

Poznań, 13.09.2018 r.

## Raport z badania próbek winylopolisiloksanów zgodnie ze zleceniem nr 45/TT/2018.

### 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  $2\text{ cm}^{-1}$  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  $3,64 \times 10^6\text{ Da}$ .

Widma 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 posłużyły do określenia budowy polimerów.

### 3. Wyniki analiz

Wyniki analiz GPC zebrano w poniższej tabeli:

**Tabela 1.** Wyniki analizy GPC.

Próbka	Masa cząsteczkowa		PDI
	Mw	Mn	
Próbka XV-1	45529	13697	3,324
Próbka XV-2	42212	16254	2,597
Próbka XV-3	42936	14236	3,016
Próbka XV-4	42634	14850	2,871
Próbka XVI-1	233287	72562	3,215
Próbka XVI-2	185246	69825	2,653
Próbka XVI-3	216354	63243	3,421
Próbka XVI-4	145640	64528	2,257

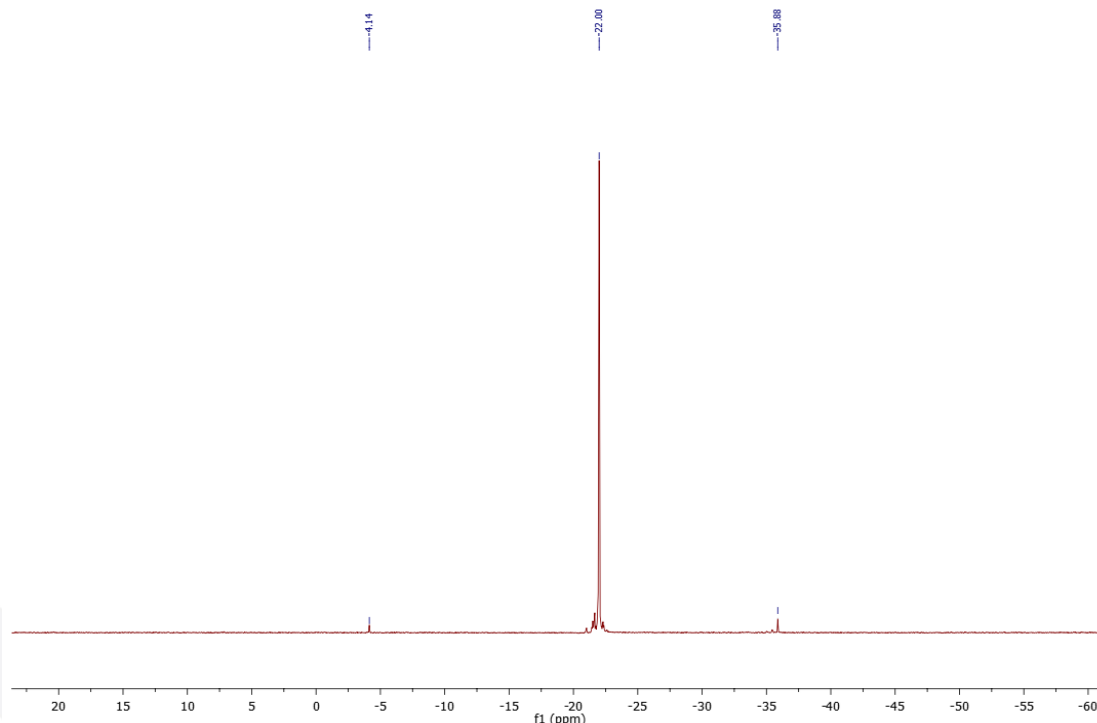
Na podstawie przesunięć chemicznych obecnych na widmach  $^{29}\text{Si}$  NMR badanych próbek ustalono prawdopodobną budowę polimerów. Przyjęto odpowiednio, że o obecności:

- terminalnych grup  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  świadczy obecność sygnału o przesunięciu około 7 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  $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$  świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -35 ppm

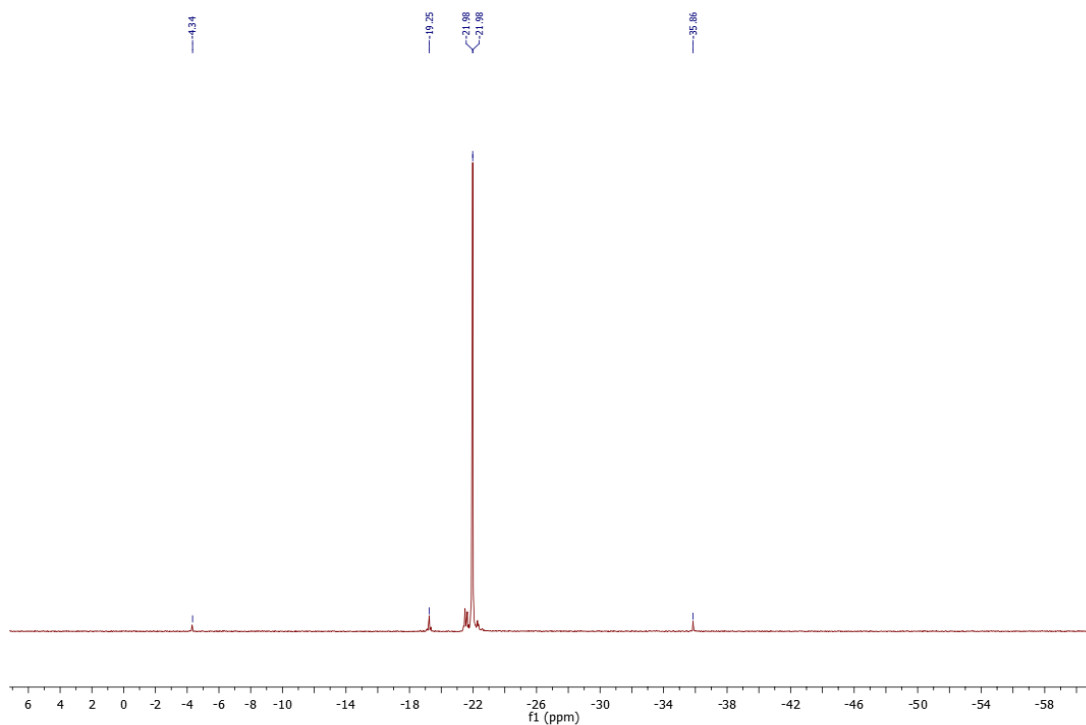
**Tabela 2.** Zestawienie grup funkcyjnych obecnych w próbkach badanych polimerów

Próbka	Grupy terminalne		Łańcuch główny	
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)$
Próbka XV-1	-	+	+	+
Próbka XV-2	-	+	+	+
Próbka XV-3	-	+	+	+
Próbka XV-4	-	+	+	+
Pr. XVI-1	-	+	+	-
Pr. XVI-2	-	+	+	-
Pr. XVI-3	-	+	+	-
Pr. XVI-4	-	+	+	-

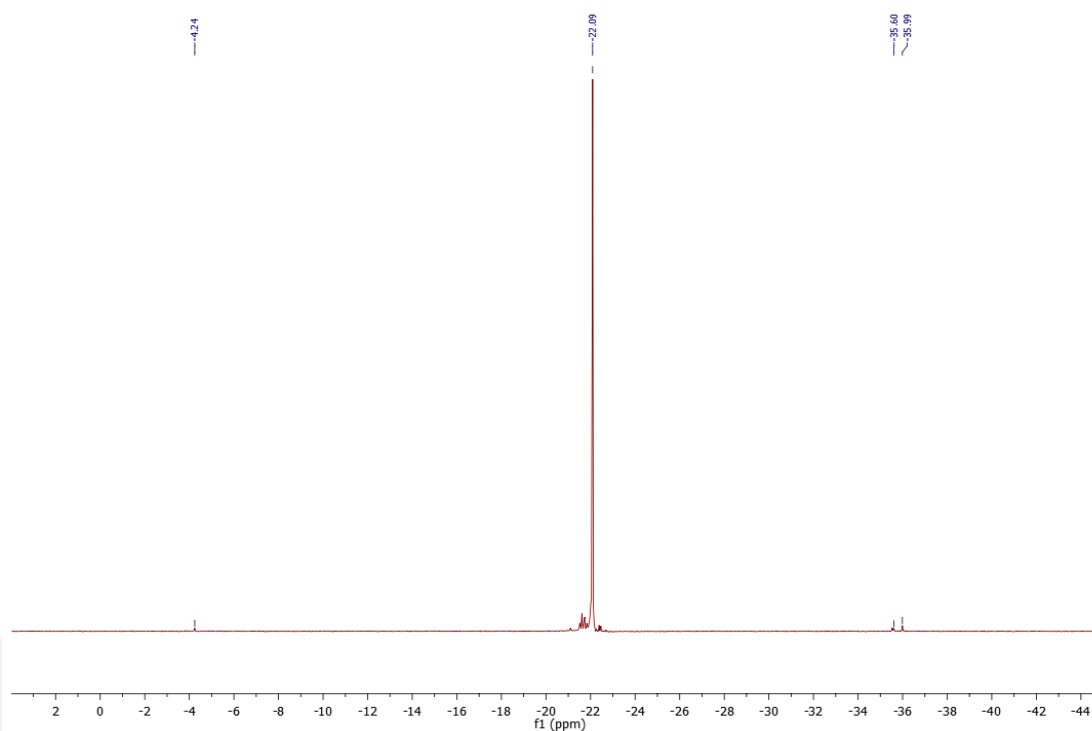
„+” oznacza występowanie, a „-” oznacza brak grupy



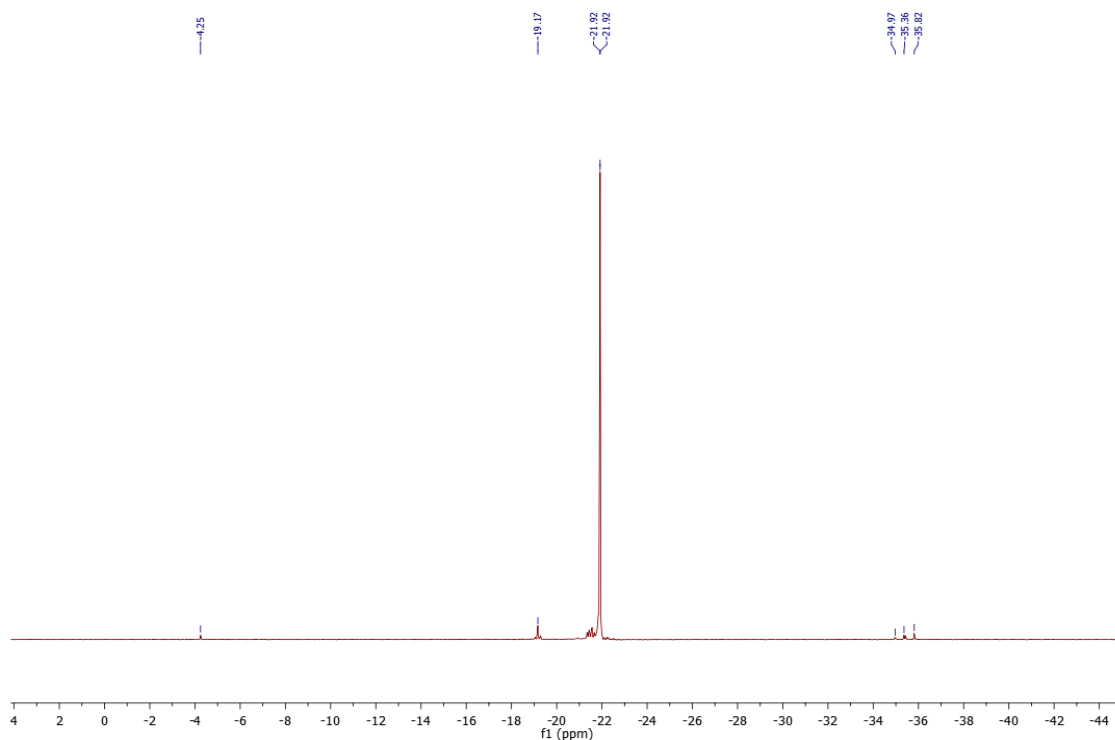
Rys. 1. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka XV-1.



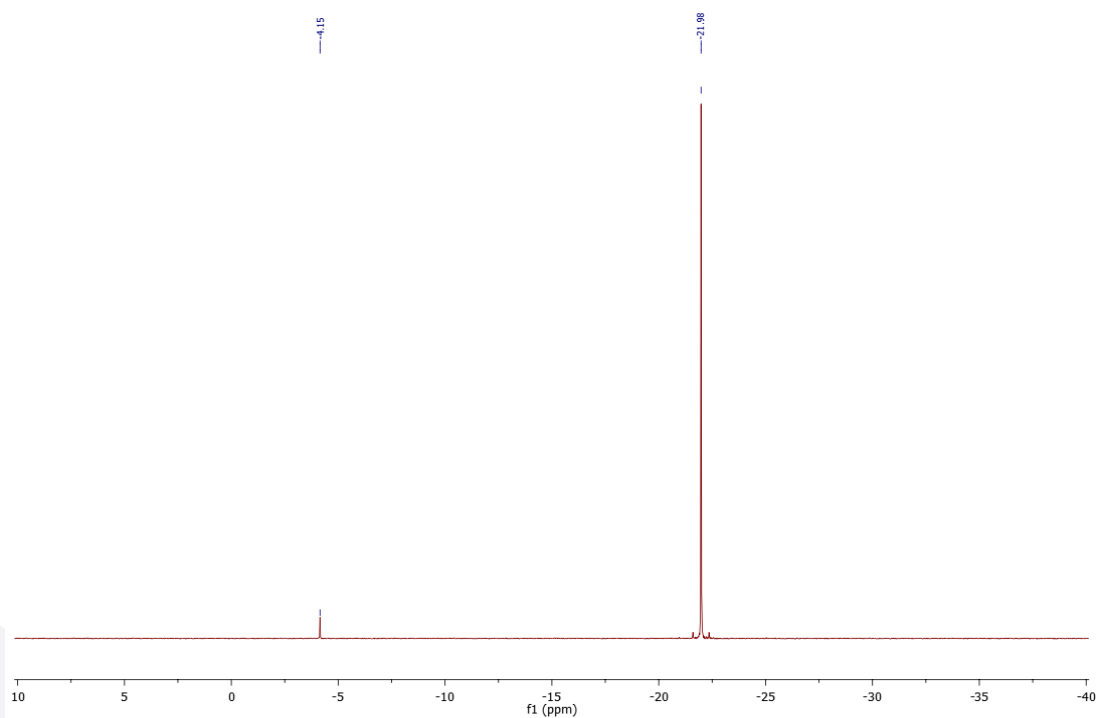
Rys. 2. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka XV-2.



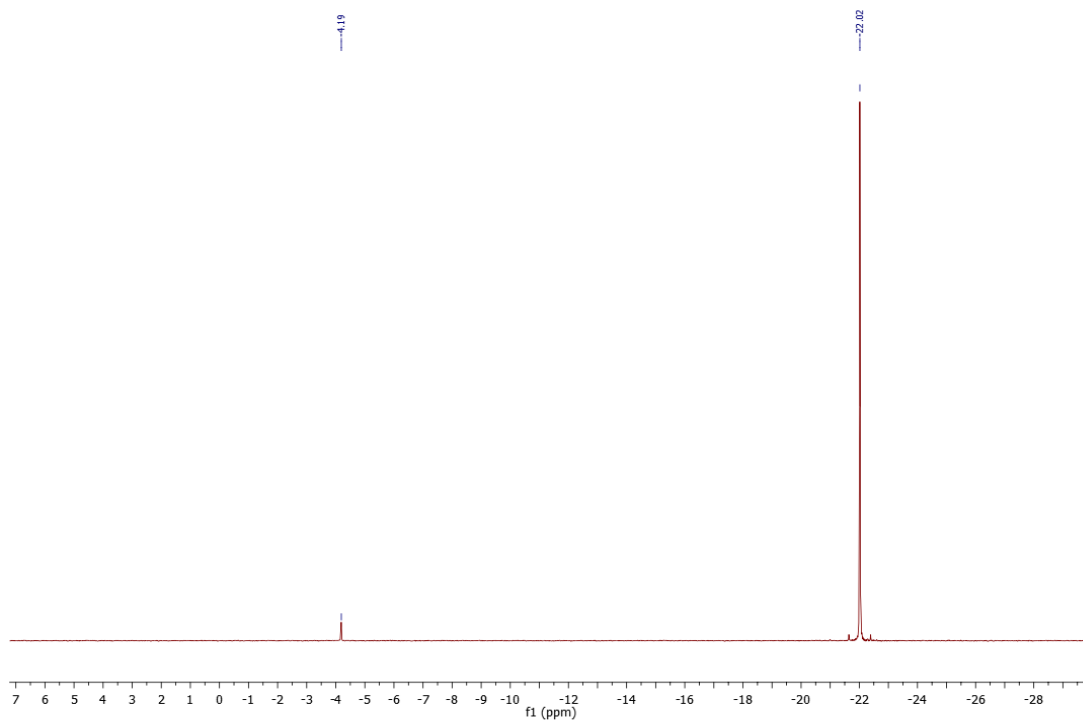
Rys. 3. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka XV-3.



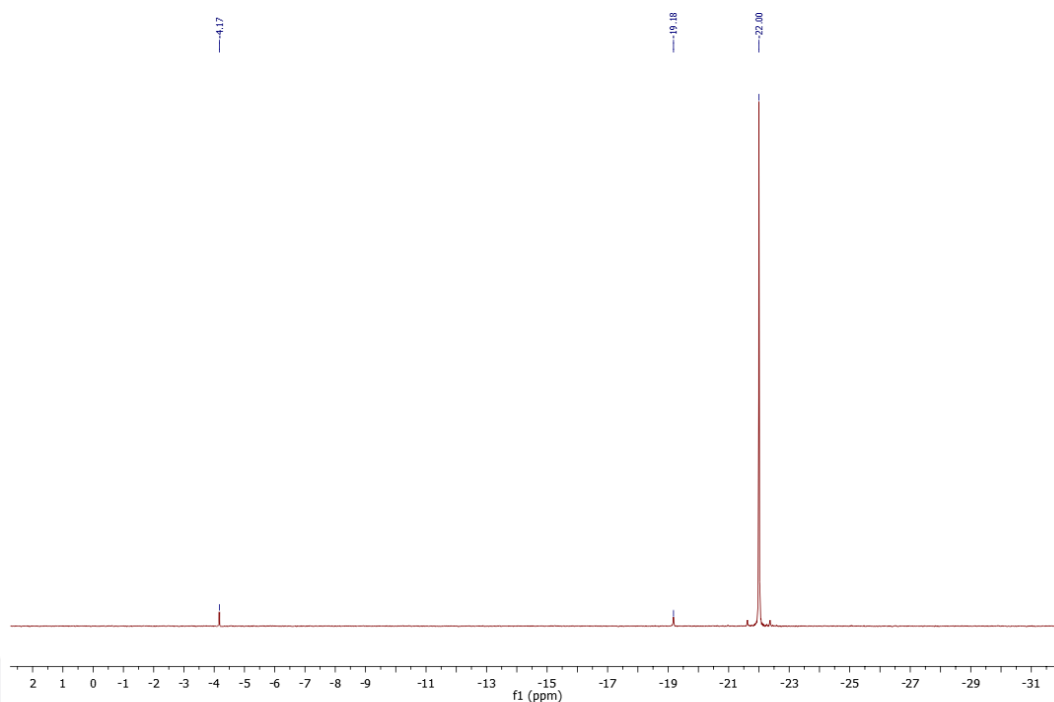
Rys. 4. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka XV-4.



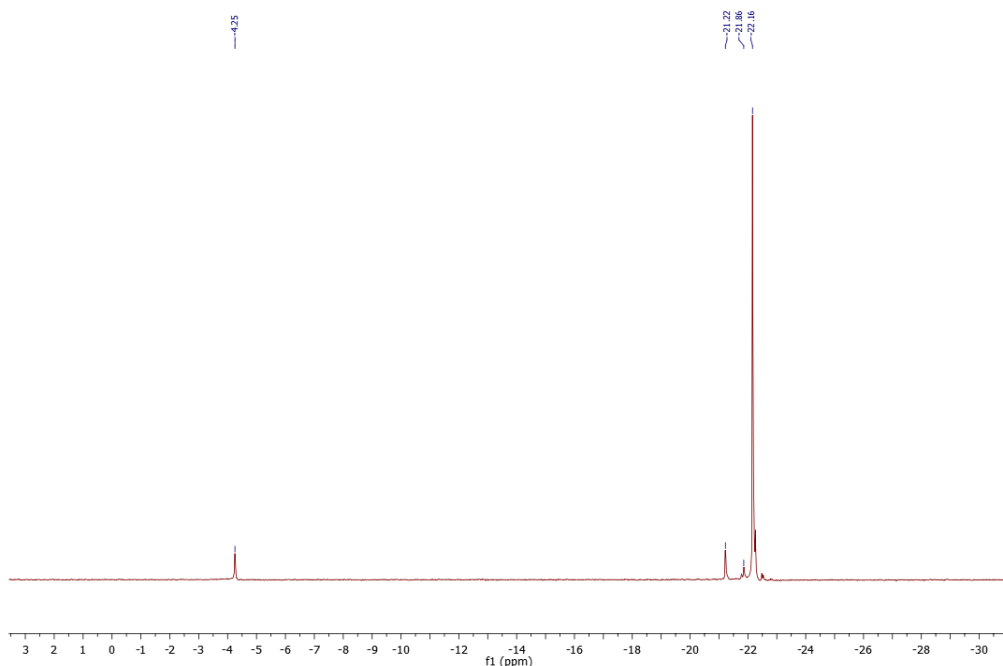
Rys. 5. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka XVI-1.



Rys. 6. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka XVI-2.



Rys. 7. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka XVI-3.



Rys. 8. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka XVI-4.

Rodzaj obecnych w próbkach badanych polimerów grup terminalnych przedstawionych w Tabeli 2., zidentyfikowanych na podstawie przesunięć chemicznych obserwowanych na widmach  $^{29}\text{Si}$  NMR badanych próbek (około -4 ppm dla terminalnych grup  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$ , -22 ppm dla grup  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  oraz -35 ppm dla grup  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)$ ) potwierdzają także wyniki analiz  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR a także FT-IR. O występowaniu w badanych próbkach grup winylowych świadczyła także obecność grupy charakterystycznych sygnałów o przesunięciu chemicznym około 5,8 ppm na widmach  $^1\text{H}$  NMR badanych próbek oraz sygnałów o przesunięciu 140-130 ppm na widmach  $^{13}\text{C}$  NMR.

O występowaniu grup winylowych świadczyła także obecność pasm przy długości fali około  $3050\text{cm}^{-1}$  oraz  $1600\text{cm}^{-1}$  na widmach FT-IR badanych próbek. Pasma te były słabo widoczne na widmach próbek XVI-1, XVI-2, XVI-3 i XVI-4 z uwagi na niską względną zawartość grup winylowych wynikającą z dużych mas badanych polimerów i obecność jedynie terminalnych grup winylowych.