

Poznań, 30.11.2017 r.

Raport z badania FT-IR, NMR i GPC próbek kopolimerów siloksanowych zgodnie ze zleceniem nr 21/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:

Tabela 1. Wyniki analizy GPC

Oznaczenie próbki	Mn	Mw	PDI
Próbka 36	30562	142127	4,650
Próbka 37	35684	146895	4,117
Próbka 38	26308	113490	4,314
Próbka 39	29851	117231	3,927
Próbka 40	45346	188202	4,150
Próbka 41	42871	196301	4,579

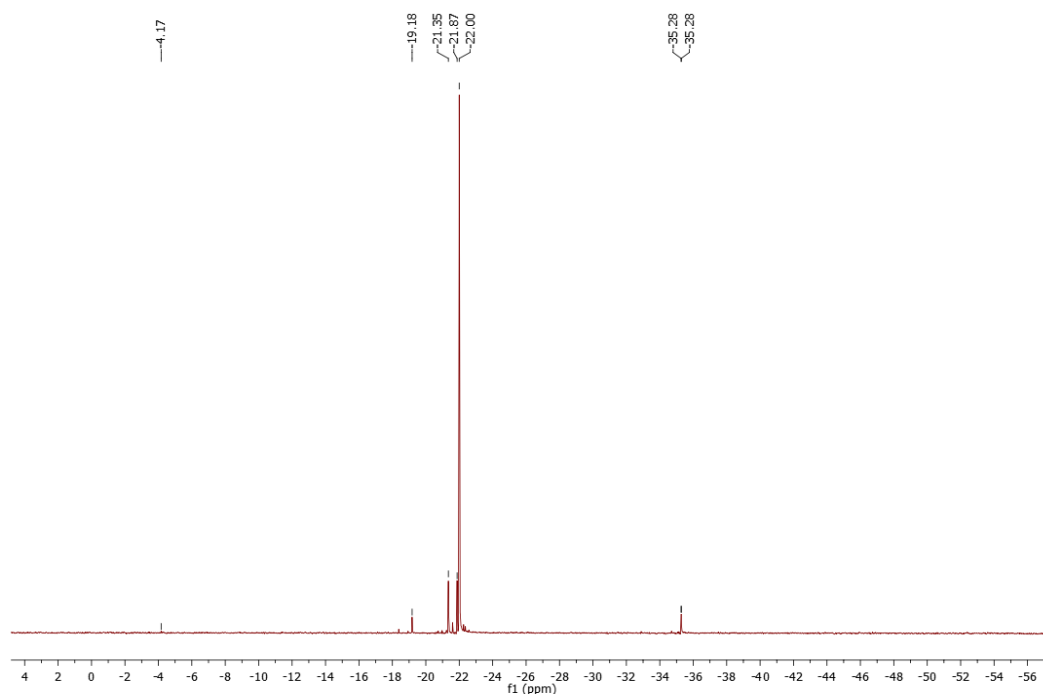
Na podstawie przesunięć chemicznych obecnych na widmach ^{29}Si NMR badanych próbek (Rys. 1 - 6) ustalono prawdopodobną budowę polimerów. Przyjęto odpowiednio, że o obecności:

- 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

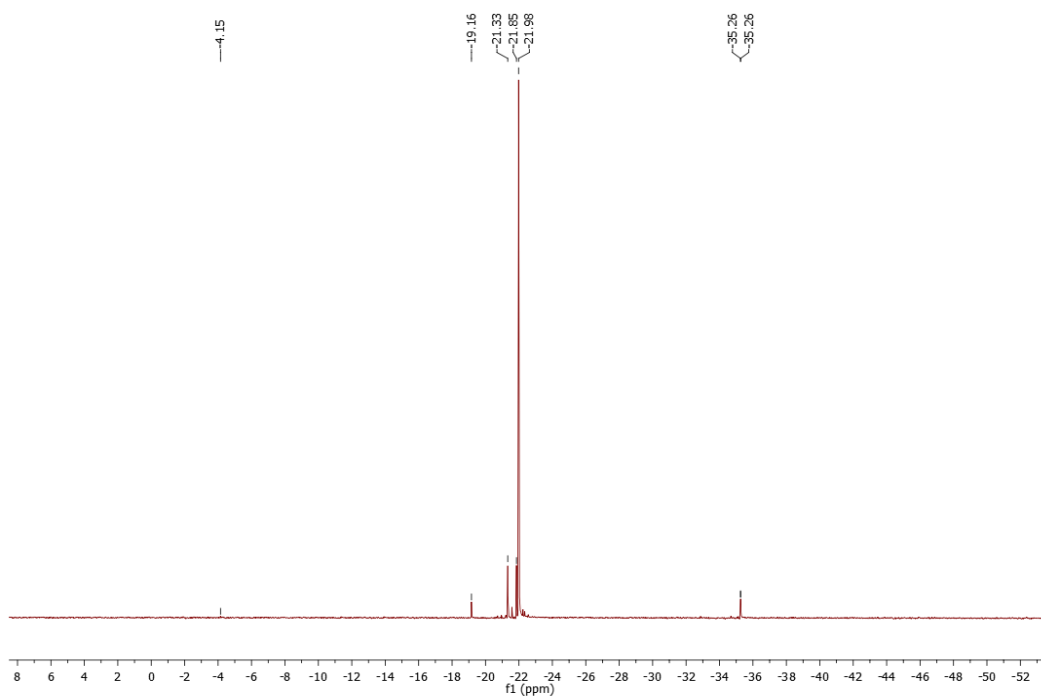
- jednostek $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ świadczy grupa sygnałów o przesunięciu około -22 ppm
- jednostek $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3$ świadczy obecność sygnału o przesunięciu około -35 ppm

Tabela 2. Zestawienie grup funkcyjnych obecnych w próbkach badanych polimerów

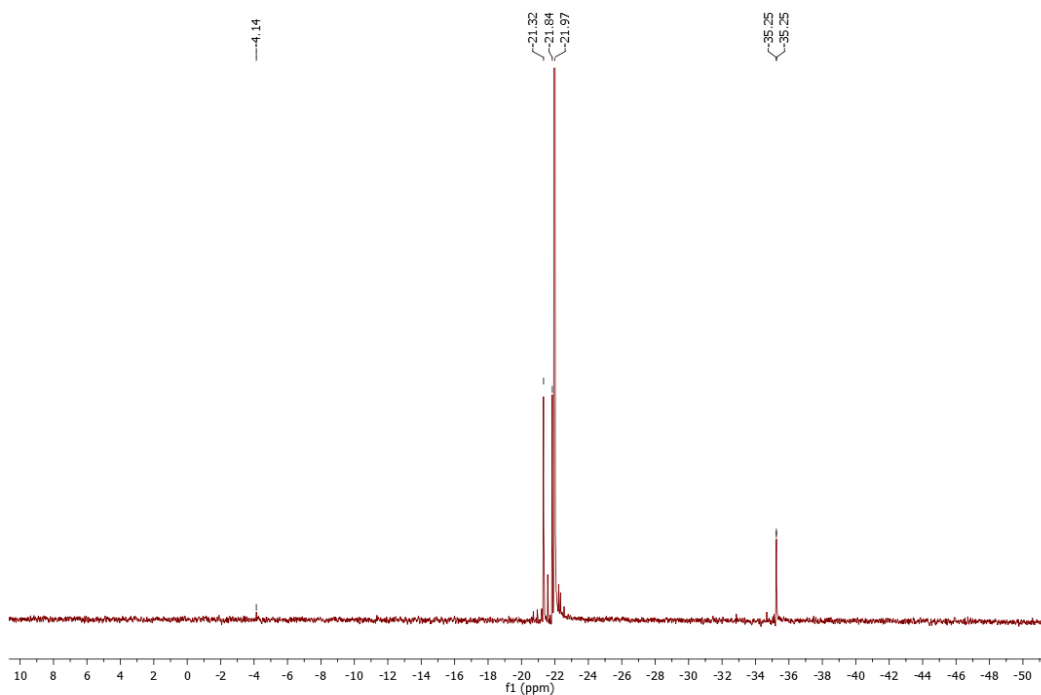
Oznaczenie próbki	Grupy terminalne		Łańcuch główny	
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3$
Próbka 36	-	+	+	+
Próbka 37	-	+	+	+
Próbka 38	-	+	+	+
Próbka 39	-	+	+	+
Próbka 40	-	+	+	+
Próbka 41	-	+	+	+



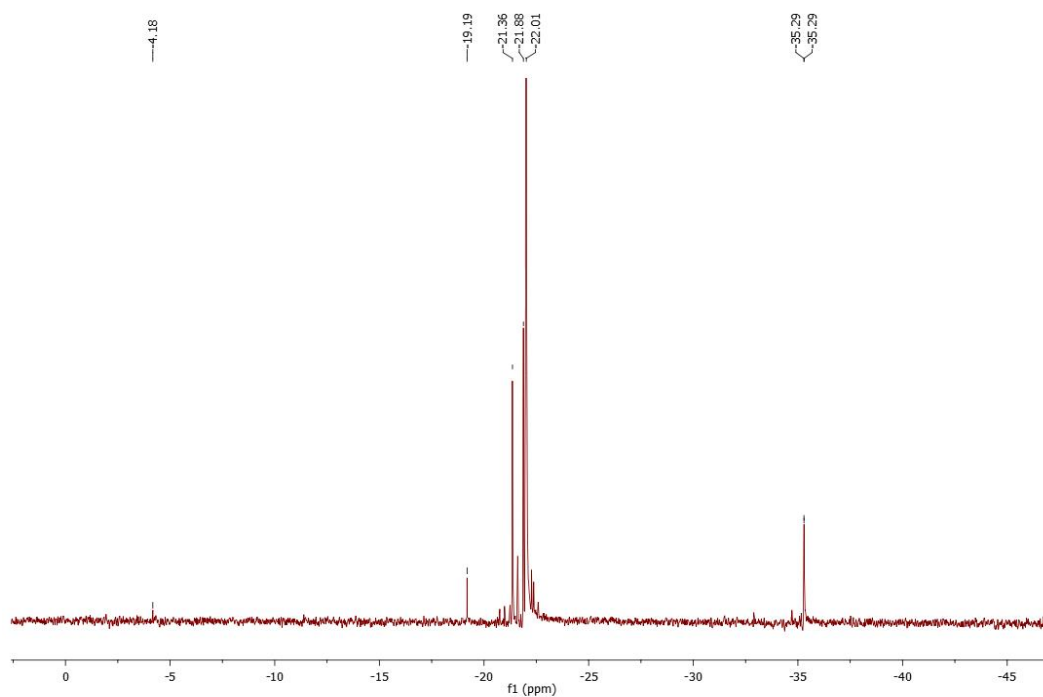
Rys. 1. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu próbka 36.



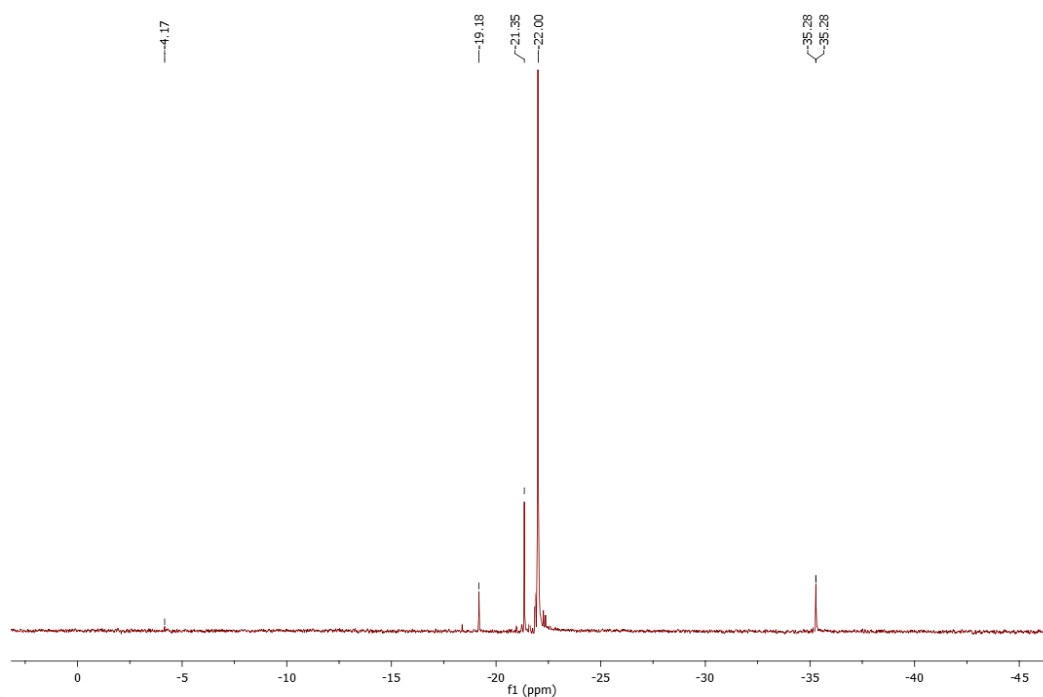
Rys. 2. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 37.



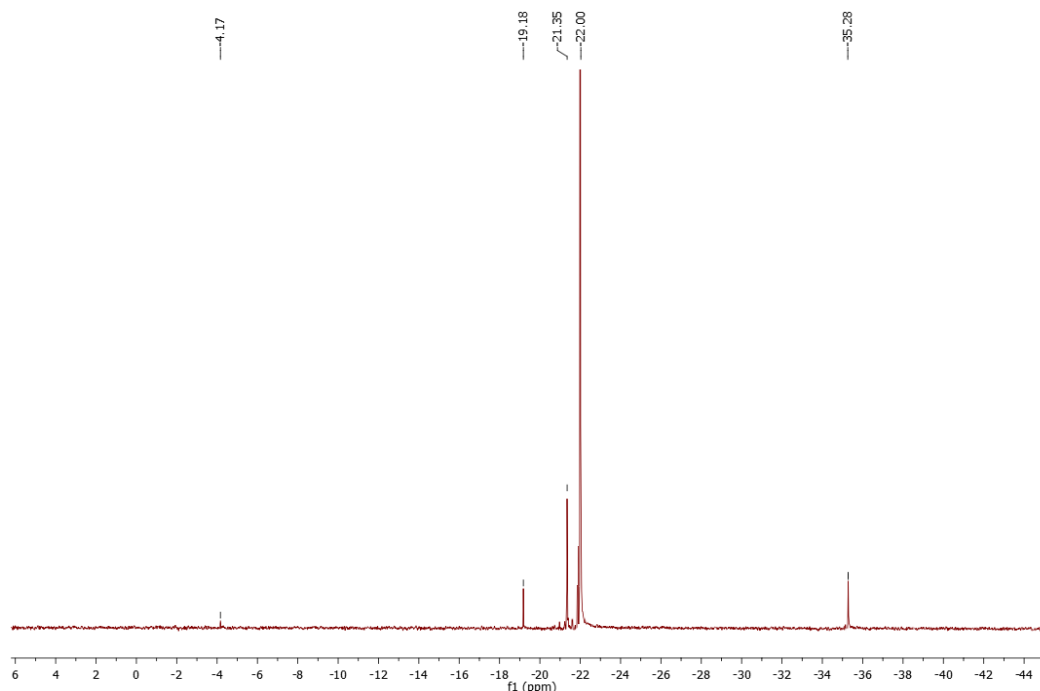
Rys. 3. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 38.



Rys. 4. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 39.



Rys. 5. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 40.



Rys. 6. Widmo ^{29}Si NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 41.

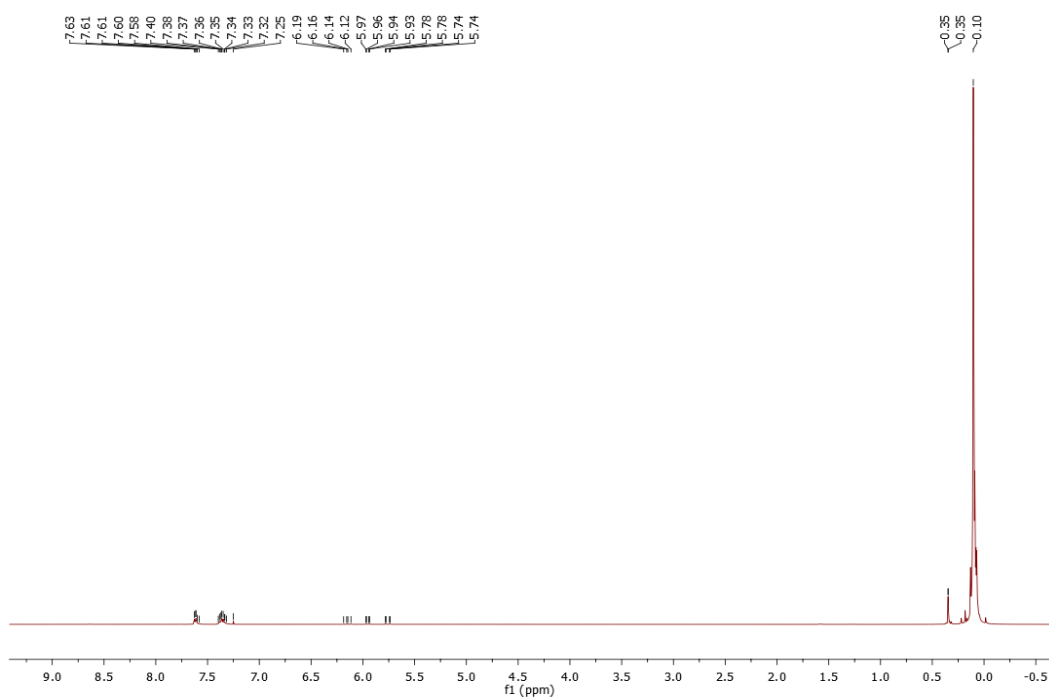
Rodzaj obecnych w próbkach badanych polimerów grup terminalnych przedstawionych w Tabeli 2., zidentyfikowano na podstawie przesunięć chemicznych obserwowanych na widmach ^{29}Si NMR badanych próbek zgodnie z powyższym opisem. Założoną strukturę polimerów obecnych w badanych próbkach potwierdzają także wyniki analiz ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz FT-IR. O występowaniu grup winylowych oraz fenyłowych świadczy obecność na widmach ^1H NMR badanych próbek grup charakterystycznych sygnałów o przesunięciach chemicznych odpowiednio w zakresie od 6,20 do 5,75 oraz 7,65 do 7,24 ppm (Rys. 7 - 12) oraz sygnałów o przesunięciach chemicznych w zakresie 148,86 - 122,65 ppm obecnych na widmach ^{13}C NMR (Rys. 13 - 18).

Występowanie grup winylowych i fenyłowych w badanych próbkach potwierdza także obecność na ich widmach FT-IR pasm przy długości fali około 3050cm^{-1} i 1590cm^{-1} (gr. winylowe) oraz 3070cm^{-1} (gr. fenyłowe) (Rys. 19 - 24). Niska intensywność omawianych pasm jest wynikiem niskiej zawartości omawianych grup w próbkach polimerów o względnie wysokich masach cząsteczkowych i dużej zawartości merów $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$.

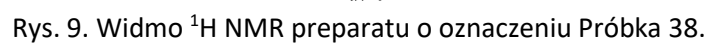
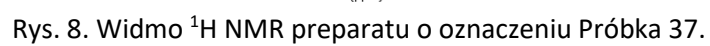
Zawartość grup winylosililowych i fenyłowych w badanych polimerach określono na podstawie analizy stosunku pól powierzchni sygnałów obecnych na widmach ^1H NMR badanych próbek. Wyniki zebrano w Tabeli 3.

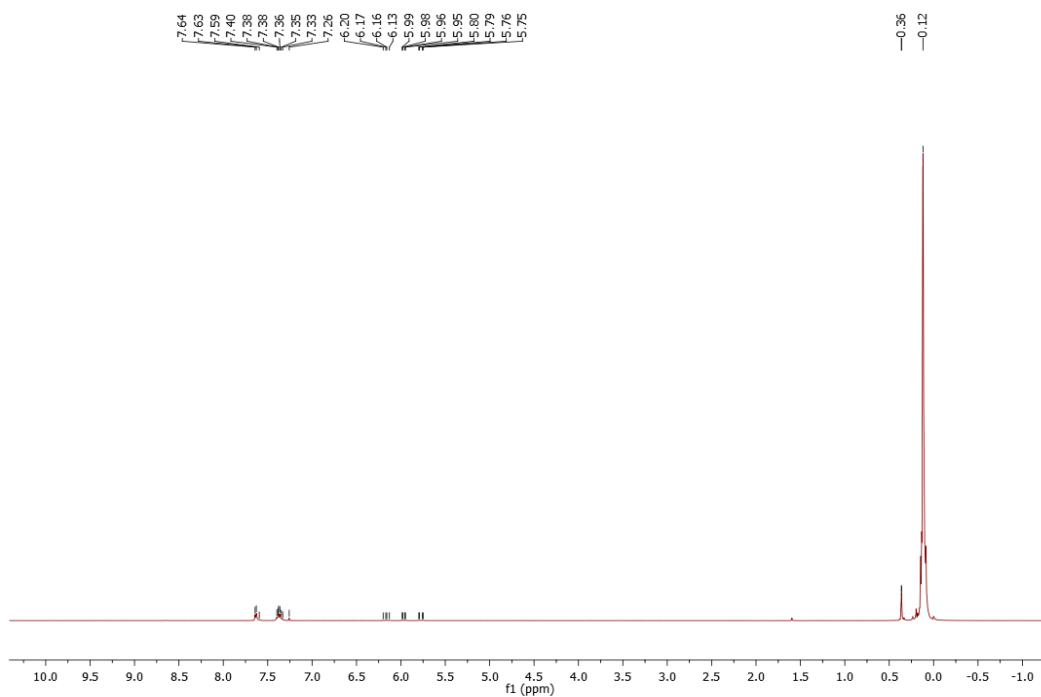
Tabela 3. Udział procentowy grup funkcyjnych w próbkach badanych polimerów

Oznaczenie próbki	Udział grup [%]		
	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
Próbka 36	0,55	4,02	95,43
Próbka 37	0,45	4,49	95,07
Próbka 38	0,60	4,85	94,55
Próbka 39	0,59	5,07	94,33
Próbka 40	0,37	3,96	95,67
Próbka 41	0,41	4,07	95,52

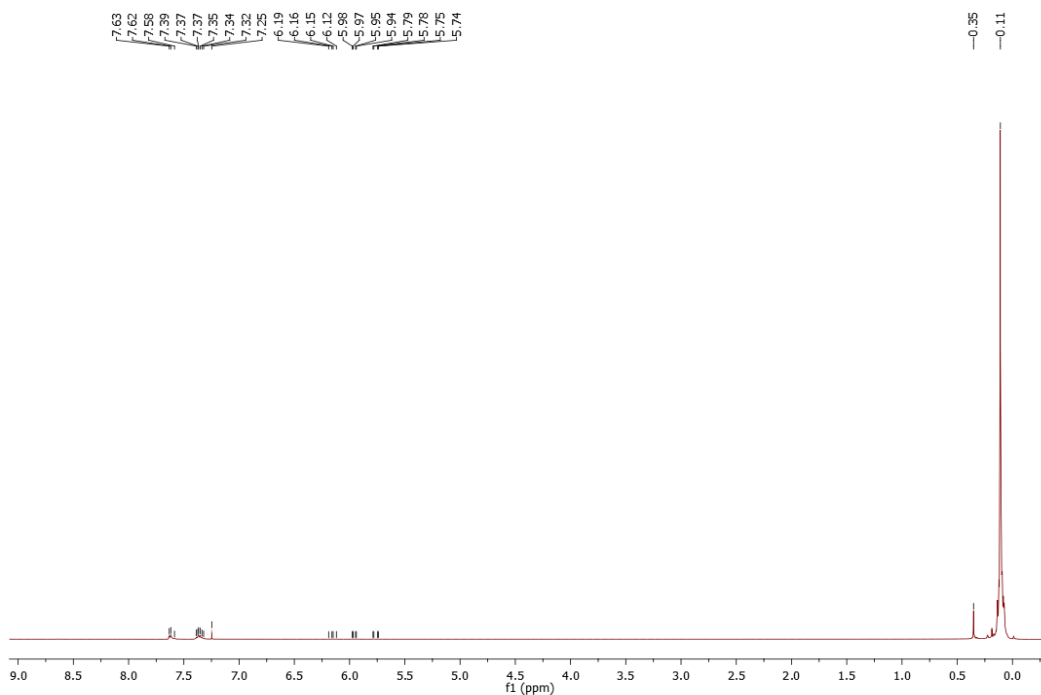


Rys. 7. Widmo ^1H NMR preparatu o oznaczeniu Próbka 36.

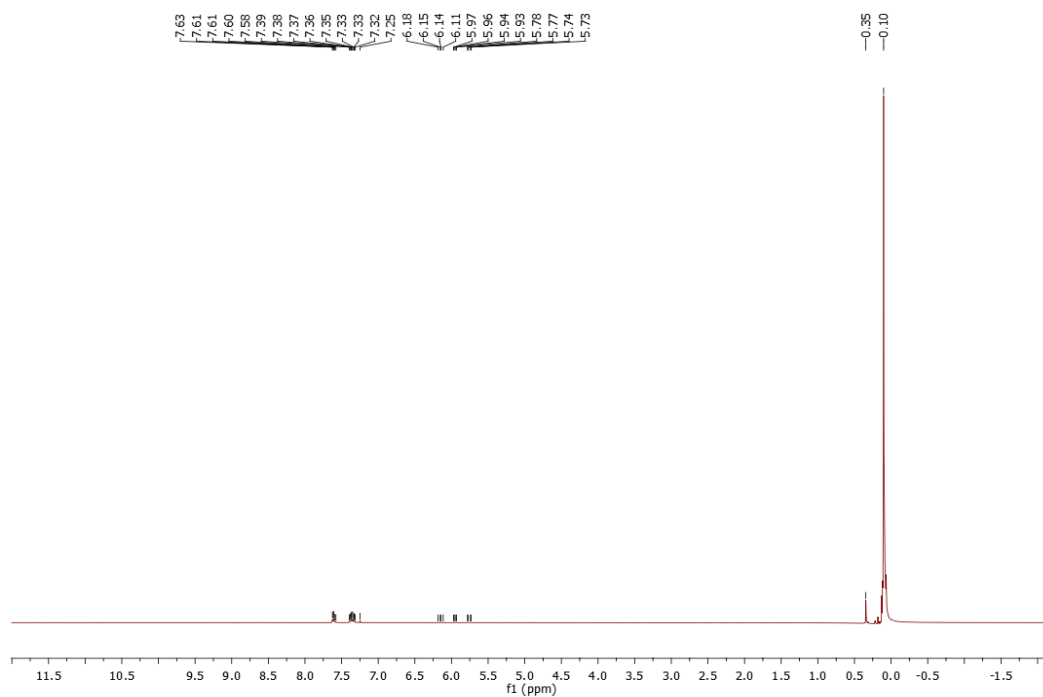




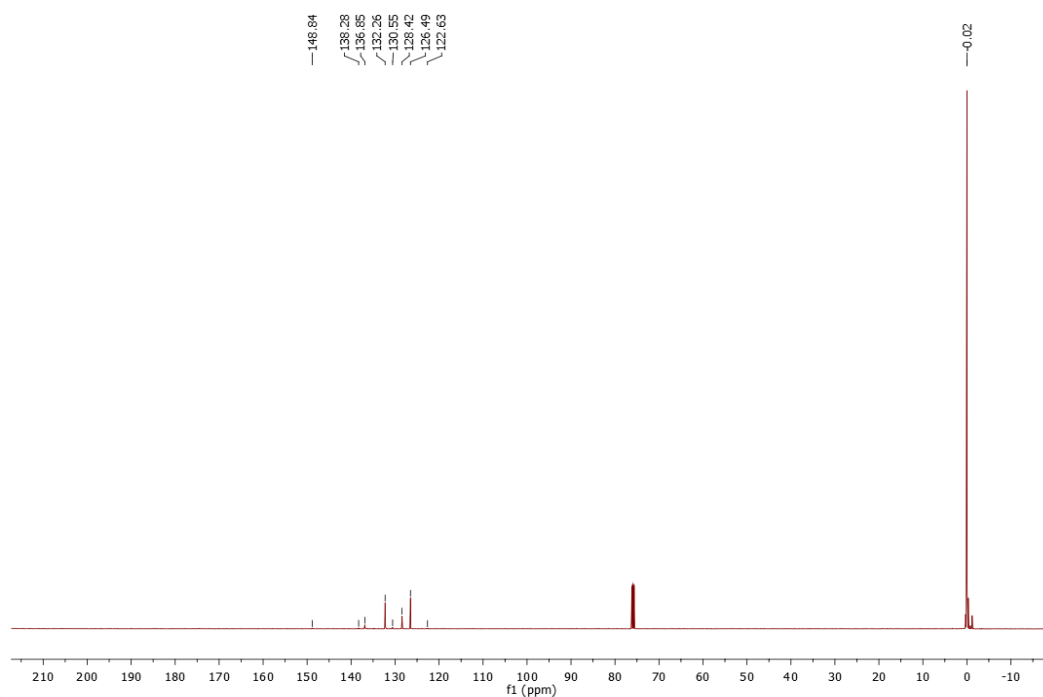
Rys. 10. Widmo ^1H NMR preparatu o oznaczeniu Próbka 39.



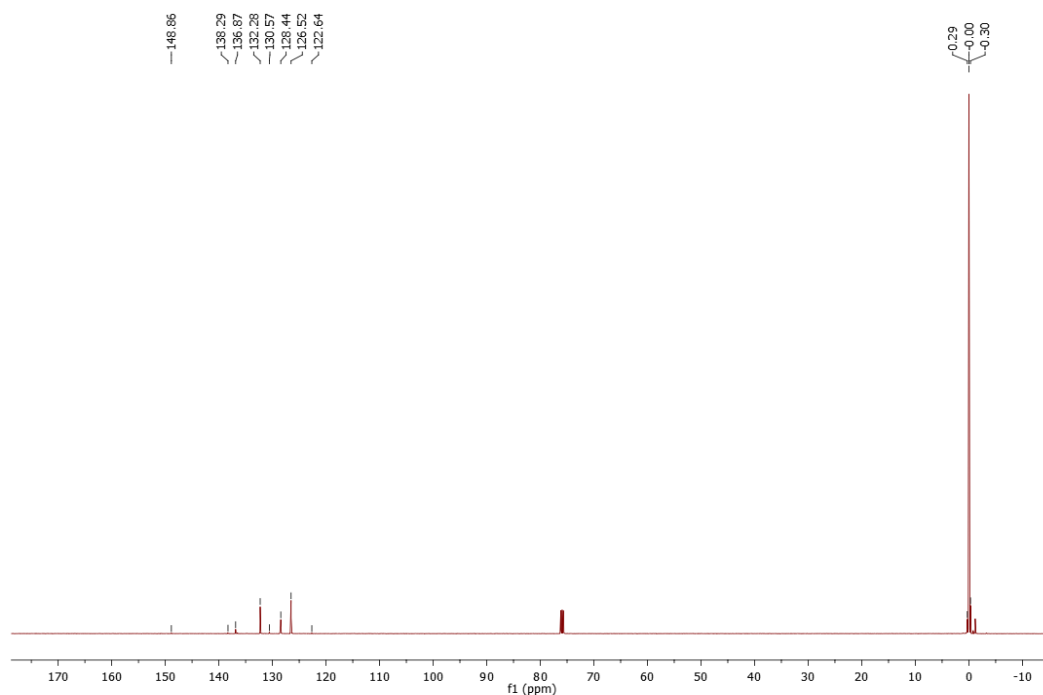
Rys. 11. Widmo ^1H NMR preparatu o oznaczeniu Próbka 40.



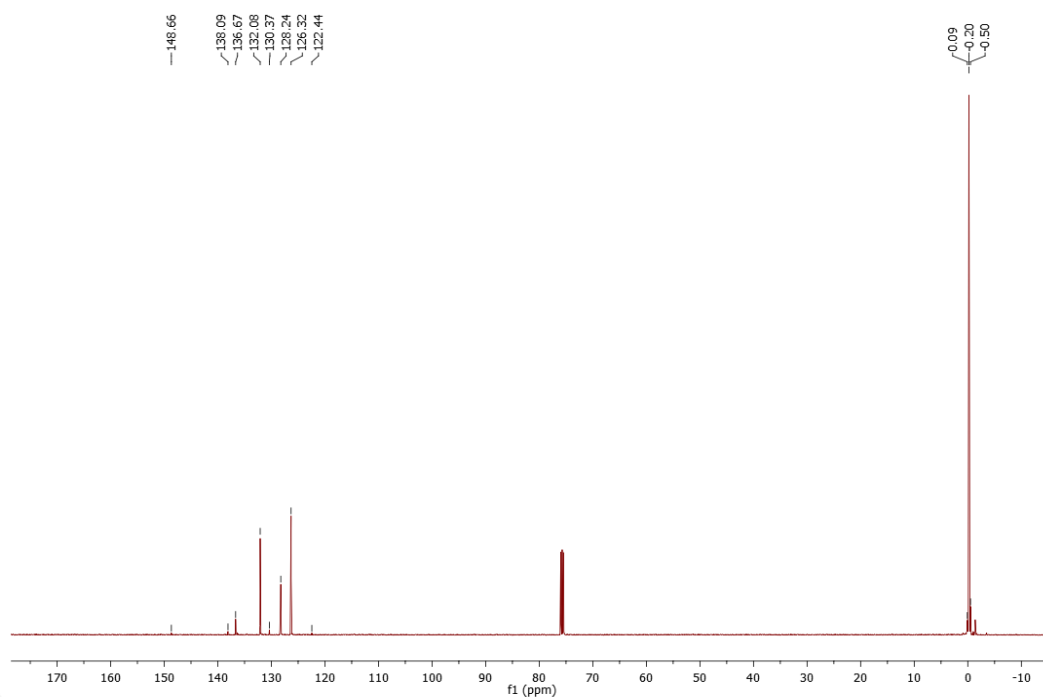
Rys. 12. Widmo ^1H NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 41.



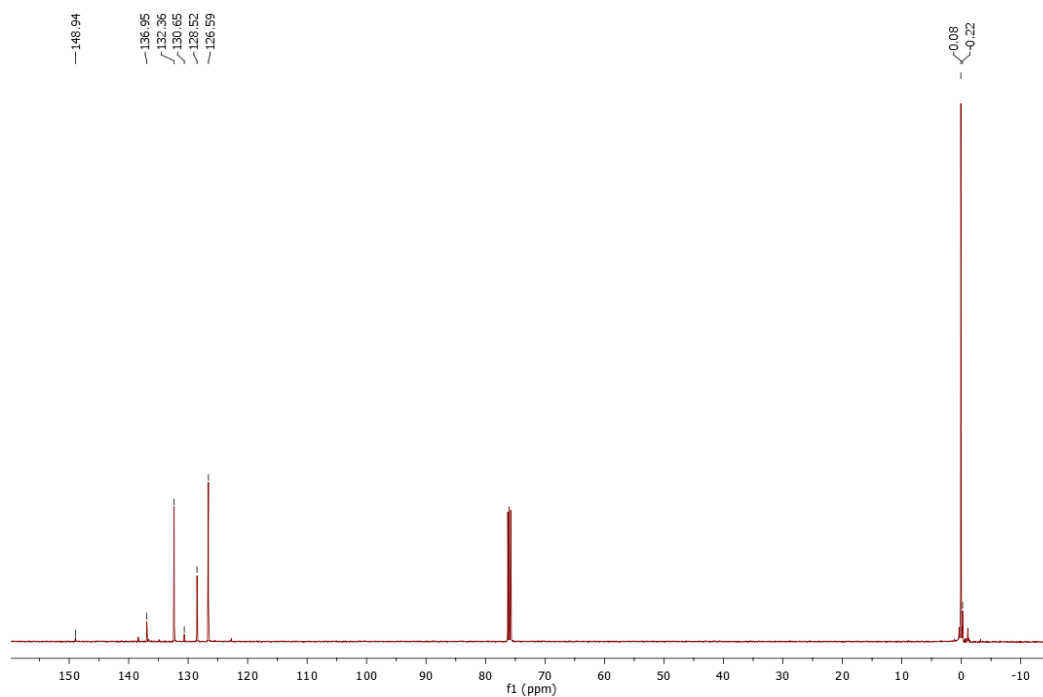
Rys. 13. Widmo ^{13}C NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 36.



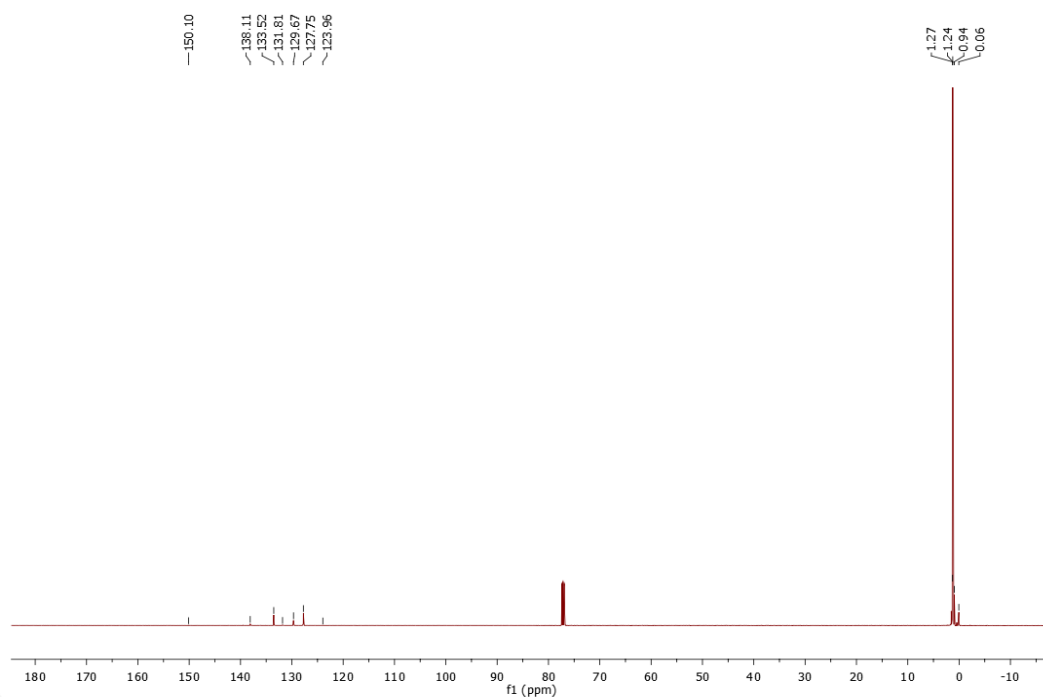
Rys. 14. Widmo ^{13}C NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 37.



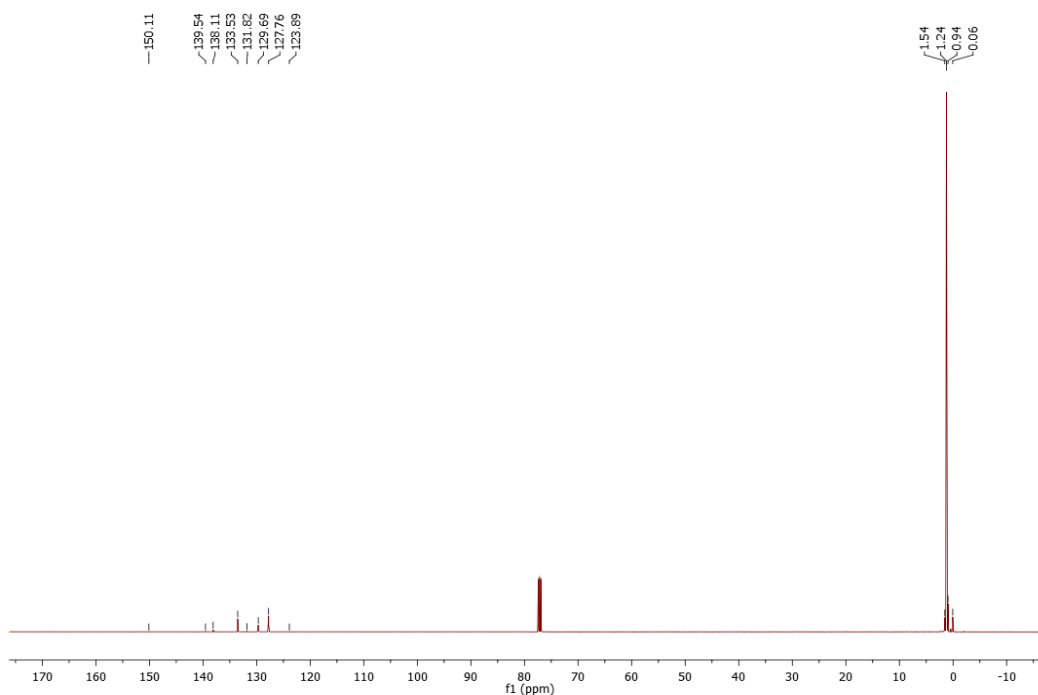
Rys. 15. Widmo ^{13}C NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 38.



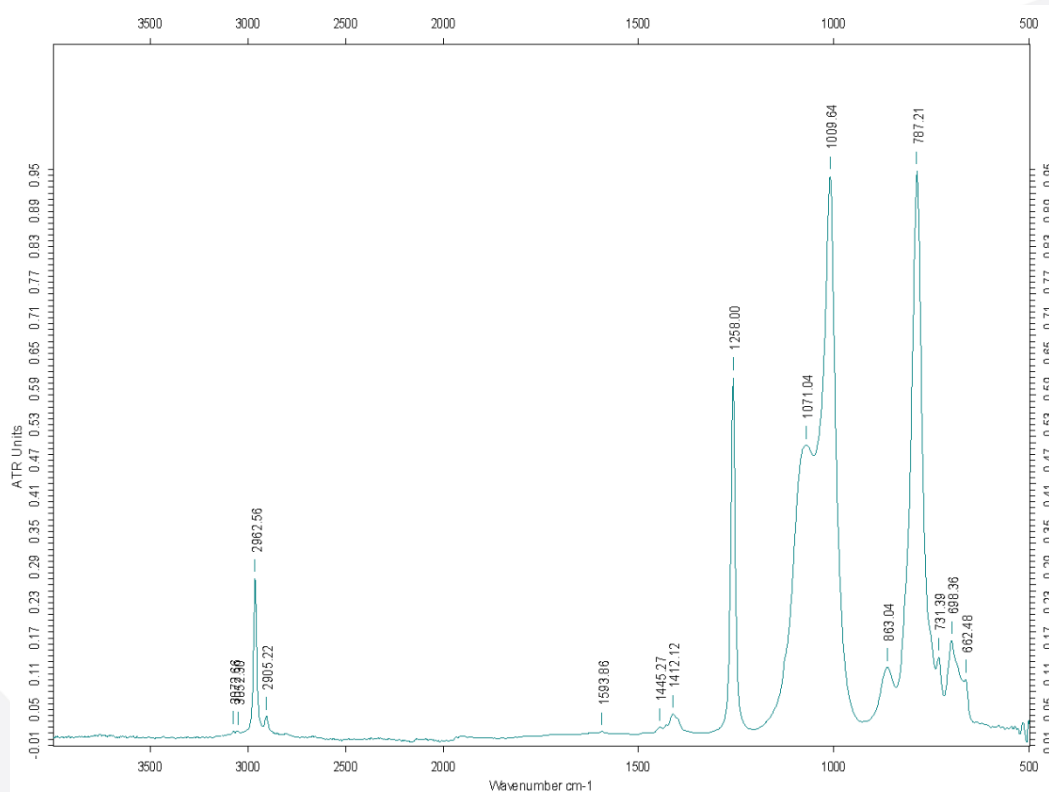
Rys. 16. Widmo ^{13}C NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 39.



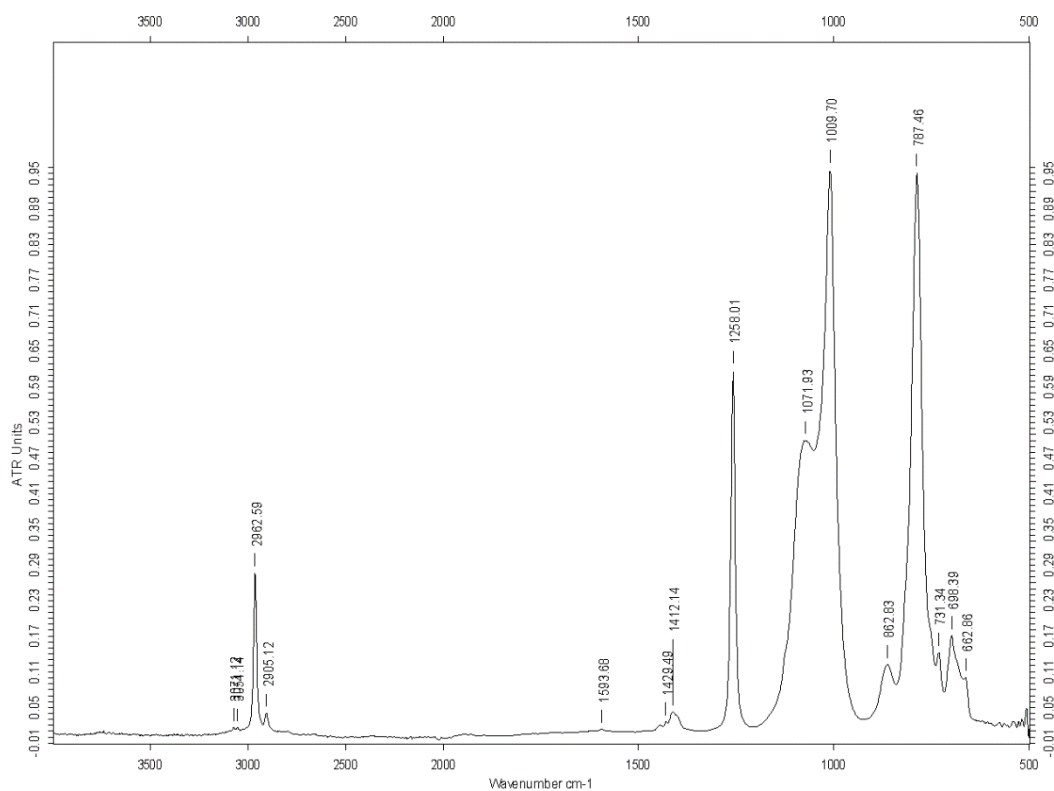
Rys. 17. Widmo ^{13}C NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 40.



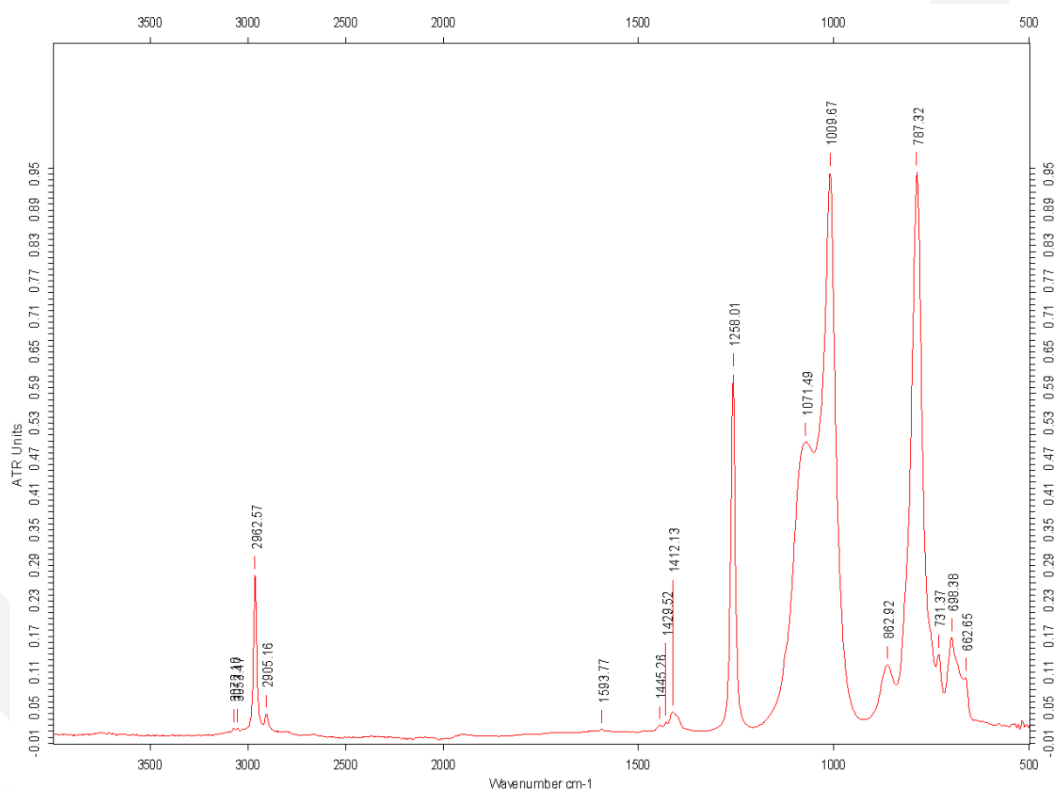
Rys. 18. Widmo ^{13}C NMR preparatu o oznaczeniu Próbką 41.



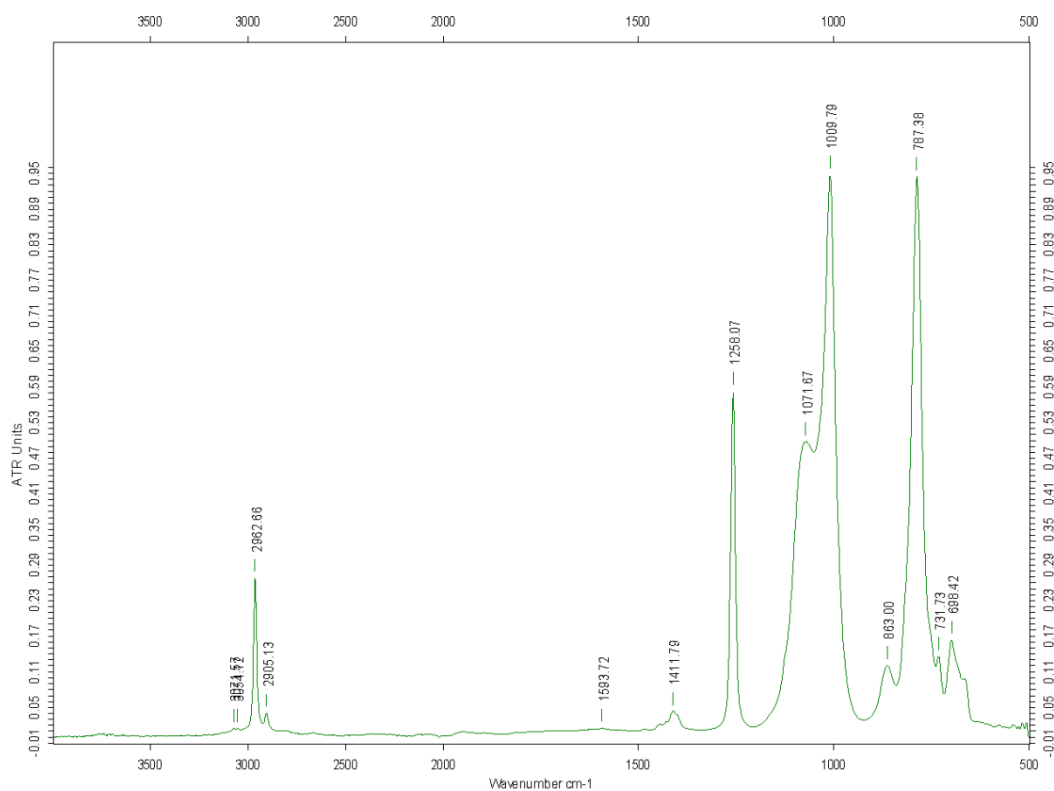
Rys. 19. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu Próbką 36.



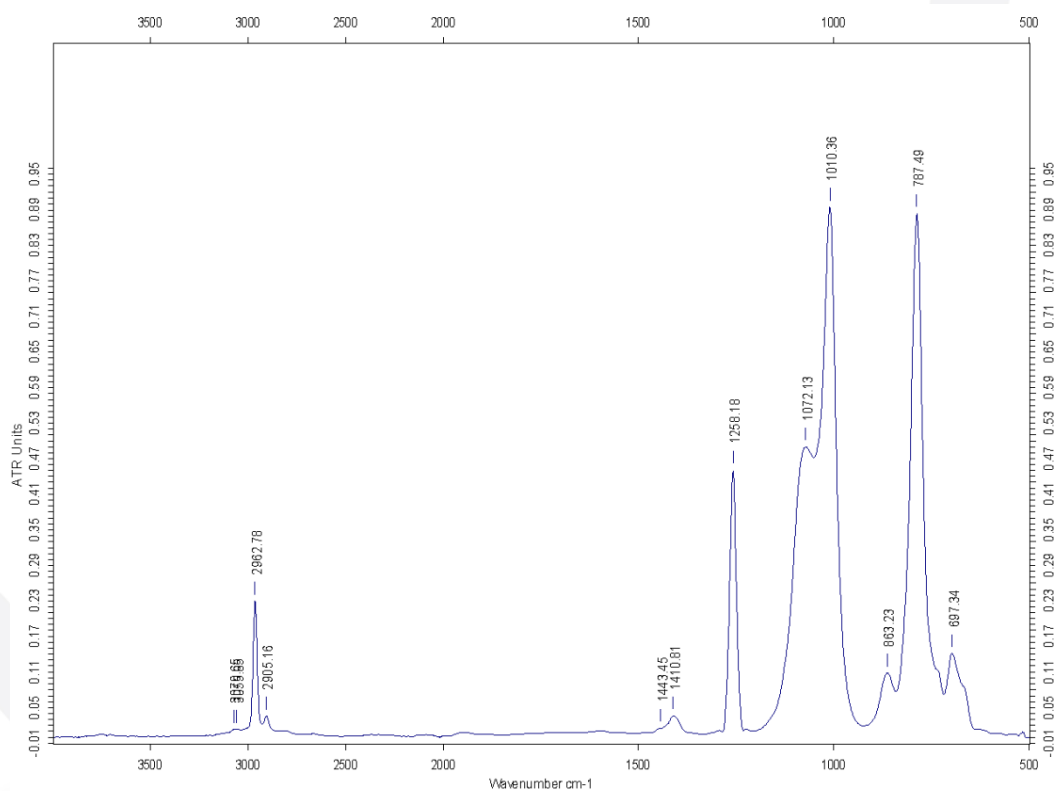
Rys. 20. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu Próbka 37.



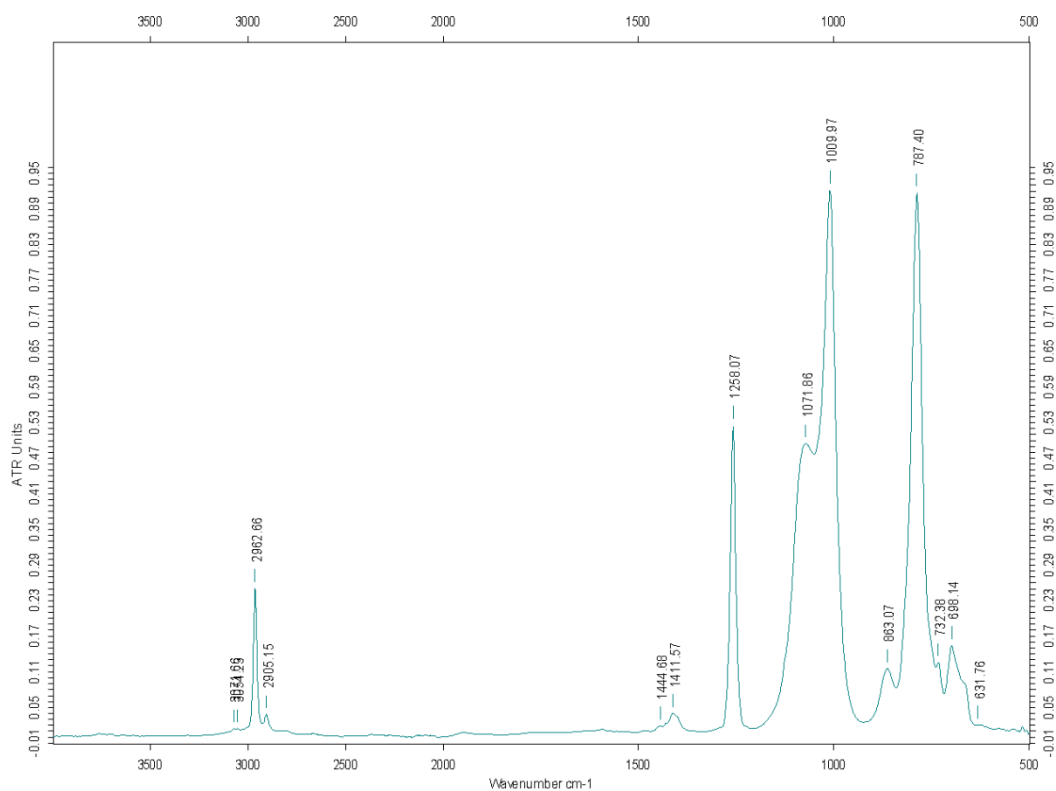
Rys. 21. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu Próbka 38.



Rys. 22. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu Próbka 39.



Rys. 23. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu Próbka 40.



Rys. 24. Widmo FT-IR preparatu o oznaczeniu Próbką 41.