

孙 辉 著

SURFACE BIOFUNCTIONALISATION
OF POLY(ETHER ETHER KETONE)

聚醚醚酮的 表面生物功能化



化学工业出版社

孙 辉 著

SURFACE BIOFUNCTIONALISATION
OF POLY(ETHER ETHER KETONE)

聚醚醚酮的 表面生物功能化



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍聚醚醚酮的表面化学改性和生物分子固定化方法。具体包括：紫外辐照聚醚醚酮表面自引发的丙烯酸和丙烯酰胺的接枝聚合，以此为反应位点进一步实现的肝素、牛血清白蛋白、壳聚糖、壳聚糖衍生物、胶原、胶原蛋白和 RGD 肽的表面固定化。该书还介绍了通过血小板黏附实验等对改性聚醚醚酮的生物学评价等，旨在为拓宽聚醚醚酮的生物医用领域提供依据。

本书可为高分子材料领域和生物工程领域的科研人员和技术人员提供参考，也可作为高校高分子材料专业师生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚醚醚酮的表面生物功能化/孙辉著. —北京:
化学工业出版社, 2016. 7
ISBN 978-7-122-27096-2

I. ①聚… II. ①孙… III. ①特种塑料-工程塑料-
表面改性-研究 IV. ①TQ324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 118369 号

责任编辑：高 宁 仇志刚
责任校对：王 静

装帧设计：孙远博

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 刷：北京云浩印刷有限责任公司
装 订：三河市诚发装订厂
710mm×1000mm 1/16 印张 8½ 字数 209 千字
2016 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

特种工程塑料聚醚醚酮在航空航天、电子电工等高新技术领域得到广泛应用。聚醚醚酮优异的力学性能、化学稳定性、尺寸稳定性、辐照稳定性和生物惰性综合性能也使其成为有前途的生物材料。

高分子材料在某些领域除了对其本体性能的要求外，材料的表面性能，如表面浸润性、黏合性、生物相容性等也至关重要。材料表面的化学功能化、生物分子的固定化以及表面形貌的调控均为材料表面改性的重要途径。

本书结合近年相关领域的研究成果，介绍聚醚醚酮的表面化学改性和生物分子固定化方法。具体包括：紫外辐照聚醚醚酮表面自引发的丙烯酸和丙烯酰胺的接枝聚合，以此为反应位点进一步实现的肝素、牛血清白蛋白、壳聚糖、壳聚糖衍生物、胶原、胶原蛋白和 RGD 肽的表面固定化。该书还介绍了通过血小板黏附实验等对改性聚醚醚酮的生物学评价等。

陈睿超、刘焕萍、于庆松、金敏、李泽华等学生参与了资料收集及部分撰写工作。在此，对他们的辛勤工作表示感谢！

由于作者水平和篇幅所限，加之时间仓促，本书对相关领域的介绍有所取舍和侧重，不足之处在所难免，真诚希望读者批评指正！

孙辉

2016 年 4 月于北京

目 录

第 1 章 聚醚醚酮的表面改性及表征	1
1.1 PEEK 表面改性方法	2
1.1.1 等离子体处理	2
1.1.2 紫外辐照	3
1.1.3 等离子体处理与紫外辐照结合	5
1.1.4 其他辐照方法	5
1.1.5 湿化学法	7
1.2 PEEK 改性表面的表征	9
1.2.1 表征方法	9
1.2.2 具体实例	10
第 2 章 聚醚醚酮表面的丙烯酰胺和丙烯酸接枝改性	12
2.1 实验原理	12
2.2 接枝改性	12
2.2.1 PEEK 片材的制备	12
2.2.2 PEEK 表面接枝丙烯酰胺	12
2.2.3 PEEK 片材表面接枝丙烯酸	13
2.3 改性表面的表征	13
2.3.1 表面接枝丙烯酰胺单体 PEEK 的表征	13
2.3.2 表面接枝丙烯酸单体 PEEK 的表征	19
第 3 章 聚醚醚酮表面肝素化	22
3.1 聚合物表面肝素化研究进展	22
3.1.1 肝素结构	22
3.1.2 肝素抗凝血机理	23
3.1.3 聚合物表面肝素化的方法	23
3.2 聚醚醚酮的表面肝素化	31
3.2.1 实验原理	31
3.2.2 薄膜的预处理	31
3.2.3 PEEK—COOH 薄膜的制备	32
3.2.4 PEEK—NH ₂ 薄膜的制备	32

3.2.5	肝素分子中羧基的活化	32
3.2.6	肝素分子的固定	32
3.3	肝素化 PEEK 薄膜的表征	32
3.3.1	表面润湿性能	32
3.3.2	表面形貌分析	33
3.3.3	表面元素分析	34
3.3.4	EDS 能谱分析	35
第 4 章	聚醚醚酮薄膜表面蛋白质分子的固定化	38
4.1	聚合物表面的蛋白质固定化	38
4.1.1	吸附法	38
4.1.2	溶胶-凝胶法	39
4.1.3	包埋法	39
4.1.4	交联法	39
4.1.5	共价结合法	40
4.1.6	光、辐照等物理技术固定蛋白质	44
4.2	PEEK 表面的牛血清白蛋白修饰	46
4.2.1	实验原理	46
4.2.2	PEEK 薄膜的预处理	47
4.2.3	PEEK—COOH 薄膜的制备	47
4.2.4	在 PEEK—COOH 表面固定蛋白质	47
4.2.5	紫外光谱分析	48
4.3	改性薄膜的表征	48
4.3.1	表面润湿性	48
4.3.2	表面形貌分析	49
4.3.3	表面元素分析	51
4.3.4	紫外光谱表征	54
4.4	蛋白质在丙烯酸胺接枝 PEEK 薄膜上的吸附	55
4.4.1	不同丙烯酸胺浓度下吸附量的测定	55
4.4.2	标准曲线的绘制	56
第 5 章	聚醚醚酮表面壳聚糖的固定	59
5.1	聚合物表面接枝壳聚糖研究进展	59
5.1.1	壳聚糖的生物作用	59
5.1.2	聚合物表面接枝壳聚糖的应用研究	60
5.1.3	改性壳聚糖	61

5.1.4	聚醚醚酮薄膜的改性	61
5.2	PEEK 表面的壳聚糖固定化修饰	62
5.2.1	PEEK-g-AAc 薄膜的制备	62
5.2.2	壳聚糖的固定化反应	62
5.2.3	血小板黏附实验	62
5.3	改性表面的表征	63
5.3.1	PEEK 表面固定壳聚糖	63
5.3.2	表面润湿性分析	63
5.3.3	表面接枝率	65
5.3.4	表面形貌分析	66
5.3.5	表面组成分析	68
5.3.6	血小板黏附实验结果分析	69
第 6 章	聚醚醚酮表面的壳聚糖衍生物修饰	71
6.1	羧甲基壳聚糖的制备	71
6.2	羧甲基壳聚糖的表征	72
6.2.1	红外谱图分析	72
6.2.2	热失重 TGA 分析	73
6.2.3	X 射线衍射分析	74
6.3	磺化壳聚糖及其衍生物的制备	74
6.3.1	直接磺化壳聚糖	74
6.3.2	间接磺化壳聚糖	75
6.4	磺化壳聚糖及其衍生物的表征	75
6.4.1	热失重 TGA 分析	75
6.4.2	红外谱图分析	76
6.4.3	羧甲基基团对磺化效果的影响	78
6.5	PEEK 表面壳聚糖衍生物的固定	78
6.5.1	PEEK 表面固定 O-羧甲基壳聚糖	78
6.5.2	PEEK 表面固定磺化羧甲基壳聚糖	78
6.5.3	改性壳聚糖修饰聚醚醚酮的表征	79
第 7 章	聚醚醚酮薄膜表面胶原蛋白的固定化	89
7.1	胶原蛋白及其在分子表面的固定	89
7.2	胶原蛋白的固定	92
7.3	修饰表面的表征	94
7.3.1	PEEK-PAAm 膜表面润湿性分析	94

7.3.2	PEEK 空白膜及其不同改性膜的亲水性分析	98
7.3.3	荧光分析	99
7.3.4	表面元素分析	101
7.4	通过接枝丙烯酸的胶原蛋白固定	103
7.4.1	实验方法及步骤	104
7.4.2	改性薄膜的表征	104
第 8 章	聚醚醚酮薄膜表面的 RGD 固定化	111
8.1	RGD 的性质及其作用机理	111
8.2	聚醚醚酮通过接枝丙烯酸固定 RGD	112
8.3	RGD 修饰 PEEK 的表征	114
8.3.1	表面润湿性分析	114
8.3.2	红外光谱分析	115
8.3.3	表面形貌分析	115
8.3.4	表面元素分析	116
参考文献		119

第 1 章

聚醚醚酮的表面改性及表征

聚醚醚酮 [Poly (Ether Ether Ketone), PEEK] 是英国 ICI 公司于 1977 年开发成功并于 20 世纪 80 年代初期由英国 Victrex 公司实现工业化生产的一种高性能特种工程塑料, 被称为工程塑料的金字塔尖。PEEK 是芳香族结晶型热塑性聚合物, 分子链上含有刚性的苯环、柔顺的醚键及提高分子间作用力的羰基。PEEK 结构规整, 具有耐热等级高、耐辐射、化学稳定性高、冲击强度高、耐磨性和耐疲劳性好、阻燃、电性能优异等特点^[1]。

PEEK 已经在航空航天、电子电气、医疗、能源、电力、机械、汽车、涂料等领域获得了广泛的应用, 成为不可或缺的关键材料。就其在生物医疗方面的应用而言, PEEK 树脂的优势是其在热水、蒸汽、溶剂及化学试剂等条件下仍然具有良好的机械强度和水解稳定性。此外, PEEK 树脂还具有无毒、耐腐蚀、自润滑等优点, 可以替代金属制作椎间融合器和人造骨^[2]。但 PEEK 本身的生物惰性和高度耐水性使得其在很多领域尤其是在生物医药领域的应用受到限制。

聚合物材料在某一特定领域的应用某些情况下取决于其表面性能^[3], 如表面浸润性、黏附性等生物相容性。因此为使 PEEK 的表面具有功能性, 近年来, 研究者们探索了诸多表面改性方法。

目前改善 PEEK 的表面性能的方案有两种: 高能辐照 (等离子体、臭氧、紫外光、电子束和 γ 射线) 和湿化学法^[3]。高能辐照法主要用于改善聚合物表面的黏附性, 而湿化学法则是通过选择性地修饰材料表面以控制其表面的化学性能。

高分子领域中所用的等离子体是通过辉光放电或电晕放电的方式生成的低温等离子体。通过低温等离子体引发的材料表面改性, 其产生的特性仅仅限制在表面层, 不会对高分子本体的性质产生本质影响。该法主要用于改善材料表面的生物相容性、耐磨损性和防水性等^[4]。

1.1 PEEK 表面改性方法

任何聚合物材料在某个特定应用领域上的成功很大程度上依赖于其自身的表面性能,该表面即是介于本体聚合物与外界环境之间的相界面。因此,对于这种特定应用的规整性聚合物,其表面在与其他媒介接触时的相互作用是极其重要的^[3]。

1.1.1 等离子体处理

低温等离子体在高分子表面改性的反应大致可分为等离子体表面处理和等离子体聚合两大类。本书主要是从等离子体表面处理的角度进行讨论,通过低温等离子体引发高分子表面改性,改性不会对高分子本体性质产生本质性的影响,仅仅是对最表面分子层的修饰。在低温等离子体反应中,通过选择形成等离子体的气体种类和等离子体化条件,能够对高分子表面层的化学结构或物理结构进行目的改性。可发生的反应有表面交联或表面接枝等,通过低温等离子体处理,高分子材料表面的生物相容性、耐磨损性、防水性等均可获得改善^[4]。本书主要概括了如何使 PEEK 高聚物表面的亲水性、黏附性及生物相容性得到改善。

在最初的 PEEK 表面处理上, K. Akifumi^[5] 利用等离子体处理方法在 PEEK 树脂上接枝丙烯酸单体进行表面改性。PEEK 树脂暴露在气态的低温等离子体中,在 $0.01 \sim 10 \text{ Torr}$ ($1 \text{ Torr} = 133.322 \text{ Pa}$) 的压力下是不能进行等离子体聚合的,需添加可聚合的低分子量的化合物来处理样品表面。取适量 1.6 mm 厚的 PEEK 板在氩气环境下进行低温等离子体处理。首先用丙烯酸蒸气处理,制品表面涂覆一层环氧树脂的黏附剂,随后烘干。用 $70 \mu\text{m}$ 粗糙的 Cu 箔压制样品 2 h ,制成剥离强度为 2.5 kg/cm ($1 \text{ kg/cm} = 980.665 \text{ N/m}$) 的薄层。

在改善 PEEK 生物相容性方面, S. Laera 等^[6] 认为生物材料在培养细胞时能潜在地影响干细胞和源祖细胞的增生和分化。因此, S. Laera 等研究了鼠胚胎肝脏细胞在新的生物活性薄膜上的生长和分化。活性薄膜是由改性的 PEEK-WC 和 PU 的混合物通过反相技术,即利用直接浸入沉淀的方法制备的, PEEK-WC 是通过 4,4-二氯二苯丙酮和酚酞之间的缩聚反应制得^[7]。利用等离子体处理 PEEK-WC-PU 薄膜的表面已使薄膜的生物相容性提高,进而改性的薄膜可用作生物肝细胞的培养基质,达到细胞在薄膜表面生长和

分化的效果。用 H_2 和 NH_3 等离子体处理 PEEK-WC-PU 膜的表面, PEEK-WC-PU 薄膜的等离子体预处理 (H_2 交联) 和处理 (NH_3 接枝含 N 基团) 改性过程是在派莱克斯 (pyrex) 玻璃平行板反应器中进行的, H_2 预处理能使薄膜在含 N 基团接枝过程之后有效地减缓 PEEK-WC-PU 薄膜的老化, 放电是在带有射频驱使的上电极与较低的内置电极之间发生的, 内置电极离地面 7cm 远并被用作基底物质支架, 气体通过电子质量流量计被冲入反应室中。反应过程中用一个旋转泵来保持压力的恒定。由于等离子体预处理和处理过程是连续的, 因此实验进行时不能打开反应器。已接枝含 N 基团的薄膜性能是通过分析所培养的肝细胞的特定功能表现出来的, 薄膜表面在细胞培养初始阶段的黏附性提高了, 同时也具有了维护细胞表观形态和分化细胞的功能^[8], 研究发现, 细胞在生物反应器中培养一段时间后, 原始的 PEEK 薄膜和被 NH_3 等离子体接枝的 PEEK-WC-PU 薄膜均有利于肝细胞在生物反应器中的生长和增殖, 然而与那些在普通的培养基上培养细胞相比, 肝胚胎细胞在已接枝含 N 基团的 PEEK-WC-PU 薄膜上表现出更高的功能活性, 这种功能活性会使细胞产生更高产量的白蛋白和尿素, 同时显示出甲胎蛋白的基因表达和干细胞分化过程的依赖方式。同样, 在组织细胞衰老上, 薄膜上培养的肝白蛋白细胞比那些在普通的培养基上培养细胞具有更高的端粒酶活性, 因此薄膜能在试管中维持与人体内肝功能相似的特性, 且允许白蛋白细胞的生长^[7]。因此改性 PEEK 薄膜的生物相容性提高, 为进一步实际应用提供了依据。

在改善 PEEK 表面亲水性方面, 科研人员研究了利用氧等离子体处理方法对 PEEK 薄膜进行表面改性的过程。包括两个过程: 直接氧等离子体处理和远程氧等离子体处理, 均导致 PEEK 薄膜的降解和表面亲水性的改善。但远程等离子体处理对 PEEK 薄膜表面亲水性的改善效果尤佳。N. Inagaki 等^[9]利用远程等离子体处理方法改性 PEEK 表面, 研究发现, 处理所得到的薄膜表面会形成显著的醚基而不是 $C=O$ 基团, 改性 PEEK 接触角为 44° , 有效实现了 PEEK 薄膜表面的亲水改性。

1.1.2 紫外辐照

在众多的辐照方法中, 紫外光辐照诱导接枝聚合方法应用较为广泛, 尤其是在聚合物表面改性领域, 这是由于表面紫外光接枝有两个突出的特点: (1) 紫外光对材料的穿透力差, 故接枝聚合可严格地限制在材料的表面或亚表面进行, 不会损坏基体的本体性能; (2) 紫外辐照光源及设备成本低, 易

于连续化操作^[4]。这两个特点决定了该方法在表面改性中的特殊地位,也促使表面光聚合接枝发展越来越快。以下概括紫外辐照在 PEEK 表面改性上的众多应用。

紫外辐照诱导接枝聚合物表面可以改善聚合物表面的润湿性、亲水性及黏附等功能特性。M. Kyomoto 等^[10]研究并证明了改性 PEEK 具有预计结构和高度的亲水性。在 PEEK 表面上的纳米尺度层,可光诱导接枝 2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱聚合物 (PMPC),而不使用任何光引发剂,被称为“自引发表面接枝聚合物”。因为已有研究表明在聚合物结构骨架上存在一种作为光引发剂的二苯甲酮,其成分与苯甲酮类似,且在光引发过程中会在 PEEK 单体结构中产生含苯并半频哪醇自由基的苯甲酮单元,这种自由基在接枝聚合作用过程中可作为光引发剂^[11]。PMPC 接枝的 PEEK 表面构造了一个新颖而简单的聚合物体系,表现出独一无二的特性。具体改性方法如下:先在乙醇中用超声波清洗 PEEK 样品表面,然后在真空下干燥。随后将 PEEK 浸入 0.50mol/L 的 MPC 水溶液中,在 60℃下开启 UV 辐照,PEEK 表面上发生光诱导接枝聚合反应。辐照一定时间后,将 PMPC 接枝的 PEEK 样品从反应溶液中移出,用纯水或乙醇洗涤除去未反应的单体和未接枝的聚合物,置于室温下干燥。PMPC 接枝层的密度和厚度可以由光引发时间和单体浓度控制。由于 MPC 是一种高度亲水的化合物,因此经过 PMPC 改性的 PEEK 薄膜表面的水润湿性和润滑性远远高于未被处理的 PEEK 薄膜表面。再者,与未被改性的 PEEK 相比,在已接枝 PMPC 的 PEEK 薄膜表面牛血清白蛋白 (BSA) 的吸附量明显减少。由于这种光诱导聚合过程仅发生在 PEEK 基体表面,故 PEEK 良好的力学性能得到了保留。PEEK 的力学性能是由所用的处理方法决定,因此在不存在光引发剂的情况下,这种新颖而简单的光诱导接枝聚合反应非常适合工业应用,包括制备医疗设备。

在 PEEK 表面水润湿性方面, I. Mathieson 等^[12]研究了通过紫外辐照方法对聚合物表面进行预处理,在环境条件下连续引入氧官能团以增加 PEEK 表面的润湿性,使得所得表面有一定的应用前景。

此外,紫外辐照诱导各种各样高性能纤维的表面改性也得到广泛研究。W. Kesting 等^[13]探索了利用紫外辐照的可控物理表面改性过程,其处理条件也适用于 PEEK。

借助紫外辐照方法,聚合物与炭或石墨、金属、陶瓷表面的相互作用被用来研究产生新的化学键和新的表面状态。A. Takeda^[14]通过深入的紫外光

激发,研究光化学性能来表征 PEEK 材料新的表面。这些性能大部分取决于原始的化学键和紫外光波长。在处理过程中会产生各类功能基团和化学键(如—OH、—COOH、C—O 键、C—F 键等),实现了 PEEK 表面的功能化改性。

1.1.3 等离子体处理与紫外辐照结合

在聚合物表面改性过程中,除了应用单一的辐照方法外,结合不同的辐照方法可以达到更好的效果。Mary B Chan-Park 等^[15]为了在石墨/PEEK 层压板表面得到共价接枝产物,使用了等离子体处理方法和紫外辐照方法,具体处理方法如下:石墨/PEEK 层压制品是在氩等离子体气氛中光接枝上 α -缩水甘油基制备的,石墨/PEEK 薄片样本的表面用丙酮冲洗,然后用氩等离子体处理。氩等离子体预处理过程在一个不锈钢的钢橱里进行,并带有一个在 13.56MHz 下操作的固态无线频率发生器。氩气流的速率为 $350\text{cm}^3/\text{min}$ 。辉光放电橱在激发之前用连续的氩气流彻底清洗 2~3min 来除去大气中痕量气体,比如氧气、氮气和水分。辉光放电处理的时间在 30s 和 180s 之间变化。然后将等离子体预处理所得到的样本暴露在空气中几分钟,以使表面活性种与氧气反应生成过氧化物或羟基过氧化物,为之后的 UV 接枝做准备。制品表面的黏附性能用 Ebecryl 3605 (部分丙烯酸树脂和双酚 A 环氧树脂)来改善,陈置的样品用具有聚酯薄层的 Ebecryl 3605 涂覆。薄层/单体/聚酯薄膜组装起来,然后在室温下暴露在 UV 光照下进行接枝。接枝之后,把聚酯薄膜移开,然后薄层样品用丙酮彻底清洗除去未接枝的 Ebecryl 3605,接着烘干,经测定,已接枝的样品表面黏附性显著提高。

1.1.4 其他辐照方法

(1) ^{60}Co 射线辐照诱导接枝

S. Hasegawa 等^[16]为了制备聚合物电介质薄膜,将苯乙烯单体辐照诱导接枝聚合到 PEEK 薄膜上,具体方法如下:将 PEEK 薄膜切成矩形形状,然后用乙醇洗去薄膜表面的杂质。室温下,在氩气氛围中用 ^{60}Co 射线预引发 PEEK 薄膜,然后将样品浸入 20mL 苯乙烯溶液中,在氩气氛围中进行接枝聚合反应。在接枝聚合反应之后,用大量的甲苯冲洗接枝的 PEEK 薄膜以除去均聚物和剩余单体。最后,将接枝薄膜浸入 1,2-二氯乙烷的氯磺酸溶液中磺化,然后在蒸馏水中水解(图 1.1)。结果表明,原始 PEEK 熔

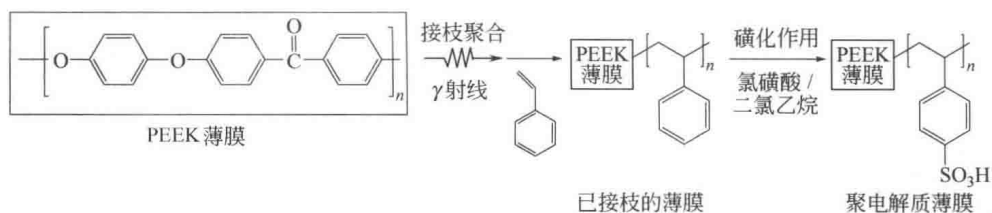


图 1.1 苯乙烯辐照接枝到结晶的 PEEK 薄膜上和聚苯乙烯接枝链的磺化过程

融吸收的热与苯乙烯接枝的 PEEK 薄膜熔融吸收的热相似，而且在接枝聚合的过程中聚合物的结晶度没有变化，同时也验证了苯乙烯接枝在结晶 PEEK 薄膜的非晶区域，并没有破坏结晶区域的结构，因此接枝的 PEEK 聚合物可以与 PEEK 薄膜的非晶相相容。已接枝的 PEEK 薄膜通过使 PS 接枝部分连续磺化转化成 PEEK 基电解质薄膜（PEEK 基 PEM）。PEEK 基 PEM 具有超过 1S/m 的电导率，且表现出高于 100% 的含水量。

(2) 微光刻辐照

C. Henneuse-Boxus 等^[17]利用光化学途径来实现 PEEK 表面的功能化，PEEK 薄膜表面功能化可以通过两种光化学途径来实现，分别基于用光分解基团保护的分子共价键偶合和基于各种叠氮化物衍生物的光接枝。C. Henneuse-Boxus 等发现在 PEEK—OH 薄膜上接枝率稍优于在 PEEK 材料上的接枝率。在微光刻法中，苯甲酮是众所周知的光敏剂。在微光刻辐照下，PEEK 和 PEEK—OH 薄膜发生降解，具有功能性的图案化分子无法存在；在这种剧烈辐照的情况下会有多数可能的聚合物链裂解发生。这样，在 PEEK 和 PEEK—OH 表面使用光辐照会表现出选择性反应，反应被限定在温和的条件下进行，通常适用于有机化学合成。

J. Kleiman 等^[18]研究了 PEEK 聚合物经过一个硅光伏过程形成了保护性的表面，被应用于在近地球轨道的空间环境中来阻挡氧气流的腐蚀和太空中近地轨道中的热循环，而且能提高阻挡紫外线或空气的能力，提高表面硬度和抗破坏性，调整光学性质和改变表面能。表面改性过程包括两个阶段：①具有能量的离子高剂量单个或多个基底物的植入，包括金属或非金属元素的离子，来形成稳定的、不易挥发的氧化物；②在植入层的上面部分全部或部分的氧化转变来形成一个连续的、抗氧化物伏击的表面层^[19]。这个过程可能额外用到硬化的非金属元素中来形成类玻璃状的表面或形成一个碳化的、硬化的附属层。

(3) 介质阻挡放电

D. J. Upadhyay 等^[20]研究了包含羰基的 PEEK 薄膜在空气中进行介质阻挡放电来改性其表面,使其表面恢复和降解。

1.1.5 湿化学法

以下主要概述了近年来在 PEEK 表面改性方面所用到的处理方法,与辐照方法处理聚合物表面的目的类似,使聚合物表面经处理之后具有更多的功能性。

Yameen Basit 等^[3]通过自引发原子转移自由基聚合(ATRP)作用来改性 PEEK 表面性能。PEEK 的界面性能由表面引发的 ATRP 作用得到的 PEEK 表面固定聚合物刷来决定。在 ATRP 中,PEEK 表面引发剂的稳定性是通过两步湿化学方法实现的。在 PEEK 表面的酮类基团首先经湿化学法还原成羟基基团,然后 2-溴代异丁酰基以共价键形式固定在 PEEK 表面作为 ATRP 的引发剂,如图 1.2 所示。自引发 ATRP 反应是在三种具有不同功能性单体(MPS、MeOEGMA、NIPAAm)的 PEEK 表面进行。这些刷子改性的 PEEK 表面(PMPS、PMeOEGMA、PNIPAAm)能全面地表现出并入的聚合物刷的物理化学性能:具有 PMPS 刷的表面表现出通过静电相互作用的选择性染色;而 PMeOEGMA 改性的表面具有生物防护性;用 PNIPAAm 刷改性的表面表现出热力学响应的极性变化。

Ding Yong^[21]研究了复合多孔疏水性薄膜的制备及应用,复合多孔疏水性薄膜的制备是先在预成型的多孔可聚合的基质表面形成一个单氟烃层,然后通过 PEEK 和单氟烃层化学接枝到基质的表面形成的。薄膜被广泛用于流体分离,例如:微过滤,纳米过滤,超细过滤,作为薄膜接触物质可用于薄膜蒸馏和流体的脱气与脱水。

Olivier Noiset 等^[22]研究了在化学改性的 PEEK 薄膜表面的纤连蛋白(FN)的黏附和共价接枝,PEEK 薄膜通过湿法化学被化学改性成 PEEK—OH、PEEK—NH₂和 PEEK—NCO, FN 分别吸附在 PEEK 上和 PEEK—NCO 上作为对比,在有无非离子表面活性剂存在情况下,仅仅在 PEEK—NH₂上蛋白质能被吸附,在 PEEK—NCO 上 FN 能共价接枝。普朗尼克(聚丙二醇与环氧乙烷的加聚物)可阻止非特性蛋白在少量亲水性表面上的黏附。因此, Olivier Noiset 等设想了一个过程,允许在 PEEK—NCO 上黏附最小量的 FN,生成的 PEEK—FN 薄膜能固定 FN,构成了一种新的细胞培养基质。

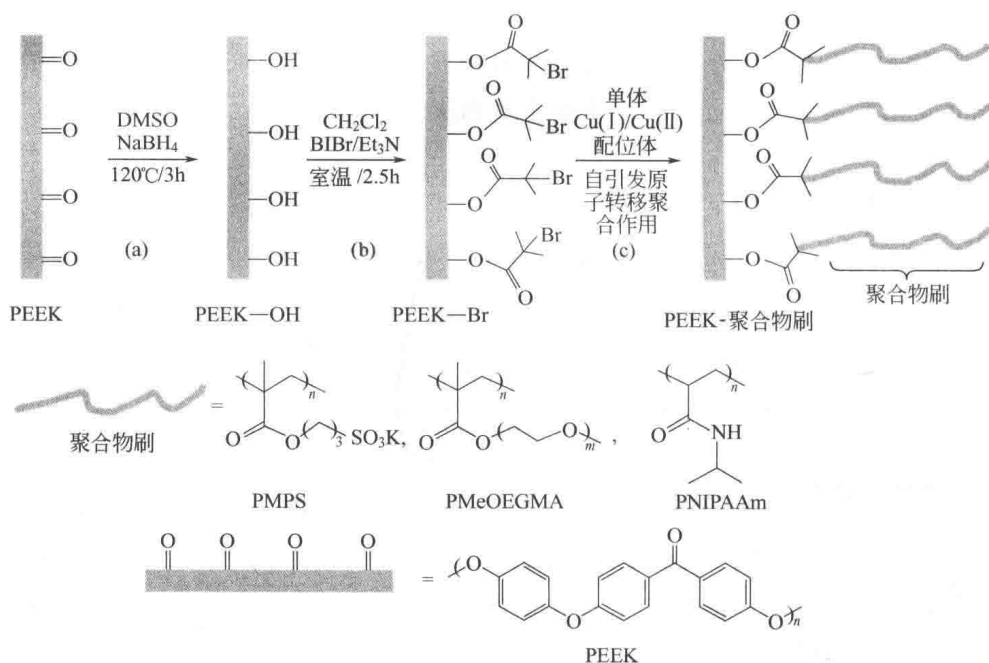


图 1.2 原子转移自由集聚合过程示意图

(a) 酮基在 PEEK 表面上被还原；(b) ATRP 引发剂的固定；

(c) MPS、MeOEGMA 和 NIPAAm 的自引发原子转移自由基聚合

聚合物材料越来越多地作为生物材料在医药工程和生物技术领域得到应用。在此领域，对于生物相容性而言，聚合物材料的表面改性，特别是亲水性和黏附性能改性，通常通过表面修饰来实现。J. Marchand-Brynaert 等^[23]开发了湿化学法用于 PEEK 薄膜的表面改性。选择性氧化反应是在固（薄膜）液（试剂的溶液）界面进行的，在聚合物表面会产生有设计的化学官能团和单体构架。反应性的 PEEK 表面通过共价接枝合成的单体、多肽和大蛋白质被进一步功能化，并能与动物细胞受体相互作用。这开启了活性生物相容性技术的大门。

改性 PEEK 作为一种萃取介质还可用于管内固相微萃取技术中（in-tube SPME）。该技术兼具萃取、净化、富集功能，无需溶剂，方便快捷^[24]。

N. L. Franchina 等^[25]研究了半结晶 PEEK 薄膜与羰基选择性试剂在薄膜-溶液界面反应产生改性的薄膜样品，样品包含一个薄的被诱导的试剂官能团的表面层。已研究并报道了 PEEK 与 2,4-二硝基苯肼、羟胺、亚甲基三苯基正膦、甲基亚磺酰负碳离子钠、钠-2（2-甲氧基乙氧基）铝氢化物和三甲基硅氧烷氰化物的反应，使得 PEEK 表面进行改性的途径更加

丰富。

1.2 PEEK 改性表面的表征

1.2.1 表征方法

近 30 年来发展了许多先进的现代化仪器设备, 为高聚物表面和界面表征提供了有力的手段。

作为观测表面形貌和界面厚度的有力工具, 扫描电子显微镜 (SEM) 可用于研究高分子多相体系的微观相分离结构、材料表面、界面和断口^[26], 黏结剂的黏结效果以及聚合物涂料的成膜特性等, 此外, 还可以配合 X 射线分光仪 (EDS) 进行微区成分的分析^[27]。

用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析高聚物的表面化学成分是很有效的。通过它不仅能知道表面上的元素, 还可以知道元素的价态, 因此可以了解表面上存在的基团。在表面化学成分分析方面, 可借助红外光谱来实现, 如在傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪中安装衰减全反射 (ATR) 附件, 使用内反射技术测定样品表面的红外光谱图, 得到成分信息。XPS 破坏性小, 被认为是表面化学分析最有效的分析方法, 它是在所有表面分析能谱中获得的化学信息最多的方法^[28]。可用于有机化合物分析, 能测量电子结合能化学位移, 得到元素价态信息。它具有元素定性、定量分析的能力, 测定元素在化合物中存在的价态, 同时还能分析元素所处的化学环境 (周围的其他元素、官能团、原子团对其内壳层电子的影响所产生的化学位移), 特别适合研究高聚物体系的表面结构。

由于 XPS 对 C、N、O 的化学位移动态测量范围较小, 因此在用于多官能团高聚物的表面分析时, 常出现谱峰交叠的情况, 难以分辨, 因此研究人员发展了二次离子质谱 (SIMS) 分析法以弥补上述缺点。二次离子质谱是最前沿的表面分析技术, 它揭示了最表层和近表面原子层的化学组成, 其信息量也远远超过了简单的元素分析, 可以用于鉴定有机成分的分子结构。二次离子质谱仪广泛应用于微电子技术、化学技术、纳米技术以及生命科学之中, 它可以在数秒内对表面的局部区域进行扫描和分析, 生成一个表面成分图。

原子力显微镜 (AFM) 可获得极高的分辨率, 可应用于高分子表面形貌和纳米结构的研究、微观尺寸下材料性质的研究、多组分样品的相分布研