



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93107069.4

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C08J 7/12

[43]公开日 1994 年 1 月 19 日

[22]申请日 93.5.15

[30]优先权

[32]92.5.16 [33]DE[31]P4216271.8

[71]申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 R·R·西格尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐普度

C08L 83/04 A61L 31/00

C12N 11/08 B01J 31/06

B01D 15/08 G01N 33/50

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 成型聚硅氧烷制品的湿化学表面修整方法

[57]摘要

本发明公开了一种由有机多分子硅醚制成的模制零件的湿化学表面改性方法:将模制零件与金属氢氧化物溶液接触,从而改变离子的结合能力,特别是金属离子、二价阳离子、有机大分子阴离子及有机大分子阳离子如蛋白。该方法能使有机多分子硅醚表面具有更好的可湿润性、表面电阻降低、粘性变小、更光滑以及有更好的生物相容性。

## 权 利 要 求 书

---

- 1、一种改性有机多分子硅醚基质表面的方法,该方法包括:
  - 1) 将基质表面与金属氢氧化物的溶液或悬浮液接触;
  - 2) 清洗表面;
  - 3) 将此表面与含离子溶液或悬浮液接触;
  - 4) 清洗表面。
- 2、根据权利要求 1 的方法,其中金属氢氧化物为溶液。
- 3、根据权利要求 1 的方法,其中金属氢氧化物为悬浮液。
- 4、根据权利要求 1 的方法,其中所述表面与含离子溶液接触。
- 5、根据权利要求 1 的方法,其中所述表面与含离子悬浮液接触。
- 6、根据权利要求 1 的方法,所述方法包括附加步骤 5) 将表面与不同的含离子溶液或悬浮液接触,以及 6) 清洗表面。
- 7、根据权利要求 1 的方法,其中所述含离子溶液或悬浮液为自来水、海水、盐溶液或氨基酸、低肽、肽、脂肽、脂蛋白、凝聚蛋白、蛋白、染料、homes、药物或带羧酸脂、磷酸酯、硫酸酯、磺酸酯或铵为基团多元醇的溶液或悬浮液。
- 8、根据权利要求 1 的方法,其中所述基质为模制零件。
- 9、根据权利要求 1 的方法,其中所述基质为导管。
- 10、根据权利要求 1 的方法,其中所述基质为粒子。
- 11、根据权利要求 1 的方法,其中所述基质为一基质上的有机多分子硅醚涂层。
- 12、根据权利要求 11 的方法,其中所述涂层为树脂涂层。

13、根据权利要求 11 的方法，其中所述涂层为弹性体涂层。

14、根据权利要求 11 的方法，其中所述涂层为硅氧烷防粘涂层。

15、一种根据权利要求 1 的方法制造的产品。

16、根据权利要求 15 的产品，它是用于接触体液的医疗装置。

17、根据权利要求 15 的产品，它是细胞培养基质。

18、根据权利要求 15 的产品，它是用于固相诊断的基质。

19、根据权利要求 15 的产品，它是催化剂。

20、根据权利要求 15 的产品，它是光采集系统或光导体。

21、根据权利要求 15 的产品，它是电磁场的防护罩。

22、根据权利要求 15 的产品，它是表面电阻度低于  $10^8 \text{Ohm}$  的聚合物材料。

23、根据权利要求 15 的产品，它是防污品。

24、根据权利要求 23 的产品，它是防污涂层。

25、根据权利要求 23 的产品，它是防污零件。

26、根据权利要求 15 的产品，它是硅氧烷防粘涂层。

## 说 明 书

---

### 成型聚硅氧烷制品的湿化学表面修整方法

本发明涉及由有机多分子硅醚模制而成的零件的湿化学表面改性方法及其制品的应用。

这里使用的术语“表面”包括由有机多分子硅醚模制而成的零件的表面，该表面由本发明的溶液湿润并改性。这些溶液有时能够引起膨胀，这就表明装置表面以下的材料被改性了。为了区分，不发生膨胀的地方用术语“上”表面来表示，发生膨胀的地方用术语“低”表面来表示。

有机多分子硅醚是众所周知的，已被资料详细公开，例如德国专利 DE2910010 以及 Eugene G. Rochow: *Silicon and Silicones*, Springer—Verlag Berlin Heidelberg 1987。为此，经常使用的术语有硅氧烷、硅氧烷弹性体或硅橡胶。如在德国专利 DE3725728 或美国专利 4,625,007 中描述的这些以有机多分子硅醚为分子的组成部分的聚合物也使用术语“有机多分子硅醚”。

由有机多分子硅醚制成的成型零件的例子有（排水）管、用于滚筒泵的管子、（血液）导管、旁路系统、T形泄水管、眼内镜片、接触透镜、皮肤膨胀器、乳房植入物、气管切开术排液口、橡皮奶头（comforters）、膜敷料、（起搏器）电极的绝缘膜、（手指）关节复位物、血管植入物、导尿管、火花塞封口盖、用于多窗格玻璃隔热窗的型材封口物、波纹管、硅橡胶粉碎材料

(硅氧烷颗粒，在微米至毫米范围) 以及用于复印机的滚筒 (模板) 等等。

在特定条件下，由有机多分子硅醚制成的成型零件表面显示出不良的特征：

—它们具有疏水性、不易被水浸湿、对比度高，例如，由有机多分子硅醚制成的装置如接触透镜应该具有一亲水表面，从而避免异物触感。

—由于其表面  $10^{15}\text{Ohm}$  的高电阻率，它们易积累静电电荷。这就使得由有机多分子硅醚制成的成型零件表面易积累灰尘，而且容易变脏。

—它们具有“胶粘特性”。这会使如气管切开术排浓口容易包壳，也就是其表面被气管分泌物覆盖。该分泌物不易除掉。因此会阻塞胸或胆管的排泄。

—它们不具有生物相容性。例如，血液与硅橡胶管表面的接触会损伤血小板并促进凝块串联。硅氧烷表面对哺乳动物细胞的细胞培养底物也不适用。例如，内皮细胞就不能在硅氧烷表面上培养。

这样，本发明利用安全、廉价的化学物品对由有机多分子硅醚制成的成型零件的表面进行了湿化学改性。利用这种方法，这些表面表现出新的稳定性能。与相应未经处理的由有机多分子硅醚制成的成型零件表面相比，镜片上每平方厘米面积上的粘合密度可按需调整和/或更好地被湿润和/或具有一降低了的表面电阻率和/或具有较小的粘性和/或更光滑和/或具有更好的生物相容性。

这是通过以下方法完成的，首先将由有机多分子硅醚制成的成型装置的表面的全部或选择的部分与处于溶液状的一种

或多种金属氢氧化物相接触,其中碱土金属氢氧化物为优选,碱金属氢氧化物为更优选,氢氧化钠和氢氧化钾为最优选;然后进行清洗,与含离子的溶液或悬浮液相接触,可重复进行清洗,而且可与另外的含离子的溶液或悬浮液相接触并重复清洗。

氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶或氢氧化钡为优选的碱土金属氢氧化物。

氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷和氢氧化铯为优选的碱金属氢氧化物,其中氢氧化钠和氢氧化钾为最优选。

在水,短链脂族醇如甲醇、乙醇、正丙醇或2—丙醇,以及这些溶剂的混合液如水—甲醇混合液(体积比为1:5)中,这些碱土金属氢氧化物或碱金属氢氧化物可溶解或悬浮。尽管金属氢氧化物的溶液为优选,但其悬浮液也可使用,如石灰或钡氧水(barytic water)。

这里使用的术语“接触”包括了如将由有机多分子硅醚制成的成型零件的所有表面或选择部分的表面在和/或由本发明使用的溶液浸入(并再取出)、喷淋、清洗、刷涂、混合(并再分开)、处理以及结合等等。

在许多情况下,使用滤网是有利的:将模制的零件放在滤网上,再将滤网浸入到金属氢氧化物的溶液中。浸入时间到了之后,将其从金属氢氧化物浴中取出。

本发明提供了一种湿化学表面改性由有机多分子硅醚制成的基质的方法,该方法包括

i) 将由有机多分子硅醚制成的模制零件的全部表面或选择的部分与处于溶液或悬浮液中的一种或多种金属氢氧化物相接触,其中碱土金属氢氧化物为优选、碱金属氢氧化物为更优选、氢氧化钠或氢氧化钾为最优选,然后可进行清洗;

ii) 与含离子溶液或悬浮液相接触后可重复进行清洗, 而且可与另外的含离子溶液或悬浮液相接触并重复清洗。

本发明的另一方面是湿化学表面改性由有机多分子硅醚制成的模制零件的方法, 该方法采用将基质与含离子溶液或悬浮液相接触, 该溶液或悬浮液是由自来水或海水、盐溶液或氨基酸、低肽、肽、脂肽、脂蛋白、凝聚蛋白、蛋白、染料、hemes、药物或带羧酸酯、磷酸酯、硫酸酯、磺酸酯或铵基团的多元醇如糖、低糖或多糖等的溶液或悬浮液组成的。

本发明还包括根据本发明方法制造出的产品的用途, 这些产品可用作带电荷化合物的吸附剂, 特别是用作离子交换或亲合色谱法的色谱材料; 该产品还可用于与人体体液如分泌物、粘液、尿、渗出物或渗出作用流体或血液相接触的医疗装置, 如(排泄)管、滚筒泵管、(血液)导管、旁路系统、T形泄水管、眼内镜片、接触透镜、皮肤膨胀器、乳房植入物、气管切开术排浓口、平静器(pacifier)、奶头、膜敷料、(起搏器)电极的绝缘膜、(手指)关节复位物、血管植入物、导尿管等等。

该产品的其它用途包括细胞培养基质, 特别是用于培养停泊—依赖(哺乳动物)细胞的基质; 用于“固相”诊断如 RIAs 或 ELISAs 的基质, 这种基质基于低肽和/或肽和/或蛋白和/或药物等等的表面改性; 应用于生物技术如固定化酶的蛋白表面改性过的基质; 用作催化剂; 用作光采集系统或光导体; 用作电磁场防护罩; 以及用作表面电阻率低于  $10^8 \Omega \text{cm}$  的聚合物材料。

在将滤网浸入到如清洗溶液中去之前, 排出过量的金属氢氧化物溶液。通过这种方法, 零件可在不用手触摸的条件下与几种不同的溶液接触。

模制零件与金属氢氧化物溶液或悬浮液的接触时间可在很宽范围内改变：时间可从几秒钟到几天。接触时间取决于使用的溶剂（混合液）、使用的金属氢氧化物、它们的浓度、溶液或悬浮液的温度以及所需表面改性的有机多分子硅醚或成型零件的类型。

基质可以是任何形状，可由挤压、吹塑、探伤（inspection）模制、模压、浇铸等方法制备而成。这里使用的有机多分子硅醚在室温下为固体，高弹体为优选，如液态硅氧烷高弹体、室温硫化硅橡胶、热硫化硅橡胶，这些有机多分子硅醚可以含有增量和/或增强填料或不含填料。

使用的溶剂或溶剂混合物可在很宽范围内改变。例如，如果低肖氏硬度计硬度的硅氧烷管表面只需要“表面”改性，那么水就是优选的溶剂。对更粘稠、穿透更深的表面改性，可将乙醇加入到水中或使用乙醇。

金属氢氧化物的浓度可以成功地在很宽范围内改变；例如，氢氧化钠在水中的浓度范围可从大约 0.05%（重量比）到过饱和。

溶液温度也可以在很宽范围内改变：例如，对重量比为 20% 的氢氧化钠水溶液，温度可从 1℃ 变化到大约 96℃。模制零件表面与含金属氢氧化物溶液接触的温度通常是室温。一般地，由于模制零件的本身和物理性质不应受到不良的影响，所以可通过实验优化各个参数。

使用含金属氢氧化物的溶液或悬浮液与由有机多分子硅醚制成的零件表面接触会导致意想不到的结果，即经处理过的表面会带有电荷。它们接受负电荷，此负电荷牢牢地固定在表面上。另外还发现，每平方厘米上的电荷密度与金属氢氧化物溶液的温度、溶

解了的金属氢氧化物的浓度以及接触时间成正比。因此，即使是未清洗的带电零件也适于用作带正电荷粒子的吸附剂，如染料，参见实施例 3)。

一般地，为了清除多余的金属氢氧化物和溶剂，在与金属氢氧化物接触之后需对模制零件进行清洗。为此，可使用去离子水(导电率 $<0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ )或不含离子的含水溶剂混合液如水—醇混合液。清洗溶液的pH值应大于3。在这种方法中，模制零件的表面保持其负电荷。

这里使用的术语“含离子溶液”包括溶解了的化合物离解成阴离子和阳离子的溶液，这些离子在所加的电场中游离至其对应相反电极处，因此就具有电泳滴度。

最简单的含离子溶液的例子有自来水或海水、或无机盐的溶液或悬浮液。

如果它们在溶液中具有正电荷或负电荷，那么“含离子溶液”还包括氨基酸、低肽、肽、蛋白、低分子量溶解或悬浮的合成聚合物如聚酰胺或聚亚胺(Polyimin) P (R)、染料、药物或带羧酸酯、磷酸酯、硫酸酯、磺酸酯或铵基团的多元醇如糖、低糖或多糖的溶液或悬浮液。这可容易地通过调节溶液的pH值至这些溶解化合物的pK或等电点(IEP)之下或之上而得到。

在多数情况下，去离子水适合于制备含离子溶液。加入少量的短链脂族醇如2—丙醇可以有助于溶解疏水氨基酸如酪氨酸或疏水低肽或疏水染料。溶液或悬浮液的pH值必须是能使溶解或悬浮的化合物带有电荷。

上面对接触参数的描述也适用于本发明的所有方面。该参数也可在很宽范围内改变；考虑到所要改性的材料及所要达到的目的，这些参数也可由实验容易地确定。

通过将零件表面与带负电荷的金属氢氧化物溶液接触、然后再与含离子溶液接触处理零件表面的新方法使得溶解了的带正电荷粒子（阳离子）与零件表面紧紧地结合在一起，从而给表面带来了新的性质。

阳离子的选择是由通过表面改性所要解决的问题、所要达到的目的而确定的。

例如，可以达到以下各种改进的结果：

一通过利用含一价阳离子如  $\text{Na}^+$  或  $\text{Ag}^+$  的溶液的处理，原先带负电荷的表面变成了中性，因而表现出表面电阻率降低并且变得更加光滑；

一通过利用含阳离子（碱性）染料的溶液的处理，仅仅是零件的表面被染色并且变得更加光滑；

一通过利用胍基乙酸溶液在生理 pH 值下的处理，模制零件的表面得到了一个  $-\text{COO}^-$  官能团；

一通过利用碳酸氢氨基胍溶液处理，模制零件的表面得到了一个  $-\text{NH}_2$  官能团；

一通过利用精氨酸溶液在生理 pH 值下处理，零件的表面既能得到一个  $-\text{COO}^-$  官能团，又能得到一个  $-\text{NH}_2$  官能团。

正如上面所描述的，利用含离子溶液进行这种处理之后通常还有利用去离子水或水—醇混合液进行清洗的步骤。清洗溶液的 pH 值通过在 pH5 和 8 之间变化；对于带负电荷的表面，其 pH 值不得低于 4；而对于带正电荷的表面，pH 值不得高于 10。

特别地，如果利用离子溶液的处理已产生了带正电荷或负电荷的表面，那么可接着利用不同含离子溶液进行进一步的处

理。如果进行进一步处理，那么原先对含离子溶液、接触参数以及目的的表述均可等同地应用。在此进一步处理之后，通常接着进行最后清洗步骤。

应在利用金属氢氧化物处理之后的含离子溶液的选择取决于表面改性模制零件所需达到的目的：

— 仅利用金属氢氧化物溶液处理可使表面改性的模制件适合于用作带阳离子电荷的化合物的吸附剂；见实施例 3；

— 利用盐溶液的处理可将阳离子牢固地结合在表面上，因此有机多分子硅醚的表面变成了象金属表面一样，这就具有完全不同的性质，见实施例 6；

— 利用多价阳离子的处理，如碳酸氢氨基胍、盐酸胍、聚合吡丙啉（如聚亚胺（Polyimin）P（R）），可使表面带有正电荷，从而使其适合于用作带阴离子电荷化合物的吸附剂，见实施例 4。

生物相容聚合物表面可通过如下方法得到，将阴离子或阳离子表面改性的模制件与氨基酸、低肽、肽、蛋白、染料、药物或带羧酸酯、磷酸酯、硫酸酯、磺酸酯或铵基团的多元醇如糖、低糖或多糖的溶液相接触。基于本发明，这些带电荷的化合物与模制零件表面紧紧地结合在一起，从而提供了一“新”表面。

由本发明得到的湿化学表面改性的模制有机多分子硅醚零件找到了其用途，例如，

— 用作带电荷化合物的吸附剂，特别是用作用于离子交换或亲和色谱法的色谱材料，见实施例 3 和 4；

— 用作医疗装置，如（排泄）管、滚筒泵管、（血液）导管、旁路系统、T 形泄水管、眼内镜片、接触透镜、皮肤膨胀器、乳房

植入物、气管切开术排浓口、橡皮奶头 (comforter)、膜敷料 (用于大伤口)、(起搏器) 电极绝缘膜、(手指) 关节复位物、血管植入物、尿膀胱导管, 它们与人体液相接触, 如泪液、分泌物、粘液、尿渗出物、渗出液、血液、血浆、血清等等, 见实施例 5、7 和 8;

—用作细胞培养基质, 特别用于培养 停泊—依赖 (哺乳动物) 细胞, 见实施例 8;

—用作用于“固相”诊断如放射免疫分析 (RIAs) 或 ELISAs 的低肽和/或肽和/或蛋白和/或药物的表面改性基质, 见实施例 12;

—用作用于生物技术目的如固定化酶的蛋白表面改性基质, 见实施例 11;

—用作催化剂, 见实施例 10;

—用作光采集系统或光导体, 见实施例 9;

—用作硅氧烷防粘涂层;

—用作电磁场防护罩, 见实施例 6;

—用作用于织物、纸及其它基质的防污涂层, 以及用于聚氨基甲酸乙酯泡沫的硅氧烷屋顶涂层;

—用作用于透明模制和挤压零件和涂层的透明度增进材料。

除非下文另外指明, 用在橡胶管上的硅氧烷为医用半透明硅橡胶混配料 (Silastic<sup>®</sup>), 该混配料是由 Dow Corning 挤压并热硫化而得来的。硅橡胶组合物可以是任何热硫化橡胶组合物, 可含有过氧化物或铂硫化体系, 可含填料或不含填料, 优选的硅橡胶组合物含有成型硅石增强填料。硅橡胶的种类与本发明无关, 这是由于本发明在处理室温硫化硅橡胶零件、液态注模硅橡胶零件、硅氧烷液态高弹体零件、缩合硫化硅橡胶零件、

加成硫化硅橡胶零件以及弹性体及硅氧烷树脂涂层方面效果均良好。

### 实施例 1:

本实施例的目的就是要说明模制零件装置每平方厘米面积上具有不同电荷密度的带负电荷的表面。

将 3cm 长的硅橡胶管浸在 3.7% (重量与体积之比) 氢氧化钾的甲醇溶液中, 浸入时间为 0、1.5; 3; 4.5; 6 和 7.5 分钟, 然后用去离子水清洗, 接着用阳离子染料焦宁 (Pyronin) O (0.2% (w/v) 的去离子水溶液) 着色, 再进行清洗。

没有与 KOH 接触的橡胶管不染色, 而对应于接触时间的增加, 将其它管件的表面更强地染色。在橡胶管与 KOH 接触时间为 6 分钟或 7.5 分钟之间, 没有发现有何不同, 这就指示已经得到了具有焦宁 (Pyronin) G 分子的均匀涂层表面。“6 分钟”染料层的厚度大约为  $30 \pm 5 \mu\text{m}$ , 染料层是均匀的。在生理盐水中用蒸压器蒸煮该橡胶管, 其染料层没有脱落。

与 20% (w/v) NaOH 的去离子水溶液接触也可得到类似的均匀染料涂层; 若与 0.5% (w/v) Ba (OH)<sub>2</sub> 的甲醇—水 (v/v 为 1:1) 溶液接触, 其效果也相同。

### 实施例 2:

本实施例的目的是说明具有每平方厘米不同电荷密度的带正电荷的表面。

模制零件, 硅氧烷 (SILASTIC (R)) 管, Dow Corning.

开始步骤如实施例 1 所描述: 与 KOH 接触, 用去离子水清洗, 然后在 0.5% (w/v) 碳酸氢氨基胍的水溶液中浸泡 10 小时,

再用水清洗。

管件然后用0.2%(w/v)阴离子染料Coomassie(R)亮蓝R-250的去离子溶液染色，接着再清洗。

没有与KOH接触的管件也不染色，而对应于接触时间的增加，将其它管件的表面更强地染色。

### 实施例 3:

本实施例的目的是说明用于阳离子或带阳离子电荷化合物的吸附剂。

将硅橡胶管(SILASTIC(R))碾成颗粒尺寸小于0.2mm的小颗粒。将20克碎料放在钢滤网上，再将装有碎料的滤网浸在20%(重量比)NaOH水溶液中。30分钟后将滤网取出，并将多余的NaOH溶液排掉。

将湿碎料放在染料焦宁(Pyronin)G、晶体紫和中性红的水溶液中，慢慢地搅拌。20分钟后，原先不透明的溶液变得非常透明，人们的视线能透过溶液。碎料被染色了。

### 实施例 4:

本实施例的目的是说明用于阴离子或带阴离子电荷化合物的吸附剂。

制件:碾碎的硅橡胶管，其颗粒尺寸 $<0.2\text{mm}$ 。

正如实施例2中所描述的，首先与NaOH溶液接触，用去离子水清洗，然后在0.5%(w/v)碳酸氢氨基胍的水溶液(pH=7)中浸泡约15小时。将湿碎料放在溶有染料Coomassie(R)亮蓝R-250的水溶液中，并且慢慢地搅拌。一定时间以后，原先不透明的溶液变得更为透明，人们的视线能透过溶液。碎料

被染色了。

当用氯化铁(III)、氯化胍或精氨酸溶液代替碳酸氢氨基胍时，也能得类似的效果。

#### 实施例 5:

本实施例的目的是说明提高滑动能力、降低粘性及改善防粘特性。

由硅氧烷制成的用于胸排泄的模制零件管 (Sterimed, Saarbrücken, 德国)。

将胸排泄管的一半与实施例 1 的 KOH 溶液接触 5 分钟，用去离子水清洗，然后再与重量比为 5% 的 NaCl 溶液接触 2 小时，并进行清洗。即使是没有经验的人也能通过指尖滑动试验而明显地感觉到常规表面与经本发明方法改性过的表面之间的不同。当用 70% 2-丙醇水溶液以海绵重复揩拭后，该效果仍然保留。

模制零件，气管切开术排浓口 (BIVONA, Gary, 美国)。将气管切开术排浓口与 20% (w/v) NaOH 水溶液接触 15 分钟，接着清洗；再与 0.2% (w/v) AgNO<sub>3</sub> 水溶液接触 15 小时，接着清洗；然后与 1% (w/v) 氢醌水溶液接触约 30 分钟，接着用自来水清洗。

病人们更喜欢具有胶体银涂层的气管切开术排浓口，这是因为它更容易净化且结壳更慢。

#### 实施例 6:

本实施例的目的是说明模制零件的静电电荷的减少，SILASTIC (R) Rx 泵硅氧烷管 (Dow Corning)。

将具有端塞的 80cm 管与实施 1 描述的 KOH 溶液接触 15 分钟，用去离子水清洗，再与 1% (w/v)  $\text{AgNO}_3$  水溶液接触 10 分钟，进行清洗，然后暴露在阳光中。

两天后，改性的模制管表面的染黑（银还原）达到完全。

银涂层良好地附着在其表面上；只有通过机械手段如刀子，才能损伤该涂层。这种表面处理使表面的电阻率下降了 8 个数量级。即从  $10^{15}\text{Ohm}$  降低到  $10^6\text{Ohm}$ 。与未经处理的对照表面对比，面粉粉尘可以很容易地吹离该表面。与对照小块相比，次级离子质谱法 (SIMS) 显示出只有一个附加银峰。第一接触角（水/空气）为 45 度（对照：100 度）。

#### 实施例 7:

本实施例的目的是说明模制零件接触镜片材料的水可湿性的改善。材料：Elastoflicon (R), Bausch&Lomb, Rochester, 美国。

与 5% (w/v) KOH 水溶液接触 7 分钟，用去离子水清洗，之后与 1% (w/v)  $\text{CaCl}_2$  水溶液接触 5 小时，用水清洗。接触角（水/空气）：对照物为 90 度，样品为 27 度。吸水表面改性是持久的。

由硅氧烷制成的含硫酸钡（血液）血管导管模制零件。

与 5% (w/v) KOH 水—甲醇 (7:3, v/v) 溶液接触 7 分钟，用去离子水清洗；再与 2% (w/v) 精氨酸水溶液接触 10 小时，用水清洗；接着进一步与 0.1% (w/v) 10—(2—氨基乙基)—0'—甲基—聚乙二醇 5,000 水溶接触 48 小时，最后用水清洗。

与未经处理的对照物相比，水及抽出的鲜血明显地能更好

地涂敷在由PEG-改性过的表面上。

#### 实施例 8:

本实施例的目的是说明模制零件生物相容性的改善, 该模制零件是由 SILASTIC (R) MDX4—4210 铸成的硅氧烷膜, 膜厚度约为 100 $\mu$ m。

与 5% (w/v) KOH 甲醇溶液接触 0, 1, 3 和 9 分钟, 用水清洗。

在标准细胞培养条件下, BAE 细胞 (内皮细胞) 的生长等级为“优等”。

模制零件: 硅氧烷管, REHAU , Rehau, 德国。

将管内壁与 20% (w/v) NaOH 水溶液接触 10 分钟, 然后清洗并在带有管塞的管内保留有水。几天后, 将管内部与抑肽酶溶液接触并再清洗。活体外血液相容性的试验表明, 对血小板的破坏比对照物显著减小。

#### 实施例 9:

本实施例的目的是说明经本发明方法处理过的导管能够用作光导体。

模制零件: SILASTIC (R) 导管, 长为 30cm, 内径约为 4.2mm。

将导管内壁与 5% (w/v) KOH 甲醇溶液接触 10 分钟, 用水清洗; 再与 0.1% (w/v) 碳酸氢氨基胍水溶液接触约 15 小时, 用水清洗; 然后与 0.5% (w/v) 荧光素水溶液 (pH=8.5) 接触超过 48 小时, 最后用水清洗; 在导管外壁用带包住, 使光线射出。

尽管导管上有很多纽结，送入导管一端的冷光束能从另一端射出。

#### **实施例 10:**

本实施例的目的是说明本发明的方法可用于制备催化剂，在粒子表面加上涂层，从而提供一高面积的催化剂。

零件：实施例 3 中的碎料。

如实施例 5 那样与溶液接触。

将具有银涂层的碎料与 3%过氧化氢溶液 (AOSEPT (R), Ciba Vision, Aschaffenburg) 接触，由于产生了氧气，从而在粒子上产生了冒出的气泡。未经处理的对照材料不能产生气泡。

#### **实施例 11:**

本实施例的目的是说明利用本发明方法制备用于固定化酶的基质。

零件：实施例 3 中的碎料。

如实施例 9 那样与溶液接触，只是采用黑曲霉工业过氧化氢酶溶液 (过氧化氢酶 CLC 100L, Novo Nordisk, Mainz) 代替荧光素溶液，接触时间超过 48 小时。将具有过氧化氢酶涂层的碎料与 3%过氧化氢溶液 (AOSEPT (R), Ciba Vision, Aschaffenburg) 接触，由于产生了氧气，从而在粒子上产生了冒出的气泡。未经处理的对照材料不能产生气泡。

#### **实施例 12:**

本实施例的目的是说明使用本发明方法制备用于固相诊断的基质。

模制零件：具有硅氧烷 (SILASTIC (R) MDX4—4210, Dow Corning) 涂层的钛零件。

将具有硅氧烷涂层的试验样品与 5% (w/v) KOH 甲醇溶液接触 1 分钟和 3 分钟，用水清洗；再与 0.1% (w/v) 精氨酸水溶液接触 72 小时以上，用水清洗并在空气中凉干。几天后，将试验样品与牛血清白蛋白 (BSA) 溶液 (在 PBS 稀释磷酸盐缓冲剂中的浓度为 1—2g/ml)，进行清洗。

利用工业 BSA 针对抗体为目标检测到 28ng 和 48ng 结合 BSA (对照组：5ng)。