

不同气氛低气压电容耦合放电 等离子体对聚甲基丙烯酸甲酯表面的改性

隋思源^{1,2,3} 倪国华^{2,3*} 谢洪兵^{2,3} 林启富^{2,3} 赵彦君^{2,3}

(1. 安徽大学 物理与材料科学学院 合肥 230601; 2. 中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031;
3. 安徽省医学物理与技术重点实验室 合肥 230031)

Surface Modification of Polymethyl Methacrylate by Capacitive – Coupled Plasmas

Sui Suiyuan^{1,2,3} Ni Guohua^{2,3*} Xie Hongbing^{2,3} Lin Qifu^{2,3} Zhao Yanjun^{2,3}

(1. School of Physics and Materials Science Anhui University Hefei 230601 China;

2. Institute of plasma physics Chinese Academy of sciences Hefei 230031 China;

3. Anhui Province Key Laboratory of Medical Physics and Technology Hefei 230031 China)

Abstract Surfaces of polymethyl methacrylate (PMMA) plate, an artificial biomedical material, were modified with low pressure RF capacitive-coupled plasma. The influence of the plasma power and gas-type on the surface properties, including the wettability, functional groups and protein absorption resistance, was investigated with atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and water contact angle measurement. The results show that the plasma power and gas-type had a major impact. For instance, while etching the surface, N_2 , air and O_2 plasma produced quite a few grafting functional groups. An increase of the power in lower range significantly improved the wettability and protein adsorption resistance of PMMA surfaces. As the power increased, the adsorption capacity of bovine serum protein decreased, and the two variables followed a descending order: $Ar > N_2 > Air > O_2$. Possible mechanisms were also tentatively discussed.

Keywords Plasma, PMMA, Surface modification, BSA

摘要 利用低气压电容耦合放电等离子体对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面进行亲水改性,对比分析了 Ar 、 N_2 、 Air 和 O_2 四种等离子体放电气体和不同放电功率对其表面的影响。采用静态接触角、原子力显微镜、X射线光电子能谱分别对PMMA表面亲水性、粗糙程度以及元素和官能团的组成进行了表征。以牛血清蛋白作为标准蛋白,检测处理后PMMA表面蛋白吸附量。结果表明,经等离子体处理后的PMMA表面亲水性和抗蛋白性能均有不同程度的改善,其中 Ar 等离子体主要起刻蚀的作用, N_2 、 Air 和 O_2 等离子体在对PMMA刻蚀的同时,接枝的官能团对其表面性能的改变起到主导作用。当等离子体放电功率较低时,增加功率可以显著提高表面亲水性,且亲水性能的提高带动抗蛋白性能的增强。

关键词 等离子体 甲基丙烯酸甲酯 表面改性 牛血清蛋白

中图分类号: TS101.4

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjovst.2019.08.01

甲基丙烯酸甲酯(PMMA)凭借易加工、高强度
和低组织排异反应等优点,被用作基体材料,广泛应

用于生物医用复合材料领域^[1-2]。作为一种医用
材料,生物医用复合材料综合了基体与增强材料各

收稿日期: 2019-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 11875295、11535003、11505223); 安徽省科技重大专项(No. 17030801035); 中科院合肥物质科学研究院“十三五”规划重点支持项目(No. KP-2017-25)

* 联系人: TeL: (0551) 65591392; E-mail: ghni@ipp.ac.cn

自的优点,使得复合材料兼具各组分优势^[3-4]。利用 PMMA 的优势性能,能够很好解决传统医用金属材料与组织结合不牢固、生物活性差,以及生物陶瓷材料脆性大、不抗弯等问题^[5]。然而在医用复合材料粘接过程中,由于 PMMA 的表面润湿性差,医用粘接剂无法完全润湿,粘接不牢固,使用一段时间后基体与增强组分脱落,导致可靠性差^[6]。另一方面,在组织环境中,由于 PMMA 表面非特异性蛋白吸附,往往引起细菌感染和局部炎症^[7-9]。国内外大量研究表明,引入极性官能团或者增加粗糙程度可以提高亲水性,可使医用粘合剂更好润湿表面,从而增强医用复合材料的可靠性^[10-12]。引入表面的亲水官能团还能够与游离水之间形成紧密结合的水合层,排斥蛋白质的接近与吸附,提高组织相容性^[13]。

针对亲水性和抗蛋白吸附性能的提高,多种表面改性技术得到了广泛的研究^[14-15]。传统的化学改性技术一般伴随着有机废液的回收和处理,且存在易腐蚀破坏材料表面的问题,其应用受到了一定的限制^[16-18]。近年来,低温等离子体技术由于其改性效果极佳,材料表面损伤小且环境友好,已经成为表面工程技术领域重要发展方向之一^[19]。在等离子体处理工艺中,等离子体放电气氛是影响材料表面亲水性的关键参数之一,针对等离子体工作介质对材料表面改性的影响和作用机理,国内外研究人员在这方面开展了一系列的研究。Rui 等^[20]利用常压射流 Ar 等离子体改性聚甲基丙烯酸甲酯,发现粗糙度的增加提高了表面亲水性。Nicolas 等^[21]发现低压电感耦合 N₂ 等离子体改性的聚偏二氟乙烯表面,亲水性随着表面氮元素含量的增加而提高。Jaleh 等^[22]用低压电感耦合 O₂ 等离子体改性聚丙烯多孔膜,发现表面亲水性的提高与氧元素含量增加有关。然而,这些研究大多采用单一等离子体工作介质改性不同材料,以达到不同的预期效果,采用不同工作介质等离子体对比研究材料处理后的性能,并进而分析等离子体作用机制的研究较少。

本文采用电容耦合等离子体改性 PMMA 表面,考察四种等离子体工作介质(Ar、N₂、Air 和 O₂)对材料表面综合性能(如亲水性、粗糙度、化学组成和抗蛋白吸附)的影响,采用接触角测量仪(Contact Angle Meter)、原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)检测 PMMA 表面性质的变

化。通过牛血清蛋白(bovine serum albumin, BSA)吸附实验,探究 PMMA 表面性质与蛋白吸附相关性。

1 设备与实验

1.1 试验材料

PMMA 样品购自中国南昌 Inte 有机玻璃制品有限公司。作为方形薄片样品,其上下表面尺寸为 10 mm × 10 mm,厚度为 1 mm。实验之前,样品首先用超声清洗仪(VGT-4990QTD,广东固特超声/GT-SONIC)清洗 30 分钟后,在 40℃ 干燥箱内保存 1 h 确保样品表面干燥。

1.2 等离子体表面改性装置

等离子体处理装置如图 1 所示。该装置分为两部分系统,分别为低气压电容耦合放电系统和气体控制系统。放电系统包括 13.56 MHz 射频电源和不锈钢反应腔,其中反应腔体由内筒和外筒组成,内筒为网状电极连接射频电源,内径约 280 mm。内圆筒与外圆筒的间距为 10 mm,外圆筒接地。气体控制系统包括钢瓶、节流阀、质量流量计、气体管路、真空计与真空泵,其作用是为电容耦合等离子体放电提供所需的气压和气氛。当反应腔内气氛单一气压稳定,在射频电源的激励下,内筒和外筒间放电产生等离子体,并迅速扩散到样品表面。

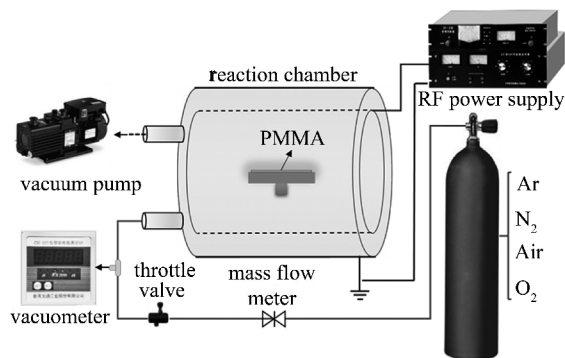


图1 低气压电容耦合表面改性实验装置

Fig.1 Experimental set up with low pressure RF capacitive coupled plasma source

1.3 电容耦合放电等离子体处理

从干燥箱中将干燥完毕的洁净 PMMA 样品放置于反应腔内的绝缘载物台上,关闭反应室。为了降低真空室内残留空气和水分的影 响,进行气体置换。具体操作如下:启动真空泵并检查真空计读数,待真空度达 10 Pa 后,打开节流阀向真空室内充入工作气体直到真空计读数接近大气压,完成一次气体置换;气体置换步骤共重复 3 次。随后控制载气

流量大小使腔室内气压稳定在 20 Pa 之后,启动射频电源,工作气体在电场作用激发产生等离子体。经过一系列的实验,通过表征样品亲水性,发现样品表面亲水性随着等离子体处理时间增加而提高,100 s 后变化不大,因此,后续实验的等离子体处理时间均采用 100s。

1.4 材料表征

AFM 测试:采用 AFM(SPI 3800N,日本 SEIKO 公司)对改性前后表面微观形貌进行表征,给出 3D 形貌图;XPS 测试:采用 XPS 仪(ESCALAB 250,美国 Thermo-VG Scientific 公司),在表层内约 5nm 深度处进行化学组成的定性和半定量测定。样品化学组成分析为包含 XPS 全谱和 C1s 高分辨率 XPS 谱图;润湿性测试:使用液滴法(sessile drop)测定水静态接触角;BSA 吸附量测试:BSA 作为一种标准蛋白被广泛应用于蛋白质吸附实验^[23]。采用 BSA 在 PMMA 表面吸附量来评价改性表面抗蛋白吸附性能,按照文献[24]中给出的配比配置标准蛋白质溶液。首先将样品置于含 0.2 mg/mL BSA 的磷酸盐缓冲液(phosphate buffer saline, PBS)中,室温下浸泡 24 h 后,取出甩干并放置于装有 PBS 的离心管中。然后将离心管置于超声仪中震荡 5 min,取出样品。采用紫外分光光度计(UV-2450,日本岛津公司)检测离心管内 BSA 溶液浓度,得到蛋白质吸附量数据。

2 结果与讨论

2.1 表面亲水性的变化

实验中分别采用 Ar、N₂、Air 和 O₂作为等离子体工作气体,对 PMMA 表面进行改性处理。图 2 给出了放电功率对 PMMA 表面接触角的影响结果,当放电功率逐步增加时,无论采用何种工作介质,经等离子体处理后 PMMA 表面接触角均有不同程度的下降。接触角减小最快的放电功率区间为 0~100 W。但当功率超过 100 W,放电功率继续增大接触角基本趋于平稳。不同工作气体放电等离子体对 PMMA 表面亲水性的改善存在一定的差异,如图 2 所示,其中经 Ar 等离子体处理后,改性样品的表面亲水性最弱。在等离子体中,电子与 Ar 发生非弹性碰撞产生激发态的 Ar 原子,对 PMMA 表面发生轰击并起到刻蚀作用。一般认为,等离子体刻蚀形貌有利于液滴在表面铺展^[25]。对比 N₂、Air 和 O₂等离子体对 PMMA 亲水化改性效果, N₂等离子体的亲水

化效果不及含有 O₂分子的 Air 和 O₂等离子体。这三种均属于反应性气体等离子体,在与 PMMA 表面作用过程中,不仅有物理刻蚀的效果,还会引发样品表面的接枝反应,导致其表面化学组成的变化,促进其亲水性的进一步改善。相比较物理刻蚀作用而言,在反应性气体等离子体环境中,引入的亲水官能团对样品表面的亲水化起主导作用^[26]。而 N₂等离子体相比于 O₂等离子体所接枝官能团,亲水性较弱。实验中发现,等离子体处理功率上升到 100 W,各种气体放电下 PMMA 表面接触角均下降到各自的最低点,随后维持在最低点附近微小波动,因此,后续实验均选用 100 W 的等离子体处理功率。

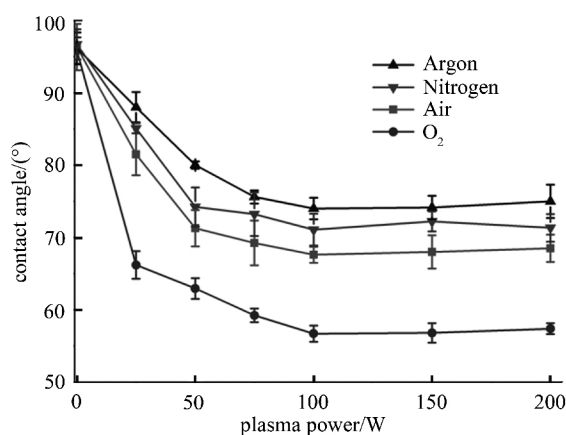


图2 等离子体处理功率对接触角的影响

Fig.2 Influence of the plasma power on the water contact angle

2.1.1 粗糙度的变化

图 3 给出了未处理样品表面及 Ar、N₂、Air 和 O₂等离子体处理后的表面形貌图,PMMA 表面均出现了突起和沟壑,表面粗糙程度有不同程度的增加。经 Ar 等离子体处理后,PMMA 表面产生的刻痕较为尖锐,高低起伏剧烈,粗糙度算术平均偏差(mean arithmetic deviation of roughness, Ra)由未处理样品的 10.8 上升到 45.3 nm,这主要是由于 Ar 等离子体中高能粒子的轰击,会使 PMMA 表面产生大面积凹坑,侧链断裂成独立的小分子,其亲水性的提高符合 Wenzel 对粗糙表面的预测,Ar 等离子体刻蚀起伏实际上增大了“固-液”接触面积,使得液滴铺展接触面大于表观接触面积,在几何上增强了亲水性^[27-28]。反应性的 N₂、Air 和 O₂气体等离子体刻蚀过程中,反应基团作用于 PMMA 表面,与 PMMA 发生化学反应并生成可挥发物质^[29]。由于氮等离子体的表面氮化反应速率高于氧等离子体的表面氧化反应速率,使氮等离子体刻蚀后的形貌比氧等离子

体刻蚀后的形貌更加粗糙^[30-32]。从图3观察到,与O₂相比,N₂等离子处理PMMA的表面粗糙度相对更高。反应性气体N₂、Air和O₂等离子体处理表面,尖锐刻痕大量消失,出现较为平滑凹凸。这是由于

反应刻蚀部位活性化并产生大量自由基接枝位点,通过反应接枝,官能团以化学键的形式与接枝位点紧密结合,从而降低了样品表面的粗糙度^[33-35]。

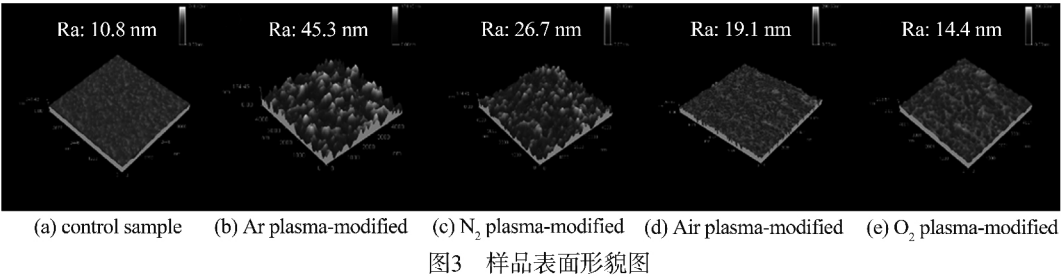


Fig.3 AFM images of (a) the control and (b,c,d,e) Ar, N₂, Air, O₂ plasma-modified PMMA surfaces

2.1.2 表面化学组成的变化

为了探究不同工作气体等离子体处理对PMMA造成的影响,本文对原始样品和等离子体处理后的样品进行了XPS元素的定性和半定量分析。表1给出了Ar、N₂、Air和O₂等离子体条件下表面各元素比例,图4展示了化学键组成变化趋势。PMMA

在经过等离子体处理后表面元素比例和化学键组成发生了很大的变化。经Ar等离子体处理后,PMMA表面的氧元素含量降低至15.96%,含氧官能团的大幅度减少,具体为C-O键和O=C-O键断裂。高分辨C1s谱显示,O=C-O峰的下幅度远大于C-O峰,碳氧双键在Ar等离子体中的稳定性要低于碳氧

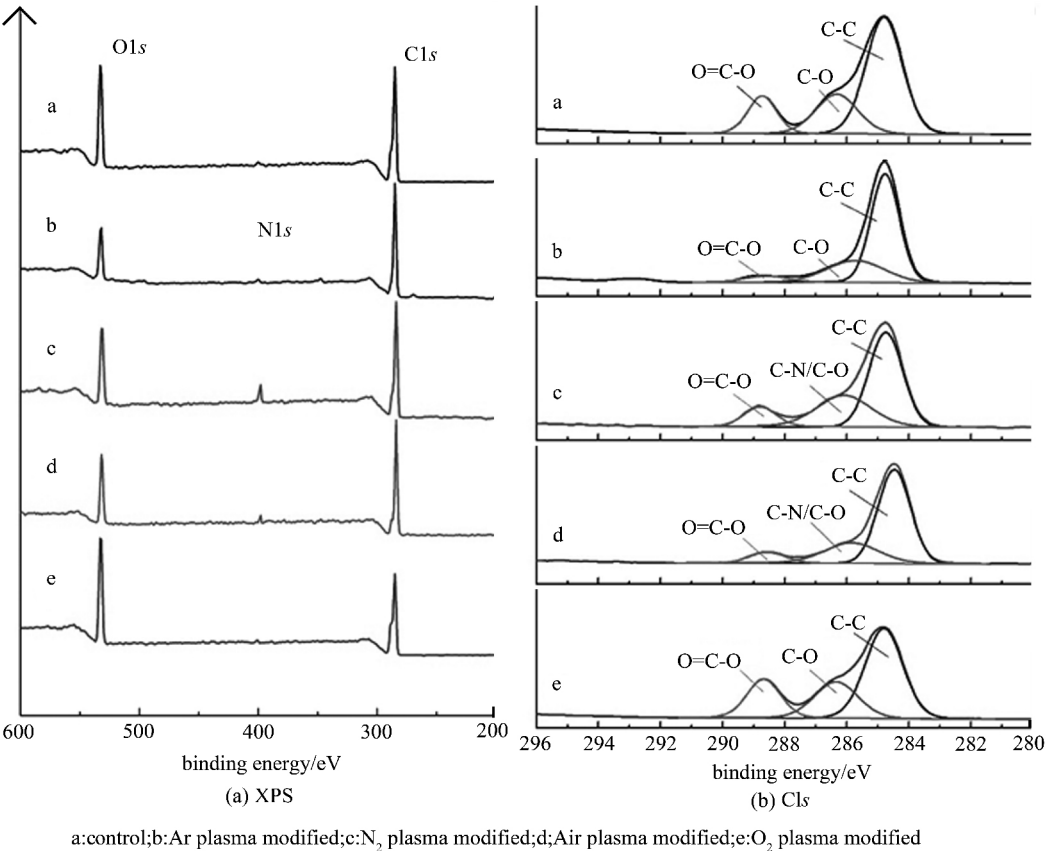


图4 XPS全谱和高分辨C1s谱图

Fig.4 XPS and high resolution C1s spectra of (a) the control and (b,c,d,e) Ar, N₂, Air, O₂ plasma modified PMMA surfaces

单键。 N_2 和 O_2 分子在等离子体放电过程中与电子发生碰撞, N_2 和 O_2 分子被激发或离解生成激发态 N_2 、 O_2 分子和 N 、 O 原子,轰击诱导表面产生自由基进一步与环境中的 N 和 O 发生氨基化或自氧化,从而产生含 N 、 O 的官能团^[36]。当等离子体放电气体为 N_2 时,处理后的 C 元素和 O 元素比例都有较小程度的下降,XPS全谱上额外出现了一个 $N1s$ 峰。PMMA表面部分 $C-C$ 键、 $C-O$ 键和较多 $O=C-O$ 键断裂,同时产生自由基,随着氨基化反应 $C-N$ 键被键合到碳链中,高分辨 $C1s$ 谱图上出现较宽的 $C-N/C-O$ 峰。PMMA表面经过 O_2 放电后, C 元素比例明显减小而 O 元素比例明显增加。PMMA样品经过 O_2 等离子体处理后相当一部分 $C-C$ 键被打断, C 元素含量下降到68.34%,氧元素含量的增加是由于 $C-O$ 和 $O=C-O$ 等含氧官能团的引入。从 $C1s$ 高分辨图谱可以看到 $C-O$ 峰和 $O=C-O$ 峰的峰面积相对于 $C-C$ 面积的增大。 N_2 和 O_2 等离子体接枝 $C-N$ 、 $C-O$ 和 $O=C-O$ 键,可以概括为表面 N 、 O 官能团的引入。当液滴与PMMA表面接触,引入的 N 、 O 官能团倾向与水分子中的游离 H 结合形成分子间弱氢键,增强液滴铺展能力^[37]。 N 官能团和 O 官能团与水分子形成氢键提高了PMMA表面亲水性,形成氢键的能力决定了亲水化程度。另一方面,经过Air等离子体处理后,虽然 N 元素含量增加到1.95%,但是 O 元素含量发生了下降,表面接枝引入的 N 官能团和 O 官能团数量分别少于单一气体等离子体处理的情况。

表 1 经不同气氛等离子体处理后 PMMA 元素组成分析
Tab. 1 Surface contents of the control and plasma modified PM-MA surfaces

treatment	C	O	N
pristine	74.98	24.38	-
Ar plasma	82.73	15.96	-
N_2 plasma	72.42	21.63	5.58
Air plasma	78.62	19.29	1.95
O_2 plasma	68.34	30.42	-

2.2 蛋白质吸附量的变化

作者定量评估了在不同气氛下,等离子体放电功率对PMMA表面抗蛋白吸附性能的影响,结果如图5所示。对比空白样品,在等离子体处理的PMMA表面BSA吸附量都有所降低,其中 O_2 等离子体处理的PMMA表面抗BSA吸附的效果最好,Air和

N_2 次之。随着放电功率的增加(从25到100W),对应表面的抗蛋白吸附的效果也随之提高。上述结果与亲水性有着近似的对应关系,水合层假说指出材料表面浸润水的结构和性能是影响材料表面非特异性蛋白吸附的重要因素^[38]。亲水性官能团与游离水分子之间形成分子间弱氢键是水合层的一种成因。水合层被认为是阻挡蛋白质吸附的物理壁垒,其产生依赖于亲水性氢键受体官能团的数量与强度。

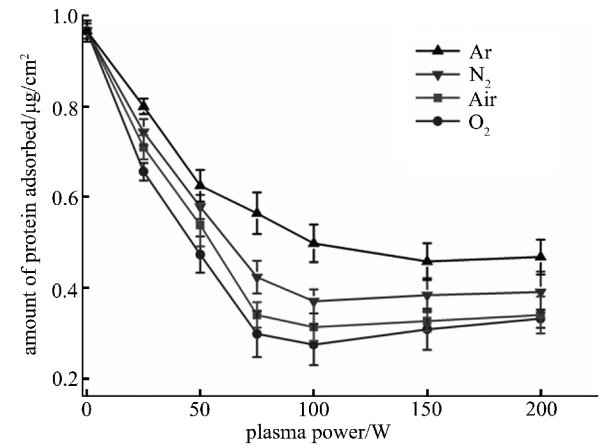


图5 不同气氛下等离子体处理功率对蛋白质吸附量的影响
Fig.5 Impact of the plasma power on the protein adsorption capacity

3 结论

经不同介质气体 Ar 、 N_2 、Air和 O_2 的等离子体处理后的PMMA表面亲水性和抗蛋白性能均有不同程度的改善。非反应性的 Ar 等离子体主要起到刻蚀作用,激发态 Ar 原子轰击PMMA表面造成了剧烈的高低落差形貌,提高了其表面的亲水性。反应性的 N_2 、Air和 O_2 等离子体处理后的PMMA表面粗糙度相对较小,等离子体在对样品表面刻蚀的同时,接枝的官能团对其表面的亲水化起到主导作用。 N_2 等离子体处理给PMMA表面引入了 $C-N$ 官能团;Air等离子体处理引入了 $C-O$ 、 $O=C-O$ 和 $C-N$ 等官能团; O_2 等离子体处理引入了 $C-O$ 、 $O=C-O$ 等官能团。其中,含 O 官能团由于其与水分子游离 H 形成弱氢键的能力高于含 N 官能团,导致 O_2 等离子体亲水化作用最强,其次为Air等离子体, N_2 等离子体再次。

由于水合层阻挡蛋白质的作用,亲水性越强的表面抗蛋白吸附性能也越好。 Ar 等离子体处理的样品表面抗蛋白吸附能力最弱; N_2 等离子体处理的

样品表面抗蛋白质吸附能力有所提高,但略低于 Air 等离子体处理效果; O₂ 等离子体改性的样品表面抗蛋白吸附能力最强。

参 考 文 献

- [1] Wang R, Yuan S, Cheng Z, et al. Comparison Between Helium and Argon Plasma Jets on Improving the Hydrophilic Property of PMMA Surface [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367: 401 – 406
- [2] 陈 泉, 徐 涛, 雷 华, 等. 多功能的 PMMA/ZnO 纳米复合材料的研究进展 [J]. *塑料工业*, 2017, 45(3): 50 – 54
- [3] 张宏泉, 闫玉华, 李世普. 生物医用复合材料的研究进展及趋势 [J]. *北京生物医学工程*, 2000, 19(1): 55 – 59
- [4] 陈肇娜, 吴会灵. PDMS 微流控芯片-光纤传感器系统测定载脂蛋白 apoB 10 [J]. *化学世界*, 2016, 57(2): 68 – 73
- [5] 张宏泉, 闫玉华, 李世普. 生物医用复合材料的研究进展及趋势 [J]. *北京生物医学工程*, 2000, 19(1): 55 – 59
- [6] 王艳红, 顾汉卿. 医用粘合剂的发展及临床应用进展 [J]. *透析与人工器官*, 2008, 19(3): 23 – 32
- [7] Kannan R Y, Salacinski H J, Edirisinghe M J, et al. Polyhedral Oligomeric Silsequioxane-Polyurethane Nanocomposite Microvessels for an Artificial Capillary Bed [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(26): 4618 – 4626
- [8] Yan S, Luan S, Shi H, et al. Hierarchical Polymer Brushes with Dominant Antibacterial Mechanisms Switching from Bactericidal to Bacteria repellent [J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(5): 1696 – 1704
- [9] Yu K, Andruschak P, Yeh H H, et al. Influence of Dynamic Flow Conditions on Adsorbed Plasma Protein Corona and Surface-Induced Thrombus Generation on Antifouling Brushes [J]. *Biomaterials*, 2018, 166: 79 – 95
- [10] 姚国华. 芳香聚酰胺反渗透复合膜表面接枝亲水性大分子及其性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014
- [11] Yang W, Ran Z, Yang W, et al. Enhancement of Graft Density and Chain Length of Hydrophilic Polymer Brush for Effective Marine Antifouling [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(22): 46232
- [12] 周少丹, 唐嘉琦, 贾 博, 等. 表面接枝亲水性聚合物刷磁性微球的制备及其对蜂蜜中四环素类抗生素残留的磁分散固相萃取 [J]. *色谱*, 2018, 36(2): 85 – 93
- [13] Lin Q, Tang J, Han Y, et al. Hydrophilic Modification of Intraocular Lens Via Surface Initiated Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization for Reduced Posterior Capsular Opacification [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017, 151: 271 – 279
- [14] Kang T, Banquy X, Heo J, et al. Mussel-Inspired Anchoring of Polymer Loops That Provide Superior Surface Lubrication and Antifouling Properties [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 930 – 931
- [15] Norhan N. PES Surface Modification Using Green Chemistry: New Generation of Antifouling Membranes [J]. *Membranes*, 2016, 6(2): 23 – 24
- [16] Bech L, Meylheuc T, Lepoittevin B, et al. Chemical Surface Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers by Aminolysis and Grafting of Carbohydrates [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 45(11): 2172 – 2183
- [17] SREEKALA, M. S, KUMARAN, et al. Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification and Mechanical Properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 116(5): 821 – 835
- [18] Ratner B D. Surface Modification of Polymers for Biomedical Applications: Chemical, Biological and Surface Analytical Challenges [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 1995, 10(9–10): 797 – 798
- [19] 李兆杰, 徐 丽, 刘 威, 等. 辉光放电低温等离子体技术对食品接触材料的杀菌研究 [J]. *检验检疫学刊*, 2016(2): 24 – 26
- [20] Zhang Ruixue, Liu Xiong, et al. Microsecond Pulse Driven Ar/CF₄ Plasma Jet for Polymethylmethacrylate Surface Modification at Atmospheric Pressure [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 328: 509 – 515
- [21] Vandecasteele N, Merche D, François Reniers. XPS and Contact Angle Study of N₂ and O₂ Plasma-Modified PT-FE, PVDF and PVF Surfaces [J]. *Surface & Interface Analysis*, 2010, 38(4): 526 – 530
- [22] Jaleh B, Parvin P, Wanichapichart P, et al. Induced Super Hydrophilicity Due to Surface Modification of Polypropylene Membrane Treated by O₂ Plasma [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(5): 1655 – 1659
- [23] Jeyachandran Y L, Mielczarski E, Rai B, et al. Quantitative and Qualitative Evaluation of Adsorption/Desorption of Bovine Serum Albumin on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces [J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2009, 25(19): 14 – 20
- [24] Lin S Y, Parasuraman V R, Mekuria S L, et al. Plasma Initiated Graft Polymerization of 2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine on Silicone Elastomer Surfaces to Enhance Bio(Hemo) Compatibility [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 315: 342 – 349

- [25] 张云霞. 材料表面的接触角研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009
- [26] 许丛芳. PALS 浆料亲水性单元化学结构与作用效果的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009
- [27] 钱振型. 反应离子刻蚀技术[J]. 压电与声光, 1982, (5): 1-9+74
- [28] 李小兵, 刘莹. 固体表面润湿性机理及模型[C]. 中国功能材料及其应用学术会议, 2007
- [29] Winters H F, Coburn J W. Surface Science Aspects of Etching Reactions[J]. Surface Science Reports, 1992, 14(4-6): 162-269
- [30] 张丛春, 杨春生, 丁桂甫, 等. 有机玻璃的反应离子深刻蚀[J]. 上海交通大学学报, 2004, 38(1): 118-121
- [31] 杜宏亮, 何立明, 丁伟, 等. 空气放电等离子体中活性粒子数浓度演化规律分析[J]. 高电压技术, 2010, 36(8): 2041-2046
- [32] Zeuner M, Meichsner J, Poll H U. Oxidative Decomposition of Polymethylmethacrylate (PMMA) in Plasma Etching[J]. Plasma Sources Science & Technology, 1995, 4(3): 406-415
- [33] Ernáková L, Kováik D, Zahoranová A, et al. Surface Modification of Polypropylene Non-Woven Fabrics by Atmospheric-Pressure Plasma Activation Followed by Acrylic Acid Grafting[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, 25(4): 427-437
- [34] 舒蕊, 李淳. 等离子体引发亚麻接枝丙烯酰胺改善染色性能[J]. 印染助剂, 2006, 23(6): 17-19
- [35] 唐丽华, 李鑫, 江渊, 等. 等离子体引发丙烯酰胺接枝改性聚丙烯非织造布[J]. 纺织学报, 2007, 28(12): 27-29
- [36] 周荃, 夏磊, 徐金洲, 等. 介质阻挡放电及其在聚合物表面刻蚀中的应用[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2008, 34(1): 122-126
- [37] 顾如茜. 采用介质阻挡放电低温等离子体技术改性对位芳纶表面[D]. 上海: 东华大学, 2013
- [38] 王进美, 田欣露, 张彬, 等. 抗蛋白质非特异性吸附材料及其在生物医学领域中的应用[J]. 高分子通报, 2016(6): 1-14