

磷酸胆碱基共聚物的合成及其稳定聚合物涂层表面的构筑*

高娜¹ 李悦¹ 史素青^{1**} 王彦兵¹ 党媛¹ 徐抗震² 官永宽¹

(¹ 西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室 化学与材料科学学院 西安 710069)

(² 西北大学化工学院 西安 710069)

摘要 设计并合成了侧基分别含有磷酸胆碱(PC)亲水基团和胆固醇(Chol)疏水基团的两亲性二元无规共聚物PMC,用其对疏水基材聚丙烯中空纤维膜(PPHF)表面进行亲水改性,并以疏水基团为十二烷基柔性烷烃的磷酸胆碱基两亲性二元无规共聚物PML为参照聚合物,研究了聚合物涂层加热处理及空气中久置后涂层表面的稳定性.用¹H-NMR和DSC对二元随机共聚物PMC和PML的结构和熔点(T_m)进行测定,用ATR和XPS表征磷酸胆碱基共聚物构筑的两性离子表面的化学成分,用接触角研究其表面亲水性,并用水的动态接触角(DCA)评价涂层表面功能基团重新迁移取向的能力.结果发现,所得二元无规共聚物PMC和PML中组成与投料比相近且PMC的熔点 T_m (190.5℃)远高于PML的(90.3℃);与PML改性PPHF表面相比,PMC-PPHF表面亲水性提高,而且经100℃高温处理2h和空气中放置8个月后,接触角和表面磷元素相对含量基本不发生变化,说明表面功能基团基本不发生重新迁移取向,表面结构稳定性好.

关键词 磷酸胆碱,亲水改性,表面稳定性,表面基团迁移取向

磷酸胆碱(PC)是组成生物细胞外层膜结构基本单元的亲水端基,用含磷酸胆碱基团的两亲性共聚物在材料表面构建亲水性涂层,当其与水接触时,表面可形成仿细胞膜结构两性离子表面,这种两性离子结构表面有利于维持与其接触的生物分子的构象,在生物医学、生物传感器等领域具有广阔应用前景^[1~5].

研究发现,含柔性疏水烷烃侧基的2-甲基丙烯酸酯基乙氧基磷酸胆碱(MPC)共聚物改性的材料表面在加热处理或空气中长期放置时,亲水性PC基团会向涂层内部迁移,疏水柔性基团会在涂层表面富集,形成反细胞外层膜结构表面,致使材料表面生物相容性和抗生物污染性能严重下降^[6,7].Lewis等^[8]和官永宽^[9]实验组分别通过向聚合物侧基引入三甲氧基硅可交联基团改善了涂层表面的稳定性,但是这种可交联聚合物制备及纯化所用溶剂较为苛刻,且聚合物在潮湿环境中不易保存,易在存储期间发生缩合反应,进而影响后续使用.

胆固醇是细胞膜的另一重要组成部分,嵌在细胞膜的磷脂双层之间,除了能够调节膜的流动

性外,还可增加膜的稳定性^[10,11].本文利用胆固醇刚性基团在细胞膜中的稳定作用,将其和磷酸胆碱基团同时引入到聚合物侧链上,合成了侧基分别含有PC亲水基团和胆固醇(Chol)疏水基团的两亲性二元无规共聚物PMC并用其对疏水基材聚丙烯中空纤维膜(PPHF)表面进行亲水改性,并以疏水基团为十二烷基柔性烷烃的磷酸胆碱基两亲性二元无规共聚物PML为参照共聚物.用¹H-NMR和DSC对二元无规共聚物PMC和PML的结构和热性质进行测定,扫描电镜(SEM)观测改性表面的形貌,ATR-IR和XPS对磷酸胆碱基共聚物构筑的聚合物涂层表面化学成分进行测定,静态接触角(SA)研究其表面亲水性,动态接触角(DCA)研究涂层表面功能基团重新迁移取向的能力即表面稳定性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-甲基丙烯酸酯乙氧基磷酸胆碱(MPC)参考文献报道的方法合成^[12];胆固醇(安徽天启化工有限公司);甲基丙烯酸酐(GCP联合化工);偶氮二

* 2013-08-05 收稿,2013-10-23 修稿;国家自然科学基金(基金号 21004047, J1210057, J1103311)、陕西省教育厅专项科研计划(项目号 09JK767)、陕西省自然科学基金基础研究计划(项目号 2010JQ2004)和教育部博士点新教师基金(基金号 20106101120005)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: shisq@nwu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13274

异丁腈(Aldrich);甲基丙烯酸十二烷基酯(LMA, Sigma);聚丙烯中空纤维膜(外径 205 μm ,壁厚 40 μm ,西安西京医疗用品有限公司);其他试剂均为分析纯。

INOVA 400 超导核磁共振仪(Varian,美国);K-Alpha 型 X 射线光电能谱仪(VG,英国);OCA20 静态接触角测试仪(Dataphysic,德国);Quanta 600FEG 型场发射扫描电镜(FEI,美国);DCAT21 型表面界面张力仪(Dataohtysics,德国);EQUINOX55 型红外光谱仪(Bruker,德国)。

1.2 单体及磷酰胆碱基共聚物的合成与表征

1.2.1 胆固醇甲基丙烯酸酯(CholMA)的合成与表征

在装有机械搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗和回流冷凝管的三口烧瓶中加入 0.023 mol (8.91 g)胆固醇、0.026 mol (2.56 g)三乙胺和 100 mL 甲苯,搅拌使其呈均相。0 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$ 冰浴条件下,2 h 内缓慢向三口瓶中滴加 2.65 g (0.026 mol)甲基丙烯酸酐与 5 mL 甲苯的混合液,滴加完毕后,室温下继续反应 2 h。反应体系静置过夜,过滤除去三乙胺盐酸盐,分别用 150 mL 1 mol/L HCl 水溶液、150 mL 1 mol/L NaHCO_3 水溶液和 150 mL 水将母液洗涤三遍,分出有机相,用无水 Mg_2SO_4 干燥过夜,滤去干燥剂,减压脱去甲苯,然后用乙酸乙酯/正己烷 1/3 (V/V)作为淋洗剂进行柱色谱分离,最终产物为白色固体,其结构用 ^1H -NMR 进行表征。

1.2.2 磷酰胆碱基共聚物的合成与表征

在干燥的 N_2 保护下,向 100 mL 三颈瓶中加入 10 mL 干燥的乙醇和四氢呋喃(1:1, V/V)的混合液,加冷凝管和氯化钙干燥管,油浴加热到 70 $^{\circ}\text{C}$,按 7:3 摩尔比称取 MPC 和 CholMA (或 LMA),分别用乙醇和氯仿溶解后混匀。将 1.0 wt% (占单体总质量的百分比)的引发剂 AIBN 用 6 mL 无水四氢呋喃溶解后,其中 2 mL 加入三颈瓶中,4 mL 加入单体混合液中,待温度稳定后在电磁搅拌下用恒压滴液漏斗向三颈瓶中滴加单体及引发剂的混合液,控制滴加速度,3 ~ 4 h 滴完,滴加完毕后停通 N_2 ,密封,反应进行 24 h 后停止。

将反应液倒入 100 mL 圆底烧瓶中,旋蒸溶液至 15 ~ 20 mL,然后用截留分子量 6000 ~ 8000 透析袋进行透析,蒸馏水作为透析外液,直到透析外液与纯水的电导率一致时,停止透析,冷冻干燥,白色粉末状产物即为两亲性二元无规共聚物

PMC (或 PML),其结构用 ^1H -NMR 进行表征,热性质用示差扫描量热仪(DSC)进行测定。

1.3 磷酰胆碱聚合物涂层表面的构筑及表征

20 mm $\times$ 20 mm 的 PPHF 膜在乙醇中超声 30 min 后真空干燥备用。以乙醇/氯仿(3/1, V/V)为溶剂,配制 0.2 wt% 的 PMC (或 PML) 聚合物溶液。室温下,PPHF 在 PMC (或 PML) 溶液中浸涂 10 s 后置于乙醇/水(3/7, V/V)的氛围中进行调控 30 min,再次浸涂 10 s 后置于乙醇/水氛围中亲水调控 12 h,40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h 后即得 PMC (或 PML)改性 PPHF 表面,对磷酰胆碱基共聚物改性表面进行系列表征。

2 结果与讨论

2.1 单体及 MPC 共聚物的合成与表征

通过 ^1H -NMR 对单体及 MPC 聚合物的结构进行表征(图 1)。单体 CholMA 的 ^1H -NMR 谱图如图 1 谱线(A)示, $\delta = 5.53$ 和 $\delta = 6.08$ 处为甲基丙烯酸酯双键($=\text{CH}_2$)中 2 个氢的峰, $\delta = 5.39$ 为胆固醇骨架双键($=\text{CH}$)中氢的峰, $\delta = 4.67$ 为胆固醇与酯键相连六元环上氢的峰, $\delta = 1.93$ 为甲基丙烯酸酯双键相连的甲基上 3 个氢的峰,其余为胆固醇基团中氢的峰,说明成功合成了 CholMA。单体 MPC 的 ^1H -NMR 谱图见图 1 谱线(B), $\delta = 5.59$ 和 $\delta = 6.11$ 处为甲基丙烯酸酯双键($=\text{CH}_2$)中 2 个氢的峰, $\delta = 4.18 \sim 4.38$ 为 $-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})$ 和 $-(\text{O}=\text{C})\text{POCH}_2$ 中氢的峰, $\delta = 4.06$ 为 $-\text{CH}_2\text{OP}(=\text{O})$ 中氢的峰, $\delta = 3.82$ 为 $-\text{CH}_2\text{N}-$ 中氢的峰, $\delta = 3.38$ 为 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 中氢的峰,该测试结果表明成功合成了 MPC。二元无规共聚物 PMC 和 PML 的 ^1H -NMR 谱图见图 1 谱线(C)和(D),由图可知,甲基丙烯酸酯双键的峰消失,且在图谱中出现了 MPC 和 CholMA (或 LMA)结构单元的特征峰,说明二元无规共聚物聚合物 PMC 和 PML 合成成功。以图 1 谱线(C)中 k 和 d 峰的峰面积和图 1 谱线(D)中 s 与 t 峰峰面积的平均值和 k 峰的峰面积分别计算 MPC 结构单元和 CholMA (或 LMA)结构单元的含量,结果发现所得聚合物 PMC 和 PML 中各单体的摩尔含量与投料较为接近(表 1)。由于受测试仪器限制(无低温设备),因此,仅测出了 PMC 的熔点(T_m),其值远高于 PML 的,这可能与 PMC 结构中胆固醇刚性骨架和较大空间位阻有关。

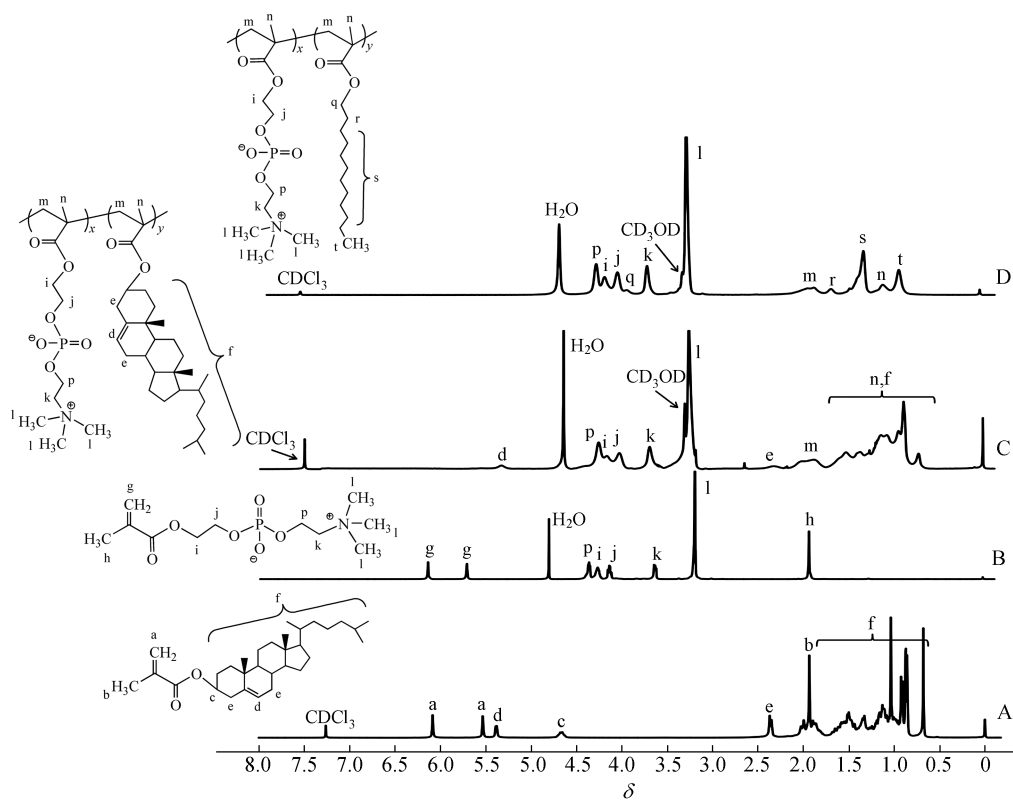


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of (A) CholMA (CDCl_3), (B) MPC (D_2O), (C) PMC (volumetric ratio of $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$: 1/1) and (D) PML (volumetric ratio of $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$: 1/1)

Table 1 Synthetic results of the PMC and PML				
	MPC unit mole fraction		Yield (%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
	In feed	In composition ^a		
PMC	0.70	0.71	82%	190.5 ^b
PML	0.70	0.73	76%	90.3 ^c

^a Determined by ^1H -NMR, ^b Determined by DSC, ^c From Ref. [17]

表 2 为磷酸胆碱共聚物 PMC 和 PML 的溶解性能测试,由表可知,PMC 为典型的两亲性共聚

物,在极性和非极性单一溶剂中均不溶解,而在由乙醇(或甲醇)与氯仿(或四氢呋喃)组成的混合溶剂中溶解.与 PMC 相比,PML 的亲水性相对较好,在水、乙醇、甲醇单一溶剂和在由乙醇(或甲醇)与氯仿(或四氢呋喃)组成的混合溶剂中均能够完全溶解,这可能是十二烷基直链的疏水性比 Chol 弱的缘故.

Table 2 Solubility of the PMC 和 PML ^a								
	H_2O	MeOH	EtOH	THF	CHCl_3	Hexane	$\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$	$\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$
PMC	—	—	—	—	—	—	+	+
PML	+	+	+	—	—	—	+	+

^a 1 mg of polymer dissolved (+) and could not be dissolved (—) in 1 mL solvent at RT.

2.2 磷酸胆碱基聚合物涂层表征

Ishihara 研究组发现,磷酸胆碱基聚合物涂层中 PC 含量越高,蛋白质吸附量越少^[13]. 单体单元摩尔比为 7:3 的 PMC 为典型的两亲性共聚物,理论上,PMC73 聚合物可提供较多的 PC 基团含量,同时,Chol 基团的强疏水作用和较大空间位阻不仅能为 PMC 与疏水性基材 PPHF 结合提供驱动力,而且又有助于减少表面 PC 基团重新迁移取

向的几率,从而达到改善表面稳定性的目的. 本实验采用单体组成相同的 PMC 和 PML、在相同实验条件下对 PPHF 进行表面改性,以研究 PC 含量足够多的前提下,刚性 Chol 基团对涂层稳定性的贡献.

图 2 为 PPHF 亲水改性前后表面形貌,由图可知,PMC-PPHF 和 PML-PPHF 表面基本保持了 PPHF 原有的多孔结构;用 ATR-IR 对改性前后

PPHF 膜表面的化学组成进行表征(图 3),由图 3 可以看出,与空白 PPHF 膜表面相比,磷酰胆碱聚合物改性 PPHF 表面于 966 cm^{-1} 处出现了 MPC 结构单元中的季铵基团 $\text{—N(CH}_3)_3$ 的特征吸收峰, 1078 cm^{-1} 和 1242 cm^{-1} 处分别出现了 P—O—

P 和 O=P—O^- 的特征吸收峰, 1720 cm^{-1} 出现了 C=O 的特征吸收峰,表明磷酰胆碱共聚物对 PPHF 表面改性成功,但是 PML-PPHF 表面信号强度较弱.

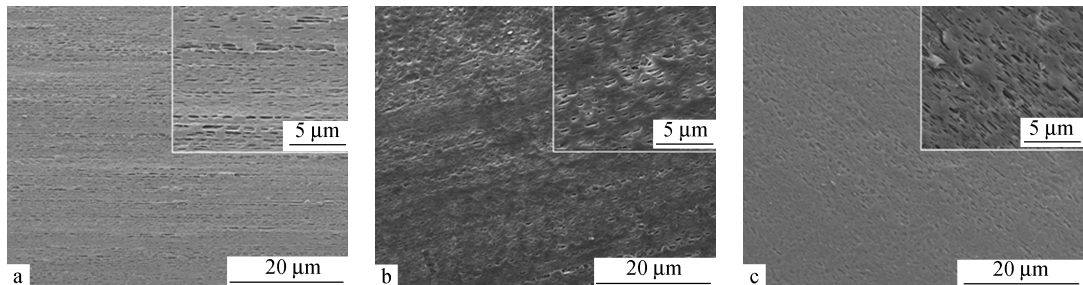


Fig. 2 Surface morphology of PPHF membranes before and after modification: (a) bare PPHF membrane, (b) PMC-PPHF membrane and (c) PML-PPHF membrane

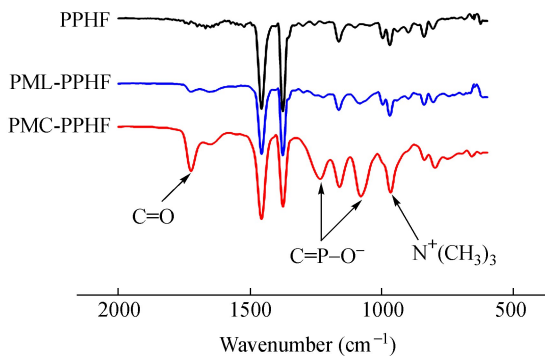


Fig. 3 ATR-IR spectra of bare PPHF, PML-PPHF and PMC-PPHF membranes

为了进一步研究改性 PPHF 表面的化学组成,对改性 PPHF 表面进行 XPS 分析(图 4).由图 4 可以看出,未改性表面仅有 C1s 的峰(285.0 eV),PMC-PPHF 表面于 402.2 eV 和 133.0 eV 新增了 N 和 P 的峰,其含量分别为 1.94% 和 2.01% ,当溅射深度为 10 nm 时,N 和 P 相对含量分别为 1.78% 和 1.83% ;而 PML-PPHF 表面 N 和 P 的峰则分别为 0.56% 左右,且溅射深度为 10 nm 时,N 和 P 相对含量分别为 0.36% 左右.该结果与 ATR-IR 结果一致,说明 PMC-PPHF 表面富含 PC 功能基团且 PMC 聚合物涂层较厚,这可能与两亲性 PMC 共聚物中 Chol 基团疏水性较强,易通过疏水相互作用与 PPHF 表面结合有关^[14].

材料表面的亲/疏水性能对其生物相容性有很重要的影响^[15,16],而水接触角常用于表征材料表面的亲/疏水性.图 5 为改性涂层表面 SA 测试结果,由图可知,空白 PPHF 表面 SA 高达 117° ,

表现出强疏水特性;与空白 PPHF 相比,PML-PPHF 表面虽然亲水性有所提高,但是基本上仍旧呈现疏水特性,SA 为 96° ,这可能与其表面 PML 沉积量较少有关;而 PMC-PPHF 表面亲水性则显著提高,其 SA 为 44° ,这可能由于 PMC-PPHF 表面富含亲水性 PC 基团的缘故.

基于三相接触线处于移动状态的动态接触角(DCA)是目前获得聚合物表面结构及其变化最有效、最灵敏的方法之一,通过测定前进角(advancing contact angle, θ_A)与后退角(receding contact angle, θ_R)之差值(滞后角, $\Delta\theta$)可以反映材料表面化学组成的均一性、粗糙度、表面重构等信息^[7,17,18]. $\Delta\theta$ 越大,表面化学组成均一性越差,表面功能基团迁移取向的几率越大.

由于聚合物涂层表面 P 元素含量仅来自磷酰胆碱基共聚物,因此,通过测定不同环境中处理后 PPHF 改性表面 SA 和 DCA 以及 P 元素含量变化评价涂层表面稳定性(表 3).由表 3 可以看出,PMC-PPHF 的 $\Delta\theta$ 相对较小($9\sim 11^\circ$),表明其表面化学组成较为均一,而且,在含水氛围中和真空条件下加热处理以及在空气中放置 8 个月后,其表面 $\Delta\theta$ 、SA 和 P 元素含量均变化较小,表明 PMC-PPHF 涂层表面结构较为稳定,这可能与 Chol 的刚性结构及较大空间位阻有关.与 PMC-PPHF 相比,虽然 PML-PPHF 表面聚合物沉积量较小,但是其表面具有明显的结构易变性:亲水处理后($50\text{ }^\circ\text{C}$ 水中浸泡和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水氛围中调控),PML-PPHF 的亲水性略有提高,静态接触角由 96°

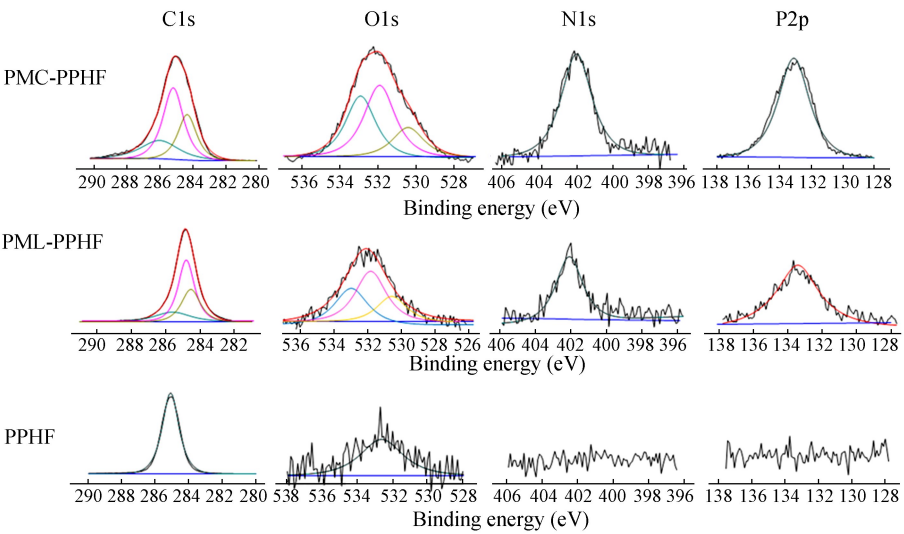


Fig. 4 High resolution XPS spectra of bare PPHF, PML-PPHF and PMC-PPHF membranes

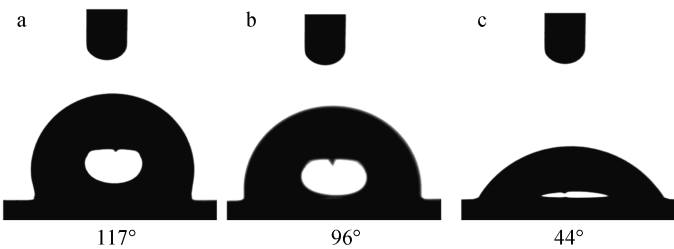


Fig. 5 Static water contact angle (SA) images of (a) bare PPHF, (b) PML-PPHF and (c) PMC-PPHF membranes

Table 3 Relative contents of P (%) , dynamic and static water contact angles of modified PPHF membrane surfaces under different conditions

	Virgin modified PPHF	Immersed in 50 °C water for 5 days	In aqueous atmosphere (90 °C) for 2 h	At 100 °C for 2 h under vacuum	In air for 8 months
$\theta_A(^{\circ})$	46 ± 2	46 ± 2	45 ± 3	46 ± 4	47 ± 2
$\theta_R(^{\circ})$	35 ± 1	36 ± 2	36 ± 3	37 ± 2	36 ± 1
$\Delta\theta(^{\circ})$	11 ± 2	10 ± 2	9 ± 3	9 ± 4	11 ± 2
P (%)	2.01 ± 0.03	2.03 ± 0.05	2.00 ± 0.01	1.96 ± 0.03	1.91 ± 0.04
SA					
$\theta_A(^{\circ})$	115 ± 4	102 ± 5	95 ± 4	104 ± 5	117 ± 3
$\theta_R(^{\circ})$	75 ± 3	64 ± 4	54 ± 4	65 ± 3	85 ± 2
$\Delta\theta(^{\circ})$	40 ± 3	38 ± 5	41 ± 4	39 ± 5	32 ± 3
P (%)	0.56 ± 0.05	0.68 ± 0.09	0.92 ± 0.06	0.59 ± 0.01	0.52 ± 0.02
SA					

* The θ_A and θ_R of bare PPHF were (120 ± 3)° and (101 ± 2)°, respectively.

分别降为 91°和 79°,表面 P 元素含量有所增加,表明含水环境中为了降低界面能,PML 分子中亲水性 PC 基团会向涂层表面迁移取向,而且在 PML 熔点附近进行亲水调控的效果较为明显;疏水处理后(100 °C 加热 2 h 和空气中放置 8 个月后,疏水性略有增加,静态接触角由 96°分别增至

98°和 106°,表面 P 元素含量与 PML-PPHF 初始值相近,表明空气氛围中放置或加热处理时,柔性疏水性直链烷烃较易从涂层内部迁移至表面,使其表面亲水性欠佳.

3 结 论

合成了侧基分别为 PC 亲水基团和 Chol 疏水

刚性基团的两亲性二元无规共聚物 PMC,PMC-PPHF 表面亲水性显著增强,而且在不同条件下加热处理及空气中放置 8 个月后,表面的静态、动态接触角和 P 元素相对含量基本不变,表现出了良好的表面结构稳定性,为长期血液接触性生物医用材料表面生物相容性的改善奠定了基础.

REFERENCES

1 Hayward J A,Chapman D. *Biomaterials* 1984,5(3):135~142

2 Ishihara K,Aragaki R,Ueda T,Watenabe A,Nakabayashi N. *J Biomed Mater Res*,1990,24(8):1069~1077

3 Xu Y,Takai M,Ishihara K. *Biomaterials*,2009,30(28):4930~4938

4 Watanable J,Ishihara K. *Colloids Surf B*,2008,65:155~165

5 Wu Xue(吴雪),Xin Zhong(辛忠),Yuan Weikang(袁渭康). *Chem Ind Eng Pro(化工进展)*,2008,27(9):1375~1383

6 Clarke S,Davies M C,Roberts C J,Tendler S J B,Williams P M. *Langmuir*,2000,16:5116~5112

7 Yang S,Zhang S P,Winnik F M,Mwale F,Gong Y K. *J Biomed Mater Res*,2008,84A:837~841

8 Lewis A L,Cumming Z L,Goreish H H,Kirkwood L C,Tolhurst L A,Stratford P W. *Biomaterials*,2001,22:99~11

9 Gong Yongkuan(宫永宽),Yang Shan(杨珊),Gong Ming(宫铭),Ma Jiani(马佳妮),Zhang Shiping(张世平). *China patent(中国发明专利)*,ZL 200610105049. 9. 2008-09-03

10. Needham D,Nunn R S. *Biophys J*,1990,58:997~1009

11 Sadava D,Hillis D M,Heller H C,Berenbaum M R. *Life:The Science of Biology*. San Francisco:Freeman,2011. 105~114

12 Ishihara K,Ueda T. *Polymer J*,1990,22(5):355~360

13 Ishihara K,Fukumoto K,Miyazaki H,Nakabayashi N. *Artif Organs*,1994,18:559~564

14 Israelachvili J N. *Intermolecular and Surface Forces*. Sinagapore:Elsevier (Sinagapore) Pte. Ltd,2012. 151~166

15 Sun Min(孙敏),Yang Huaxiao(杨华啸),Zhou Ping(周平),Pan Luanfeng(潘銮凤),Liu Shui(刘水). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2010,(12):1430~1436

16 Wang Shenguo(王身国),Li Xuefen(李学芬),Chen Chuanfu(陈传福),Li Xuefen(李学芬),Gu Hanqing.(顾汉卿). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1990,(2):221~227

17 Tingey K G,Andrade J D. *Langmuir*,1991,7(11):2471~2478

18 Yang shan(杨珊),Wang Yanbing(王彦兵),Zong Mingming(宗明明),Gong Ming(宫铭),Ma Jiani(马佳妮),Gong Yongkuan(宫永宽). *Chem J Chin Univ(高等学校化学学报)*,2012,33(7):1579~1585

Preparation of Phosphorylcholine Based Copolymer and Its Polymer Coating with Improved Surface Stability

Na Gao¹, Yue Li¹, Su-qing Shi^{1*}, Yan-bing Wang¹, Yuan Dang¹, Kang-zhen Xu², Yong-kuan Gong¹

(¹Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry, Ministry of Education,

College of Chemistry & Material Science, Northwest University, Xi'an 710069)

(²School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract An amphiphilic phosphorylcholine based copolymer (PMC) bearing hydrophilic phosphorylcholine (PC) and hydrophobic cholesteryl (Chol) side groups was designed and prepared by free radical polymerization. It was used to modify the hydrophilic feature of the surface of microporous polypropylene hollow fiber (PPHF) membrane using another phosphorylcholine based copolymer PML (containing *n*-dodecyl hydrophobic side groups) as control. ¹H-NMR and DSC were used to determine the chemical structure of the obtained phosphorylcholine based copolymer. The surface chemical composition was measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR-IR). The hydrophilicity of the modified membranes and reorganization behavior of surface functional groups were characterized by static and dynamic contact angle, respectively. The results showed that the ratio of the monomer units in the amphiphilic random copolymers were similar to the ratios in feed. The melting temperature of PMC (190.5 °C) was much higher than that of PML (90.3 °C). Compared with the virgin PPHF membrane surface, the static water contact angle of PMC-PPHF was greatly decreased from 117° to 44°. Moreover, when PMC-PPHF was heated at 100 °C for 2 h and placed in air at room temperature for 8 months, respectively, the water contact angle and the relative amount of P element almost did not change, which indicated the improved surface stability in comparison with PML-PPHF.

Keywords Phosphorylcholine, Hydrophilic modification, Surface stability, Reorganization of surface functional groups

* Corresponding author; Su-qing Shi, E-mail: shisq@nwu.edu.cn