



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02147893.7

[43] 公开日 2003 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 1424139A

[22] 申请日 2002.12.20 [21] 申请号 02147893.7

[71] 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

[72] 发明人 张俐娜 熊晓鹏 杨 光

[74] 专利代理机构 武汉天力专利事务所

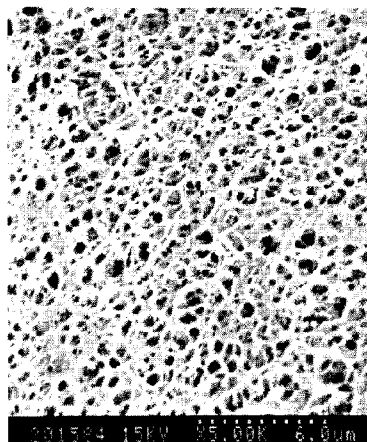
代理人 程 祥 冯卫平

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种再生纤维素微孔填料及其制备方法 and 用途

[57] 摘要

本发明涉及一种再生纤维素微孔填料及其制备方法和用途。该填料的基本组成为：50%~90%的纤维素，10%~50%的魔芋葡甘聚糖。将4~6%的纤维素 NaOH/硫脲水溶液和2~4%的魔芋葡甘聚糖 NaOH/硫脲水溶液混合均匀并脱泡，然后注射挤出形成0.5~1mm直径的丝状体在1~10%CaCl₂水溶液中于20~40℃下凝固，然后在1~5%的HCl水溶液中再生，用水冲洗后，切成0.5~1mm的圆柱体即为所需填料。由该填料装填的色谱柱可用于生物高分子、合成高聚物等大分子在水或各种有机溶剂中的分级、分离和纯化，尤其适合于分级分子量在5×10⁴~125×10⁴的大分子的分级。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种再生纤维素微孔填料，其基本组成为：50%~90%的纤维素，10%~50%的魔芋葡甘聚糖，以上百分比为质量百分比。
2. 根据权利要求1所述的再生纤维素微孔填料，其特征在于：由纤维素和魔芋葡甘聚糖交织形成网孔结构，其平均孔径为570~1130nm。
3. 权利要求1所述再生纤维素微孔填料的制备方法，其特征在于：按纤维素：魔芋葡甘聚糖为9：1至5：5的配比，将4~6%的纤维素NaOH/硫脲水溶液和2~4%的魔芋葡甘聚糖NaOH/硫脲水溶液混合均匀并脱泡，然后注射挤出形成0.5~1mm直径的丝状体在1~10%CaCl₂水溶液中于20~40℃下凝固，然后在1~5%的HCl水溶液中再生，用水冲洗后，切成0.5~1mm的圆柱体即为所需填料。
4. 根据权利要求3所述的方法，其特征是：所用NaOH/硫脲水溶液为4~8%NaOH/4~6%硫脲水溶液。
5. 权利要求1所述再生纤维素微孔填料装入制备型凝胶渗透色谱柱用于水或有机溶剂体系中分离、分级或纯化高分子物质。

一种再生纤维素微孔填料及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及一种再生纤维素微孔填料及其制备方法和用途。它属于高分子化学技术领域，也属于色谱学技术领域。

背景技术

纤维素和魔芋葡甘聚糖是丰富的天然高分子，属于环境友好材料，因此对它们的研究与开发日益引人注目，尤其是开发高附加值的产品已成为近十年的研究热点。另一方面，用制备型凝胶渗透色谱柱分离、分级或纯化生物大分子或合成聚合物在工业和研究中都非常重要。然而由于常用的色谱柱填料是交联聚苯乙烯、葡聚糖、琼脂糖、聚丙烯酰胺和多孔硅胶，它们制作工艺复杂，生产条件严格，因此价格昂贵，而且生物相容性较差，难以满足生物制品的要求。利用价廉的纤维素和魔芋葡甘聚糖为原料生产制备型凝胶渗透色谱柱填料不仅可降低成本、产品具有良好的生物相容性，而且有利于开发丰富的再生资源。尤其是它们用毕后，其废弃物埋在土壤中可以完全生物降解，有利于环境保护。

有关纤维素类色谱柱填料研究的新进展主要有采用纤维素/17.5%NaOH 水溶液（日本公开特许公报，A，平 2-235944，1990），9.2%纤维素粘胶液（日本公开特许公报，A，昭 63-92603，1988），纤维素/硫氰酸钙溶液（J. Chromatogr. A, 720, 151, 1996），纤维素铜氨溶液（中国专利，公开号，98113654.0，1998）与其它添加剂混合制备多孔纤维素珠状填料。这些方法的不足之处是纤维素溶剂体系较贵或对环境有污染或制得的填料孔径小使分离范围较窄。此外，纤维素衍生物微球（J. Chromatogr., 552, 389, 1991），纤维素涂敷的无机填料（J. Chromatogr. A, 904, 17, 2000）也用于凝胶渗透色谱柱填料，但其制备工艺复杂且不稳定，从而限制了其在分离分级和纯化高分子物质方面的应用。

发明内容

本发明所要解决的问题是提供一种再生纤维素微孔填料及其制备方法和用途，该方法工艺简单、易操作，而且制得的填料孔径大。

本发明提供的技术方案是：一种再生纤维素微孔填料，其基本组成为：50%~90%的纤维素，10%~50%的魔芋葡甘聚糖，以上百分比为质量百分比。

上述再生纤维素微孔填料由纤维素和魔芋葡甘聚糖交织形成网孔结构，其平均孔径为570~1130nm。

本发明还提供了上述再生纤维素微孔填料的制备方法，按纤维素：魔芋葡甘聚糖为9：1至5：5的配比，将4~6%的纤维素NaOH/硫脲水溶液和2~4%的魔芋葡甘聚糖NaOH/硫脲水溶液混合均匀并脱泡，然后注射挤出形成0.5~1mm直径的丝状体在1~10%CaCl₂水溶液中于20~40℃下凝固，然后在1~5%的HCl水溶液中再生，用水冲洗后，切成0.5~1mm的圆柱体即为所需填料。

上述NaOH/硫脲水溶液为4~8%NaOH/4~6%硫脲水溶液。

本发明的再生纤维素微孔填料装入制备型凝胶渗透色谱柱可用于水或有机溶剂体系中分离、分级或纯化高分子物质。

多孔圆柱形填料的孔径大小由魔芋葡甘聚糖的含量控制，但它在凝固和再生过程中并不是作为成孔剂溶出，而是与纤维素交织形成网眼结构。改变它们的配料比，纤维素：魔芋葡甘聚糖为90：10至50：50，可得到不同的孔径，尤其是大孔径和宽孔径分布的多孔填料。例如当魔芋葡甘聚糖的含量为10%时，其截面表观孔径是850nm，孔隙率是87%；当魔芋葡甘聚糖的含量为50%时，其截面表观孔径是1130nm，孔隙率是91%；然而未加魔芋葡甘聚糖的纯纤维素颗粒截面的表观孔径是570nm，孔隙率是85%。由于纤维素和魔芋葡甘聚糖之间的相互作用很强，使水溶性的魔芋葡甘聚糖在80℃时仍不溶出。同时再生纤维素具有良好的耐高、低温性能和耐溶剂性能，因此该填料可在-40~100℃下正常使用。由该填料装备的色谱柱可使用水或各种有机溶剂作流动相，用于多糖、蛋白质和合成聚合物的分离、分级和纯化。该多孔填料为0.5~1mm的圆柱体，有利于减小流动相阻力从而提高效率；采用孔径分布较宽的多孔填料，可分离、分级和纯化分子量在 200×10^4 以下的各种高分子量和宽分布的高分子物质，尤其适合于分级分子量在 $5 \times 10^4 \sim 125 \times 10^4$ 的大分子的分级。对于550×20mm的制备型色谱柱，每天制备量为6~15克高分子物质。

本发明首次以棉短绒浆和魔芋葡甘聚糖为原料，在NaOH/硫脲新溶剂体系中制备大孔径和宽孔径分布的凝胶渗透色谱柱填料。本发明与已知技术相比有实质性不同，而且有显著进步。其中，魔芋葡甘聚糖不作为成孔剂溶出，而是起扩大孔径的作用；通过改变魔芋葡甘聚糖的含量，可控制孔径的大小和孔径分布。填料生产工艺简单、迅速且成本低廉，适用于大批量生产的制备型凝胶渗透色谱柱。

利用这种填料制得的色谱柱，不仅快速、价廉，而且适用于水和有机溶剂作流动相，

附图说明

图 1 为本发明纤维素：魔芋葡甘聚糖为 70：30 时再生纤维素填料的电镜图；

图 2 为本发明纤维素：魔芋葡甘聚糖：纳米 CaCO_3 为 70：29：1 时，再生纤维素填料的电镜图。

具体实施方式

以下结合具体的实施例对本发明的技术方案作进一步说明：

实施例 1

将 4% 的纤维素和 2% 的魔芋葡甘聚糖 NaOH/硫脲水溶液按纤维素：魔芋葡甘聚糖为 70：30 的配比混合均匀并脱泡，然后注射挤出形成具有一定直径的丝状体进入 5% CaCl_2 水溶液中于 20℃ 下凝固，再在 2% 的 HCl 水溶液中再生，最后用水冲洗，切成所需长度的圆柱体颗粒，即得所需再生纤维素微孔填料。用这种颗粒装填入 550×20mm 的玻璃管内，形成 500×20mm 的胶床，由此制得制备型凝胶渗透色谱柱。该柱用于分级重均分子量 $M_w = 50.5 \times 10^4$ ，分散度指数 $d=3.5$ 的葡聚糖水溶液，流动相为二次蒸馏水，流速为 2mL min^{-1} 。将该聚合物分成 6 个级分，然后用同样的柱子进行第二和第三次重分级，得到不同分子量的产品，其分散度指数随分级次数的增加而降低。经三次重分级后分别得到不同分子量和分散度指数的级分，如：F-3-3, F-4-3 和 F-6-3，分子量和分散度指数分别为 $M_w=91.8 \times 10^4$, 61.9×10^4 , 30.4×10^4 和 $d=1.3$, 1.4, 1.4。每个级分重量占进样量的 10~15%，日分级量可达 7.5 克。

实施例 2

将 6% 的纤维素和 3% 的魔芋葡甘聚糖 NaOH/硫脲水溶液按纤维素：魔芋葡甘聚糖为 60：40 的配比混合均匀并脱泡，然后注射挤出形成具有一定直径的丝状体进入 10% CaCl_2 水溶液中于 20℃ 下凝固，再在 5% 的 HCl 水溶液中再生，最后用水冲洗，切成所需长度的圆柱体颗粒，即得所需再生纤维素微孔填料。

实施例 3

将 4% 的纤维素、2% 的魔芋葡甘聚糖 NaOH/硫脲水溶液和纳米 CaCO_3 按纤维素：魔芋葡甘聚糖：为 70：29：1 的配比混合均匀并脱泡，然后注射挤出形成具有一定直径的丝状体进入 5% CaCl_2 水溶液中于 20℃ 下凝固，再在 5% 的 HCl 水溶液中再生，最后用水冲洗，切成所需长度的圆柱体颗粒，即得所需再生纤维素微孔填料。

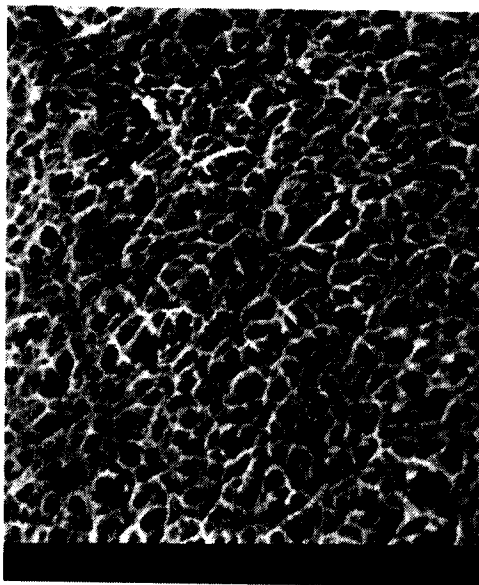


图 1



图 2

发明专利证书

证书号 第 158764 号



发明名称：一种再生纤维微孔滤料及其制备方法和使用

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，符合授予专利权，确定在中华人民共和国专利登记簿上予以登记。专利权自公告之日起生效。

发明人：曾田娜、程晓燕、杨光

本专利的专利期限为二十年，自申请日起算。专利权的期限依照专利法及其实施细则的规定计算，缴纳本专利年费的期限是每年12月31日前一个月内，未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利号：ZL 02 1 47193.7 国际专利分类号：G01M 33/08

专利证书记载专利登记簿的法律状况。专利权的转让、质押、许可、无效、终止和专利权的恢复、撤销、修改等事项依法记载于专利登记簿上。

专利申请日：2002年12月20日

专利号

专利权人：武汉大学

授权公告日：2004年3月26日

局长 王景川

