

PS/PVC 互贯大孔吸附树脂对脲酸的吸附研究*

李彦锋^{1**} 张树江¹ 李耀增² 马应霞¹

(¹ 兰州大学化学化工学院 兰州 730000) (² 甘肃省药品检验所 兰州 730000)

摘 要 大孔球状 PVC 经苯乙烯的自由基互穿聚合反应改性得 PS/PVC 大孔互贯树脂, 再与有机胺反应制得了 PS/PVC 互贯含氮大孔吸附树脂. 研究表明, 所得吸附树脂对脲酸的吸附率可达 50% 以上, 在清除体液中过量脲酸方面具有应用潜力. 同时对吸附树脂含氮量与吸附脲酸性能的关系以及其它因素的影响也进行了探讨.

关键词 大孔吸附树脂, 脲酸, 医用吸附剂

脲酸是核蛋白与核酸分解代谢的产物, 肾脏开始病变时, 含氮代谢产物中以脲酸最易滞留于血内, 使其在血液中的含量增高, 结果会引起尿毒症、肝昏迷以及机体内的其它中毒症状^[1]. 故有效地清除机体内过多积累的脲酸, 有利于缓解中毒症状的临床诊治^[2]. 合成医用高分子吸附剂在用于清除人体内过量的内源性代谢毒物过程中具有良好吸附性能, 已形成现代生物医学工程领域的热点研究课题^[3]. 本文通过互穿聚合方法合成了 PS/PVC MR-IPN 树脂, 进而与有机胺反应制得了 PS/PVC 互贯含氮吸附树脂^[4,5]. 研究了由三种胺化剂与 PS/PVC 互贯树脂反应所得大孔含氮吸附树脂对脲酸溶液中脲酸的吸附性能, 同时还探讨了脲酸溶液浓度、血清白蛋白浓度及温度对所得树脂吸附脲酸的影响.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

球状 PVC (一种大孔线形聚合物, 粒度分布 0.2 ~ 0.8 mm), 甘肃省盐锅峡化工厂中试产品; 苯乙烯 (AR, 上海试剂公司产品, 减压分馏, 收集 44℃/2.67 kPa 的馏分); 无水乙二胺 (AR, 天津市化学试剂公司产品); 二乙烯三胺、三乙烯四胺 (CP, 上海染料化工十四厂); 脲酸 (Sigma 公司); 人血清白蛋白 (卫生部上海生物制品研究所); 磷酸二氢钠、氯化钠等均为 AR 试剂.

715G 型紫外可见光光度计; pH-3 型精密酸度计.

1.2 PS/PVC MR-IPN 树脂的合成

将溶有 0.15% BPO 的 St 溶液中加入一定比例的 PVC, 在冰箱里溶胀 3.0 ~ 3.5 h 后, 加入适量 0.4 g/dL 聚乙烯醇的溶液, 按一定升温程序加热聚合反应, 用热水洗涤树脂, 红外灯干燥, 最后真空干燥得 PS/PVC MR-IPN 树脂.

1.3 PS/PVC MR-IPN 含氮吸附树脂的合成

将一定量的 PS/PVC 树脂和规定浓度的过量胺溶液, 控制温度在 113 ~ 115℃ 和预定时间下进行反应. 反应结束后, 先用 5% 的盐酸溶液浸泡洗涤, 用蒸馏水洗至无酸性, 后用 5% 的氢氧化钠溶液浸泡洗涤, 同样用蒸馏水洗至无碱性, 最后上柱用蒸馏水洗涤至酚酞指示剂检不出游离碱为止, 经红外灯、真空干燥箱干燥后贮存于干燥器中备用.

1.4 静态吸附实验

在 50 mL 具塞三角瓶中, 放入用乙醇浸泡 24 h 并用水洗净的 0.5 g 树脂, 加入一定量的浓度为 20 mg/dL 脲酸溶液 (以 pH 7.4, 0.01 mol/L 磷酸盐-生理盐水缓冲溶液配制), 37℃ 下振摇 2 h, 取样测定脲酸浓度^[6], 按下式计算:

吸附率 (%) 和吸附量 (mg 脲酸/g 干树脂):

$$\text{吸附率 } L(\%) = (c_0 - c) / c_0 \times 100\%$$

$$\text{吸附量 } Q(\text{mg/g}) = (c_0 - c) / W \times V$$

式中 c_0 、 c 为吸附前后脲酸溶液的浓度 (mg/dL), W 为吸附树脂干重 (g), V 为溶液体积 (mL).

1.5 动态吸附实验

取一定量吸附树脂装柱, 以定量的脲酸溶液

* 2001-05-08 收稿, 2001-07-26 修稿; 兰州大学中青年学术骨干基金资助项目 (LD 810718); ** 通讯联系人

循环通过柱子,控制流速 1~2 mL/min,恒温 37℃,其余条件与静态法相同,定时取样测定脲酸浓度,计算吸附率 L 和吸附量 Q .

2 结果和讨论

2.1 胺化剂种类对所得吸附树脂吸附脲酸性能的影响

表 1 是浓度为 90% 的不同胺化剂与 PS/PVC MR-IPN 树脂反应后所得吸附树脂对脲酸的吸附性能.从表 1 结果可知,同种胺化剂所得吸附树脂对脲酸的吸附能力是随着树脂功能基含量的增加而增加,吸附率与功能基含量呈正相关变化.在树脂功能基含量相同时,胺化剂对增大吸附树脂吸附能力的变化趋势为乙二胺 < 二乙烯三胺 < 三乙烯四胺.以三乙烯四胺为胺化剂时所得吸附树脂对脲酸的吸附率最高,可达 45.6%.这表明随着胺化剂中配位原子 N 的增多和空间悬臂的伸长,多齿配位效应愈加明显,有利于对脲酸的吸附.

Table 1 Sorption properties of the resulting resins for uric acid

Resin no	Amine	Reaction time (h)	Functional group (mmol/g)	Adsorption percentage (%)
E1	Ethylenediamine	8	2.67	22.5
E2		10	3.49	32.0
E3		12	3.75	34.3
E4		14	5.01	36.1
D1	Diethylenetriamine	8	3.51	32.2
D2		10	4.28	34.8
D3		12	4.75	37.5
D4		14	5.05	39.9
T1	Triethylenetetramine	8	2.98	27.8
T2		10	3.48	34.5
T3		12	4.78	39.7
T4		14	5.45	45.6

2.2 吸附树脂吸附脲酸的动力学研究

分别用 E4、D4、T4 三种吸附树脂进行脲酸的动态吸附实验,考查脲酸的吸附率及吸附量随吸附时间的变化情况时,得出表 2 和图 1 结果.由表 2 和图 1 可知,在动态吸附条件下此类树脂在 2.5 h 左右基本达到吸附平衡,对脲酸的吸附率达到 50% 以上,且 T4 树脂吸附容量可达 5.4 mg/g.特别是图 1 表明在 0.5 h 的吸附率已达吸附平衡的 90%,说明该吸附树脂的在吸附初期吸附速率很快有利于满足尿毒症等病症的临床的诊治要求.三种吸附树脂中,三乙烯四胺为胺化剂所得树

脂的吸附效果最佳,且最快达到吸附平衡.

Table 2 Dynamic sorption amounts of the resins for uric acid(mg/g)

Resin no	Sorption time(h)							
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
E4	3.62	3.73	3.89	3.92	3.95	3.94	3.92	3.92
D4	4.86	5.06	5.15	5.18	5.34	5.35	5.33	5.34
T4	5.09	5.14	5.18	5.27	5.43	5.41	5.40	5.41

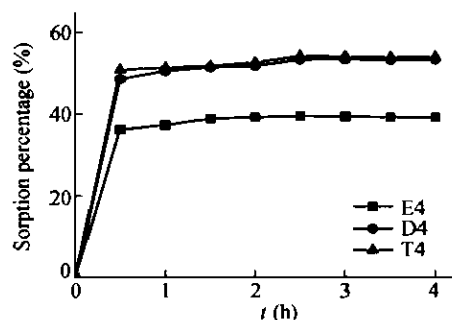


Fig. 1 Dynamic sorption percentage of the resins of uric acid

2.3 脲酸浓度对吸附树脂吸附性能的影响

在静态吸附条件下,分别考察了脲酸浓度对 E4、D4 及 T4 三种树脂吸附性能的影响,结果见表 3 和图 2.从表 3 可知,所得树脂的吸附量将随脲酸浓度的增大而增加,最大可达 8.72 mg/g,基本能满足清除机体内源性毒物脲酸的要求.同时,图 2 曲线表明脲酸浓度的变化对其静态吸附动力学性能影响不大,所得吸附树脂具有较稳定的吸附动力学特征.

Table 3 Effect of uric acid concentration and sorption time on sorption capacities(mg/g)

Resin no	Sorption time (h)	Uric acid concentration(mg/L)			
		10	20	30	40
E4	1	1.84	3.05	4.93	6.58
	2	1.97	4.13	5.55	7.36
	3	2.20	4.42	5.84	7.86
	4	2.23	4.43	6.15	8.12
D4	1	1.94	3.34	5.32	6.88
	2	2.24	3.89	5.79	7.33
	3	2.31	4.31	5.99	7.58
	4	2.42	4.68	6.02	7.82
T4	1	1.72	4.17	5.46	6.68
	2	2.17	4.32	6.48	8.12
	3	2.21	4.86	6.93	8.70
	4	2.20	4.84	6.92	8.72

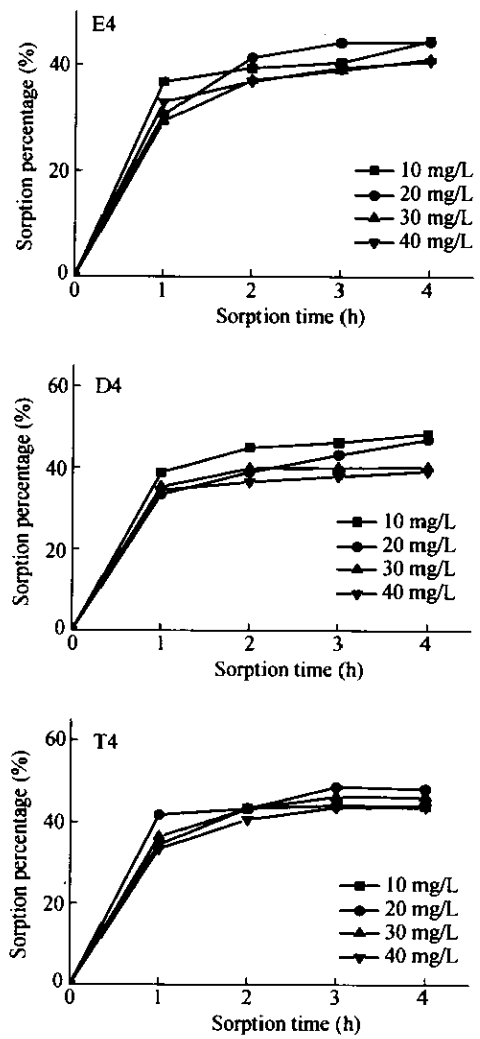


Fig. 2 Effect of uric acid concentration on the static sorption percentage of the resins E4, D4 and T4

2.4 人血清白蛋白对吸附树脂吸附的影响

在静态吸附条件下选用吸附树脂 T4, 分别考察了树脂吸附性能随不同尿酸浓度和血清白蛋白浓度的变化趋势. 结果见表 4. 从表 4 可知, 树脂对尿酸的吸附量是随血清白蛋白浓度的增加而降低, 这可能是由于尿酸溶液中的血清白蛋白在树脂表面聚集所造成的, 但该吸附树脂在对含人血清白蛋白的尿酸溶液中尿酸的吸附量最大可达 9.1 mg/g, 仍能满足清除体内过剩尿酸的需要.

Table 4 Effect of uric acid concentration and serum albumin on sorption capacities(mg/g)

Serum albumin (%)	Uric acid concentration(mg/L)			
	10	20	30	40
2	3.12	4.85	7.83	9.10
4	2.55	4.72	7.43	8.64
6	1.67	4.24	7.12	7.96
8	1.38	3.87	6.45	7.12

Table 5 Effect of temperature on adsorption properties of the resin

Temperature(℃)	20	30	40	50	60
Sorption capacity(mg/g)	4.89	4.75	4.19	3.81	3.81

2.5 温度对树脂吸附尿酸的影响

为考查不同温度树脂吸附尿酸的变化情况, 在静态吸附条件下选用吸附树脂 T4 在 20 ~ 60℃ 范围内进行吸附实验, 得表 5. 表 5 数据表明, 吸附树脂对尿酸的吸附量是随温度的提高而降低, 温度高于 50℃ 后吸附量基本不发生变化. 但在人体温度范围内, 树脂对尿酸的吸附量具有相对的稳定性.

REFERENCES

1 Shen Qingrui(沈清瑞), Ye Rengao(叶任高), Yu Xueqing(余学清). Blood Purification and Kidney Transplantation(血液净化与肾移植). Beijing (北京): Peoples Medical Press(人民卫生出版社), 1999. 5 ~ 9

2 Wang Zhigang(王质刚), Blood Purification(血液净化学). Beijing(北京): Science & Technology Press of Beijing(北京科学技术出版社), 1992. 284 ~ 286

3 He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). Ion Exchange and Adsorption Resins(离子交换与吸附树脂). Shanghai(上海): Technology and Education Press of Shanghai(上海科技教育出版社), 1995. 498 ~ 518

4 Li Yanfeng, Zhuo Renxi. Chinese J Polym Sci, 1993, 11(3): 204 ~ 209

5 Li Yanfeng(李彦锋), Zhang Shujiang(张树江), Ma Yingxia(马应霞), Li Junrong(李俊荣). J Gansu Sci(甘肃科学学报), 1998, (10): 121 ~ 123

6 Yan Xiankai(晏先开). J Shanghai Medical Checkout(上海医学检验杂志), 1986, 1(3): 139 ~ 142

STUDY ON SORPTION OF PS/PVC MR-IPN SORPTION RESINS FOR URIC ACID

LI Yanfeng¹, ZHANG Shujiang¹, LI Yaozeng², MA Yingxia¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(² Drug Examine Institute of Gansu, Lanzhou 730000)

Abstract A PS/PVC macroreticular bead polymer material was synthesized by interpenetrating polymerization of styrene into macroporous poly(vinyl chloride)bead, *i. e.* PS/PVC MR-IPN matrix. A series of the adsorption resins were prepared by further reaction of PS/PVC MR-IPN matrix with ethylenediamine, diethylenetriamine and triethylenetetramine. The resulting resins were applied to adsorb uric acid. The results show that these resins have higher sorption percentage, adsorption capacities and faster sorption speed for uric acid. The composition and properties of the resulting resins, as well as the influence factors for the eliminating uric acid character were investigated.

Key words MR resin, Uric acid, Medical adsorbents