

Poznań, 28.08.2017 r.

Raport z badania FT-IR, NMR i GPC próbek polisiloksanów z terminalnymi grupami silanolowymi 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:

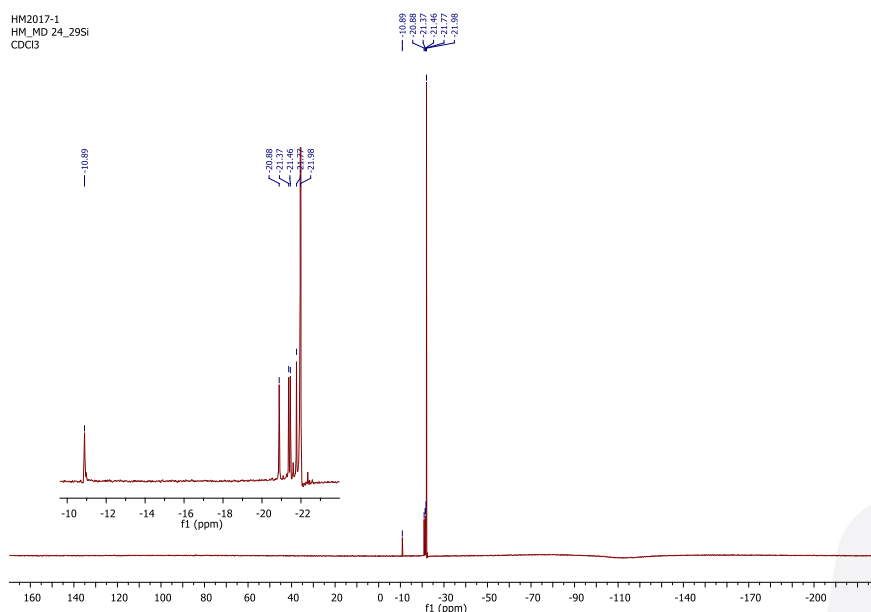
Oznaczenie próbki	Mn	Mw	PDI	Uwagi
Próbka 24	3090	5627	1,821	
Próbka 25	1426	1956	1,371	
Próbka 26	23893	43514	1,821	
Próbka 27	20781	79011	3,802	

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

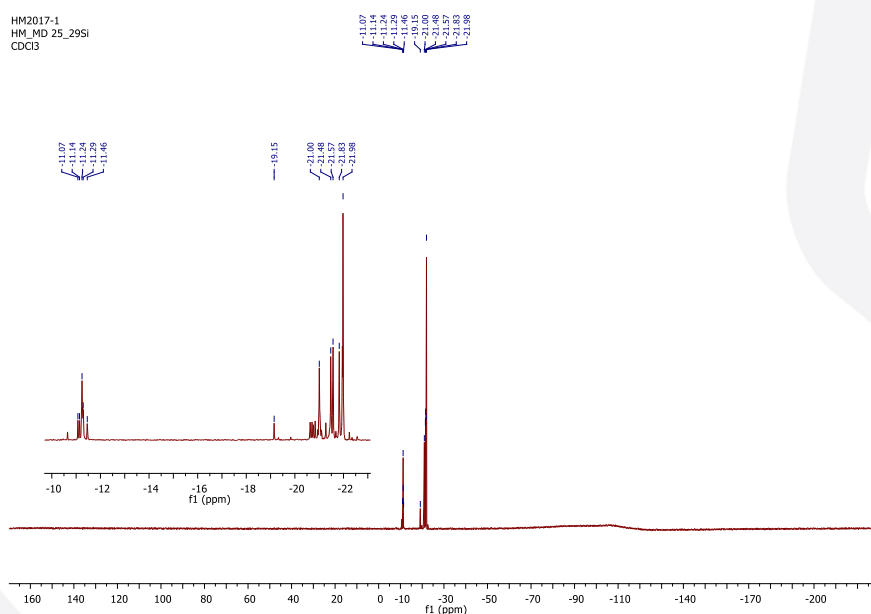
- terminalnych grup $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około 7 do 10 ppm
- terminalnych grup $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -10 ppm
- jednostek $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -22 ppm

Tabela 1. Zestawienie grup funkcyjnych obecnych w próbkach badanych polimerów

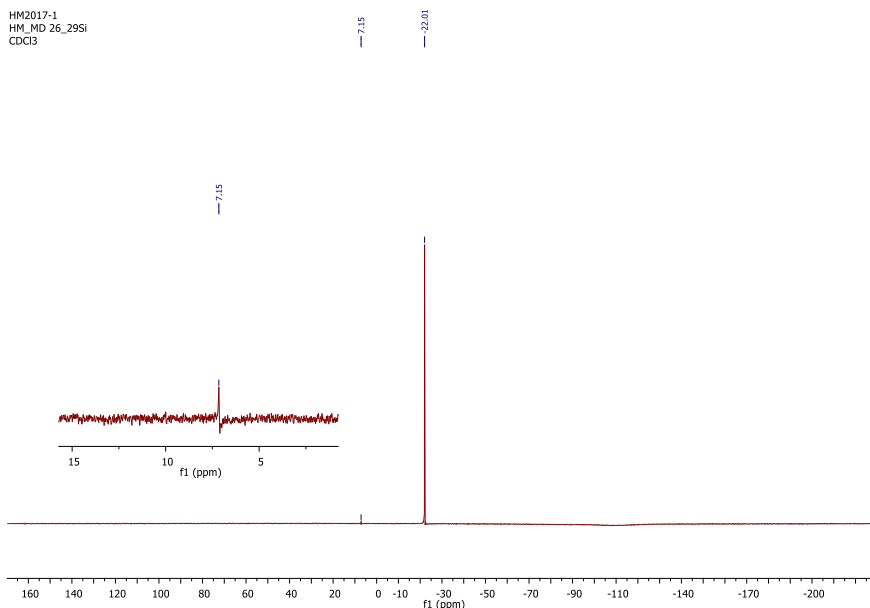
Oznaczenie próbki	Grupy terminalne		Łańcuch główny	
	HOSi(CH ₃) ₂	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₂	HOSiCH ₃
Próbka 24	+	-	+	-
Próbka 25	+	-	+	-
Próbka 26	-	+	+	-
Próbka 27	+	-	+	-



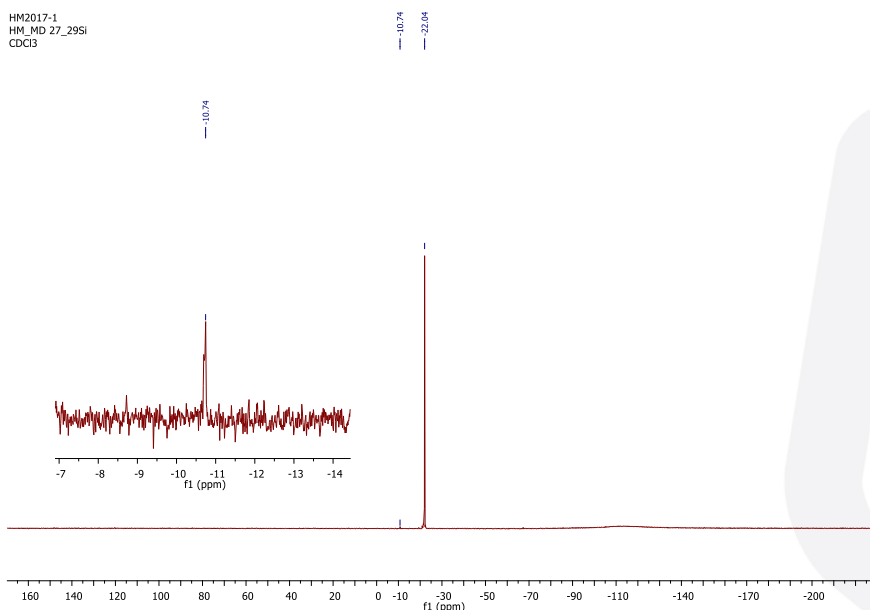
Rys. 1. Widmo ²⁹Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 24.



Rys. 2. Widmo ²⁹Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 25.



Rys. 3. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 26.

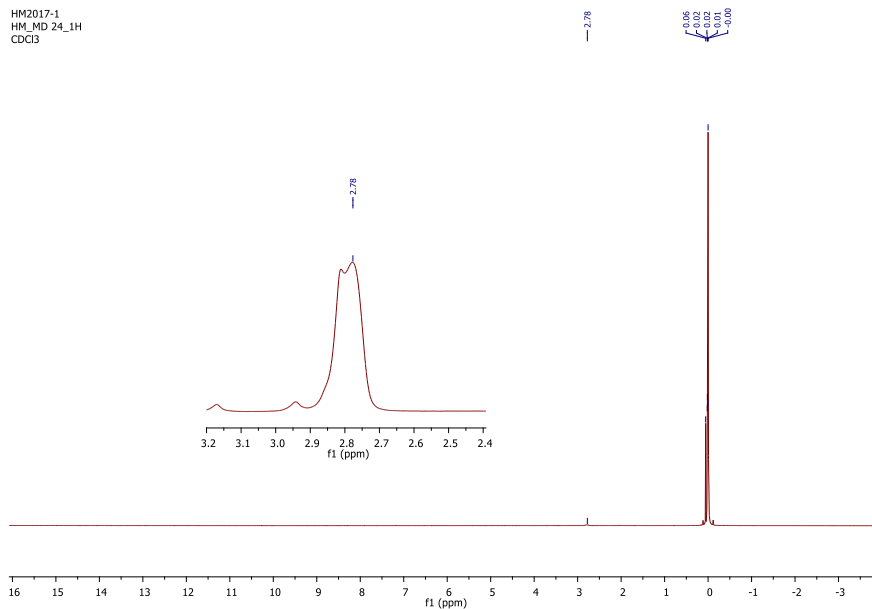


Rys. 4. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 27.

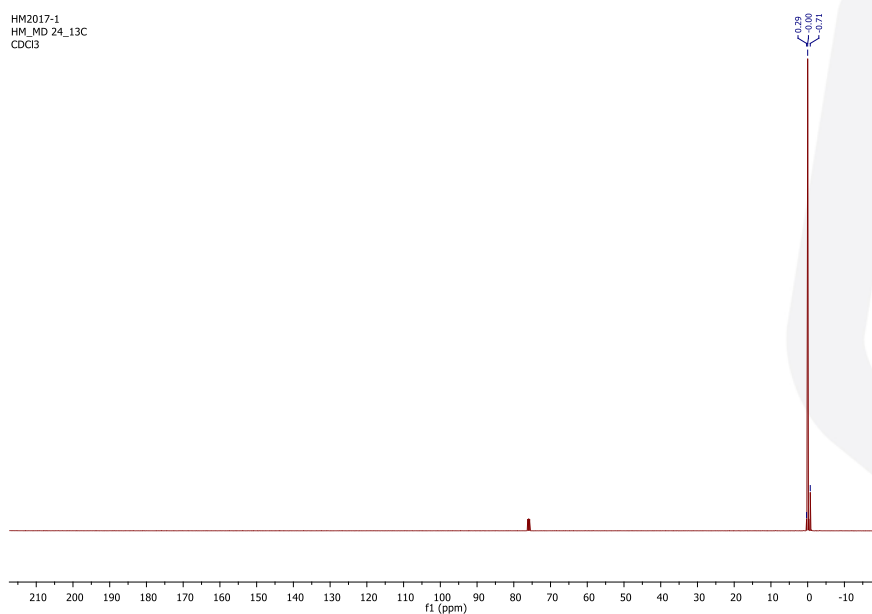
Rodzaj obecnych w próbkach badanych polimerów grup terminalnych przedstawionych w Tabeli 1. zidentyfikowanych na podstawie przesunięć chemicznych obserwowanych na widmach ^{29}Si NMR badanych próbek (około 10ppm dla terminalnych grup $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, -10ppm dla terminalnych grup $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2$ 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 silanolowych świadczy obecność sygnału w zakresie 2,2-2,8ppm na widmach ^1H NMR badanych próbek oraz brak dodatkowych sygnałów na widmach ^{13}C NMR.

O występowaniu grup winylowych świadczy także obecność pasma przy długości fali około 3300cm^{-1} na widmach FT-IR próbek 24 i 25. Pasma to jest niewidoczne na widmach próbki 26 i 27. W przypadku próbki 26 jest to zgodne z wynikiem analizy NMR, która także nie wykazała obecności grup silanolowych w badanym materiale natomiast w przypadku próbki 27 brak obecności omawianego

pasma na widmie FT-IR wiązać należy z niską względną zawartością terminalnych grup silanowych wynikającą z dużej masy polimeru.



Rys. 5. Widmo ¹H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 24.

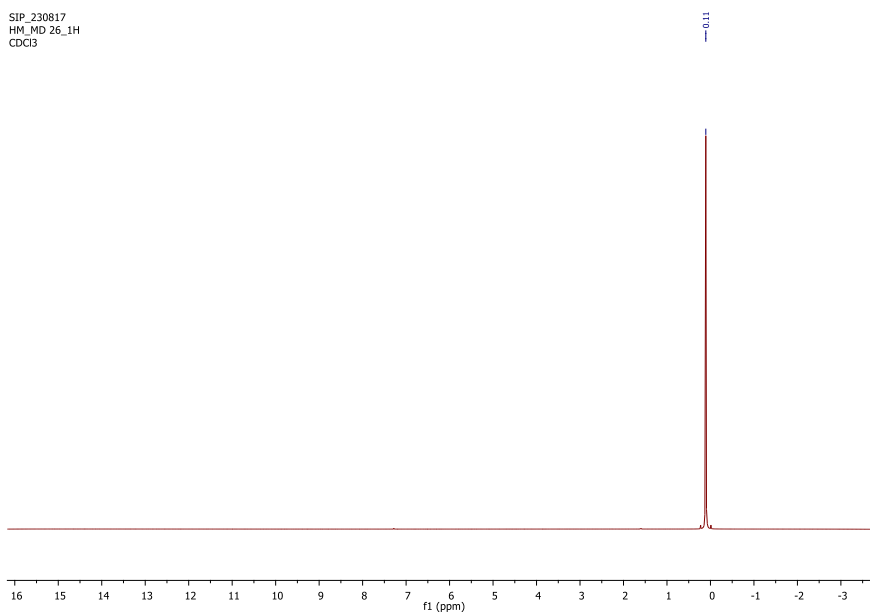


Rys. 6. Widmo ¹³C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 24.

Rys. 7. Widmo ^1H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 25.

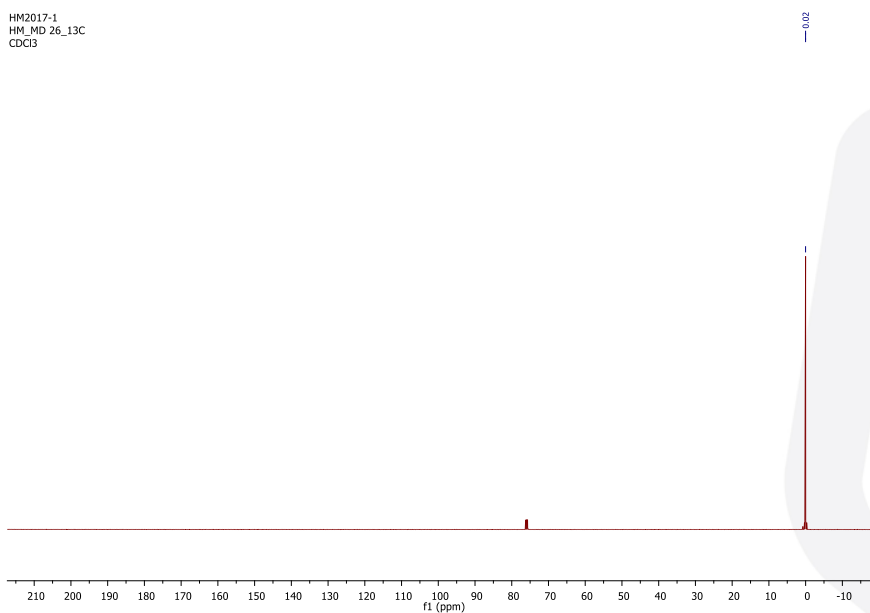
Rys. 8. Widmo ^{13}C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 25.

SIP_230817
HM_MD 26_1H
CDCl₃



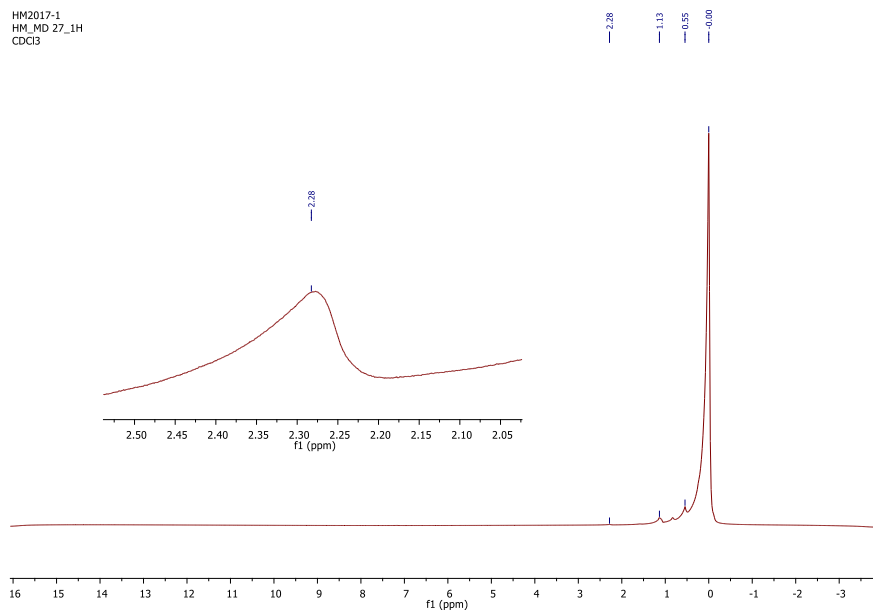
Rys. 9. Widmo ¹H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 26.

HM2017-1
HM_MD 26_13C
CDCl₃



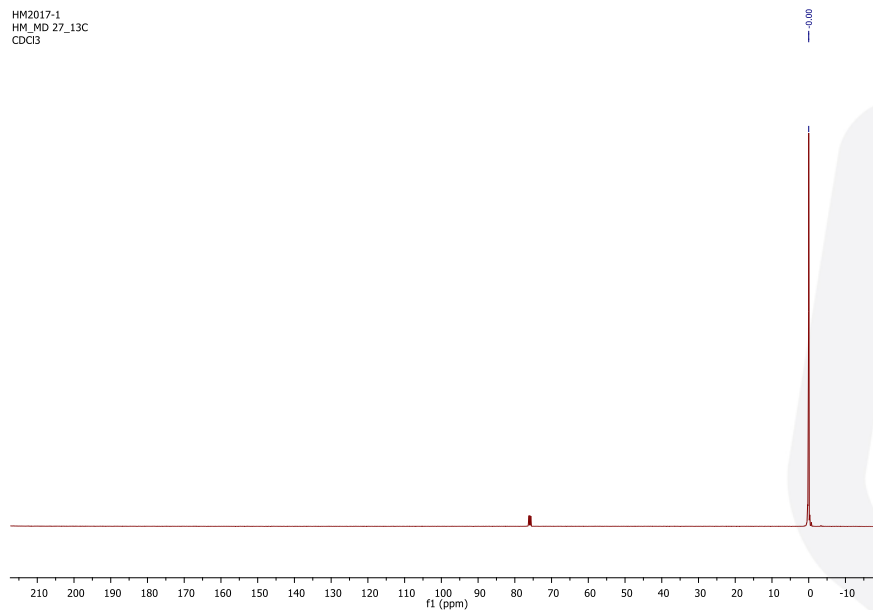
Rys. 10. Widmo ¹³C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 26.

HM2017-1
HM_MD 27_1H
CDCl₃

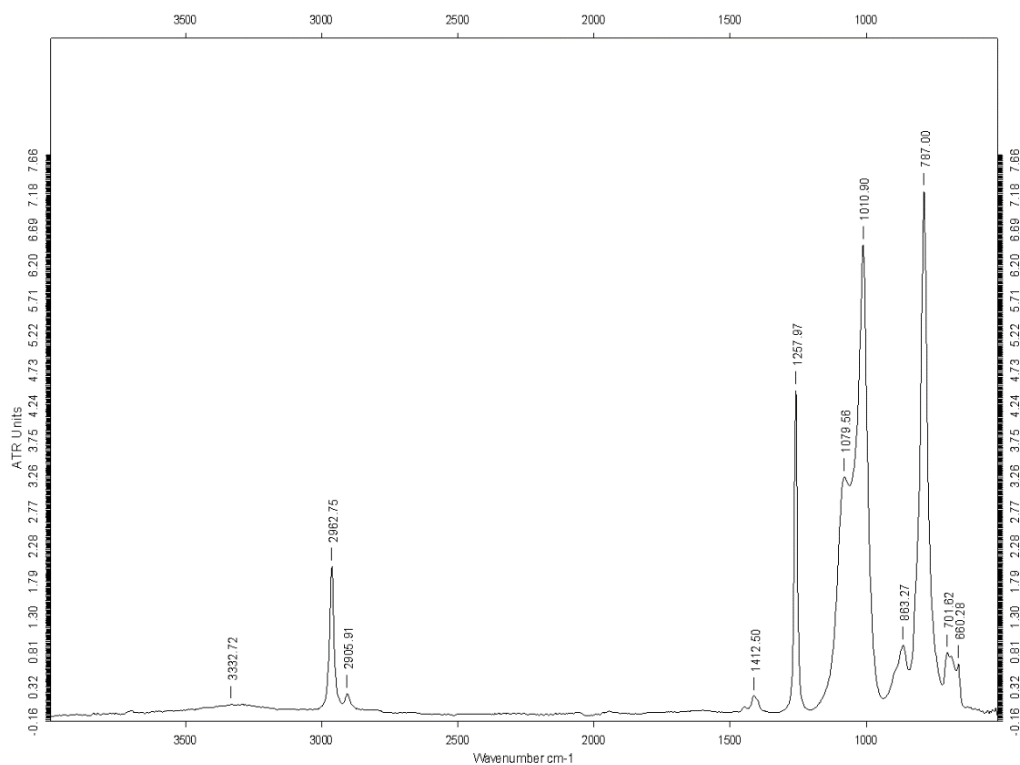


Rys. 11. Widmo ¹H NMR preparatu o oznaczeniu próbka 27.

HM2017-1
HM_MD 27_13C
CDCl₃

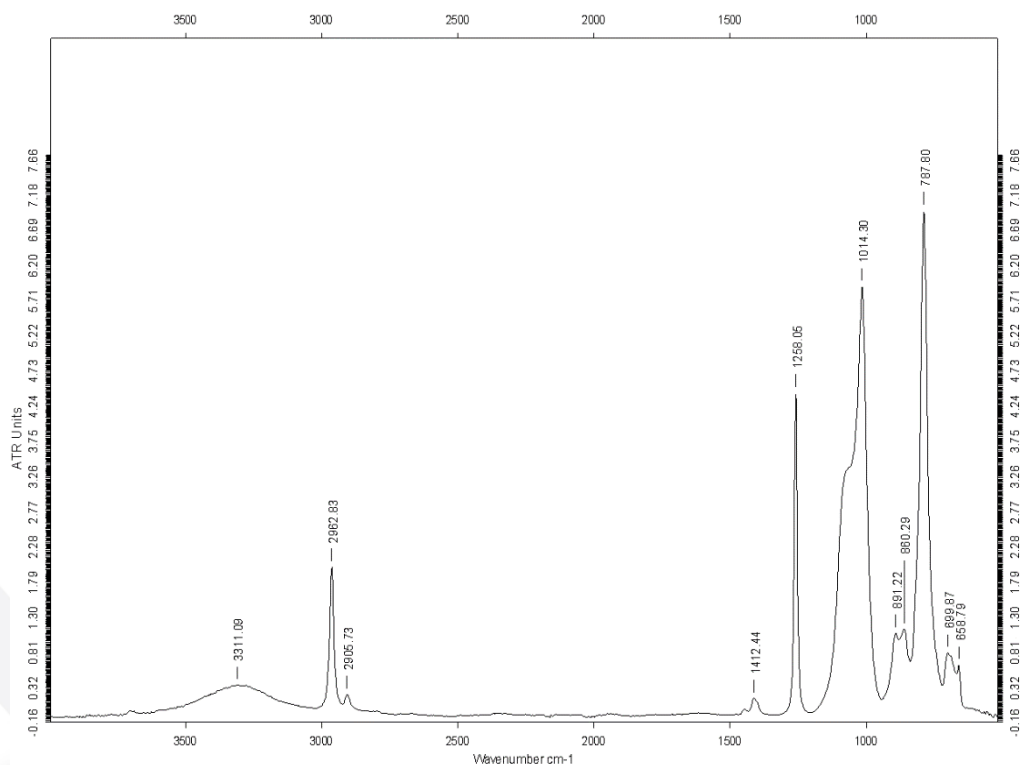


Rys. 12. Widmo ¹³C NMR preparatu o oznaczeniu próbka 27.



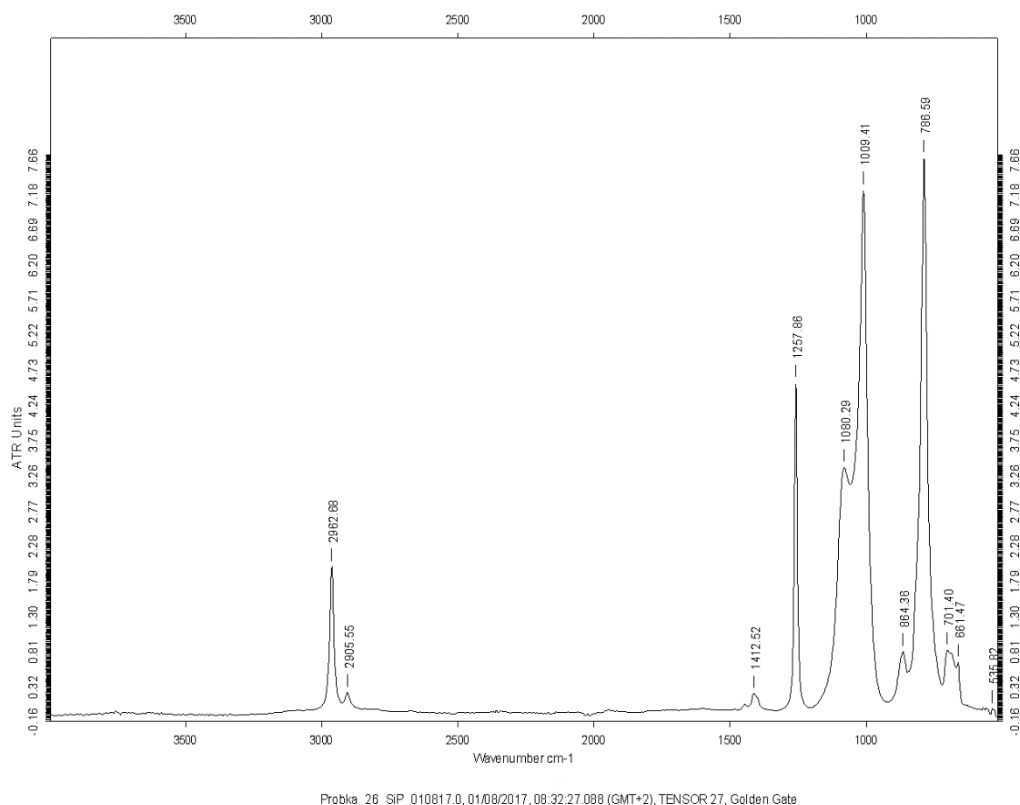
Probka_24_SIP_010817.0, 01/08/2017, 08:29:29.162 (GMT+2), TENSOR 27, Golden Gate

Rys. 13. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 24.

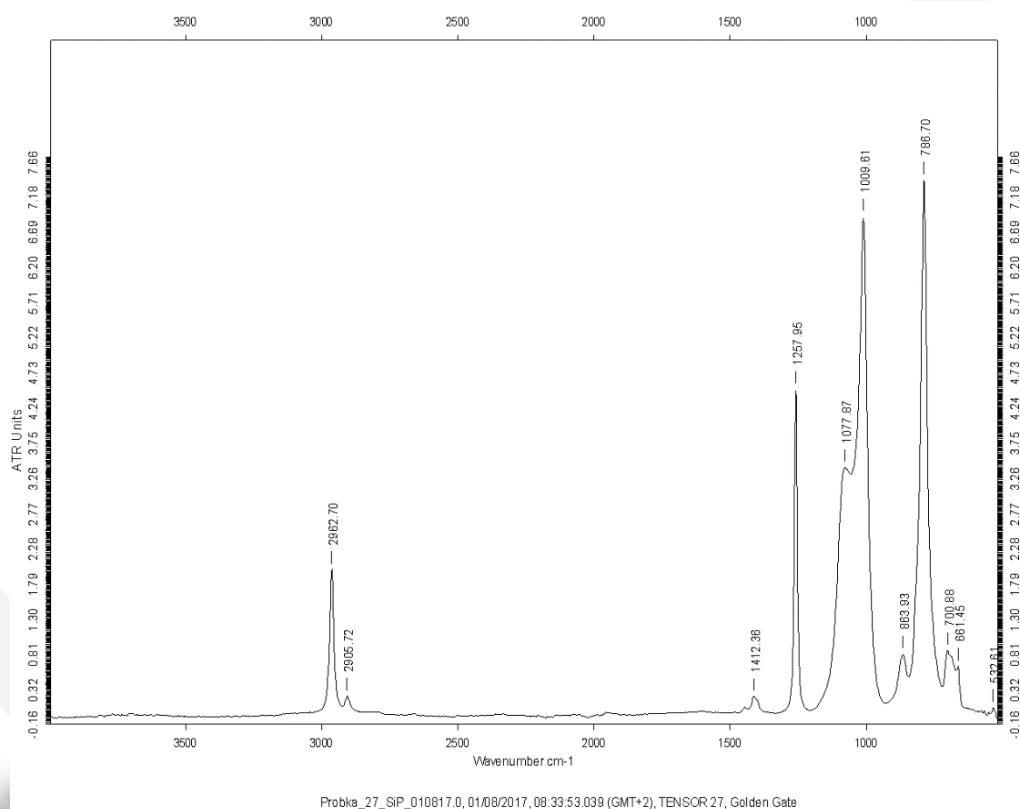


Probka_25_SIP_010817.0, 01/08/2017, 08:30:46.935 (GMT+2), TENSOR 27, Golden Gate

Rys. 14. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 25.



Rys. 15. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 26.



Rys. 16. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 27.