

X 射线不透性体温固化聚氨酯髓核假体材料的研究*

张智华 曲伟强 庾新林**

(清华大学教育部先进材料重点实验室 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 为了制备 X 光可显影且可以体温固化的聚氨酯,合成了 *N,N'*-双(1,3-二羟基丙基)-2,3,5,6-四碘对苯二甲酰胺(BDTIP)含碘四元醇,将其作为聚氨酯固化的交联剂和 X 光显影剂,与聚氨酯预聚物混合反应得到一种新的可用于人工髓核假体的材料.利用红外光谱监测 BDTIP 的反应程度;利用 X 射线对不同 BDTIP 含量的聚氨酯材料的显影效果进行评定;利用噻唑蓝(MTT)比色法测试材料细胞毒性,并对具有不同碘含量聚氨酯材料的力学性能进行了对比研究.结果表明,碘的加入对聚氨酯的显影效果有很好的促进作用,较低碘含量(0.2 wt%)的聚氨酯材料即有较好的 X 光显影效果,而且此时聚氨酯依然保持较好的力学性能;MTT 法测试表明含 BDTIP 的聚氨酯材料不具有细胞毒性.

关键词 聚氨酯,含碘多元醇,X 射线不透性,人工髓核

聚氨酯材料因具有良好的力学性能和生物相容性而被广泛用作生物医用材料^[1].最近,利用可体温固化的聚氨酯作为人工髓核材料的研究引起越来越多的关注.由于现代人生活和工作方式的改变,因脊柱退化导致的腰痛病发病率越来越高,六成以上的成年人在一生中会受到腰痛的困扰^[2].目前常用的治疗方式是基于脊柱融合的原理,如椎间融合术等.但这类方法都是以破坏人体脊柱运动功能为代价,手术后运动功能丧失.为此,人工髓核置换作为一种新的治疗方式被提出并受到广泛关注^[3].

人工髓核置换的基本原理是将液体可固化材料植入椎间隙中原位固化,以代替退化的髓核的生理功能.由此可见,液体可固化聚氨酯是最有应用前景的材料.大量研究也已经表明聚氨酯在快速固化、力学性能匹配、生物稳定性等方面能够满足人工髓核微创植入和使用需要^[4-6].但是,聚氨酯由于不具有 X 光可显影性,给手术和随后的监测评估带来困难,成为目前急需解决的问题之一.

在医学影像诊断技术中,X 射线诊断检查是一种简单低成本的检测及评估植入材料形态及位置的方法.但是聚氨酯材料只含有 C、H、O、N 等低电子密度和低比重的元素而不能被 X 射线检测.目前商业上使用的 X 射线不透性聚氨酯材料是通过添加硫酸钡或螯合重金属盐等显影剂制备

而成^[7-9].但是这些添加剂会降低聚氨酯的力学性能并加速聚氨酯的老化,一旦从聚氨酯基体中脱出会带来不可预知的健康风险.

将碘作为显影元素并以化学键的形式固定到聚氨酯中是最近几年发展起来的一种新方法^[10].选择碘作为 X 光显影元素是因为其具有如下优势:碘原子序数较高,显影效果好.含碘小分子化合物作为 X 光显影剂已经被广泛应用于临床^[11].有关含碘化合物的生理反应研究较多,尤其是需要长期检测的生理反应如遗传毒性等^[12].这些研究成果可以为含碘高分子研究提供参考;将碘固定在高分子链上也有利于避免含碘小分子显影剂的毒副作用^[13-15].因为以化学键固定的碘释放缓慢,对肾脏等的毒性将大大减小.但是目前有关含碘聚氨酯的研究还只是刚刚开始.有关含碘聚氨酯的结构设计和合成,以及含碘单元对聚氨酯结构和性能的影响都还需要大量研究.

本文合成了一种四碘苯类化合物 *N,N'*-双(1,3-二羟基丙基)-2,3,5,6-四碘对苯二甲酰胺(BDTIP).并将其作为 X 射线显影剂和交联剂与含有过量异氰酸根的聚酯型聚氨酯(PEU)预聚物反应来合成一种新型聚氨酯显影材料(I-PEU),具体合成路线如图 1.利用 X 射线检测材料的显影效果,利用噻唑蓝(MTT)比色法测试材料细胞毒性,并对具有不同碘含量聚氨酯材料的显影效

* 2011-08-19 收稿,2011-09-08 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174078)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

tuoxl@mail.tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11278

果、力学性能进行了对比研究.

1 实验部分

1.1 主要实验原料

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 纯度 >97%, 烟台万华聚氨酯股份有限公司; 聚四氢呋喃二醇 (PTMG, 相对分子质量为 650), 工业级, 德国巴斯夫公司; 1,4-丁二醇 (BDO), 纯度 99%, 进口分装, 阿法埃莎 (天津) 化学有限公司; 聚二甲基硅氧烷 (PDMS, 分子量 944), 工业级, 日本三菱商事

公司; 三乙醇胺 (TEA), 纯度 >85%, 天津市博迪化工有限公司; 有机铋催化剂, 美国领先化学公司; 2-氨基-1,3-丙二醇, 纯度 99%, 阿法埃莎 (天津) 化学有限公司; 对苯二甲酸, 分析纯, 天津南开允公合成技术有限公司; 碘, 分析纯, 北京化工厂; *N,N*-二甲基乙酰胺, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氯化亚砷, 分析纯, 北京东方龙顺化学合成技术开发中心; 发烟硫酸, 分析纯, 北京市李遂化工厂.

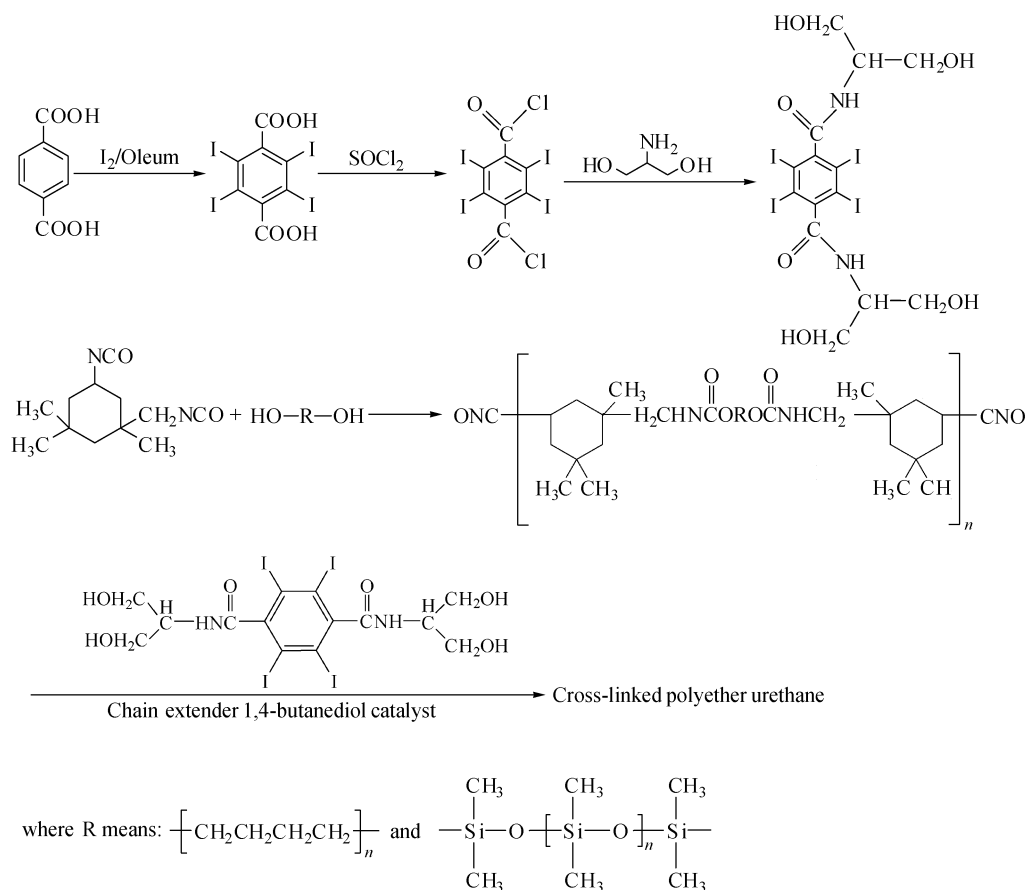


Fig. 1 The synthetic route of BDTIP and I-PEU

1.2 含碘扩链剂 *N,N'*-双(1,3-二羟基丙基)-2,3,5,6-四碘对苯二甲酰胺 (BDTIP) 的合成

BDTIP 的合成参照文献 [16] 方法进行. 在 100 mL 三口烧瓶中加入 15 mL 发烟硫酸 (50% SO_3) 和 4 g (0.024 mol) 对苯二甲酸, 搅拌升温到 80℃, 直到对苯二甲酸完全溶解在发烟硫酸中. 待对苯二甲酸完全溶解后, 控制温度在 90℃ 以下, 并分批加入 15 g (0.059 mol) 碘, 控制在 2 h 内加完. 并缓慢升温至 100℃, 反应 1 h 后逐步升温, 在 115℃, 130℃, 145℃ 和 160℃ 下分别反应 1 h. 最

后将温度升至 170℃, 保温反应 3 h. 反应完毕, 冷却到室温, 将反应混合物缓慢倒入 200 g 碎冰中. 待碎冰融化后, 加入 200 mL 去离子水, 然后用氢氧化钠 (2 mol/L) 溶液调节 pH 到 10 左右, 过滤除去不溶物. 向滤液中逐滴加入亚硫酸氢钠 (1 mol/L) 溶液除去滤液中的碘, 直到滤液颜色变浅, 然后再滴加浓盐酸, 可看到有淡黄色固体析出. 继续滴加浓盐酸, 调节 pH 到 3 左右. 待沉淀析出完全后, 过滤干燥后得四碘对苯二甲酸 (产率为 70.0%).

将所得 2,3,5,6-四碘对苯二甲酸和 250 mL 氯化亚砷加入到 500 mL 三口烧瓶中,滴加 *N,N*-二甲基甲酰胺 10 滴. 搅拌回流反应 2 h. 减压蒸馏除去氯化亚砷,再加入 100 mL 甲苯后减压蒸馏出甲苯,得到黄色固体四碘对苯二甲酰氯(产率为 97.7%).

将四碘对苯二甲酰氯加入到三口烧瓶中. 将 3.33 mL (0.044 mol) 2-氨基-1,3-丙二醇溶解在 50 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中,再将该溶液加入到四碘对苯二甲酰氯中,再向反应液中加 150 mL *N,N*-二甲基乙酰胺和 5 mL 三乙胺. 搅拌升温到 40℃,反应 40 h. 该反应过程用 TLC (展开剂为 $V(\text{CHCl}_3):V(\text{CH}_3\text{OH}):V(n\text{-C}_7\text{H}_{16})=3:1:1$) 检测,约反应 40 h 后原料点消失. 过滤除去不溶物,减压蒸去溶剂,向所得残留物中加入氯仿有白色固体析出. 过滤干燥后将所得类白色固体用混合溶剂($V(\text{DMF}):V(\text{H}_2\text{O})=3:1$) 重结晶后,干燥,得到白色固体 BDTIP(产率为 30.2%).

1.3 X 射线可显影聚醚型聚氨酯的合成

在装有搅拌器,温度计和氮气保护装置的三口瓶中,按照配比准确加入称量好的 IPDI,PTMG

及 PDMS,其中,PTMG,PDMS 和 BDO 使用前均在 80℃ 下真空干燥 24 h. 80℃ 下,搅拌反应 2~3 h 后,倒出预聚体,冷却至室温后,按比例加入扩链剂 BDO 和 BDTIP,同时加入有机铋催化剂. 体系搅拌均匀后将一部分用匀胶机涂膜,一部分用 10 mL 注射器将球囊(自制,所用材料为邵氏硬度为 70A 的聚醚型聚氨酯,投影椭圆的长轴为 24.7 mm,短轴为 16.4 mm,高约 14 mm)注满,然后置于 37℃ 恒温箱中固化得到 X-射线可显影聚醚型聚氨酯(I-PEU). 本文合成了 4 种以 BDTIP 做交联剂,碘含量不同的 I-PEU 试样,其实际化学反应配比列于表 1. 为了使小分子多元醇尽可能的反应完全,表 1 中总的 NCO 摩尔含量比总的羟基含量略高. 样品的硬段含量(HS)基于 IPDI 和 BDO 在体系中所占的质量百分比,样品的碘含量(I)指碘元素在产物中所占的质量分数,所有数据均由实际投料质量计算所得.

1.4 样品测试及表征

$^1\text{H-NMR}$ 采用 JEOL 公司 ECA-300 核磁共振仪,以 TMS 为内标 25℃ 下测定,溶剂选用 $\text{DMSO-}d_6$.

Table 1 Chemical compositions of I-PEUs with different iodine contents

Sample	IPDI: PTMG: PDMS: BDO: TEA: BDTIP (molar feeding ratio)	NCO/OH (molar feeding ratio)	HS (wt%)	I (wt%)
PEU	6.03:1:1:2.68:0.90:0	1	47.5	0
I-PEU-1	6.24:1:1:2.6:0.84:0.015	1.040	47.9	0.225
I-PEU-2	6.2:1:1:2.56:0.814:0.0252	1.063	47.8	0.381
I-PEU-3	6.2:1:1:2.64:0.924:0.0392	1.017	47.8	0.589
I-PEU-4	6.3:1:1:2.65:0.920:0.0626	1.023	47.5	0.928

采用 Nicolet 2560 型红外光谱仪对制成的聚氨酯薄膜进行红外光谱分析.

X-射线不透性,由于在实际使用中,人工髓核的形状和大小均与球囊样品相差无几,所以不同碘含量的球囊样品直接采用标准临床 X 射线仪(GE, XR/A)测试,以确定样品在实际应用中的显影性. 聚合物树脂所要求的最小射线不透性^[17]应与厚度为 2 mm 的铝板显影性相同(ISO 4049-1978),所以球囊样品的显影性通过将球囊样品与 2 mm 厚的铝板的显影性对照确定.

力学性能测试是将球囊样品直接作为压缩样品,采用 TD-6000B 伺服拉力试验机参照 GBT 1041-2008 对其力学性能进行测定,测试条件为室温,压缩速率为 50 mm/min.

细胞毒性测试的过程如下:在 DMEM(含有

10% 胎牛血清)细胞培养基中进行小鼠成纤维细胞(L929)培养. 样品切成小片状,经清洗、灭菌处理后参考 GB/T16886. 5-2003 标准,按样品质量与浸提介质比例为 0.2 g/mL 加入 3 mL 浸提介质,使液面完全浸没样品,密封后在 37℃ 无菌条件下浸泡 24 h 作为浸提液. 取细胞悬液接种于培养板上,加入 DMEM,每板接种 48 孔,每孔细胞 3×10^3 个,恒温烘箱中培养. 24 h 后使用含 10% 胎牛血清的细胞培养基将浸提液及对照组培养基稀释 50%,每孔加入稀释的浸提液 200 μL ,空白组加入含 10% 胎牛血清的 DMEM 200 μL . 将 3 个培养板置于恒温培养箱内继续培养,每天观察细胞生长情况,于 3,4 和 5 天各取出 1 个培养板,显微镜下观察细胞形态,噻唑蓝(MTT)比色法使用酶联免疫检测仪于 490 nm 处测定各孔吸光度(OD)

值. 根据公式 $RGR = (\text{材料组 OD 均值} / \text{阴性对照组 OD 均值}) \times 100\%$, 按以下标准把 RGR 值转化成六级毒性反应以评定材料毒性程度: $RGR \geq 100\%$ 为 0 级, $RGR 75\% \sim 99\%$ 为 1 级, $RGR 50\% \sim 74\%$ 为 2 级, $RGR 25\% \sim 49\%$ 为 3 级, $RGR 1\% \sim 24\%$ 为 4 级, $RGR 0$ 为 5 级. 其中 0 ~ 1 级为合格, 2 级需结合细胞形态分析综合评定, 3 ~ 5 级为不合格.

2 结果与讨论

2.1 BDTIP 的核磁共振氢谱分析 ($^1\text{H-NMR}$)

BDTIP 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (图 2) 中, 化学位移与 BDTIP 的化学结构相符. 谱图中没有出现苯环上的氢的化学位移峰, 说明苯环上的氢被取代的比较完全, 即碘化反应进行得比较充分. 与羰基相连的亚氨基以及羟基上的 H 的化学位移分别为 $\delta = 8.21, 4.59$; 因为与羟基相连, 亚甲基上的氢化学位移增大为 $\delta = 3.51$ 和 3.64 , 化学位移 $\delta = 3.87$ 处的峰为与亚氨基相连的次亚甲基. 此结果表明上述合成路线得到了较纯的扩链剂 BDTIP.

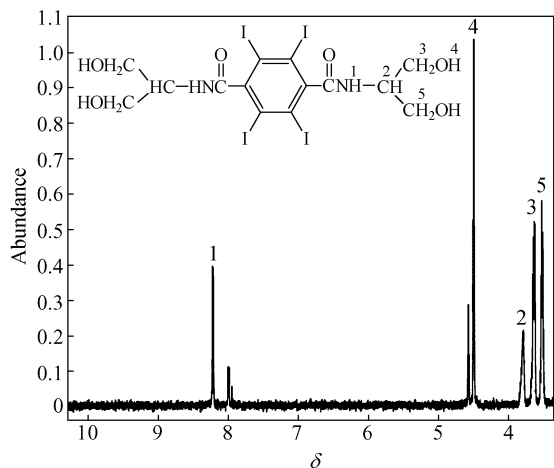


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of BDTIP

2.2 聚合物的结构表征

图 3 为合成产物 PEU 和 I-PEU-4 的红外光谱图. 可以看到 2270 cm^{-1} 处异氰酸酯的吸收峰完全消失, 伯醇羟基 CH_2OH 中的 C-O 单键振动吸收峰在 1043 cm^{-1} 处也没有出现, 这表明, 异氰酸酯基团在扩链剂 BDO 和 BDTIP 加入后全部反应. 此外, 3330 cm^{-1} 为氢键缔合 NH 的伸缩振动峰, 2960 cm^{-1} 为 CH_2 基团的吸收峰, 1700 cm^{-1} 为氨基甲酸酯氢键缔合 C=O 伸缩振动峰, 1530

cm^{-1} 为 C-NH 基团的吸收峰, 1260 cm^{-1} 有 N-C-O 基团的强吸收伸缩振动特征峰, 796 cm^{-1} 处有 O=C-O 变形振动特征峰, 以上特征峰均说明合成材料具有聚醚型聚氨酯结构. 而 1088 cm^{-1} 处 PU 主链中聚硅氧烷 (Si-O-Si) 链段的对称弯曲吸收峰和 1018 cm^{-1} 处硅氧烷主链的伸展吸收峰则表明, 体系中已合成了 PDMS/PTMG 混合二醇基聚氨酯弹性体.

从图中还观察到含碘和不含碘的聚氨酯的吸收特征峰出现的位置基本一致, 这主要是因为 C-I 键振动吸收峰本身很弱, 而本文合成改性聚氨酯材料中所用的 BDTIP 量很少, 所以在红外谱图中没有观察到 C-I 键振动峰.

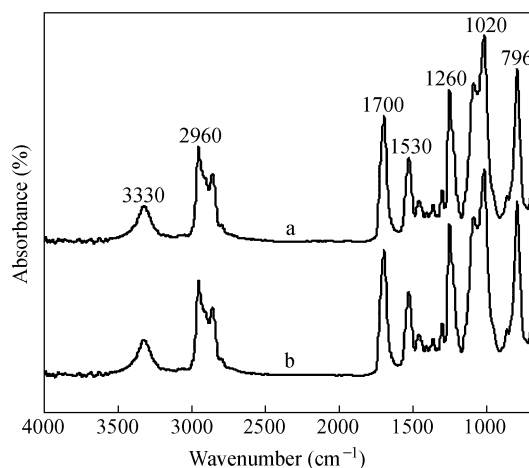


Fig. 3 ATR-FTIR spectra of PEU (a) and I-PEU-4 (b)

2.3 X-射线不透性

为了评估 BDTIP 交联聚氨酯材料的显影效果, 采用 X-射线技术检测所有模拟人工髓核形状的球囊产品, 对其 X-射线显影映射图像进行对照并与不含碘聚氨酯 PEU 和铝板样品进行比较, 如图 4 所示.

从图 4 中可以明显地看到, 球囊样品在 X 射线照射下有很好的显影效果, 与铝板相比, 含碘聚氨酯的映像很清晰, 材料的辐射不透性效果明显. 根据原料配比计算, 即使产物 I-PEU 中碘的含量为 $0.2\text{ wt}\%$ 时, 材料即具有较好的显影效果. 而不含碘的 PEU 显影效果明显较差. 良好的显影效果一方面受益于髓核的较大的体积, 同时也证明 BDTIP 作为聚氨酯用的 X 光显影剂有很好的应用前景.

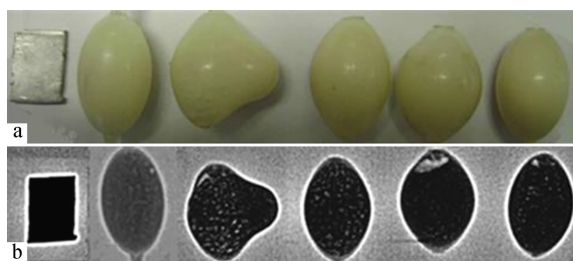


Fig. 4 Images of I-PEUs under normal light (a) and direct X-ray (b)

From left to right, the percent of I is 0, 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.6 wt% and 0.9 wt%, respectively.

2.4 力学性能测试

在实际应用中,人工髓核的形状和大小与本实验制成的球囊样品相似,为了模拟样品在人体中实际的受力效果,评估其力学性能作为人工髓核的可行性,所以直接用球囊样品作力学性能测试.根据测试结果计算得到压缩模量.其中在计算应力时面积选用球囊样品的最大投影面积.表2

Table 2 The compression modulus of polyurethane balloons with different iodine contents

Sample	PEU	I-PEU-1	I-PEU-2	I-PEU-3	I-PEU-4
Compression modulus (MPa)	5.86	8.88	6.86	6.79	6.32
50% Compression stress (MPa)	1.85	4.26	2.47	2.41	2.17

2.5 细胞毒性测试

通过 MTT 比色法测试材料细胞毒性.在 3、4 和 5 天分别对样品各组细胞形态进行观察,可见细胞均贴壁生长,细胞形态多呈菱形或梭形,符合成纤维细胞形态特点.细胞密度随时间推移逐渐增大.测试结果显示,样品 3、4 和 5 天时的细胞相对增值率 RGR (%) 均在 75% 以上,细胞毒性均为 0~1 级,说明材料浸提液对细胞基本没有毒性, N,N' -双(1,3-二羟基丙基)-2,3,5,6-四碘对苯二甲酰胺交联的聚氨酯显影材料是一种无细胞毒性的生物材料,其在一些医用领域将会显示出良好的应用价值.

3 结论

利用合成的 N,N' -双(1,3-二羟基丙基)-

是具有不同碘含量产品 I-PEUs 的压缩模量数据.从表中可以看到,含碘聚氨酯产品与不含碘聚氨酯产品相比,其压缩模量均要高一些,而随着聚氨酯中碘含量的增加,压缩模量有下降的趋势.但是 I-PEU-4 材料的压缩模量(碘含量为 0.9 wt%)为 6.32 MPa,与不含碘的聚氨酯相差不大,这表明加入少量的 BDTIP 对聚氨酯材料的力学性能影响并不显著,粗略计算,一个质量为 100 kg 的人,其脊柱的截面积按 3.14 cm^2 计算时髓核的压缩模量约为 3.12 MPa,所合成的显影聚氨酯可以满足人工髓核的基本力学要求.而且在压力撤除半小时内所有样品均能恢复原状,这证明该材料具有较小的压力永久形变率.因此,通过选择适当的配比以及 BDTIP 的加入量可以合成具有较好压缩性能和显影效果、适合作为人工髓核假体的聚氨酯材料.

2,3,5,6-四碘对苯二甲酰胺(BDTIP)做 X 光显影剂和聚氨酯合成用交联剂,合成了一系列具有不同碘含量的 X 射线不透性聚氨酯髓核假体材料.并利用 X 射线评价了产物的显影效果,添加 BDTIP 的聚氨酯材料的显影效果明显加强,即使在碘含量较小(0.2 wt%)时相应的聚氨酯球囊已具有较好的显影效果;材料细胞毒性测试结果表明含 BDTIP 的 I-PEU 没有细胞毒性;力学实验对比研究表明,当碘含量较少时,对聚氨酯髓核假体的力学性能影响不大.因此通过此种方法,可以制备具有较好力学性能并具有较好显影效果的人工髓核假体聚氨酯生物材料.

REFERENCES

- 1 Lin D T, Yong T H, Fang Y. *Biomaterials*, 2001, 22(12): 1521 ~ 1529
- 2 Fairbank J. *Biochemical Society Transactions*, 2002, 30: 829 ~ 831
- 3 Seguin C A, Grynbas M D, Pilliar R M, Waldman S D, Kandel R A. *Spine*, 2004, 29(12): 1299 ~ 1306
- 4 Wiggins M J, MacEwan M, Anderson J M, Hiltner A. *J Biomed Mater Res*, 2004, 68(4): 668 ~ 683
- 5 Simmons A, Hyvarinen J, Odell R A, Martin D J, Gunatillake P A, Noble K R, Poole-Warren L A. *Biomaterials*, 2004, 25: 4887 ~ 4900
- 6 Zhang Chengyan(张承焱). *World Rubber Industry(世界橡胶工业)*, 2003, 31(5): 45 ~ 48

- 7 Jayakrishnan A, Thanoo B C. J Appl Polym Sci, 1992, 44(4): 743 ~ 748
- 8 Cabasso I, Smid J, Sahni S K. J Appl Polym Sci, 1989, 38(9): 1653 ~ 1666
- 9 Cabasso I, Smid J, Sahni S K. J Appl Polym Sci, 1990, 41(11-12): 3025 ~ 3042
- 10 Xia Weijuan(夏维娟), Tuo Xinlin(庾新林), Lian Yanqing(连彦青), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (4): 369 ~ 374
- 11 Sovak M. Eur Radiol, 1995, 5: 3 ~ 7
- 12 Stacul F. Eur Radiol, 2001, 11: 690 ~ 697
- 13 James N R, Philip J, Jayakrishnan A. Biomaterials, 2006, 27: 160 ~ 166
- 14 James N R, Jayakrishnan A. Biomaterials, 2007, 28: 3182 ~ 3187
- 15 Kiran S, James N R, Joseph R, Jayakrishnan A. Biomaterials, 2009, 30: 5552 ~ 5559
- 16 Zhang Laiguo(张来国), Luo Shineng(罗世能), Xie Minhao(谢敏浩), Liu Xiaoya(刘晓亚), Zou Pei(邹霏), Liu Yaling(刘娅灵), He Yongjun(何拥军). Journal of Southern Yangtze University(Natural Science Edition)(江南大学学报(自然科学版)), 2007, 6(1): 108 ~ 111
- 17 Silberman-Hazony R. Radiopaque polymers. In: Mark HF, Bikales N M, Overberger C G, Menges G, eds. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., Vol. 14. New York: Wiley, 1988. 1 ~ 8

STUDY OF BODY TEMPERATURE CURABLE AND RADIOPAQUE POLYURETHANE FOR PROSTHETIC DISC NUCLEUS

Zhi-hua Zhang, Wei-qiang Qu, Xin-lin Tuo

(Polymer Research Institute, Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A series of radiopaque polyurethanes used for prosthetic disc nucleus were prepared via polycondensation between polyurethane prepolymer and *N, N'*-bis(1,3-dihydroxypropyl)-2,3,5,6-tetraiodoterephthalamide (BDTIP), which was synthesized as crosslinker and X-ray contrast agent. The structure of BDTIP was characterized by ¹H-NMR. Infrared spectroscopy was used to monitor the reaction degree of BDTIP. The developing effect of modified polyurethane was characterized by X-radiography. Meanwhile, the cytotoxicity was tested by the method of thiazolyl blue tetrazolium bromide (MTT) colorimetric assay using mouse fibroblast, and the mechanical properties of radiopaque polyurethanes with different iodine contents were also studied. The results of ¹H-NMR showed that the hydrogen atoms on benzene ring were replaced by iodine completely and expected structure was obtained. Polyether polyurethane structure, demonstrated by FTIR, was also obtained. The X-radiography results showed that polymer had a good radiopacity which is almost equivalent to that of a 2 mm thick aluminum wedge when the iodine content was very small, while the mechanical properties were still excellent. There was nearly no change of compression modulus when the iodine content is low and within half an hour after the compression test the shape of prosthetic disc nucleus were restored to the state before compression, which demonstrated that the addition of BDTIP had little effect on the mechanical properties of prosthetic disc nucleus of polyurethane. The cell proliferation rate (RGR) of all modified polyurethanes was more than 75%, they were all biomaterials without cytotoxicity. This study provides a new modification way for preparing radiopaque polyurethane used for prosthetic disc nucleus.

Keywords Polyurethane, Iodine-containing polyol, X-ray radiopacity, Prosthetic disc nucleus