

DBD 等离子体制备类 -PEO 生物功能薄膜及其生物相容性研究

谢芬艳¹, 胡文娟¹, 陈强¹, 翁静²

(1. 北京印刷学院, 北京 102600; 2 首都医科大学, 北京 100069)

摘要: 研究了介质阻挡放电 (DBD) 的功率、气压、极板间距以及电源频率等放电参数对沉积类 -PEO 功能薄膜化学结构以及表面性能的影响; 同时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细胞的吸附, 通过倒置显微镜观察细胞黏附的形态变化。结论: DBD 等离子体能在较高的气压条件下聚合结构性能优异的类 -PEO 生物功能薄膜, 所制备的类 -PEO 生物功能薄膜能有效的减少富血小板的吸附, 对蛋白质表现出较好的抗吸附性能。

关键词: 介质阻挡放电; 类 -PEO; 功能薄膜; 细胞吸附

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 3563 (2008) 01 - 0004 - 03

Study of DBD Plasma Polymerization PEO-like Functional Coatings
and its Biocompatibility Properties

XIE Fen-yan¹, HU Wen-juan¹, CHEN Qiang¹, WENG Jing²

(1. Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China; 2 Capital Medical University, Beijing 100069, China)

Abstract: The influence of plasma parameters such as discharge power, work pressure, and electrode gap as well as discharge frequency on the chemical component, surface properties and biocompatibility of the PEO-like coating were studied by water contact angle (WCA) measurement, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-R), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and atomic force microscopy (AFM). In vitro cell culture and the adsorption the blood platelet were also carried out, which the cell adsorption and morphology were acquired with a phase contrast microscope. The results showed that DBD plasma can polymerize an excellent PEO-like coating, and coatings can effectively reduce the adsorption of blood platelet and prevent protein adhesion.

Key words: dielectric barrier discharge (DBD); PEO-like; functional coating; cell adhesion

介质阻挡放电是一种可在较高气压范围内产生均匀非平衡等离子体的放电方式。用 DBD 等离子体技术制作纳米功能薄膜材料, 比用其他方式制作同样的材料速度快许多倍, 同时 DBD 等离子体技术还具有工艺简单、操作方便、处理效果好和节能等优点^[1]。而所制备的薄膜具有膜质均匀、与基材结合好、污染少等特点^[2], 从而广泛地应用在包括生物膜、超硬膜、超导膜等方面^[3-4]。高压 DBD 等离子体放电合成功能材料特别是生物医学材料, 已经成为研究的热点。国内外关于利用等离子体技术合成改性的生物功能材料, 提高生物材料的血液相容性方面, 已经取得了较好的效果^[5]。如利用介质阻挡放电等离子体方法沉积 DLC 薄膜, 通入不同量的氩气, 可控制 DLC 薄膜中的 SP^3/SP^2 比值, 使 DLC 薄膜血液相容性明显提高, 有希望成为替代人造血管的一种涂层材料^[6]。

在所使用的生物材料中, 聚乙烯氧 (PEO) 以其独特的性能

在材料运用上受到广泛的关注。它毒性低、与其它树脂混溶性好, 加入适量 PEO 可有效地缩短包装材料的降解时间, 在有机包装材料制造过程中得到重视; 而利用 PEO 表面高亲水性及其呈现出的良好生物惰性, 阻抗多种蛋白质和血细胞的粘附, 作为一种改善高分子材料血液相容性的理想材料, 也是目前生物包装材料研究的热点^[7-8]。但是, 采用高压 DBD 等离子体制备 PEO 功能薄膜, 目前的有关报道还不多, 因此在本文中, 采用 DBD 等离子体以含有特征基团 $-CH_2CH_2O-$ (ethylene oxide 即 EO) 结构的单体 (EGDME) 制备类 -PEO 生物功能薄膜^[9-10], 并对其生物性能进行初步的研究。

1 实验设备以及方法

聚合类 -PEO 功能薄膜的实验是在平行板型容式耦合等高

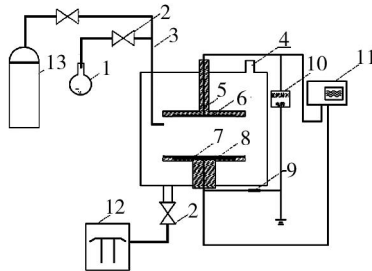
收稿日期: 2007-10-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10475010); 北京市重点实验室开放课题资助 (kf060201)

作者简介: 谢芬艳 (1981 -), 女, 湖南省邵阳人, 北京印刷学院研究生, 主攻低温等离子体制备功能材料, 及其生物性能。

通讯作者: 陈强, 男, 北京印刷学院教授、硕士生导师。

子体放电装置上进行。放电室的尺寸为(250mm ×200mm);极板直径 73mm,其中绝缘介质为石英玻璃片,厚度为 1mm;电极间距为 4~10mm,采用边缘进气,放电在中频电源激励下进行。电源(CTP-2000K,南京苏曼电子公司)的频率范围是 40~100kHz,电压为 0~3万伏,最大功率为 500W。实验装置原理图见图 1。



1—单体;2—阀;3—进气管;4—真空计;5—聚四氟乙烯;6—上电极;7—介质层;8—下电极;9—50 电阻;10—中频脉冲电源;11—示波器;12—机械泵;13—氙气瓶

图 1 等离子体聚合实验装置原理图

Fig 1 The schematic diagram of the experimental device

薄膜制备工艺为:首先将真空室抽至 20Pa,通气气至 50Pa,在功率为 15W 条件下对基片(单晶硅、载玻片、或 KBr 压片)清洗 10min;然后将腔体抽至本底气压为 20Pa,打开单体进气阀,调节气压到一定的数值;接通电源,调整好放电电压,保持功率一致,开始放电;放电时间达到 20min 后,关闭电源停止放电,继续通单体 5min 后,再取出样品。

实验所用的基片:载玻片和单晶硅片在薄膜沉积前都分别在丙酮、去离子水中用超声波清洗 5min,然后在烘箱内烘干,此类基片主要进行了接触角、红外光谱、XPS 的测试。接触角(WCA)测量采用 JY-82 接触角仪(河北承德仪器厂生产),去离子水为介质;红外光谱测试(FTR)采用日本岛津公司的 FT-R-8400 红外光谱仪;原子力显微镜测试(AFM)采用 CSPM3000 多模式扫描探针显微镜(本原纳米仪器有限公司)。

血小板粘附实验是将肝素抗凝的新鲜兔离离心 20min 后,取上部富血小板血浆,将试样浸泡入富血小板血浆液中于 37 水浴恒温振荡培养 2h,再经生理盐水漂洗 3 次,然后在倒置显微镜下观察并拍照,考查薄膜的血液相容性。

2 结果与分析

2.1 FTR 与 XPS 分析

从图 2a 中可以看到在 DBD 等离子体聚合产物保持了单体的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 结构。图中 1106cm^{-1} 出现了比较强的吸收峰,所对应的是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的反对称伸缩振动,比单体图 2b 所示的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰 1130cm^{-1} 略往低频方向偏移,但峰的半高度显著加宽。 2920cm^{-1} 和 2870cm^{-1} 处的吸收峰分别代表 $-\text{CH}_2-$ 键的 $\nu_{\text{as-C-H}}$ 和 $\nu_{\text{s-C-H}}$ 振动。比较发现类-PEO 薄膜的峰值和半高度都较单体降低。而从主峰出现的位置判断,所制

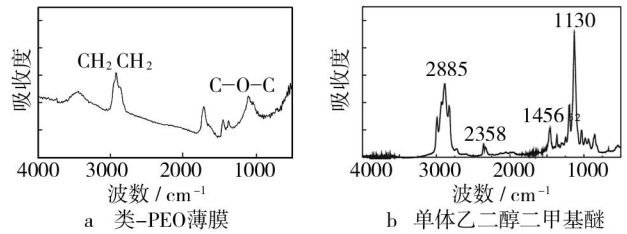


图 2 DBD 等离子体聚合的类-PEO 薄膜以及单体的红外光谱图

Fig 2 FTIR spectra of monomer and DBD plasma polymerized PEO-like coatings

备的聚合物薄膜基本保持原单体的结构,具有典型的 EO 分子基本结构。

采用 DBD 放电能在高压下聚合,有利于增加沉积速率,而且还具有较高的电子温度($T_e \sim 10\text{eV}$)。图 3a 为不同工作气压对薄膜结构的影响。从图中可以知道薄膜在 1110cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征峰在工作气压为 800Pa 的时候最为明显,而 1460cm^{-1} 附近的 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 特征峰则随着气压的增加而消失。在工作气压为 800Pa 和 1200Pa 的红外光谱图中 $2800 \sim 2900\text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_2-$ 吸收峰基本上消失。薄膜的接触角测量表明,薄膜的亲水性好,与 FTR 测试结果相一致。说明在 DBD 放电中功率与气压需维持一定的关系,才能聚合成结构与性能优异的薄膜。

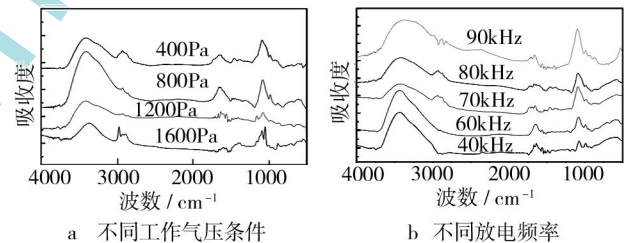


图 3 DBD 等离子体在不同工作气压和放电频率下制备的类-PEO 薄膜的红外光谱图

Fig 3 The FTIR spectra of DBD plasma polymerized PEO-like coatings on different working pressure and discharge frequencies

图 3b 为不同的放电频率所聚合的薄膜红外光谱图。从图中可以知道, 1110cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 峰的高度以及宽度随着频率的增加而变得更加明显。原因可能是:在稳定放电条件下,DBD 放电功率密度与放电频率成正比,即放电频率越高,DBD 放电功率密度越大^[11],导致类-PEO 薄膜聚合速率增加,薄膜的厚度增厚。

为了进一步分析 DBD 等离子体聚合的类-PEO 中的 EO 的含量,通过 XPS 分析计算薄膜中的醚键的含量及 C、O 比。类-PEO 聚合膜的 XPS 光谱图见图 4。从谱图中可以得到,EGDME/Ar 等离子体聚合的薄膜主要由氧原子和碳原子组成。采用峰面积积分法,计算得到 O/C 的比值约为 0.8,接近类-PEO 结构的理论计算值;采用高斯法对 $\text{C}1s$ 拟合为 $\text{C}-\text{C}$ (285eV), $\text{C}-\text{O}$ (287eV) 和 $\text{C}=\text{O}$ (289eV) 3 个峰,其中 $\text{C}-\text{O}$ 峰

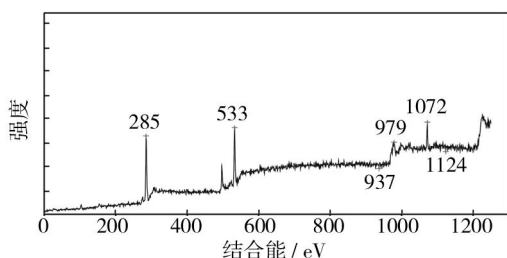


图 4 DBD 等离子体聚合类 - PEO 薄膜的 XPS 谱图

Fig 4 XPS spectra of DBD plasma polymerized PEO-like coatings

面积较大,由此可以推断薄膜中 C—O 键含量较大。

2.2 类 -PEO 薄膜的形貌分析

图 5 为聚合薄膜的 AFM 扫描图像。从图像中可以看出,等

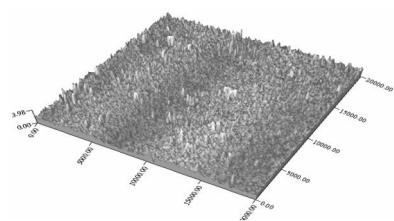


图 5 DBD 等离子体聚合的类 - PEO 薄膜 AFM 形貌图

Fig 5 The AFM image of DBD plasma polymerized PEO-like coatings

离子体聚合的薄膜连续、致密。薄膜表面的粗糙度约为 0.56 nm,表明薄膜的表面均匀性较好。用椭圆偏振仪测试薄膜厚度为 186 nm 左右,按聚合时间 30 min,薄膜的沉积速率为 6 nm/min。

2.3 类 -PEO 薄膜的生物性能分析

通过富血小板的黏附实验发现, DBD 等离子体聚合的类 - PEO 薄膜表现出能有效的减少血小板在其表面黏附。结果见图 6。图 6a 中的血小板黏附以及聚集的现象严重,而血

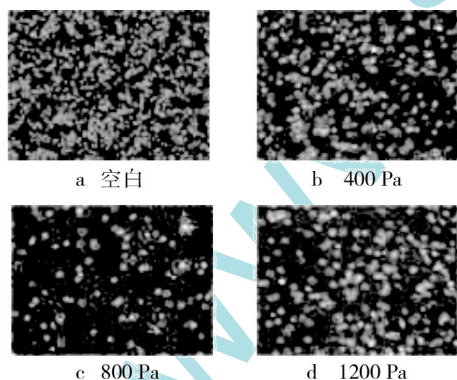


图 6 不同工作气压条件下制备的类 - PEO 薄膜对富血小板黏附的光学图像

Fig 6 The optical images of blood platelet absorption varied with the working pressures of DBD plasma polymerized PEO-like coatings

小板在类 - PEO 薄膜的黏附大大的减少,形状也没有发生变化,而且没有血小板聚集的现象发生。其中在 800 Pa 制备的类 - PEO 薄膜的血液相容性最好。可能的原因是薄膜中 EO 含

量高,亲水性好,这与前面的红外分析结果是一致的。与研究有关类 - PEO 薄膜的抗蛋白吸附的性能与其 EO 的含量有关^[10,12]的结果也相同。

3 结语

利用 DBD 等离子体能在较高的气压条件下合成聚合类 - PEO 功能薄膜。通过调整电源频率、工作气压、功率等等离子体参数研究了类 - PEO 功能薄膜的结构成分以及生物性能。在类 - PEO 功能薄膜的生物性能研究中, DBD 等离子体制备的类 - PEO 薄膜能有效的减少富血小板在其表面的黏附以及聚集,能达到抗蛋白吸附的性能。聚合的类 - PEO 薄膜中 EO 的含量和亲水性是影响其生物性能的重要因素。

参考文献:

- [1] 崔福斋,郑传林. 等离子体表面工程进展 [J]. 中国表面工程, 2003(4): 7 - 10.
- [2] 陈强,张跃飞,葛袁静,等. 连续、脉冲等离子体合成低表面能薄膜研究 [J]. 包装工程, 2005, 26(2): 12 - 13.
- [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.
- [4] 张光华. 等离子体与成膜基础 [M]. 北京:国防科技出版社.
- [5] JANG J, KM J G, KOH S O, et al. Effect of Hydrogen Radical Annealing on Electrical Properties of Amorphous Silicon [J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1991, 219: 775 - 780.
- [6] 张溪文,徐世友,韩高荣. 介质阻挡放电电化学气相沉积法制备 DLC 薄膜研究 [J]. 功能材料, 2005, 36(4): 555 - 558.
- [7] SHEN M, MARTINSON L, WAGNER M S. PEO-like Plasma Polymerized Tetraglyme Surface Interactions with Leukocytes and Proteins: in Vitro and in Vivo Studies [J]. Biomater Sci Polym Ed, 2002, 13(4): 367 - 90.
- [8] LOPENZ G P, RATNER B D, TDWELL C D, et al. Glow Discharge Plasma Deposition of Tetraethylene Glycol Dimethyl ether for Fouling-resistant Biomaterial Surfaces [J]. J Biomed Mat Res, 1992, (26): 415.
- [9] WU Y J, TMMONS R B, JEN J S, et al. Non-fouling Surface Produced by Gas Phase Pulsed Plasma Polymerization of an Ultra Low Molecular Weight Ethylene Oxide Containing Monomer [J]. Coll and Surf, B: Bioint, 2000, (18): 235.
- [10] GRISTINA R, SARDELLA E, DETOMASO L, et al. Fibroblast and Keratinocyte Behaviour on Substrates Plasma-patterning with Fouling and Non-fouling Domains [J]. European Cells and Materials, 2002, 4 (Suppl 2): 94 - 95.
- [11] 吴晓东,周建刚,张芝涛,等. 介质阻挡放电过程中相关参量的变化. 大连海事大学学报, 2004, (2): 68 - 71.
- [12] YOUNG Gun Ko, YOUNG Ha Kim, KIDong Park, et al. Immobilization of Poly(ethylene glycol) or its Sulfonate onto Polymer Surfaces by Ozone Oxidation [J]. Biomaterials, 2001, (22): 2115 - 2123.