

# **Analiza chromatograficzna i aktywność powierzchniowa frakcji Rokopoli Kopolimerów blokowych tlenku propylenu i tlenku etylenu wydzielonych z produktu technicznego**

Marian Mikołaj Zgoda, Michał Jakub Nachajski

Zakład technologii Postaci Leku, Katedra Farmacji Stosowanej  
Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

---

## **Streszczenie**

Opracowano metodę oczyszczania technicznych Rokopoli produktu kopolimeryzacji tlenku etylenu i tlenku propylenu typu 30p160, 30p27 i 30p10. Przebieg zależności między  $R_f(R_m)$  a zawartością segmentów oksyetylenowych  $n_{TE}$  w cząsteczce szeregu homologicznego polietylenoglikoli (PEG), wykorzystano do oznaczenia w oczyszczonych frakcjach Rokopoli zawartości  $n_{TE}$ . Obliczono wagowo średnią  $M_w$  masę cząsteczkową i oznaczono metodą stalagmometryczną współczynnik napięcia powierzchniowego  $\gamma^{25}$  ich wodnych roztworów. Oszacowano liczbową wartość krytycznego stężenia micelnego (cmc) i wyznaczono termodynamiczny potencjał tworzenia miceli ( $\Delta G_m^0$ ), który umożliwia określenie zdolności solubilizacyjnych badanej klasy kopolimerów.

**Słowa kluczowe:** aktywność powierzchniowa, analiza chromatograficzna, Rokopole

---

## **WSTĘP**

Węglofluory są klasą połączeń organicznych, które w swojej strukturze posiadają częściowo lub całkowicie wymienione atomy wodoru na fluor. Ta klasa połączeń charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością tlenu, dwutlenku węgla azotu i innych gazów [1, 2].

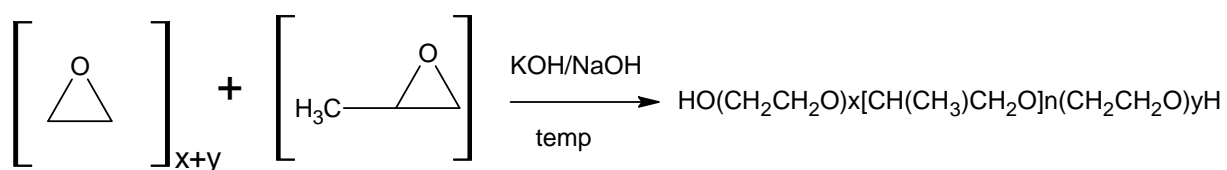
Podstawowa różnica działania perfluorowych nośników tlenu w stosunku do hemoglobiny polega na tym, że z hemoglobina tlen wiąże się w sposób koordynacyjny i zjawisko nie podlega prawu Henry'ego. Natomiast perfluorowane związki organiczne rozpuszczają tlen, dwutlenek węgla, azot i inne gazy wprawdzie stosunkowo dobrze, ale w sposób w przybliżeniu odpowiadający prawu Henry'ego.

Z badań klinicznych wynika, że najbardziej obiecujące nośniki tlenu, mało toksyczne, dobrze emulgujące się i dobrze rozpuszczające tlen znajdują się wśród pochodnych perfluorodekaliny [3-7]

Jak wynika z badań, bezpieczne stosowanie węglodlorowych zamienników krwi w postaci emulsji, wymaga głębokiego i trwałego rozdrobnienia mikrokropeł nośnika tlenu, gdyż niehomogenna emulsja może wywołać objawy podobne do zatruc. Do otrzymania trwałej emulsji najczęściej stosowane są syntetyczne emulgatory niejonowe, kopolimery blokowe polioksypropylenu i polioksyetylenu, znane pod nazwą Pluroników.

Pluroniki odznaczają się bardzo małą toksycznością, co pozwala na ich stosowanie w dość dużych stężeniach (2-3%). Dodatkową zaletą Pluroników, szczególnie Pluroniku F-68 o  $M_n = 8350$  jest to, że w stężeniu 2,5% jest on izoonkocytny w stosunku do surowicy krwi.

Odpowiednikiem Pluroników są otrzymywane w Polsce kopolimery blokowe tlenku propylenu z tlenkiem etylenu pod nazwą Rokopoli. Są one otrzymywane przez kondensację blokową tlenku propylenu (część hydrofobowa) i tlenku etylenu (część hydrofilowa), przy użyciu katalizatorów stężonych wodnych roztworów KOH i NaOH. Przebieg reakcji można zapisać równaniem.



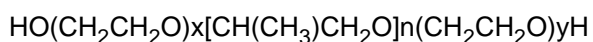
Produkt reakcji zachowuje wszystkie cechy glikoli i eterów; zawiera grupy glikolowe jak i alkoholowe. Oczyszczanie produktu technicznego sprowadza się do wymycia nadmiaru katalizatora (HCl), czyli uczynnienia grup funkcyjnych glikoli [12]. Rokopole, których lipofilowy rdzeń zawiera nie mniej niż 30 moli segmentu izopropylkso - są wykorzystywane jako komponenty wyrobów chemii gospodarczej, składniki preparatów o działaniu emulgującym, piorącym, dyspergującym, zwilżającym, antyelektrostatycznym dla różnych przemysłów [8-11].

Z dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że Rokopole w układzie równowagowym są dobrymi solubilizatorami dla lipofilowych środków leczniczych i mogą w znaczący sposób uzupełniać indeks litogenolityczny żółci A (treść dwunastnicza) [13,14].

Wyjątkowo niska toksyczność w/w klasy kopolimerów blokowych była powodem, dla której podjęto prace nad możliwością wydzielenia z produktu technicznego frakcji o stosunkowo nieznacznej dyspersji mas molowych, z jednoczesnym wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej do określenia ich jednorodności i oszacowania ilości segmentów oksyetylenowych [15,16].

## MATERIAŁ

1. Kopolimery blokowe tlenku propylenu i tlenku etylenu o wzorze ogólnym



Typu Rokopol 30p10 ( $x+y \approx 10$   $n \approx 30$ ) Rokopol 30p27 ( $y+x \approx 27$   $n \approx 30$ ) i Rokopol 30p160 ( $x+y \approx 160$   $n \approx 30$ ), zostały wyprodukowane w Zakładach Chemicznych Rokita S.A w Brzegu Dolnym n/Odrą.

2. Alkohole: metanol, propanol, izopropanol, wszystkie cz.d.a., POCH Gliwice.

3. Metylo-etylo keton cz.d.a. Loba-Chemie.

4. Amoniak 25% roztwór, POCH Gliwice.

5. Podłoża do chromatografii cienkowarstwowej:

- a) DC-Kieselgel 60 F<sub>254</sub> Merck (fabrycznie nałożone na płytkę warstwy żelu o grubości 0,25 mm).

- b) 4N Kieselgel HF<sub>254+366</sub> (fabrycznie nałożone na płytkę warstwy żelu o grubości 0,25 mm).

6. Jod cz.d.a. POCH Gliwice.

7. Komory do chromatografii cienkowarstwowej.

8. Stalagmometry o  $v = 28,20 \text{ cm}^3$  i  $45 \text{ cm}^3$  Medingen.

9. Węgiel aktywny wg FP.

10. Wzorcowe polietylenoglikole PEG o przedziale  $M_n = 200-6000$ , Merck i POCH Gliwice.

## METODY

### **Dobór warunków badań metodą chromatografii cienkowarstwowej wydzielonych frakcji Rokopoli**

Roztwory wzorcowych polietylenoglikoli PEG oraz technicznych i oczyszczonych Rokopoli, przygotowano z odważki 0,05-0,1g polimeru, w objętości 50cm<sup>3</sup> odpowiedniego układu rozwijającego (faza ruchoma). Na płytkę chromatograficzną nakładano mikropipetą ok. 0,05-0,1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu. Płytki rozwijano w temp. 25<sup>0</sup>C ±0,1, a po wysuszeniu wywoływano w komorze z J<sub>2</sub> (sublimujący Jod).

Współczynnik opóźnienia – R<sub>f</sub> ( R<sub>F</sub>=b/a), stanowił podstawę do wyliczenia współczynnika R<sub>M</sub> (jego logarytmicznej funkcji ) z zależności:

$$R_M = \log \frac{1 - R_F}{R_F} = \log \left[ \frac{1}{R_F} - 1 \right]$$

Najbardziej interesujące i odtwarzalne z dużą dokładnością współczynniki R<sub>F</sub> na podłożu HF<sub>254+366</sub> dla odpowiednich układów rozwijających zestawiono w tab. I i II.

### **Aktywność powierzchniowa wodnych roztworów Rokopoli**

Pomiar napięcia powierzchniowego wodnych roztworów Rokopoli (wydzielonych frakcji), przeprowadzono wg Polskiej Normy PN-90CO4809 (eqv ISO 304 i 6889) pt. „Środki powierzchniowo czynne oznaczenie napięcia powierzchniowego (γ<sub>s</sub>) i napięcia międzyfazowego (γ<sub>i</sub>)”. Uzyskane wartości cmc zestawiono w tab. VI.

### **Oczyszczanie technicznych Rokopoli**

Wysoka rozpuszczalność Rokopoli w rozpuszczalnikach polarnych – alkoholach i ketonach przy ich niereaktywności w stosunku do struktury, była powodem ich wykorzystania w procesie frakcjonowania produktu technicznego.

### **Fracjonowanie technicznego Rokopolu 30p160**

- A. Odważono 88,0 technicznego Rokopolu 30p160, rozdrobniono i wprowadzono do 200,0cm<sup>3</sup> mieszaniny izopropanolu i n-butanolu (1:1 cz.obj.). Podgrzewano powoli do temp. 70-85<sup>0</sup>C i mieszano do całkowitego rozpuszczenia produktu. Pomarańczowo-brązowy roztwór bardzo szybko schładzano do temp. 0±0,2<sup>0</sup>C. Wypadł biały o wyraźnej krystalicznej strukturze osad, który odsączono (bardzo szybko), odcisnięto, przemyto w/w układem rozpuszczalników i wysuszono. Otrzymano 75,5g białego produktu o specyficznym zapachu. Frakcję oznaczono 30p160 A-1.
- B. Odważono 88,0 technicznego Rokopolu 30p160, rozdrobniono i wprowadzono do 600,0cm<sup>3</sup> metanolu. Mieszając ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do całkowitego rozpuszczenia, tj. do temp. 60-70<sup>0</sup>C. Otrzymano roztwór rzeczywisty o intensywnym pomarańczowo-brązowym zabarwieniu. Następnie dodano 150,0g węgla aktywnego i ogrzewano do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 15 min. Gorący roztwór przesączono oddzielając adsorbent. Bezbarwny metanolowy roztwór zagęszczano do objętości ~230,0 cm<sup>3</sup>, a następnie bardzo szybko schłodzono do temp. 5,0±0,2<sup>0</sup>C. Wypadł biały o głębokiej intensywności bieli osad, który szybko odsączono, odcisnięto i przemyto metanolem. Uzyskano 27,5g białego drobnokrystalicznego produktu o specyficznym zapachu. Frakcję oznaczono 30p160 A-2.
- C. Metanolowy roztwór po wydzieleniu frakcji 30p160 A-2 odparowano do sucha. Pozostałość rozpuszczono w 300,0cm<sup>3</sup> izopropanolu, dodano 50 g węgla aktywnego i ogrzano pod chłodnicą zwrotną do temp. 76-82<sup>0</sup>C. Gorący roztwór przesączono oddzielając adsorbent. Bezbarwny roztwór ochłodzono bardzo szybko do temp. 14±0,2<sup>0</sup>C. Wypadł biały osad, który odsączono, odcisnięto i przemyto w/w alkoholem. Uzyskano po wysuszeniu 41,5 g produktu. Frakcję oznaczono 30p160 A-3.

### **Fracjonowanie technicznego Rokopolu 30p27**

- A. Odważono 40,5g technicznego Rokopolu 30p27 i rozpuszczono w 250cm<sup>3</sup> izopropanolu. Do brunatno-pomarańczowego roztworu dodano 15,0g węgla aktywnego i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 15 min. Gorący roztwór przesączono oddzielając adsorbent. Z roztworu w temp. 85-87<sup>0</sup>C przy 26-32mmHg oddestylowano rozpuszczalnik. Po ostudzeniu uzyskano 35,5g białego produktu o konsystencji wosku. Frakcje oznaczono 30p27 B-1.

- B. Analogicznie jak, w pkt. A przeprowadzono proces frakcjonowania technicznego Rokopolu 30p27, używając układu rozpuszczalników izopropanol: metanol (1:1 cz.obj.). Z 40,5 technicznego Rokopolu 30p27 otrzymano 22,85g produktu. Frakcję oznaczono 30p27 B-2.
- C. Analogicznie jak w punkcie A przeprowadzono proces frakcjonowania technicznego Rokopolu 30p27, używając metanolu jako rozpuszczalnika. Proces oczyszczania na węglu aktywnym prowadzono w temp. 50-55<sup>0</sup>C pod chłodnicą zwrotną. Metanol oddzielono w temperaturze 50<sup>0</sup>C na wyparce próżniowej przy 26-28mmHg. Z 55,65 technicznego Rokopolu 30p27 otrzymano 38,5g produktu, barwy białej o konsystencji pasty, bez widocznych oznak krystaliczności. Frakcję oznaczono 30p27 B-3.

### **Frakcjonowanie technicznego Rokopolu 30p10**

- A. Odważono 75,65g technicznego Rokopolu 30p10 i rozpuszczono na zimno w metanolu. Do jasno-żółtego roztworu dodano 22,0g węgla aktywnego i ogrzano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po ostudzeniu oddzielono adsorbent, a metanolowy bezbarwny roztwór odparowano w temp. 50<sup>0</sup>C na wyparce próżniowej przy 26-28mmHg. Uzyskano 70,8g produktu, ciecz o konsystencji parafiny. Frakcję oznaczono 30p10 C-1.

## **WYNIKI**

Poprzez modyfikację układu rozwijającego (faza ruchoma) typu A (tab. I), uzyskano znaczące zróżnicowanie współczynnika  $R_f$  dla wzorcowych PEG o  $M_n$  w zakresie 200-1500 nie tylko na podłożu Silicagel HF254+366, lecz także na podłożu typu Silicagel 60F<sub>254</sub>. Zadeklarowana przez producenta  $M_n$ , w PEG umożliwiła wyliczenie ilości  $-n_{TE}$  segmentów oksyetylenowych  $(-OCH_2CH_2-)_n$  w ich strukturze.

Jednocześnie oszacowano chromatograficzną jednorodność produktu technicznego. Z uzyskanych rezultatów wynika, że przez proces adsorpcji na węglu aktywnym (izoterma Freundlicha) będzie można wydzielić frakcje o stosunkowo niewielkim zróżnicowaniu  $M_w$ . Uzyskane rezultaty zestawiono w tab. I, II i III.

Wyznaczone liczbowe wartości  $R_f$  ( $\bar{x} \pm t_s$  dla  $n=10$ ) i wyliczone  $R_M$ , stanowiły podstawę do prześledzenia przebiegu zależności między współczynnikiem  $R_f$  i  $R_M$ , a wyliczoną strukturalną ilością  $n_{TE}$ ;  $R_f, R_M = f(n_{TE})$ .

Przebieg równań regresji na poziomie ufności  $p=0,05$  przy wysokich liczbowych wartościach współczynnika korelacji  $r \geq 0,955$  (tab. IV) wskazują, że mogą one zostać wykorzystane do oszacowania zawartości segmentów oksyetylenowych  $n_{TE}$  w wydzielonych z produktu technicznego frakcjach kopolimerów blokowych typu 30p160, 30p27 i 30p10.

Z powyższego zestawienia wynika, że na podłożu Silicagel HF<sub>254+366</sub> niezależnie od polarności układu rozwijającego (fazy ruchomej), najwyższe liczbowe wartości współczynnika korelacji odnotowano dla równania regresji typu  $R_f = a + b \cdot n_{TE}$  oraz  $1/R_f = a + b \cdot n_{TE}$ .

Interesującym dla analitycznej aplikacji jest fakt, że na podłożu Silicagel 60 F<sub>254</sub>, najwyższą wartość współczynnika korelacji „r” odnotowano dla logarytmicznej postaci równania wykładniczego typu  $y = a \cdot x^b$  ( $R_f = a \cdot n_{TE}^b$ ,  $\log R_f = a' + b \cdot \log n_{TE}$ ).

Analizę matematyczną uzyskanych rezultatów badań uzupełniono o prześledzenia relacji między liczbową wartością współczynnika  $R_M$ , a wyliczoną strukturalną ilością segmentów oksyetylenowych  $n_{TE}$  w cząsteczce PEG;  $R_M = f(n_{TE})$ . Równania regresji przy  $p=0.05$  wraz z liczbową wartością współczynnika korelacji zestawiono w tab. IV.

Wydzielone frakcje Rokopoli 30p160 (A-1, A-2, A-3) oraz 30p27 (B-1, B-2, B-3) i 30p10 (C-1) poddano analizie na podłożu Silicagel HF<sub>254+366</sub> i Silicagel 60F<sub>254</sub> korzystając z układów rozwijających, w których  $R_f$  PEG charakteryzowały się istotnym regresywnym zróżnicowaniem (układy rozwijające C, D i E).

Z zestawionych w tab. V liczbowych wartości  $R_f$  wynika, że wydzielone frakcje Rokopoli charakteryzują się nieznaczną dyspersją  $M_w$  i zachowują daleko idącą jednorodność;  $R_f$  podano jako  $\bar{x} \pm t_s$  dla  $n=10$

Korzystając z równań regresji tab. IV, wyliczono dla badanych układów rozwijających i podłoży zawartość segmentów oksyetylenowych  $n_{TE}$  w strukturze kopolimeru. Uzyskane rezultaty zestawiono w tab. V.

Uśrednione wartości  $n_{TE}$  zestawione w tab. VI stanowiły podstawę do wyliczenia z zależności

$$M_w = 1742,4 + 44,053 \cdot n_{TE}$$

wagowo średniej masy cząsteczkowej ( $M_w$ ) wydzielonego kopolimeru ( $M_w$  lipofilowego rdzenia kopolimeru, zbudowanego z 30 moli tlenku propylenu – 30p = 1742,4g/mol).

Metodą stalagmometryczną wyznaczono współczynniki napięcia powierzchniowego wodnych roztworów kopolimerów, a z przebiegu zależności  $\gamma^{25} = f(c, g \cdot 100 \text{ cm}^3)$  oszacowano

liczbową wartość krytycznego stężenia micelnego, które stanowiło podstawę do wyliczenia z zależności

$$\Delta G_m^0 = 2,303RT \log cmc$$

termodynamicznego potencjału tworzenia miceli ( $\Delta G_m^0$ ).

Należy odnotować, że liczbową wartość obniżenia napięcia powierzchniowego w obszarze krytycznym  $\gamma_{cmc}^{25}$  (mJ/m<sup>2</sup>), nie przekracza w istotny sposób fizjologicznej jego wartości w płynach ustrojowych człowieka (52-48 mJ/m<sup>2</sup> osocze, łzy). Ten stan rzeczy daje możliwość wykorzystania Rokopoli, jako pośredników rozpuszczalności (solubilizatory) dla lipofilowych środków leczniczych podawanych drogą parenteralną.

Uzyskane rezultaty stanowiły podstawę do prześledzenia zależności między  $\Delta G_m^0$  a oznaczoną ilością segmentów oksyetylenowych –  $n_{TE}$ , (tab.VI) w cząsteczce kopolimeru;  $\Delta G_m^0 = f(n_{TE})$  (ryc.)

Z przebiegu w/w zależności (ryc.) wynika, że wraz ze wzrostem zawartości segmentów oksyetylenowych w cząsteczce kopolimeru, termodynamiczna stabilność miceli wzrasta – co jest gwarancją, że podczas procesu równowagowej solubilizacji może powstać stabilny w czasie addukt z lipofilowym środkiem leczniczym.

Na poziomie ufności  $p=0,05$  i  $r=0,9313$  powyższą zależność  $\Delta G_m^0 = f(n_{TE})$  (ryc.), opisano równaniem regresji

$$\frac{1}{\Delta G_m^0} = -5,1806 \cdot 10^{-2} + 3,4494 \cdot 10^{-5} \cdot n_{TE},$$

które może być pomocne w oszacowaniu wpływu ilości segmentów oksyetylenowych na termodynamiczną stabilność zsolubilizowanego micelarnie środka leczniczego, podczas procesu wymiany masy na granicy faz.



## LITERATURA

- [1] Riess G. J., Le Blanc M.: Perfluor-Verbindungen als Blutersatzmittel. Angew. Chem., (1978), 654-668.
- [2] Lin J. J., Marszałł L.: Effective chain length and structural modification of fluorocarbon surfactants. Tenside Detergents., (1978), 15, 5, 243-246
- [3] Ochi Sh., Sakabe H., Sasaki Y., Nakaji S., Nakamura A., et al.:  
Cardiopulmonary bypas with perfluorochemicals by pulsatile pump. Proceedings on the IV International Symposium on Perfluorochemical Blood Substitutes, Kyoto, (1978), 331-337.
- [4] Watanabe M., Hanada S., Yano K., Yokoyama K., Suyama T., Naito R.: Long term survival of rats severely exchange-transfused with fluosol DA. Proceedings on the IV International Symposium on Perfluorochemical Blood Substitutes, Kyoto, (1978), 347-357.
- [5] Kohna Sh., Baba T., Miyamoto A., Niiya K.: Effect o exchange transfuzion with Fluosol – DA 35% on delivery and consumption of oxygen in rabbits under narmal air breathing. Proceedings on the IV International Symposium on Perfluorochemical Blood Substitutes, Kyoto, (1978), 361-371.
- [6] Biro G. P., Brestford-Kroegeer D., Hendry P.: Resustitation of hemorrhage with Fluosol – DA : effects on hemodynamics and myocardial O<sub>2</sub> supply.  
Proceedings on the IV International Symposium on Perfluorochemical Blood Substitutes, Kyoto, (1978), 417-438.

- [7] Makowski H.: The properties of Flusol-DA infusion in the treatment of hemorrhagic shock. Proceedings on the IV International Symposium on Perfluorochemical Blood Substitutes, Kyoto, (1978), 439-448.
- [8] Cybulska B.: Kopolimery blokowe tlenków propylenu i etylenu właściwości użytkowe i zastosowanie. POLLENA-TSPK (1982) XVI, 9, 10, 153-168
- [9] Janik R., Pluciński J.: Wykorzystanie spektroskopii IR w analizie powierzchniowo czynnych kopolimerów blokowych tlenku propylenu i tlenku etylenu. Chem. Anal., (1981), 26, 29-36.
- [10] Zgoda M. M., Petri S.: Tenzydy z grupy kopolimerów tlenku propylenu i tlenku etylenu I Dyspersja wagowo średnich mas molowych. Chem. Anal., (1989), 31, 577-596.
- [11] Zgoda M. M.: Tenzydy z grupy kopolimerów tlenku propylenu i tlenku etylenu IX. Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów polieterodioli. Acta Polon. Pharm.-Drug Research., (1990), 47, 5, 6, 78-86.
- [12] Zgoda M. M., Tenzydy z grupy kopolimerów tlenku propylenu i tlenku etylenu VIII. Struktura i właściwości lipofilowego rdzenia polieterodioli. Acta Polon. Pharm.-Drug Research., (1991), 48, 5, 6, 51-57.
- [13] Zgoda M. M., Tensides from the group of propylene oxide and ethylene oxide copolymers X Solubilization of Acetylic Acid by Polietheodiol micelles. Acta Polon. Pharm-Drug Research., (1992), 49, 4, 93-98.
- [14] Zgoda M. M., Karczewski T.: Tenzydy z grupy kopolimerów tlenku

propylenu i tlenku etylenu VII. Próba wykorzystania krytycznego stężenia micelnego (cmc) poziomu równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) oraz wymiarów cząsteczek ( $R_o$ ,  $\Omega$ ) w żółci „A” zdrowych i chorych do oceny właściwości litogenolitycznych polieterodioli. Acta Polon. Pharm.-Drug Research., (1990), 47, 5, 6, 61-70.

- [15] Zgoda M. M., Pieszyński J.: Surfactants from the group of.... XII Optimalization of the Sephadex LH-20 separation selected polyetherodiols., Acta Polon. Pharm.-Drug Research., (1994), 51, 4/5 ,413-422
- [16] Zgoda M. M., Pieszyński J., Gawłowska E., Ciechowicz J.: Tensides from the group of the .... XIII The corelation among parameters describing the structure (IC, SIC) and the hydrophylic-lipophylic balance (HLB, H/L) of selected polyetherodiols analysed by the column gel chromatography metod. Acta Polon. Pharm-Drug Research., (1995), 52, 3, 257-264.

Adres autorów

Uniwersytet Medyczny w Łodzi  
Katedra Farmacji Stosowanej  
Zakład Technologii Postaci leku  
ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź  
tel. (042) 677 92 41, w. 241

e-mail:mmzgoda@pharm.am.lodz.pl

Tabela I. Rezultaty analizy chromatograficznej PEG i Rokopoli na podłożu Silicagel HF<sub>254+3664</sub> Przy użyciu układów rozwijających „A” i „B”

Table I. The results of PEG and Rokopols chromatographic analysis on Silicagel HF<sub>254+3664</sub> base with the use of developing system „A” i „B”

PEG Mn	n <sub>TE</sub> wyliczone calculated	Układ rozwijający „A” Developing system „A”		Układ rozwijający „B” Developing system „B”	
		R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub> *	R <sub>M</sub>	R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub>	R <sub>M</sub>
PEG-200	4,14	0,679±0,018	-1,6745	0,524±0,019	-1,9582
PEG-300	6,14	0,592±0,011	-1,8383	0,487±0,017	0,0224
PEG-400	8,68	0,670±0,018	-1,6924	0,392±0,014	0,1906
PEG-600	13,22	0,681±0,014	-1,6706	0,144±0,019	0,7741
PEG-1000	24,32	0,696±0,017	-1,6401	0,132±0,024	0,8179
PEG-1500	33,68	0,692±0,014	-1,6484	0,152±0,028	0,7464
PEG-2000	45,04	0,688±0,090	-1,6564	0,068±0,012	1,1367
PEG-6000	135,95	0,632±0,012	-1,7656	0,009±0,002	2,0417
Rokoppol tech.	n <sub>TE</sub> oznaczone determine	R <sub>f</sub> □( $\bar{x}$ )	R <sub>M</sub>	R <sub>f</sub> □( $\bar{x}$ )	R <sub>M</sub>
30p160	95,6	0,596	-1,8311	0,074	1,0972
		0,640	-1,7501		
		0,692	-1,6484		
30p27	25,7	0,680	-1,6725	0,082	1,0488
		0,823	-1,3326	0,411	0,1562
30p10	4,2	0,895	-1,0693	0,745	-1,5342

\* R<sub>f</sub> (  $\bar{x}$  ±t<sub>s</sub> ) dla n=10; \* R<sub>f</sub> (  $\bar{x}$  ±t<sub>s</sub> )for n=10

Układ rozwijający A: izopropanol 4 cz obj., izobutanol -2cz obj., MEK -2 cz obj. NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O 25% 3 cz obj. Układ Rozwijający B: izopropanol 4 cz obj., izobutanol -2cz obj., MEK -2 cz obj. NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O 25% 1 cz obj.

Developing system A : izopropanol 4 parts by volume., izobutanol -2 parts by volume, MEK -2 parts by volume NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O 25% 3 parts by volume. Developing system B : izopropanol 4 parts by volume, izobutanol -2parts by volume, MEK -2 parts by volume NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O 25% 1 parts by volume.

Tabela II. Rezultaty analizy chromatograficznej PEG i Rokopoli na podłożu Silicagel HF<sub>254+3664</sub> Przy użyciu układów rozwijających „C” i „D”  
 Table II The results of PEG and Rokopols chromatographic analysis on Silicagel HF<sub>254+3664</sub> base with the use of developing system „C” and „D”

PEG Mn	n <sub>TE</sub> wyliczone calculated	Układ rozwijający „C” Developing system „C”		Układ rozwijający „D” Developing system „D”	
		R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub> *	R <sub>M</sub>	R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub>	R <sub>M</sub>
PEG-200	4,14	0,679±0,028	-1,6745	0,543±0,023	-1,9251
PEG-300	6,14	0,662±0,032	-1,7080	0,512±0,022	-1,9792
PEG-400	8,68	0,631±0,018	-1,7595	0,463±0,024	0,0641
PEG-600	13,22	0,590±0,026	-1,8598	0,262±0,034	0,4495
PEG-1000	24,32	0,535±0,017	-1,9390	0,251±0,027	0,4748
PEG-1500	33,68	0,557±0,022	-1,9005	0,245±0,028	0,4868
PEG-2000	45,04	0,498±0,032	0,0034	0,144±0,017	0,7741
PEG-6000	135,95	0,286±0,027	0,3972	0,058±0,012	1,2106
PEG-9000	204,14	0,132±0,028	0,8179	0,044±0,018	1,3368
PEG-12000	272,32	0,095±0,018	0,9789	0,035±0,012	1,4404
PEG-15000	340,50	0,083±0,017	1,0429	0,011±0,009	1,9538
Rokoppol tech.	n <sub>TE</sub> oznaczone	R <sub>f</sub> ( $\bar{x}$ )	R <sub>M</sub>	R <sub>f</sub> ( $\bar{x}$ )	R <sub>M</sub>
30p160	160	0,225	0,5371		
	68,8	0,425	0,1313		
30p27	61,6	0,440	0,1062		
	21,5	0,575	-1,8687		
30p10	12,4	0,611	-1,3673		
* R <sub>f</sub> ( $\bar{x} \pm t_s$ ) dla n=10; * R <sub>f</sub> ( $\bar{x} \pm t_s$ )for n=10. Układ rozwijający C: izopropanol 4 cz obj., izobutanol -2cz obj., MEK -2 cz obj. NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O 25% 2 cz obj. Układ Rozwijający B rozwijający D: n-butanol -5 cz obj. izopropanol 3,5 cz obj., NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O 25% 1,5 cz obj. Developing system C: izopropanol 4 parts by volume, izobutanol -2parts by volume, MEK -2 parts by volume NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O 25% 2 parts by volume. Developing system B and D: n-butanol -5 parts by volume izopropanol 3,5 parts by volume, NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O 25% 1,5 parts by volume.					

Tabela III. Rezultaty analizy chromatograficznej PEG i Rokopoli na podłożu Silicagel HF<sub>254+366</sub> i 60E<sub>254</sub> Przy użyciu układu rozwijającego „E”

Table III.. The results of PEG and Rokopols chromatographic analysis on Silicagel HF<sub>254+366</sub> base with the use of developing system „E”

PEG Mn	n <sub>TE</sub> wyliczone calculated	Układ rozwijający „E” Developing system “E”		Układ rozwijający „E” Developing system “E”	
		R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub>	R <sub>M</sub>	R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub>	R <sub>M</sub>
PEG-200	4,14	0,533±0,033	-1,8843	0,582±0,018	-1,8562
PEG-300	6,14	0,501±0,028	-1,9982	0,525±0,024	-1,9565
PEG-400	8,68	0,480±0,023	0,0346	0,445±0,024	0,0958
PEG-600	13,22	0,402±0,026	0,1723	0,323±0,011	0,3211
PEG-1000	24,32	0,411±0,022	0,1562	0,231±0,028	0,5223
PEG-1500	33,68	0,358±0,024	0,2535	0,250±0,032	0,4771
PEG-2000	45,04	0,302±0,024	0,3638	0,205±0,025	0,5881
PEG-6000	135,95	0,209±0,017	0,5886	0,132±0,012	0,8179
Rokoppol tech.	n <sub>TE</sub> oznaczone	R <sub>f</sub> ( $\bar{x}$ )	R <sub>M</sub>	R <sub>f</sub> ( $\bar{x}$ )	R <sub>M</sub>
30p160	210,6	0,176	0,6703	0,196	0,6130
	13,7	0,428	0,1242	0,369	0,2330
30p27	37,5	0,335	0,2977	0,233	0,5173
	6,5	0,496	0,0068	0,433	0,1169
30p10	2,2	0,596	-1,8311	0,494	0,0103
		0,632	-1,7650	0,745	-1,5342
Podłoże Silicagel 60 F <sub>254</sub> Układ rozwijający “E”: n-butanol- 5cz obj, n-propanol – 1cz. obj. NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O 25% 4 cz. obj. Silicagel 60 F <sub>254</sub> base Developing system “E”: n-butanol- 5cz obj, n-propanol – 1parts by volume NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O 25% 4 parts by volume					

Tabela IV. Równania regresji opisujące przebieg zależności między  $R_f$  i  $R_M$  a wyliczoną zawartością segmentów oksyetylenowych  $n_{TE}$  w strukturze PEG

Table IV The Regression equations descriptions the course of the relation between  $R_f$  i  $R_M$  and the number of oxyethylene segments  $n_{TE}$  in the molecule of PEG

Układ rozwijający Developing system	Równanie regresji – typ Regression equation - typ	„r”	Współczynniki kierunkowe równań Regression factors	
			a±da	b±db
„B”	$1/R_f = a + b \cdot n_{TE}$	0,9721	$9,0751 \pm 10,6551$	$0,8321 \pm 0,2007$
	$\log R_f = a + b \cdot n_{TE}$	0,9527	$-0,4156 \pm 0,2135$	$-0,0126 \pm 0,0041$
	$R_M = a + b \cdot 1/n_{TE}$	0,9467	$1,6404 \pm 0,5289$	$-13,6071 \pm 4,6217$
„C”	$1/R_f = a + b \cdot n_{TE}$	0,9847	$0,9526 \pm 0,6532$	$0,0322 \pm 0,0043$
	$\log R_f = a + b \cdot n_{TE}$	0,9901	$-0,1779 \pm 0,0471$	$-0,0029 \pm 0,0003$
	$R_M = a + b \cdot n_{TE}$	0,8961	$-1,6332 \pm 0,5521$	$0,0097 \pm 0,0036$
„D”	$\log R_f = a + b \cdot n_{TE}$	0,9649	$-0,4259 \pm 0,1387$	$-0,0044 \pm 0,0009$
	$R_f = a + b \cdot \log n_{TE}$	0,9627	$0,6774 \pm 0,1015$	$-0,2793 \pm 0,0592$
	$R_M = a + b \cdot 1/n_{TE}$	0,9332	$1,3652 \pm 0,4356$	$-15,3771 \pm 4,4620$
„E”	$R_f = a + b \cdot \log n_{TE}$	0,9830	$0,6693 \pm 0,0535$	$-0,2123 \pm 0,0395$
	$1/R_f = a + b \cdot n_{TE}$	0,9790	$1,9942 \pm 0,2361$	$0,0214 \pm 0,0044$
	$R_M = a + b \cdot 1/n_{TE}$	0,8992	$0,7030 \pm 0,6410$	$-11,5245 \pm 5,6008$
„E”* 60F <sub>254</sub>	$\log R_f = a + b \cdot n_{TE}$	0,9871	$0,0307 \pm 0,0949$	$-0,4328 \pm 0,0700$
	$R_f = a + b \cdot \log n_{TE}$	0,9545	$0,7291 \pm 0,1304$	$-0,3085 \pm 0,0962$
	$R_M = a + b \cdot 1/n_{TE}$	0,9150	$0,9705 \pm 0,6405$	$-12,7104 \pm 5,5968$

Tabela V. Oznaczona na podłożu silicagel HF<sub>354+366</sub> i silicagel 60F<sub>254</sub> przy użyciu odpowiedniego układu rozwijającego (C,D,E) zawartości segmentów oksyetylenowych w oczyszczonych frakcjach Rokopoli

Table V. Determine on silicagel HF<sub>354+366</sub> i silicagel 60F<sub>254</sub> basis with the use of developing system (C,D,E) content of oxyethylene segments in the refined fractions of Rokopols

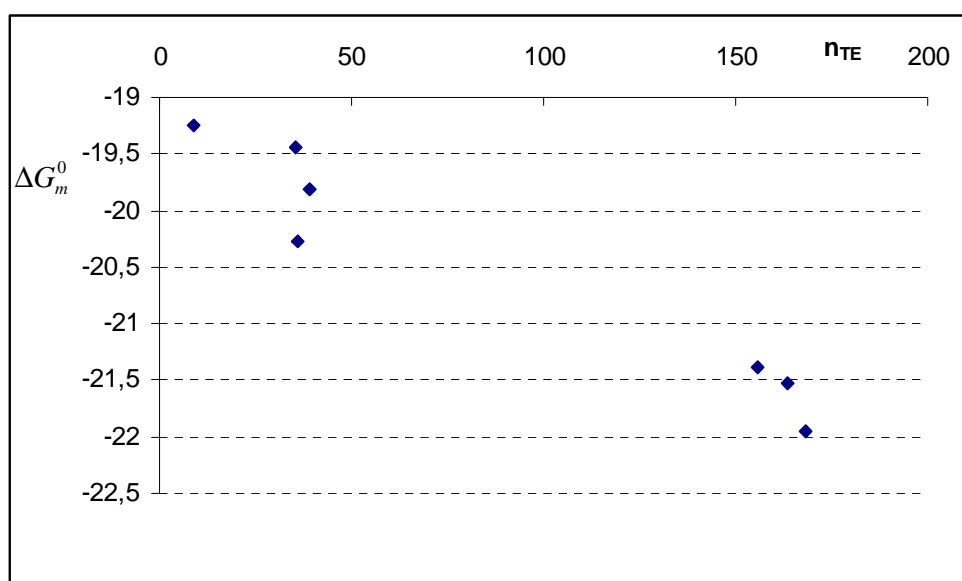
Oczyszczone frakcje	Układ Rozwijający „C” Developing system „C”		Układ Rozwijający „D” Developing system „D”		Układ Rozwijający „E” Developing system „E”		Układ Rozwijający „E*” Developing system „E*”	
Rokopoli/ Refined fractions of Rokopols	R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub>	Oznaczone Determine n <sub>TE</sub>	R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub>	Oznaczone Determine n <sub>TE</sub>	R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub>	Oznaczone Determine n <sub>TE</sub>	R <sub>f</sub> ±t <sub>s</sub>	Oznaczone Determine n <sub>TE</sub>
30p160 A-1	0,330±0,031	104,7	0,057±0,004	186,9	0,176±0,012	210,6	0,122±0,012	152,0
30p160 A-2	0,437±0,022	97,2	0,059±0,007	182,5	0,182±0,014	197,4	0,124±0,011	146,4
30p160 A-3	0,312±0,023	174,4	0,068±0,011	168,5	0,184±0,009	193,1	0,126±0,017	141,1
30p27 B-1	0,536±0,032	32,1	0,259±0,011	36,5	0,331±0,017	39,2	0,233±0,011	34,1
30p27 B-2	0,489±0,018	45,8	0,251±0,016	39,6	0,335±0,008	37,5	0,238±0,013	32,5
30p27 B-3	0,529±0,024	34,1	0,253±0,012	38,8	0,342±0,015	34,8	0,228±0,012	35,8
30p10 C-1	0,625±0,018	9,1	0,428±0,014	13,1	0,486±0,011	7,3	0,494±0,011	6,0
* podłoże (faza stała ) silicagel 60F <sub>254</sub> ; * silicagel 60F <sub>254</sub> basis								



Tabela VI. Parametry fizykochemiczne określające aktywność powierzchniową wydzielonych frakcji Rokopoli

Table VI. The parameters defined surface activity of aqueous solutions refined fraction of Rokopols

Oczyszczone frakcje Rokopoli refined fraction of Rokopols	Oznaczona ilość segmentów Determined content of segments $-n_{TE}(\bar{x})$	$M_W^*$	cmc g/100cm <sup>3</sup>	cmc mol/l	$\Delta G_m^0$ kJ/mol	$\gamma_{cmc}^{25}$ mJ/m <sup>2</sup>
30p160 A-1	163,55	9035,4	0,1524	$1,6867 \cdot 10^{-4}$	-21,5290	57,1
30p160 A-2	155,87	8680,9	0,1538	$1,7864 \cdot 10^{-4}$	-21,3868	56,2
30p160 A-3	168,02	9144,2	0,1298	$1,4195 \cdot 10^{-4}$	-21,9565	52,5
30p27 B-1	35,47	3305,2	0,1298	$3,9272 \cdot 10^{-4}$	-19,4337	45,8
30p27 B-2	38,85	3453,8	0,1164	$3,3701 \cdot 10^{-4}$	-19,8138	47,1
30p27 B-3	35,87	3322,8	0,0928	$2,7982 \cdot 10^{-4}$	-20,2747	46,2
30p10 C-1	8,87	2133,3	0,0912	$4,2750 \cdot 10^{-4}$	-19,2389	45,1
$M_W$ (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n=1</sub> =44,053; $M_W$ [CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O] <sub>n=1</sub> =58,080; $M_W$ [CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O] <sub>n=30</sub> =1742,4						



Ryc. Przebieg zależności między termodynamicznym potencjałem tworzenia miceli -  $\Delta G_m^0$  a oznaczoną zawartością segmentów oksyetylenowych  $n_{TE}$  w strukturze wydzielonych frakcji kopolimerów

Fig. The course of relationship between -  $\Delta G_m^0$  and  $n_{TE}$  in the structure of refined fractions of polymers

