

# 聚四氟乙烯纤维的改性及其对胆红素的吸附

韩晓燕<sup>1,2</sup>, 张政朴<sup>1</sup>

(1. 南开大学高分子研究所, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071;

2. 天津中医药大学中药学院, 天津市中药化学与分析重点实验室, 天津 300193)

**摘要** 以聚四氟乙烯 (PTFE) 纤维为基质, 以甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为单体, 通过辐照接枝聚合制备了 PTFE-g-GMA 纤维, 用聚乙烯亚胺 (PEI) 与 PTFE-g-GMA 纤维进行开环反应制得新型吸附剂 PTFE-g-GMA-PEI. 考察了 PTFE-g-GMA-PEI 吸附剂对溶液中胆红素的吸附动力学、吸附量及 pH、离子强度及温度等因素对胆红素吸附的影响. 实验结果表明, 该吸附剂对胆红素有较高的吸附容量及良好的选择吸附性能, 其吸附行为遵循 Langmuir 吸附模式.

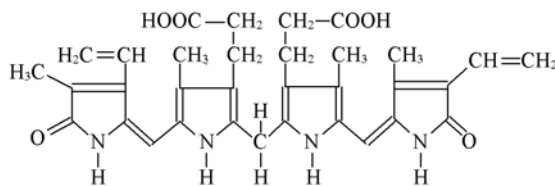
**关键词** 聚四氟乙烯纤维; 辐照接枝; 胆红素吸附

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)03-0618-07

具有四吡咯环的胆汁色素胆红素 (结构式见 Scheme 1) 是血红素代谢降解的产物, 是一种内源性毒素. 在正常的生理条件下, 血清蛋白与胆红素结合, 帮助胆红素转移至肝脏后得以排泄<sup>[1,2]</sup>, 但肝病患者由于肝功能失常, 胆红素代谢途径受阻, 血液中未结合胆红素含量增高, 过高浓度的胆红素尤其是未结合胆红素会干扰细胞的正常功能, 最后导致全身性中毒症状. 当血液中胆红素的含量超过一定浓度时, 会导致梗阻性黄疸, 甚至发生急性肾功能衰竭<sup>[3,4]</sup>.



Scheme 1 Chemical structure of bilirubin

已有许多技术用于清除高胆红素病人血清中的胆红素. 最普遍使用的光疗法适合于早期高胆红素症患者<sup>[5]</sup>, 而吸附剂法比较适合晚期患者和急性患者. 吸附剂法分为口服吸附剂<sup>[6]</sup>和血液灌流法, 血液灌流法疗效比较显著. 而吸附剂是血液灌流法中的关键材料, 它应无毒且具有良好的血液相容性及吸附选择性, 对胆红素具有较高的吸附容量及吸附速率<sup>[7]</sup>.

自 20 世纪 70 年代末以来, 许多科学家致力于各种胆红素吸附剂的研究. 已报道的吸附剂通常是以珠状或膜状存在的高分子材料, 如琼脂<sup>[8]</sup>、活性炭<sup>[9]</sup>、聚苯乙烯<sup>[10]</sup>、聚甲基丙烯酸羟乙酯<sup>[11]</sup>及壳聚糖<sup>[12,13]</sup>等, 并以聚氨基酸 (聚赖氨酸)<sup>[14]</sup>、 $\beta$ -环糊精<sup>[14]</sup>、白蛋白 (BSA 和 HAS Albumin)<sup>[15,16]</sup>、Cibacro Blue F3GA<sup>[17-19]</sup>及刚果红<sup>[20]</sup>等功能基进行修饰作为配体, 这些配体主要含氨基、羧基及羟基等. 以上吸附剂对胆红素的去除率最高可达 90% 以上. 但存在血液相容性差 (聚苯乙烯) 及选择性差等不足, 在血液灌流中不能达到理想的效果. 在大孔树脂的制备过程中, 结合在大孔树脂内部的致孔剂如提取不干净, 会对血液灌流中使用吸附剂的病人构成潜在的威胁.

与大孔树脂相比较, 纤维具有较大的比表面积及高吸附和解吸速率等优点. Senel 等<sup>[21]</sup>报道了 Cibacro Blue F3GA 修饰的聚酰胺中空纤维吸附剂, 其对胆红素的吸附量为 39.7 mg/g. Simone 等<sup>[22]</sup>合成了甲胺基纤维素吸附剂, 并测定了对胆红素的吸附, 吸附率大约为 10%.

聚四氟乙烯 (PTFE) 纤维具有非常优异的化学稳定性及较高的机械强度和良好的血液相容性, 可以根据需要编织成不同形状使用, 但难以用一般的化学方法对其进行修饰改性. Zhang 等<sup>[17]</sup>采用涂层法, 用聚乙烯醇 (PVA) 对聚四氟乙烯多孔膜质毛细管进行表面改性, 并将由 PVA 表面改性后的毛细管

收稿日期: 2008-07-17.

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术研究计划 (批准号: 08JCYBJC11300) 资助.

联系人简介: 张政朴, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事功能高分子材料研究. E-mail: zhangzp@nankai.edu.cn

偶联Cibacro Blue F3GA 染料配体制得胆红素吸附剂, 直接用于血液中胆红素的去除, 吸附量达到 76.2 mg/g, 可见该材料在对胆红素的吸附方面有良好的前景. 本文使用  $\gamma$ -射线辐照接枝, 将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)单体接枝在纤维表面, 然后用聚乙烯亚胺(PEI)与 GMA 进行开环胺化反应, 制备了新型的胆红素吸附剂. 结果表明, 该纤维对胆红素有较高的吸附量和优异的吸附性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 上海元吉化工有限公司; 聚乙烯亚胺(PEI),  $M_w = 2 \times 10^4$ , 武汉强龙有限公司; 聚四氟乙烯纤维(PTFE), 纤维直径 20  $\mu\text{m}$ , 江苏常州正兴材料有限公司; 牛血清白蛋白(BSA), 联星生物科技有限公司; 胆红素由天津科技大学提供; 其它试剂均为分析纯.

UV-2401 紫外分光光度计, 日本岛津公司; SHZ-28 型水浴恒温振荡器, 江苏省太仓医疗器械厂; S-3500N 扫描电镜, 日本日立公司; FTS135 红外分光光度计, Bio-Rad 有限公司;  $^{60}\text{Co}$  源, 华明高科辐照有限公司.

### 1.2 GMA 接枝聚四氟乙烯纤维

将 10 g 已用丙酮浸泡且烘干至恒重的 PTFE 纤维投入到一定量的 GMA 与 1,4-二氧六环的混合溶液中, 加入适量的阻聚剂 Mohr's 盐和交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC), 通入高纯氮气驱除溶液中的氧气后, 快速将容器密闭, 以  $^{60}\text{Co}$  为辐射源, 在 0.42 kGy/h 剂量率下连续辐照 48 h. 辐照结束后, 将纤维放入索氏提取器中, 以丙酮提取 48 h, 除去附着在纤维上的残余单体及 GMA 均聚物. 然后用大量去离子水清洗, 以除去吸附在纤维上的 Mohr's 盐, 最后再以丙酮清洗纤维后用真空干燥箱在 50  $^{\circ}\text{C}$  烘干 48 h 至恒重.

将所得纤维称重, 并计算接枝率:  $G(\%) = [(m_g - m_0)/m_0] \times 100$ , 式中,  $m_g$  为接枝后纤维质量,  $m_0$  为接枝前纤维质量.

用盐酸吡啶法<sup>[23]</sup>测定 GMA-g-PTFE 纤维中环氧基的含量.

### 1.3 PTFE-g-GMA 纤维与 PEI 的胺化反应

将 PTFE-g-GMA 纤维置于 PEI 水溶液和 1,4-二氧六环的混合溶液中, 于 85  $^{\circ}\text{C}$  反应 36 h, 用去离子水洗至中性, 于 50  $^{\circ}\text{C}$  真空干燥至恒重.

用酸碱滴定法<sup>[19]</sup>测定 PTFE-g-GMA-PEI 纤维中的氨基含量.

### 1.4 接枝纤维的表征

用显微红外仪测定 PTFE, GMA-g-PTFE 和 PTFE-g-GMA-PEI 纤维的红外光谱. 用扫描电镜分析 GMA-g-PTFE 与 PTFE 纤维的表面形貌. GMA-g-PTFE 和 PTFE-g-GMA-PEI 纤维在不同溶剂中的溶胀度按干湿法测定, 即将干重为  $W_0$  的纤维在待测溶剂中浸泡 24 h, 取出后用滤纸快速吸干表面吸附溶剂, 称得湿重  $W$ , 溶胀度( $\%$ ) =  $[(W - W_0)/W_0] \times 100$ .

### 1.5 溶液中胆红素的吸附实验

准确称取 0.1 g PTFE-g-GMA-PEI 纤维(GMA 接枝率为 97%, 氨基含量为 1.87 mmol/g), 加入一定浓度的胆红素溶液 10 mL, 在设定温度下避光振荡一定时间, 测定溶液中残余胆红素的浓度. 考察 PTFE-g-GMA-PEI 对胆红素的吸附动力学、吸附量及影响胆红素吸附的各种因素, 如 pH 值、离子强度、温度、BSA 浓度及胆红素起始浓度等. 吸附量  $Q$  由  $Q = (\rho_0 - \rho_1) V / (1000m)$  计算得到, 式中,  $\rho_0$  和  $\rho_1$  (mg/L) 分别为吸附前及吸附达平衡后溶液中胆红素的浓度,  $m$  (g) 为吸附材料的质量,  $V$  (mL) 为移取的胆红素吸附液体积.

## 2 结果与讨论

### 2.1 辐照接枝条件的考察

辐照接枝 GMA 采用共辐照法, 接枝率受 Mohr's 盐浓度、辐照剂量、单体浓度及溶剂和交联剂的影响<sup>[24]</sup>. 固定辐照剂量为 20 kGy, 当 Mohr's 盐的质量分数分别为 0.5%, 1.0%, 2.0%, 2.5% 和

3.0%时,接枝率分别为0, 10.72%, 27.34%, 37.32%和32.67%。可以看到,阻聚剂浓度降低,接枝率也随之降低;当 Mohr's 盐质量分数低于0.5%时,单体发生完全自聚,基本不发生接枝反应;当 Mohr's 盐的质量分数大于2.5%后,接枝率没有明显变化,甚至下降,说明较高的阻聚剂浓度会影响接枝聚合反应。因此,在随后的辐照实验中,固定 Mohr's 盐的质量分数为2.5%。

辐照剂量是影响聚四氟乙烯纤维接枝率的另一主要因素。当 Mohr's 的质量分数为2.5%时,辐照剂量分别为10, 15, 20和25 kGy时,接枝率分别为6.80%, 10.17%, 37.32%和38.95%。可见,随着辐照剂量的增加,接枝率迅速上升,但当辐照剂量超过20 kGy以后,接枝率的增加变得缓慢。因此,辐照剂量定为20 kGy。

单体浓度也是影响聚四氟乙烯纤维接枝率的另一主要因素。考察在20 kGy辐照剂量下、Mohr's 盐质量分数为2.5%时,单体浓度对接枝率的影响。结果表明,当单体质量分数为1%, 5%, 10%, 20%和25%时,接枝率分别为4.75%, 10.05%, 18.19%, 37.32%和38.07%。可以看出,当单体质量分数提高时,接枝率也会提高;但当单体质量分数超过20%时,接枝率不再明显增加。因此,选用单体质量分数为20%。

此外,由于溶剂影响单体的溶解性进而影响接枝率,因此溶剂效应对辐照接枝的影响也至关重要。由于该体系中需要同时存在一定浓度的水溶性的 Mohr's 盐和疏水的 GMA 单体,因此选用1,4-二氧六环<sup>[25,26]</sup>作为溶剂可以获得较好的接枝效果。这是因为,一方面 Mohr's 盐在1,4-二氧六环有一定的溶解度,另一方面1,4-二氧六环又是 GMA 的良溶剂。这一点不同于使用甲醇或甲醇与水混合作为溶剂的报道<sup>[14,27]</sup>,我们按照上述文献所使用的溶剂进行辐照接枝反应不能得到接枝产物。

考察了在辐照体系中加入交联剂 TAIC<sup>[28]</sup>对接枝率的影响。结果表明,无交联剂时接枝率为37.3%;交联剂与单体的摩尔比为1:20, 1:10, 1:5, 1:4时,接枝率分别为40.5%, 56.8%, 77.1%, 97%;当交联剂与单体摩尔比为1:3时,完全固化。可见加入交联剂可以提高辐照接枝反应的接枝率。随着交联剂与单体比例的增加,接枝率也逐渐上升。在辐照体系中交联剂 TAIC 的加入使均聚反应减小,从而提高了接枝率(从原来的37.3%提高到97%)。由于 TAIC 是三官能团化合物,当交联剂与单体的比例增加到一定值后,交联度提高可导致溶液固化。因此,在辐照体系中选用的交联剂与单体的摩尔比为1:4。

## 2.2 胺化反应

环氧化合物的开环胺化反应是常见的有机反应,负载在聚合物上的环氧基的胺化反应也有许多文献报道<sup>[27,29,30]</sup>,综合文献报道的反应条件并结合我们的实验结果,把胺化反应温度定为85℃,反应时间为36 h。考察了不同溶剂/水混合液(体积比1:1)对 PTFE-g-GMA-PEI 纤维氨基含量的影响,实验选用的溶剂依次为 DMSO, MeOH, Dioxane, DMF, Acetone 和 THF,氨基容量分别为0.95, 0.4, 1.2, 1.0, 0.3和0.5 mmol/g。可以看出,使用 Dioxane/H<sub>2</sub>O 混合溶剂时氨基含量最高,原因在于它对基质的充分溶胀性<sup>[26]</sup>。只有水作溶剂时不发生胺化反应。

图1为水与1,4-二氧六环体积比对 PTFE-g-GMA-PEI 纤维氨基含量的影响。由图1可以看出,当水与1,4-二氧六环的体积比大于1:3时,纤维氨基含量逐渐降低;当水与1,4-二氧六环的体积比小于1:3时,纤维氨基含量下降缓慢。这是由于在水中容易发生开环反应,而在1,4-二氧六环中反应更有利于基质的溶胀。因此,当水与1,4-二氧六环的体积比为1:3时,纤维的氨基含量最高(1.87 mmol/g)。

## 2.3 PTFE-g-GMA 纤维与 PTFE-g-GMA-PEI 纤维的表征

在辐照剂量为20 kGy、Mohr's 盐质量分数为2.5%、 $n(\text{TAIC}):n(\text{GMA})=1:4$ 、GMA 质量分数为

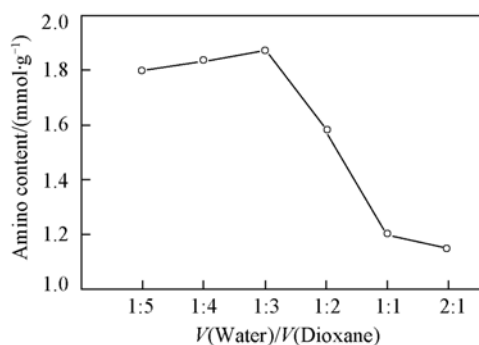


Fig. 1 Effect of the volume ratio of water/dioxane on amino content

Temperature: 85 °C; time: 36 h.

20% 的接枝条件下, 所得接枝纤维 PTFE-g-GMA 的接枝率为 97%, 通过盐酸吡啶法测得环氧值为 2.2 mmol/g; 元素分析结果显示, 相同胺化率的 PTFE-g-GMA-PEI 纤维的氮元素含量并不均匀, 因此通过盐酸滴定实验测定氨基含量, 其值最高为 1.87 mmol/g.

图 2 为 PTFE 纤维、PTFE-g-GMA 纤维和 PTFE-g-GMA-PEI 纤维的红外谱图. 由图 2 可见, PTFE 纤维和 PTFE-g-GMA 纤维在  $1222\text{ cm}^{-1}$  处有碳氟键的伸缩振动吸收峰. 与原始的 PTFE 纤维谱图相比, PTFE-g-GMA 纤维在  $1730\text{ cm}^{-1}$  处出现 GMA 酯羰基的伸缩振动吸收峰, 在 908, 848,  $759\text{ cm}^{-1}$  处出现 GMA 中环氧基的伸缩振动吸收峰, 2940 和  $3000\text{ cm}^{-1}$  处出现 GMA 中甲基和亚甲基的弯曲振动吸收峰. 这些吸收峰是 GMA 接枝在 PTFE 纤维表面的佐证. PTFE-g-GMA-PEI 纤维的谱图(图 2 谱线 c)存在明显不同于 PTFE-g-GMA 纤维的重要的吸收峰, 即  $1575\text{ cm}^{-1}$  处氮氢键的弯曲振动吸收峰, 这是由纤维表面存在的 PEI 产生的. 另外, 908, 848 和  $759\text{ cm}^{-1}$  处环氧基的吸收峰完全消失, 证明 PEI 的胺化反应是成功的.

图 3 是 PTFE 原始纤维、1,4-二氧六环中辐照后 PTFE 纤维及 PTFE-g-GMA 接枝纤维的扫描电镜照片. 与 PTFE 原始纤维及在 1,4-二氧六环中辐照后的 PTFE 纤维比较, PTFE-g-GMA 接枝纤维表面出现多层多孔、轻度交联的网络结构, 这进一步证明辐照接枝成功.

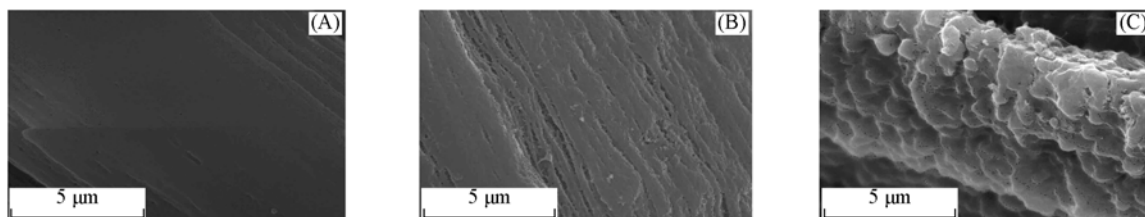


Fig. 3 SEM images of original PTFE fiber(A), PTFE fiber irradiated in 1,4-dioxane(B), and PTFE-g-GMA fiber(C)

PTFE-g-GMA 纤维在水和 1,4-二氧六环中的溶胀度分别为 170% 和 400%, 而 PTFE-g-GMA-PEI 纤维分别为 300% 和 170%, 由此可以看出, 两种纤维在 1,4-二氧六环中都有一定的溶胀性, 其中 PTFE-g-GMA 纤维在 1,4-二氧六环中比在水中的溶胀性好, 而 PTFE-g-GMA-PEI 纤维比 PTFE-g-GMA 纤维在水中溶胀性好, 这主要是由于 PEI 分子中含有亲水性的氨基所致.

## 2.4 胆红素的吸附

2.4.1 pH 值的影响 从图 4 可以看出, 在不同的 pH 值<sup>[29]</sup> 条件下, PTFE-g-GMA-PEI 纤维对胆红素的吸附量差别很大. 当 pH 值较低时, 吸附容量随 pH 的增大而增大; 当 pH 值达到 6.5 时, 吸附量有最大值; 然后吸附量随 pH 的增大而减小. 这表明在不同的 pH 范围内 PTFE-g-GMA-PEI 纤维与胆红素之间的作用力是不同的. 我们认为, 在 pH = 6.5 时, PEI 对胆红素的键合主要通过吸附剂中正电性的氨基与胆红素分子中负电荷的羧基之间的静电相互作用. 这是因为胆红素分子中两个丙酸基 ( $pK = 4.2 \sim 4.5$ , Scheme 1) 的电离度和 PEI 大分子链上氨基的质子化程度均受体系中 pH 的影响. 一方面, 随着 pH 的增大, 胆红素分子中丙酸基的电离度也增大. 另一方面, PEI 大分子链上氨基的质子化程度随着 pH 的增大而降低, 不利于 PTFE-g-GMA-PEI 纤维对胆红素的吸附, 当 pH < 6.5 时, 这种负面影响还不明显, 当 pH > 6.5 后, PEI 的质子化程度进一步降低, 使 PTFE-g-GMA-PEI 纤维对胆红素的静电相互作用明显变小, 故吸附量变小. 由于人体血液 pH 为 7.4, 所以吸附实验选择在 pH = 7.4 条件下进行.

2.4.2 吸附动力学曲线 从图 5 可以看出, PTFE-g-GMA-PEI 纤维对胆红素有很高的吸附速率, 在吸附开始阶段(0~45 min)呈直线上升趋势, 45 min 以后上升缓慢, 2.5 h 后基本达到平衡. 故取 3 h 作

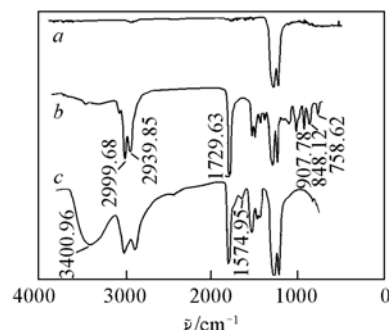


Fig. 2 FTIR spectra of PTFE fiber(a), PTFE-g-GMA fiber(b) and PTFE-g-GMA-PEI fiber(c)

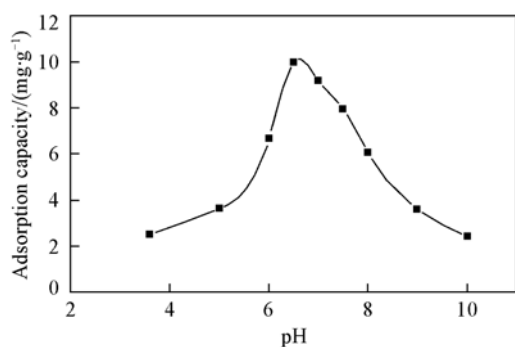


Fig. 4 Effect of pH on adsorption capacity

Initial concentration of bilirubin; 200 mg/L;  
temperature; 25 °C; time; 3 h.

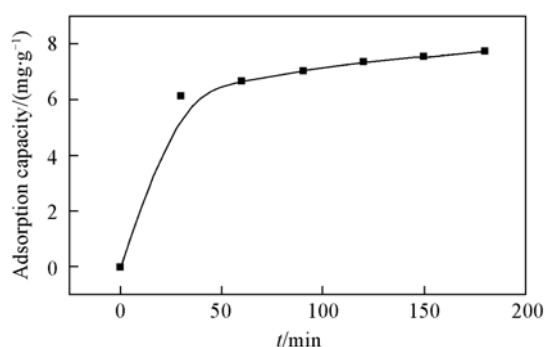


Fig. 5 Adsorption kinetic curve of grafted fiber for bilirubin

Initial concentration of bilirubin; 200 mg/L; pH = 7.4;  
temperature; 25 °C.

为平衡吸附时间.

2.4.3 离子强度的影响 利用 NaCl 调节溶液的离子强度, 测定结果见图 6. 从图 6 可以看出, 吸附剂对胆红素的吸附随着离子强度的增加而减小. 当 NaCl 浓度从 0.1 mol/L 上升到 0.5 mol/L 时, 吸附剂对胆红素吸附量大约降低了 10%, 这一结果表明高离子强度溶液对吸附性能有影响. Lu 等<sup>[31]</sup>认为, 这种现象可由“离子氛”的理论进行解释, 即胆红素在溶液中解离, 带负电荷的羧基能够吸引周围的反离子形成“离子氛”, 盐浓度的增加使这个过程逐渐加剧, 故胆红素吸附量随溶液离子强度的增大而降低.

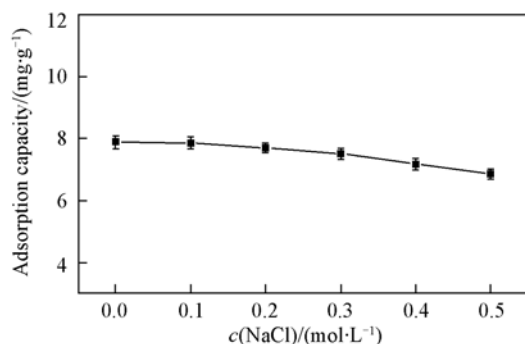


Fig. 6 Effect of ionic strengths on adsorption capacity

Initial concentration of bilirubin; 200 mg/L; pH = 7.4;  
temperature; 25 °C; time; 3 h.

2.4.4 温度的影响 图 7 为温度对吸附量的影响. 与文献报道的结果<sup>[7, 14, 17, 18]</sup>一致. 这一现象可以用胆红素分子构象转变的假说加以说明. 随着温度的升高, 胆红素分子构象由顺式变为反式, 胆红素分子与吸附剂分子之间的空间位阻减小<sup>[14]</sup>, 因此吸附量随温度升高而增大. 吸附速率也随着温度升高而加快, 这是由于温度升高使胆红素分子的运动加快, 促进了吸附作用.

2.4.5 BSA 浓度的影响 胆红素在人体血液中通常以与白蛋白结合的形式存在, 当血液流经吸附剂时, 蛋白质和胆红素分子都有可能被吸附到吸附剂上. 如果有大量的蛋白质从血液中流失则会导致严重的蛋白质缺乏症, 这极大地限制了许多性能优异的胆红素吸附剂在临床上的使用. 为此, 选择 BSA

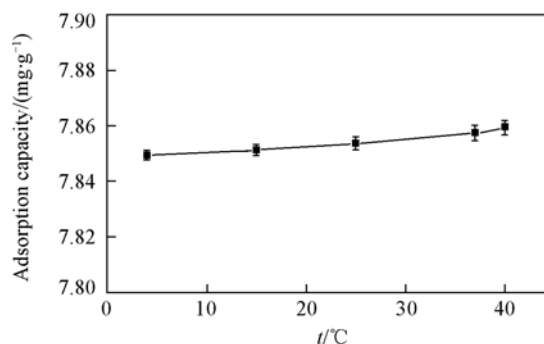


Fig. 7 Effect of temperature on adsorption capacity

Initial concentration of bilirubin; 200 mg/L; pH = 7.4;  
time; 180 min.

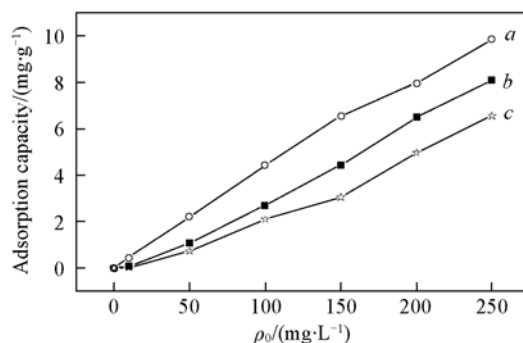


Fig. 8 Effects of BSA in the adsorption medium on the adsorption capacity at different initial concentration of bilirubin

Temperature; 25 °C; pH = 7.4; time; 3 h. a. In absence of BAS; b.  $m(\text{BR}) : m(\text{BSA}) = 1 : 1$ ; c.  $m(\text{BR}) : m(\text{BSA}) = 1 : 2$ .

与胆红素的质量比为 1:1 和 2:1 考察吸附剂的吸附性能. 实验发现, 加入 BSA 后, 吸附量有一定程度的降低, 由图 8 可见, 随着 BSA 浓度的增大, 吸附剂对胆红素的吸附量下降. 另外, 体系中 BSA 的损失率几乎为零. 这说明吸附剂与白蛋白之间存在强的竞争吸附<sup>[14,32]</sup>, 而吸附剂对溶液中的胆红素具有高选择性吸附能力.

2.4.6 胆红素起始浓度的影响 25 °C 时胆红素的平衡吸附量与胆红素初始质量浓度的关系曲线见图 9. 从图 9 可以看到, 随着溶液中胆红素初始质量浓度的增大, 胆红素的平衡吸附量不断增加; 而吸附率却随胆红素初始质量浓度的增大而降低. 当初始质量浓度从 10 mg/L 增至 250 mg/L 时, 吸附率从 93% 降低到 62%, 而吸附量从 0.46 mg/g 增加到 9.6 mg/g.

胆红素的吸附属于 Langmuir 单分子层吸附, 等温线见图 10, 可用  $1/Q = (K_d/Q_m) \cdot (1/\rho_e) + (1/Q_m)$  描述,  $Q$  为平衡吸附量,  $\rho_e$  为胆红素溶液的平衡浓度,  $Q_m$  为纤维的最大饱和吸附量,  $K_d$  为体系解离常数, 数值为 1.07.

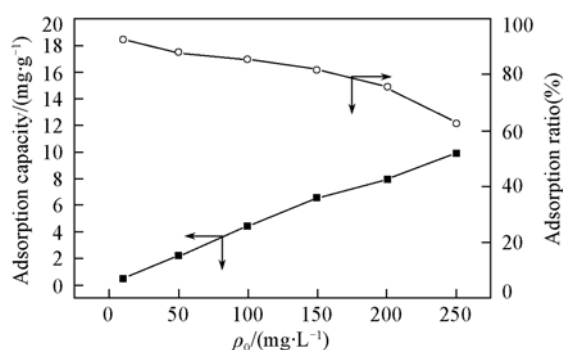


Fig. 9 Effects of initial concentration of bilirubin on adsorption capacity and adsorption ratio

Temperature: 25 °C; pH = 7.4; time: 3 h.

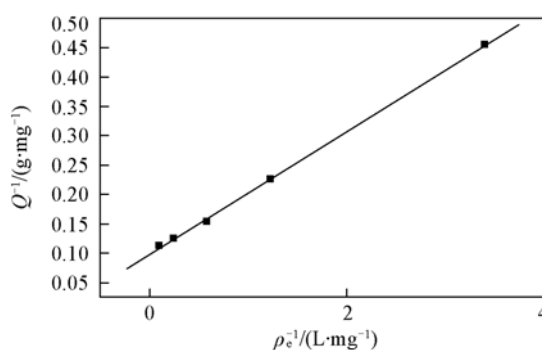


Fig. 10 Adsorption isotherm of the fiber of PTFE-g-GMA-PEI for bilirubin

Temperature: 25 °C; pH = 7.4; time: 3 h.

### 3 结 论

本文研究了以 PTFE 纤维为基质、GMA 作为单体, 通过辐照接枝聚合制备 PTFE-g-GMA 纤维, 用 PEI 与 PTFE-g-GMA 纤维中的 GMA 进行开环胺化反应制得新型吸附剂. 该吸附剂主要通过静电相互作用吸附溶液中的胆红素. 通过一系列吸附实验考察了 PTFE-g-GMA-PEI 纤维对胆红素的吸附效果. 实验结果表明, PTFE-g-GMA-PEI 纤维对胆红素具有高的吸附量. 在吸附过程中, 吸附体系的 pH 值对吸附量影响很大, 在接近 pH = 6.5 的中性溶液中, 纤维对胆红素有最大的吸附量; 离子强度对胆红素的吸附有负性影响. 温度对胆红素的吸附有正性影响. 另外, 实验中加入 BSA 后, 吸附量有一定程度的降低; 但吸附剂与白蛋白之间仍存在强的竞争吸附, 吸附剂对溶液中胆红素仍具有高选择性吸附能力. 以上结果表明, 该吸附剂在血液灌流生物医学体外解毒过程中的应用前景广阔.

### 参 考 文 献

- [1] Ahmad N., Arif K., Faisal S. M., *et al.*. Biochimica et Biophysica Acta[J], 2006, **1760**: 227—230
- [2] Avramescu M. E., Sager W. F. C., Borneman Z., *et al.*. J. Chromatogr. B[J], 2004, **803**: 215—221
- [3] Idezuki Y., Hamaguchi M., Hamabe S., *et al.*. Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs. [J], 1981, **27**: 428—432
- [4] Blanckaert N., Gollan J., Schmid R. J. Clin. Invest. [J], 1980, **65**: 1332—1342
- [5] Moseley H., Summer D. J. Scott. Med. J. [J], 1983, **28**: 107—109
- [6] Chandy T., Sharma C. P. J. Biomater. Appl. [J], 1998, **13**(2): 128—157
- [7] Yu Y. H., He B. L. React. Funct. Polym. [J], 1996, **31**: 195—205
- [8] Romagnoli C., Polidoni G., Foschini M., *et al.*. Arch. Dis. Child. [J], 1975, **50**: 202—207
- [9] Santoro A., Mancini E., Ferramosca E., *et al.*. Contrib Nephrol[J], 2007, **156**: 396—404
- [10] Viktoria W., Ingrid L., Maria H., *et al.*. Biomacromolecules[J], 2008, **9**(4): 1322—1328
- [11] Abbas Y. R., Handan Y., Mustafa K., *et al.*. Macromol. Biosci. [J], 2003, **3**: 471—476
- [12] Liu C. X., Bai R. B. J. Membr. Sci. [J], 2006, **279**: 336—346

- [13] Yi Y., Wang Y. T., Zhang W.. J. Appl. Polym. Sci. [J], 2006, **99**(3): 1264—1268
- [14] Shi W., Zhang F. B., Zhang G. L.. J. Chromatogr. B[J], 2005, **819**(2): 301—306
- [15] Si S., Si L., Ren F., *et al.*. J. Colloids Interface Sci. [J], 2002, **253**: 47—51
- [16] Arica M. Y., Yalcin E., Bayramoglu G.. Polym. Int. [J], 2005, **54**: 153—160
- [17] Zhang L., Jin G.. React. Funct. Polym. [J], 2006, **66**(10): 1106—1117
- [18] Zhang L., Jin G.. J. Chromatogr. B[J], 2005, **821**(1): 112—121
- [19] Bayramoglu G., Yalcin E., Arica M. Y.. Colloids Surf., A[J], 2005, **264**: 195—202
- [20] Denizli A., Kocakukak M., Kin E.. J. Appl. Polym. Sci. [J], 1998, **68**: 373—380
- [21] Senel S., Denizli F., Yavuz H., *et al.*. Sep. Sci. Technol. [J], 2002, **37**(8): 43—46
- [22] Simone K., Ursula M., Wolfgang B.. Cellul. [J], 2003, **10**(2): 139—150
- [23] Sidney S.. Quantitative Organic Analysis, 3rd Ed. [M], New York: John Wiley and Sons, 1967: 45—47
- [24] WEI Jun-Fu(魏俊富). Studies on Preparation and Properties of Polytetrafluoroethylene(PTFE) Ion Exchange Fiber(聚四氟乙烯离子交换纤维的制备和性能研究)[D], Tianjin: Department of Chemistry, Nankai University, 2005
- [25] Wu S. Y., Kang E. T., Neoh K. G., *et al.*. IEEE Trans. Advan. Pack., Ieee Transactions on[J], 2000, **23**(3): 538—545
- [26] Choi S. H., Lee K. P., Nho Y. C.. Korea Polym. J. [J], 1999, **7**(5): 297—303
- [27] Mariano G., Agustín A., Navarro del Ca, *et al.*. Radiat. Phys. Chem. [J], 1999, **55**(2): 203—208
- [28] Malaika S. A. L., Kong W.. J. Appl. Polym. Sci. [J], 2001, **79**: 1401—1415
- [29] Gao B. J., Lei H. B., Jiang L. D., *et al.*. J. Chromatogr. B[J], 2007, **853**: 62—69
- [30] Bondar Y. B., Kim H. J., Yoon S. H., *et al.*. React. Funct. Polym. [J], 2004, **58**(1): 43—51
- [31] LU Ling(卢玲), YUAN Zhi(袁直), HE Bing-Lin(何炳林). Ion Exchange Adsorp. (离子交换与吸附)[J], 2002, **18**: 105—109
- [32] Xia B. L., Zhang G. L., Zhang F. B.. J. Membr. Sci. [J], 2003, **226**: 9—20

## Modification of PTFE Fiber and Its Adsorption Property for Bilirubin

HAN Xiao-Yan<sup>1,2</sup>, ZHANG Zheng-Pu<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Function Polymeric Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Institute of Chinese Medica, Tianjin Key Laboratory of Chemistry and Analysis of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China)

**Abstract** The adsorbent of bilirubin based on polytetrafluoroethylene (PTFE) fiber was prepared by <sup>60</sup>Co radiation-induced graft polymerization with GMA and by subsequent chemical modification of the epoxy group of PTFE-g-GMA fiber with PEI. The highest amino content on the PTFE-g-GMA-PEI fiber is 1.87 mmol/g. The effect of pH, ionic strength, temperature, BSA, initial bilirubin concentration and adsorption dynamics on the adsorption capacity of PTFE-g-GMA-PEI fiber for bilirubin were investigated in a batch system. Experimental data indicate that the adsorption capacity of the grafted fiber is greatly affected by the pH of the medium, and in near neutral solution of pH = 6.5, the grafted fiber have the highest adsorption capacity(9.6 mg/g). The bilirubin adsorption on the PTFE-g-GMA-PEI fiber obeyed the Langmuir model. Besides, the PTFE-g-GMA-PEI fiber has the considerably competitive ability to combine bilirubin with BSA.

**Keywords** Polytetrafluoroethylene(PTFE) fiber; Irradiation grafting; Bilirubin adsorption

(Ed.: W, Z)