

# 193 nm 激光引发 PET 表面的化学接枝

吴刚<sup>1</sup>, 王迎军<sup>1</sup>, 陈晓峰<sup>1</sup>, 叶建东<sup>1</sup>, 魏坤<sup>1</sup>, LEON Betty<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. Department of Applied Physics, University of Vigo, Vigo 36310)

**摘要** 将聚对苯二甲酸乙二醇酯 [Poly(ethylene terephthalate), PET] 材料置于氨气气氛中, 利用激光光子同时激发材料表面及氨气形成自由基, 用激光引发反应并促进氨基在材料表面的接枝. 改性后的测试结果表明, 材料表面粗糙度没有显著变化, 但水接触角的减小表明表面化学结构发生了某种变化. 傅里叶变换红外光谱 (FTIR/ATR) 图谱在 3352 和 1613  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的氨基吸收峰, 证实了表面接枝了氨基. 同时 X 射线光电子能谱 (XPS) 也证明了材料表面 C—N 键的存在, 其  $\text{C}_{1s}$  结合能为 285.5 eV,  $\text{N}_{1s}$  为 398.9 eV. 飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 也检测到含氨基的分子碎片, 其碎片成像图显示接枝仅发生在激光辐照部位. 实验结果表明, 激光能在生物材料表面进行局部区域的选择性接枝.

**关键词** 193 nm 激光; 表面接枝; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 氨基

**中图分类号** O631.3+4

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)08-1655-05

生物高分子材料表面的特性对其应用具有极其重要的影响, 大量的研究表明, 生物材料表面物理形貌及化学结构都会对生物材料的生物应答、响应特性及其生物功能产生重要的影响<sup>[1~3]</sup>. 材料表面物理形貌的改变可以通过各种加工方式实现, 表面化学结构的改变在不影响生物材料本体结构的前提下, 可以通过低温等离子体表面改性、紫外辐照接枝、表面化学处理、电晕处理和生物分子吸附等表面改性方法进行<sup>[4,5]</sup>. 常用的合成生物医用高分子由于缺乏表面活性基团及可反应位点, 因此提高其生物相容性的常用方法是表面改性.

生物材料的表面改性方法对材料表面微观形貌影响较大, 材料表面的选择性区域化学修饰需要特殊的技术辅助手段, 其可控性和重现性不佳, 精度不高, 因此难以实现对几十微米甚至几十纳米的表面局部区域的选择性修饰<sup>[6,7]</sup>. 激光是目前唯一一种能同时将表面物理形貌控制及表面化学结构改变相结合的技术手段, 尤其其加工工艺简单, 无污染, 直接对纳米及微米级的区域进行操控的优势, 使其成为一种在生物材料表面改性领域中新兴并有巨大发展潜力的表面改性方法.

193 nm 激光光子能量与高分子材料的化学键能非常接近, 通过光子能量的吸收可导致高分子主链或侧链的断裂, 形成自由基, 从而引发大分子的接枝反应<sup>[8,9]</sup>. 同时利用激光光子聚焦的高能量密度气化激光照射的材料, 可以直接实现在生物材料表面的各种尺寸的沟槽、孔洞、阶梯、斜面等结构的无污染精细加工<sup>[10~12]</sup>.

目前对激光高分子材料表面改性的研究多集中在对刻蚀后的表面化学特性及润湿性的变化等方面<sup>[13~16]</sup>, 仅有少数利用激光引发丙烯酰胺溶液的接枝氨基的研究报道<sup>[17~19]</sup>. 丙烯酰胺溶液中容易引发自聚, 需要分步反应, 不易控制反应过程, 且采用该方法难以达到局部接枝的效果.

氨气可通过 193 nm 激光分解产生自由基, 该自由基可与生物材料表面由光子引发的自由基通过自由基反应引发接枝, 从而实现简单直接的表面接枝. 本文通过选用常用的心血管材料聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 作为改性基质, 在氨气气氛中利用激光诱导接枝氨基, 通过肽键缩合各种生物分子键合的基团来改善 PET 的表面反应特性. 对改性后的 PET 表面的化学结构进行了各种分析, 并试图对激光表面接枝的机理进行相关的阐述.

收稿日期: 2008-01-28.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 50403023) 资助.

联系人简介: 吴刚, 男, 讲师, 主要从事生物医用材料研究. E-mail: imwugang@scut.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET, Dupont 公司)薄膜裁剪成 20 mm × 20 mm 大小, 经苯甲醇、甲醇和氯仿分别超声洗涤 10 min 并干燥后使用. 氨气(纯度 99.99%, 普莱克斯气体公司), 准分子激光器所用气体均来自普莱克斯气体公司.

实验所用激光器激光为 193 nm ArF 激光, 脉冲宽度 20 ns(LPX220i, Lambda Physik), 均匀器(Microclas, Germany), 激光能量测试仪(Oriel 70260, Oriel instruments).

### 1.2 实验过程

激光能量在实验前用能量测试仪进行精确校正. 激光能量进入真空反应室前为 30 mJ(133 Pa 时, 激光能量密度低于 0.1 mJ/cm<sup>2</sup>)<sup>[20]</sup>, 将 PET 材料置于真空室窗口后 16 cm 处, 抽真空并调节氨气流量分别为 25, 20, 15 和 10 mL/min, 对应压力分别为 212.8, 186.2, 159.6 和 133 Pa, 在 20 Hz 辐照处理 10 s, 进行材料表面的激光诱导接枝.

将激光诱导接枝氨基的材料用压缩氮气吹扫干净后放入干燥器中. 样品分别用于表面轮廓仪测试(DEKTAK<sup>3</sup>ST, Veeco); 水接触角测试(OCA15, Dataphysics); 傅里叶变换衰减全反射红外光谱测试(Nexus, Nicolet), 锗晶体作为红外窗口材料, 扫描频率为 64 次/s; XPS(ESCLAB250iXL, VG Scientific), 射线源采用 1468.92 eV 的 Al K $\alpha_{1,2}$  线, 测试谱线以 C—H 键 C<sub>1s</sub>(285 eV) 峰做谱线校准; ToF-SIMS(Tof-SIMS IV, Ion-Tof GmbH)使用 25 keV 加速的脉冲镓离子作为射线源, 用 45° 轰击材料表面 500  $\mu\text{m}$  × 500  $\mu\text{m}$  区域, 轰击产生的二次离子通过 10 kV 的加速电场进入质谱检测器检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面水接触角

图 1 是表面粗糙度以及表面水接触角随着真空室内流量增加以及压力增加的变化情况. 从图 1 可以看出, 表面粗糙度在辐照处理前后没有显著变化, 但表面水接触角随着压力的变化逐渐降低, 在 20 mL/min, 186.2 Pa 时水接触角最低, 表面亲水性最高.

由于表面粗糙度没有明显的变化, 水接触角的变化主要是由表面化学结构的变化引起的. 可见在氨气气氛中的激光辐照处理能够导致材料表面化学结构的变化. 这种化学结构的变化有两种可能, 即材料表面分子的断链及氨气的表面接枝. 由于表面粗糙度无显著变化, 推测无大分子从表面逸出, 可能断链后有部分小分子以气体的方式逸出表面.

氨气对光子的吸收受到真空室内氨气压力的影响, 随着氨气压力的增加, 氨气吸收的激光光子数量增多, 到达表面的光子数量少, 导致表面化学结构变化的可能性降低. 但从图 1 看到, 接触角变化的趋势并非如此, 这可能是与氨气在材料表面的反应有关, 氨气压力降低, 受光子激发的氨基自由基少, 氨的接枝少; 随着氨气压力的提高, 氨气中吸收的光子增加, 但到达材料表面的光子数减少, 表面可激发的自由基减少, 导致接枝减少.

### 2.2 接枝前后表面 FTIR/ATR 图

图 2 是 PET 材料在氨气气氛中经 193 nm 激光辐照改性前后的 FTIR/ATR 图谱. 从图 2 可以看到, 改性后, 在 3352 和 1613 cm<sup>-1</sup> 处分别出现了新的吸收峰, 3352 和 1613 cm<sup>-1</sup> 属于氨基的伸缩振动吸收峰和平面剪式振动吸收峰<sup>[21,22]</sup>. 同时可以看到, 亚甲基对称和反对称伸缩振动吸收峰(2926 和 2847 cm<sup>-1</sup>) 逐渐消失, 苯环 C—H(3060 cm<sup>-1</sup>) 伸缩振动峰减弱. 表明氨基接枝位点可能为亚甲基和苯环.

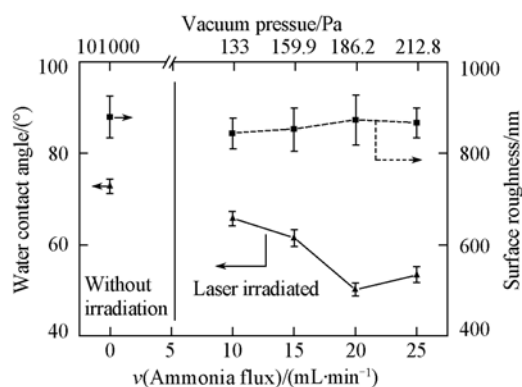


Fig. 1 Correlation between surface roughness, water contact angle and ammonia pressure

由于  $1254\text{ cm}^{-1}$  PET 酯键强吸收的干扰, 难以判断 C—N 键的脂肪胺 ( $1210\text{ cm}^{-1}$ ) 或芳香胺 ( $1300\text{ cm}^{-1}$ ) 位置<sup>[23]</sup>. 从图 2 还可看到, 氨基接枝随着氨气流量的增加有增加的趋势.

### 2.3 接枝后表面 XPS 图谱分析

从表 1 可以看出, 在激光辐照条件下, 随着氨气流量及氨气压力的增加, 氧/碳 (O/C) 元素比例增加, 表明氨气压力的增加导致氨气的光子吸收增加, 到达材料表面的光子数量减少, 表面 O/C 摩尔比更接近原始材料的比例. 在低能量密度条件下, 材料表面 O/C 摩尔比的减少是由 PET 脱除小分子  $\text{CO}_2$  引起的<sup>[24,25]</sup>. 氮/碳 (N/C) 元素摩尔比的规律同氧/氮 (O/N) 元素摩尔比并不完全相似, 在接触角中有类似的规律, 存在最大的 N 接枝含量. 证实了接触角中提出的假设, 即 N 的接枝同光子在氨气气氛中的吸收引起的气体活化以及光子吸收导致的表面活化有着一定的关系.

图 3 是 PET 在氨气气氛中改性后表面 282 ~ 290 eV  $\text{C}_{1s}$  以及  $\text{N}_{1s}$  的结合能高分辨图谱. 可以分别看到化学键如 C=O, C—O 和 C—C/C—H 的结合能位于 288.5, 286.7 和 284.8 eV, 与文献[26~28]报道中的结果一致. 烷基 C—N 键  $\text{C}_{1s}$  为 285.5 eV,  $\text{N}_{1s}$  为 398.9 eV; 苯环上 C—N 键  $\text{C}_{1s}$  键能为 283.9 eV,  $\text{N}_{1s}$  为 401.2 eV<sup>[29~31]</sup>. 无论是  $\text{C}_{1s}$  还是  $\text{N}_{1s}$  结合能均显示了  $\text{NH}_2$  在烷基链上以及苯环上的接枝, 且接枝发生在 PET 的烷基部分与苯环上.

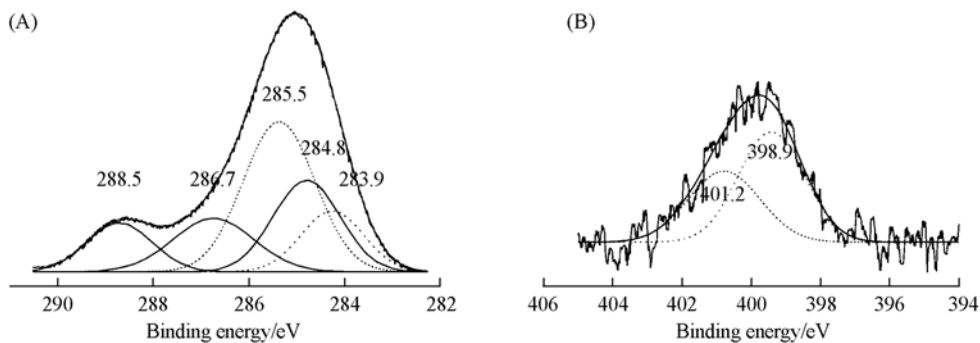


Fig. 3 High resolution XPS spectra of  $\text{C}_{1s}$  (A) and  $\text{N}_{1s}$  (B)

PET 材料的主要化学键的能量在 3.6 ~ 10.6 eV 范围内, 氨气 N—H 键能为 4.04 eV, 193 nm 紫外激光光子的能量为 6.42 eV, 光子的能量能很好地激发原子的外层电子并促使化学键的断裂. 对于化学键能低于光子能量的化学键, 单光子吸收足以造成此类化学键产生自由基, 而对化学键能高于光子能量的化学键, 如苯环 C—H 键能为 10.54 eV, 则苯环 C—H 键的断裂可能是由多光子吸收造成的.

### 2.4 接枝后表面 ToF-SIMS 图谱分析

图 4 是 PET 改性后的 ToF-SIMS 图谱. 由图 4 可以看出, 来自 PET 烷基部分的含氨基的主要离子片段质核比  $m/z$ : 29 [ $-\text{CH}(\text{NH}_2)-$ ]<sup>+</sup>, 43 [ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-$ ]<sup>+</sup>, 59 [ $-\text{OCH}(\text{NH}_2)-$ ]<sup>+</sup>, 69 [ $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-$ / $-\text{OCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2-$ ]<sup>+</sup> 等; 来自苯环部分含氨基主要离子片段  $m/z$  为: 28 [ $-\text{C}(\text{NH}_2)-$ ]<sup>+</sup>, 41 [ $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}-$ ]<sup>+</sup>, 53 [ $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{CHC}-$ / $-\text{CC}(\text{NH}_2)\text{CH}-$ ]<sup>+</sup>, 65 [ $-\text{CC}(\text{NH}_2)\text{CHC}-$ ]<sup>+</sup>, 66 [ $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{CHCCH}-$ ]<sup>+</sup>, 79 [ $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{CHCCHCH}-$ ]<sup>+</sup>, 91 [ $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{CHCCHCHC}-$ ]<sup>+</sup> 等.

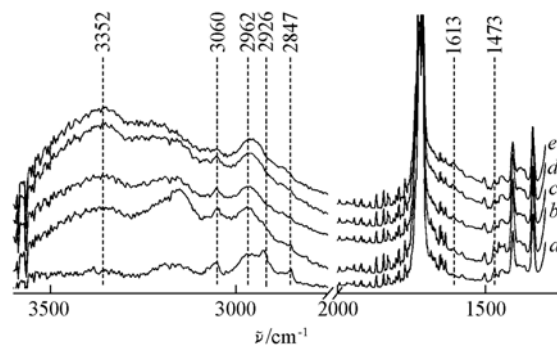


Fig. 2 FTIR/ATR spectra of PET film surface under different ammonia flux conditions

a. Blank; b. 10 mL/min, 133 Pa; c. 15 mL/min, 159.6 Pa; d. 20 mL/min, 186.2 Pa; e. 25 mL/min, 212.8 Pa.

Table 1 Atom percentage and relative ratio after modification

$\nu(\text{NH}_3)/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$\text{C}_{1s}$	$\text{O}_{1s}$	$n(\text{O})/n(\text{C})$	$\text{N}_{1s}$	$n(\text{N})/n(\text{C})$
Blank	71.4	28.6	0.401		
25	72.8	23.4	0.321	3.8	0.0525
20	73.5	22.1	0.301	4.4	0.0600
15	79.1	18.0	0.227	2.9	0.0367
10	79.8	17.2	0.216	3.0	0.0376

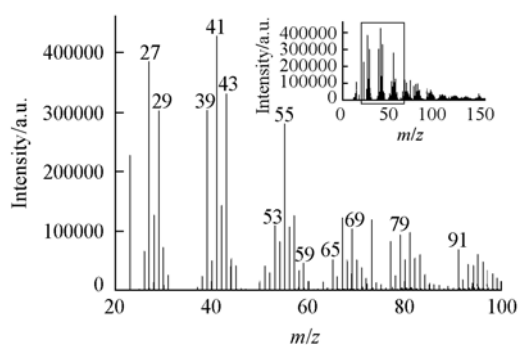


Fig. 4 Tof-SIMS spectrum of PET surface after modification

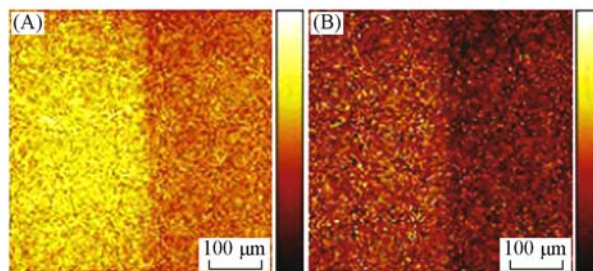


Fig. 5 Tof-SIMS fragments mapping of modified PET  
(A)  $m/z$ : 69; left: without irradiated; right: irradiated;  
(B)  $m/z$ : 91; left: without irradiated; right: irradiated.

Tof-SIMS 离子片段图像可以很好地反映材料表面特征基团分布的特性. 图 5 为对应含氨基离子片段的成像图, 可以看到激光辐照前后材料表面明显的成像对比. 显示改性仅仅发生在激光辐照部位, 未辐照部位与辐照部位存在明显的反差, 结合 ATR/FTIR 图谱, 同一表面未辐照部位 PET 仍然保持了原来的特性, 显示出激光表面化学改性的区域特性.

## 2.5 反应机理推测

综合红外光谱、XPS 和 Tof-SIMS 的实验结果, 推测 PET 材料表面接枝氨基的反应机理如下: PET 和  $\text{NH}_3$  通过单光子或多光子的吸收化学键断键产生自由基, 氨自由基通过与 PET 表面自由基反应将  $\text{NH}_2$  接枝到 PET 材料表面. 激光光子主要造成 PET 表面烷基、苯环脱氢及烷氧键的断裂等, 材料表面引发的自由基与氨自由基碰撞形成中止反应将氨基接枝在 PET 表面上(见图 6).

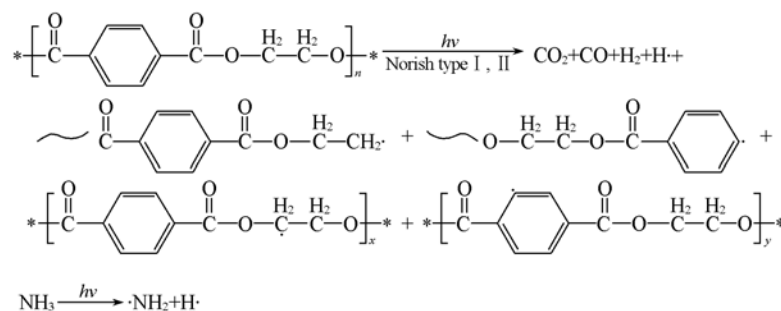


Fig. 6 Radicals induced by laser on PET surface and in ammonia gas

## 3 结 论

FTIR/ATR、XPS、Tof-SIMS 的测试结果表明材料表面成功地引入了氨基. 氨基的接枝是通过激光光子引发氨气 N—H 及 PET 材料 C—H 键分解形成自由基, 通过自由基反应实现的. 氨气压力对氨基在乙基上的接枝量有较明显的影响, 氨基的接枝仅发生在激光辐照的区域, 实现了对材料表面局部化学结构的可选择性控制.

激光表面加工已经非常成熟地应用于电子及光学材料, 对生物材料而言, 表面化学结构与表面形貌结构同时对细胞在材料表面的行为产生影响, 但表面化学结构的改变对细胞的选择性粘附使得表面化学改性得到更多的青睐, 尤其激光具有良好的聚焦操作特性使其在表面微米、纳米级的局部化学结构上具有非常突出的优势, 同时该技术还可以用于生物芯片、可控缓释技术等方面, 它的发展为生物医用高分子材料的改性提供了更新的技术手段.

## 参 考 文 献

- [1] Vadgama P.. Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C[J], 2005, **101**: 14—52
- [2] Dong J., Sun Q., Wang J. Y.. Biomaterials[J], 2004, **25**(19): 4691—4697

- [ 3 ] Zhao K. , Deng Y. , Chen G. Q. . Biochemical Engineering Journal[J] , 2003 , **16**(2) : 115—123
- [ 4 ] Taniguchi I. , Kuhlman W. A. , Mayes A. M. , *et al.* . Polymer International[J] , 2006 , **55**(12) : 1385—1397
- [ 5 ] Mao C. , Qiu Y. , Sang H. , *et al.* . Advances in Colloid and Interface Science[J] , 2004 , **110**(1/2) : 5—17
- [ 6 ] Stevens A. , Gaard-Andersen L. . Trends in Microbiology[J] , 2005 , **13**(6) : 249—252
- [ 7 ] Jung D. R. , Kapur R. , Adams T. , *et al.* . Critical Reviews in Biotechnology[J] , 2001 , **21**(2) : 111—154
- [ 8 ] Khorasani M. T. , Mirzadeh H. . Journal of Applied Polymer Science[J] , 2004 , **91**(3) : 2042—2047
- [ 9 ] Bar I. , Rosenwaks S. . International Reviews in Physical Chemistry[J] , 2001 , **20**(4) : 711—749
- [ 10 ] Bityurin N. . Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C[J] , 2005 , **101** : 216—247
- [ 11 ] Lippert T. , Dickinson J. T. . Chemical Reviews[J] , 2003 , **103**(2) : 453—485
- [ 12 ] Mathieu H. J. , Chevotot Y. , Ruiz-Taylor L. , *et al.* . Advances in Polymer Science[J] , 2003 , **162** : 1—34
- [ 13 ] Kurella A. , Dahotre N. B. . Journal of Biomaterials Applications[J] , 2005 , **20**(1) : 5—50
- [ 14 ] Ozdemir M. , Sadikoglu H. . Trends in Food Science and Technology[J] , 1998 , **9**(4) : 159—167
- [ 15 ] Tiaw K. S. , Goh S. W. , Hong M. , *et al.* . Biomaterials[J] , 2005 , **26**(7) : 763—769
- [ 16 ] Mayer G. , Blanchemain N. , Dupas-Bruzek C. , *et al.* . Hildebrand Biomaterials[J] , 2006 , **27**(4) : 553—566
- [ 17 ] Mirzadeh H. , Katbab A. A. , Burford R. P. . Radiation Physics and Chemistry[J] , 1993 , **42**(1—3) : 53—56
- [ 18 ] Khorasani M. T. , Mirzadeh H. . Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition[J] , 2004 , **15**(1) : 59—72
- [ 19 ] Zhu M. , Zhou X. , Lou Q. . Proceedings of SPIE — The International Society for Optical Engineering[J] , 2002 , **4915** : 193—198
- [ 20 ] Herman I. P. . Chemical Reviews[J] , 1989 , **89** : 1323—1357
- [ 21 ] Kim J. , Jung D. , Park Y. , *et al.* . Applied Surface Science[J] , 2007 , **253**(9) : 4112—4118
- [ 22 ] El Nahhal I. M. , Chehimi M. M. , Cordier C. , *et al.* . Journal of Non-Crystalline Solids[J] , 2000 , **275**(1) : 142—146
- [ 23 ] Kirov K. R. , Assender H. E. . Macromolecules[J] , 2005 , **38**(22) : 9258—9265
- [ 24 ] Watanabe H. , Yamamoto M. . Journal of Applied Polymer Science[J] , 1997 , **64**(6) : 1203—1209
- [ 25 ] Laurens P. , Petit S. , Refi-Khonsari F. . Plasmas and Polymers[J] , 2003 , **8**(4) : 281—295
- [ 26 ] Li W. , Ding E. . Surface Review and Letters[J] , 2006 , **13**(6) : 819—823
- [ 27 ] Shi M. K. , Dunham G. , Gross M. E. , *et al.* . Journal of Adhesion Science and Technology[J] , 2000 , **14**(12) : 1485—1498
- [ 28 ] Hayes N. W. , Beamson G. , Clark D. T. , *et al.* . Surface and Interface Analysis[J] , 1996 , **24**(10) : 723—728
- [ 29 ] Bui L. N. , Thompson M. , McKeown N. B. , *et al.* . Analyst[J] , 1993 , **118**(5) : 463—474
- [ 30 ] Chen J. R. , Wang X. Y. , Wakida T. . Journal of Applied Polymer Science[J] , 1999 , **72**(10) : 1327—1333
- [ 31 ] Lang F. R. , Pitton Y. , Mathieu H. J. , *et al.* . Fresenius' Journal of Analytical Chemistry[J] , 1997 , **358**(1/2) : 251—254

## PET Surface Chemistry Grafting Induced by 193 nm Laser

WU Gang<sup>1\*</sup> , WANG Ying-Jun<sup>1</sup> , CHEN Xiao-Feng<sup>1</sup> , YE Jian-Dong<sup>1</sup> , WEI Kun<sup>1</sup> , LEON Betty<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Department of Applied Physics, University of Vigo, Vigo 36310, Spain)

**Abstract** Surface physical and chemical properties have very important impacts on biocompatibility of biopolymers. In this article, a 193nm excimer laser was used for the PET surface modification. The PET film was irradiated in a vacuum chamber filled with controlled ammonia flux. Surface roughness measurement, water contact angle, FTIR/ATR, XPS and ToF-SIMS were used to characterize the modified PET film surface. Water contact angle decreasing indicates that the chemical composition changed after laser irradiation in ammonia and no significant surface roughness was observed. The character amino group vibration absorption bands were displayed in FTIR/ATR spectrum at 3352 and 1613  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. XPS binding energies of  $\text{C}_{1s}$  at 285.5 eV and  $\text{N}_{1s}$  at 398.9 eV verified the C—N bond's formation on the PET film surface. Fragment ions mapping in ToF-SIMS also shows that the proofs of amine molecule fragments could be extracted from the laser irradiated PET surface. All the results prove that the excimer laser can be used as a useful tool for the biopolymer surface modification and chemical patterning.

**Keywords** 193 nm laser; Surface grafting; Polyethylene terephthalate (PET); Amino

(Ed.: W, Z)