

不饱和糖功能单体接枝聚氨酯膜的制备及其血液相容性

杜山山 赵春雨 陈 昊 罗时文 高萌萌 辛志荣*

(烟台大学化学化工学院 山东 烟台 264005)

摘 要 通过葡萄糖、丙烯酸羟乙酯和丁二胺反应,制备了含不饱和和双键的糖基功能单体。采用傅里叶红外光谱和核磁共振氢谱对合成的产物进行结构表征确定。采用紫外光引发接枝聚合技术,将制备的不饱和糖单体接枝聚合到聚氨酯膜的表面,以衰减全反射模式下傅里叶红外光谱对表面接枝反应进行了确认。通过静态水接触角实验和血小板黏附实验,分别对改性聚氨酯膜表面的亲水性和血液相容性进行了研究,结果表明,改性聚氨酯膜表面的接触角从 86° 降低到 45° ,血小板的粘附量由 14.36×10^3 cells/mm² 减少到 2.57×10^3 cells/mm²,亲水性明显增强,血液相容性显著改善。

关键词 糖功能单体;聚氨酯;紫外光引发接枝聚合;血小板粘附

中图分类号:O647

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)04-0412-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.04.150259

由于具有优良的化学稳定性和机械性能(如弹性高和耐磨性好),聚氨酯(PU)作为一类常用的聚合物基底材料,在医疗器械和人工器官等基础生物材料领域被广泛研究^[1-2]。虽然该类材料表现出许多优良的特性,但是当聚氨酯作为一种疏水性医学材料与血液或血清长时间接触时,就会导致血浆蛋白质的吸附和血小板粘附、激活,并进一步引发不同程度的凝血等不良反应^[3-4]。上述问题的存在严重制约了聚氨酯基底材料在血液接触、存储等实际医学的应用。因此,在不影响其整体性能的前提下改善聚氨酯基材的血液相容性引起了研究人员的极大兴趣。

实现材料改性的技术主要有材料本体改性和表面改性两种途径^[5-6]。其中,表面改性在能维持材料本体良好力学性能及加工性能的同时,还可以改善材料表面的亲水性、生物相容性等性能,因而被广泛采用。表面改性可以通过等离子体^[7-8]、紫外辐照^[9-10]、臭氧^[11-12]和氧化还原^[13]等多种引发方式来实现。其中紫外辐照技术引发的光化学处理技术,具有反应速度快、加工成本低、设备简单、易于工业化^[9]等优点,是一种最有前途的方法^[14]。目前,利用紫外辐照技术可以很便捷的将各种功能单体和物质,如聚(乙二醇)^[15-16]、聚(*N*-乙烯基吡咯烷酮)^[17]、糖聚合物^[18-19]、透明质酸^[20-21]和两性离子材料^[22-23]等固定在材料的表面,从而改变聚合物材料的表面性能并提高其血液相容性。

糖基功能单体作为一种类似于天然糖类的多羟基类物质,具有优越的生物相容性、蛋白质识别性等特点。研究表明,相对于传统的环状闭合式结构,具有开放链式结构的乙烯基糖类单体在提高材料表面性能方面具有更强的优势^[24]。开放链式糖类单体表面改性材料在细胞培养、人工器官、药物输送等领域有着重要应用^[24]。因此,本文采用来源广泛且亲水性好的葡萄糖为亲水物质,制备了具有线形结构的不饱和糖功能单体。通过紫外光引发接枝的方法,将不饱和糖功能单体直接接枝聚合到聚氨酯膜表面,并采用控制接枝时间的方式来实现其接枝密度的有效调控。通过静态水接触角实验和血小板粘附实验,对改性后聚氨酯的亲水性和血液相容性进行了评价。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

葡萄糖酸内酯、1,4-丁二胺、丙烯酸羟乙酯、二苯甲酮(BP),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;对硝基苯基氯甲酯,分析纯,北京市百灵威科技有限公司;聚氨酯颗粒料(2363-75D),上海路博润

2015-07-22 收稿,2015-09-28 修回,2015-12-17 接受

国家自然科学基金(21404088)、山东省自然科学基金(ZR2015EM036)资助项目

通讯联系人:辛志荣,副教授; Tel:0535-6902063; E-mail:xinzhirong2012@126.com; 研究方向:医用高分子材料

公司;三乙胺、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、二甲基亚砷、甲醇,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;四氢呋喃,分析纯,西陇化工股份有限公司;对苯二酚,分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;磷酸盐缓冲溶液(PBS,0.1 mol/L,pH = 7.4),上海鼎国生物技术有限公司。Verte70 型傅里叶红外光谱议(德国 Bruker 公司);AV400NMR 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司);JC200OD1 型接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司);XL 30 ESEM FEG 型场发射扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)。

1.2 HEAG 功能化聚氨酯膜的制备

1.2.1 2-[(((4-*D*-葡萄糖酰胺-*N*-基) 丁基) 氨基) 羰基) 氧基] 丙烯酸羟乙酯(HEAG) 的制备 首先制备 *N*-4-(氨基丁基)-*D*-葡萄糖酰胺(NABG):称取 2.5 g(14 mmol) 葡萄糖酸内酯溶于 20 mL 二甲基亚砷中,在 3 h 内逐滴加入到盛有 2.47 g(28 mmol) 的 1,4-丁二胺和 20 mL 二甲基亚砷的三口烧瓶中,室温搅拌过夜。反应混合物用大量的三氯甲烷沉淀、过滤并用丙酮冲洗,收集白色沉淀,冷冻干燥后得到白色的粉末状 NABG。反应路线如图 1A 所示。

然后制备 2-(((4-硝基苯氧基) 羰基) 氧基) 乙基丙烯酸酯(HEAN):将丙烯酸羟乙酯 1.63 g(14 mmol)、三乙胺 1.42 g(14 mmol)、四氢呋喃(20 mL) 置于圆底烧瓶中。当溶液温度平衡在 0 ℃ 时,对硝基苯基氯甲酸酯 2.82 g(14 mmol) 的 THF(25 mL) 溶液在 2 h 内边搅拌边滴加到混合液中,反应 16 h。移除所形成的三乙胺氯化物过滤,常温下蒸发除去 THF。粗产品 HEAN 在冷的甲醇中结晶 3 次。

最后制备 HEAG:2.66 g(10 mmol) 的 NABG 和对苯二酚(0.1 ~ 0.2 g) 在 0 ℃ 下缓慢加入到 HEAN 2.81 g(10 mmol) 的 DMSO(10 mL) 溶液中,滴加完毕后升温至 30 ℃,搅拌 2 h。反应混合液在大量的二氯甲烷中沉淀析出,过滤,丙酮冲洗得到白色固体。

1.2.2 聚氨酯表面接枝 HEAG 称取一定量的聚氨酯颗粒料溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中(20%),在 100 ℃ 下搅拌 2 h 使粒料完全溶解。将溶解后的溶液倾倒入于干净的玻璃板上,置于 60 ℃ 下干燥,直至溶剂完全挥发。将 PU 膜从玻璃板上小心取下后裁剪成 1.0 cm × 1.2 cm 的膜片,用超纯水和无水乙醇交替超声清洗,真空干燥备用。将 PU 膜放入 DT-03 等离子体装置中,在 10 Pa 氧气、等离子功率为 120 W 条件下处理 100 s。在 PU 膜表面滴加 50 μL 质量分数为 10% 的 HEAG 水溶液,然后盖上石英片。采用夹层紫外法,放入紫外灯箱(高压汞灯,400 W,主波长 380 nm) 下照射 10 min。将改性膜(即 PU-g-HEAG) 取出,用超纯水和乙醇超声清洗,真空干燥。反应路线如图 1B 所示。

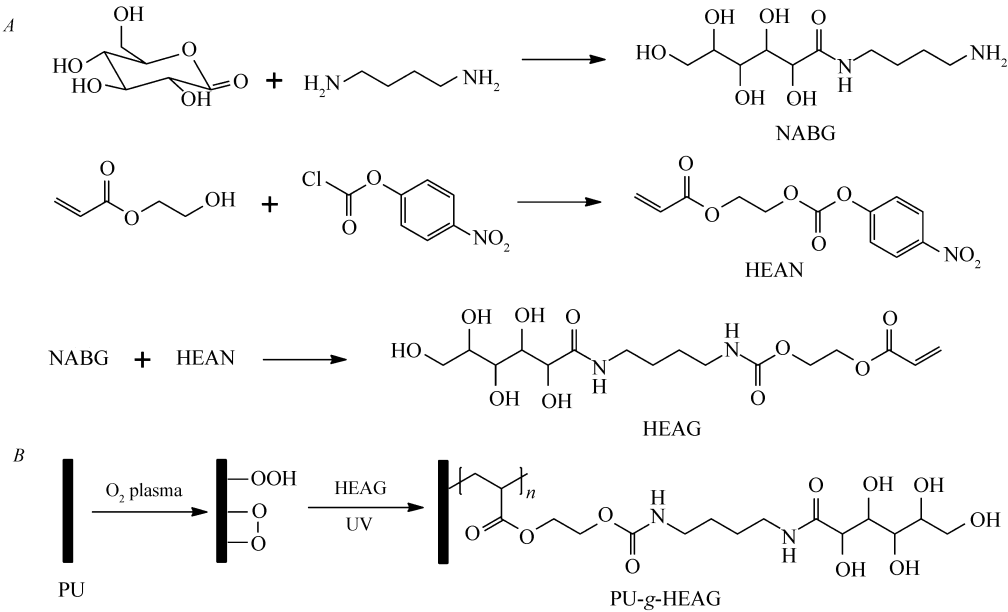


图 1 HEAG 的反应路线图(A)和接枝聚氨酯膜的制备(B)

Fig. 1 Synthetic route of HEAG(A) and preparation of grafting of PU(B)

1.3 性能测试

1.3.1 接触角测试 采用 DSA-10MKZ 液滴形状分析仪测试材料表面的接触角。室温下,在膜表面滴 2.0 μL 的超纯水,并通过相应程序测定接触角,每个样品平行测 3 次,求取平均值。

1.3.2 血小板测试 PU 原膜与改性的 PU 膜置于 PBS 溶液中浸泡 2 h,将膜取出,在膜的表面滴 20 μL 来自兔子的新鲜血浆通过 1000 rpm 离心 15 min 的血小板,放入 37 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中孵化 60 min。60 min 后用 PBS 清洗膜,粘附的血小板用质量分数为 2.5% 的戊二醛溶液在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 10 h。然后用一系列的乙醇/水混合溶液(体积分数为 30%、50%、70%、90% 和 100% 乙醇)每次浸泡 30 min 进行梯度脱水。改性的聚氨酯膜用场发射扫描电子显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱结构表征

图 2 谱线 *a* 为 NABG 的红外谱图。由图可见,3640 ~ 3300 cm^{-1} 区域为 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动峰,2935 和 2870 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的不对称和对称伸缩振动峰,1651 cm^{-1} 为酰胺羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,1548 cm^{-1} 为酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 面内弯曲振动,1436 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的变形振动峰,1316 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰,1088 cm^{-1} 为仲醇 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰,1027 cm^{-1} 为伯醇 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰^[18,25]。

图 2 谱图 *b* 为 HEAN 的红外谱图。由图可见,3088 cm^{-1} 为芳基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰,2966 cm^{-1} 为烷基 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,1727 cm^{-1} 为共轭酯 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,1618、1595 和 1493 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩振动谱带,1526 和 1350 cm^{-1} 为芳香硝基 $\text{N}=\text{O}$ 不对称和对称伸缩振动峰,1221 cm^{-1} 为芳香 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰,1185 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,861 cm^{-1} 为苯环对-二取代 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动峰^[18,25]。

图 2 谱图 *c* 为 HEAG 的红外谱图。由图可见,3506 cm^{-1} 为氨基 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,3327 cm^{-1} 为氢键 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰,2938 cm^{-1} 为烷基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰,1726 cm^{-1} 为共轭酯中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,1693 和 1651 cm^{-1} 为酰胺羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,1541 cm^{-1} 为酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 面内弯曲振动峰,1273 和 1205 cm^{-1} 为酯的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动峰,1098 cm^{-1} 为仲醇 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰,1037 cm^{-1} 为伯醇 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。上述红外峰的归属与文献[18]、[25]保持一致,由此证明 NABG 与 HEAN 反应得到 HEAG。

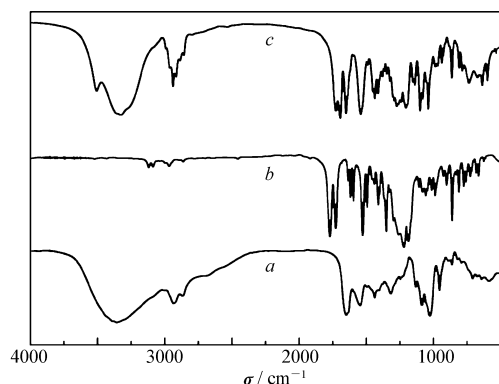


图 2 NABG(*a*)、HEAN(*b*)和 HEAG(*c*)的红外谱图
Fig. 2 FTIR spectra of NABG(*a*), HEAN(*b*) and HEAG(*c*)

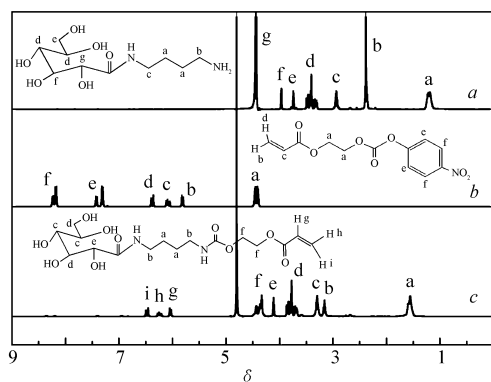


图 3 NABG(*a*)、HEAN(*b*)和 HEAG(*c*)的 ^1H NMR 谱图
Fig. 3 ^1H NMR spectra of NABG(*a*), HEAN(*b*) and HEAG(*c*)

2.2 ^1H NMR 表征

图 3 谱图 *a* 为 NABG 的核磁谱图,NABG 的化学位移(δ):1.15 ~ 1.35(*q*,4H, $-\text{CH}_2$),2.45(*s*,2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$),2.93(*s*,2H, $-\text{CH}_2\text{NH}-$),3.25 ~ 3.57(*q*,2H, $-\text{CHOH}$),3.75(*s*,2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$),3.85 ~ 3.97(*d*,H, $-\text{CHOH}$),4.44(*s*,H, $-\text{CHOH}$)^[25]。

图 3 谱图 *b* 为 HEAN 的核磁谱图,HEAN 的化学位移(δ):4.43(*m*,4H, $-\text{CH}_2$),5.79(*m*,1H,

$\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.05 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.44 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 7.20 ~ 7.49 (m, 2H, Ar—H), 8.20 (m, 2H, $\text{O}_2\text{N}-\text{Ar}-\text{H}$)^[25]。

图3 谱图c为 HEAG 的核磁谱图, HEAG 的化学位移(δ): 1.56 (s, 4H, $-\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 3.11 (s, 4H, CONHCH_2-), 3.30 (s, 2H, $-\text{CHOH}$), 3.55 ~ 3.88 (m, 3H, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHOH}$), 4.11 (s, H, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CONH}$), 4.23 ~ 4.53 (m, 4H, CH_2COO ; d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.20 ~ 6.31 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.43 ~ 6.52 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)^[26]。所制备单体的质子峰特征位移与文献^[26]一致, 由此证明成功地制备了目标产物。

2.3 PU-g-HEAG 膜的红外谱图

图4 为 PU-g-HEAG 的红外谱图, 聚氨酯聚合物分子结构中含有较为复杂的官能团, 除了含有一NH—COO—特征基团外, 同时还存在有酯基、醚基、烃基、芳香基、脲基和酰胺等基团, 其红外谱图中也相应出现了大量的吸收峰。HEAG 的分子结构特征基团很大程度上与 PU 相同或类似, 如二者均含有一NH—COO—基团^[18,27], 因此, 接枝反应发生后, PU-g-HEAG 样品在 3500 cm^{-1} 左右的吸收峰(O—H伸缩振动峰)明显的增加。这可能归因于多羟基结构糖基物质在材料表面的存在^[25]。

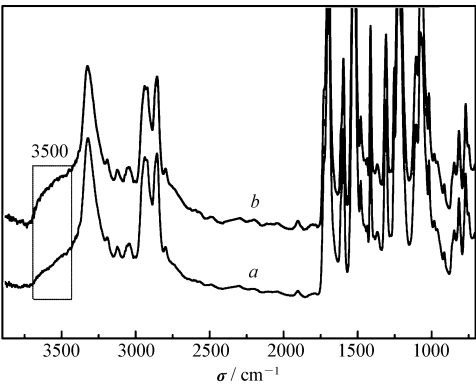


图4 PU-g-HEAG 的红外谱图
Fig. 4 FTIR spectra of PU-g-HEAG
a. the virgin PU film; b. PU-g-HEAG

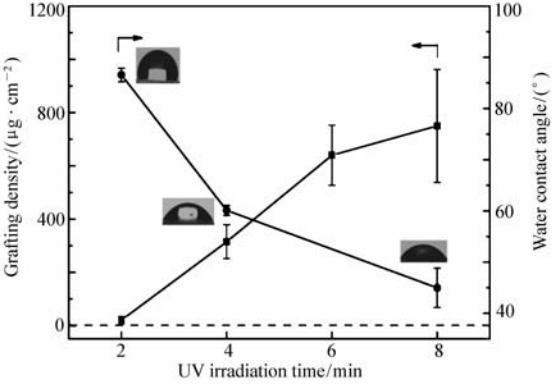


图5 PU-g-HEAG 的接枝密度及接触角
Fig. 5 Grafting density and water contact angle of PU-g-HEAG

2.4 PU-g-HEAG 的接枝密度及接触角

为了进一步验证 HEAG 已固定在材料表面, 接着对 PU 的接枝密度和表面接触角变化进行了系统考察。首先 HEAG 单体浓度为 10% (质量分数) 时, 考察了紫外接枝时间对接枝密度的影响。由图5可知, 在 2 ~ 6 min 内, 接枝密度随紫外照射时间的延长而迅速增加。当接枝时间大于 6 min 后, 接枝密度增加速度有所减慢。这是由于聚氨酯表面的引发剂在膜表面的接枝位点有限, 随着紫外照射时间的增加, 接枝位点因被占据而随之减少, 从而导致在超过一定时间后接枝量缓慢增加。由此, 可以通过接枝时间的控制来实现糖基功能单体在表面接枝密度的调控。聚氨酯原膜的接触角为 86°, 在紫外照射 4 min 的 PU 膜的接枝密度为 $315\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 其对应的接触角为 60°。而紫外照射 8 min 时的接枝密度为 $750\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 其对应的接触角为 45°。由此可见, 随着接枝时间的增加, 接枝密度逐渐变大, 其接触角表现出逐渐减小的趋势。这说明, 在大量的 HEAG 引入聚氨酯膜表面后, 由于 HEAG 结构中大量亲水基团羟基的存在, 改性表面的亲水性逐渐增强, 接触角逐渐减小。因此, 综合考虑接枝密度以及接触角的变化, 验证了前文提到的的接枝反应确实发生了。

2.5 血小板粘附

材料与血液接触时, 血浆蛋白首先粘附到材料表面, 随后暴露活性位点从而与血小板细胞膜上的整合素特异性结合, 造成血小板的粘附和激活, 并释放大量的 ATP 和凝血因子, 最终导致血小板聚集引发凝血, 以至形成血栓^[28]。考虑到血小板在整个过程中发挥的重要作用, 因而研究血小板在表面上的粘附情况是评价血液相容性的重要手段。

为了评价不饱和糖物质改性材料与血小板的作用情况, 本文从血小板粘附数量和粘附形态变化两

个方面进行考察。血小板粘附数量,用以评价材料表面的血小板粘附功能,而血小板在材料表面的粘附形态,则用于评价材料表面对血小板诱导激活的程度。研究表明,当血小板在材料表面激活时,其形态会发生一系列的连续变化,未激活的血小板呈现圆盘状,随着血小板的激活,血小板内部发生复杂的变化,不断的纤维聚合物和解聚形成血小板伸展出的丝状伪足,此时的血小板称之为树突状或伪足化。随后板状伪足在丝状伪足之间展开形成板状伪足,使得血小板完全铺展^[29]。

通过 SEM 照片可知,PU 原膜上粘附大量的血小板(14.36×10^3 cells/mm²),且血小板的形貌为完全扩散状,处于激活状态(图 6A)。大量激活状态的血小板的存在,往往会造成材料使用过程中凝血、溶血等不良反应的发生,从而降低材料的血液相容性。在 PU 膜表面引入接枝量为 315 μg/cm² 的 HEAG 时,粘附的血小板数量为 8.72×10^3 cells/mm²,与 PU 原膜相比明显减少,且血小板处于未激活状态(图 6B)。这说明改性表面表现出了一定抗血小板粘附效果。但是当接枝量增加到 750 μg/cm² 时,PU-g-HEAG 膜上粘附了更少的血小板(2.57×10^3 cells/mm²),且处于未激活状态(图 6C)。这就意味着随着紫外照射时间的延长,改性聚氨酯膜的表面接枝密度增加,从而引入的羟基量增加,亲水性增强,减少了血小板粘附机率和血小板激活程度。血小板粘附实验结果表明,HEAG 引入聚氨酯膜表面后,聚氨酯膜的血液相容性得到了明显的改善。

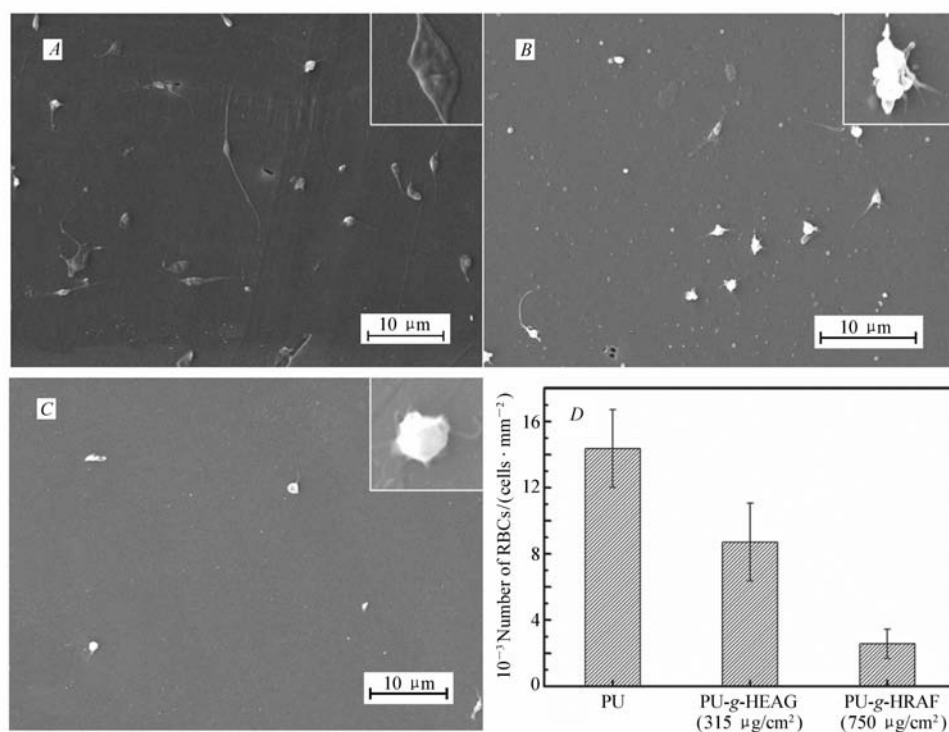


图 6 不同聚氨酯膜的血小板粘附 SEM 照片和对应的血小板的数量

Fig. 6 SEM images of platelets adhesion(A,B,C) and corresponding numbers of platelets(D)

A. PU film; B. PU-g-HEAG (315 μg/cm²); C. PU-g-HEAG (750 μg/cm²)

3 结 论

以葡萄糖酸内酯、丁二胺和丙烯酸羟乙酯为起始物,制备了具有线形结构的不饱和糖单体—HEAG,并通过紫外光引发接枝聚合的方法将其接枝到 PU 膜表面。通过改变紫外光引发时间可以实现 HEAG 在聚氨酯表面接枝密度的调控。研究表明,当紫外光引发时间控制在 8 min 时,PU-g-HEAG 的接枝密度可达到 750 μg/cm²,其接触角由原膜的 86° 降低到 45°。另外,血小板在 PU-g-HEAG (750 μg/cm²) 样品表面的粘附量明显减少,而且粘附血小板的激活程度得到有效控制。利用线形结构不饱和糖功能单体的表面接枝改性,提高了材料表面亲水性并抑制血小板粘附和激活,有助于改善聚氨

酯基质的血液相容性,并拓宽其在医用材料领域(如血液输送、存储)的应用。

参 考 文 献

- [1] Schreader K J, Bayer I S, Milner D J, *et al.* A Polyurethane-Based Nanocomposite Biocompatible Bone Adhesive[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, **127**(6):4974-4982.
- [2] Alves P, Cardoso R, Correia T R, *et al.* Surface Modification of Polyurethane Films by Plasma and Ultraviolet Light to Improve Haemocompatibility for Artificial Heart Valves[J]. *Colloid Surf B*, 2014, **113**:25-32.
- [3] Williams D F. On the Mechanisms of Biocompatibility[J]. *Biomaterials*, 2008, **29**(20):2941-2953.
- [4] Tan D S, Li Z, Yao X L, *et al.* The Influence of Fluorocarbon Chain and Phosphorylcholine on the Improvement of Hemocompatibility: A Comparative Study in Polyurethanes[J]. *J Mater Chem B*, 2014, **2**(10):1344-1353.
- [5] Muppalla R, Rana H H, Devi S, *et al.* Adsorption of Ph-Responsive Amphiphilic Copolymer Micelles and Gel on Membrane Surface as an Approach for Antifouling Coating[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **268**:355-367.
- [6] SHI Qiang, LUAN Shifang, JIN Jing, *et al.* Hemocompatibility of Commodity Polymers Modified with Chemical and Biological Method[J]. *Mater China*, 2014, **33**(4):212-223(in Chinese).
石强, 栾世方, 金晶, 等. 通用高分子材料的化学和生物改性及其血液相容性研究[J]. 中国材料进展, 2014, **33**(4):212-223.
- [7] Zanini S, Riccardi C, Grimoldi E, *et al.* Plasma-Induced Graft-Polymerization of Polyethylene Glycol Acrylate on Polypropylene Films: Chemical Characterization and Evaluation of the Protein Adsorption[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2010, **341**(1):53-58.
- [8] Xiu K M, Cai Q, Li J S, *et al.* Anti-Fouling Surfaces by Combined Molecular Self-Assembly and Surface-Initiated Atrp for Micropatterning Active Proteins[J]. *Colloid Surf B*, 2012, **90**:177-183.
- [9] Deng J P, Wang L F, Liu L Y, *et al.* Developments and New Applications of Uv-Induced Surface Graft Polymerizations[J]. *Prog Polym Sci*, 2009, **34**(2):156-193.
- [10] Zhao H Y, Feng Y K, Guo J T. Grafting of Poly(Ethylene Glycol) Monoacrylate onto Polycarbonateurethane Surfaces by Ultraviolet Radiation Grafting Polymerization to Control Hydrophilicity[J]. *J Appl Polym Sci*, 2011, **119**(6):3717-3727.
- [11] Shan B, Yan H, Shen J, *et al.* Ozone-Induced Grafting of a Sulfoammonium Zwitterionic Polymer onto Low-Density Polyethylene Film for Improving Hemocompatibility[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, **101**(6):3697-3703.
- [12] Li W H, Liu P B, Zou H W, *et al.* Ph Sensitive Microporous Polypropylene Membrane Prepared through Ozone Induced Surface Grafting[J]. *Polym Adv Technol*, 2009, **20**(3):251-257.
- [13] Zhao J, Shi Q A, Yin L G, *et al.* Polypropylene Modified with 2-Hydroxyethyl Acrylate-G-2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine and Its Hemocompatibility[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **256**(23):7071-7076.
- [14] Deng J P, Yang T W, Ranby B. Surface Photografting Polymerization of Vinyl Acetate(Vac), Maleic Anhydride, and Their Charge Transfer Complex. Vac(2)[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, **77**(7):1522-1531.
- [15] Sugiura S, Edahiro J I, Sumaru K, *et al.* Surface Modification of Polydimethylsiloxane with Photo-Grafted Poly(Ethylene Glycol) for Micropatterned Protein Adsorption and Cell Adhesion[J]. *Colloid Surf B*, 2008, **63**(2):301-305.
- [16] Li X M, Luan S F, Yang H W, *et al.* Surface Modification of Poly(Styrene-*B*-(Ethylene-Co-Butylene)-*B*-Styrene) Elastomer via Photo-Initiated Graft Polymerization of Poly(Ethylene Glycol)[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **258**(7):2344-2349.
- [17] Luan S F, Zhao J, Yang H W, *et al.* Surface Modification of Poly(Styrene-*B*-(Ethylene-Co-Butylene)-*B*-Styrene) Elastomer via Uv-Induced Graft Polymerization of *N*-Vinyl Pyrrolidone[J]. *Colloid Surf B*, 2012, **93**:127-134.
- [18] Xin Z R, Du B B, Yan S J, *et al.* Surface Modification of Polyurethane via Covalent Immobilization of Sugar-Based Trisiloxane Surfactants[J]. *Des Monomers Polym*, 2015, **18**(3):284-294.
- [19] Xin Z R, Yan S J, Du B B, *et al.* On Properties of Graft Copolymers of Lldpe and Novel Fluorine Surfactants Obtained via Reactive Extrusion[J]. *Des Monomers Polym*, 2014, **17**(8):746-752.
- [20] Cen L, Neoh K G, Kang E T. Surface Functionalization of Electrically Conductive Polypyrrole Film with Hyaluronic Acid[J]. *Langmuir*, 2002, **18**(22):8633-8640.
- [21] Li X M, Luan S F, Shi H C, *et al.* Improved Biocompatibility of Poly(Styrene-*B*-(Ethylene-Co-Butylene)-*B*-Styrene) Elastomer by a Surface Graft Polymerization of Hyaluronic Acid[J]. *Colloid Surf B*, 2013, **102**:210-217.
- [22] Zhao J, Shi Q A, Luan S F, *et al.* Improved Biocompatibility and Antifouling Property of Polypropylene Non-Woven Fabric Membrane by Surface Grafting Zwitterionic Polymer[J]. *J Membr Sci*, 2011, **369**(1/2):5-12.
- [23] Song L J, Zhao J, Luan S F, *et al.* Fabrication of a Detection Platform with Boronic-Acid-Containing Zwitterionic Polymer Brush[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(24):13207-13215.
- [24] Yang Q, Xu ZK, Dai ZW, *et al.* Surface Modification of Polypropylene Microporous Membranes with a Novel Glycopolymer[J]. *Chem Mater*, 2005, **17**(11):3050-3058.
- [25] Bordegé V, Muñoz-Bonilla A, León O, *et al.* Glycopolymers with Glucosamine Pendant Groups Copolymerization, Physico-

- Chemical and Interaction Properties[J]. *React Funct Polym*, 2011, **71**:1-10.
- [26] Cerrada M L, Bordege V, Munoz-Bonilla A, *et al.* Amphiphilic Polymers Bearing Gluconolactone Moieties: Synthesis and Long Side-Chain Crystalline Behavior[J]. *Carbohydr Polym*, 2013, **94**(2):755-764.
- [27] Choi H S, Kim Y S, Zhang Y, *et al.* Plasma-Induced Graft Co-Polymerization of Acrylic Acid onto the Polyurethane Surface[J]. *Surf Coat Technol*, 2004, **182**(1):55-64.
- [28] Brass L F. Thrombin and Platelet Activation[J]. *Chest*, 2003, **124**(3):18s-25s.
- [29] Skoglund C, Wettero J, Skogh T, *et al.* C-Reactive Protein and C1q Regulate Platelet Adhesion and Activation on Adsorbed Immunoglobulin G and Albumin[J]. *Immunol Cell Biol*, 2008, **86**(5):466-474.

Preparation and Hemocompatibility of Polyurethane Films Grafted with an Unsaturated Sugar-Based Functional Monomer

DU Shanshan, ZHAO Chunyu, CHEN Hao, LUO Shiwen, GAO Mengmeng, XIN Zhirong*
(Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai, Shandong 264005, China)

Abstract A sugar-based functional monomer containing double bond was synthesized by the reaction of *D*-glucose, hydroxyethyl acrylate and 1,4-butanediamine. The as-prepared compound was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR). The unsaturated sugar monomer was grafted onto the surface of polyurethane (PU) films by UV-induced grafting polymerization. The surface grafting polymerization was confirmed by FTIR in the attenuated total reflection mode (ATR-FTIR). Water contact angle measurement and platelet adhesion were used to study the hydrophilicity and hemocompatibility of the modified PU films, respectively. It is found that the contact angle of modified PU films decreases from 86° to 45° , and the amount of platelet adhesion is reduced from 14.36×10^3 cells/ mm^2 to 2.57×10^3 cells/ mm^2 . The hydrophilicity of the modified PU films is obviously enhanced and a more hemocompatible interface can be obtained between the film and the biomolecules.

Keywords sugar functional monomer; polyurethane; UV-induced graft polymerization; platelet adhesion

Received 2015-07-22; Revised 2015-09-28; Accepted 2015-12-17

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21404088), the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2015EM036)

Corresponding author: XIN Zhirong, associate professor; Tel: 0535-6902063; E-mail: xinzhirong2012@126.com; Research interests: medical polymer materials