

Poznań, 11.10.2017 r.

## Raport z badania FT-IR, NMR i GPC próbek winylopolisiloksanów zgodnie ze zleceniem nr 16/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  $2\text{ cm}^{-1}$  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:

Oznaczenie próbki	Mn	Mw	PDI	Uwagi
Próbka 28	4719	13494	2,859	-
Próbka 29	12696	34586	2,724	-
Próbka 30	16854	47184	2,800	-
Próbka 31	3199	4028	1,259	Obecna frakcja niskocząsteczkowa (48%)
Próbka 32	4443	6779	1,526	Obecna frakcja niskocząsteczkowa (0,7%)
Próbka 33	4253	13457	3,164	Obecna frakcja niskocząsteczkowa (3,7%)
Próbka 34	54193	106706	1,969	Obecna frakcja niskocząsteczkowa (5,5%)
Próbka 35	2913	4695	1,612	Obecna frakcja niskocząsteczkowa (4,8%)

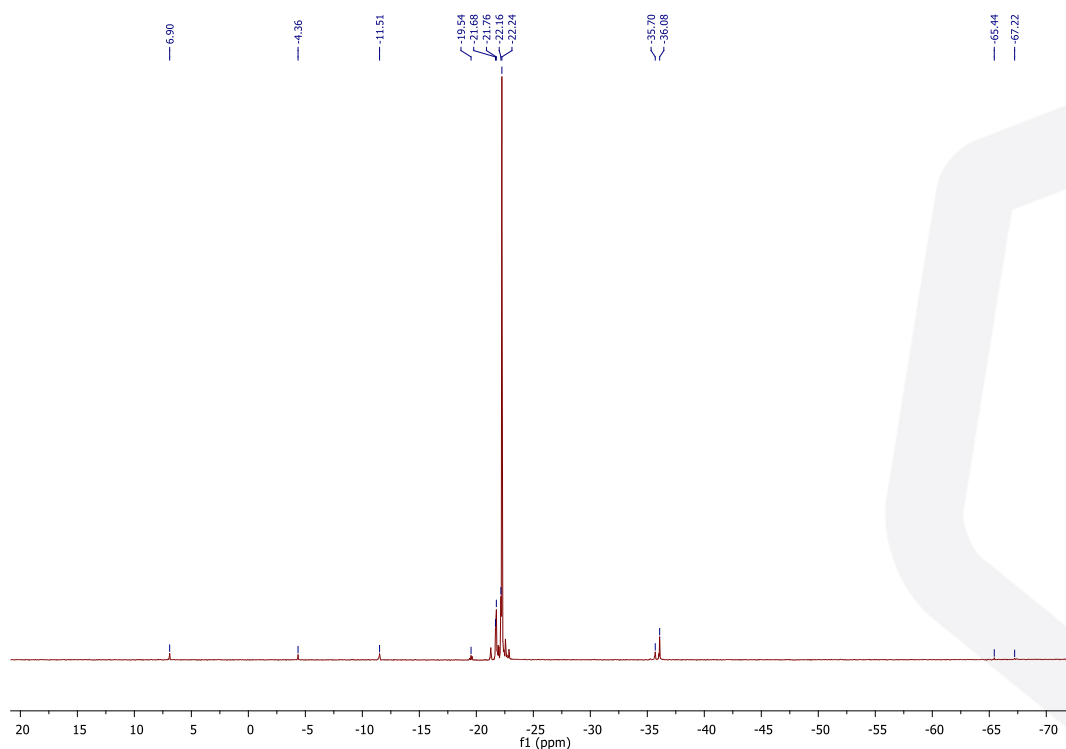
Na podstawie przesunięć chemicznych obecnych na widmach  $^{29}\text{Si}$  NMR badanych próbek ustalono prawdopodobną budowę polimerów. Przyjęto odpowiednio, że o obecności:

- terminalnych grup  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  świadczy obecność sygnału o przesunięciu około 7 ppm

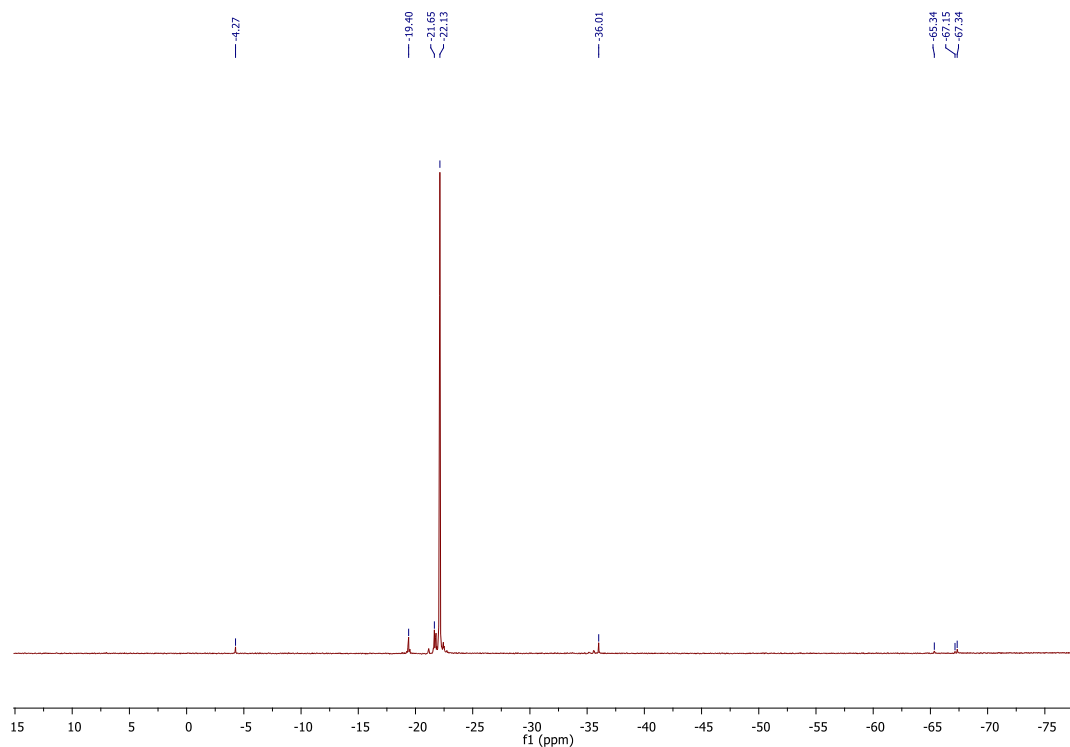
- terminalnych grup  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$  świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -5 ppm
- terminalnych grup  $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2$  świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -10 ppm
- jednostek  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -22 ppm
- jednostek  $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$  świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -35 ppm

**Tabela 1.** Zestawienie grup funkcyjnych obecnych w próbkach badanych polimerów

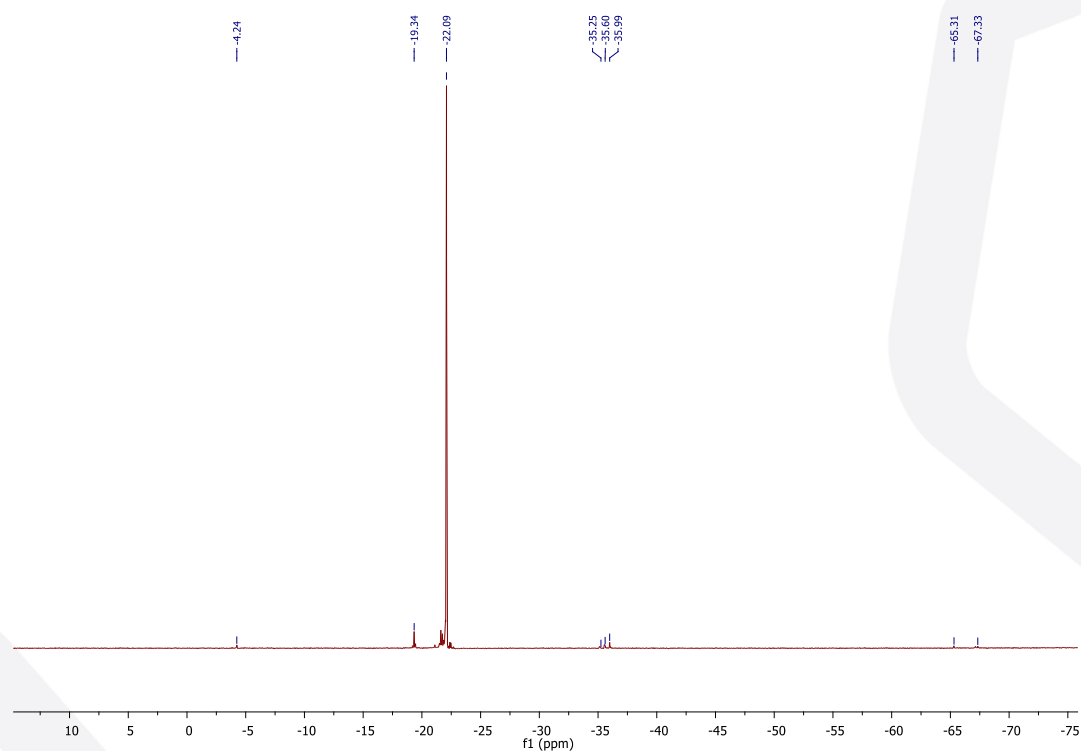
Oznaczenie próbki	Grupy terminalne			Łańcuch główny	
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3$
Próbka 28	+	+	+	+	+
Próbka 29	-	+	-	+	+
Próbka 30	-	+	-	+	+
Próbka 31	+	-	+	+	+
Próbka 32	+	-	-	+	+
Próbka 33	+	-	-	+	+
Próbka 34	-	+	-	+	-
Próbka 35	-	+	-	+	-



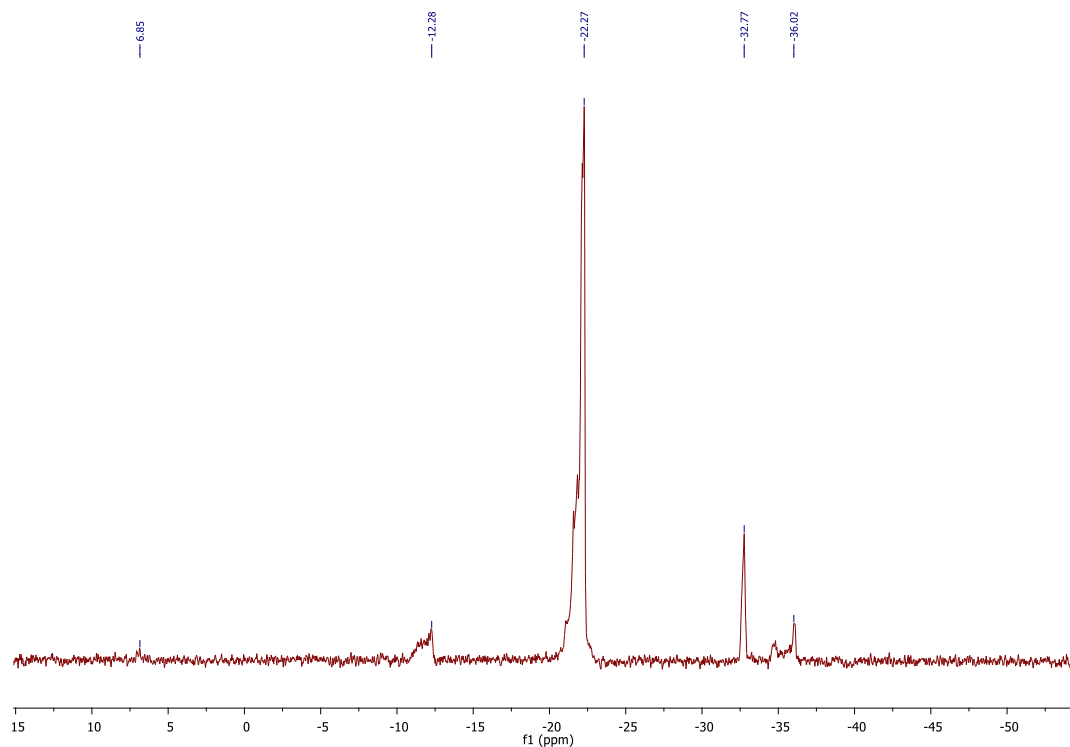
Rys. 1. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 28.



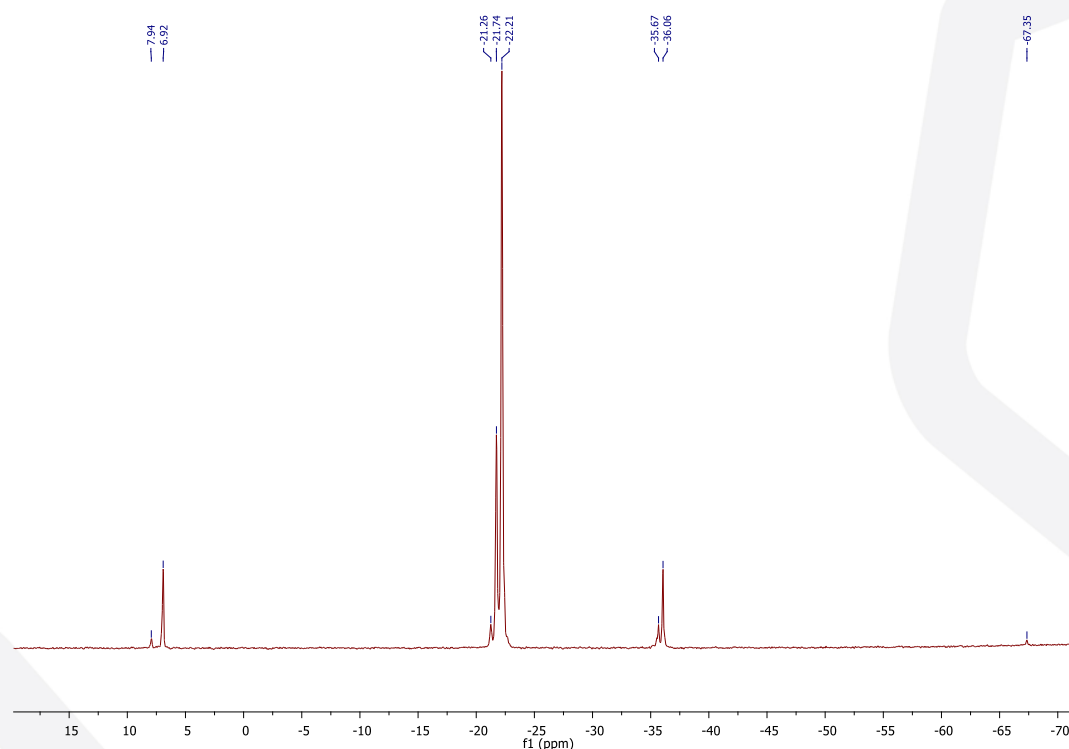
Rys. 2. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 29.



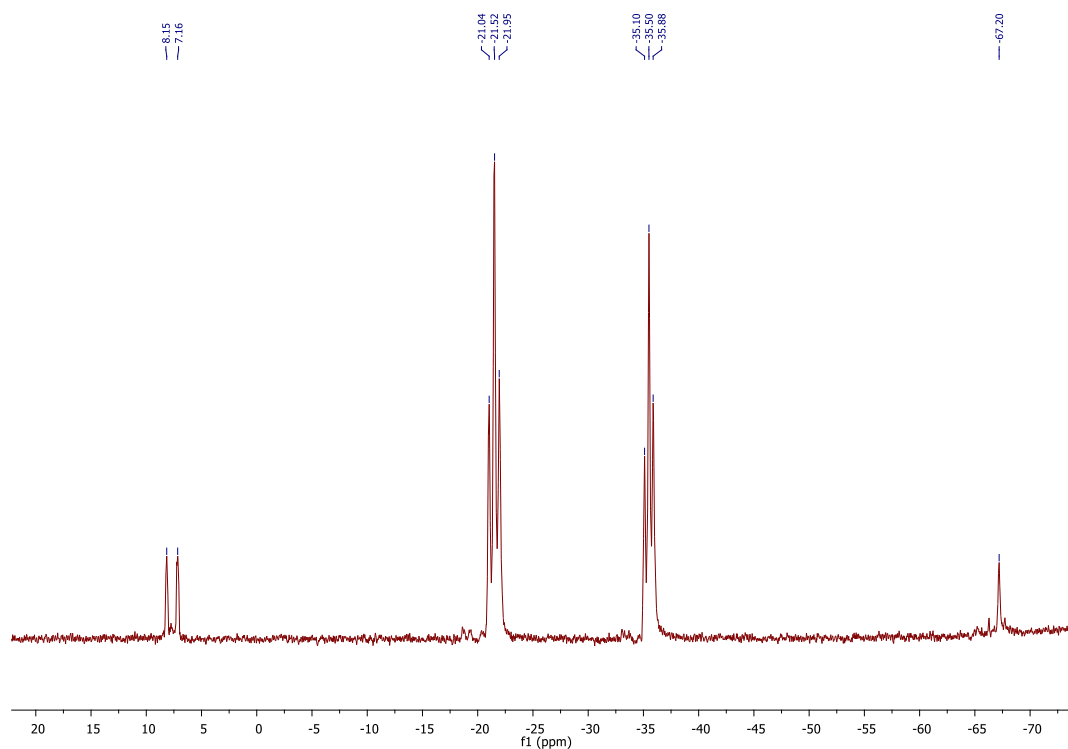
Rys. 3. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 30.



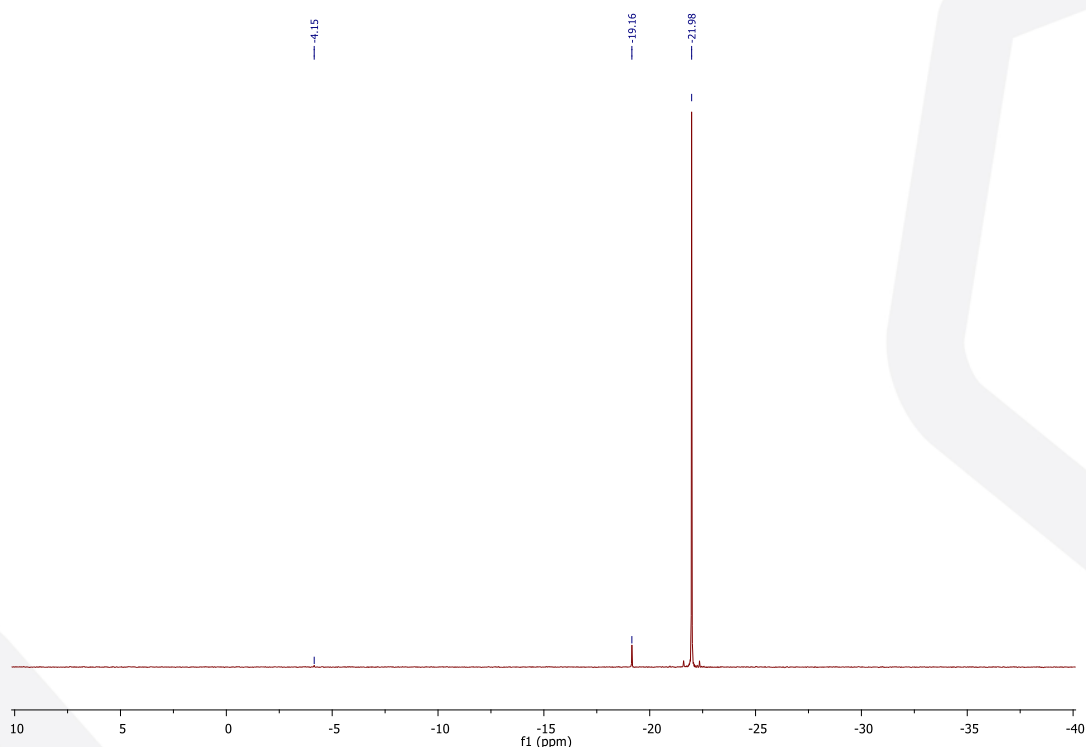
Rys. 4. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 31.



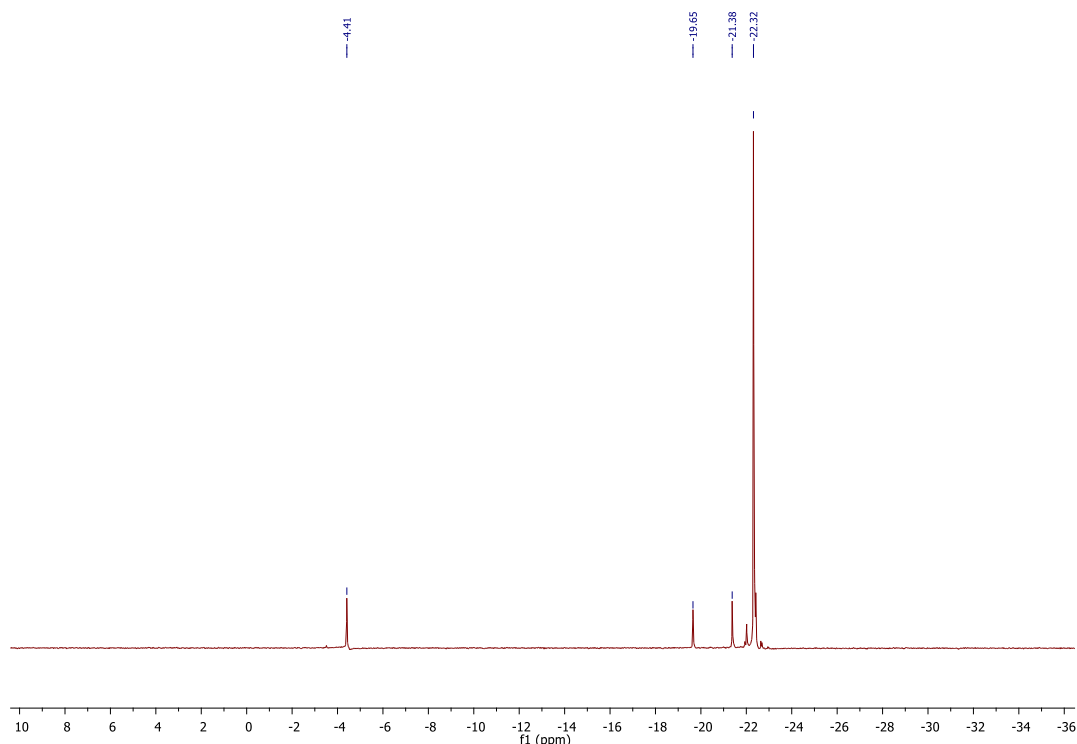
Rys. 5. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 32.



Rys. 6. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 33.



Rys. 7. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 34.



Rys. 8. Widmo  $^{29}\text{Si}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 35.

Rodzaj obecnych w próbkach badanych polimerów grup terminalnych przedstawionych w Tabeli 1., zidentyfikowanych na podstawie przesunięć chemicznych obserwowanych na widmach  $^{29}\text{Si}$  NMR badanych próbek (około 7 ppm dla terminalnych grup  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ , -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 świadczy 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.

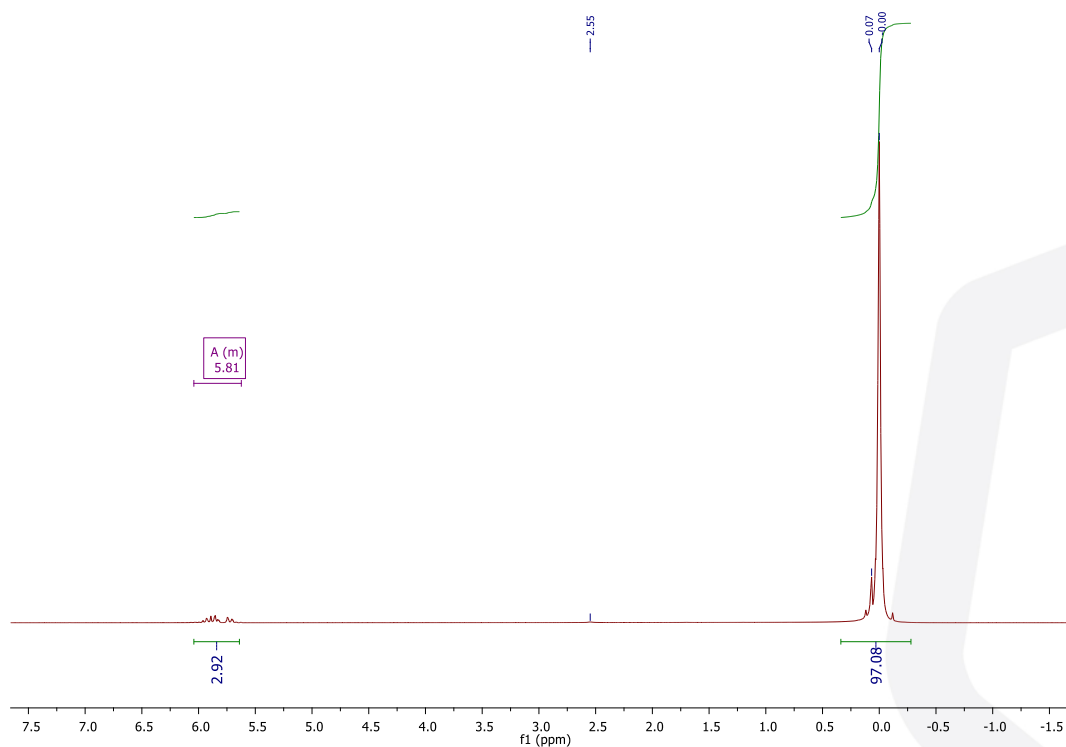
O występowaniu grup winylowych świadczy także obecność pasm przy długości fali około  $3050\text{cm}^{-1}$  oraz  $1600\text{cm}^{-1}$  na widmach FT-IR badanych próbek. Pasma te są słabo widoczne na widmach próbek 30 i 34 z uwagi na niską względną zawartość grup winylowych wynikającą z dużych mas badanych polimerów.

W przypadku próbki 28 zaobserwowano występowanie 2 typów grup terminalnych (winylowych i trimetylosililowych) a także grup silanolowych. Obecność grup silanolowych stwierdzono także w próbce 31. Ponadto na widmach  $^{29}\text{Si}$  NMR próbek 28-30, 32 i 33 obecne są sygnały o przesunięciu chemicznym około -65 ppm świadczące o obecności w badanych próbkach jednostek T.

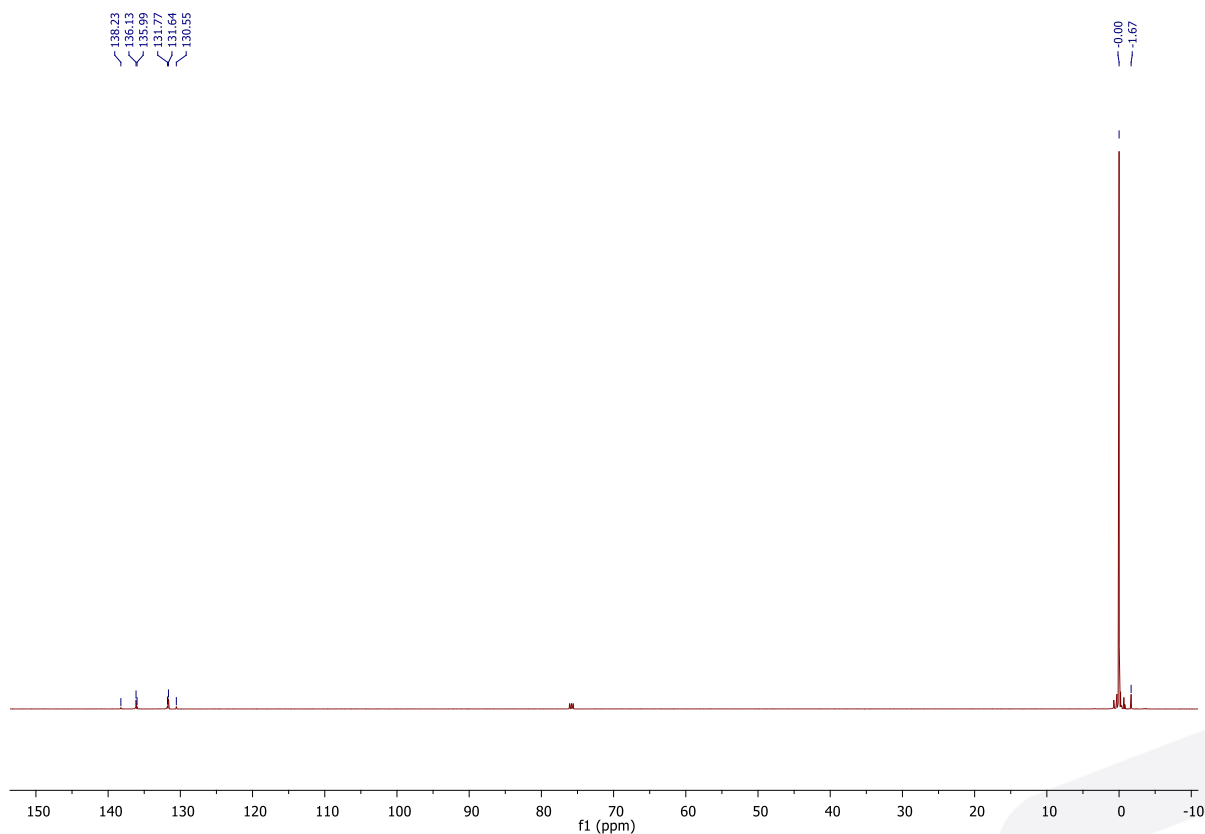
Zawartość grup winylosililowych w badanych polimerach określono na podstawie analizy stosunku pól powierzchni sygnałów obecnych na widmach  $^1\text{H}$  NMR badanych próbek. Wyniki zebrano w Tabeli 2.

Oznaczenie próbki	Udział grup winylosililowych* [%]
Próbka 28	5,9
Próbka 29	3,6
Próbka 30	3,9
Próbka 31	18,7
Próbka 32	9,5
Próbka 33	39,5
Próbka 34	0,3
Próbka 35	6,7

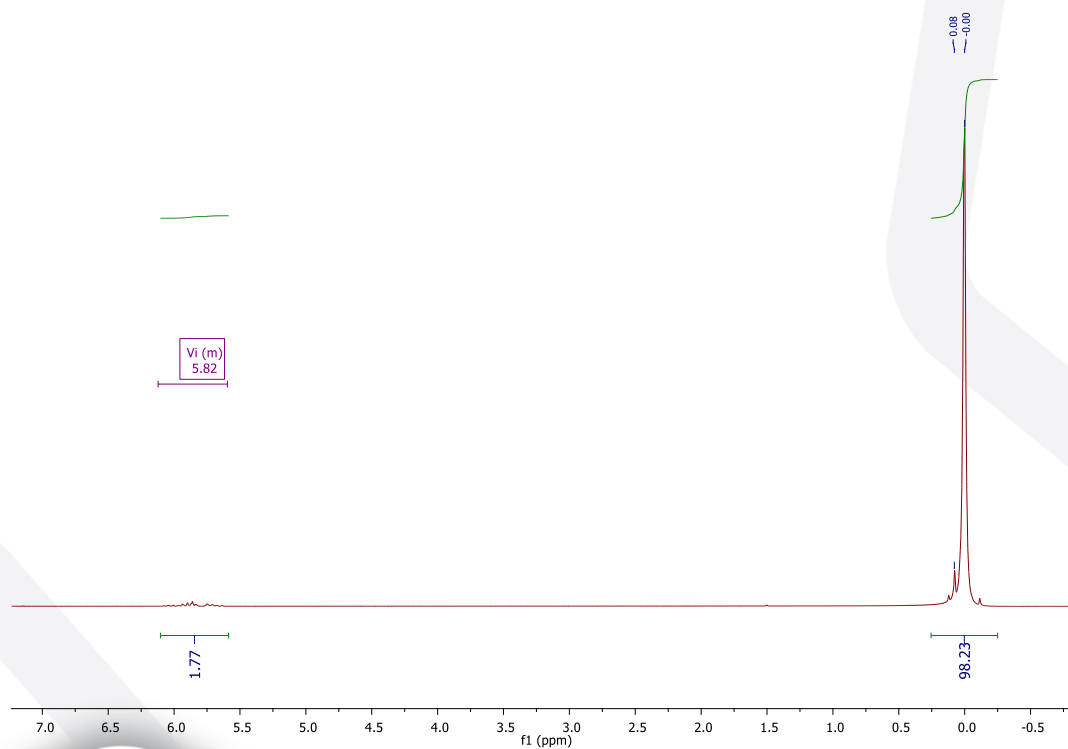
\*bez rozróżnienia grup terminalnych i wiszących



Rys. 9. Widmo  $^1\text{H}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 28.

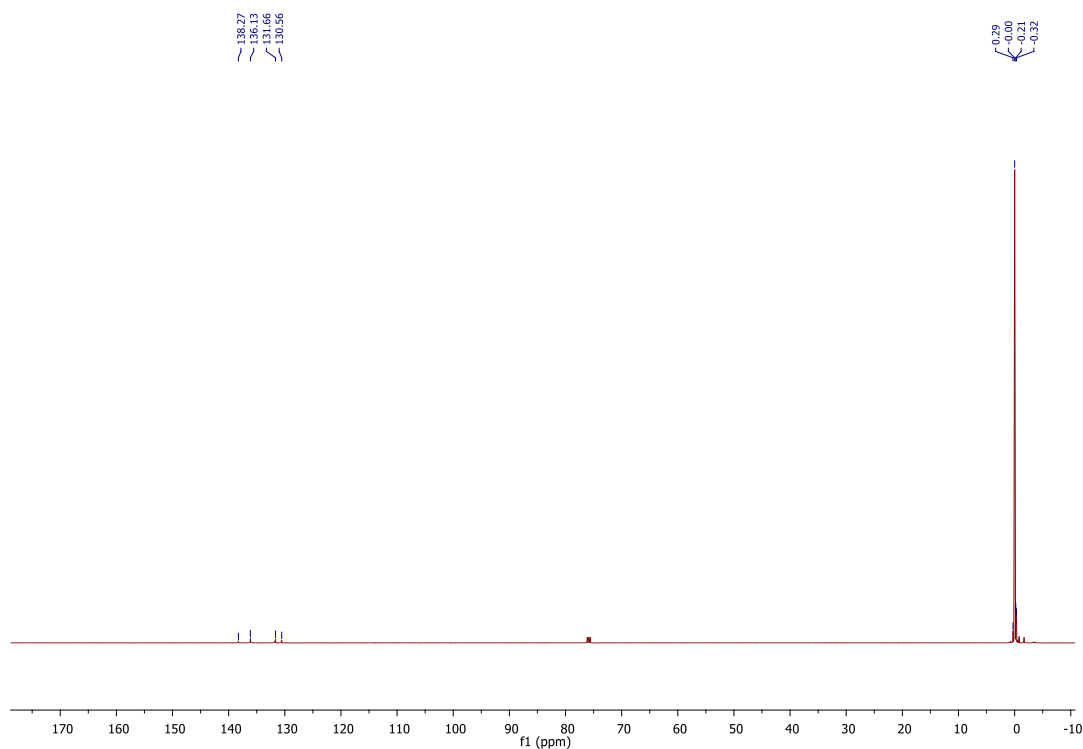


Rys. 10. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 28.

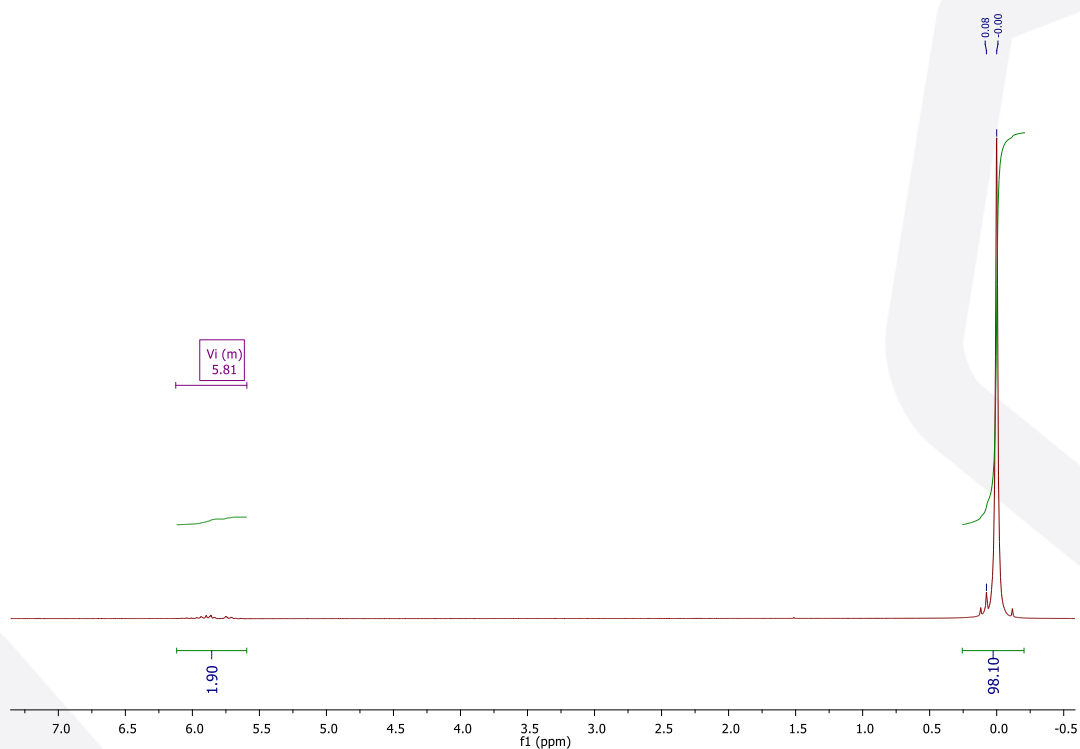


Rys. 11. Widmo  $^1\text{H}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 29.

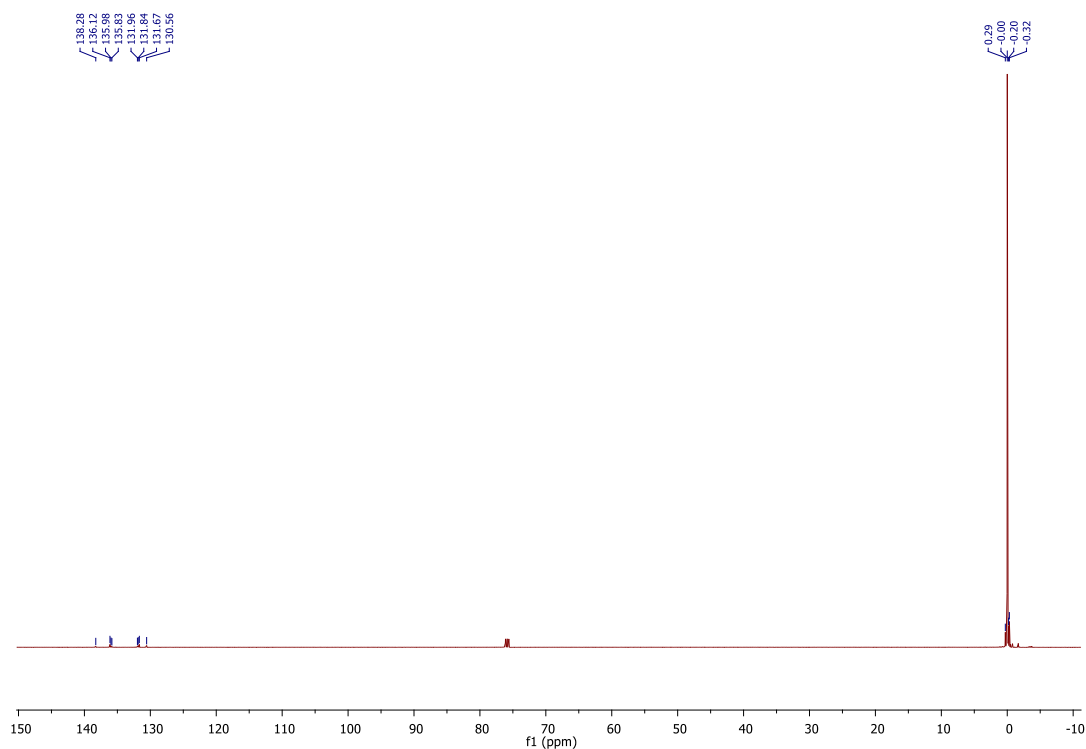




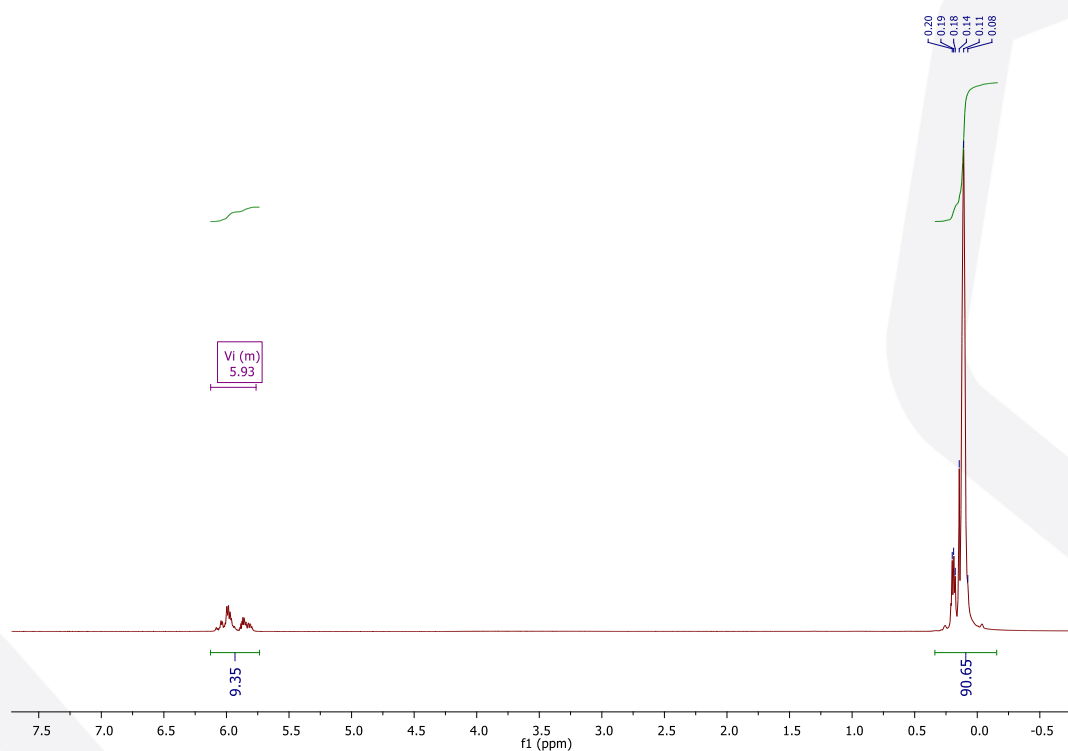
Rys. 12. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 29.



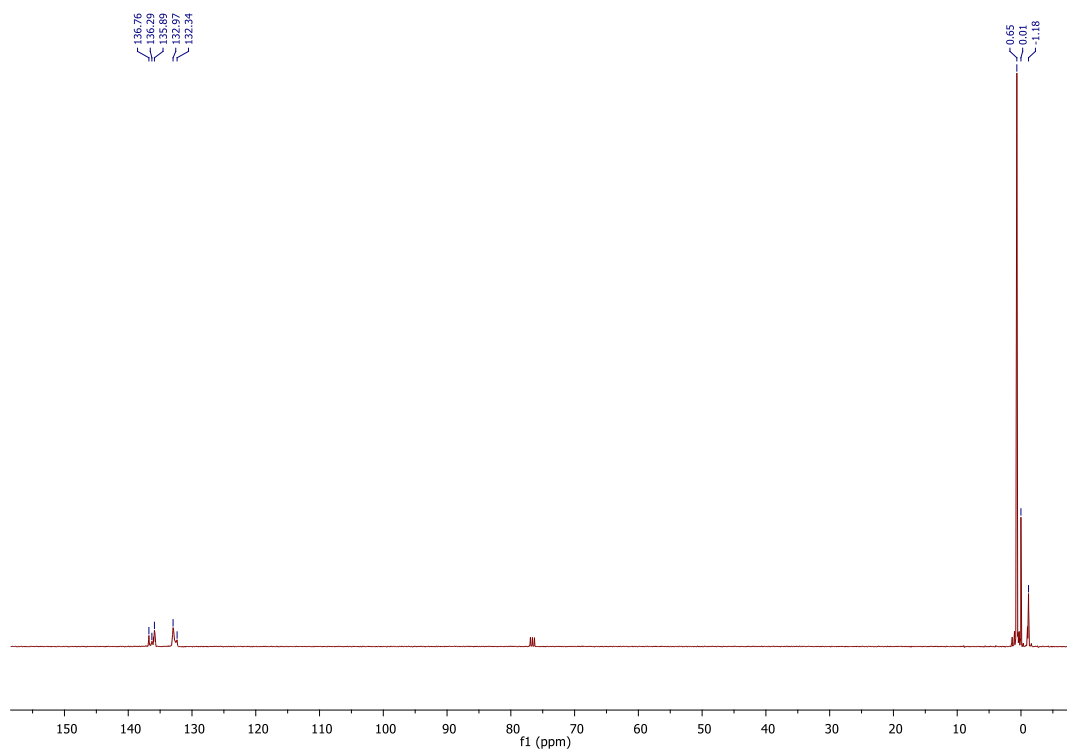
Rys. 13. Widmo  $^1\text{H}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 30.



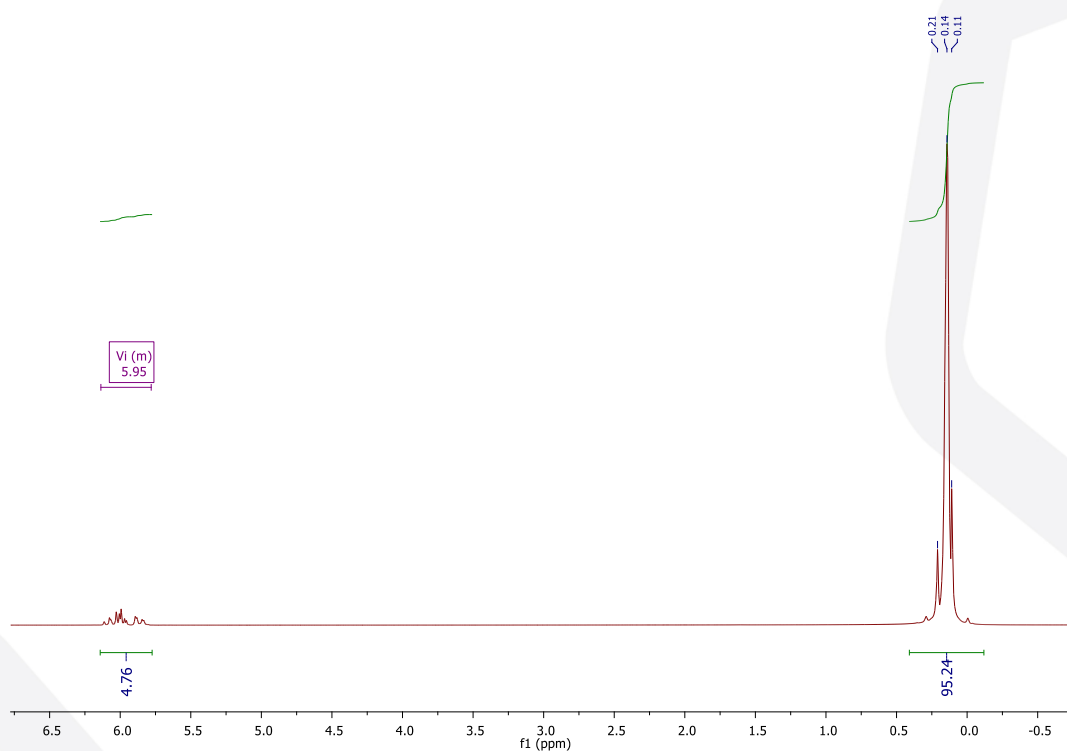
Rys. 14. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 30.



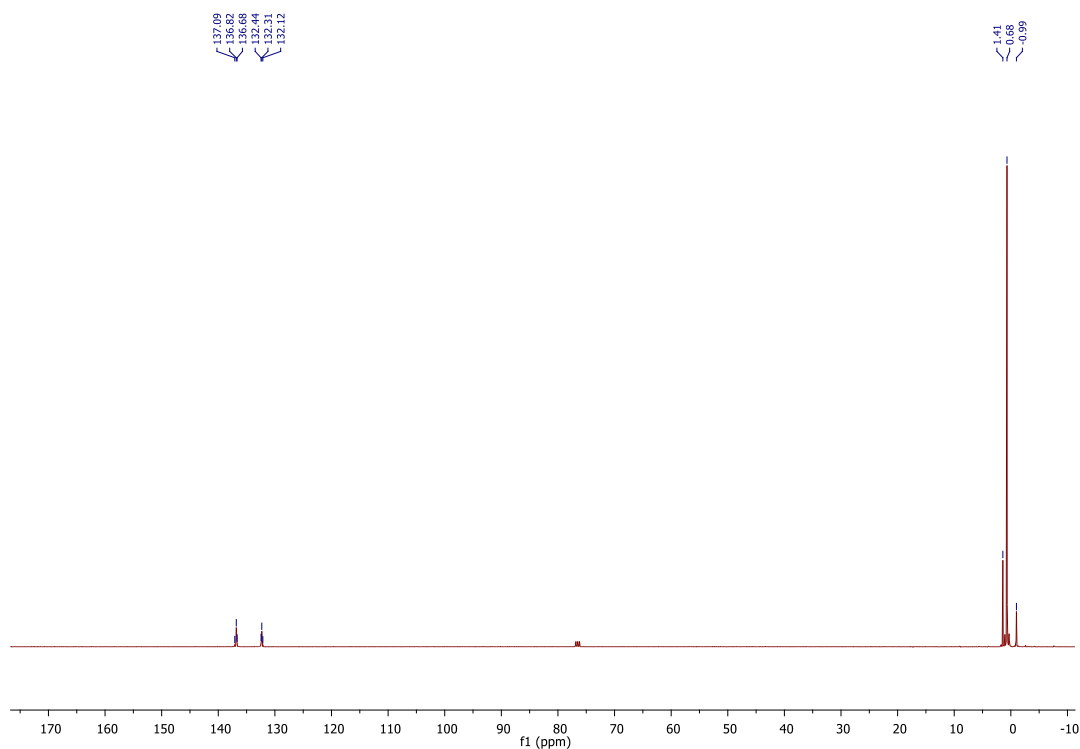
Rys. 15. Widmo  $^1\text{H}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 31.



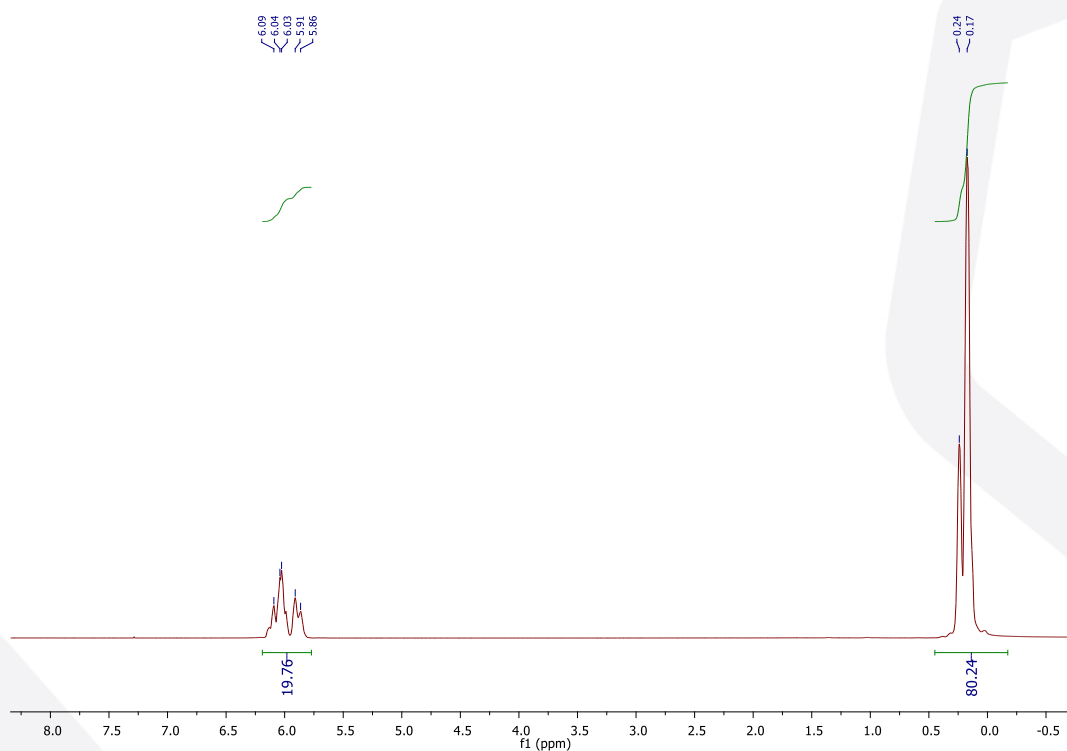
Rys. 16. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 31.



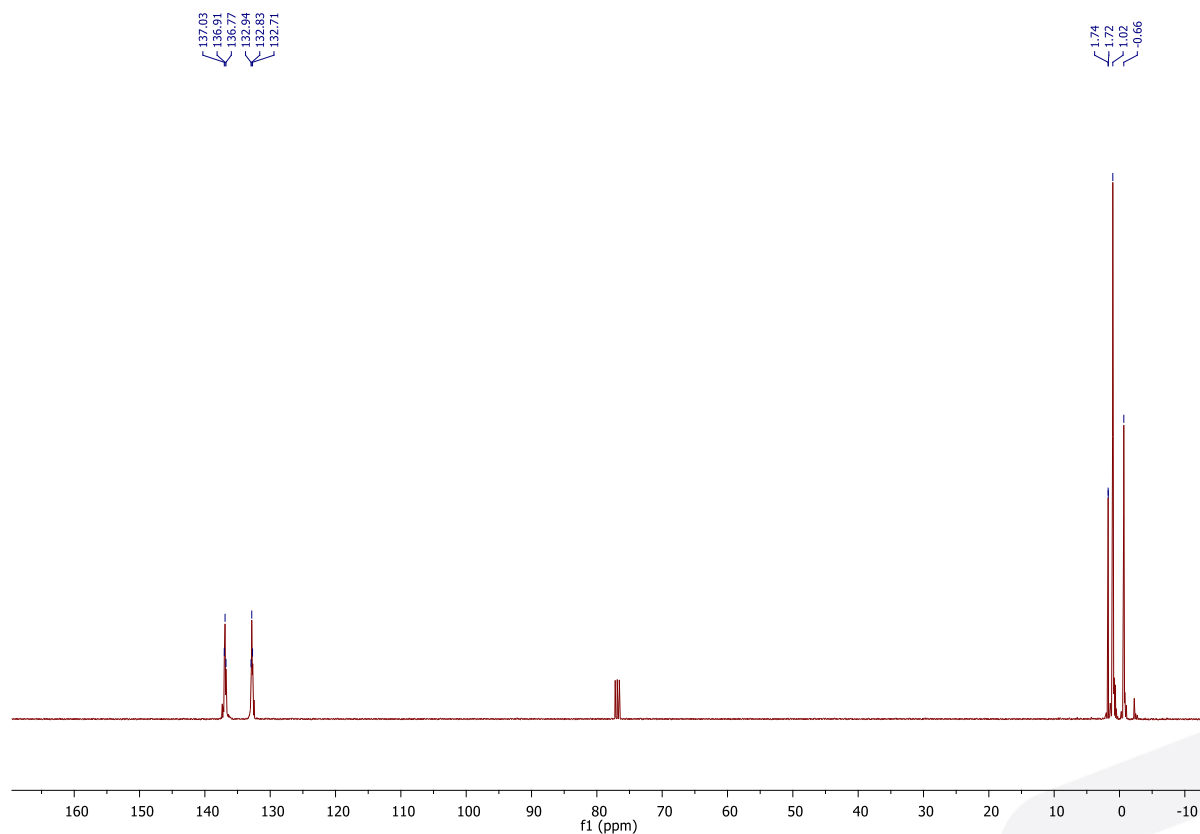
Rys. 17. Widmo  $^1\text{H}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 32.



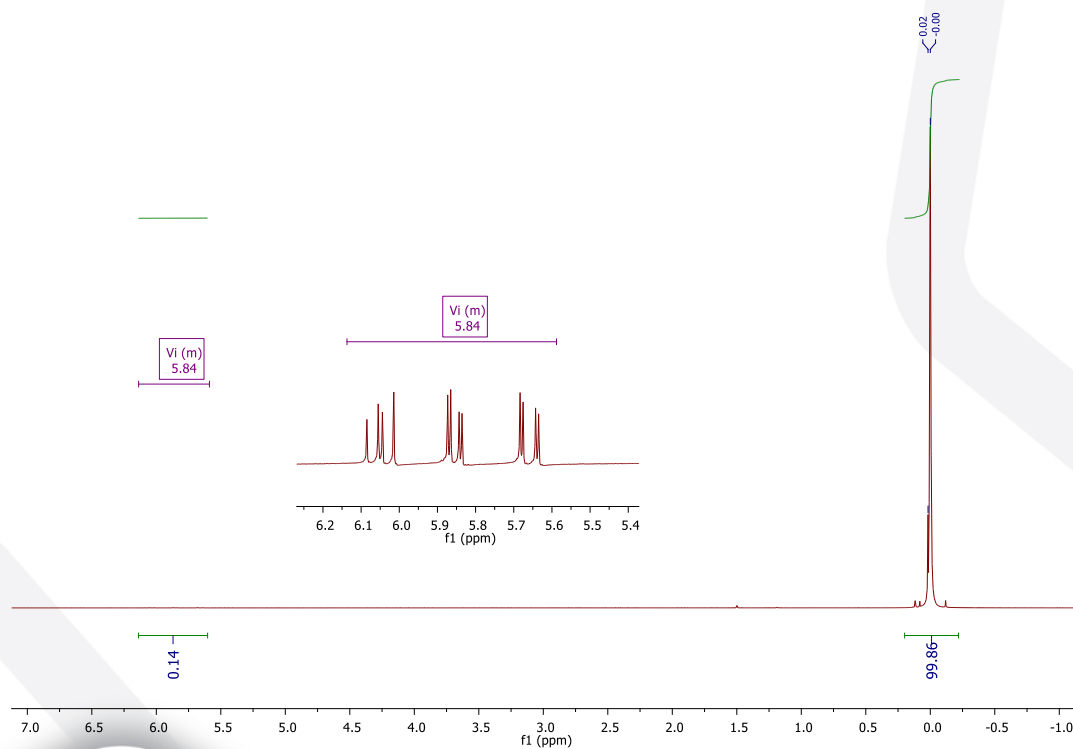
Rys. 19. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 32.



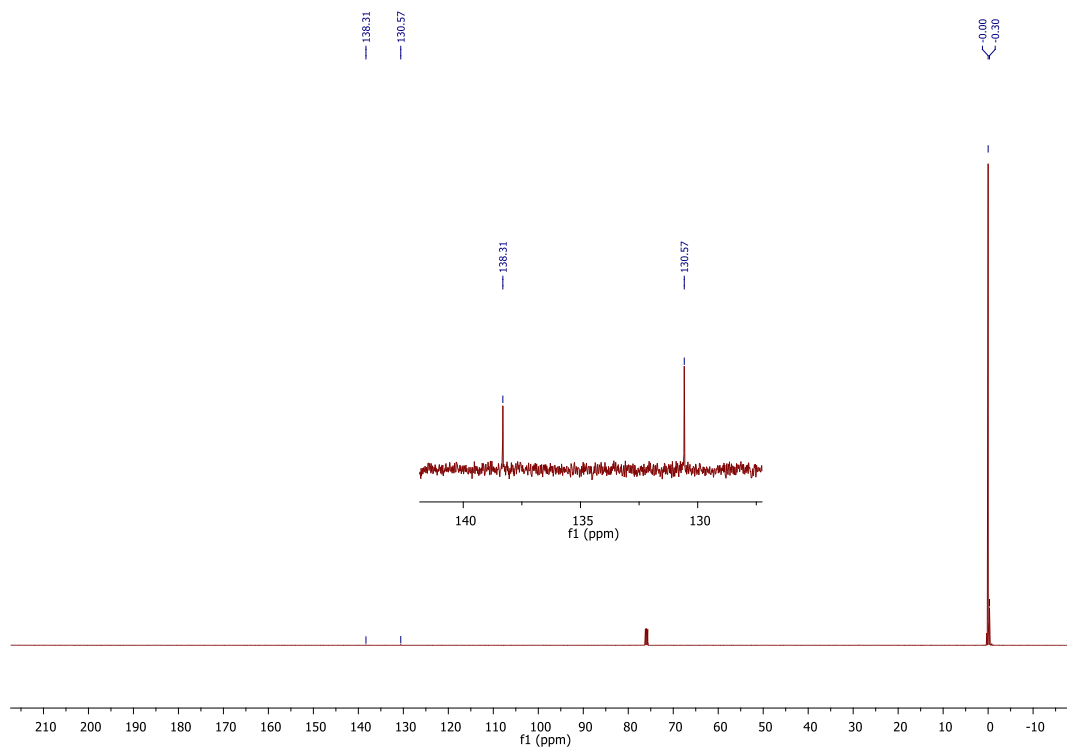
Rys. 20. Widmo  $^1\text{H}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 33.



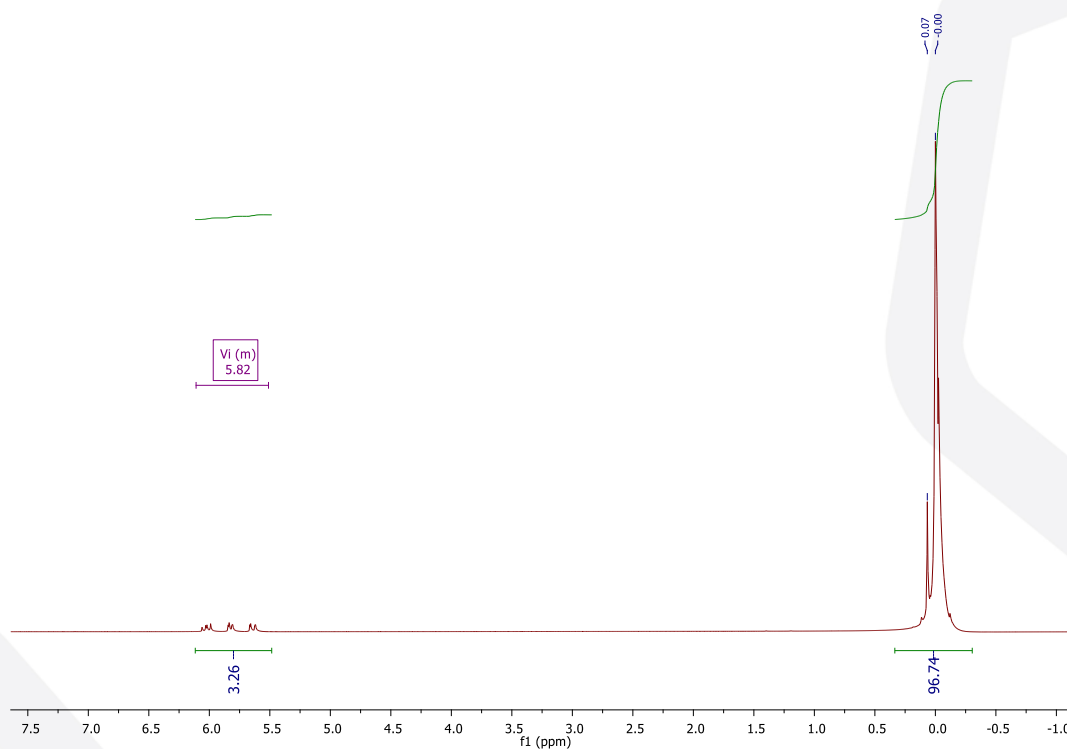
Rys. 21. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 33.



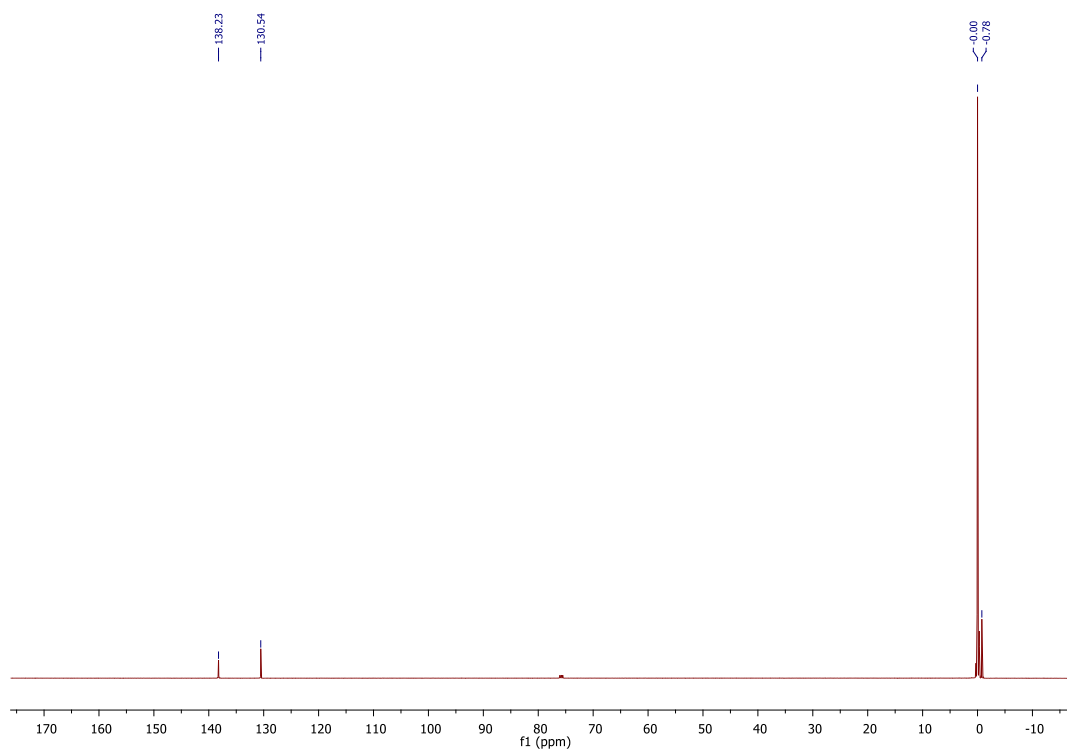
Rys. 22. Widmo  $^1\text{H}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 34.



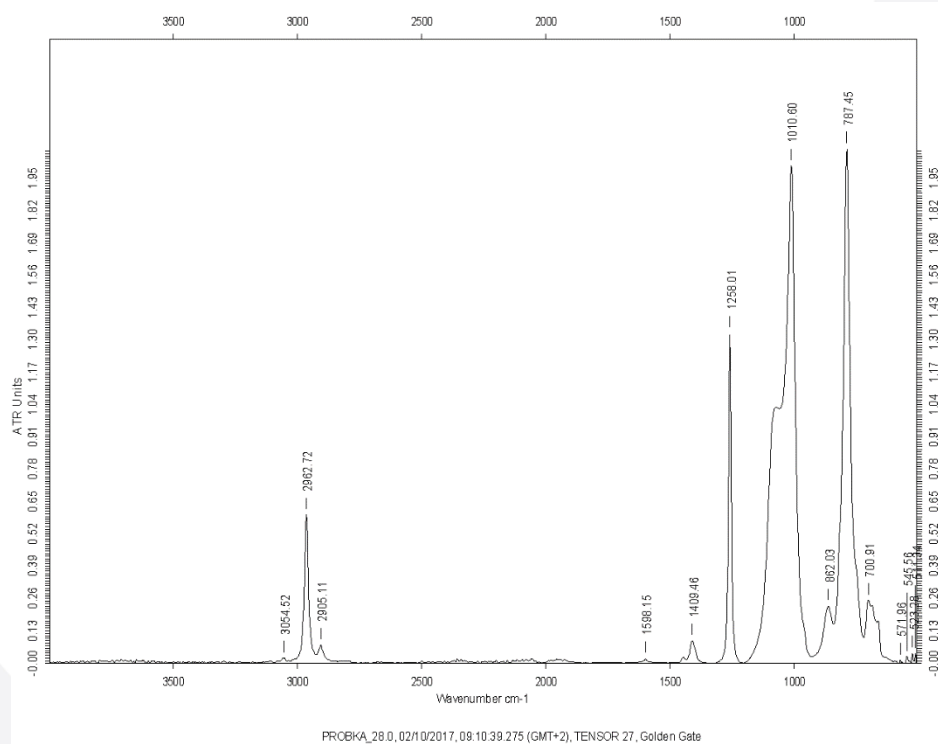
Rys. 23. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 34.



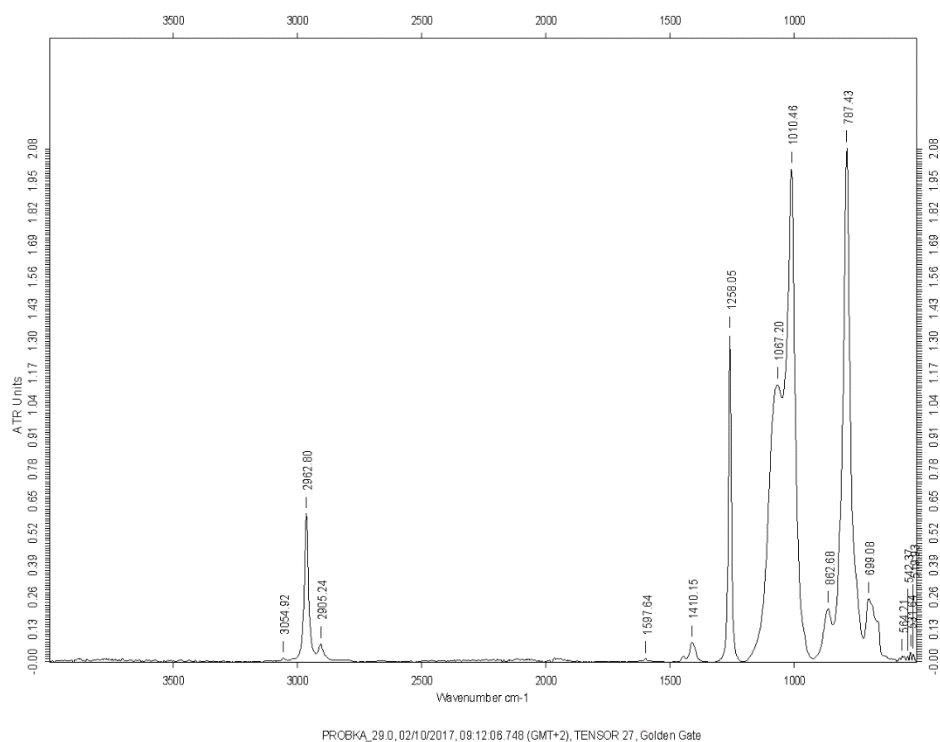
Rys. 24. Widmo  $^1\text{H}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 35.



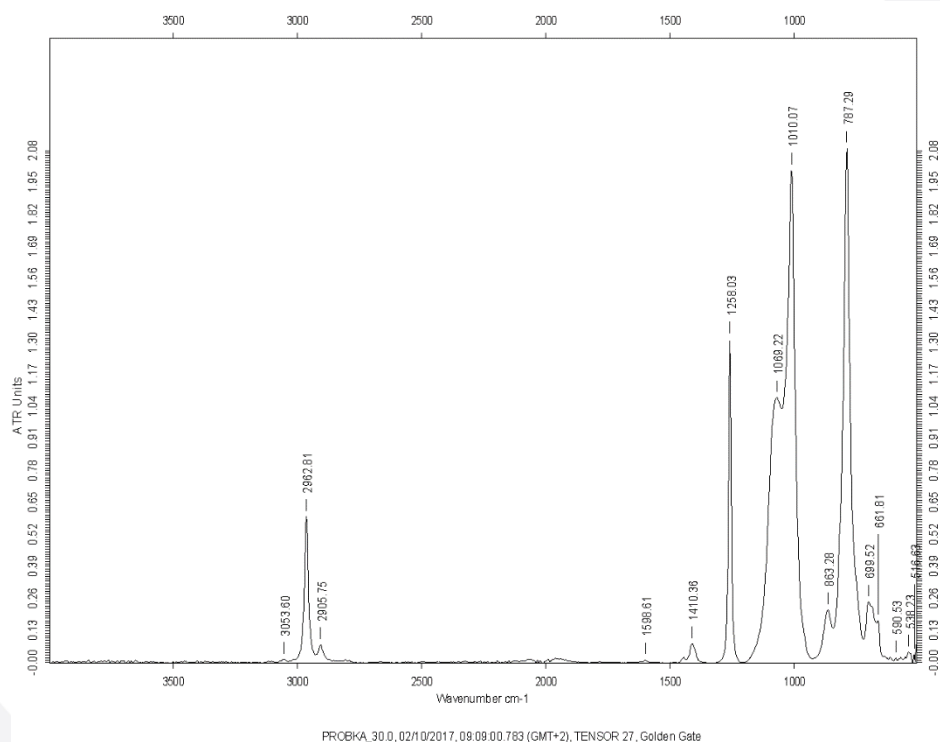
Rys. 25. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR preparatu o oznaczeniu próbka 35.



Rys. 26. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 28.

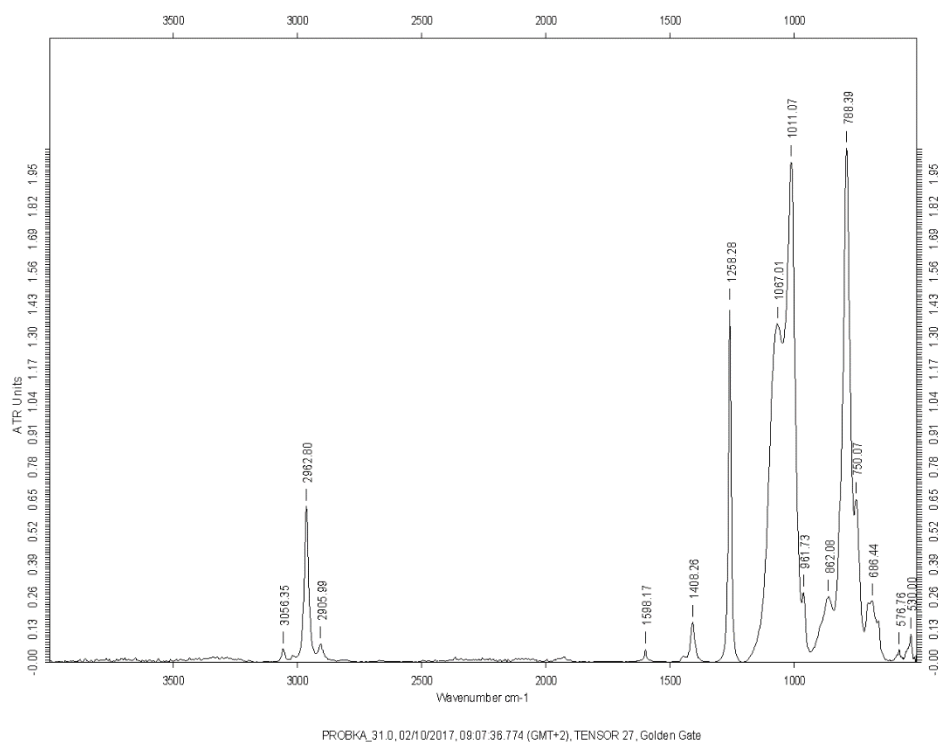


Rys. 27. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 29.

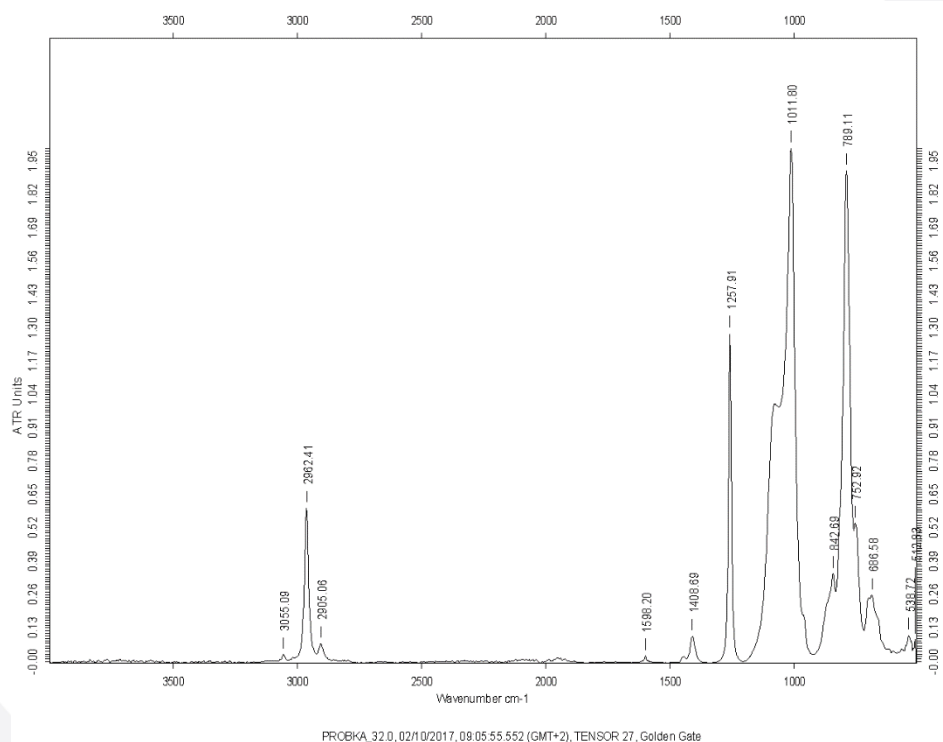


Rys. 28. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 30.

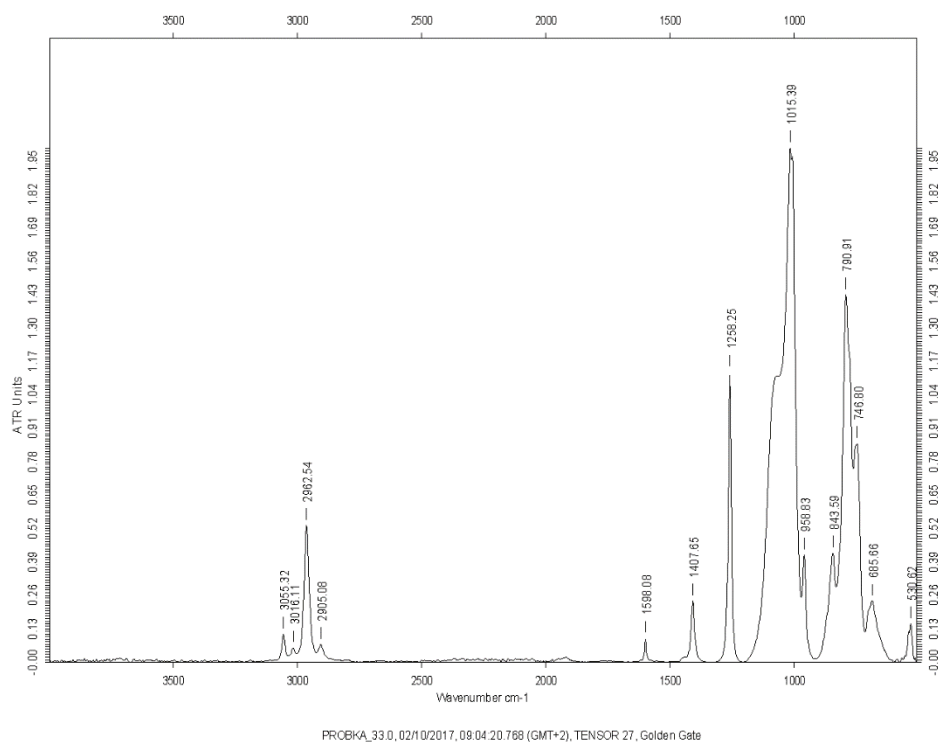




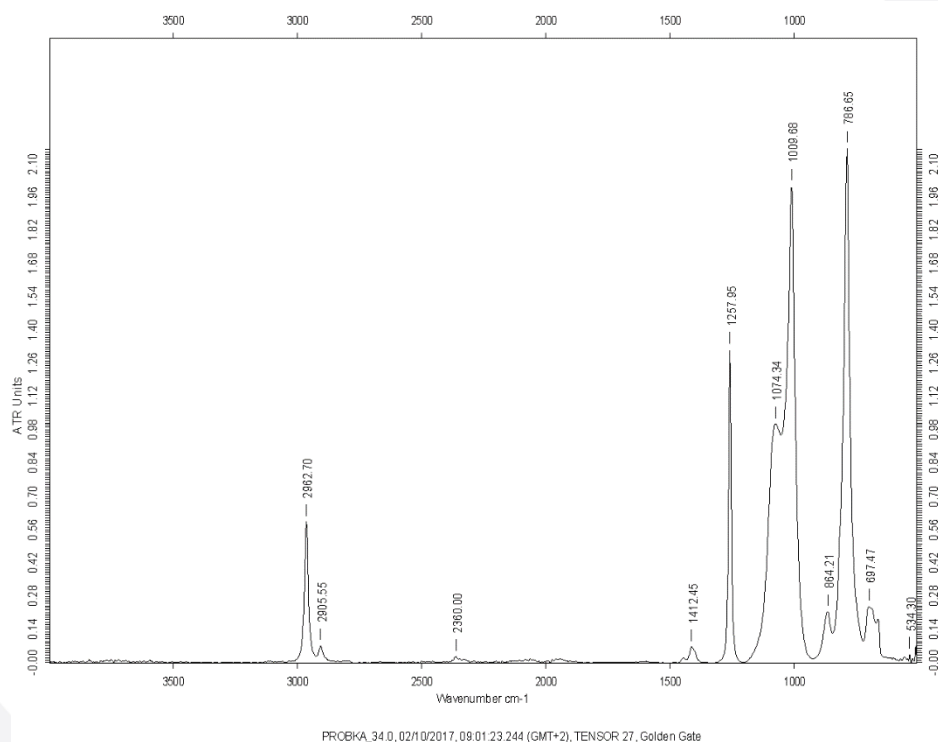
Rys. 29. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 31.



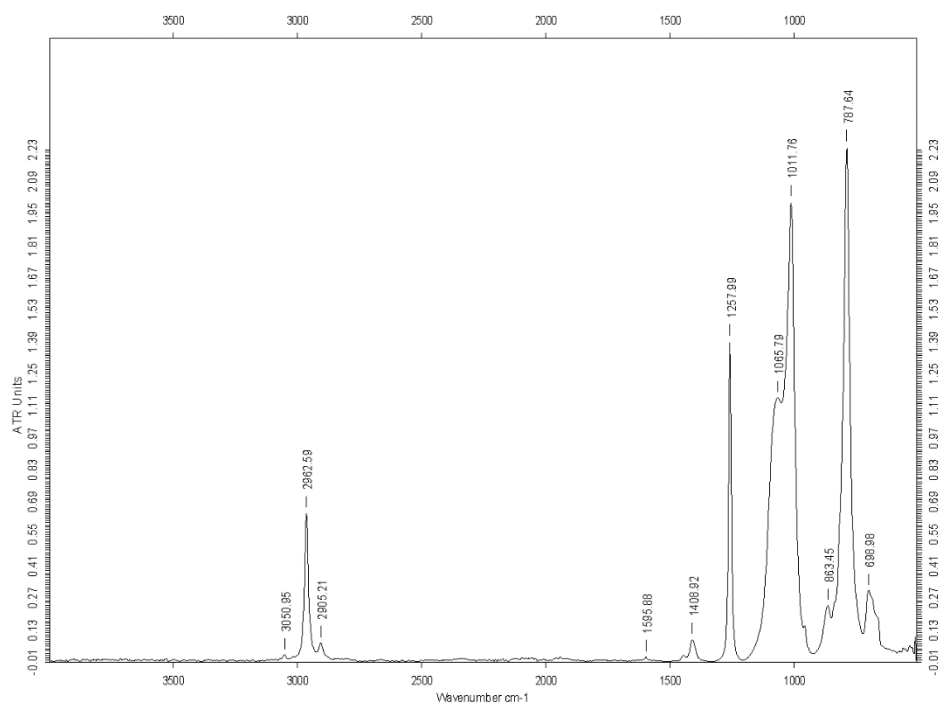
Rys. 30. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 32.



Rys. 31. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 33.



Rys. 32. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 34.



PROBKA\_35.0, 02/10/2017, 09:02:59.931 (GMT+2), TENSOR 27, Golden Gate

Rys. 33. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu próbka 35.