

QUANTIFICAZIONE DELLA PERCENTUALE DI POLIOSSIETILENE (POE) NEI POLOXAMERI TRAMITE ^1H qNMR DA BANCO

Introduzione

I polossameri, comunemente indicati con i loro nomi commerciali, Synperonic[®], Pluronic[®] e Kolliphor[®], sono copolimeri triblocchi di tipo ABA composti da monomeri di A, poliossietilene (POE) e B, poliossipropilene (POP) come mostrato nella Figura 1. Questi polimeri hanno caratteristiche anfifiliche derivate dal monomero idrofilo A e dal monomero idrofobo B e, di conseguenza, sono utilizzati industrialmente per le loro desiderabili proprietà tensioattive. Questi attributi consentono ai polossameri di agire come detergenti, emulsionanti, agenti schiumogeni, disperdenti e materiali di rivestimento utilizzati nelle industrie legate ai cosmetici, alla cura della persona e ai prodotti farmaceutici, solo per citarne alcuni.

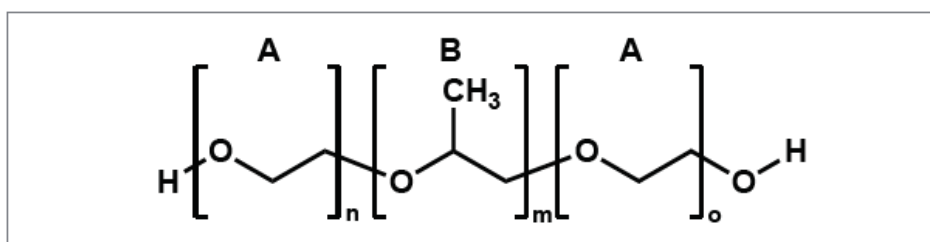


Figura 1: Struttura generale di un polossamero, che è composto da un blocco centrale di poliossipropilene rivestito da due blocchi di poliossietilene.

I polossameri sono identificati in modo univoco dalla notazione "Pabc", dove "abc" è il numero del polossamero. Con il numero di polossamero è possibile determinare la massa molare approssimativa di POP e la percentuale di POE (numero p) nel polimero. Moltiplicando le prime due cifre (ab) per 100, otteniamo la massa molare approssimativa di POP e moltiplicando l'ultimo numero (c) per 10, otteniamo la percentuale di POE approssimativa. Ad esempio, P407 è un polossamero con una massa molare POP approssimativa di 4000 g/mol e un contenuto POE del 70%.

Analisi

La percentuale di POE nei polossameri può essere convenientemente determinata utilizzando la spettroscopia ^1H NMR. Raccogliendo uno spettro 1D del campione di polimero in una soluzione di cloroformio-d e integrando la Regione 1, a 1,1 ppm (unità $-\text{CH}_3$) e la Regione 2, a 3,5 ppm (unità $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$), come mostrato in Figura 2, la percentuale POE del campione può essere determinata utilizzando l'equazione derivata di seguito:

Equation 1

$$wt\%_x = \frac{m_x}{m_x + m_y}$$

L'equazione 1 rappresenta la percentuale in peso (wt%): dove la massa m del campione di interesse è divisa dalla somma totale della miscela del campione.

Equation 2

$$n_x = \frac{m_x}{MW_x} = \frac{I_x}{N_x}$$

L'equazione 2 definisce la correlazione tra le moli del composto, n , relativo alla massa e al peso molecolare, MW , in relazione al valore integrale, I , ottenuto dallo spettro NMR e il numero dei protoni di interesse, N , nel composto.

Equation 3

$$m_{POE} = \frac{I_{POE} \cdot MW_{POE}}{N_{POE}} \quad \text{and} \quad m_{POP} = \frac{I_{POP} \cdot MW_{POP}}{N_{POP}}$$

Riarrangiando l'equazione 2, l'equazione 3 può essere ottenuta per il POE e il POP.

Equation 4

$$wt\%_{POE} = \frac{\frac{I_{POE} \cdot MW_{POE}}{N_{POE}}}{\frac{I_{POE} \cdot MW_{POE}}{N_{POE}} + \frac{I_{POP} \cdot MW_{POP}}{N_{POP}}}$$

L'equazione 4 può essere ottenuta combinando l'equazione 1 e 3.

Equation 5

$$wt\%_{POE} = \frac{\frac{44(I_2 - I_1)}{4}}{\frac{44(I_2 - I_1)}{4} + \frac{58(I_1)}{3}}$$

Le variabili fisse (MW e N) e la variabile manipolata (I) vengono quindi sostituite nell'equazione 4, dando l'equazione 5 come mostrato sopra, dove $I_{POE} = I_2 - I_1$ e $I_{POP} = I_1$. Le regioni 1 e 2 rappresentano I_1 e I_2 , rispettivamente.

Equation 6

$$wt\%_{POE} = \frac{33(I_2 - I_1)}{33(I_2 - I_1) + 58(I_1)}$$

Infine, l'equazione 6 è derivata dalla semplificazione dell'equazione 5.

Lo spettro ^1H NMR del Kolliphor P407[®] che mostra le integrazioni relative delle regioni 1 e 2 è visualizzato in Figura 2. I parametri sperimentali utilizzati per acquisire i dati utilizzando il 60PRO sono i seguenti: larghezza spettrale: 40 ppm, numero di punti: 16384, numero di scansioni: 4, ritardo di scansione: 5 secondi, centro spettrale: 10 ppm, angolo dell'impulso: 90°, guadagno del ricevitore: automatico. Ogni campione è stato analizzato in triplicato per garantire la precisione.

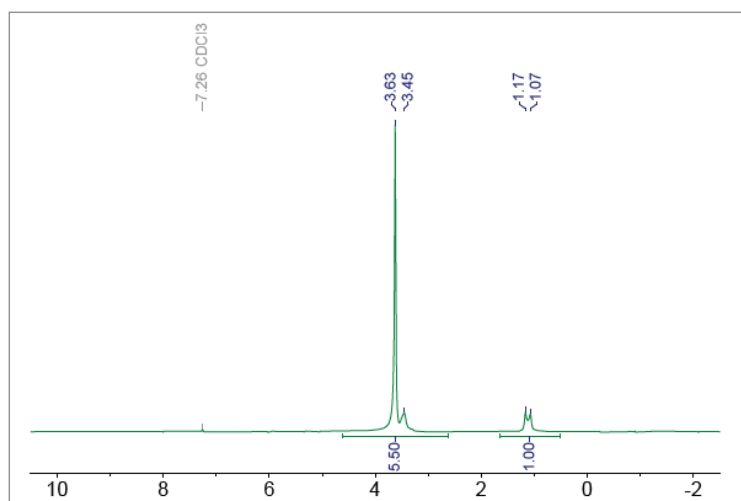


Figura 2: Spettro ^1H NMR di Kolliphor 407[®] in CDCl_3 , che mostra le relative aree di integrazione delle Regioni 1 e 2.

I risultati acquisiti utilizzando lo spettrometro da banco 60PRO su popolari polossameri commerciali sono riassunti nella Tabella 1. La percentuale POE è stata determinata da ciascuno spettro, mentre i valori medi e di deviazione standard sono stati determinati e confrontati con la percentuale POE approssimativa ottenuta dal numero p come nonché i valori riportati dal fornitore.

Name	Poloxamer Number	POE% (NMR)	POE% (p-number)	%POE (Sigma-Aldrich)
Kolliphor P407 [®]	P407	71.88 ± 0.02	70	71.5 – 74.9
Pluronic F127 [®]	P367	72.46 ± 0.08	70	71.5 – 74.9
Synperonic F108 [®]	P308	80.51 ± 0.05	80	80
Kolliphor P188 [®]	P188	80.92 ± 0.05	80	79.9 – 83.7

Tabella 1: percentuale POE determinata utilizzando NanalysisTM 60PRO. I valori ottenuti vengono confrontati con il numero p e la percentuale POE del fornitore.