



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 20 04 78
(21) (PV 2547-78)

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 15 08 86

229251
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 6/04
B 01 D 15/08

(75)

Autor vynálezu

HRADIL JIŘÍ ing. CSc., JANČA JOSEF ing., KÁLAL
JAROSLAV prof. ing. DrSc., PLICHTA ZDENĚK ing., PRAHA, ŠVEC
FRANTIŠEK ing. CSc., Kladno

(54) Způsob dělení či preparace oligomerů a polymerů

1

2

Způsob dělení či preparace oligomerů a polymerů o molekulární hmotnosti 30 — $2 \cdot 10^6$ podle jejich molekulových hmotností v prostředí vody nebo organických rozpouštědel gelovou chromatografií v průtočném kolonovém uspořádání spočívající v tom, že se jako náplně kolony použije makroporézních kopolymerů 2,3-epoxypropylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem a/nebo hydrolyzovaných 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů a/nebo aminationovaných 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů.

Vynález se týká způsobu dělení či preparace oligomerů a polymerů o molekulové hmotnosti $30 - 2 \cdot 10^6$ podle jejich molekulových hmotností.

Gelová chromatografie (GPC) je analytická i preparativní metoda založená na vlastnosti aerogelů a xerogelů dělit směsi látek podle velikosti jejich molekul. Pro tyto účely jsou používány gely na bázi přírodních látek syntetických polymerů i anorganické materiály. Do první skupiny patří dextranové gely [J. Porath, P. Flodin: *Nature* 183, 1657 (1959)], agar a agarosové gely [A. Polson: *Biochem. Biophys. Acta* 19, 53 (1956)]. Ze syntetických polymerů byly pro GPC použity akrylamidové gely [S. Hjerten, R. Mosbach: *Anal. Biochem.* 3, 109 (1962)], styren-divinylbenzenové kopolymery [J. C. Moore: *J. Polym. Sci. A*, 2, 835 (1964)] a methylethylmethakrylátové i 2-hydroxyethylmethakrylátové kopolymery [J. Čoupek, W. Heitz: *Makromol. Chem.* 112, 286 (1968)]; [D. Lím, J. Čoupek, M. Křiváková a S. Pokorný: *PV* 7919-70, Čs. A. O. 150 819 (1973)].

Syntetické polymery mají z hlediska použití vůči přírodním látkám výhodu spočívající především v lepších mechanických vlastnostech. Jejich nevýhodou je však nižší hydrofilita povrchu a z ní plynoucí nespecifické sorpce a hydrofobní interakce zejména při aplikaci na biochemické systémy.

Podstatou vynálezu je způsob dělení či preparace oligomerů a polymerů o molekulární hmotnosti $30 - 2 \cdot 10^6$ podle jejich molekulových hmotností v prostředí vody nebo organických rozpouštědel gelovou chromatografií v průtočném kolonovém uspořádání vyznačený tím, že se jako náplně kolony použije makroporézních kopolymerů 2,3-epoxypropylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem a/nebo hydrolyzovaných 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů a/nebo aminolyzovaných 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů.

K dělení či preparaci oligomerů a polymerů způsobem podle vynálezu je možno také použít 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů hydrolyzovaných vodným roztokem kyseliny sirové nebo chloristé jako náplně kolony; k témuž účelu lze použít 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů aminolyzovaných amoniakem nebo primárními či sekundárními aminy.

Jako náplně kolony pro provádění způsobu podle vynálezu je také možno použít makroporézní kopolymery 2,3-epoxypropylmethakrylátu [10 až 60 hmot. %] s ethylendimethakrylátem (40 až 90 hmot. %) připravených podle Čs. A. O. 166 628 (1975) a reakčních produktů hydrolýzy anebo aminolýzy těchto kopolymerů.

Uvedené kopolymery mají dokonalý kulový tvar a je možné je připravit v požadovaných zrnitostech 5 až 60 μm , které jsou vhodné jako náplně GPC kolon. O permanentní porézní struktuře těchto kopolymerů svědčí jejich matný vzhled a hodnoty specifických

povrchů, které se pohybují od 34 do 200 m^2/g . Kopolymery mají velmi dobré mechanické vlastnosti a jimi plněné kolony mají nízký hydraulický odpor. Tak například kopolymerem o zrnitosti 5 až 15 μm naplněná kolona délky 50 cm má při průtoku vody 9,5 cm^3/h odpor 0,87 MPa; kopolymerem o zrnitosti 35 μm naplněná kolona délky 120 centimetrů má při průtoku vody 31,7 cm^3/h odpor 0,33 MPa.

Efektivní porozita charakterizuje tu část porézní struktury sorbentů, která se podílí při gel-permeačních separacích. Využití větší části porézní struktury sorbentu je předpokladem lepší separace v GPC podmínkách. Makroporézní kopolymery 2,3-epoxypropylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem mají efektivní porozitu až 38 obj. % což je o 20 % vyšší hodnota než efektivní porozita makroporézních kopolymerů 2-hydroxyethylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem [A. O. 150 819]. Z GPC hlediska jsou makroporézní 2,3-epoxypropylmethakrylátové kopolymery univerzální xerogely s horní vylučovací mezí $2 \cdot 10^5$ až $2 \cdot 10^6$ jednotek molekulové hmotnosti. Dolní vylučovací mez lze ovlivnit podmínkami přípravy, tj. stupněm zesíťení a složením inertních komponent při polymeraci, v rozmezí 30 až $7,9 \cdot 10^3$ jednotek molekulové hmotnosti.

Velmi dobré jsou také GPC vlastnosti kopolymerů podle vynálezu charakterizující přímo jejich separační vlastnosti jako je výška odpovídající teoretickému patru (HETP, cm), počet teoretických pater na metr délky kolony (n , pater/m) a rozlišovací schopnost kopolymeru, β , definovaná jako směrnice závislosti středního distribučního koeficientu (K_{av}) na logaritmu molekulových hmotností standardů použitých k testování. Tak například kolona plněná makroporézním kopolymerem 2,3-epoxypropylmethakrylátu (40 hmot. %) s ethylendimethakrylátem měla 1749 pater/m, což odpovídá HETP 0,057 cm. Kolona plněná makroporézním kopolymerem 2,3-epoxypropylmethakrylátu (70 hmot. %) s ethylendimethakrylátem měla rozlišovací schopnost 0,26. Výše zmíněný 2-hydroxyethylmethakrylátový kopolymer A. O. 150 819, má rozlišovací schopnost pouze 0,057.

Zvýšení účinku těchto kopolymerů při GPC děleních se dosáhne hydrolýzou, resp. reakcí s aminy, jako například vodným roztokem amoniaku. Při těchto reakcích vznikají struktury s glycerolovými, resp. 1-amino-2-hydroxypropylovými skupinami, které dále zvyšují polaritu těchto kopolymerů. Jde o polárnější struktury ve srovnání s 2-hydroxymethakrylátovými kopolymery zmíněnými výše. Při těchto následných chemických přeměnách 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů dochází k uvolnění porézní struktury, což se projeví zejména zvětšením specifického povrchu a také zvýšením porozity. Dochází tedy k uvolnění kon-

taktů mezi submikroskopickými kuličkami tvořícími mikroporézní strukturu, za zachování tvaru a mechanických vlastností perel kopolymeru, a ke zvýšení středního poloměru pórů. V GPC podmínkách z toho plynuly lepší vlastnosti takto modifikovaných kopolymerů spočívající především ve vyšší efektivní porozitě a mnohem vyšší rozlišovací schopnosti ve srovnání s výchozími nemodifikovanými kopolymerem.

Samotné 2,3-epoxypropylmethakrylátové kopolymerem nemají nežádoucí interakce v GPC podmínkách, které by se projevíly velikostí elučních objemů přesahujících objem kolony. Nejsou však vhodné pro dělení kyselin a aminů. Naproti tomu látky s kyselými skupinami lze dělit na hydrolyzovaných kopolymerech obsahujících glycerolové skupiny a látky zásadité povahy lze s výhodou dělit na kopolymerech obsahujících 1-amino-2-hydroxypropylové skupiny, které však vedle gel-permeačního dělicího efektu vykazují také specifické interakce s takovými látkami.

S kopolymerem podle vynálezu lze pracovat ve vodném prostředí i v prostředí organických rozpouštědel. V důsledku vysokého stupně zesíťení dochází u nich k nepatrným botnavostním změnám a tím i k minimálním pohybům v koloně.

Následující příklady ilustrují předmět vynálezu, aniž tím byl nějakým způsobem omezen.

Příklad 1

Na koloně plněné makroporézním kopolymerem 2,3-epoxypropylmethakrylátu (40 hmot. %) s ethyldimethakrylátem (60 hmot. %) o specifickém povrchu 120,3 m²/g byla ve vodném prostředí rozdělena směs polydextranů s molekulovou hmotností 10⁵ až 2 · 10⁶. Účinnost kolony podle methanolu byla 1749 pater/m, což odpovídá HETP 0,057 centimetru. Rozlišovací schopnost gelu podle závislosti středního distribučního koeficientu na logaritmu molekulové hmotnosti polydextranů byla 0,54. Horní vylučovací mez gelu byla 5 · 10⁵ a dolní vylučovací mez 7,9 · 10⁴.

Příklad 2

Kolona plněná makroporézním kopolymerem 2,3-epoxypropylmethakrylátu (80 hmot. procent) s ethyldimethakrylátem (20 hmot. %) s $S_g = 34$ m²/g testované ve vodném prostředí směsí polydextranů měla horní vylučovací mez 10⁶ a dolní vylučovací mez 2,5 · 10³. Účinnost této kolony plněné kopolymerem o zrnitosti 30 μm byla 1295 pater/m.

Příklad 3

Kolona délky 120 cm plněná makroporézním kopolymerem 2,3-epoxypropylmethakrylátu (76 hmot. %) s ethyldimethakrylátem (16 hmot. %) o zrnitosti 45 až 63 μm měla při průtoku 28,5 cm³/h hydraulický odpor 0,12 MPa.

Příklad 4

Kolona plněná makroporézním kopolymerem 2,3-epoxypropylmethakrylátu (80 hmot. procent) s ethyldimethakrylátem hydrolyzovaným působením 1 M H₂SO₄ při 90 °C po dobu 3 hodin byla v průtokovém uspořádání testována pomocí polydextranových standardů. Vylučovací meze tohoto hydrolyzovaného kopolymeru ve vodném prostředí byly 2 · 10⁶ a 32. Rozlišovací schopnost byla 0,18.

Příklad 5

Kolona gelového chromatografu délky 80 cm o průměru 0,8 cm byla naplněna naplavovacím způsobem makroporézním kopolymerem 2,3-epoxypropylmethakrylát-co-ethyldimethakrylát (s 30 hmot. % ethyldimethakrylátu) o zrnitosti 32 až 45 μm. V prostředí tetrahydrofuranu při teplotě 25 °C byly rozděleny frakce polystyrenu, polyvinylchloridu, kopolymeru vinylchlorid-vinylacetát a poly(2-methoxyethylmethakrylátu) v širokém rozmezí molekulových hmotností 10³ až 10⁷. Průměrná účinnost kolon byla 1200 pater/m. Rozlišovací schopnost kopolymeru byla 0,205. Blízká shoda aklibračních křivek pro jednotlivé polymery svědčí jen o malých specifických interakcích polymer-polymer v případě makroporézních 2,3-epoxypropylmethakrylátů.

Příklad 6

GPC kolona byla naplněna makroporézním kopolymerem 2,3-epoxypropylmethakrylátu (70 hmot. %) s ethyldimethakrylátem (30 hmot. %) aminolyzovaným zahřátím s konc. vodným roztokem amoniaku 6 hodin na teplotu 80 °C. Po aminolyse došlo ke zvýšení specifického povrchu makroporézního kopolymeru i porozity, což vedle specifických interakcí polymer-polymer způsobilo vyšší účinek tohoto modifikovaného kopolymeru spočívající v posunutí univerzální kalibrační křivky získané pomocí standardů uvedených v příkladu 5 k vyšším hodnotám rozdělovacích koeficientů, K_{GPC} a zvýšení rozlišovací schopnosti kopolymeru z 0,205 na 0,226.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob dělení či preparace oligomerů a polymerů o molekulární hmotnosti $30 - 2 \cdot 10^6$ podle jejich molekulových hmotností v prostředí vody nebo organických rozpouštědel gelovou chromatografií v průtočném kolonovém uspořádání, vyznačený tím, že se jako náplň kolony použije makroporézních kopolymerů 2,3-epoxypropylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem a/nebo hydrolyzovaných 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů a/nebo aminolysovaných 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů.

2. Způsob dělení či preparace oligomerů a polymerů podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako náplň kolony použije 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů hydrolyzovaných vodným roztokem kyseliny sírové nebo chloristé.

3. Způsob dělení či preparace oligomerů a polymerů podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako náplň kolony použije 2,3-epoxypropylmethakrylátových kopolymerů aminolysovaných amoniakem nebo primárními či sekundárními aminy.