

行政院原子能委員會委託  
研究計畫研究報告

奈米級加工材料於紡織及生醫材上  
之應用研究

計畫編號：942001INER019

受委託機關(構)：台北科技大學材料及資源工程學系

計畫主持人：唐自標 副教授

報告日期：94.12.07

# 目 錄

一 摘要.....	1
(一)中文摘要.....	1
(二)英文摘要.....	2
二 計畫目的.....	3
三 計畫緣起.....	4
四 執行方法與進度說明.....	6
(一)研究方法.....	6
(二)實驗步驟.....	7
(三)結果與討論.....	10
五 結論與建議.....	22
六 參考文獻.....	23

## 一、摘要

### (一)中文摘要

拉伸性鐵氟龍(expanded polytetrafluoroethylene, ePTFE)薄膜為一表面極為疏水的生物惰性材料，為改善並提升其表面親水性與生醫特性，本研究利用低溫電漿沉積與活化處理於 ePTFE 膜表面先進行親水性改質，在塗佈一層有機鈦薄膜，經由氧氣電漿蝕刻效果，使其具有光觸媒的效果。首先利用 HMDSZ 低溫電漿及氧氣電漿活化膜表面並探討最佳電漿條件 (HMDSZ 電漿條件：10w/10min/50mtorr, O<sub>2</sub> 電漿條件：50w/10min/200mtorr)，spin coating 一層有機鈦膜，經過 75W/45min/200mtorr 氧氣電漿蝕刻處理後，使 ePTFE 膜表面具有光觸媒效果。氧氣電漿後處理經 365nm 波長 UV 照射下量測水接觸角，在 ESCA 與 Raman 的分析下，皆可發現有 TiO<sub>2</sub> 的化學結構及結晶相出現。

## (二)英文摘要

Expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) film is an extremely hydrophobic bioinert material. To improve the surface hydrophilic and bioproperties, we used cold plasma deposition and activation on ePTFE film . Then spin coating organic-titanium layer before oxygen plasma treatment to make ePTFE film had photo-catalyst property. First, we used cold plasma and oxygen plasma activated ePTFE film and to fine out the suitable condition(HMDSZ : 10w/10min/50mtorr , O<sub>2</sub> : 50w/10min/200mtorr) , spinning coating the organic-titanium layer though 75W/45min/200mtorr oxygen plasma treatment. Under the 365nm wavelength irradiate the ePTFE film. The analysis of ESCA and Raman , the results show crystalline and chemical structure of TiO<sub>2</sub>.

## 二、計畫目的：

由於生活素質的提高，對於生活更是有所要求，在環保意識日漸高漲之際，綠色的潔淨產品及永續經營的概念挑戰著當今製造技術。另一方面則重視醫療保健，如何開發可早期預防、診斷、治療疾病的新技術，以進一步保障人類生命及健康，也考驗著科學的智慧。TiO<sub>2</sub> 因其為具有強大氧化還原能力的半導體，而成為最廣泛使用的光觸媒材料。TiO<sub>2</sub> 有防霧、除臭、淨化及殺菌等光觸媒功能；在纖維基材的選擇上，其中以多孔性高分子材料，如擴張性鐵氟龍 (expanded PTFE, ePTFE) 擁有多孔性、無毒性且生物適應性良好等特點，故非常適合應用於生醫材料與奈米級加工材料上。但 ePTFE 膜為一生物惰性 (bioinert) 且表面極為疏水之不可分解性材料，所以必須進行材料表面改質。

藉由電漿及接枝聚合改善高分子基材表面特性，使 ePTFE 表面呈現親水性，提高二氧化鈦於 ePTFE 膜上的均勻度，增加其殺菌面積程度。

舉凡這些，皆可與學校材料系所做一結合，例如：材料表面改質及物理、化學性質測試等。除了可以提供現有的相關設備與實驗空間，以利進行研究外，也可藉由學校教授的指導與學生的共同參與，訓練其相關專業技能，以共同培養人才為目標。

### 三、計畫緣起

多孔性高分子材料，如擴張性鐵氟龍(expanded PTFE, ePTFE)、聚乳酸甘醇酸(poly(lactide-co-glycolide), PLGA) 擁有多孔性、無毒性且生物適應性良好等特點，故非常適合應用於生醫材料與奈米級加工材料上【1-3】。但 ePTFE 膜為一生物惰性(bioinert)且表面極為疏水之不可分解性材料，並沒有具備醫療或抗菌等生醫功能【4-6】；而 PLGA 為一種生物可吸收性之合成高分子，雖然生物適應性良好但材料本身也呈疏水性，當與生物體接觸或植入生物體時和細胞或組織之貼附性不佳【7-10】，所以需要給予材料適當的表面特性，使其能達到功能化的目的，提升材料本身的應用價值。高分子材料表面改質有很多種，其中以低溫電漿具有不會破壞材料表面結構、低污染、且在一般環境下即可進行材料的表面改質，故本研究選用低溫電漿方法，並且在活化後的高分子上固定生物分解性物質以增加材料的生物相容性與醫療性。而過去幾年配合核能研究所的研究成果包括進行替代性真皮層組織的人工皮膚研發先後得到兩個專利，先是以高能輻射表面接枝聚合製備燒燙傷傷口暫時性敷料，利用電漿或  $\gamma$ -ray 照射使材料表面接枝上親水性單體(Acrylamide 或 Itaconic Acid)來改善敷料材的親水性【11-13】，提昇與水溶性生解性高分子的親和性。而後將易剝離的特點導入此一暫時性不織布敷料之研製，並利用接枝層所聚合的特殊官能基(-NH<sub>2</sub>)，進一步把生解性物質(如明膠 Gelatin、軟骨素 Chondroitin-6-Sulfate 或甲殼素 Chitosan)經由交聯劑戊二醛 Glutaraldehyde 固定於試片的表面，藉此來賦予其良好的生物相容性及幫助傷口組織細胞的再生及修復。此外也考慮到傷口在治療的過程中，很容易受到空氣中的細菌感染，故成功授與適當的抗菌劑，也可成功的抵擋外界細菌對傷口感染所造成之不當的後果；以及利用不織布施以  $\gamma$ -ray 照射或是電漿活化處理，再利用 UV 光照射來進行表面接枝單體(如感溫性單體 NIPAAm、或水溶性單體 AAm、Itaconic acid)共聚合;或者直接用  $\gamma$ -ray 照射接枝聚合方法一次完成表面接枝。利用化學交連固定方法，將各種不同的生解性蛋白質固定，使表面上有生解性又有細胞再生能力。為了提昇蛋白質與 GA 的固定效果用 PEI 處理則可增加-C-NH<sub>2</sub>基，或接枝表面直接以 CMCI 架橋連接蛋白質，另一方面，空氣接觸面，配合各殺菌劑化學構造的不同，則有不同的固定方式，如對銀離子而言，本實驗乃是將多孔性高分子材料經電漿接枝親水性處理後，浸泡在硝酸銀的溶液中去吸附銀離

子，此為簡單的物理吸附行為；對四級胺陽離子而言，由於其本身化學結構中含有特殊的官能基，只要經 UV 光高能照射，即可與電漿處理後的不織布做一鍵結的過程，製備具有抗菌效果的創傷敷料。

而在現今社會、產業與商業非常重視奈米光觸媒的應用，並且生醫材料的需求及製備越來越重要所以若能在高分子材料(ePTFE 或 PLGA)上塗佈一層具有殺菌功能之奈米級氧化鈦材料【14-19】，實為一非常有潛力之研究發展。並配合政府積極發展奈米材料產業政策，本計畫擬就應用於高功能性高分子與生醫材料之奈米加工材料製程與分析進行開發，再利用輻射照射法研製高價值生醫創傷敷料產品。

## 四、執行方法與進度說明

### (一)研究方法

本研究利用氧氣電漿將 ePTFE 膜表面處理產生過氧化物使其表面具親水性，以溶液凝膠法覆蓋一層有機鈦溶液  $Ti(OR)_4$ ，再經由氧氣電漿氧化可於基材表面得含鈦氧化膜，以表面接枝聚合的方式，對高分子表面進行逐步的有機化改質，電漿處理表面的過氧化物在接枝聚合的反應溶液中，和接枝親水性單體 (Itaconic acid) 經 UV 光的激發活化可以進行自由基聚合，改變不同接枝聚合條件探討接枝聚合效果，使 ePTFE 膜表面具親水性或生物性官能基如 C=O、C-O、COOH 與  $NH_2$ 。進行結構分析如 ESCA、AFM、SEM、FTIR、水接觸角等。研究主要確認(1)ePTFE 膜表面改質方法(2)製程的穩定性探討以及(3)高分子表面改質後其結構、性質分析。

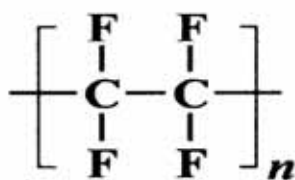


## (二)實驗步驟：

### 2-1 材料：

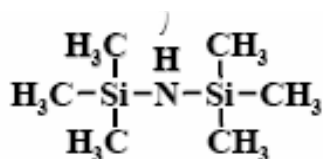
1. expanded polytetrafluoroethylene(ePTFE).....by Co Lite Inc
2. Hexamethyldisilazane.....by Fluka chemical Co
3. titanium iso-propoxide(TTIP90).....by Aldrich chemical company
4. Itaconic Acid (IA).....by Wako
5. Vitamin B2 .....by Ferak

結構如下所示

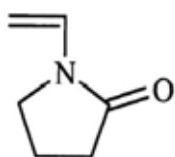


(a) ePTFE

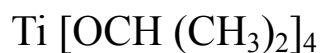
.....ePTFE



.....Hexamethyldisilazane



.....N-Vinyl-2-pyrrolidinone



.....Titanium Iso-Propoxide

## 2-2 基材清洗

將基材 ePTFE 利用酒精、蒸餾水超音波振盪清洗數次。

## 2-3 低溫電漿沉積處理

ePTFE 放置於 13.56MHz RF 式電漿設備之下電極板上，以真空幫浦抽真空至 20mtorr 以下，之後通入 50mtorr Hexamethyldisilazane 揮發性氣體，反應瓦數為 10W、處理時間 10 分鐘進行材料表面活化改質。

## 2-4 低溫電漿活化處理

ePTFE 放置於 13.56MHz RF 式電漿設備之下電極板上，以真空幫浦抽真空至 20mtorr 以下，之後通入 200mtorr 氧氣，反應瓦數為 50W、處理時間 10 分鐘進行材料表面活化改質。

## 2-5 溶液凝膠法

經氧氣電漿處理過後的 ePTFE 膜以 spin coating 的方式覆蓋有機鈦膜，先將 TIP 溶解於有機溶劑中，以超音波震盪，使 TIP 與空氣中的水氣作用析出顆粒。

## 2-6 低溫電漿活化後處理

Spin coating 有機鈦膜的 ePTFE 膜放置於 13.56MHz RF 式電漿設備之下電極板上，以真空幫浦抽真空至 20mtorr 以下，之後通入 200mtorr 氧氣，反應瓦數為 75W、處理時間 30s、3min、5min、10min、15min、30min、45min、60min 進行材料表面活化改質。

## 2-7 表面接枝聚合

- a. 配置 10 wt%~30 wt% 的 NVP 溶液，經上述處理的 ePTFE 膜置入溶液中並添加維他命 B<sub>2</sub> 溶液(混合比例 4:1)，通入氮氣 15~20 分鐘。
- b. 以 1000W 的 UV 光照射 60 分。
- c. 取出後用蒸餾水清洗 24hrs，藉以除去均質聚合物(Homo polymer)與未反應單體。

## 2-8 親水性的量測

以蒸餾水滴於改質前後的材料表面，在室溫下利用 CCD 觀察並利用電腦分析軟體算出水接觸角值  $\theta_{H_2O}$ 。當水接觸角越小表示材料表面親水性越好。

## 2-9 365nm 紫外光曝照含鈦 ePTFE 膜表面量測親水性

以 365nm 紫外光曝照氧氣電漿活化後的含鈦的 ePTFE 膜，曝照時間 5~30 分鐘，再將蒸餾水滴於改質前後的材料表面，在室溫下利用 CCD 觀察並利用電腦分析軟體算出水接觸角值  $\theta_{H_2O}$ 。當水接觸角越小表示材料表面親水性越好。

## 2-10 表面結構觀察

利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察 ePTFE 膜改質前後之表面型態及結構變化。

## 2-11 表面化學鍵結分析

實驗步驟階段之 ePTFE 膜利用 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy(ATR-FTIR)來判斷是否有進行電漿沉積與活化二氧化鈦前驅體反應。

## 2-12 Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)量測：

將氧氣電漿活化塗佈 TIP 前驅體的 ePTFE 膜利用 ESCA 進行檢測，觀察 TIP 活化形成 Ti-O 含量之情形。

## 2-13 Raman 分析

將塗佈 TIP 前驅體的 ePTFE 膜經過氧氣電漿的活化及蝕刻處理後，觀察 TIP 薄膜含 Anatase 的結晶狀況。

### (三)結果與討論

#### 3-1 表面親疏水性變化

Table.1 為 ePTFE 膜經 HMDSZ 電漿處理後在經過氧氣電漿後處理的水接觸角變化，可得知未處理的 ePTFE 膜的水接觸角約為  $125^\circ$ ，但經由 HMDSZ 電漿不同的工作瓦數及工作時間沈積不同厚度的含矽有機薄膜，再經過氧氣電漿打斷有機矽膜的結構使其產生過氧化物而增加其親水性，水接觸角大幅下降至  $10^\circ$  之內。Table.1 為 ePTFE 膜表面上利用 HMDSZ 電漿沉積含矽有機薄膜的親水性變化，結果顯示，經電漿最佳工作瓦數為 10 W 時，不同的工作時間如 0.5 分鐘、3 分鐘、5 分鐘、10 分鐘其水接觸角的變化會由於有機矽膜的沉積量而下降，由  $114^\circ \rightarrow 104^\circ \rightarrow 100^\circ \rightarrow 82^\circ$ ，表示電漿沉積時間越久其有機矽膜的厚度增加而使其表面性質為有機矽膜之性質。將經 HMDSZ 電漿處理過後的 ePTFE 膜再由氧氣電漿處理，由於氧氣電漿屬於反應性氣體電漿，在電漿狀態中氧氣易與表面呈反應現象，如與表面呈鍵結狀態，由於先前我們將 ePTFE 膜預先處理過 HMDSZ，使其表面覆蓋一層有機矽的薄膜，再經由氧氣電漿與表面的有機矽薄膜反應，使表面薄膜變成含矽的過氧化物，在最佳氧氣電漿工作瓦數為 50 W 時，水接觸角的變化由  $100^\circ \rightarrow 25^\circ \rightarrow 30^\circ \rightarrow 8^\circ$ 。

#### 3-2 365nm 紫外光照射改質表面之親水性變化

Fig.1 和 Fig.2 為含鈦 ePTFE 膜經氧氣電漿處理後經過 UV 光照射後的水接觸角變化，發現 spin coating TIP 前軀體過後的 ePTFE 膜其水接觸角會上升到約  $80^\circ$ ，相同的工作瓦數及不同的處理時間的氧氣電漿與表面 spin coating 過後的 TIP 前軀體反應，打斷 TIP 前軀體的結構使表面具有含鈦的過氧化物，在 365nm 下的紫外光線照射，皆可激發產生電子和電洞對。電子和電洞對反應活性很高，可迅速與如氧或水分子產生氧化還原反應，使表面親水化。在 365 nm 的紫外光照射五分鐘，氧氣電漿處理時間 45min，其水接觸角  $32^\circ$ ，氧氣電漿處理時間拉

長為 60 分鐘時，水接觸角上升至  $59^\circ$ ，若將電漿處理時間縮短為 10 分鐘，其水接觸角為  $46^\circ$ ，推測為電漿處理時間增加，活化時間拉長，與表面的含鈦薄膜反應形成 Ti-O 結構，Fig.3 為 ePTFE 膜經電漿沉積及活化處理的水接觸角圖。

### 3-3 SEM 觀察膜改質前後之表面型態

藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察未處理與經電漿處理過後的 ePTFE 膜表面型態變化，結果如 Fig.4 所示。經 HMDSZ 處理過後的 ePTFE 膜，因為有機矽膜覆蓋住 ePTFE 的纖維，其纖維較為光滑。O<sub>2</sub> 電漿處理含矽薄膜後，因為氧氣活化 HMDSZ 薄膜，所以纖維較為凹凸不平。塗佈 TIP 薄膜後，表面呈現片狀分佈，長時間的氧氣電漿處理活化後含鈦 ePTFE 膜，原來的片狀分佈成點狀分佈；短時間的氧氣電漿活化含鈦 ePTFE 膜，其表面變化與尚未氧氣電漿處理的 SEM 圖差異不大。

### 3-4 FT-IR 化學結構分析

Fig.5 為未處理 ePTFE 膜 經由 HMDSZ 電漿沉積處理及 ePTFE-p-HMDSZ 膜氧氣電漿後處理之 FTIR 分析 由 Fig.5 (a)可發現未處理的 ePTFE 膜在  $1160\text{cm}^{-1}$  與  $1210\text{cm}^{-1}$  有很明顯的 C-C 及 C-F 特性吸收峰，Fig.5(b)為 ePTFE 基材表面沉積 HMDSZ 有機矽膜時其特性峰如 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> 斷鍵形成之-CH<sub>3</sub> ( $1410\text{cm}^{-1}$ ) Si-H( $2100\text{cm}^{-1}$ - $2160\text{cm}^{-1}$ ) C-H( $2900\text{cm}^{-1}$ - $2960\text{cm}^{-1}$ ) N-H( $3407\text{cm}^{-1}$ )都明顯地出現。Fig.5(c) 為 ePTFE-p-HMDSZ 膜經過氧氣電漿後處理之光譜圖，當以氧氣電漿處理後可發現 HMDSZ 有機矽膜之有機物被分解及氧化反應，並且 C-O( $900\text{cm}^{-1}$ - $1100\text{cm}^{-1}$ ) 特性峰越來越明顯。Fig.6(b)為電漿處理後 spin coating 有機鈦膜 Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>，可發現  $699\text{cm}^{-1}$  發現微弱 Ti-O 的特性吸收峰、 $2952\text{cm}^{-1}$  有 C-H 特性吸收峰， $3000\sim 3600\text{cm}^{-1}$  有 O-H 特性吸收峰；Fig.6(c)為 spin coating 有機鈦膜後氧氣電漿處理，可發現有機鈦膜之有機物被分解及氧化反應，原來微弱的 Ti-O 的特性吸收峰經過氧氣電漿處理後其吸收峰值增強且 C-O( $900\text{cm}^{-1}$ - $1100\text{cm}^{-1}$ )特性峰越來越明顯。

### 3-5 ESCA 化學元素分析

Fig.7 為未處理 ePTFE 膜的 ESCA 成份元素圖,發現在 284.5 eV 與 684.9 eV 明顯有 C 及 F 的峰值出現, Fig.8&Fig.9 為塗佈有機鈦膜後氧氣電漿活化表面的 ESCA 成分元素圖,皆發現在 458.8 eV 與 531.0 eV 有 Ti 及 O 的峰值出現,但 C 及 F 的峰值較未處理的 C 及 F 的峰值明顯被抑制 Fig.10 與 Fig.11 為塗佈有機鈦膜後氧氣電漿處理 15min 與 45min 的 Ti 及 C 的元素分佈圖,其中在 Ti 的元素分佈圖中發現 458.8 eV 有主要 Ti 的  $2p_{3/2}$  的峰值出現,在 464 eV 附近有 Ti 的  $2p_{1/2}$  的峰值出現,圖中的差異為 45min 的氧氣電漿處理有機鈦膜的強度比 15min 氧氣電漿處理有機鈦膜的強度大,原因在於電漿態中通入直流電後的電極板會產生 300~400 °C 的熱,有利於有機鈦膜中的二氧化鈦成結晶狀,隨著時間的增加結晶性越明顯。Table.2 為塗佈有機鈦膜的 ePTFE 膜利用氧氣電漿活化表面的元素分析表,由於氧氣電漿是屬於反應式電漿,在電漿狀態中氧氣易與表面呈反應現象,如與表面呈鍵結狀態,其反應現象並不會隨著處理時間增加而氧濃度也隨之增加,這是因為氧氣電漿,由 Table2 發現處理時間為 15min, ePTFE 膜表面的有機鈦膜的 Ti 與 O 的原子濃度相較於長時間氧氣電漿處理的 Ti 與 O 濃度高;處理時間 45min,雖然 Ti 與 O 的原子濃度並無 15min 氧氣電漿處理的高,比較但由 Raman 分析對於二氧化鈦的晶體結構確有較大的變化。

### 3-6 Raman 分析

Fig. 為 pure TiO<sub>2</sub> 的 anatase 相的拉曼圖譜, Fig. 為塗佈有機鈦膜的 ePTFE 膜利用氧氣電漿活化表面的結構分析表,以 514nm 的雷射光束在  $200\text{cm}^{-1}\sim 700\text{cm}^{-1}$  的掃描表面具有 Anatase 的晶格,氧氣電漿處理表面有機鈦膜 45min 發現在  $397\text{cm}^{-1}$  有 TiO<sub>2</sub> 微弱的強度峰值,比較於氧氣電漿處理有機鈦膜的 15min 發現在  $637\text{cm}^{-1}$  有 TiO<sub>2</sub> 微弱的強度峰值,不同氧氣電漿處理時間活化有機鈦膜後,會隨著處理時間越長,其主要 anatase 相吸收強度峰值也會隨之增強,是因為電漿蝕刻表面的時間增加,導致薄膜結晶性完整化的趨勢增強。

Table.1 ePTFE-p-HMDSZ 與氧氣電漿處理表面親水性變化

	10w	30w	50w
30 秒	114° (100°)	108° (99°)	105° (79°)
180 秒	104° (25°)	106° (30°)	108° (7°)
600 秒	82° (8°)	93° (7°)	98° (8°)

未處理 ePTFE 膜 = 125°

( )內為氧氣電漿後處理後之水接觸角，反應瓦數 50w、處理時間 10 分鐘

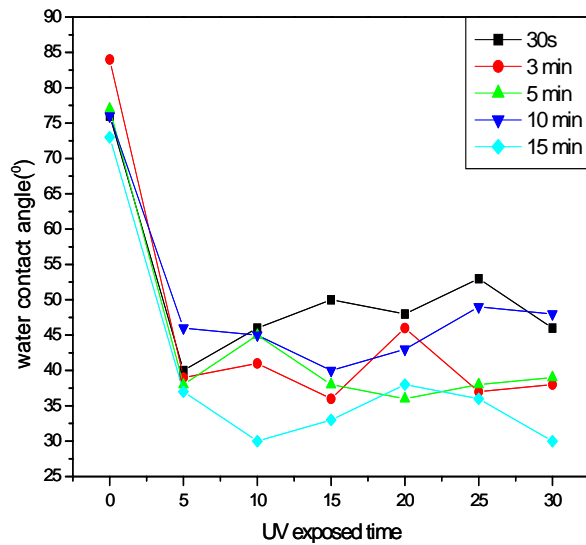


Fig.1 不同電漿處理時間(30s~15min)活化TIP前軀體，經UV曝照5~30分鐘的水接觸角圖

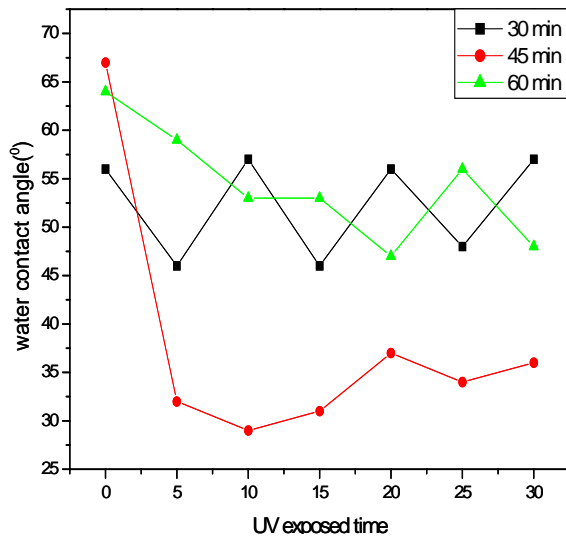


Fig.2 不同電漿處理時間(30~60min)活化TIP前軀體，經UV曝照5~30分鐘的水接觸角圖

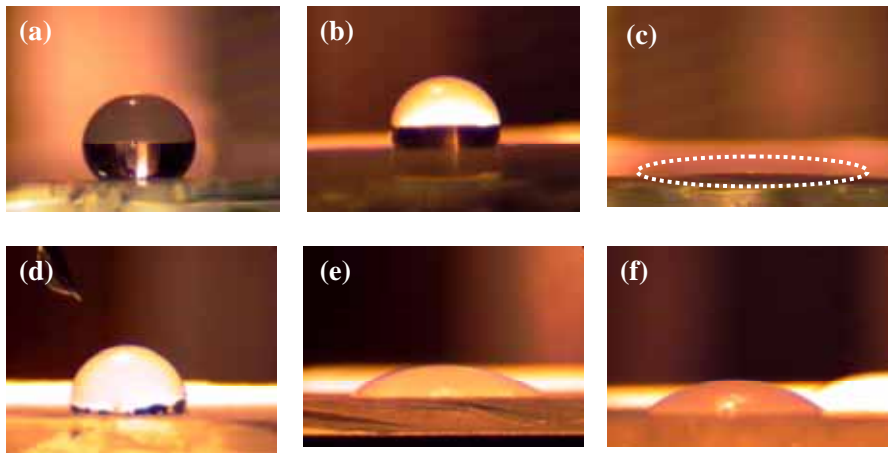


Fig.3 ePTFE膜表面水接觸角量測與觀察

(a)未處理水接觸角( $125^\circ$ )

(b)HMDSZ沉積電漿10W/10min ( $82^\circ$ )

(c) ePTFE-p-HMDSZ(10w-10min)氧氣電漿後處理50w/10分鐘( $<10^\circ$ )

(d)電漿沉積與活化處理後，塗佈有機鈦前軀體( $80^\circ$ )

(e)75W/15min氧氣電漿活化有機鈦表面處理( $27^\circ$ )

(f)75W/45min氧氣電漿活化有機鈦表面處理( $25^\circ$ )



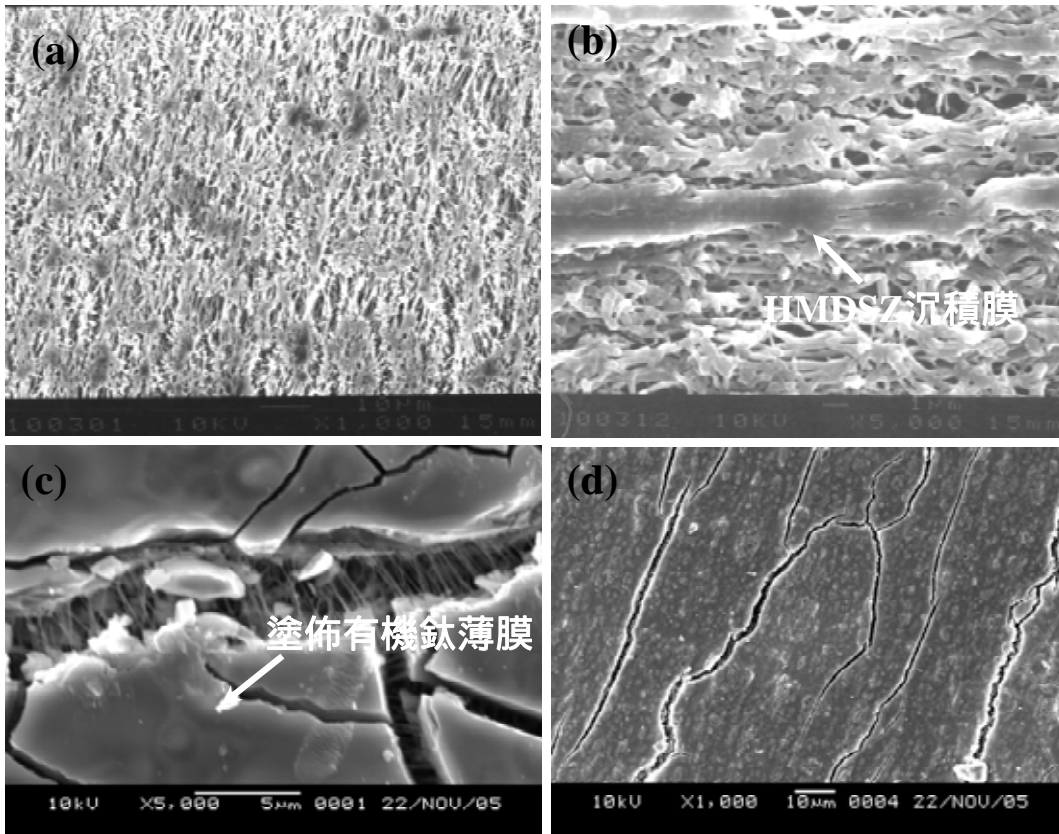


Fig.4 ePTFE表面型態觀察

(a)未處理(x1000)

(b)ePTFE-p-HMDSZ(X5000)

(c)電漿沉澱及活化處理後，塗佈有機鈦膜(X5000)

(d)氧氣電漿(75W/45min)活化有機鈦膜(X1000)

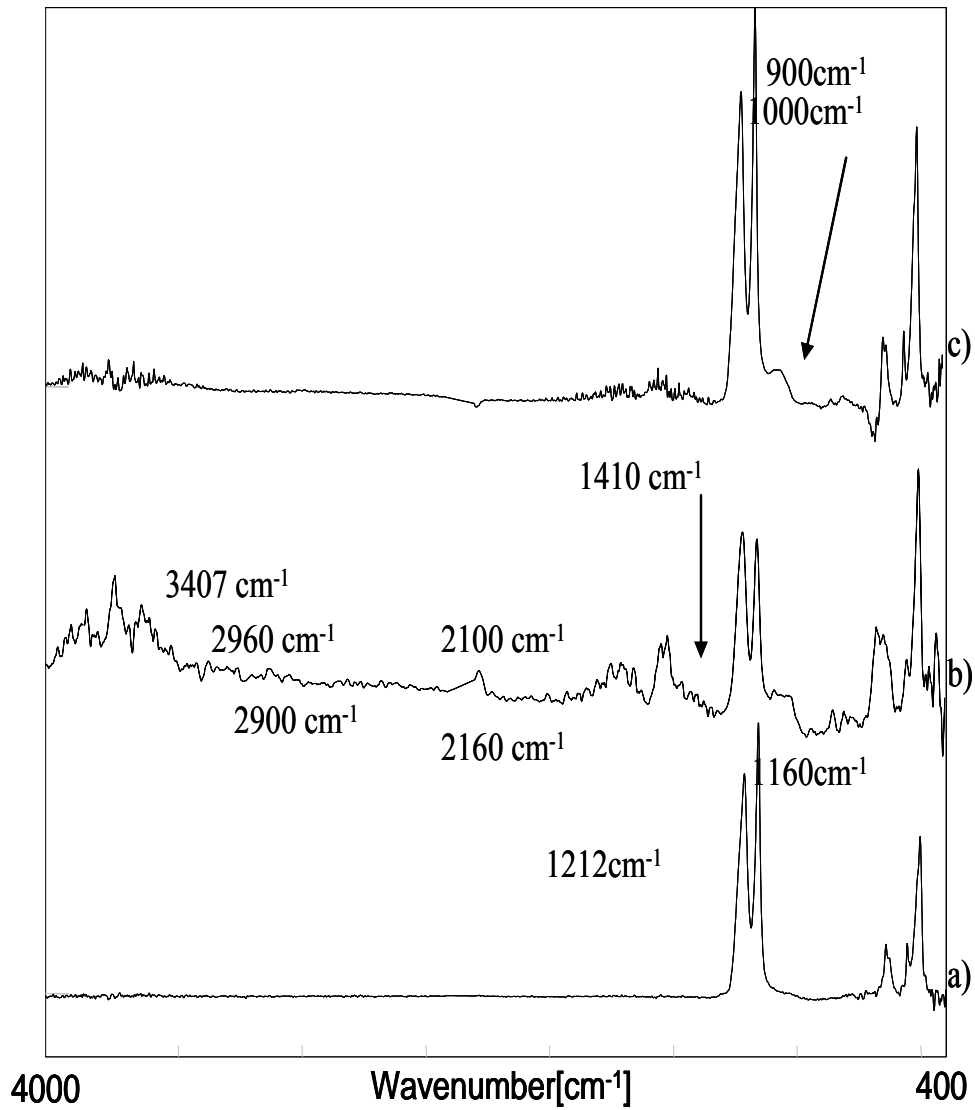


Fig.5 HMDSZ電漿處理ePTFE膜之FTIR光譜圖

(a) 未處理

(b) ePTFE-p-HMDSZ(10w/10分鐘)

(c) ePTFE-p-HMDSZ(10w/10分鐘)-氧氣電漿(50w/10分鐘)

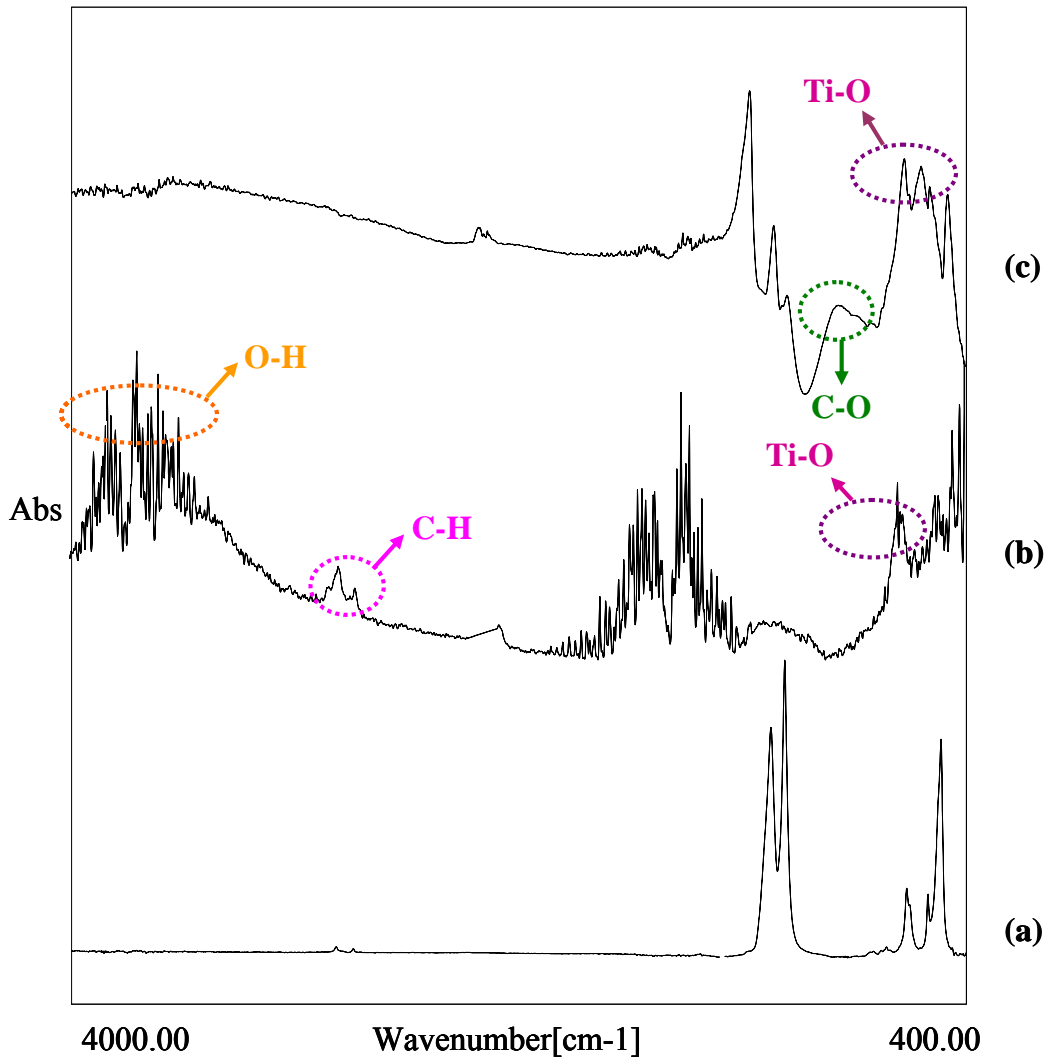


Fig.6 HMDSZ電漿處理ePTFE膜之FTIR光譜圖

(a) 未處理

(b) 電漿沉積活化處理後，塗佈有機鈦表面處理

(c) 氧氣電漿活化有機鈦表面處理

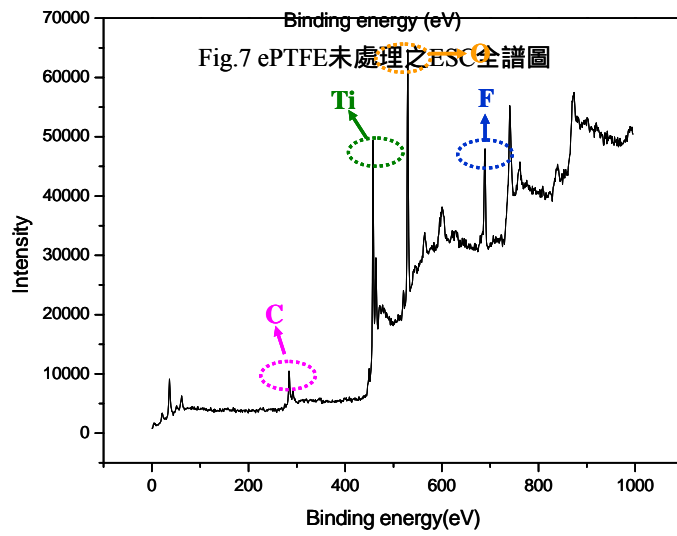
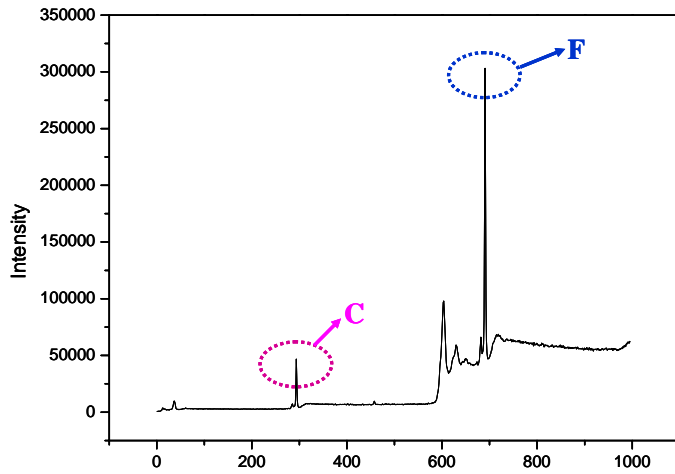


Fig.8 ePTFE塗佈有機鈦膜經氧氣電漿處理(75W/15min)

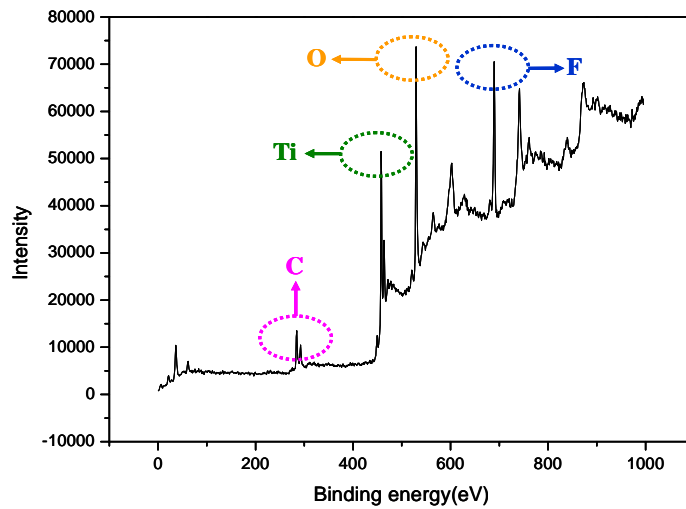


Fig.9 ePTFE塗佈有機鈦膜經氧氣電漿處理(75W/45min)

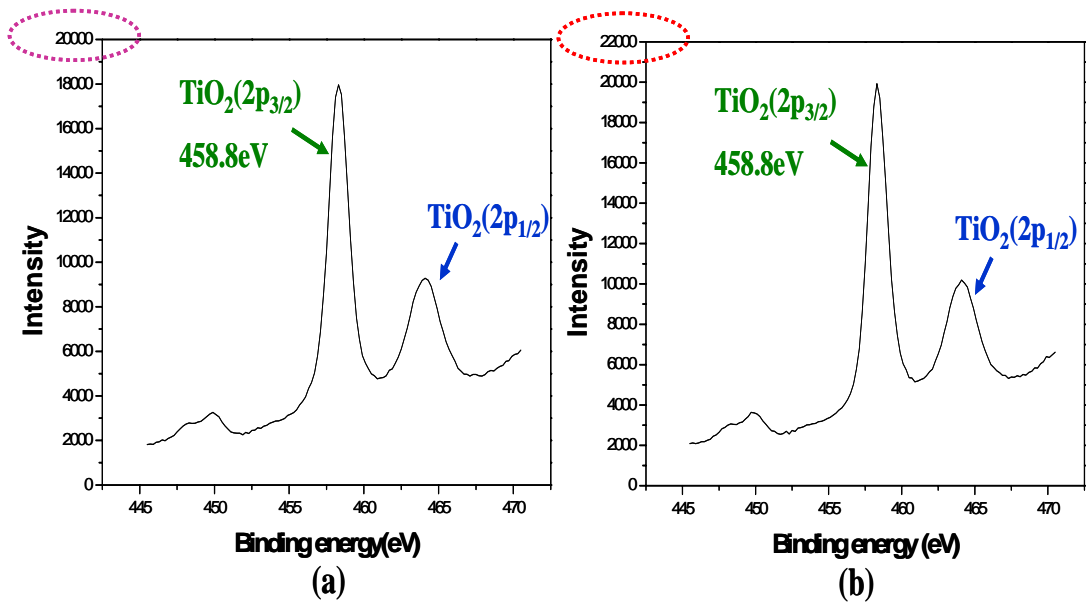


Fig.10 ePTFE塗佈有機鈦膜經氧氣電漿處理之Ti的元素成分圖

(a)75W/15min (b)75W/45min

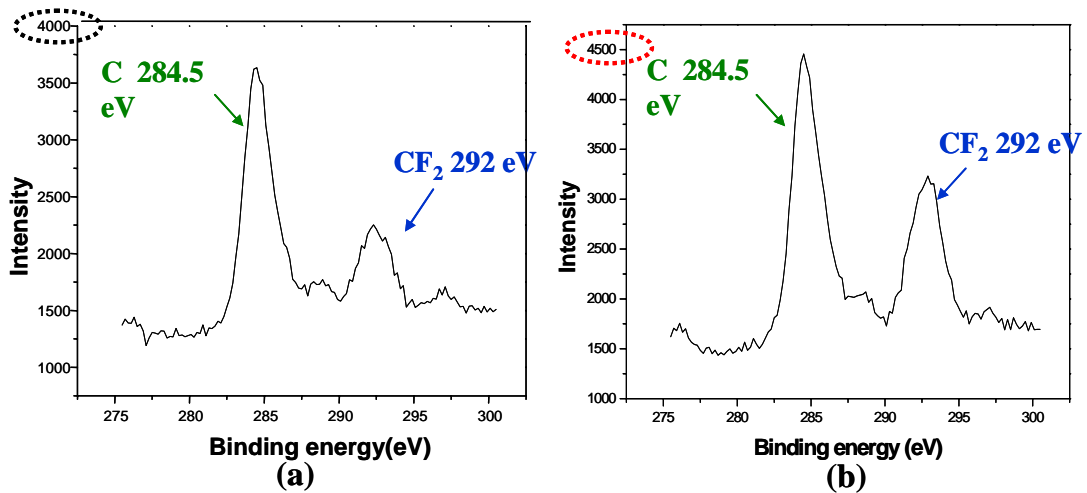


Fig.11 ePTFE塗佈有機鈦膜經氧氣電漿處理之C的元素成分圖

(a)75W/15min (b)75W/45min

Table.2 ePTFE 膜塗佈有機鈦膜經氧氣電漿表面活化處理不同工作時間

Peak	未處理 ePTFE	30s	3min	5min	10min	15min	30min	45min	60min
Atomic conc									
C 1s	33.15	30.87	24.61	25.00	27.14	23.09	27.7	26.21	27.3
F 1s	66.70	17.16	18.60	17.95	8.44	12.99	9.7	19.16	12.04
O 1s	0.150	36.08	39.57	39.66	39.74	44.84	41.63	37.91	39.87
N 1s	0	1.30	0.81	0.77	2.8	0.52	1.38	0.87	1.41
Si 2p	0	0.64	0.54	0.93	5.68	0.95	4.29	1.05	3.68
Ti 2p	0	13.94	15.87	15.70	16.19	17.61	15.29	14.80	15.7

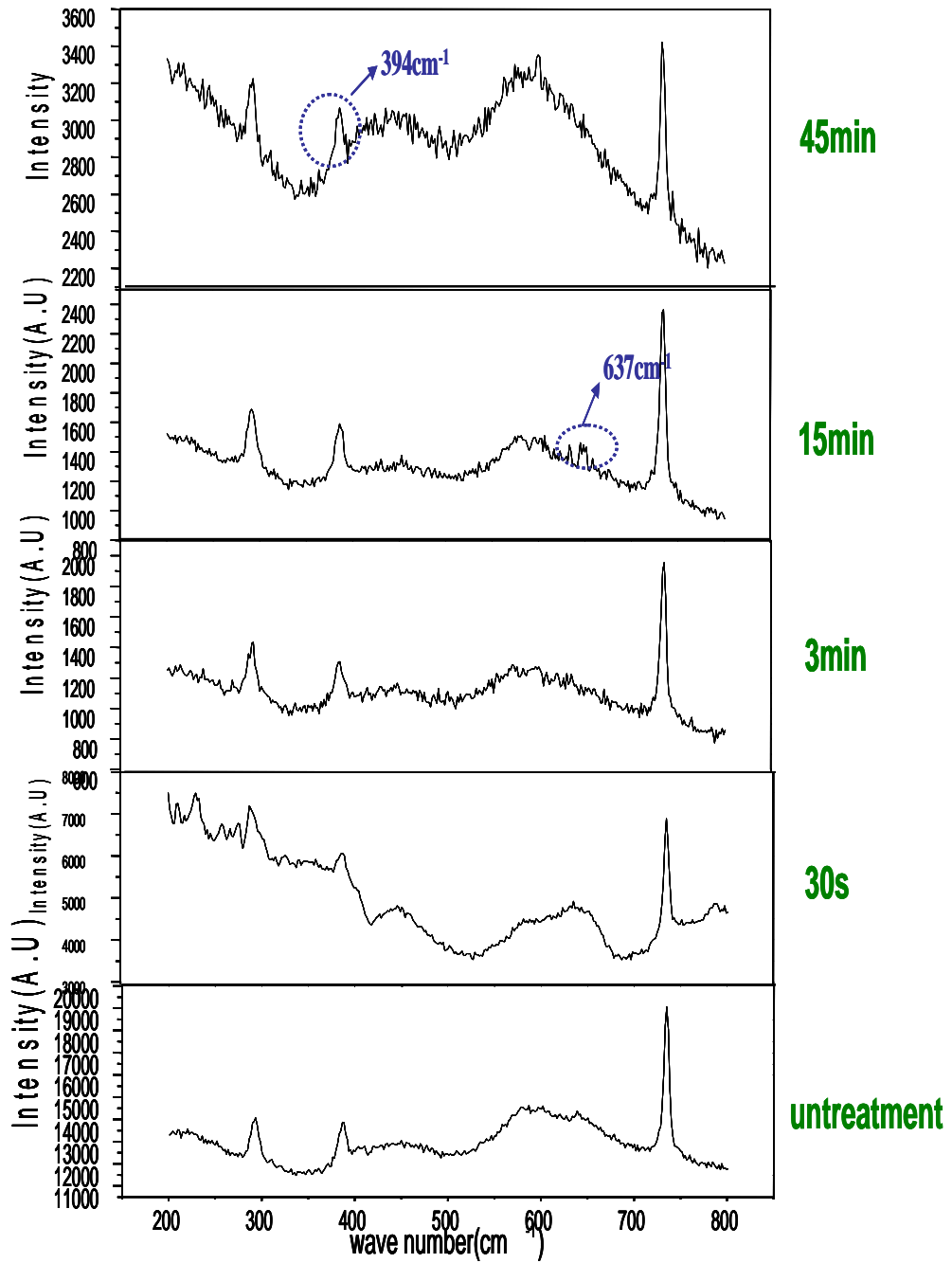


Fig.12 ePTFE塗佈有機鈦膜經氧氣電漿處理之Raman結構分析圖

## 五、結論與建議

1. 經 HMDSZ 電漿沉積有機矽膜後，經氧氣電漿與表面的有機矽膜反應活化後可有效改善基材的親水性。
2. 利用水接觸角變化可找出電漿處理最佳條件。
3. 從 SEM 觀察得知利用電漿沉積及活化處理在表面型態上會覆蓋多孔性原始的纖維結構，經過塗佈有機鈦膜後其表面形態轉換為平坦的薄膜結構，在經由氧氣電漿處理後基材表面的有機鈦膜呈現點狀式薄膜的型態。
4. 由 FT-IR 化學鍵結分析證明電漿沉積、活化處理及塗佈 TIP 前軀體經氧氣電漿活化形成具有 Ti-O 鍵結的薄膜，進而使能有效改質 ePTFE 膜。
5. 由 XPS 化學元素分析可證明隨著氧氣電漿活化有機鈦膜的時間增加可使表面的 O、Ti 的原子濃度也會增加，其中以 15min 的氧氣電漿處理 Ti、O 原子濃度最高。
6. 由 Raman 晶格結構分析可證明隨著氧氣電漿活化有機鈦膜的時間增加可使表面的有機鈦的 Anatase 相趨於明顯，其中以 45min 的氧氣電漿處理的 Anatase 相強度值最高。
7. 結果顯示，15min 及 45min 的氧氣電漿處理有機鈦薄膜其效果最佳，但若以結晶相觀察以 45min 氧氣電漿處理為最佳電漿條件。



## 六、參考文獻

1. D.L. Wise, Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering, Marcel Dekker, 1995, pp. 865-882.
2. 王盈錦等, "高分子生醫材料在組織修復上的應用", 材料會訊, Vol.7, No.1, pp.42~50(2000).
3. 田村康一等, 人工臟器, 21(3), pp.1222-1226 (1992).
4. M.R. Yang, and K. S. Chen, "Wettability and lubrication of poly-tetrafluoroethylene (PTFE) by UV-induced graft copolymerization on plasma-treated surface", J. Materials Chem. And Physics., 50(1997)11-14.
5. 鄭淑蕙, 劉有台, 陳素真, 陳克紹, "纖維材料的生物醫學應用", 化工資訊, 2000.6 pp.29-41(2000)
6. 陳克紹, 古元安 "低溫電漿表面改質技術在生醫組織工程材料之應用", 材料會訊, Vol. 10, No.2, pp.29~40(2003).
7. D. Bakos Ed., "HAp-Collagen-HA 複合化(App. In 骨置換), Biomaterials, 21, pp191-195 (1999).
8. M. Mason., Biomaterials., 21, pp31-36 (2000).
9. R.d'Agostino Ed., "Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers", Academic press, Boston, 1990.
10. J.R. Hollahan and A.T. Bell Ed., "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 1974.
11. 林順富, 潘俊安, 王明城, 陳克紹, "不織布材料表面改質及醫療應用", 中華醫學工程學刊, Vol.13, No.3, pp.219-226(1993).
12. 荻野一善等著, 「Gel-Fundamental and Applications of Soft Materials」產業圖書 (1991) .
13. M.R. Yang, K.S. Chen, and J. L. He, "The interaction between blood and surface characteristics of plasma polymerized films", J. Materials Chem. and Physics. 48

- (1997) pp.71-75.
- 14.D.H. Kim and A. Anderson, “Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO<sub>2</sub> Thin film electrode”, Environ. Sci. Tech., 1994,28 pp.479-83
  - 15.日本化學會 Ed., “表面的改質”, 學會出版 Center(Tokyo, Japan)Chap.4, pp.36
  - 16.川合知二 et.al., “光觸媒製造水素”(Japanese)現代化學 pp.52-60(1981)
  - 17.S.B. Desu, “Ultra-thin TiO<sub>2</sub> films by a novel method”, Mater. Sci. Eng., B13(1992)299-303
  - 18.T. Ihara, et.al., “Preparation of a visible-light-active TiO<sub>2</sub> photocatalyst by RF plasma treatment”, J. Mat. Sci., 36,(2000)4201-7
  - 19.H.D. Jang, et.al., “Effect of particle size and phase composition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the photocatalytic properties”, J. Nanoparticle Res., 3:141-7,2001