

负载生物活性功能基聚醚氨酯的表面自由能与表面血液相容性研究

陈宝林^{a,b} 计 剑^b 季任天^b 邱永兴^b 封麟先^{* b}

(^a内蒙古呼伦贝尔学院化学系 海拉尔; ^b浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

祝贺黄葆同教授、冯之榴教授 80寿辰论文

摘 要 利用 Captive bubble 水相接触角技术对一系列负载生物活性功能基的聚醚氨酯溶液成膜后进行静态水相接触角研究,得到了材料-水界面自由能 V_{sw} 及其非极性部分 V_{sn} 和极性部分 V_{sv} 的贡献. 结果表明,对于负载不同生物功能基的聚醚氨酯,材料表面的水相静态接触角 θ 以及 V_{sw} 、 V_{sn} 、 V_{sv} 与材料中 PEO 含量有关. 对磺化 PEU,随材料本体和表面 PEO 含量升高, V_{sw} 升高. 磺化 PEU 的侧链末端分别接有 Lys 或 Tyr 可使 V_{sw} 下降. 采用血小板粘附实验和凝血时间实验对合成的生物功能化抗凝血材料聚氨酯材料进行了初步的血液相容性研究. 结果表明,材料抗凝血能力与改性表面的表面能密切相关,负载生物活性功能基的聚醚氨酯具有预期的优良血液相容性,作为涂覆抗凝血材料使用有较好的应用前景.

关键词 生物活性功能基,聚醚氨酯,水相接触角,血液相容性

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001) 05-0384-05

由于在置换、修复和重组人体病体组织中的巨大应用,生物医用高分子功能材料已成为生物医学工程学的研究热点之一. 其中,作为和人体最关键的血液环境相接触的血液相容性材料研究始终是研究热点. 然而一般合成高分子材料和血液接触时,会导致材料表面不同程度的凝血,严重地限制了在临床上的应用. 聚氧乙烯 (PEO) 由于高亲水性和高流动性,呈现出良好的生物惰性,可阻抗多种蛋白质和血细胞的粘附,是一种改善高分子材料血液相容性的理想材料;某些阴离子(如 SO_3^-) 表现出类肝素性质,可通过直接络合凝血因子、干扰不溶性纤维蛋白网络的形成,促进凝血因子和抗凝血因子的结合等作用控制材料界面的凝血反应^[1,2];十八烷基具有选择性吸附白蛋白的活性功能,采用十八烷基修饰的聚氨酯材料,具有类似白蛋白钝化表面的抗凝血性能^[3];赖氨酸具有选择性吸附纤溶酶原的活性功能,采用赖氨酸修饰的聚氨酯材料,具有类似纤溶性表面的抗凝血性能^[4]. 本课题组合成了一系列以 PEO 为接枝链,含有不同末端功能基的聚醚氨酯材料,通过 PEO 和功能基的协同作用改善材料的血液相容性. 本文利用 Captive bubble 水相接触角技术对合成的一系列负载生物活性功能基聚醚氨酯(磺

酸基聚氧乙烯接枝聚氨酯 (PEU-*g*-PEO- SO_3Na),十八烷基聚氧乙烯接枝聚氨酯 (PEU-*g*-PEO- C_{18}),赖氨酸聚氧乙烯接枝聚氨酯 (PEU-*g*-PEO- SO_2Lys),酪氨酸聚氧乙烯接枝聚氨酯 (PEU-*g*-PEO- SO_2Tyr) 的静态水相接触角进行了研究. 通过对两种不同探针在聚合物-水相界面的接触角数据的处理,得到了材料-水界面自由能及其非极性和极性部分的贡献. 同时,对其体外抗凝血性进行了研究. 结果表明,负载生物活性功能基 ($SO_3^-Na^+$, C_{18} , Lys) 的聚醚氨酯具有优良的血液相容性.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PEU-*g*-PEO- SO_3Na 及 PTMG-*g*-PEO- C_{18} 的制备方法参见文献 [5~ 7].

L-赖氨酸 (Lys) 和 *L*-酪氨酸 (Tyr) 用前真空 50℃干燥过夜. 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI),减压蒸馏. 1, 4-丁二醇,在 CaH_2 存在下减压蒸馏. *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF),加 CaH_2 回流 6 h 后减压蒸馏. 四氢呋喃 (THF),经 CaH_2 回流 6 h 后常压蒸馏. 正辛烷 (AR) 采用精馏纯化后使用. 含钙凝血活酶和抗凝血浆、抗凝全血

均为市售生物试剂(杭州市中心血站提供),冷冻保存,直接使用。

1.2 合成与表征

1.2.1 聚醚氨酯-接枝-十八烷基聚氧乙烯(PEU-g-PEO-C₁₈)的合成 在有恒压漏斗和 N₂ 气进出管的干燥三颈瓶中,准确称取一定量的 MDI,通 N₂ 气,油浴加热至 70~80℃,滴入 PTMG-g-PEO-C₁₈。加入 1~2 滴二丁基二月桂酸锡催化聚合。预聚反应 1~2 h 后,加入 1,4-丁二醇扩链。反应产物倒入热水中沉析,在水中浸泡 24 h 后除去表面附着水,真空干燥得到产品。

1.2.2 聚醚氨酯氨基酸衍生物的合成 将 20% PEU-g-PEO-SO₃⁻Na⁺ 的 DMF 溶液加入三颈瓶中,于干燥 N₂ 气下,冷却至 -5℃。加入过量 1 倍的氯化亚砷搅拌反应 4 h;同时,称取过量 4 倍的氨基酸(L-赖氨酸和 L-酪氨酸)加入到另一个三颈瓶中,加入 DMF 后搅拌成悬浮液 4 h 后,将第 1 个反应瓶中反应物转入第 2 个反应瓶中,于 N₂ 气保护下搅拌反应 15 h 以上。反应结束后,减压蒸去大部分 DMF,倒入热水中沉析,在水中浸泡 24 h 后,经真空干燥得到产物。

1.2.3 聚合物膜的制备 用 10 g/L 的聚合物四氢呋喃溶液涂在洁净的载玻片上成膜,自然干燥后再于真空干燥器中真空干燥 24 h 以上。静态接触角测试样品,测试前于二次蒸馏水中平衡 24 h。

1.2.4 测试和表征 红外光谱分析在 Nicolet FTIR 5DX 红外光谱仪(盐片涂膜法,四氢呋喃为溶剂)上进行。紫外光谱在 BECKMAN DU-50 分光光度计(四氢呋喃为溶剂)上进行。核磁共振氢谱在 FX-90Q 核磁共振仪(CDCl₃ 为溶剂)上进行。

1.3 静态接触角的测定

静态接触角测试利用 Captive bubble 水相接触角技术在 JY-82 型接触角测定仪上进行,分别采用空气和正辛烷为探针测试,由下面公式分别求得接触角^[8]。



$$\theta = 180^\circ - 2[\tan^{-1}(\frac{2L}{D})] \quad \theta = \cos^{-1}(\frac{2H}{D} - 1)$$

每一个聚合物试样均采用 4 个聚合物膜试样

进行重复实验,每个试样重复测定 15 个点以上,并依据 Grubbs 法(显著性水准 $T = 0.05$)对数据的可靠性进行取舍。对可靠数据进行统计平均。

1.4 体外静态抗凝血测试

1.4.1 血小板粘附实验 参照文献[9],采用浇铸成膜法在洁净的玻片表面形成聚合物薄膜,将 1 滴富血小板血浆滴在聚合物膜表面,保留 5 min,然后将其放入 PBS 缓冲液中(pH=7.2)洗去吸收不牢固的血小板。将试样浸入戊二醛固定液(25%戊二醛 0.4 L, 0.2 mol/L PBS 缓冲液 5 L,二次蒸馏水 4.6 L)中固定 30 min 后,将试样依次浸入 40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%乙醇-水溶液中脱水,每次 15~30 min。于超净环境下自然干燥。采用显微摄影对粘附血小板进行统计计数(该技术由浙江大学生物医学工程系提供)。

1.4.2 体外抗凝血时间测定 复钙化凝血时间(RTT)的测定:将已预热至 37℃ 的人体抗凝血浆(已除去钙离子)0.1 mL 加入内表面已涂覆了聚合物膜的玻璃试管中,在 37℃ 水浴中静置 1 min 后,加入已预热的 0.025 mol/L CaCl₂ 溶液 0.1 mL,将一根不锈钢小钩伸入溶液中均匀缓慢地搅动,并检查是否有纤维蛋白形成,记录小钩上刚开始出现白色丝状物的时间,即是 RTT。每个样品重复测 6 次,取平均值。

部分凝血活酶时间(PTT)的测定:取含钙凝血活酶 100 mg,加 5.5 mL 生理盐水,摇匀溶解,置 37℃ 水浴预热备用。试样管内加入抗凝血浆 0.1 mL,预热 1 min 后加入含钙凝血活酶液 0.1 mL,将一根不锈钢小钩伸入溶液中均匀缓慢地搅动,并检查是否有纤维蛋白形成,记录小钩上刚开始出现白色丝状物的时间,即是 PTT。每个样品重复测 6 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 负载生物活性功能基的聚醚氨酯的合成

采用接枝共聚醚 PTMG-g-PEO-C₁₈与 MDI 进行预聚反应,再由丁二醇扩链得到十八烷基聚氧乙烯接枝的聚醚氨酯(PEU-g-PEO-C₁₈)。¹H NMR 中,W 在 7.2 附近为硬段 MDI 中苯环上质子的吸收;在 3.52~3.68 处为 PEO 接枝链的吸收;在 1.2 处为十八烷基中亚甲基质子的吸收。

反应性磺化聚醚氨酯转变为其氨基酸衍生物过程中,采用氯化亚砷和 DMF 反应生成活性中

间体^[10],与 PEU-*g*-PEO-SO₃Na 反应将磺酸基转变为磺酰氯. 随后,磺酰氯与氨基酸反应生成聚氨基酯接枝聚氧乙烯氨基酸衍生物. 产物的红外光谱分析结果表明,比较氨基酸衍生物与磺化聚醚氨基酯中 3300 cm⁻¹处 N-H 吸收峰的强度可知,赖氨酸与酪氨酸衍生物的吸收明显增强. 两种氨基酸被成功地结合在磺化聚醚氨基酯上.

2.2 负载生物活性功能基的聚醚氨基酯表面性质的研究

研究了对所合成的一系列负载生物活性功能基的聚醚氨基酯进行溶液成膜后,对其静态水相接触角、表面能及其中极性和非极性部分的贡献.

依据 Yong's 方程及 Wu^[11]的研究,在材料、水和空气(或正辛烷)的三相界面上有:

$$\begin{aligned} &V_{SV}^d \left(\frac{V_{WV}^d}{V_{SV}^d + V_{WV}^d} - \frac{V_{LV}^d}{V_{SV}^d + V_{LV}^d} \right) + \\ &V_{SV}^p \left(\frac{V_{WV}^p}{V_{SV}^p + V_{WV}^p} - \frac{V_{LV}^p}{V_{SV}^p + V_{LV}^p} \right) = \\ &\frac{V_{LW} \cos \theta + V_{WV} - V_{LV}}{4} = K \end{aligned} \tag{1}$$

式中,V为界面自由能,W为水,V为空气探针,O为 Octane正辛烷探针,L为和水不相容的探针,S为聚合物界面相.p为表面自由能极性作用部分,d为表面自由能非极性作用部分,θ为接触角.

对疏水的正辛烷,可认为和水之间无极性作

用,V_{LV}^p = 0. 同时正辛烷表面自由能和水表面自由能的非极性作用部分相等,即 V_{LV}^d = V_{WV}^d,则:

$$\begin{aligned} V_{SV}^p &= \frac{K_1 V_{WV}^p}{V_{WV}^p - K_1}, \\ (K_1 &= \frac{V_{OW} \cos \theta_1 - V_{WV} - V_{OV}}{4}) \end{aligned} \tag{2}$$

其中,V_{OW} = 50.5 × 10⁻⁷ J/cm², V_{OV} = 21.6 × 10⁻⁷ J/cm², V_{WV} = 72.1 × 10⁻⁷ J/cm², V_{WV}^p = 50.5 × 10⁻⁷ J/cm²,对空气,有 V_{LV}^d = V_{LV}^p = 0,则:

$$\begin{aligned} &V_{SV}^d \frac{V_{WV}^d}{V_{SV}^d + V_{WV}^d} + V_{SV}^p \frac{V_{WV}^p}{V_{SV}^p + V_{WV}^p} = K_2 \\ (K_2 &= \frac{V_{WV} + V_{WV} \cos \theta_2}{4}) \end{aligned} \tag{3}$$

其中,V_{WV}^d = 21.6 × 10⁻⁷ J/cm², V_{WV} = 72.1 × 10⁻⁷ J/cm², V_{WV}^p = 50.5 × 10⁻⁷ J/cm².

因而,由式(3)、(4)、(5)可得材料-水界面自由能 V_{sw}及其中非极性和极性作用部分 V_{sw}^d和 V_{sw}^p.

以空气和正辛烷为探针,采用 Captive bubble水相接触角技术测得了所合成的负载生物活性功能基的聚醚氨基酯的静态水相接触角,通过对两种不同探针在聚合物-水相界面的接触角数据进行处理,得到了材料-水相界面自由能 V_{sw}及其中的非极性和极性作用部分 V_{sw}^d和 V_{sw}^p,结果列于表 1.

表 1 聚醚氨基酯和负载生物活性功能基聚醚氨基酯表面静态接触角和表面自由能

Sample ^a	M _n ^b	k(EO) % (Bulk)	θ _{Octane} ^c	θ _{Air} ^c	10 ³ V _{SV} ^d /(J·cm ⁻²)	10 ³ V _{SV} ^d /(J·cm ⁻²)	10 ³ V _{SV} ^d /(J·cm ⁻²)
PEU	—	0	62.7	30.2	29.0	51.2	17.8
PEU- <i>g</i> -PEO-C ₁₈ ^d	8 388	16.02	32.4	41.7	43.2	13.2	2.6
PEU- <i>g</i> -PEO-C ₁₈	8 419	22.45	78.6	39.5	21.6	75.9	41.8
PEU- <i>g</i> -PEO-SO ₃ ⁻ Na ⁺ ^e	10 214	14.34	61.3	42.0	29.7	31.0	7.1
PEU- <i>g</i> -PEO-SO ₃ ⁻ Na ⁺	8 684	23.93	56.4	40.8	32.1	27.3	4.8
PEU- <i>g</i> -PEO-SO ₂ Ly ^f	11 520	23.93	50.5	41.6	35.0	21.8	2.8
PEU- <i>g</i> -PEO-SO ₂ Tyr ^g	12 632	23.93	51.0	36.1	34.7	27.1	3.6

a. M_n of PEO side chain= 1 700; b. determined by GPC; c. Polymer-water-Octane and polymer-water-air at 25 °C, mean value(n= 15~ 20) are given in degrees, standard deviations less than ± 3.0 degrees; d. polyurethane-graft-k-stearyl-poly(ethylene glycol); e. polyurethane-graft-k-propyl sodium sulfonate-poly(ethylene glycol); f. polyurathane-graft-k-lysine-poly(ethylene glycol); g. polyurathane-graft-k-tyrosine-poly(ethylene glycol).

将表面自由能分为非极性作用部分和极性作用部分的处理,有利于表征两亲接枝共聚物不同链段在表面的富集情况,对分析材料表面性质和蛋白质吸附的关系十分有用. 聚醚氨基酯及其氨基酸衍生物表面的静态水相接触角研究表明,对于负载不同生物功能基的聚醚氨基酯,材料表面的水相静态接触角、材料-水界面的自由能 V_{sw}及其中

的非极性和极性作用部分 V_{sw}^d和 V_{sw}^p,与材料本体和表面的 PEO 含量的关系不同.

由表 1 数据可见,对磺化 PEU,随材料本体和表面(聚合物-空气界面) PEO 含量的升高,材料-水界面自由能 V_{sw}下降,同时,其中非极性作用部分 V_{sw}^d下降,而极性作用部分 V_{sw}^p升高,表明在水平衡的 PEU-*g*-PEO-SO₃⁻Na⁺ 水界面,极性的亲

水组分倾向于占据界面,形成低自由能界面。

在磺化聚醚氨酯的侧链末端分别接上两种氨基酸 (Lys 和 Tyr),均使得材料-水界面自由能 V_{sw} 下降,而且 Lys 较 Tyr 具有更大的降低材料-水界面自由能的效果。这是由于 Tyr 除了亲水性的羧酸基外,还具有疏水性的苯基;而 Lys 则只具有亲水性的羧酸基。

不同 EO 含量的十八烷基化聚醚氨酯的数据存在很大差距,高 EO 含量的表面有较高的 V_{sw} 和非极性作用部分 V_{sv}^d ,而 EO 含量较小的 PEU-g-PEO-C₁₈,材料-水界面自由能较小,极性作用部分 V_{sv}^d 反而较大。这一特殊的表面性质可能来源于

PEO-C₁₈独特的亲-疏水两亲性性质及其在材料-水界面上截然不同的表面重组行为。

2.3 负载生物活性功能基聚醚氨酯的血液相容性研究

血小板粘附实验的结果如表 2 所示。

可见,经过改性的材料表面的抗血小板粘附能力有了显著提高。而且,不同试样阻抗能力的变化趋势与其相应表面能的变化趋势吻合。由此可以推知导致改性材料表面能变化的主要表面组分和阻抗血小板粘附的主要表面组分是同一的,即 PEO 上的 EO 链节。同时,这显然也说明了 PEO 的引入及亲水表面构造对抗凝血的意义。

表 2 聚醚氨酯和负载生物活性功能基聚醚氨酯表面血小板粘附

Tab. 2 Platelet adhesion onto PU and biomolecular modified PU				
Sample	k(EO) %	$10^3 V_{sw} / (J \cdot cm^{-2})$	Number of platelet adhesion /mm ²	Platelet reactivity
PEU	0	17.84	20 387.0	Huge thrombus formed
PEU-g-PEO-C ₁₈	16.02	2.59	1 276.5	Centrifugal growth of filopodia
PEU-g-PEO-C ₁₈	22.45	41.8	1 702.0	Centrifugal growth of filopodia
PEU-g-PEO-SO ₃ ⁻ Na ⁺	14.34	7.10	1 554.0	Round
PEU-g-PEO-SO ₃ ⁻ Na ⁺	23.93	4.78	1 017.5	Round
PEU-g-PEO-SO ₂ -Lys	23.93	2.83	925	Round
PEU-g-PEO-SO ₂ -Tyr	23.93	3.55	1 665.0	Round

在凝血时间实验中,RTT是通过在抗凝血浆中加入 Ca²⁺ 并测定血浆凝固时间来评价内源凝血系统功能的一种方法。PTT则是在抗凝血浆中加入 Ca²⁺ 外还加入组织凝血活酶,使凝血酶原转变为凝血酶,从而引起血栓的形成,PTT 的长短反映出血浆中凝血酶原,因子 V 以及纤维蛋白原等水平的高低,是评价外源凝血系统功能的一种方法。正常血浆 RTT 变动较大,通常为 (142±45) s,而 PTT 则一般为 11~ 14 s^[12]为使各样品

PTT 值间的对比明显,本文采用两种浓度的凝血活酶进行 PTT 值测定。实验结果如表 3 所示。

由实验结果可知,在 PEO-g-PEO-C₁₈修饰的聚氨酯表面,PEO 和十八烷基复合修饰的聚醚氨酯表面可有效地阻抗血小板粘附,但并没有延长分别表征人体的内源性和外源性凝血的 RTT,PTT 时间。PEO-C₁₈对材料血液相容性的改善主要是通过 PEO 阻抗蛋白质非特异性吸附和十八烷基特异性吸附白蛋白协同作用实现的^[7,8]。

表 3 聚醚氨酯和负载生物活性基聚醚氨酯表面复钙化凝血时间和部分凝血活酶时间

Tab. 3 Plasma recalcification time and Prothrombin time of polyurethanes					
Sample	k(EO) % (bulk)	RTT /s		PTT /s	
		non-hydrated	hydrated	non-hydrated	hydrated
Glass	0	113± 5			
PEU	0	170± 5	162± 13	37± 7	38± 5
PEU-g-PEO-C ₁₈	16.02	178± 6	158± 6	48± 6	40± 7
PEU-g-PEO-C ₁₈	22.45	168± 14	161± 7	30± 2	43± 8
PEU-g-PEO-SO ₃ Na	14.34	246± 18	224± 10	50± 13	41± 11
PEU-g-PEO-SO ₃ Na	23.93	263± 15	248± 18	47± 20	56± 10
PEU-g-PEO-SO ₂ -Lys	23.93	219± 12	223± 16	54± 10	84± 16
PEU-g-PEO-SO ₂ -Tyr	23.93	205± 9	209± 14	45± 18	48± 5

磺化 PEO 修饰的 PEU 表面: RTT 和 PTT 相对 PEU 表面有显著延长。而且 RTT 随 EO 含量的增大而明显延长,这说明侧链 PEO 上的末端基 SO₃⁻ 具有很好的阻抗内源和外源凝血途径的

能力,即具有“似肝素”活性。这种 PEO 和 SO₃⁻ 复合修饰的 PEU 表面还可以有效地阻抗血小板的粘附、活化,具有较好的血液相容性,这种对血小板的阻抗作用可能来源于快速运动的水合

PEO 链及 SO_3^- 的协同作用. PEO 链的高亲水性和柔顺性、磺酸根的负电性和“似肝素”活性(如:直接络合凝血因子、干扰不溶性纤维蛋白网络的形成、促进凝血因子和抗凝血因子的结合等)等多种抗凝血有利因素的复合为改善材料的血液相容性提供了有效途径.

磺化聚醚氨酸的氨基酸衍生物表面: RTT 和 PTT 也明显大于 PEU 等表面,仍然可有效地抵抗材料表面的内源/外源凝血. 在 PEU-g-PEO- $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 的氨基酸衍生物中,采用具有选择性吸附纤溶酶原功能的赖氨酸修饰 PEU-g-PEO- $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$,进一步降低了材料表面血栓的形成量. 这表明,将赖氨酸通过高生物惰性的聚氧乙烯链为“间隔臂”复合在 PEU 上时,不仅可通过 PEO 有效地抵抗血小板的粘附;而且可通过赖氨酸选择性吸附纤维蛋白溶酶有效地抵抗材料表面微血栓的形成. 在高生物惰性 PEO 表面上负载具有选择性吸附纤维蛋白溶酶作用的赖氨酸是改善材料血液相容性的有效途径之一.

参 考 文 献

- 1 Silver J H, Lewis K B, Ratner B D, *et al.* *Polym Prepr*, 1991, **34**(2): 56
- 2 Han D K, Joeng S Y, Kim Y H. *J Biomed Mater*

Res, 1991, **25** 561

- 3 Macroni M, Plozzi A, Zene D, *et al.* *Macromol Chem Phys*, 1994, **195** 875
- 4 Woodhouse K A, Brash J L. *Biomaterials*, 1992, **13** (15): 1103
- 5 CHEN Bao-Lin (陈宝林), JI Jian (计剑), JI Ren-Tian (季任天), *et al.* *Gaofenzi Xuebao* (高分子学报), 1999, **4** 449
- 6 JI Jian (计剑), JI Ren-Tian (季任天), QIU Yong-Xin (邱永兴), *et al.* *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (高等学校化学学报), 1999, **5** 814
- 7 JI Jian (计剑), JI Ren-Tian (季任天), QIU Yong-Xing (邱永兴), *et al.* *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (高等学校化学学报), 1999, **6** 974
- 8 Andrade J D, Smith L M. *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*, Andrade J D Ed. New York Plenum Press, V1, 1987: 271
- 9 Ito Y, Sisido M, Imanishi Y. *J Biomed Mater Res*, 1986, **20** 1157
- 10 Coontreras J, Jones J L. *Br Polym J*, 1980, (Dec), 192
- 11 Wu S. *J Adhesion*, 1973, **5** 39
- 12 ZHANG Hong-Zhi (张鸿志), FENG Jian-Rong (冯建荣), ZHANG Shu-Jie (张书杰), *et al.* *Gaofenzi Tongxun* (高分子通讯), 1987, **6** 470

Surface Property and Blood Compatibility of Biomolecular Modified Polyurethane

CHEN Bao-Lin^{a,b}, JI Jian^b, JI Ren-Tian^b, FENG Lin-Xian^{* b}

(^aDepartment of Chemistry, Hulunbeier College, Hailaer;

^bDepartment of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A series of biomolecular modified polyurethane were prepared. PEU-g-PEO- SO_3Na , PEU-g-PEO- C_{18} , PEU-g-PEO- SO_2Lys , PEU-g-PEO- SO_2Tyr , their surface properties were investigated by contact angle measurement. The polymer-water interface free energy V_{sw} , the contribution of its polarity V_{sv}^p and its non-polarity V_{sv}^n were obtained by using captive bubble method. The results indicate that in the sulfonate modified PEU surface, the value of V_{sw} increased with the content of PEO. When Lys or Tyr was grafted on the end of sulfonate PEU side chain, V_{sw} decreased. The blood compatibility of the biomolecular modified polyurethanes was determined by measurements of platelet adhesion, plasma recalcification time(RTT) and prothrombin time(PTT). All biomolecular modified polyurethanes show good blood compatibility and potential in coating materials in blood contact device.

Keywords bioactive moiety, functionalized polyurethane, contact angle, blood compatibility