

Poznań, 28.08.2017 r.

Raport z badania FT-IR, NMR i GPC próbek polisiloksanów z terminalnymi grupami winylowymi zgodnie ze zleceniem nr 13/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:

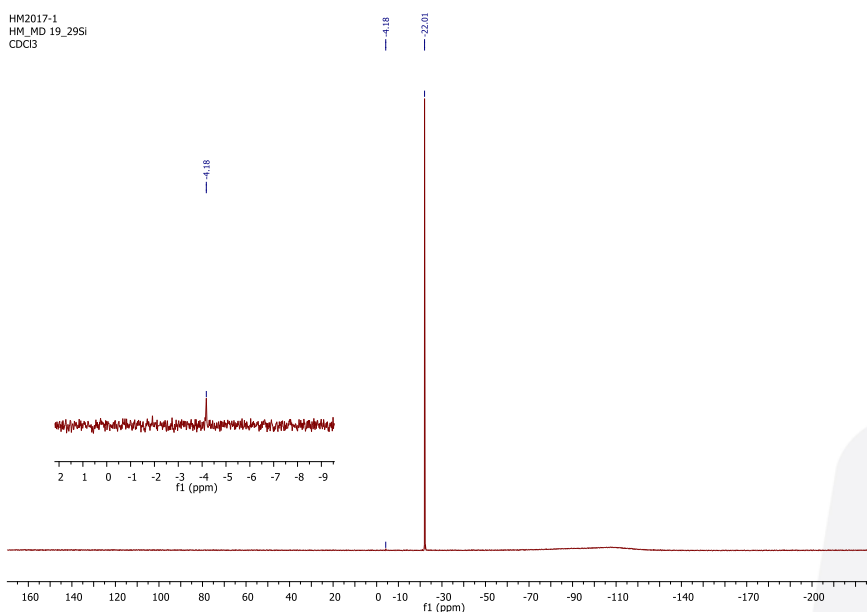
Oznaczenie próbki	Mn	Mw	PDI	Uwagi
Próbka 19	60505	108391	1,791	
Próbka 20	17350	30425	1,754	
Próbka 21	9440	17696	1,875	
Próbka 22	2242	4038	1,801	
Próbka 23	2503	3235	1,292	Obecna frakcja o wyższej masie (12,4%)

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

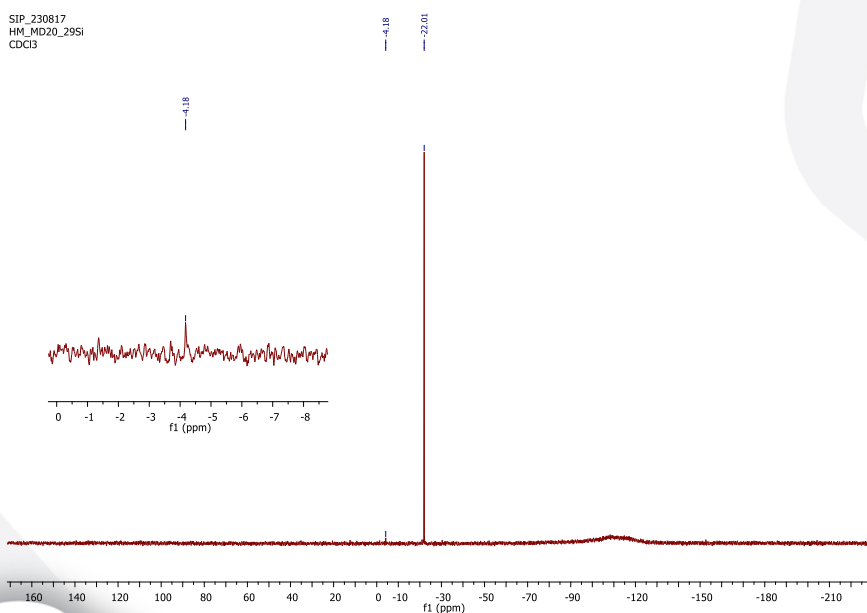
- terminalnych grup $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około 7 do 10 ppm
- terminalnych grup $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -5 ppm
- jednostek $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około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

Tabela 1. Zestawienie grup funkcyjnych obecnych w próbkach badanych polimerów

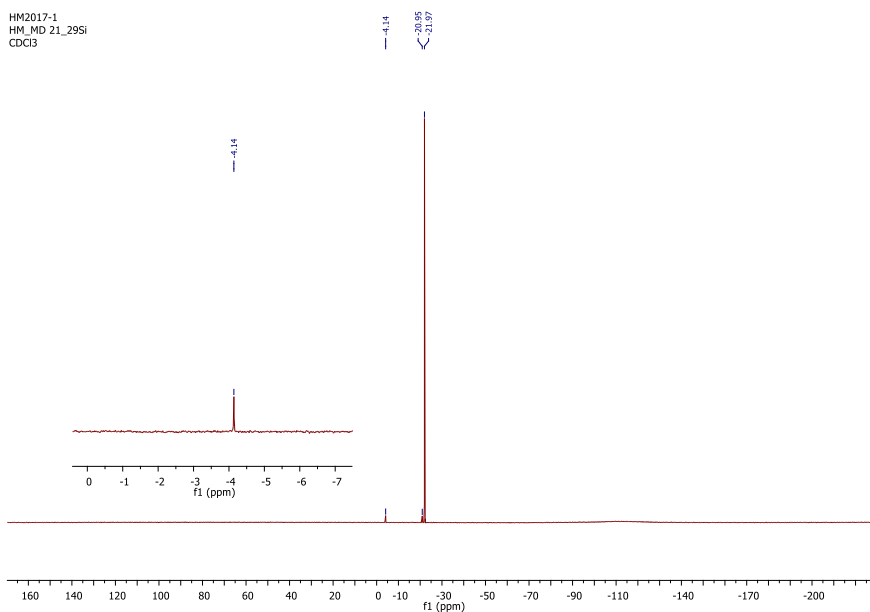
Oznaczenie próbki	Grupy terminalne		Łańcuch główny	
	Si(CH ₃) ₃	CH ₂ =CHSi(CH ₃) ₂	Si(CH ₃) ₂	CH ₂ =CHSiCH ₃
Próbka 19	-	+	+	-
Próbka 20	-	+	+	-
Próbka 21	-	+	+	-
Próbka 22	-	+	+	-
Próbka 23	+	+	+	-



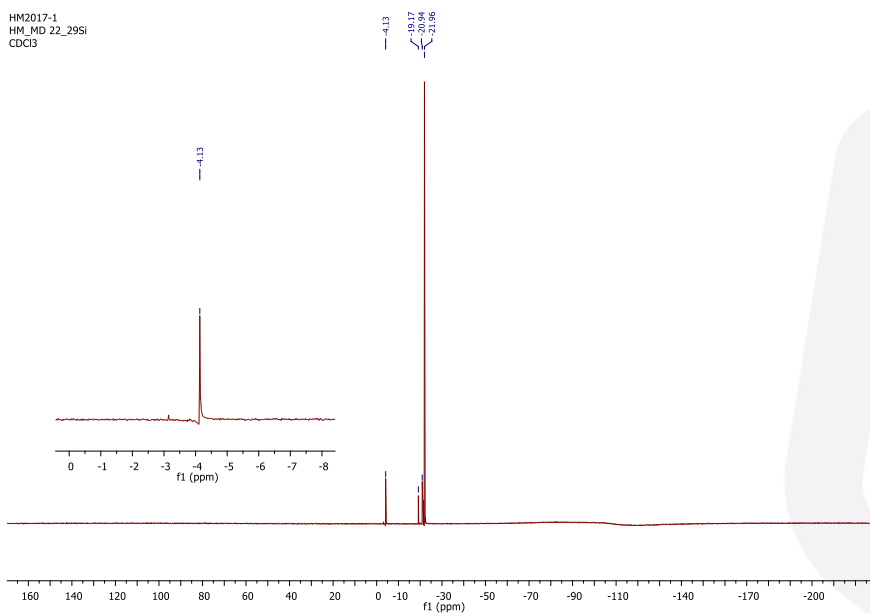
Rys. 1. Widmo ²⁹Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 19.



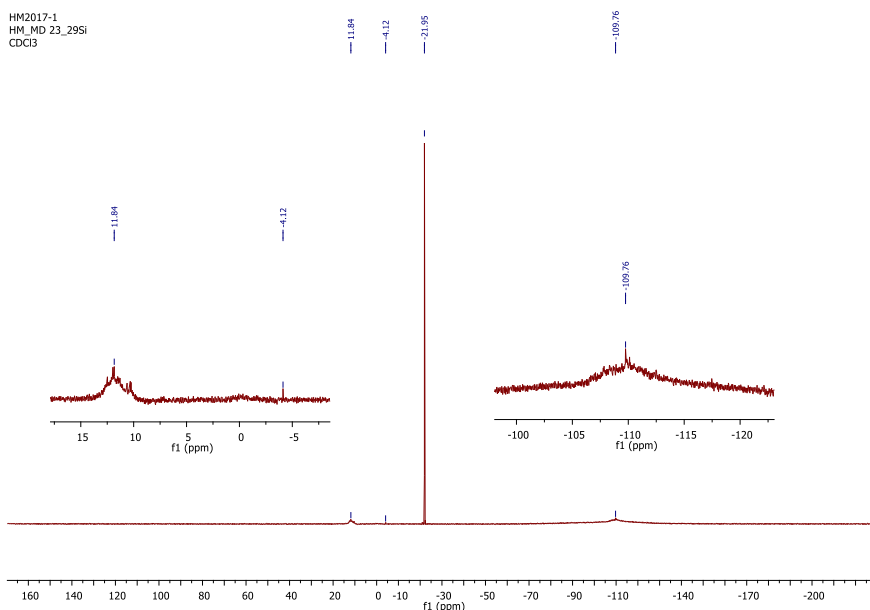
Rys. 2. Widmo ²⁹Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 20.



Rys. 3. Widmo ²⁹Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 21.



Rys. 4. Widmo ²⁹Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 22.

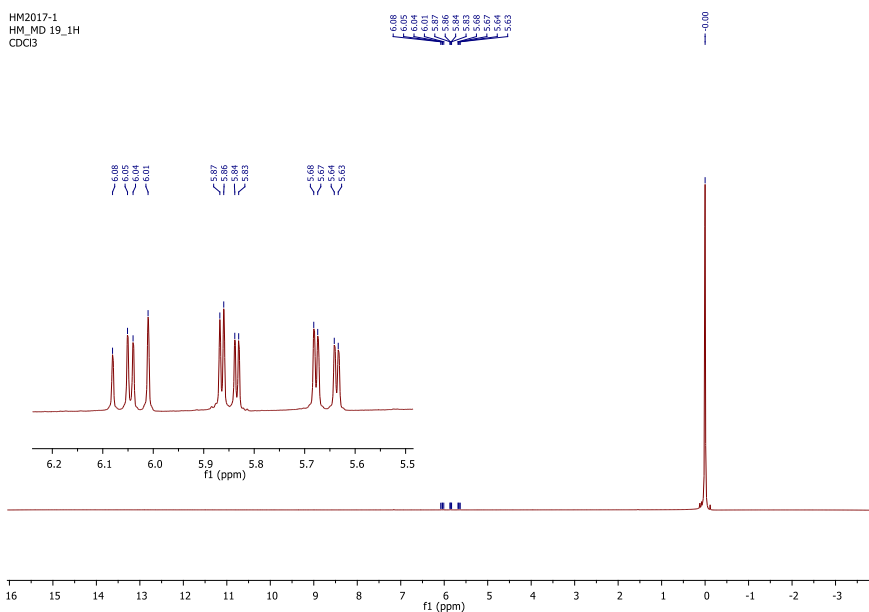


Rys. 5. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 23.

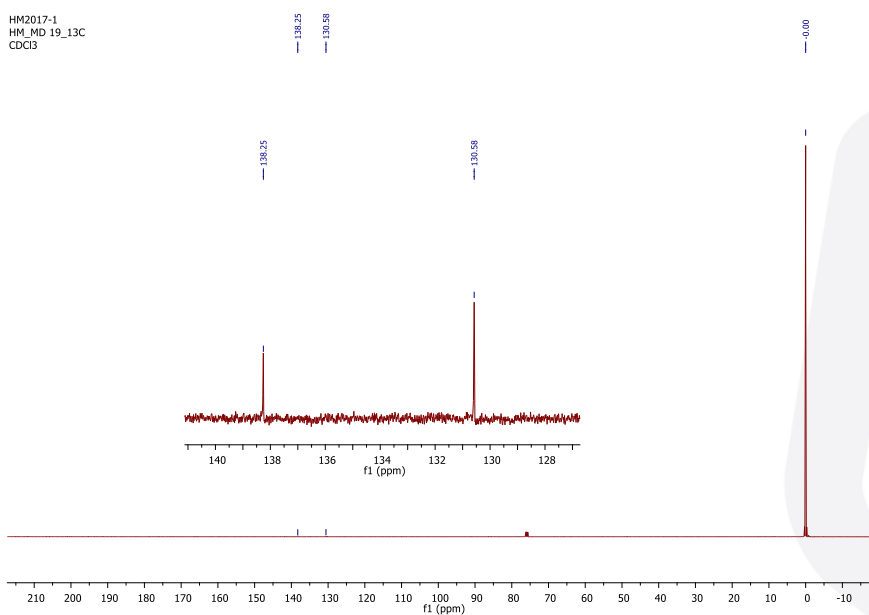
Rodzaj obecnych w próbkach badanych polimerów grup terminalnych przedstawionych w Tabeli 1. zidentyfikowanych na podstawie przesunięć chemicznych obserwowanych na widmach ^{29}Si NMR badanych próbek (około 10ppm dla terminalnych grup $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, -4,20ppm dla terminalnych grup $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$ oraz -22ppm dla grup $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) potwierdzają także wyniki analiz ^1H NMR, ^{13}C NMR a także FT-IR. O występowaniu w badanych próbkach grup winylowych świadczy obecność grupy charakterystycznych sygnałów w zakresie 6,2-5,5ppm na widmach ^1H NMR badanych próbek oraz sygnałów o przesunięciu 140-138 oraz 132-130ppm na widmach ^{13}C NMR.

O występowaniu grup winylowych świadczy także obecność pasma przy długości fali około 3050cm^{-1} na widmach FT-IR próbek 20-23. Pasma to jest słabo widoczne na widmie próbki 19 z uwagi na niską względną zawartość terminalnych grup winylowych wynikającą z dużej masy polimeru.

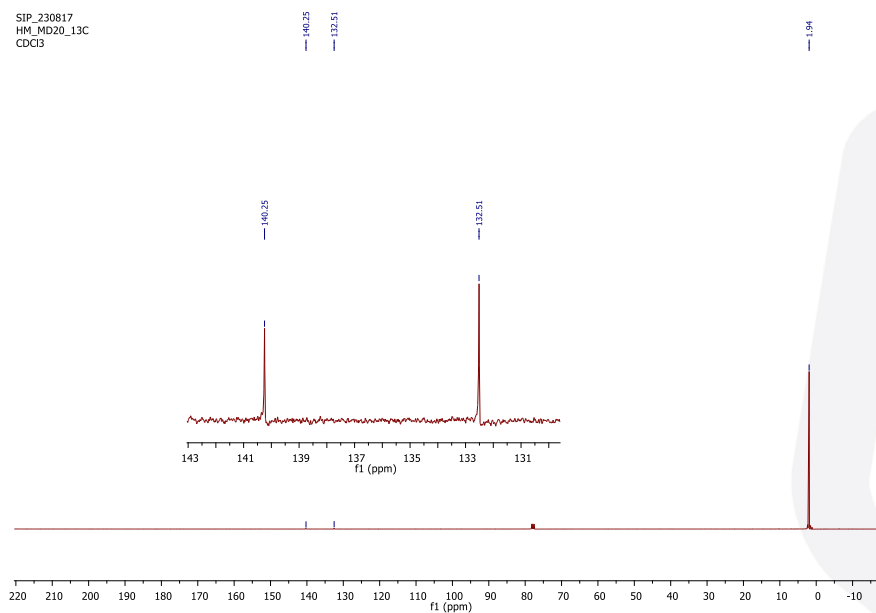
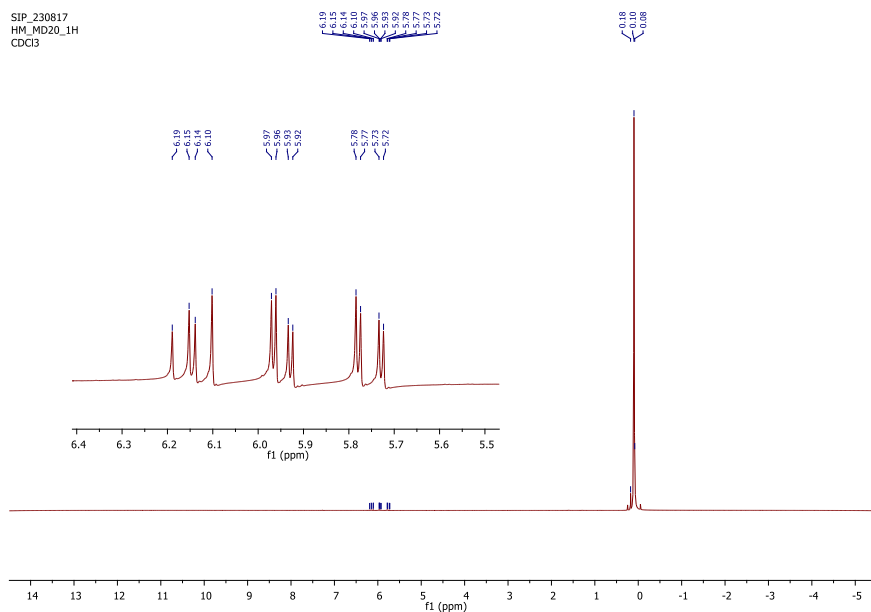
W przypadku próbki 23 zaobserwowano występowanie 2 typów grup terminalnych (winylowych i trimetylosililowych). Podobnie jak wynik analizy chromatograficznej (GPC) świadczy to o obecności w badanej próbce 2 typów homopolimeru. Ponadto na widmie ^{29}Si NMR obecny jest sygnał o przesunięciu chemicznym -109,8ppm świadczący o obecności w badanej próbce jednostek Q.

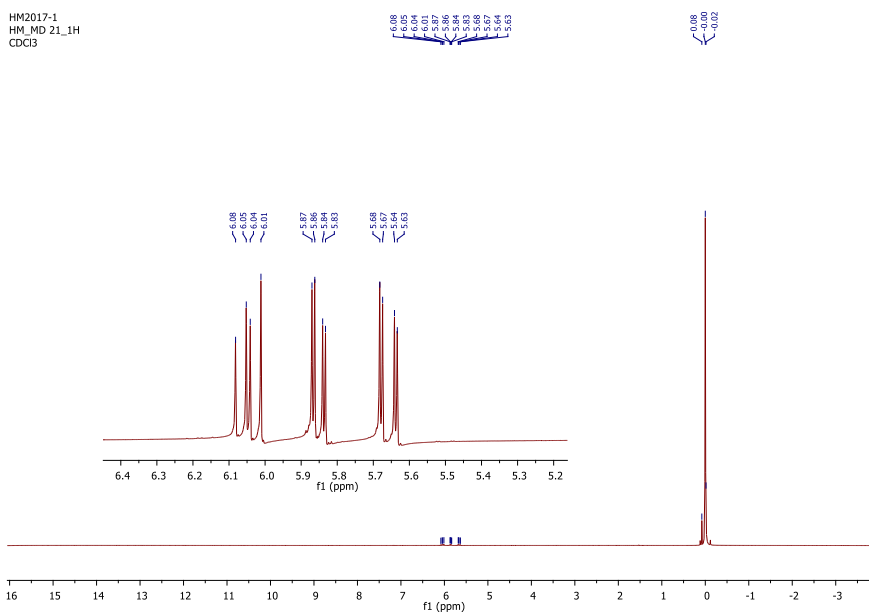


Rys. 10. Widmo ¹H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 19.

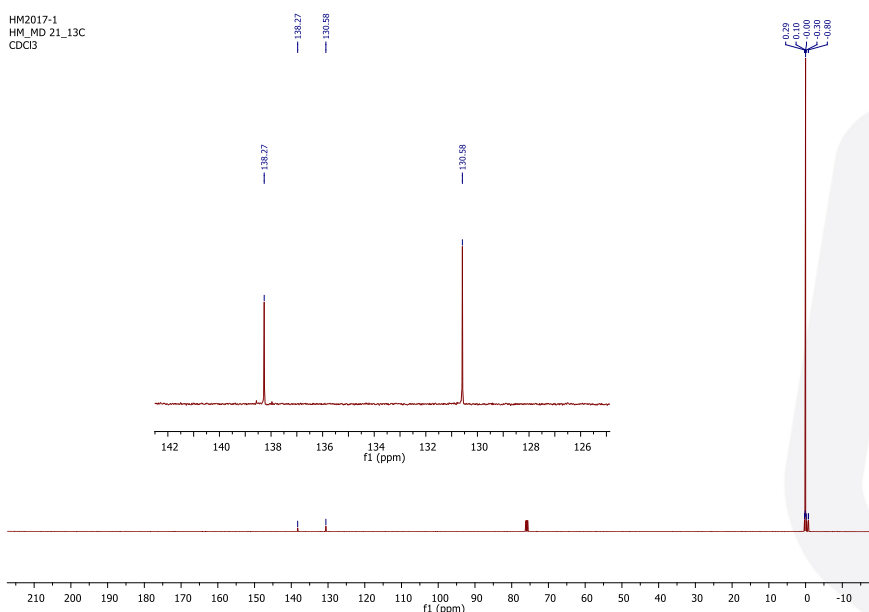


Rys. 11. Widmo ¹³C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 19.

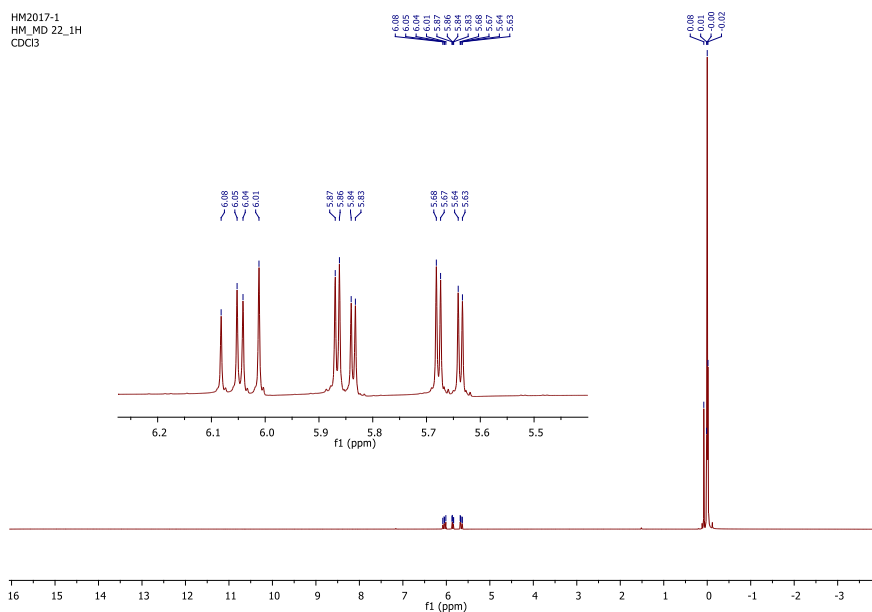




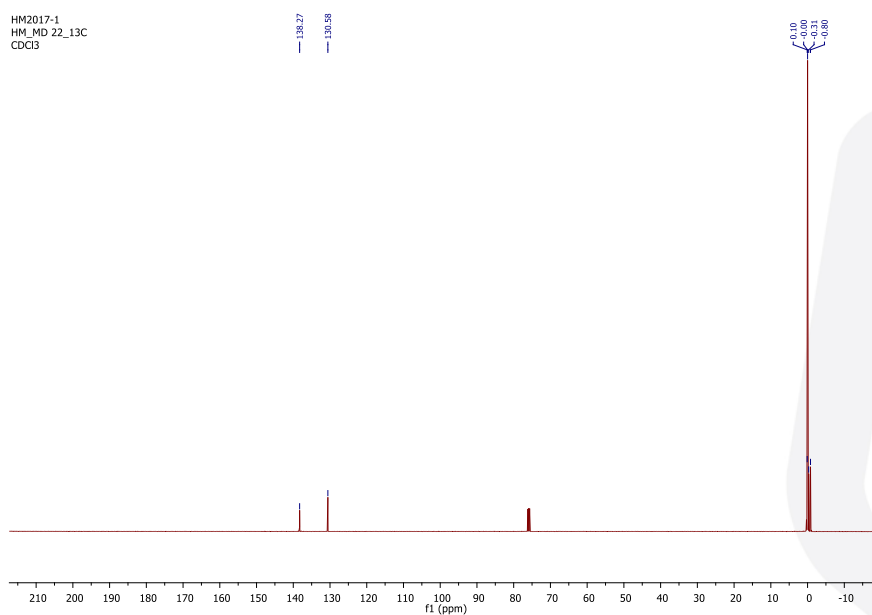
Rys. 14. Widmo ¹H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 21.



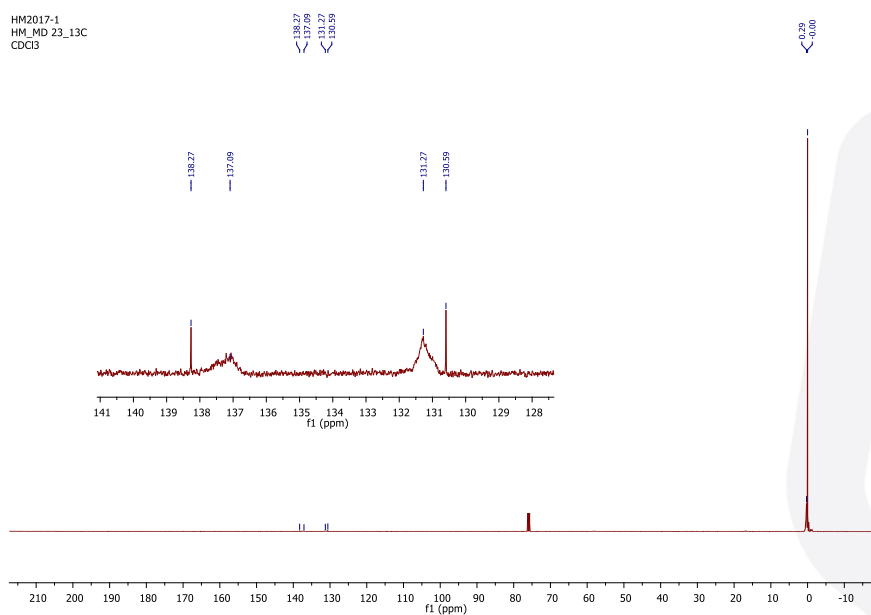
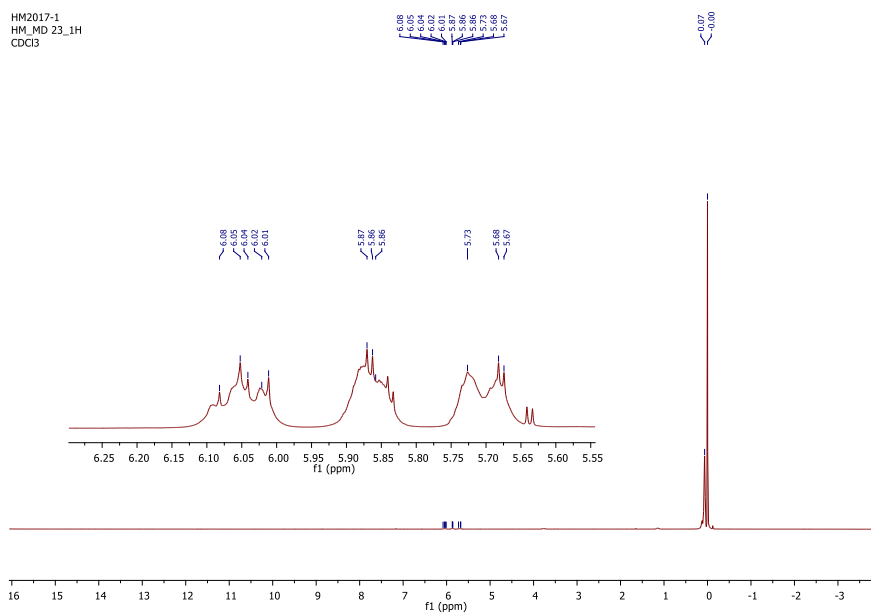
Rys. 15. Widmo ¹³C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 21.

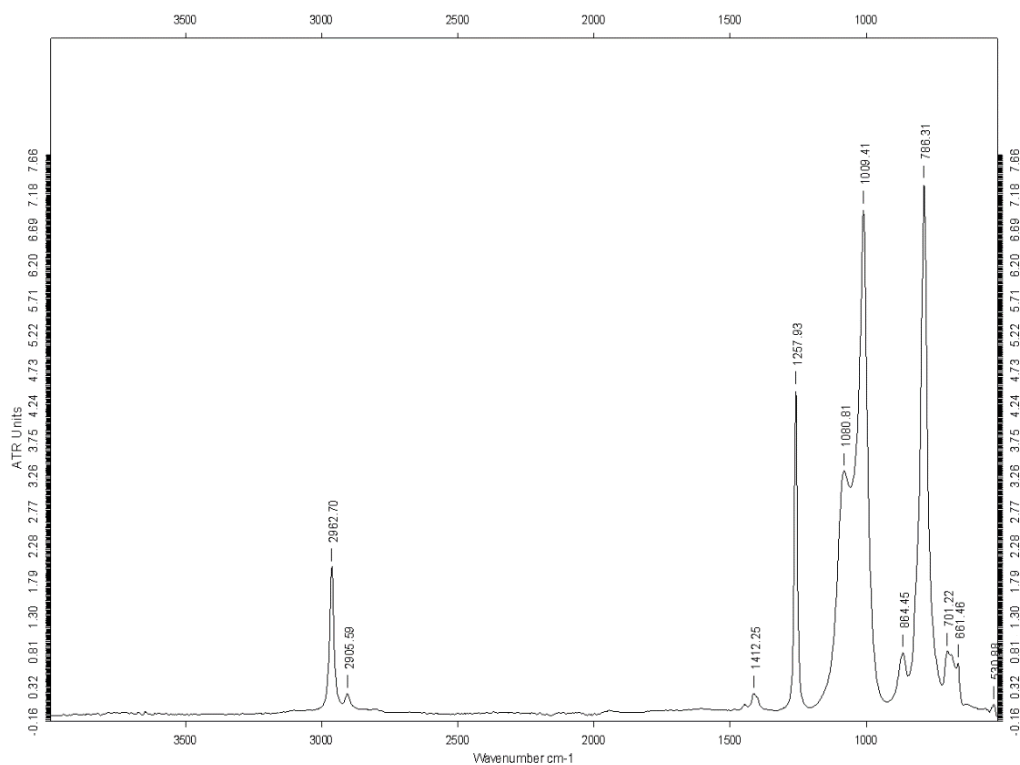


Rys. 16. Widmo ¹H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 22.



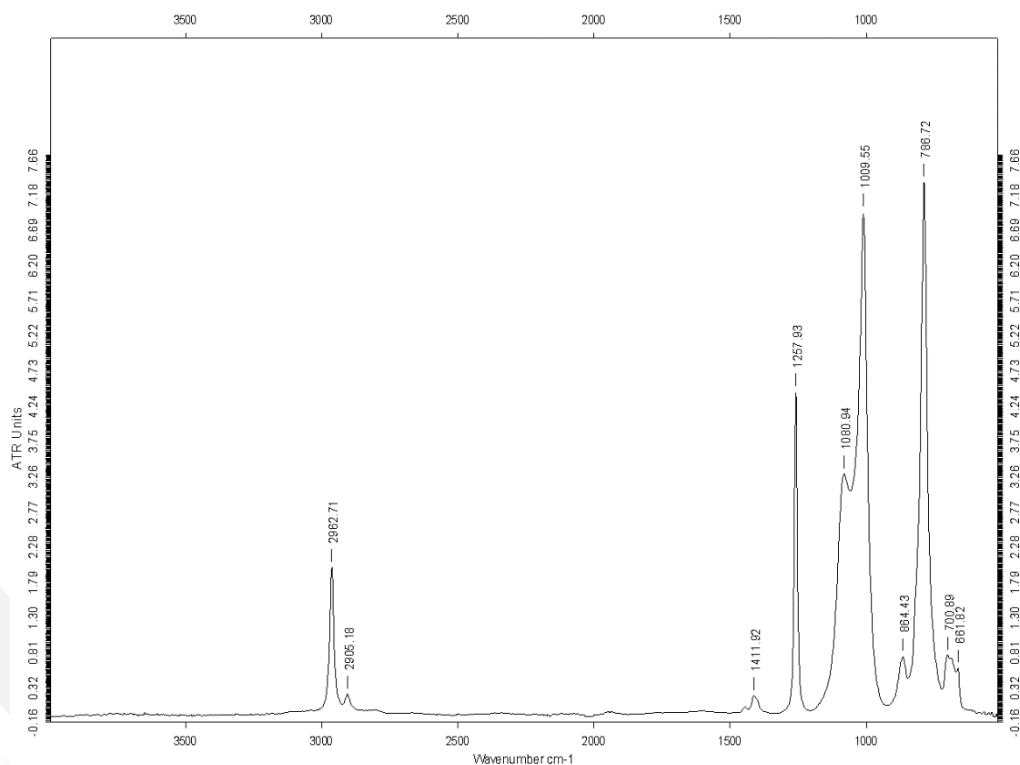
Rys. 17. Widmo ¹³C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 22.





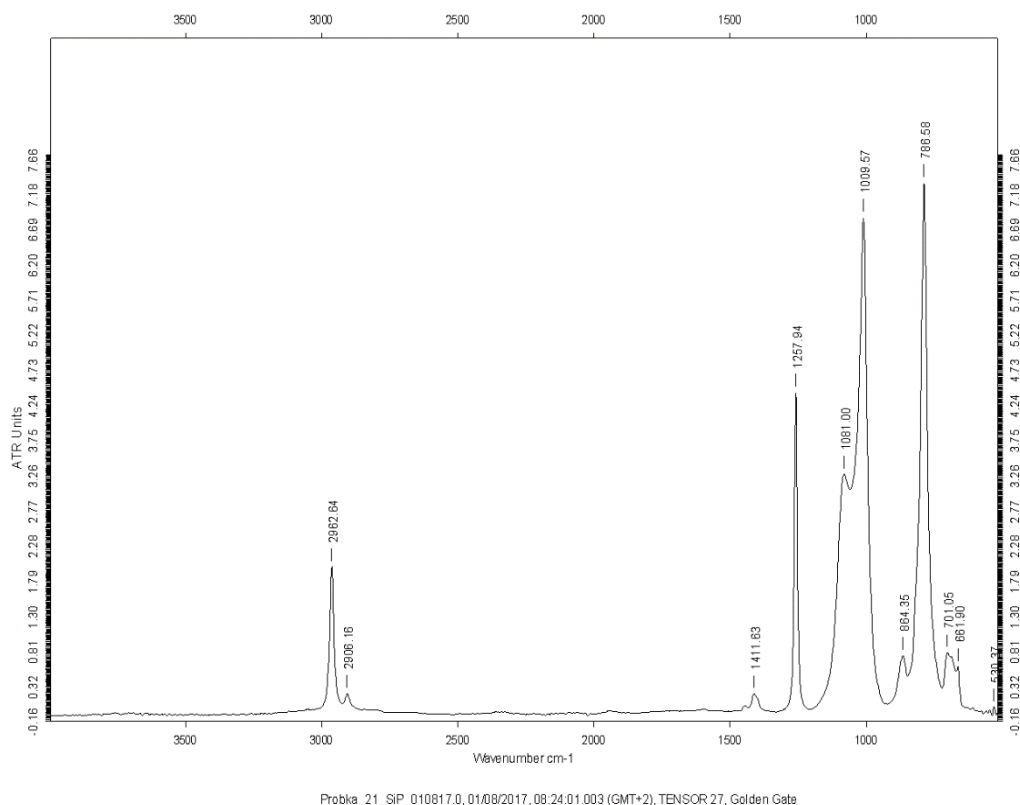
Probka_19_SIP_010817.0, 01/08/2017, 08:21:17.463 (GMT+2), TENSOR 27, Golden Gate

Rys. 10. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 19.

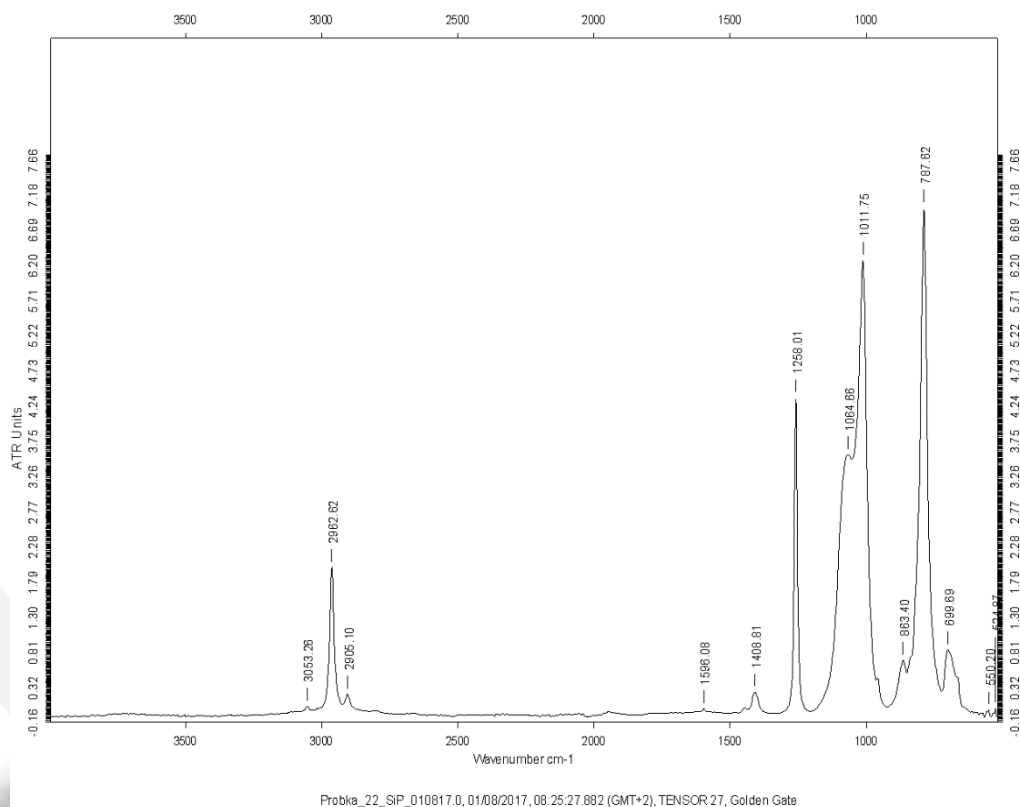


Probka_20_SIP_010817.0, 01/08/2017, 08:22:35.382 (GMT+2), TENSOR 27, Golden Gate

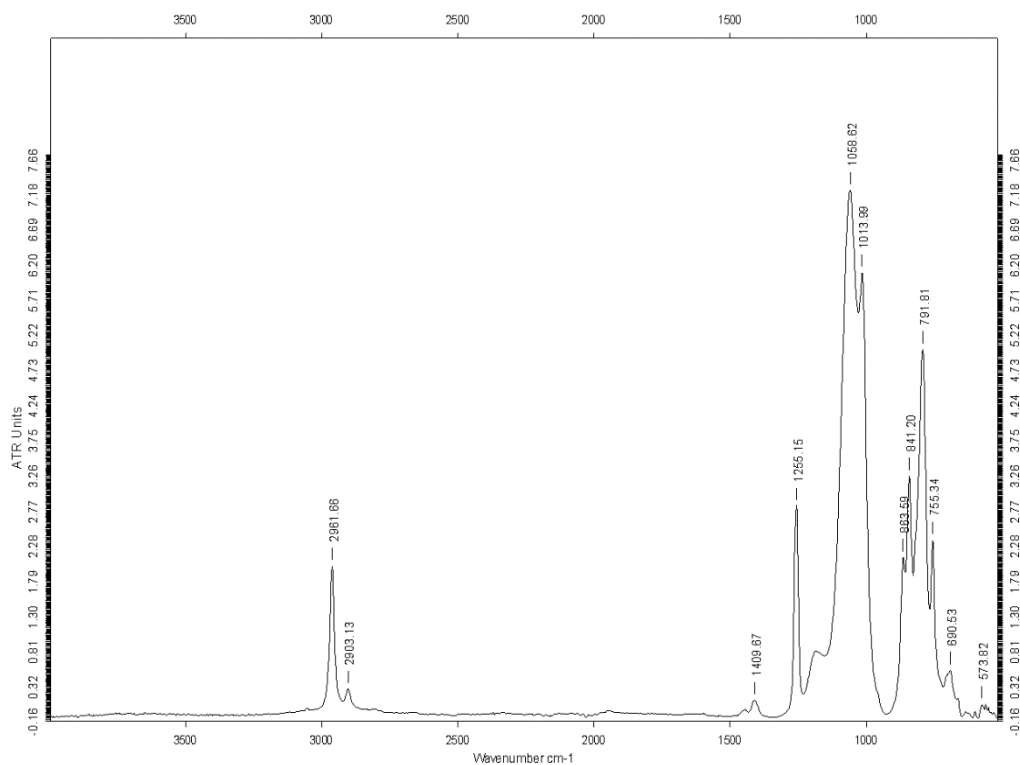
Rys. 11. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 20.



Rys. 12. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 21.



Rys. 13. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 22.



Probka_23_SIP_010817.0, 01/08/2017, 08:27:46.582 (GMT+2), TENSOR 27, Golden Gate

Rys. 14. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 23.