

NH₃ 等离子体处理的 PET 表面接枝氨基酸的研究

马晓星¹ 王秀芬^{1,2*} 张立群³

(北京化工大学 1. 化工资源国家重点实验室; 2. 新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室;

3. 教育部纳米材料制备及应用实验室, 北京 100029)

摘要: 用氨气等离子体处理聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜,在表面引入活性基团氨基,并通过戊二醛接枝谷氨酸。利用接触角、全反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)、光电子能谱(XPS)和体外血液相容性实验(APTT)表征接枝改性后的膜的表面结构和性能,比较了只用氨气等离子体处理的膜和接枝谷氨酸后的膜的性能。结果表明,两种改性膜亲水性均提高,70 W 放电功率下改性的膜血液相容性改善效果最好。与未处理的膜相比,用氨气等离子体处理的膜的 APTT 延长了 5.9 s,接枝了谷氨酸的膜的 APTT 延长了 3.2 s。

关键词: 谷氨酸; PET 膜; 抗凝血性; 等离子体

中图分类号: R973; TQ316.6

目前用于制造半永久性内植物的体内稳定高分子生物材料主要有有机硅橡胶、聚四氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、PE 及聚醚氨酯。其中 PET 具有优良的物理机械性能、化学稳定性和对人体体液具有高抗渗透性等优良性质,已经有应用于血管修复术、外科用手术缝合线、人工心脏瓣膜缝合环^[1]和人工血管等相关领域的研究报道。但 PET 是部分结晶聚合物,分子链中不含活性基团,具有疏水性,因此其血液相容性还不够理想。用等离子体对 PET 材料进行表面接枝是发展抗凝血材料的有效途径之一,通过该途径既可以对材料表面进行修饰改性,只在材料的表面引进功能性分子或基团以提高材料表面的抗凝血性,又能保留材料原有的物理力学性能。Toufik 等分别用 O₂、丙酰胺和丙烯酸等离子体处理 PET 多孔膜,大大提高了其亲水性^[2]。王秀芬等人用等离子体处理 PET 并接枝聚乙二醇和肝素,明显地改善了其生物相容性^[3]。赵强、万昌秀等人用等离子和紫外耦合方法在 PET 膜表面引入 -NH₂,再通过固相聚合接枝上生物活性短肽 RGD,促进了内皮细胞在材料表面的生长^[4]。

本文采用 NH₃ 等离子体对 PET 膜进行表面改性,引入氨基,再接枝谷氨酸。用接触角测定仪、全

反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)及光电子能谱仪(XPS)检测和分析了处理后材料的表面性质,并通过体外血液相容性评价材料表面的抗凝血性能。结果表明,接枝谷氨酸的 PET 膜表面比未处理 PET 膜的表面的抗凝血性有一定的提高,该探索可能是抑制 PET 材料临床应用中血栓形成的一种新方法。

1 实验部分

1.1 材料及试剂

PET 膜,厚度为 0.05 mm,北京塑料研究所;高纯氨,北京华元气体公司;谷氨酸,化学纯,天津市化学试剂公司分公司;戊二醛,50%,分析纯,天津市博迪化工有限公司;部分凝血活酶试剂盒,四川迈克科技有限责任公司。

1.2 主要仪器

HD-1B 型冷等离子体,常州新区世泰等离子体技术开发有限公司;OCA 20 型视频光学水接触角测定,Dataphysics 公司;Nexus 8700 型红外光谱仪,美国热电公司;MKII 型 X-射线光电子能谱仪(XPS),VG 公司;Coag-A-Mate XM 型半自动四通道凝血仪,美国 Organon Teknika 公司。

1.3 改性与性能测试

1.3.1 材料预处理 PET 膜在等离子处理前用乙醇浸泡 24 h,再用蒸馏水超声波清洗 15 min,干燥备用。

1.3.2 等离子体表面接枝 将经过上述预处理的 PET 膜片置于等离子体处理仪中,本底真空 3 Pa 以下,用氨气等离子体处理,在一定的流量、功率和处理时间下对 PET 膜进行处理。将处理后的 PET 膜

收稿日期: 2006-10-23

基金项目: 化工资源国家重点实验室开放课题(2005-06-07);北京市自然科学基金重点项目(2061002)

第一作者: 女,1981 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: wangxf1@mail.buct.edu.cn

立即浸入质量分数为 50 % 的戊二醛水溶液(40 ℃)中,浸泡 1 h 后取出用蒸馏水冲洗数次以除去残存的戊二醛,再置于 60 ℃ 饱和谷氨酸溶液中反应 6 h,取出洗净晾干。

1.3.3 性能测试 对改性前后的 PET 膜进行静态水接触角测定,选取样品不同位置,测 5 次,取平均值。用衰减全反射傅里叶变换红外仪(ATR-FTIR)分析改性前后膜表面化学键的变化。对改性前后膜表面的元素组成和变化进行分析。在 37 ℃ 下恒温 10 min 后取出试样进行部分活化凝血活酶时间(APTT)测试,每个试样重复测 3 次,取平均值。

2 结果与讨论

PET 膜经 NH₃ 等离子体处理,表面接枝的氨基可以与戊二醛的活泼羰基反应,再利用结合在膜表面的戊二醛游离的羰基与谷氨酸的氨基作用,从而接枝上谷氨酸。

2.1 接触角

分别测定未处理的 PET 膜、NH₃ 等离子体处理的 PET 膜及经过等离子体接枝处理的 PET 膜的水接触角(静态),结果如表 1 所示。未处理 PET 膜的水接触角(θ₀)为 79.1°。

表 1 不同处理方式的 PET 膜表面的接触角

Table 1 Contact angles of PET film after different treatments

PET 膜	/(°)			
	50 W	70 W	90 W	110 W
氨气等离子体处理	49.2	43.3	49.1	49.5
接枝改性	52.7	44.7	52.1	53.3

只用氨气等离子体处理的 PET 膜的水接触角比经过接枝处理的 PET 膜的减少更多,随着放电功率的增大,接触角先减小再增大。处理功率低时,膜表面引入的极性基团量少,亲水性改善不明显;处理功率适当增大,膜表面的极性基团增多,形成亲水层,接触角减少得较多;处理功率过大,等离子体的刻蚀现象明显,表面的极性基团一定程度上受到破坏,接触角又有所回升。且谷氨酸溶解度较小,溶液中没有足够的游离氨基进行接枝,反而使膜表面上一些极性基团失活,使得只用氨气等离子体处理膜的亲水性好于谷氨酸接枝改性膜的亲水性。

2.2 ATR-FTIR

本文将接触角减小最多的膜(70 W 处理接枝谷氨酸)做表面 ATR-FTIR 光谱分析并与未处理膜进

行对比,结果如图 1 所示。用低压氨等离子体处理高分子材料,引入的含氮基团主要为伯胺^[5],其特征吸收峰位于 3000~3500cm⁻¹处。如图 1 所示,处理前后 PET 膜的红外光谱没有明显变化,分析原因可能如下:(1) ATR 表面探测的厚度约为 0.5 μm,而等离子体处理高分子材料表面的深度只有几十纳米^[6],接枝谷氨酸后表面改性的深度也是纳米级的,材料本体的 ATR-FTIR 信号将接枝膜表面的信号覆盖,导致直接记录的 ATR-FTIR 信号难以分辨出表面修饰的特征吸收峰;(2) 氨基、谷氨酸接枝量少,ATR-FTIR 信号不明显。需要用 XPS 分析辅助判断表面引入基团的种类。

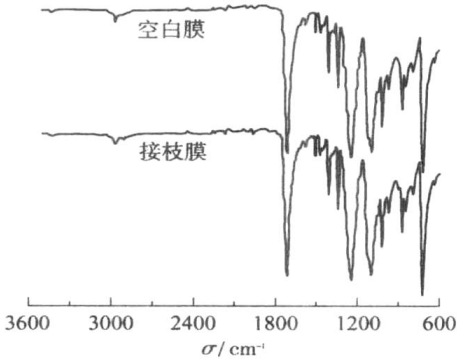


图 1 处理前后 PET 膜的红外光谱图

Fig. 1 ATR-FTIR spectra of PET membrane before and after treatment (70 W)

2.3 XPS 光谱

由表 2 可知,处理后膜表面的 N、O 元素含量增加,C 元素含量减少。 $n(O)/n(C)$ 从 0.2242 分别上升到 0.2438 和 0.3398、 $n(N)/n(C)$ 从 0.0096 分别上升到 0.0455 和 0.0460。根据实验过程对改性前后的膜的 C_{1s}图谱解析分析,C 峰均可拟合为 3 个峰,它们分别归属为 C—H(284.6 eV)、C—O(285.4 eV)和 COOH(288.4 eV),各峰所占比例列于表 3。其中空白膜表面的 COOH 的含量为 5.0%,用谷氨酸接枝改性后的膜表面的 COOH 的含量上升到 8.8%,由此推测,含有 COOH 基团的谷氨酸被接枝在膜表面上。

表 2 PET 膜的 XPS 分析结果

Table 2 XPS data for the PET membrane

PET 膜	$x(C_{1s})/\%$	$x(O_{1s})/\%$	$x(N_{1s})/\%$	$n(O)/n(C)$	$n(N)/n(C)$
空白膜	81.05	18.17	0.78	0.2242	0.0096
70 W 处理	77.56	18.91	3.53	0.2438	0.0455
70 W 处理后接枝	70.81	24.06	3.26	0.3398	0.0460

表 3 处理前后的 PET 膜表面的 C_{1s} 的组成分布Table 3 Deconvolution of the C_{1s} XPS data for PET membrane before and after treatment

PET 膜	$x(C-H)/\%$	$x(C-O)/\%$	$x(COOH)/\%$
空白膜	59.8	35.2	5.0
70 W 处理	69.9	24.5	5.6
70 W 处理后接枝	59.5	31.7	8.8

2.4 APTT

APTT 反映了材料对内源性凝血系统的激活程度,是内源性凝血系统较明显和常用的筛选实验^[7],反映了凝血因子和尤其是的活性^[8]。其原理是以鞣花酸为接触表面活化剂,脑磷脂提供凝血的催化表面,在 Ca^{2+} 参与下,受检血浆凝固所需的时间与血浆中内源凝血系统所涉及的凝血因子水平有关。

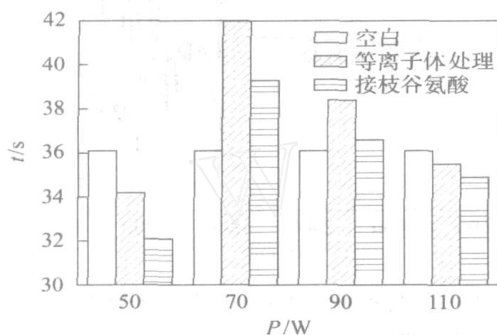


图 2 APTT 测试结果

Fig. 2 Results of APTT

APTT 测试结果如图 2 所示,处理功率分别为 50、70、90 和 110 W。在 50 和 110 W 下处理的 PET 膜的 APTT 时间比未处理 PET 膜的缩短,在 70 和 90 W 下处理的 PET 膜的 APTT 时间则比未处理 PET 膜的延长。只用氨气等离子体处理的膜的抗凝血效果比接枝改性的好,其中用 70 W 处理的 2 种膜的 APTT 延长最多,不同处理方法改性 PET 膜的 APTT 与未处理的膜的 APTT 的差值分别达到 5.9 和 3.2 s。

有研究报道,胶原蛋白中游离的氨基,尤其是赖氨酸侧链氨基能促进血小板的凝聚,故胶原通常用于制备止血粉或止血海绵^[9],本文中的情况与之类似。处理功率低时, NH_3 等离子处理和谷氨酸接枝可以增加材料表面的氨基极性的基团,然而由于增加的量有限以及等离子处理反应的复杂性,所以材料并没有呈现出抗凝血性;处理功率升高,当表面氨基含量增加到一定程度,显示了一定的抗凝血性;处

理功率过大,刻蚀现象明显,在温和条件下刚刚形成的亲水层就会因蚀刻破坏,使膜表面的极性基团数量减少,亲水性和抗凝血性下降。且谷氨酸的溶解度较小,溶液中没有足够的游离的氨基参与反应,可能使一些活性基团失活,导致接枝改性膜的抗凝血性降低。

3 结论

谷氨酸单体能够在经过氨气等离子体处理的 PET 膜表面被接枝,用氨气等离子体改性的 PET 膜的亲水性与抗凝血性均好于接枝谷氨酸后的 PET 膜的亲水性与抗凝血性。在放电功率为 70 W 时,经过氨气等离子体处理的 PET 膜的抗凝血性改善最大,经过氨气等离子体处理的 PET 膜及接枝谷氨酸后的 PET 膜的 APTT 分别延长了 5.2 和 3.9 s。

参考文献:

- [1] 万昌秀, 张尔永. 氨气等离子体改性 PET 编织材料抗细菌粘附研究[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2000, 32(1): 33 - 36.
- [2] TOUFIK M, MAS A, SHKINEV V, et al. Improvement of performances of PET track membranes by plasma treatment[J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 203 - 209.
- [3] 王秀芬. 等离子体改性高分子材料表面亲水性与生物相容性研究[D]. 北京: 北京理工大学材料科学与工程学院, 1998.
- [4] 赵强, 万昌秀, 刘建伟, 等. 生物活性短肽 RGD 在 PET 表面接枝方法的研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2003, 20(3): 384 - 387.
- [5] MARKKULA T K, HUNT J A, PU F R, et al. Surface chemical derivatization of plasma-treated PET and PTFE[J]. Surface and Interface Analysis, 2002, 34: 583 - 587.
- [6] GLOCKER D A, SHAN S I. Handbook of thin film process technology[M]. Bristol: IOP Publishing, 1996.
- [7] 王鸿利, 叶裕春. 中华检验医学大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992: 6.
- [8] TAMADA Y, MURATA M, HA YASHI T. Anticoagulant mechanism of sulfonated Polyisoprenes[J]. Biomaterials, 2002, 23: 1375 - 1382.
- [9] LEE C H, SINGLA A, LEE Y. Biomedical applications of collagen[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2001, 221: 1 - 22.

(下转第 325 页)

- [3] 江思敏. TMS320LF240X DSP 硬件开发教程[M]. 北京:机械工业出版社, 2003.
- [4] TI Corporation. TMS320LF240xA DSP Controllers system and peripherals reference guide[M]. Texas: Texas Instruments Incorporated, 2002.
- [5] 谭建成. 电动机控制专用集成电路[M]. 北京:机械工业出版社, 2003:473 - 485.
- [6] 陈峥, 齐蓉. 基于数字信号处理器的开关磁阻电机调速系统设计[J]. 电机与控制应用, 2005(7):46 - 49.

Design of a pure digital control system for a new type of geared motor

LV XinMing SUN HanXu JIA QingXuan

(College of Automatics, Beijing University of Post and Telecommunication, Beijing 100876, China)

Abstract: A pure digital control system with a simple structure and high reliability has been designed for a new type of geared electric motor. The system is based on TMS320LF240 as the main controlling unit. The structure and principles of the control system are introduced in detail, including the motor drive circuit, current and voltage testing circuit, and the position/speed testing circuit. The system allows either open loop or closed loop control of the position and speed of the motor. As an example, the closed loop speed control algorithm of the system is described. Finally, the speed adjustment capability is tested experimentally.

Key words: geared motor; digital control system; DSP chip

(上接第 292 页)

Grafting glutamic acid to a polyethylene terephthalate (PET) film treated with NH₃ plasma

MA XiaoXing¹ WANG XiuFen^{1,2} ZHANG LiQun³

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering; 2. The Key Laboratory of Beijing Municipality for Preparation and Processing of Novel Polymer Materials; 3. Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Engineering, Beijing 100029, China)

Abstract: Polyethylene terephthalate (PET) surfaces have been treated with NH₃ plasma, and subsequently grafted with glutamic acid using glutaraldehyde as crosslinker. The extent of surface modification of the PET films was investigated by contact angle measurements, ATR-FTIR, XPS spectra and activated partial thromboplastin time (APTT) measurements. The properties of the films after treatment with NH₃ alone were compared with those obtained after subsequent grafting with glutamic acid. It was found that the former are superior to the latter, and the blood compatibility was best when the power used was 70 W. The APTT times of the NH₃-treated film and the grafted film were respectively 5.9 s and 3.2 s longer than that of the untreated film.

Key words: glutamic acid; PET film; anticoagulant activity; plasma