

# RF-PECVD 聚合类聚乙烯氧 (PEO-like) 薄膜的蛋白质吸附性研究

胡文娟<sup>1</sup>, 谢芬艳<sup>1</sup>, 付亚波<sup>1</sup>, 陈强<sup>1\*</sup>, 翁静<sup>2</sup>

1-北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京大兴, 102600;

2-首都医科大学基础医学部, 北京 100069

北京印刷学院等离子体物理及材料研究室, 北京大兴, 102600

**摘要:** 本文采用射频等离子体 (13.56MHz), 以乙二醇二甲基醚 (Ethylene Glycol DiMethyl Ether) 为聚合单体, 氩气为辅助气体, 合成类聚乙烯氧 (PEO-like) 功能聚合薄膜。采用连续与脉冲射频 (RF) 等离子体两种放电模式聚合PEO功能薄膜。实验研究了等离子体放电参数: 如等离子体放电功率、工作气压、放电模式 (连续或脉冲)、聚合时间等对聚合物表面结构、功能团含量表面成分以及性能和蛋白质吸附等的影响。利用接触角测定仪(WCA)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、原子力显微镜 (AFM) 等手段对其进行结构、成分和形貌分析。同时本文也采用了体外细胞培养的方法研究了类PEO功能薄膜对富血小板以及蛋白细胞的吸附。通过倒置显微镜观察细胞黏附的数量和形态。结论是: 采用RF-PECVD可以在连续等离子体模式下较小的功率, 或脉冲等离子体模式下较长时间得到结构、性能优异的PEO生物功能薄膜, 所制备的PEO生物功能薄膜具有良好的血液相容性以及抗蛋白吸附性能。

**关键词:** RF-PECVD; PEO-like; 血液相容性; 蛋白吸附

## PEO-like film polymerization by RF-PECVD and its adsorption of protein

**Abstract:** The paper presents the PEO-like functional film was polymerized by plasma-enhanced vapor chemical deposition (PECVD) on P-Si(100) surface with precursor EGDME and diluted Ar in continuous wave (CW) and pulse plasma mode. We explored the effect of plasma parameter such as the discharge power, working pressure, the discharge mode on the film properties. The structure of coatings was analysed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, contact angle measurement and Atomic Force Microscope (AFM). And we obtain that the lower power in CW or the longer Toff in pulsed plasma is contribute to more density of EO on the surface. At the same time, this paper also studied in vitro the adsorption of platelet-rich plasma (PRP) and protein cells, and observed the configuration of attached cell by invert microscope. We concluded that the plasma polymerization PEO-like functional film with outstanding structure and performance, can either in the smaller power CW, or in the longer Toff pulsed plasma mode, in which the PEO-like functional films demonstrate well blood compatibility and anti-protein adsorption performance.

**Keywords:** RF-PECVD PEO-like blood compatibility protein adsorption

\* [chenqiang@bigc.edu.cn](mailto:chenqiang@bigc.edu.cn)

Tel: 010-6026-1099

Fax: 010-6026-1108

## 1 前言

聚乙烯氧 (PEO) 具有较好的化学稳定性, 它既耐酸又耐碱, 具有广泛的应用范围<sup>[1]</sup>。它毒性低、具有高亲水性和高流动性, 呈现出良好的生物惰性, 可抵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<sup>[2]</sup>。用等离子体放电的方式聚合材料/薄膜具有表面无针孔、膜质均匀和基体的结合力强、聚合效率高速度快等优点<sup>[3,4,5]</sup>, 是合成类聚乙烯氧的理想方法。探索合成性能一致的聚乙烯氧和类-聚乙烯氧 (PEO-like) 薄膜方法研究, 在世界范围内也在广泛进行。

本文报道了采用射频等离子体 (13.56MHz), 以乙二醇二甲基醚 (Ethylene Glycol DiMethyl Ether) 为聚合单体, 氩气为辅助气体, 合成类聚乙烯氧 (PEO-like) 功能聚合薄膜。利用接触角

测定仪 (WCA)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、原子力显微镜 (AFM) 等手段对其进行结构、成分和形貌分析。同时本文也采用体外细胞培养的方法研究了类 PEO 功能薄膜对富血小板以及蛋白细胞的吸附, 通过倒置显微镜观察细胞黏附的形态。

## 2 实验部分

类 PEO 薄膜的制备是在平板式电容耦合等离子体化学气相沉积装置上进行。平行板电极间距为 50mm, 13.56MHz 射频源通过匹配器耦合输入到下电极, 上电极接地, 基片放置于下电极表面。单体乙二醇二甲基醚由辅助电离气体 Ar 载入, 从上极板表面均匀分布的小孔进入真空室。装置本底真空在 3Pa 以下, 然后在 RF 电源的激发下, 放电形成等离子体, 进行化学气相聚合。实验装置简图见图 1。

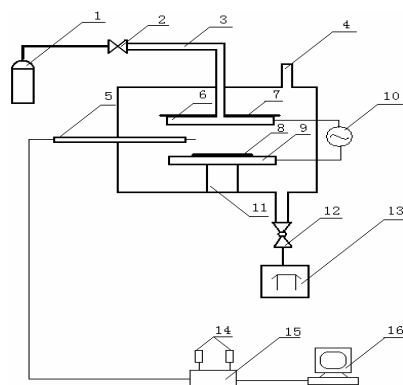


图 1 等离子体实验装置简图 (1 工作气体 2 阀① 3 进气管 4 真空计 5 朗缪探针 6 上电极 7 玻璃挡板 8 基片 9 下电极 10 射频 (RF) 发生器 11 支架 12 阀② 13 机械泵 14 直流电源 15 朗缪探针扫描电源 16 计算机)

为了满足聚合薄膜分析, 基片采用不同的材料: 在 KBr 压片上聚合薄膜进行 FTIR 分析; 在 P-Si (100) 单晶硅表面聚合薄膜, 用于: (1) 原子力显微镜 (AFM) 表面形貌分析; (2) 研究类 PEO 功能薄膜对富血小板以及蛋白细胞的吸附; 在载玻片上聚合薄膜, 研究薄膜的表面亲/疏水性能等。其中除 KBr 压片, 其它基片在放入真空室之前, 都在乙醇或丙酮溶液中超声清洗十分钟, 用吹风机吹干后备用; 放入真空室腔体后, 用氩等离子体再清洗 5 分钟。

工作单体乙二醇二甲基醚, 购自百灵威化学药品试剂公司, 辅助气体为氩气。

在材料性能分析中, 接触角 (WCA) 测试采用 JY-82 接触角仪, 以水为介质; 表面张力测试使用德国 KRUESS 公司的 K100 表面张力测试仪, 去离子水和乙醇为介质, 结果都是五个数据的平均值; 红外光谱测试 (FTIR) 使用日本岛津公司的 FTIR-8400 红外光谱仪, 精度为  $\pm 4\text{cm}^{-1}$ ; 表面形貌分析采用本原生产的 CSPM4000 扫描探针显微镜。

## 3 结果与分析

### 3.1 FTIR

#### 3.1.1 功率对聚合膜生长的影响

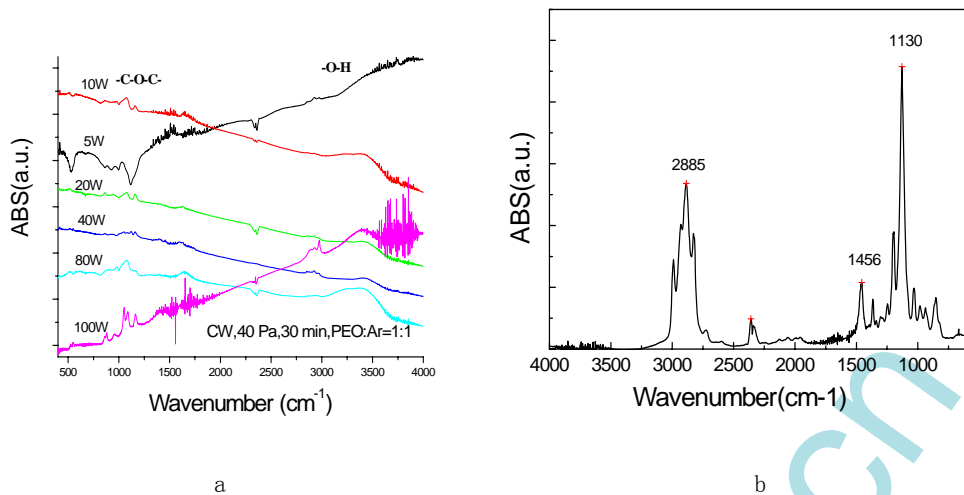


图2 a-连续等离子体聚合类-PEO; b-乙二醇二甲基醚单体的红外分析光谱图

采用 RF-PECVD制备聚合物的结构性能和等离子体的工艺参数有很大的联系,不同的输入功率对薄膜的成分有很大的影响。乙二醇二甲基醚作单体,红外分析(见图2(b))其结构为典型的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 。而等离子体聚合薄膜,低功率条件下聚合的薄膜C-O-C特征峰明显。从图2(a) 5w曲线中可以看到在连续放电模式下,图中 $1124\text{cm}^{-1}$ 出现了比较强的吸收峰,所对应的是C-O-C的反对称伸缩振动,比单体图(b)所示的C-O-C吸收峰 $1130\text{cm}^{-1}$ 略往低频方向偏移,但保持了单体的化学结构。随着功率的升高,峰高降低,表明在功率较高的条件下,由于能量增加、碰撞加强不利于醚键功能团的形成,不利于单体中功能团结构的保留。

### 3.1.2 占空比对聚合膜生长的影响

由图3可知,在脉冲放电模式下脉冲占空比对薄膜成分的影响也是较大的。特征功能基团峰在 $1100\pm 5\text{cm}^{-1}$ C-O-C基团反对称伸缩振动,在较大的脉冲占空比下的功能团,明显增加。由此分析得到小功率,或长脉冲条件下似乎有利于功能基团醚键的形成。其主要原因可能是大功率条件下,高能粒子的碰撞作用,使分子链断开,C-O的含量增加,降低薄膜中的特征基团的C-O-C的含量<sup>[6]</sup>。在较长脉冲的条件下,薄膜中的EO含量高是因为较长脉冲时间,等离子体的平均功率小,在脉冲放电阶段主链断开,而在脉冲间隔期间,特别是长脉冲间隔时间,大量等离子体作用产生的活性基团,在脉冲放电间隔期间采用自由基聚合机理,形成带有功能团结构的聚合物<sup>[7, 8]</sup>。

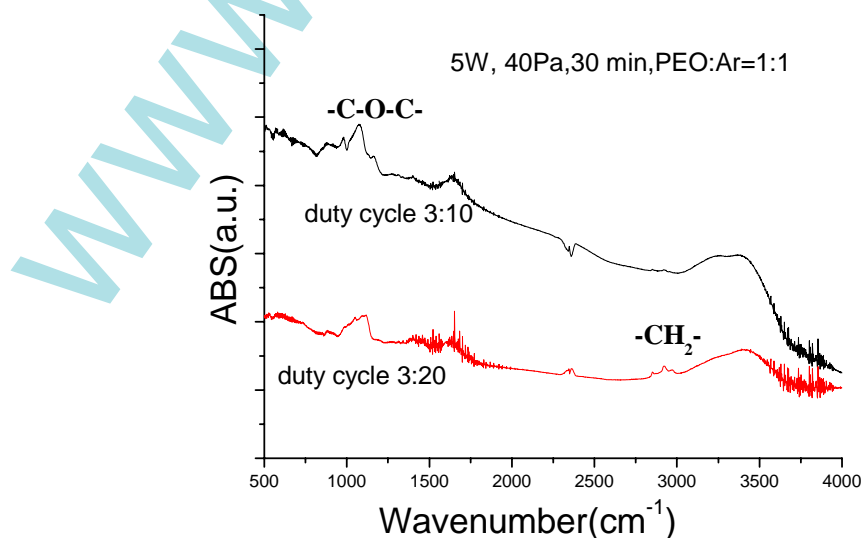


图3 脉冲放电条件下占空比对类-PEO结构的影响红外光谱图

### 3.1.3 时间对聚合膜的影响

图 4 所示，在连续放电模式下，薄膜沉积时间对薄膜成分的影响不明显。

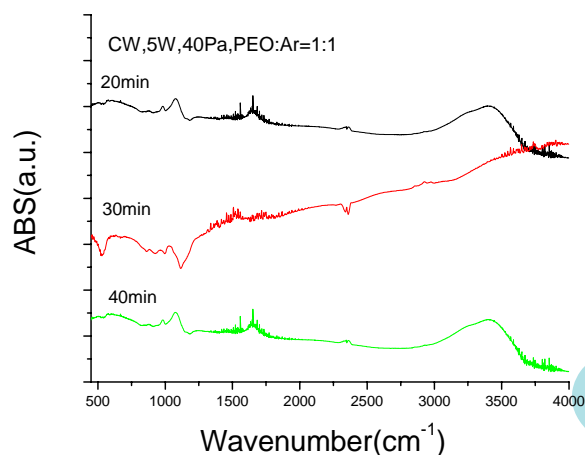


图 4 时间对类-PEO 结构的影响

### 3.2 接触角测试和亲水性分析

对薄膜的亲/疏水性的研究是了解薄膜的表面性能的方法之一。图 5(a)表明连续放电条件下制备的薄膜对水的接触角随着功率的增加先降低然后再升高。在相同的有效功率下，脉冲放电所制备的薄膜，其表面接触角要比在连续放电条件下小，而且较大的占空比下其接触角会进一步降低，即薄膜的亲水性要优于较小的脉冲占空比。这和前面红外的分析结果是一致的：在脉冲条件下薄膜中极性基团 EO 含量高，薄膜的亲水性好。

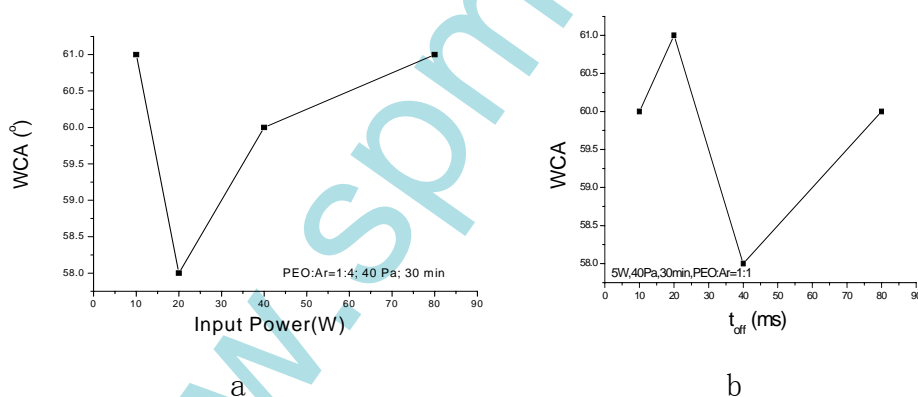
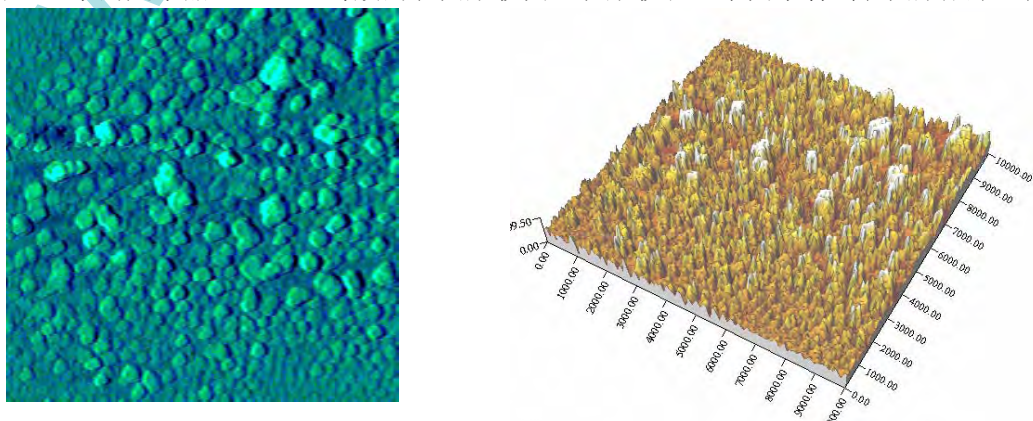


图 5 制备的薄膜接触角和放电模式的关系 (a-功率对接触角的影响图；b-脉冲占空比对接触角的影响 (Ton=3 ms))

## 4 AFM

图 8 显示的是单晶硅上 PEO 薄膜的表面形貌图。从形貌和三维图中看到表面形成了一层致密



均匀的聚合物薄膜。

图8 晶硅上PEO薄膜的表面形貌图

## 5 生物测试

### 5.1 连续放电功率对聚合膜生物性能的影响

图6是在相同的气压、气体比例和反应时间下，功率对血小板吸附的影响。由图可见，随着功率的增加，功能薄膜对血小板的吸附能力变大，不利于生物应用；在5W和10W时，对血小板的吸附最少，即生物性能较好。这和前面红外的分析结果是一致的：在连续放电小功率条件下薄膜中极性基团EO含量高，薄膜的亲水性好，聚合的薄膜抗吸附性能强。

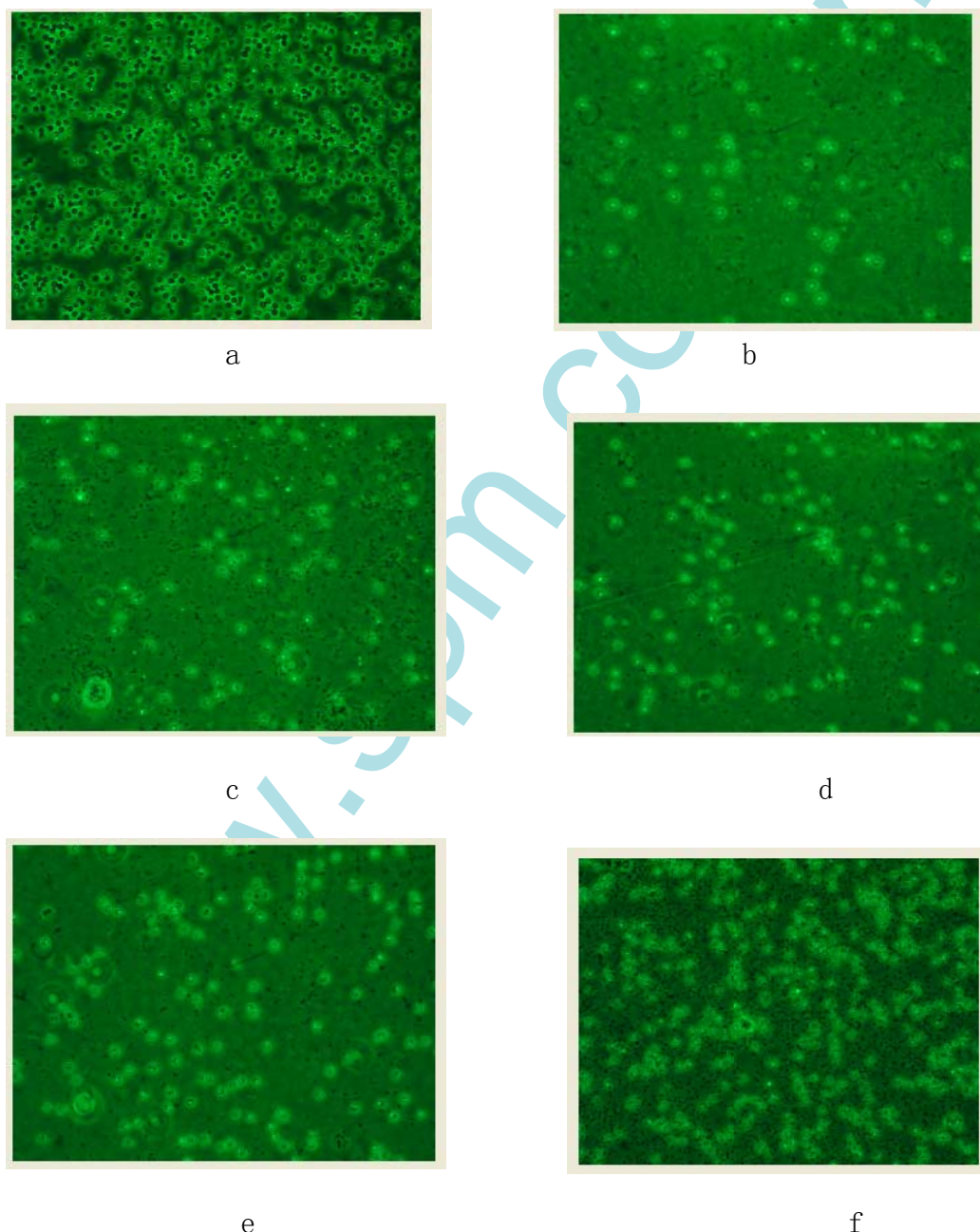


图6 连续等离子体聚合功率对血小板吸附图影响 (a-blank;b-5W;c-10W;d-20W;e-40W;f-80W)

### 5.2 脉冲占空比对聚合膜生物性能的影响

图7是在相同的气压、气体比例、脉冲平均输入功率和反应时间下，脉冲占空比对血小板吸附的影响。由图可见，随着脉冲平均功率的增加，对血小板的吸附减少，虽然在占空比3:20和占空比3:40时吸附也较少，但血小板有变形，因此采用脉冲占空比3:10较好。

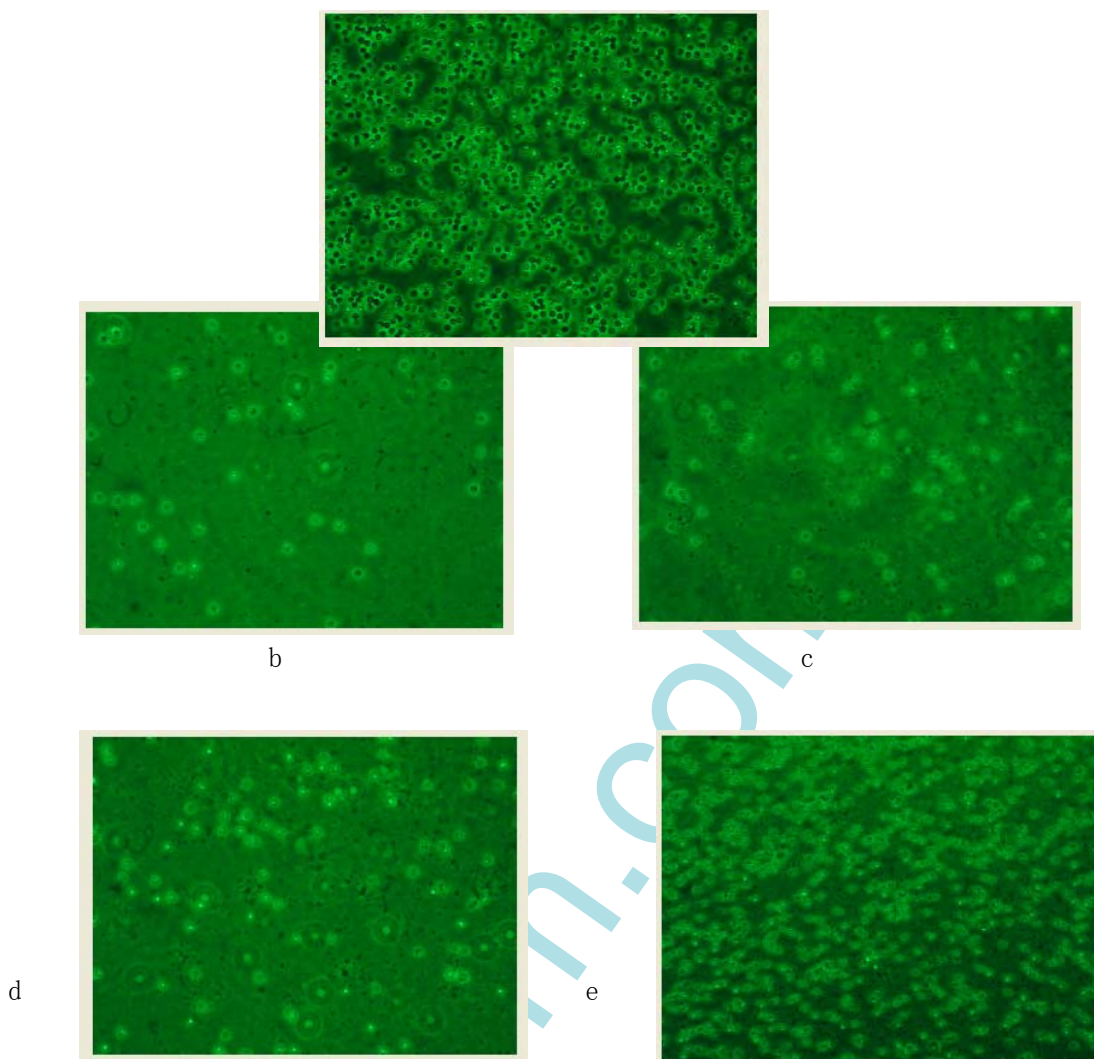


图7 脉冲等离子体聚合占空比对血小板吸附图影响 (a-blank;b-3:10;c-3:20;d-3:40;e-3:80)

## 6 结论

以乙二醇二甲基醚为单体,用 Ar 气作为工作气体,采用射频等离子体的不同放电模式和放电参数,研究聚合功能性类 PEO 薄膜结构性能和对蛋白质吸附的影响。通过实验我们得出了以下几个结论:

- (1) 通过接触角测试发现,等离子体放电功率和放电模式是影响功能性薄膜的亲水性的的主要因素;
- (2) 与连续放电相比,脉冲放电条件下聚合薄膜,更能保留单体中 EO 结构的完整性。这是因为通过控制脉冲宽度从而控制了单体主链裂解速度,为电子激发原位氧化还原反应提供了可能,因此脉冲放电条件下更有利于聚合完整 EO 功能团薄膜。在脉冲条件下,占空比越大,对单体的裂解越少,特征功能团的保留越高;
- (3) 连续放电低功率,或脉冲放电低占空比下制得的薄膜,对血小板的吸附明显改善,表现出良好的生物性能。

## 致谢

本课题受到国家自然科学基金(10475010)、北京市留学人员重点资金,北京人才强校拔尖人才计

划，印刷包装材料与技术北京市重点实验室开放课题(KF060201)资助，在此表示衷心的感谢！

#### 参考文献：

- [1] K.M. Abraham and Z. Jiang, Journal of The Electrochemical Society, PEO-Like Polymer Electrolytes with High Room Temperature Conductivity, Volume 144, Issue 6, pp. L136-L138, June 1997,
- [2] Eloisa Sardella, Roberto Gristina, Giorgio S. Senesi et al, Homogeneous and Micro-Patterned Plasma-Deposited PEO-Like Coatings for Biomedical Surfaces, Plasma Processes and Polymers, Volume 1, Issue 1, Pages 63 – 72 2004
- [3] 赵化侨, 等离子体化学与工艺[M], 合肥, 中国科学技术大学出版社, 1993, 45 - 50
- [4] 张光华 译, 等离子体与成膜基础[M], 北京, 国防科技出版社, 1994, 62 - 70
- [5] 陈杰璐, 低温等离子体化学及其应用[M], 北京, 科学出版社, 2001, 25 - 30
- [6] F. Palumbo, RF Plasma Deposition of PEO-Like Films: Diagnostics and Process Control, Plasmas and Polymers Publisher:.. Volume 6, Number 3, Pages: 163 – 174, September 2001
- [7] Zhang Jing, The characterization of structure-tailored plasma films deposited from the pulsed RF discharge, Thin Solid Films, 435 (2003) 108–115
- [8] P. Favia, Deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings in modulated RF glow discharges[J], Surface and Coatings Technology, 169–170 (2003) 609–611