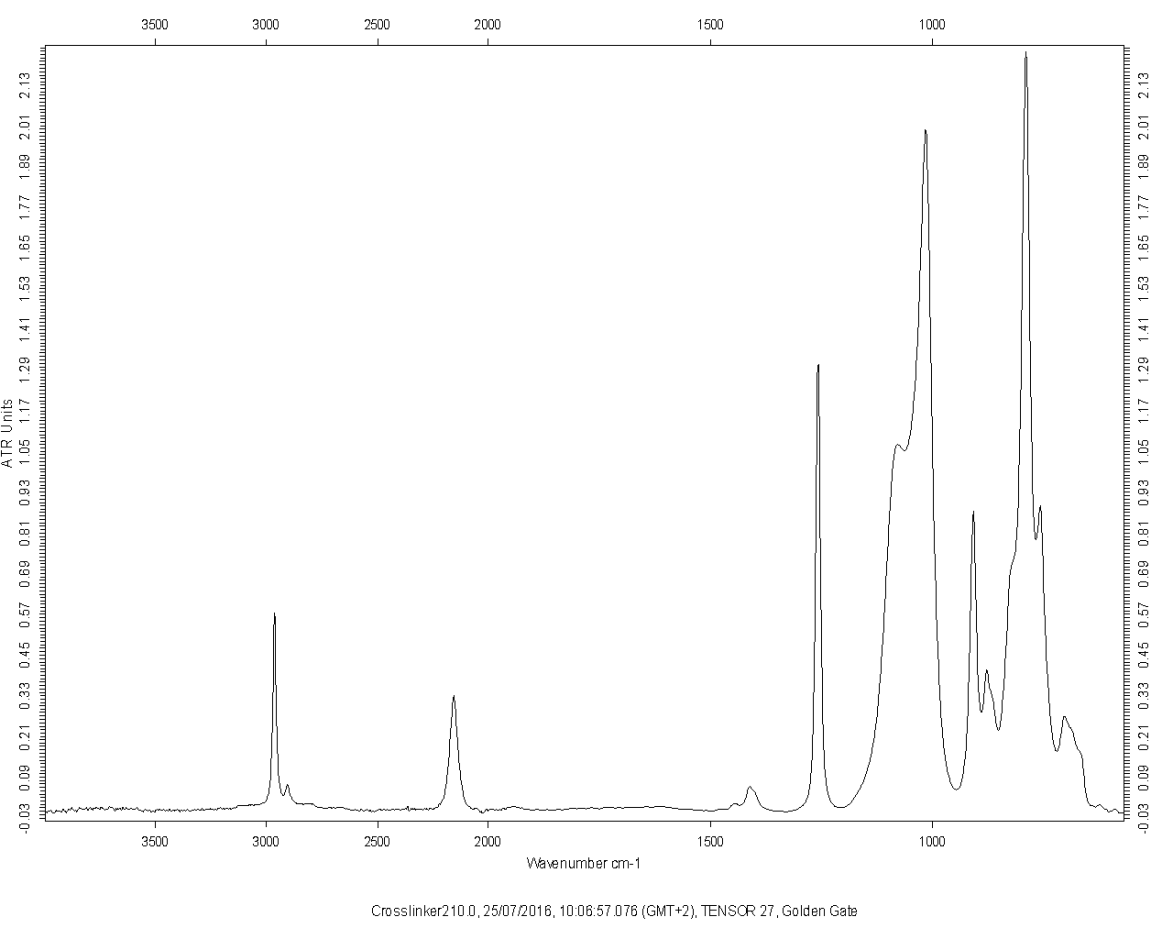
Rys. 13. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu crosslinker 120



Rys. 14. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu crosslinker 125



Rys. 15. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu crosslinker 200



Rys. 16. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu crosslinker 210