



國立中山大學機械與機電工程研究所

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

創新管型介電質放電電漿於醫療用導管潤滑塗層被  
覆處理之應用

Development of Novel Tube-based DBD Plasma and Its  
Applications for the Slippery Coating Treatments on  
Medical Catheters

研究生：溫竣賢

Chun-Mao Wen

指導教授：林哲信 教授

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 109 年 7 月

July 2020

# 論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系碩士班

研究生溫竣貿（學號：M073020034）所提論文

創新管型介電質放電電漿於醫療用導管潤滑塗層被覆處理之應用  
Development of Novel Tube-based DBD Plasma and Its Applications for  
the Slippery Coating Treatments on Medical Catheters

於中華民國 109 年 7 月 31 日經本委員會審查並舉行口試，符合  
碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 傅龍明 傅龍明 委員 林哲信 林哲信

委員 朱訓鵬 朱訓鵬 委員 薛佑玲 薛佑玲

委員 王耀賢 王耀賢 委員 \_\_\_\_\_

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

# 論文授權書

020/8/27

國立中山大學博碩士論文公開授權書

## 國立中山大學博碩士論文公開授權書



etd-0727120-075659

2020-08-27 08:23:33

本授權書所授權之論文為授權人溫竣賢在國立中山大學機械與機電工程學系研究所108學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目：創新管型介電質放電電漿於醫療用導管潤滑塗層被覆處理之應用

指導教授：林哲信

### 注意事項：

1. 依本校109年4月29日108學年度第2學期第6次行政會議修正通過，研究所畢業生可於上傳電子論文時，與指導教授討論後選擇學位論文紙本及電子檔之開放年限，紙本論文若選擇「四至五年後公開」者，電子論文若選擇「四至五年後公開」或「其他」者，應提供涉及機密、專利事項或依法令規定限制公開之證明資料，經指導教授及系所(學程)主管認定始能作上述選擇。
2. 因專利申請涉及論文公開時間，為避免因喪失新穎性而無法申請專利，請各位老師及同學上網參考「專利各項申請案件處理時限表」(網址路徑：經濟部智慧財產局→專利→專利情報通→專利處理時限)後再選定論文公開時間。  
另有關著作權相關資訊，請參考「經濟部著作權專區」(網址路徑：經濟部智慧財產局→著作權)。  
若尚有任何專利申請與著作權等相關問題，歡迎洽詢本校產學營運中心管財技轉組，分機2626。
3. 授權書一式兩份，將簽署後論文公開授權書正本裝訂於審定書之後，辦理畢業離校時，除繳交一本論文至圖書館外，另一本繳交至教務處註冊課務組。

·電子檔：此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化方式將論文全文(含摘要)進行重製，及公開傳輸。亦提供讀者非營利使用線上檢索、閱覽、下載或列印。

立即公開傳輸數位檔案。

因特殊原因，校內讀於6年後公開、校外(含國家圖書館)讀於10年後將公開或上載網路公開閱覽。

※ 電子論文延後公開原因：專利申請：申請案號，案號：108119793。

※ 論文電子檔公開日期：校內民國115年08月27日，校外(含國家圖書館)民國119年08月27日。

·紙本論文：此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以紙本方式將論文全文(含摘要)進行收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

同意立即公開。

因特殊原因，欲延後公開，請於5年後公開陳覽。

※ 紙本論文延後公開原因：專利申請：申請案號，案號：108119793。

※ 紙本論文公開日期：民國114年08月27日。

授權人：溫竣賢

學號：M073020034

授權人：溫竣賢 (簽章)

溫竣賢

指導教授：林哲信 (簽章) 系所(學程)主管：彭昭暉 (簽章)

林哲信

教授兼機械機電  
工程學系系主任 彭昭暉

系所(學程)主管

中華民國 109 年 8 月 27 日

### ※ 此授權書嚴禁塗改

- 若欲修改權限，請登入系統修改後重新列印此授權書。
- 若論文已審核通過，請聯繫etd@mail.nsysu.edu.tw或校內分機2452，修改後重新列印並簽章。
- 授權書需自行列印兩份。請於圖書館和教務處辦理離校手續時，裝訂於繳交的紙本論文內。

## 致謝

兩年的研究所時光稍縱即逝，回首過程走過的路，無論是順利或是遇到挫折，種種回憶均讓我備感充實，而在研究所生涯的最後階段，也就是完成這本碩士畢業論文時，頓時感覺如釋重負，感觸良多，內心滿是感激。首先，感謝指導教授林哲信老師的諄諄教誨以及時時刻刻的人生訓誡，猶記得剛升碩一的暑假，老師請我們自我介紹並簡單說明為何選擇繼續功讀碩士班，當時我的答案是要在實驗室學習專業知識，以待未來進入職場時能夠發揮所長，而老師對此答案並不滿意，糾正且訓誡我切記不要想在實驗室學到什麼，而是要去思考如何對實驗室有貢獻。當時的我還不理解兩者之間的差異，直到要從實驗室畢業離校前才明白其中的道理。而在學術方面，老師總是能夠在我迷失研究方向時指引正確的道路，並且傳授寶貴的專業知識，雖然在研究開始階段經歷所多波折，最後仍在老師的指導以及支持下順利完成碩士畢業論。感謝老師提供許多資源和機會，訓練我們簡報以及外語能力，讓我能兩年研究所生涯中參加兩次國際研討會，不僅能夠與國外學者交流，瞭解各領域中最新的研究內容，更能拓展國際視野，增廣見聞。此外，特別感謝口試委員傅龍明教授、朱訓鵬教授、薛佑玲教授以及王耀賢博士，於百忙之中撥空參加學生口試，不吝於給予學生寶貴的建議，使本研究能夠更加完善。

另外，感謝 BEMS 實驗室的學長白祥廷、李岱恩、嚴瑋星、呂維銘、鄭名栩、賴映燊、劉柏輝、劉鎧豪、許秩華、高嘉駿以及學姊高尉馨和助理黃鈺珊，在研究過程中給予建議及協助，並且教導我實驗儀器的操作，傳承寶貴的研究經驗和專業知識。感謝同屆的李奕韻、高群智和洪榆雯，在兩年的研究所生活中同甘共苦，遇到困難時互相幫忙，遇到挫折時給予鼓勵，一同向目標邁進。感謝學弟邱宗徽、陳奕勝、林永鈞，總是在需要時盡心盡力的提供協助，並在生活中一起玩樂、學習和成長。另外感謝高中和大學朋友，在研究之餘能夠互相分享心情，紓解壓力。最後感謝家人總是在身旁給予支持和鼓勵，感恩父母無怨無悔的付出，讓我能夠無後顧之憂的勇往直前。最後再次感謝在研究所時期幫助過我的所有人！

## 中文摘要

本研究開發了一種管狀介電質屏蔽放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD)電漿處理技術，用於改善醫用導管上的潤滑塗層被覆。導管是可以插入體內以治療疾病或進行外科手術的醫療裝置。與人體器官具有生物相容性的合成聚合物材料已被廣泛用於生產醫用導管，例如用於餵養持續性植物狀態(Persistent Vegetative State, PVS)患者的鼻胃管和治療患有膀胱問題患者的導尿管等。而這類導管由於需要插入人體內，如果導管表面不夠潤滑可能導致上皮不適感，甚至引起感染或血栓形成損傷。因此，醫療用導管通常需要經過潤滑處理。然而，高分子聚合物導管的表面特性通常呈疏水的狀態，導致一般親水性潤滑塗層較難以附著。為了解決塗層的附著問題，本研究開發了一種管型常壓介電質放電電漿系統，用於處理高分子醫用導管的表面，增強其潤滑塗層的黏附以及性能。本研究開發的電漿系統是一個半封閉的同軸同心圓架構，由石英管作為介電質放電的介電質層，中心電極則使用導管生產的內部支撐鉤，外電極為貼附在石英管上的銅箔。此系統能夠以 30.0-100.0 sccm 的較低工作氣體流速，同時完成對導管的內外部處理。結果表明，在經過電漿處理後，這些導管的接觸角皆顯著減小，且處理後的表面能夠在 30 分鐘以內保持 57% 親水性。根據 ASTM D1894 標準對導管進行摩擦行為以及動摩擦係數測試，而其中包括未經處理之導管和經過不同氣體配方電漿處理的導管，並且表面塗附有商業用潤滑塗層。結果表明，經電漿處理後的導管表現出較低的動摩擦係數，其中相較於未經處理之 TPU 導管的動摩擦係數為 0.38，使用氬氣電漿處理並塗有潤滑層的 TPU 導管下降至 0.13，僅為原未經處理之導管的 1/3，這表示在導管醫療插入操作期間所受的摩擦力較小。因此，本研究所開發之管型常壓 DBD 電漿系統能夠有效地處理醫用導管，並且在隨後的塗層塗覆製程能夠增進塗料的附著，進而減少導管插入所造成的摩擦。

關鍵字：常壓電漿、介電質放電、醫用導管、潤滑塗層、親水性處理

# Abstract

This work develops a tube-based DBD plasma treatment for improving the performance of the slippery coating layers on medical catheters. The raw materials of the polymer catheters usually exhibit hydrophobic surface property and need a hydrophilic slippery coating layer for reducing the friction during catheter insertion. However, the high friction force may cause an uncomfortable feeling or even the infective or thrombosis injuries on the epithelium. This study develops an atmospheric tube-based DBD plasma for treating the surface of the plastic catheter for enhancing the coating performance of the slippery layer coating on medical catheters. The tube-based DBD plasma system is a semi-close and co-axial concentric circles system composed of a glass tube as the DBD layer and the inner supporting hook for catheter production as the center electrode for DBD discharges. The treatment for the inner and outer catheter tube can be achieved simultaneously with a small carrier flow rate of 30.0-100.0 sccm. Results show that the contact angles of these catheter tubes are significantly reduced after plasma treatment and the hydrophilicity of the treated surface maintains 57% for more than 30 minutes after the treatments. The catheters with different plasma treatments are coated with the commercial slippery layer and tested the kinetic friction under the ASTM D1894 standard. The kinetic friction test indicates that the catheters with plasma treatment exhibit lower kinetic friction force, indicating that lower friction during catheter medical insertion operations. The experimental results have shown that the medical catheter treated by the developed tube-based DBD plasma can be effectively modified and facilitated in the subsequent coating process.

Keywords: Atmospheric pressure plasma, DBD plasma, lubricious coating, hydrophilic treatment, medical catheter

# 目錄

論文審定書 .....	i
論文授權書 .....	ii
致謝.....	iii
中文摘要 .....	iv
Abstract .....	v
目錄.....	vi
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xii
中英文符號對照表.....	xiii
簡寫表.....	xiv
第一章 緒論 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 醫用導管材料及特性.....	2
1.3 未經處理之導管感染及阻塞 .....	5
1.4 醫用導管表面親水處理 .....	7
1.4.1 物理吸附法 .....	7
1.4.2 化學接枝法 .....	8
1.4.3 電漿改質法 .....	10
1.5 醫用導管塗層應用.....	14
1.5.1 防黏塗料 .....	14
1.5.2 抗菌塗料 .....	16
1.5.3 水凝膠(水溶性高分子) .....	18
1.6 研究動機與目的 .....	20
1.7 論文架構.....	22
第二章 工作原理.....	23

2.1	電漿基本介紹及特性.....	23
2.2	電漿分類及原理 .....	25
2.2.1	低壓電漿(Low-pressure Plasma) .....	25
2.2.2	常壓電漿(Atmospheric-pressure Plasma).....	26
2.3	電漿表面處理作用原理 .....	32
第三章 系統設計與實驗架構 .....		34
3.1	電漿系統架構 .....	34
3.2	導管潤滑製程 .....	37
3.3	電漿光譜量測系統與接觸角量測架構.....	39
3.4	傅立葉轉換紅外光譜.....	41
3.5	鑲埋研磨與螢光顯微鏡.....	42
3.6	摩擦力及摩擦係數測試系統.....	43
第四章 實驗結果與討論 .....		44
4.1	系統最佳化設計 .....	44
4.2	不同工作氣體的電漿特性分析 .....	48
4.3	系統溫度特性分析.....	50
4.4	表面接觸角量測 .....	51
4.4.1	不同氣體配方之電漿處理效能.....	51
4.4.2	電漿活化之表面特性回復量測.....	55
4.5	FTIR 表面官能基量測 .....	56
4.6	螢光顯微鏡斷面觀察.....	58
4.7	導管潤滑性能量測.....	59
4.7.1	摩擦行為量測.....	60
4.7.2	動摩擦係數量測.....	62
第五章 結論與未來展望 .....		65
5.1	結論.....	65
5.2	未來展望 .....	67

參考文獻.....	70
論文原創性報告.....	78
自述.....	79



# 圖目錄

圖 1-1 導管阻塞示意圖以及實際導管照片 .....	6
圖 1-2 PVC 表面改性製程示意圖 .....	8
圖 1-3 表面官能化的 PU-DMH 製程示意圖 .....	10
圖 1-4 使用電漿和兩親共聚物對 PDMS 表面改質示意圖 .....	11
圖 1-5 不同製程處理的聚乙烯接觸角量測 .....	13
圖 1-6 改性與非改性聚合物表面的傅立葉轉換紅外光譜量測圖 .....	13
圖 1-7 親水性聚合物抗菌塗料及其抗菌機制示意圖 .....	15
圖 1-8 應用附合塗層在導管表面的抗菌機制及實際圖片 .....	16
圖 1-9 氧化石墨烯塗層的殺菌作用示意圖 .....	17
圖 1-10 PVA、PVP 和 PVA/PVP 水凝膠的微觀結構 .....	19
圖 1-11 使用聚丙烯酸基水凝膠對不同基質進行表面改性的製程步驟 .....	20
圖 1-12 論文架構圖 .....	22
圖 2-1 不同氣體之崩潰電壓與氣體壓力、電極距離乘積之關係曲線圖 .....	27
圖 2-2 不同氬氣流量的常壓噴射式電漿實際照片 .....	28
圖 2-3 正負電暈放電過程示意圖 .....	29
圖 2-4 常見電弧電漿炬的設計示意圖 .....	30
圖 2-5 典型 DBD 電漿系統示意圖 .....	31
圖 2-6 電漿表面處理作用原理 .....	33
圖 3-1 本研究所開發之管型介電質放電電漿系統的架構圖 .....	35
圖 3-2 本研究所開發之管型介電質放電電漿系統的詳細尺寸和實際照片 .....	36

圖 3-3 本研究所開發之導管潤滑製程流程圖 .....	39
圖 3-4 電漿光譜量測系統架構示意圖 .....	40
圖 3-5 傅立葉轉換紅外光譜常見的鍵結類型以及所對應的波數範圍 .....	41
圖 3-6 鑲埋樣品實體圖以及示意圖 .....	42
圖 4-1 使用不同尺寸的石英管作為反應腔體之放電情形.....	44
圖 4-2 使用內外徑為 6.0、8.0 mm 的石英管作為反應腔體之電漿光譜 .....	45
圖 4-3 使用內外徑為 8.0、10.0 mm 的石英管作為反應腔體之放射光譜 .....	46
圖 4-4 使用內外徑為 10.0、12.0 mm 的石英管作為反應腔體之放射光譜.....	46
圖 4-5 不同流量之電漿放電電性量測 .....	47
圖 4-6 不同流量之電漿放射光譜量測 .....	48
圖 4-7 使用不同氣體配方之電漿發射光譜.....	49
圖 4-8 在不同氬氣流速下之管型 DBD 電漿系統所測得的溫度曲線圖 .....	51
圖 4-9 使用氬氣電漿處理的水接觸角量測.....	52
圖 4-10 使用氬氧電漿處理的水接觸角量測.....	53
圖 4-11 使用氬氮電漿處理的水接觸角量測.....	54
圖 4-12 使用氬氫電漿處理的水接觸角量測。 .....	55
圖 4-13 經過不同氣體配方之電漿處理過的表面回復性量測.....	56
圖 4-14 電漿處理前後之矽橡膠傅立葉轉換紅外光圖譜.....	57
圖 4-15 電漿處理前後之矽橡膠 FTIR 圖譜 .....	58
圖 4-16 使用螢光顯微鏡觀察 TPU 導管的斷面.....	59
圖 4-17 TPU 導管摩擦力及位移之間的關係圖 .....	60

圖 4-18 導管摩擦力及位移之間的關係圖.....62

圖 4-19 不同氣體配方之動摩擦係數量測.....63

圖 4-20 不同電漿處理時間之動摩擦係數量測.....64

圖 5-1 以離子性溶液當作電極之常壓介電質放電電漿系統示意圖.....68

圖 5-2 以離子性溶液當作電極之常壓介電質放電電漿系統的電漿放電圖片.....68



## 表目錄

表 1-1 不同類型之醫用導管的特性及使用範疇 .....	3
表 1-2 不同類型之導管常用的材料 .....	3
表 1-3 五種高分子聚合物導管的特性及表面能 .....	5
表 1-4 使用乙二胺電漿修飾導管之細菌黏附力和接觸角量測 .....	12
表 4-1 氬氣電漿光譜特徵峰值訊號 .....	50



## 中英文符號對照表

A	安培	Te	電子溫度
C	庫倫	Tg	氣體溫度
cm	公分	Torr	托
cm <sup>2</sup>	立方公分	V	伏特
cm <sup>-1</sup>	波數	W	瓦特
dyne	達因	Å	埃
eV	電子伏特	°C	攝氏溫度
g	公克	μL	微升
K	凱式溫度	ε	介電常數
kHz	千赫茲	μm	微米
kV	千伏特		
kcal	千大卡		
kg	公斤		
kΩ	千歐姆		
m	公尺		
m <sup>2</sup>	立方公尺		
mm	毫米		
m <sub>e</sub>	電子質量		
N	牛頓		
nm	奈米		
rpm	每分鐘轉速		
SLM	每分鐘標準升		
sccm	每分鐘標準毫升		

## 簡寫表

AIBN	偶氮二異丁腈, Azobisisobutyronitrile
APPJ	噴射式大氣電漿, Atmospheric Pressure Plasma Jet
CAUTI	導尿管相關泌尿道感染, Catheter-associated Urinary Tract Infection
CCP	電容耦合電漿, Capacitively Coupled Plasma
DAPHP	二氨基吡啶基肝, Diaminopyridinyl Heparin
FTIR	傅立葉轉換紅外光譜, Fourier-transform Infrared Spectroscopy
GO	氧化石墨烯, Graphene Oxide
MeOH	甲醇, Methyl Alcohol
PAA	聚丙烯酸基, Poly(acrylic acid)
PAAM	聚丙烯酰胺, Polyacrylamide
PDMS	聚二甲基矽氧烷, Polydimethylsiloxane
PE	聚乙烯, Polyethylene
PEG	聚乙二醇, Polyethylene Glycol
PEO	聚氧化乙烯, Polyethylene Oxide
PI	聚醯亞胺, Polyimide
PMAA	聚甲基丙烯酸, Poly(methacrylic acid)
PTFE	聚四氟乙烯, Polytetrafluoroethylene
PU	聚氨酯, Polyurethane
PVA	聚乙烯醇, Polyvinyl Alcohol
PVC	聚氯乙烯, Polyvinyl Chloride
PVP	聚乙烯吡咯烷酮, Polyvinylpyrrolidone
PVS	持續性植物狀, Persistent Vegetative State
QAC	季銨化合物, Quaternary Ammonium Compounds,
SEM	掃描式電子顯微鏡, Scanning Electron Microscope

SIATRP	表面引發的原子轉移自由基聚, Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization
TIVAP	完全植入靜脈通路, Totally Implantable Venous Access Port
TPU	熱塑性聚氨酯, Thermoplastic Polyurethanes



# 第一章 緒論

## 1.1 研究背景

醫用導管在現代醫學中是不可或缺的留置型醫療器材設備，醫生可以藉由將其插入所需的器官部位進行治療，而隨著老齡化社會的迅速發展，醫院對慢性病和微創治療的需求不斷增長，因此，侵入性醫用導管的舒適性和安全性逐漸受到了關注[1, 2]。醫用導管通常應用於插入氣管、膀胱或是胃腸道以治療疾病和進行外科手術[3]，在導管材料的部分，由於合成聚合物與人體器官具有良好的生物相容性，並且具有成本效益，所以長久以來已被廣泛用於生產醫用導管[4, 5]，舉例而言，現代醫用導管通常由熱塑性聚氨酯(Thermoplastic Polyurethanes, TPU)、矽橡膠(Silicone Rubber)、聚氯乙烯(Polyvinyl Chloride, PVC)、聚乙烯(Polyethylene, PE)和聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)[6]。TPU 和 PVC 導管用於鼻胃管應用，矽橡膠和 PVC 導管用於泌尿道，而 PE 和 PTFE 導管通常用於血管插入應用。

導管用於治療所放置的時間可能從幾分鐘到幾個月不等，儘管在導管表面可能有使用抗菌劑的抗病原菌定植塗層，但生物活性分子可以通過疏水/離子相互作用附著在導管表面[7-9]，浮游細菌細胞通過布朗運動、凡得瓦力、重力、表面靜電荷和疏水相互作用遷移到導管表面，並附著在其調節膜上[10]。通常，初始黏附過程是可逆的，但長期粘附可能導致黏附細胞的增殖並且最終造成不可逆過程[11]，因此，這些在表面的生物黏附會引起免疫反應甚至細菌感染，而不良的免疫反應可能導致功能喪失，並造成患者生命危險[12, 13]。

在醫療導管上塗佈惰性和水溶性潤滑層可有效減少摩擦和細胞黏附[14]，然而，製造具有不同使用情境的導管，使用的原材料是有所差異，使得將潤滑層完全塗覆在所有材料上具有挑戰性，大部分會遇到塗層與導管表面之間結合力不足的問題，因此，對導管表面進行功能化以誘導離子或極性基團，增強導管表面的親水性，並使其與塗層劑相互作用是必要的[15]，其中，電漿處理是使材料表面功能化的最有效方法之一，而無需進行精細的化學接枝程序[16-18]，另外，在電漿處理過的表面，

極性基團可增加表面能，並改善後續的塗層塗佈性能和黏合強度[19-21]，因此，有研究透過使用不同的氣體配方產生各種自由基並探究其游離機制[22]，能夠確認對於不同電漿處理的效果以及表面改質效能。然而，在電漿處理之後，被處理表面的表面活化程度會隨時間的推移逐漸降低[23]，因此，在表面活化後立即使用潤滑塗層塗佈較能夠確保黏合的性能[24, 25]。

一般而言，醫用導管是在連續的生產線中製造，然而，真空或是低壓電漿處理的方式，因其需要長時間之抽真空及破真空過程，且電漿處理和塗層塗佈過程之間的時間也不容易控制，不能滿足批量生產的需求，多個聯用的真空電漿系統或許能夠解決批量處理的問題，但昂貴的設備和維護費用及龐大的空間占比會大幅增加醫用導管的製造成本[26, 27]。而常壓電漿系統是連續處理導管的理想選擇[28]，其中，由於操作成本低，電漿炬可以有效地處理導管表面[29]，但是電漿產生之高溫對於處理熱塑性材料具有風險，因此，為了提高處理速度並且減少高溫造成的材料破壞及損耗，選擇較低的處理性能是一個折衷辦法[30]，而低溫常壓噴射式電漿陣列用於處理醫用導管不會因高溫造成耗損，但工作氣體的高流速流量會耗費相當大的成本，並且表面處理的均勻性又是另一個需要克服的困難[31, 32]，因此，有必要開發一種可以在低氣體流速下運作和低設備成本的常壓電漿系統，對醫用導管進行簡單快速和高效能的表面處理，以利於在產線上之潤滑塗層被覆。

## 1.2 醫用導管材料及特性

在醫學應用之中，導管是由具有多種功能的醫用級材料製成的細管，作為醫療輔助設備，可以插入體內治療疾病或進行外科手術，通過更改材料及調整導管的製造方式，能夠為心血管，泌尿科，胃腸道，神經血管和眼科應用定制導管。在實際使用方面，一般會將導管插入體內或是血管之中，而根據導管類型的不同，其功能及使用範疇也有所不同，如表 1-1 所示。但一般導管通常是用來引流、輸液或輸氣，並通過手術器械協助達到其功用。在大多數用途中，導管的設計通常是細的可撓性

軟導管，且根據應用的情境不同，導管的剛度也有所不同。以下將針對常用的導管進行材料介紹(表 1-2)以及說明其特性，並藉由材料的表面特性說明後續處理的重要性以及不同方法的比較。

表 1-1 不同類型之醫用導管的特性及使用範疇。[33]

產品分類	特性
Cardiovascular Catheter 心血管導管	<ul style="list-style-type: none"> <li>應用診斷與治療心血管疾病的工具；可藉由腹股溝、頸部或手臂的動脈或靜脈，經由血管到達心臟，以進行心臟與周邊血管疾病的診斷或治療。</li> </ul>
Neurovascular Catheter 神經血管導管	<ul style="list-style-type: none"> <li>用於清除人體未破裂血管之堵塞，或破裂血管之修復。目前主要應用於腦損傷病患，例如中風病患或腦部動脈瘤病患</li> </ul>
Urological Catheter 泌尿系統導管	<ul style="list-style-type: none"> <li>一般指插入到患者膀胱內，經由導管管線將尿液導出到附加的袋子或容器，通常應用在尿失禁、前列腺或生殖器手術、尿液滯留等病患</li> </ul>
Intravenous Catheter 靜脈系統導管	<ul style="list-style-type: none"> <li>此系統導管主要放置在大靜脈內，常見的包括頸內靜脈、鎖骨下靜脈和股靜脈等；此類導管同時具有多項用途，例如可測量中央靜脈壓或在失血量較大的手術可直接進行大量而快速的靜脈輸液等。</li> </ul>
Specialty Catheter 特殊導管	<ul style="list-style-type: none"> <li>血液透析導管是血液透析設備的配件，協助輸液或流體的運輸。</li> <li>腸內營養供應導管是供應昏迷或癱瘓病患，其食物或營養素的運送</li> <li>呼吸導管是供氧裝置的配件，或是用以清除病患呼吸道與肺部分泌物(抽痰)或積水的裝置</li> <li>膽汁導管是用以清除膽管阻塞，在膽管引流術時使用。</li> </ul>

資料來源：工研院 IEK(2016)

表 1-2 不同類型之導管常用的材料。[34]

應用類別	國際大廠產品的主要原料	臺灣廠商產品的主要原料
Cardiovascular Catheter	<ul style="list-style-type: none"> <li>以金屬材料為主，例如不銹鋼鎳鈦合金、鐵氟龍</li> <li>外層導引的導管以高分子聚合物為主，例如 PTFE</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>血管攝影導管材料為鎳鈦記憶合金</li> <li>周邊球囊導引導管材料為nylon為材料，同時開發TPU的導引導管</li> <li>高壓連結管材料包括有編織尼龍TPU, TPU, PVC, PP, PE</li> </ul>
Urological Catheter	<ul style="list-style-type: none"> <li>以高分子聚合物為主，如Polyvinyl Chloride (PVC)、Polyurethane(PU)、Silicone、TPU</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>尿管以PVC為主要材料，還有TPU尿管</li> </ul>
Intravenous Catheter	<ul style="list-style-type: none"> <li>以高分子聚合物為主，如Polyurethane(PU)、TPU、Silicone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>中央靜脈導管組 <ul style="list-style-type: none"> <li>-靜脈導管以TPU為材料</li> <li>-引導導絲採用鎳鈦記憶合金為材料，表層塗布有特殊親水塗層或PTFE塗層</li> </ul> </li> </ul>
Specialty Catheter	<ul style="list-style-type: none"> <li>以高分子聚合物為主，如Polyurethane(PU)、PVC、TPU、Silicone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>血液透析用之血液迴路管以PVC為主要材料</li> <li>引流管以TPU為材料</li> </ul>

資料來源：工研院 IEK(2015)

在眾多醫療輔助器材使用的材料中，高分子聚合物因具有高度的生物相容性、再加工性等優異的材料特性，並且具有在製造成本方面絕對的競爭優勢，因此在醫療器材的應用上比起其他材料多元且廣泛，其特性、優缺點和表面特性如表 1-3 所示，首先，聚氯乙烯是氯乙烯經過加成聚合反應所得到的高分子聚合物材料，是聚乙烯和聚丙烯之後，第三種最廣泛應用生產的合成聚合物，其優點如表 1-3 所示，韌性高但仍保持一定程度的柔軟性，常用於導尿管的製作材料，然而，其材料存在生物相容性和表面親水性較差等問題，容易使血液變質或使人體組織變異，因此研究 PVC 導管的親水潤滑處理很重要。而矽橡膠是一種以 Si-O-Si 為主鏈的直鏈狀高分子聚合物，通常具有非反應性且穩定的特性，並且在極端環境中(-55 至 300°C)具有抵抗力，同時仍保持其性能。由於上述特性及其易於製造和成型的特性。矽橡膠是目前醫用導管中應用最廣泛的一類材料，其具體應用有靜脈插管、透析管、導尿管、胸腔引流管以及輸液管等。聚乙烯是由乙烯聚合而成之聚合物，其分子是長鏈線型結構或支結構，具有高化學抗性特點，一般常應用於心臟導管。而聚四氟乙烯是碳氟化合物固體，是一種完全由碳和氟組成的高分子量化合物，通過大量四氟乙烯分子的自由基聚合反應制成，被稱為生物相容性最佳的醫用材料之一，其疏水性確保導管材料不容易被體液沾附，從而最大程度地減少了體內的吸水率和潛在降解，其常見之應用為心血管導管。聚氨酯具有多種化學性質和特性，基於聚酯、聚醚和聚碳酸酯(Polycarbonate)的聚氨酯具有芳族或脂族成分，常用於醫療疾病的治療用途，其中芳族配方具有更好的生物穩定性。熱塑性聚氨酯不需要增塑劑，但是可以通過硬鏈段和軟鏈段的混合來保持其彈性[6]。聚氨酯熱塑性彈性體的特點是優異的拉伸強度、斷裂伸長率高、強度高，並且具有良好的耐油、耐化學藥品和耐環境性能，因此極為適合應用在醫療導管上使用。上述介紹常見應用於導管的材料，其優勢在於高生物相容性以及高化學抗性等，然而，由於在使用時必須伸入人體組織和器官，若導管在使用前未經過特殊處理，非常容易遇到各種治療上的困難和問題，因此這部分將在下一節進行詳細說明，並且以文獻進行回顧，探討未經處理之醫用導管所遭遇的感染及阻塞的問題。

表 1-3 五種高分子聚合物導管的特性及表面能。[34]

導管材料	優點	缺點	表面能 (dynes/cm)
聚氯乙烯 (Polyvinyl Chloride, PVC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>具高強度和韌性，但在體內使用仍保由柔軟度</li> <li>可製作內徑較大的產品，有利使用時可順利排水</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>長期使用時會僵化且不舒適</li> <li>可能會吸收某些藥物</li> <li>可能造成血栓</li> </ul>	33-38
矽氧樹脂 (Silicone)	<ul style="list-style-type: none"> <li>生物相容性高</li> <li>可抗血栓(Thromboresistant)</li> <li>柔軟度高</li> <li>可取代乳膠 (避免病患對乳膠過敏)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>刀切球囊(Cuffing Balloon)可能對導致移動困難</li> <li>耐壓性差</li> </ul>	19-22
聚乙烯 (Polyethylene, PE)	<ul style="list-style-type: none"> <li>高化學抗性</li> <li>高強度固化能力</li> <li>高度氧氣和二氧化碳的滲透力</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>易僵化</li> <li>扭結時易留下痕跡</li> </ul>	30-31
鐵氟龍 (Polytetrafluoroethene, PTFE)	<ul style="list-style-type: none"> <li>高化學抗性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>較高的血栓發生率</li> <li>扭結時易留下痕跡</li> </ul>	18
聚氨酯 (Polyurethane, PU)	<ul style="list-style-type: none"> <li>高生物相容性</li> <li>可抗血栓(Thromboresistant)</li> <li>良好的拉伸強度</li> <li>耐磨損和高化學抗性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>相較其他原料的價格較高</li> </ul>	38

資料來源：工研院 IEK(2015)

### 1.3 未經處理之導管感染及阻塞

在 2016 年，Wildgruber 等人分析用於前臂的可完全植入靜脈通路(Totally Implantable Venous Access Port, TIVAP)之聚氨酯與矽膠導管的短期和長期併發症 [35]，其結果顯示，在被植入端口設備總共 681 例患者中，其中 396 例裝有 PU 導管，另外 302 例為矽膠導管，在實驗期間，共觀察到 146 例患者中的 211 併發症，其中 183 例為使用 PU 導管，而 28 例則為使用矽膠導管，並在其中發現 PU 導管更容易發生血栓併發症，而矽膠導管則呈現出較高的機械故障率，例如斷開或導管破裂的趨勢。上述結果表明，不同類型的導管材料在血栓形成的方面存在很大差異，PU 導管引起的血栓併發症尤其與其內表面表現出的明顯不規則性相關，這使導管較易於形成血栓。而在血管內導管的感染及阻塞方面，Neoh 等人報導與血管內導管相關的主要併發症[36]，當導管插入血液後，其表面會迅速被宿主衍生的基質蛋白包覆，最初由纖維蛋白原、白蛋白、脂蛋白和凝血因子組成的纖維蛋白鞘，在導管插入後 24 小時內形成，隨著時間的推移，被吸引之血小板和凝血因子逐漸增加並促進細胞黏附，而微生物也能夠與吸附的蛋白質結合形成生物膜，最後，纖維蛋白鞘和微生物聚積將導致血栓的發生，如圖 1-1 所示。

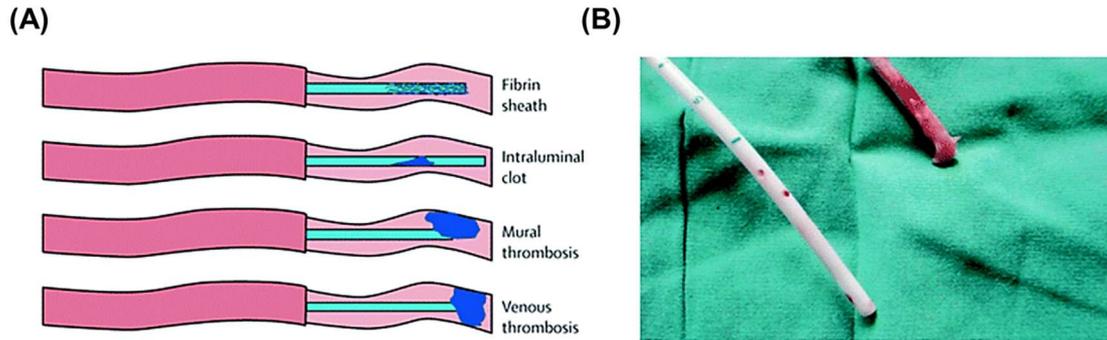


圖 1-1 導管阻塞示意圖以及實際導管照片。(A)可能與血管內導管相關的血栓閉塞類型;(B)從患者身上取下的隧道血液透析導管之照片，其中左邊為乾淨的靜脈線，而紅色線為纖維蛋白鞘阻塞之靜脈線。[36]

另外有研究指出，預防尿管相關感染的進展非常有限，這是由於尿液中會沉積有機分子，而尿液中沉積的蛋白可能導致尿路致病菌附著在導管上，且這些物質會在導尿管的尿路中出現淤積並停滯，尿路停滯則易導致細菌定居在導管上，因此，實施無菌導尿管插入技術在預防尿路感染(Catheter-Associated Urinary Tract Infection, CAUTI)中的效益可能不高，特別是在長期導尿管的情況下，與存在於血管導管的插入部位的皮膚菌群的數量相對較少相比，非常多的腸道菌群對尿道周圍區域的污染非常普遍，而這些生物包括大腸桿菌(*Escherichia Coli*)、腸球菌(*Enterococcus*)、假單胞菌(*Pseudomonas*)、腸桿菌(*Enterobacter*)以及念珠菌(*Candida*)的數量通常會污染導管尿道的生物體並使預防 CAUTI 的困難更加複雜[37, 38]，因此，潤滑塗層在導管的應用是較為簡單且有效益的方式。然而，導管應用之潤滑塗層一般為親水性塗料，這將使得這類塗料較難塗佈並附著在聚合物導管上，其原因如表 1-3 所示，從表中能夠看到五種高分子聚合物導管的表面特性與表面能，一般而言，較低的表面能代表材料的表面呈現疏水性，而疏水表面將導致塗料難以塗附，所以有必要對導管表面進行相關處理，因此在下一節會針對導管的表面處理進行文獻回顧及介紹，包括物理吸附法、化學接枝法以及電漿改質法。

## 1.4 醫用導管表面親水處理

導管在使用的過程中可能對組織和器官造成損傷，這部分在前一節已經舉了許多例子。而為了解決此問題，需要對材料表面進行處理來提高其潤滑性。通常，超親水或超疏水的表面或是表面處理皆能夠提升潤滑性。但一般在業界以及臨床中通常仍採用親水的高分子材料進行塗佈。其原因為導管在接觸體液或器官組織的過程中，高親水性的高分子材料潤滑性比高疏水材料的效果更好，並且能夠降低蛋白質的吸附。而根據處理過程時，塗層和材料表面之間的鍵結或反應方式可分為物理改性、化學改性和電漿改性。下面將針對上述提到的三種改性方法進行說明以及文獻回顧探討。

### 1.4.1 物理吸附法

物理吸附改性法是指某種液體或者被溶解的固體的原子、離子或者分子附著在材料表面上，吸附過程將會使得材料表面產生由吸附物所構成的膜，而吸附與吸收的不同之處在於，吸附是原子、離子或分子從氣體、液體或溶解的固體到表面的黏附。而在吸收過程中，流體會分別被液體、固體溶解或滲透。吸附是一種表面現象，而吸收涉及材料的表面和內部，而導管塗層物理吸附法為直接將親水性溶液塗附在材料表面，其原理為利用分子間的作用力將塗料吸附在材料表面。目前較常使用的親水性高分子聚合物有聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)、聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAAM)、聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG)、聚氧化乙烯(Polyethylene Oxide, PEO)和聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)等，而其中最廣泛被使用的是 PEG 和 PVP 類的高分子材料。此種透過直接將親水塗料塗佈在材料表面是目前最為簡單且便利的表面改性技術。首先，Elam 等人在 1993 年比較了天然和經乙基羥乙基纖維素表面修飾的靜脈插管[39]，結果表明經過表面修飾的聚合物血管內導管減弱了組織對異物的反應。McGinty 等人在 2008 年透過物理吸附法使表面被自由基改質，之後將塗層接枝到 PVC 上[40]，其原理透過將疏水

性自由基引發劑物理吸附到聚合物表面，然後與親水性單體進行自由基聚合，並利用穿透式紅外光譜和 X 射線光電子能譜等量測確認塗層的厚度及化學特性，證明此物理吸附法能夠將親水塗層吸附到材料表面。

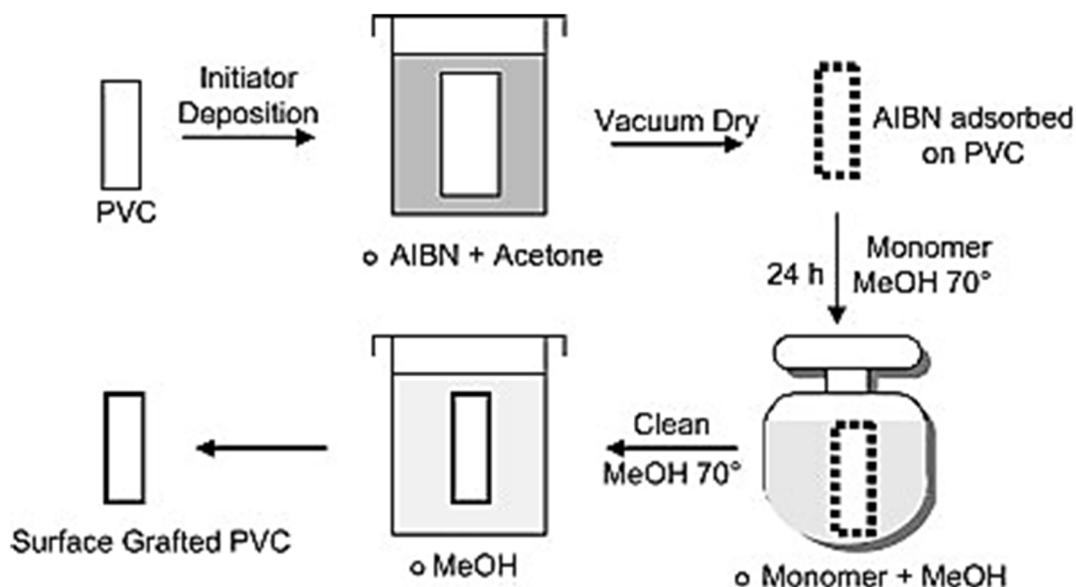


圖 1-2 PVC 表面改性製程示意圖。其步驟包括將疏水性自由基引發劑偶氮二異丁腈(Azobisisobutyronitrile, AIBN)物理吸附到 PVC 表面，以及將親水介質中的自由基聚合。[40]

然而，由於僅靠分子間的作用力吸附，其附著能力較差且塗層易脫落，進而導致改性的效果不彰，因此為了提升塗層和材料表面之間的附著力，透過添加如偶聯劑等黏性物質是增加黏著力的一種方式。而使用化學方式將親水塗料鍵結在材料表面是更穩定且持久的改質方式。下一小節將針對潤滑應用的化學接枝改性法進行詳細介紹。

## 1.4.2 化學接枝法

化學接枝法是指將聚合物鏈添加到材料表面上的反應，通過化學溶液改變欲附著的表面化學反應性，其主要原理為將親水性高分子共價鍵合到基材表面，透過接枝親水或疏水基團來可提高材料潤滑以及抗血栓的效果，並達到表面接枝物與

基材之間的穩固黏附和接合，其他應用像是將抗菌塗料接枝到材料表面也能夠達到更好的生物相容性以及抗血栓的功能。而由於其優於物理吸附法的鍵結能力，已有許多化學改性用於改善表面特性的研究。

Krishna 等人在 2005 年將丙烯酰基端基(Acryloyl End Group)表面接枝在醫用矽膠導管上[41]，其製程步驟：首先，在導管表面上進行丙烯醇的電漿聚合並接枝丙烯酰基部分，並在丙烯酰基官能化的導管表面上，進行預製備的丙烯酰基封端的磷脂原位聚合。結果顯示，磷脂接枝的表面所黏附的血小板較少，並且沒有出現偽足(Pseudopodes)或聚集，而未移植的導管表面顯示大量血小板廣泛散佈和聚集，因此該化學修飾的磷脂系統及簡單的接枝技術對於抑制體外血小板在矽膠導管表面上的黏附非常有效。

Kucińska-Lipka 等人在 2013 年使用化學接枝法將明膠原位添加到聚氨基酯之中，以提高所得材料的生物相容性和生物降解性[42]，如圖 1-3 所，經過明膠改性的聚氨基酯泡沫與介質的相互作用有增強的趨勢，而其水解降解特性也因此得到改善，可用於組織工程，此外，通過增加明膠的血液相容性，引入明膠對明膠改性的聚氨基酯泡沫具有良好的影響。

Zhang 等人在 2019 年開發了一種通過表面引發的原子轉移自由基聚合(Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization, SIATRP)，在聚氨基酯上構建具有分層的聚合物刷型結構，達到表面防污及抗菌的功效[43]，其結構包括聚 3- [二甲基-[2-(2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]氮雜基]丙烷-1-磺酸酯(Poly(3-[dimethyl-[2-(2-methylprop-2-enoyloxy)ethyl]azaniumyl]propane-1-sulfonate), PDMAPS)下層刷型結構，和抗菌肽結合的聚甲基丙烯酸(Poly(methacrylic acid), PMAA)上層刷型結構，如圖 1-3 所示。該研究指出，改性後的聚氨基酯表面無論對陽性或是陰性革蘭氏細菌均顯示出優異的殺菌性能，並可以防止細菌碎片在表面上積聚。同時，改性後的聚氨基酯也具有有良好的血液相容性和低細胞毒性，其功能化的表面在靜態和流體動力條件下，均具有持久的防污和殺菌性能。

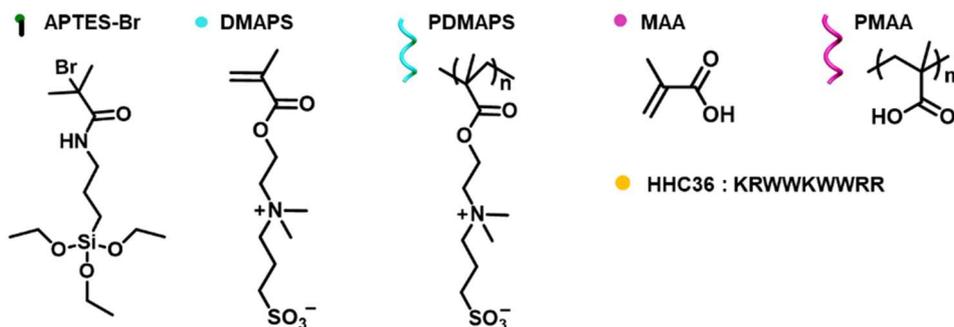
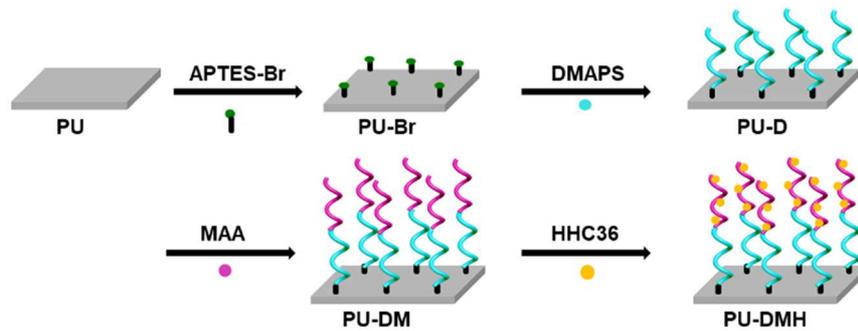


圖 1-3 表面官能化的 PU-DMH 製程示意圖。其組成主要是由 PDMAPS 刷型結構和 PMAA 刷型結構分別作為下層及上層。[43]

### 1.4.3 電漿改質法

電漿技術可以簡單分成常壓電漿系統以及低壓電漿系統，其詳細原理及比較會在下一章進行說明。而由於操作簡單、反應速度快等優點，在材料表面改質的應用愈來愈廣泛。電漿改質的主要原理為將氣體游離所產生之活性基團和自由基等物質與材料表面接觸進行活化反應，來提高材料表面的濕潤及降低表面能，或是電漿處理過程中同時添加高分子進行表面接枝，亦可增加生物相容性和特定性能，以下將介紹應用於材料表面改性的電漿改質法。

Lee 等人在 2005 年研究彈性體聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)的表面改性對其水性潤滑性能的影響，如圖 1-4 所示。當 PDMS 在水性環境中相對於 PDMS 滑動時，通過氧電漿處理或兩親共聚物(Amphiphilic Copolymers)表面塗層進行親水化處理後，包括聚環氧乙烷-聚環氧丙烷-聚環氧乙烷(Poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-Poly(ethylene oxide), PEO-b-PPO-b-PEO)和

聚合賴氨酸-聚乙二醇(Poly(L-lysine)-graft-Poly(ethylene glycol), PLL-g-PEG)，大大降低導管表面的摩擦力。而在這項研究中所用的載荷和速度範圍內，摩擦相對水中滑移在幾十奈米的範圍內，與理論預測相反，當摩擦在沒有任何表面處理的情況下，在水中滑動所觀測到的摩擦係數  $\mu$  值非常高。然而，在氧電漿處理中，觀察到的  $\mu$  值則顯著降低。這歸因於 PDMS 表面的親水化去除了強疏水相互作用，從而促進形成水性潤滑層[44]。

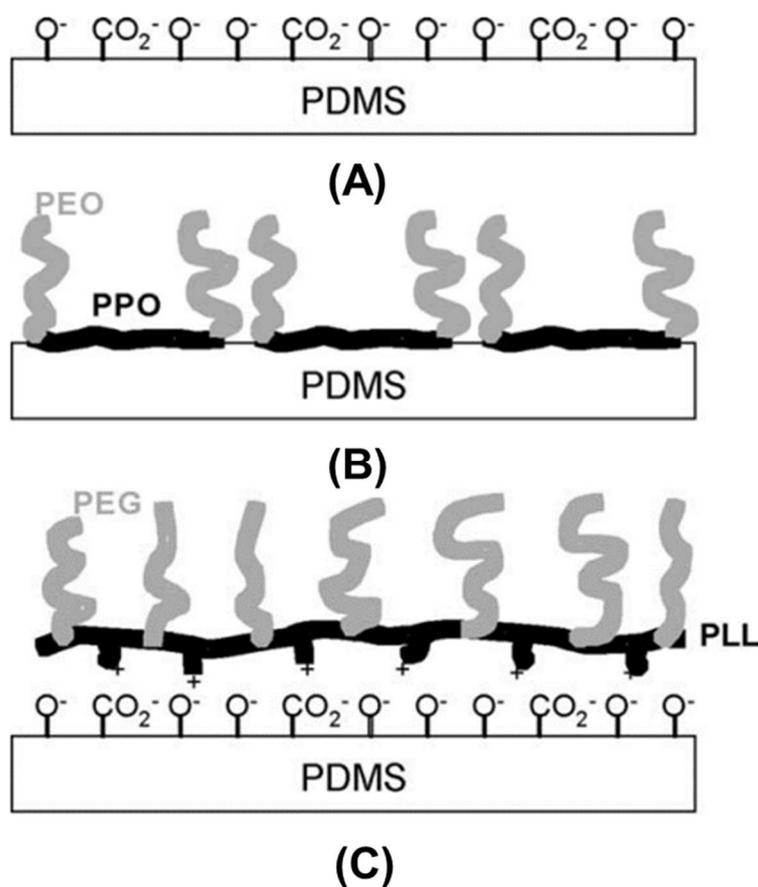


圖 1-4 使用電漿和兩親共聚物對 PDMS 表面改質示意圖。(A)經過氧電漿處理之 PDMS(B)塗有 PEO-b-PPO-b-PEO 的 PDMS(C)塗有 PLL-g-PEG 的 PDMS 在水中的示意圖。[44]

Erdoğan 等人在 2008 年通過電漿聚合乙二胺技術對導尿管(Foley Catheter)進行修飾，並用藻酸鹽凝膠進行被覆以防止細菌黏附在導尿管表面上。結果顯示(表 1-4)，電漿功率影響了表面的親水性，並且使導尿管的潤濕性增加。而電漿暴露時

間增加在導管表面上沉積的乙二胺量，然後同樣地也使導尿管表面具有更高的親水性。在這項研究中，由於大腸桿菌的細菌菌株具有疏水性，因此，導尿管表面親水性的增加降低了大腸桿菌在導管表面的黏附程度[19]。

表 1-4 使用乙二胺電漿修飾導管(包括不同電漿功率和不同處理時間)之細菌黏附力和接觸角量測。電漿暴露時間增加在導管表面上沉積的乙二胺量，使導尿管表面具有更高的親水性。[19]

Sample	Bacterial Adherence (CFU)	Contact Angle (°) ( $\theta$ )	Sample	Bacterial Adherence (CFU)	Contact Angle (°) ( $\theta$ )
Unmodified Catheter	$6 \times 10^6$	$77 \pm 1$	Unmodified Catheter	$6 \times 10^6$	$77 \pm 1$
(10 min/15 W EDA Plasma)	$10^5$	$67 \pm 2$	(10 min/25 W EDA Plasma)	$10^5$	$66 \pm 3$
(10 min/25 W EDA Plasma)	$10^5$	$66 \pm 3$	(20 min/25 W EDA Plasma)	$10^5$	$67 \pm 1$
(10 min/35 W EDA Plasma)	$10^4$ - $10^5$	$70 \pm 1$	(30 min/35 W EDA Plasma)	$5 \times 10^3$ - $7 \times 10^3$	$65 \pm 3$
Initial Bacterial Population	$2 \times 10^8$		Initial Bacterial Population	$2 \times 10^8$	

Zheng 等人在 2016 年開發一種用於聚乙烯膜的功能性抗凝和抗菌塗層[45]。該奈米複合材料表面塗層的製備包括對聚乙烯膜進行氧氣電漿蝕刻、半胱胺的碳二亞胺偶聯(Carbodiimide Coupling of Cysteamine)至蝕刻的聚乙烯膜、銀與半胱胺的巰基結合以及在聚乙烯膜上組裝肝素封端的銀奈米粒子。從水接觸角測量結果顯示，在氧氣電漿處理下，聚乙烯膜的水滴角角度有變小的趨勢，而用 2,6-二氨基吡啶基肝(Diaminopyridinyl Heparin, DADHP)進行的表面改性則出現了更大幅度的減少，如圖 1-5 所示。接觸角數據表明氧氣電漿處理和固定化 DADHP 都有助於提高聚乙烯膜表面的可濕性。而黏附的親水塗層為導管提供潤滑表面。親水表面可減少纖維蛋白的吸附和血小板的聚集，從而改善抗凝血性能。此外，親水性表面還可以減少細菌的黏附，從而增加抗菌活性。

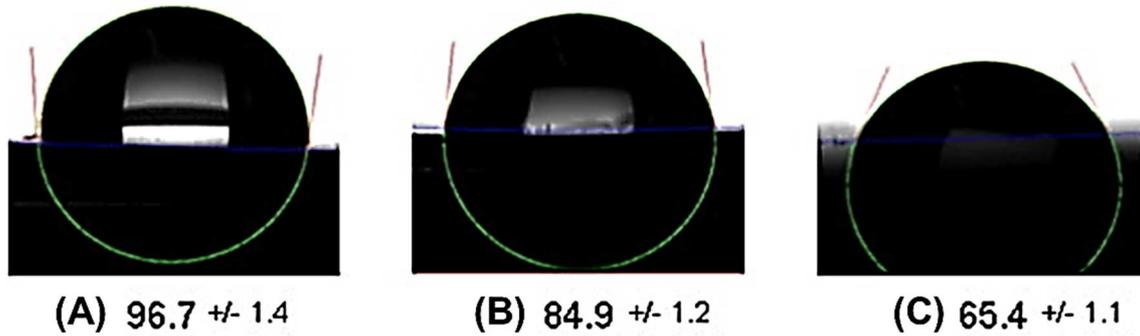


圖 1-5 不同製程處理的聚乙烯接觸角量測。(A)聚乙烯膜的接觸角測量結果；(B)用氧電漿處理過的聚乙烯膜；(C)經 DAPHP-AgNPs 塗佈的聚乙烯膜。結果顯示在氧電漿處理下，聚乙烯膜的水滴角角度有變小的趨勢。[45]

Taheran 等人在 2016 年利用輝光放電電漿處理導尿管表面，並比較處理前後的表面親疏水性[46]。圖 1-6 之結果顯示，使用輝光放電電漿處理對聚合物(如導尿管)進行表面改性能夠改善其親水性，並且輝光放電電漿能夠有效減少醫用導管上的大腸桿菌生物膜形成，進而降低長期使用導管的感染率。

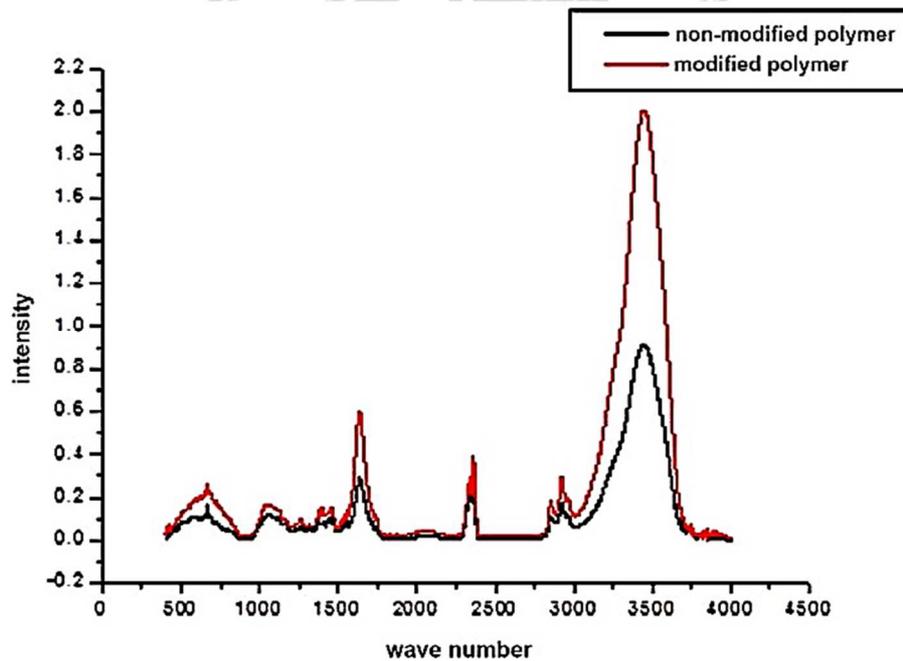


圖 1-6 改性與非改性聚合物表面的傅立葉轉換紅外光譜圖。其中波數  $3448\text{ cm}^{-1}$  和  $1632\text{ cm}^{-1}$  代表 OH 和 C=O 極性基團，處理後的表面傅立葉轉換紅外光光譜峰值訊號有上升的趨勢。[46]

以上介紹之三種導管表面處理方法，其中物理吸附法雖然操作簡單、方便且處理時間短，但是材料表面與塗層之間僅靠分子間的作用力黏合，因此塗層之附著力較差且較容易脫落失效。而使用化學接枝法將導管改性雖然效果較佳，但製程必須使用化學溶液，處理時間長、成本高且製程繁瑣。而電漿表面處理技術，一般作用深度的範圍大概在材料表面下數百個 Å 到 10.0 μm 之間，因此較不會損壞材料的原始特性，再加上進氣配方的不同以及處理時間和功率的不同，所產生的電漿都會不同，並且成本較低而製程不會過於繁瑣，因此本研究對於導管的表面處理方面會選擇電漿改質法並搭配潤滑塗層應用來達到最佳的導管改善效果，而潤滑塗層的應用部分會在下一節進行詳細介紹。

## 1.5 醫用導管塗層應用

上一節提到電漿改質是一種適合應用於導管處理的方式，而其製程主要分成兩種，其一為在電漿處理過程中，直接將欲附著在導管表面的物質，經由電漿放電直接將其游離並沉積在材料表面，形成一保護膜。另一種方式則為利用惰性氣體或是常見的空氣和氧氣進行表面活化，而經過官能化的材料表面特性會因此改變為親水性或是疏水性。若是親水處理則能使材料表面產生親水基團，不僅促使後續親水塗層的塗佈效果提升，並且也有助於增加導管表面與塗層間的吸附力，使塗層穩定性增加，降低塗層脫落的風險。然而，電漿處理的效果並非永久有效，若在電漿處理完成後缺少塗層的塗佈將會導致親水效果隨時間逐漸下降，並且在與空氣接觸時導致表面回復為原始狀態。因此，後續的塗層塗佈也是非常重要且不可或缺。對於潤滑塗料種類的介紹會在下一小節詳細說明。

### 1.5.1 防黏塗料

細菌對導管表面的黏附是一種非常複雜的現象，其過程受到材料表面特性以及環境如 pH 值的影響，由於蛋白質在導管上的吸附作用會導致細菌附著和生物膜

的生成，並造成導管表面缺陷甚至阻塞，因此，抗黏塗層的設計是用來抵抗蛋白質的吸附，其特性通常是基於親水的聚合物材料塗層，其結構如圖 1-7 所示，這些塗層的抗黏性能與表面水合層的形成緊密相關，其表面結合原理主要透過氫鍵與多親水基團的材料表面之間的鍵結。而兩性離子聚合物塗料則透過離子溶劑作用使其更牢固地附著，包括聚甲基丙烯酸羧基甜菜鹼(Poly(carboxybetaine methacrylate), PCBMA)、[N-(3-磺丙基)-N-甲基丙烯酸氧基乙基-N,N-二甲基銨甜菜鹼](Poly[N-(3-sulfopropyl)-N-methacryloxyethyl-N,N-dimethyl ammonium betaine], PSBMA)和聚(2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸膽鹼)(Poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine), PMPC)，中性親水性聚合物聚乙二醇及其衍生物已被廣泛研究用作抗黏塗層，包括聚乙二醇、聚(2-甲基-2-噁唑啉)(Poly(2-methyl-2-oxazoline), PMOXA)和聚丙烯酰胺，然而在體內環境下，聚乙二醇的末端羥基可能被氧化為醛，這導致其不適合做為體內的長期抗沾黏應用，而兩性離子聚合物與聚乙二醇塗層相比，用這些聚合物製備的塗層對蛋白質的吸附具有更強的抵抗力，並且在抑制細菌黏附和生物膜形成方面具有更高的功效[36]。

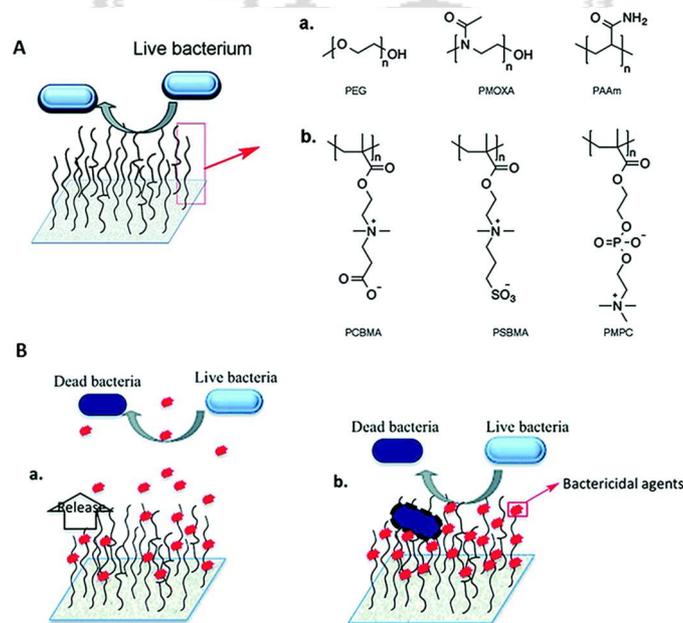


圖 1-7 親水性聚合物抗菌塗料及其抗菌機制示意圖。(A)親水性聚合物作為防黏塗層(a)PEG、PMOXA 和 PAAM(b)PCBMA、PSBMA 和 PMPC 的代表性化學結構。(B)防黏塗層的作用機制(a)釋放細菌(b)接觸殺菌。[36]

## 1.5.2 抗菌塗料

抗菌塗料根據其抗菌機制可以分為兩類，一類是帶有抗菌劑的塗層，而抗菌原理為隨時間釋放負載的藥物使其與細菌作用，殺死細菌或限制其在塗層表面生長。常用的抗菌劑包括洗必太(Chlorhexidine)和三氯生(Triclosan)的殺菌劑，和利福平(Rifampicin)，硝呋喃酮(Nitrofurazone)和米諾環素(Minocycline)等抗生素，以及銀離子和奈米粒子，一般而言，應用這類抗菌劑最簡單的方法是透過將欲處理材料浸漬在其溶液中，抗菌劑會隨著溶液擴散至材料表面。Li 等人在 2010 年利用可生物降解的多孔聚氨酯支架作為萬古黴素的遞送載體，在血管形成和新骨頭形成的過程中持續釋放抗生素[47]。Yu 等人在 2018 年通過靜電作用合成了一種新的水不溶性聚電解質-表面活性劑複合塗層劑，聚六亞甲基雙胍鹽酸鹽-硬脂酸鈉(Poly(Hexamethylene Biguanide) Hydrochloride–Sodium Stearate, PHMB-SS)，可以很容易地塗佈在生物醫學導管的表面。結果表明該塗層可以抑制細菌的定殖，並且在體外和體內測定中都具有良好的生物相容性[48]，如圖 1-8 所示。

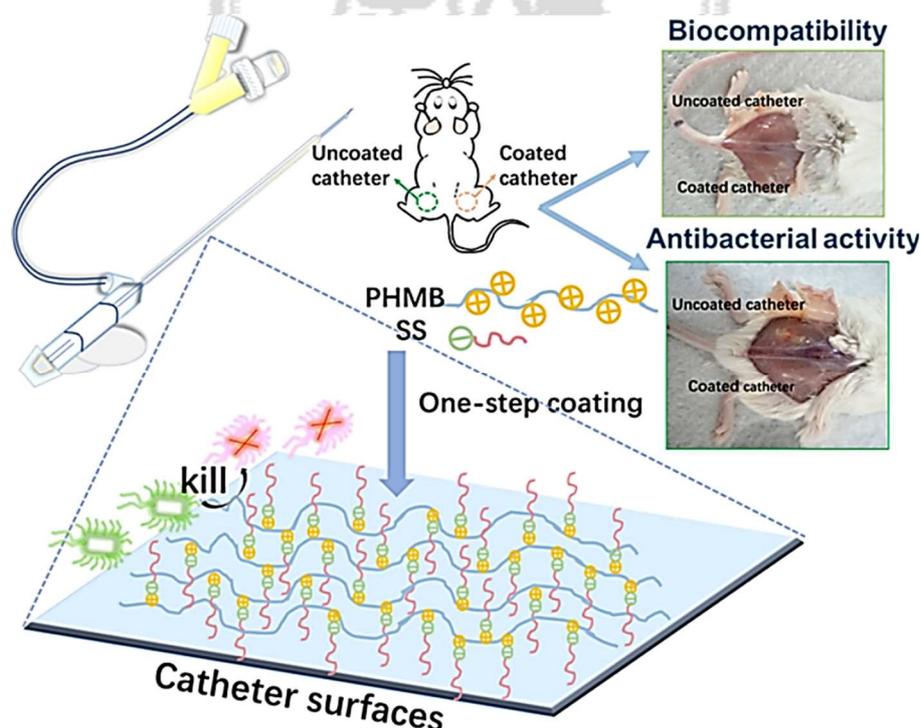


圖 1-8 應用附合塗層在導管表面的抗菌機制示意圖以及實際進行生物測試的圖片。

改性後的導管表面通過釋放 PHMB 來殺死細菌並預防生物膜的產生。[48]

而另一類抗菌塗料為將抗菌劑直接固定在材料表面，此類方法與使用洗脫劑相比，將抗菌劑直接共價接枝到材料表面上可提供更長期的效果，其中，季銨化合物(Quaternary Ammonium Compounds, QAC)已被廣泛用作接觸殺菌塗層，舉例來說，將帶有甲矽烷基的 QAC 直接接枝到羥基化的材料表面上，以及像是在電漿預處理的表面上進行 4-乙烯基吡啶(4-Vinylpyridine)接枝共聚，然後通過烷基鹵將接枝的吡啶基進行季銨化[36]。另外，Choi 等人在 2016 年利用還原和水合方法製備具有不同氧化、羥基和碳自由基程度的氧化石墨烯(Graphite Oxide, GO)，並將其塗佈在導管表面，研究其抗菌的效果與機制[49]，如圖 1-9 所示。然而，此類抗菌劑若使用表面帶正電的溶液性質可能會增加蛋白質的吸附，使抗菌功效大大降低，此外遭抗菌劑破壞的死細菌有可能會覆蓋住塗層的官能團，並且在其上形成生物膜進而導致導管塗層失效，因此在下一小節將介紹在生物醫學領域具有廣泛的應用，且溶液調製簡單的水溶性高分子類親水塗料。

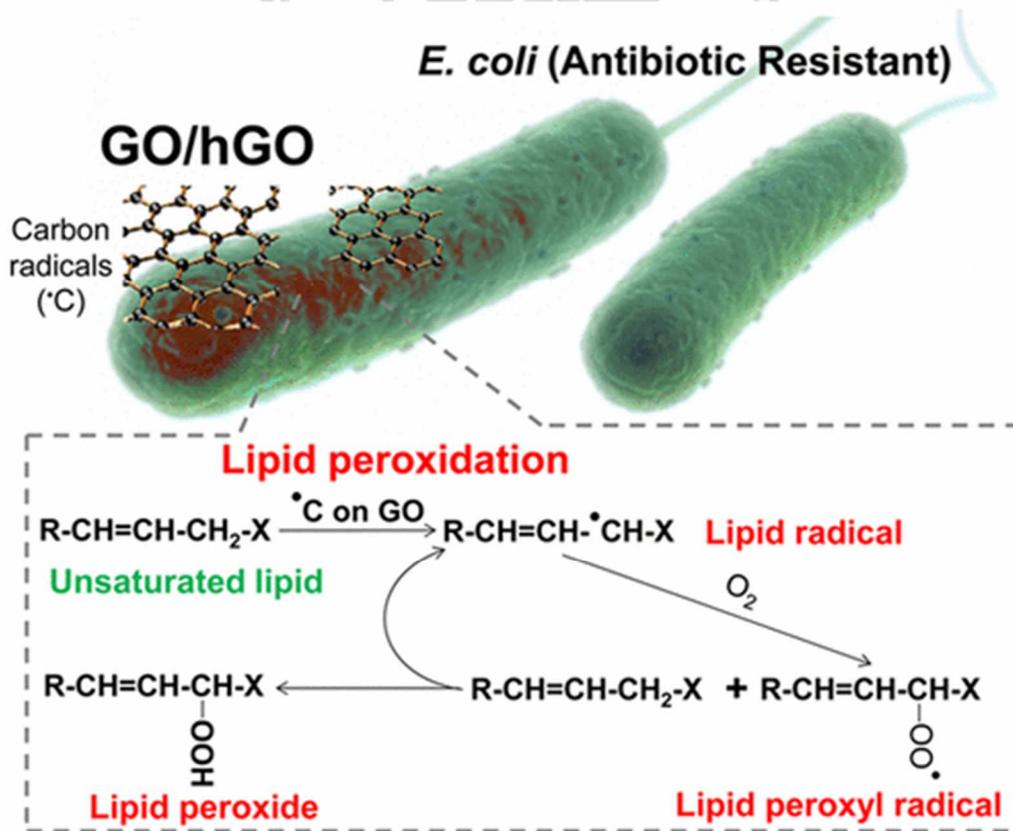


圖 1-9 氧化石墨烯塗層的殺菌作用示意圖，包括膜結合和脂質過氧化作用。[49]

### 1.5.3 水凝膠(水溶性高分子)

水溶性高分子可通過交聯形成水凝膠(Hydrogel)，而水凝膠是一種極為親水的三維網狀交聯結構，此結構使其具有很強的吸水性，在生物醫學領域具有廣泛的應用。水凝膠的交聯密集程度決定其能夠吸收水量的多寡。交聯程度越高，吸水量越低。而水凝膠中的水含量可以低至百分之幾，也可以高達 99%。凝膠的聚集態既非完全的固體也非完全的液體，固體的行為是一定條件下可維持固定的形狀，而液體則是溶質可以從水凝膠中擴散或滲透。因此水凝膠常常被用來減少導管和組織間的摩擦力。然而，水凝膠的機械強度通常不高，因此在使用時會直接將水凝膠鍵合到其它材料表面，使其複合材同時具有水凝膠特性又有基體材料的強度。常用的水溶性高分子聚合物有聚丙烯酸基(Poly(acrylic acid), PAA)水凝膠、聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)、聚乙烯醇和聚乙二醇等，其功用為降低導管的摩擦係數、增加表面潤滑性和提高其血液相容性。而由於親水性表面的表面張力較低，因此可以降低蛋白的吸附，並減少細胞的黏附，防止生物膜的形成。以下針對上述提到之常用的水溶性高分子進行介紹。

聚乙烯醇是通過乙酸乙烯酯的自由基聚合生成的聚乙酸乙烯酯(Polyvinyl Acetate)，然後沿其鏈上定位的乙酸酯基團水解而得。不同水解程度所得到之聚乙烯醇的物理和化學特性會有所差異。而關於聚乙烯醇對水的親和力方面，所有水解的聚乙烯醇皆為親水的，其他優點像是易於製備、優異的成膜特性、非常好的黏合性和乳化性、良好的穩定性和耐化學性。然而，有研究指出當聚乙烯醇水凝膠在與人體組織接觸時雖然不會有相容性問題，但若長時間暴露於生物液體中，它們很容易鈣化。也有研究關於聚乙烯醇水凝膠於水中的特性，結果表明由於聚乙烯醇是高度親水的聚合物，所以它們在水中的穩定性較差[50]。

聚乙烯吡咯烷酮是一種常用的水溶性高分子化合物，其特點為無毒和具有生物相容性，其結構式如圖 1-10 所示，聚乙烯吡咯烷酮結構中含有內酰胺基，分子極性很大，親水性很強；而分子長鏈上的次甲基和分子環上的亞甲基使聚乙烯吡咯

烷酮親油性很強。聚乙烯吡咯烷酮在水中的作用機理是：分子中的親水基將水分子連接在網狀交聯結構內部，而親油基在水中會發生膨脹，形成親水凝膠，具有較好的親水性，因此聚乙烯吡咯烷酮是導管以及生醫材料表面親水處理較常用且在潤滑處理的部分具有重要的功用。而 Babcock 等人在 2013 年使用兩個相似潤滑性但顆粒水平不同的聚乙烯基吡咯烷酮塗層對球囊導管進行改性並比較產生的異物數量，如圖 1-10 所示，結果表明，亞微米塗層與微米塗層一樣潤滑，但與相同基材上的微米塗層相比，亞微米塗層產生的微粒少得多[50]。

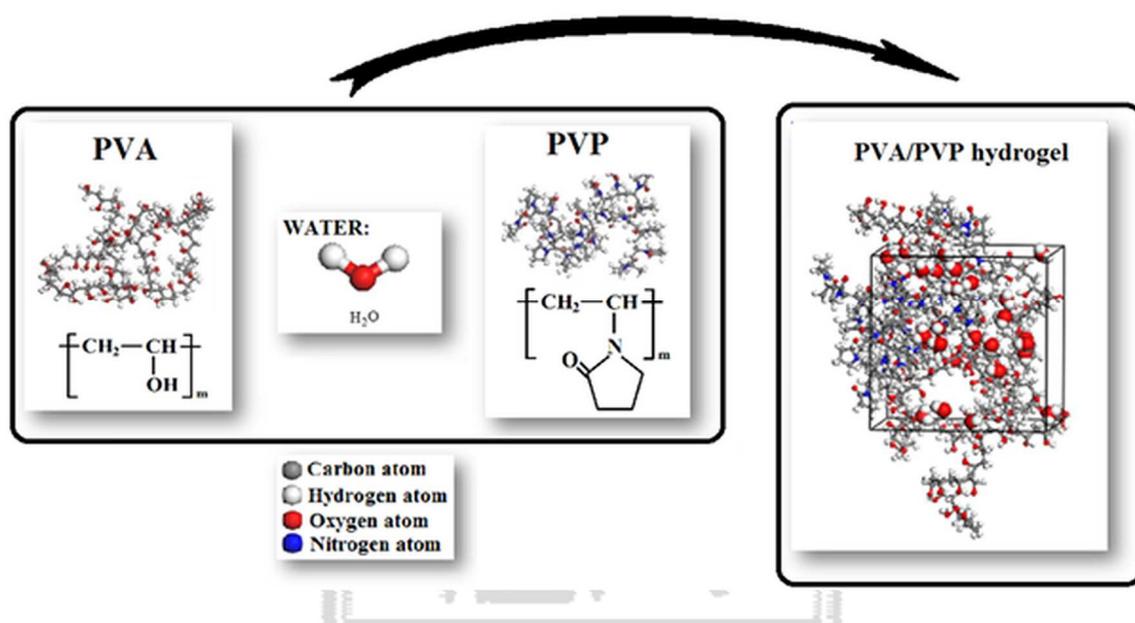


圖 1-10 PVA、PVP 和 PVA/PVP 水凝膠的微觀結構。[50]

聚丙烯酸基水凝膠具有特定的分子結構，液體能夠填充在大分子網狀結構的空間中，因此可以表現出優異的摩擦性能。其潤滑機制主要是透過水與親水基團相互作用，強水合能力能夠帶來出色的潤滑效果，在水凝膠與接觸物的界面上充當潤滑劑，在低負荷的情況下能夠具有低摩擦的特性。

Anders 等人在 1999 年開發一種表面改性方法，使用大分子的引發劑(Initiator)浸塗基材並隨後進行自由基聚合，如圖 1-11 所示。藉由使用上述之方法，能夠將聚丙烯酸水凝膠固定在聚合物表面(例如導管)上。與未塗覆的表面相比，相對較厚並且微交聯的聚丙烯酸水凝膠塗層將摩擦係數降低了 95%[51]。

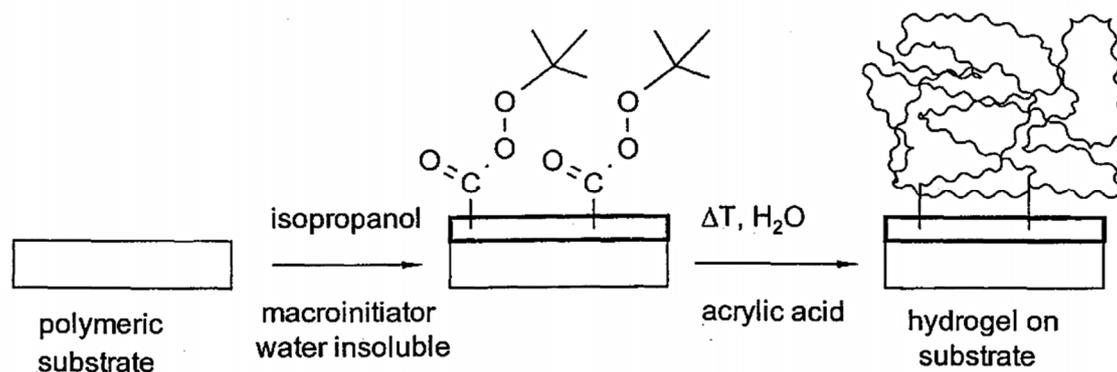


圖 1-11 使用聚丙烯酸基水凝膠對不同基質進行表面改性的製程步驟。首先使用水不溶性大分子引發劑均勻地浸塗基材。將塗層乾燥並回火，然後在水中進行離子和非離子單體的表面均化和共聚。[51]

## 1.6 研究動機與目的

醫用導管在現代醫學中是不可或缺的留置型醫療器材設備，而侵入性醫用導管的舒適性和安全性是極需關注的議題，由於在使用時必須侵入人體，並且在某些療程中可能需要滯留在體內，例如導尿管和輸液類導管等。在本研究開頭便針對醫用導管常有的問題，如血栓以及導管阻塞等問題進行介紹，因此，有必要開發預防導管感染及阻塞的相關製程，以及降低導管因插入人體所造成的摩擦，避免導管因長期使用造成人體危害。

而在進行製程開發時，最常使用的方式是利用塗料將導管塗佈一層功能性薄膜，其中最簡單且有效的方式，是使用水凝膠以及親水塗料進行塗佈，在前面章節有提到，此類塗料能夠使導管表面潤滑，並保護其不受生物堆積所生成的生物膜影響，並且同時減少導管插入時造成組織細胞的摩擦損傷機率。然而由於導管的原材料大多是高分子聚合物材料，而此類材料通常具有一共通性，因表面能極低而使其表面成疏水的特性，疏水的表面容易遇到塗料不容易附著的問題，進而導致塗層隨時間逐漸失效，或是塗層根本無法順利附著，因此有許多研究針對塗料附著的方式進行研究，像是利用物理吸附法直接將塗層利用分子間凡得瓦力黏附在導管上，也

有使用化學接枝法，增加塗層與待處理表面的接合力。然而，其製程由於需要調配化學溶液，以及可能造成成本及時間的耗費，且製程通常較繁瑣，因此有學者提出使用電漿進行表面處理，其中電漿處理又可簡單區分為低壓電漿以及常壓電漿，而傳統電漿通常占空間，雖然製程時間較短，但須耗費多餘時間在維持真空或是低壓的環境，或要將其應用至工業量產製程，時間和金錢成本以及處理效率可能難以達到平衡，以上問題都是在進行導管處理需要被重視的。

因此，本研究欲開發一管型常壓介電質放電電漿系統，利用快速且便利的常壓電漿放電方式，解決傳統低壓電漿製程耗時的缺點，以及解決抽真空和破除真空所導致之製程不連續問題，並且能夠有效增加潤滑塗層在導管上的附著性，建立一套導管表面潤滑以及增加被覆性之系統和製程，同時具備低成本、快速方便、操作簡單以及不需要大型設備，並且符合量產製程的效益。



## 1.7 論文架構

本論文的書寫架構共分為五個章節。第一章將介紹本研究的背景以及相關技術發展，而第二章會針對本研究的工作原理進行說明。第三章則會說明實驗架構、製程、材料及檢測設備的部分，而第四章會對實驗量測結果進行分析與討論。最後，第五章會總結前四章所提及的內容，並說明本研究的未來展望。

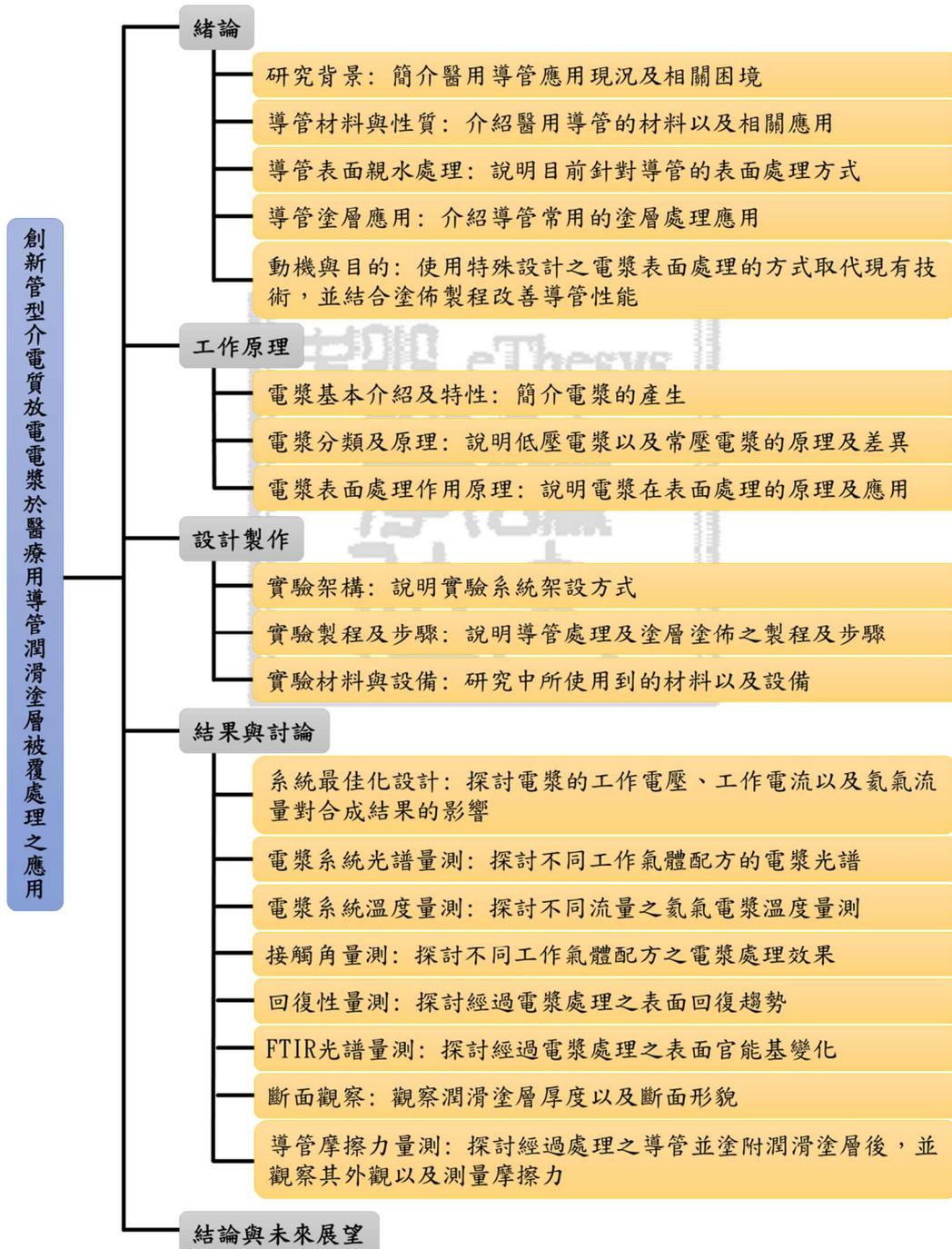


圖 1-12 論文架構圖。

## 第二章 工作原理

本研究所開發的醫療用導管潤滑塗層被覆處理，主要是透過常壓介電質阻擋放電電漿技術來實現，電漿近幾年在各個領域逐漸受到關注，其中材料的電漿處理現在不僅在電子行業中而且在航太、汽車、鋼鐵、紡織和光學中都成為一項關鍵技術。而在生物醫學的相關應用也是愈來愈多，例如增強抗菌和潤滑塗料的附著力以及改變聚合物複合材料的表面特性等。而應用的原理主要是利用一高能量將氣體游離成為離子態，透過這些粒子如氧原子、亞穩定的氧分子、臭氧和 OH 自由基等氧化性物質改變物質的特性，在導管塗佈製程中加入電漿處理，作為輔助能夠讓導管之表面得到官能化的預處理，使塗料更均勻且牢固的附著在導管表面。本研究利用電漿游離氣體的特性，來為潤滑塗層提供更佳的附著性，讓導管的摩擦係數能夠有效地降低，在本章節中首先會介紹電漿的基本特性及原理，並以電漿產生的條件進行簡單的分類，再以文獻回顧前人如何利用電漿來進行表面處理和導管表面改質，最後討論醫用導管摩擦性能測試的原理。

### 2.1 電漿基本介紹及特性

電漿是一種由帶正電的陽離子、帶負電的陰離子、自由電子和中性粒子為主要成分的物質形態，又被稱作是基本物質三態以外的第四態，在地球上自然存在的電漿較常見的有閃電、太陽風和極光等，而一般日常所接觸到的電漿大部分是人為生成的電漿，例如日光燈、霓虹燈和電漿電視，以及實驗室中利用高壓電產生之電漿和工業上使用的電漿系統，而在宇宙之中，呈現電漿態的物質大約將近 99% 以上，像是太陽以及星體周圍的大氣等宇宙空間也充滿電漿。發現電漿的歷史首先在 1879 年，Crookes 在真空管中發現陰極射線，他稱之為「發光物質」，這種陰極射線的性質隨後在 1897 年被英國物理學家 Thomson 所確定，而後在 1928 年，美國科學家 Langmuir 和 Tonks 首次將「電漿(Plasma)」一詞引進物理學領域之中，描述氣體放電管內的物質形態，而物理上對電漿的定義是氣體在高溫或者強電磁場的

環境下，組成氣體的中性原子和軌域上的電子會與原子核分離，此時的氣體將分為部分帶正電的陽離子、帶負電的陰離子、中性分子以及自由電子。根據應用的不同，使用的氣體、壓力、流量、腔體和電磁熱的能量皆不同，因此在介紹電漿的種類以及應用前，會先針對電漿的基本原理進行講解，以下是電漿的三個基本特性。

首先，電漿和其他物質三態最大的差別在於，前者主要是由帶電離子和電子所組成，而後者主要是由中性原子所組成，而原子本身不會產生電場，且運動時也不會產生磁場，電漿則有所差異，其組成的粒子有本身原本的電場，而運動時會產生磁場，同時又會受到外加電磁場的干擾影響，進而造成所有電磁場相互干擾影響，使互相間隔很遠的兩個粒子產生互相作用而不必碰撞，同時，電磁場的運動和粒子的運動會強烈耦合，使電漿具有集體行為，以上稱為電漿的第一基本特性。

電漿的第二基本特性是具有保持電中性並且屏蔽外加電場的能力，如果將兩個分別連接正負極的平板電極放入帶電氣體氛圍中，連接正極的電極將會吸引電子，而負極的電極則會吸引離子，這將導致一個現象，電場只會集中在平板電極周圍的德拜屏蔽長度之內，而在其他區域的電場則會趨近於零，此屏蔽阻擋現象稱為德拜屏蔽(Debye Shielding)。而上述提到之電極表面屏蔽層又稱為鞘層，其厚度大概為數個德拜屏蔽長度，若要具備電漿第二特性的條件，電漿系統的大小必須遠超過德拜屏蔽長度，而且表面屏蔽層內的帶電粒子必須有一定的數量，當上述條件達到時，系統內粒子的動能會遠大於碰撞的平均位能，集體作用所產生之遠距電磁場對於電漿的行為會主導整個作用，使電漿同時具有第一和第二基本特性。

電漿的第三個基本特性是每個電漿系統均具有其特有的頻率，此頻率又稱為電漿頻率，當達到電子與中性粒子碰撞的頻率大於電子在電漿中的振盪頻率，靜電相互作用將在普通氣體動力學過程中占主導地位。當電磁波轟擊到電漿放電系統之中，若其頻率小於電漿放電的頻率，則該電磁波就會遭到屏蔽阻擋而失效，其原理為施加在兩平板電極之間的能量並非直流電而是交流電，則當電極間之交流電改變的同時，電漿中的電子會被電極吸引或是排斥，若此外加電磁波的頻率小於電漿放電本身的頻率，則電子被電極吸引和排斥的現象將與交流電的轉換同步，進而

將此電壓屏蔽。總言之，電漿的第三個基本特性是指在電漿系統中，電漿頻率會大於電子與中性粒子之間碰撞的頻率。

在說明完電漿的三大基本特性後，接下來會依照不同的電漿產生條件參數將電漿進行分類和特性分析，接著介紹電漿常見的應用，並最後針對電漿表面處理的原理及實際應用進行分析討論。

## 2.2 電漿分類及原理

### 2.2.1 低壓電漿(Low-pressure Plasma)

依據電漿工作壓力的不同，可以將其分為低壓電漿與常壓電漿(Atmospheric-pressure Plasma)兩類。在說明兩種電漿的差異前，首先必須先了解電漿是如何產生以及形成的。在前一段落中提到，電漿是氣體在高溫以及強電磁場的環境下，游離產生帶正電的陽離子、帶負電的陰離子、中性分子以及自由電子。而造成此現象的發生實際上是靠碰撞運動。當電子在強電磁場的環境下會獲得極高的動能，也就是說，當帶有極高能量的電子碰撞到其他氣體分子或原子時，會將能量傳遞。而此能量的傳遞所造成的結果是氣體分子增加其位能，因為電子遠較氣體分子以及原子小，所以整個碰撞過程中，氣體分子並不是增加動能而是提高位能。而位能的提高會造成原子內的電子遷移，若此能量足夠大則會使電子跳離原子，並且產生一個離子和一個電子。原本的電子加上碰撞多出來的電子，分別又會受到強電磁場的作用提升動能，並促成下一次的游離，而此過程會不斷的重複，於是一個電子變成兩個電子，兩個再變成四個，以此類推直到最終完全的解離崩潰。進一步從電漿產生過程進行分析，其中電子動能的累積主要受到電磁場的大小及碰撞頻率的影響。若要達到碰撞頻率愈高，電子與電子以及電子和分子之間的距離要愈短，而平均自由徑一詞就是用來定義粒子和粒子在碰撞前所能夠移動的平均距離。所以在相同的電磁場作用下，平均自由徑會與碰撞頻率呈反比。若要提高電子的最高動能，必須選擇增加給予電子的能量或是增加粒子間的平均自由徑。因此，一般在進行電漿放

電時，低的工作氣體壓力是穩定放電的一個方法。而由於在整個低壓環境中粒子間的詳細作用已有許多文獻進行相關研究，這部分在本章節不贅述。以下主要對其應用進行介紹及說明。

低壓電漿通常是指在壓力小於 1 torr 的環境下進行放電，其基本原理如上述所提，在低壓環境下，電子的平均自由徑較長，能夠累積的動能較大，則游離作用就更容易發生。低壓電漿的運用無論是在微機電製程或者半導體製程中已經十分成熟，如濺鍍(Sputtering)、電漿輔助化學氣相沉積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)和電漿輔助物理氣相沉積(Plasma Enhanced Physical Vapor Deposition, PEPVD)。以下將分別說明低壓電漿的優點和缺點，首先是其優勢在於：(A)在低壓的工作環境可以增加電子的平均自由路徑，以提升電子動能來降低崩潰電壓；(B)能夠自由將電漿控制在加工的目標區域；(C)電漿的電子具有相當高的能量來維持電漿產生，而離子溫度不會受到影響而能使電漿維持較低的溫度，適用於不耐高溫的材料處理製程；(D)在蝕刻、濺鍍以及沉積的製程中能夠透過調整電漿的離子濃度的高低來獲得製程多樣性；(E)電漿的均勻性不會受到電漿腔體的體積的改變而產生太大的變化。然而，低壓電漿製程由於需要維持相對低壓的環境，設備通常價格昂貴成本較高，並且還有體積大、占空間以及製程時間較長等缺陷，因此，常壓電漿的發明是成本以及處理效率之間的一個折衷辦法，而對於特定的製程更是具有其優勢及發展性。本研究所開發之電漿系統便是以常壓電漿的形式對導管進行表面處理，所以對於常壓電漿將會進行較深入的探討。

### 2.2.2 常壓電漿(Atmospheric-pressure Plasma)

常壓電漿是指在一大氣壓(760 Torr)或者更高壓力的環境下所產生的電漿，在前面章節曾經提到，電漿的產生需利用電磁場來提供能量以加速電子，如此電子才能够在與其他粒子碰撞前吸收足夠的能量，進而使氣體分子產生游離，並增加電子的數量，使連鎖反應能夠持續不斷運作。然而，當壓力為一大氣壓時，氣體分子的

平均自由路徑會變得非常短，導致電子無法在與氣體分子碰撞前積累足夠的能量造成氣體分子解離，因而無法成功產生電漿，若欲使常壓電漿能夠穩定放電的方式有兩種，第一種方式是使用高電流對氣體分子加熱，使其電子能夠獲得足夠的能量來達到游離並產生電漿；第二種則是連續施加高電場(0.1 kV/cm~100.0 kV/cm)。一般來說就是對電極施加高壓電，使電子在進行下一次碰撞前能夠累積足夠的動能，而產生電漿的崩潰電壓會與氣體壓力相關，此一關係是在 1889 年由德國物理學家 Paschen 所提出，他研究了隨著氣體壓力和放電間隙距離的改變，平行金屬板間之不同氣體的崩潰電壓，其關係式如下：

$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln[\ln(1 + 1/\gamma_{se})]} \dots \dots \dots (2-1)$$

其中  $V_b$  為崩潰電壓，單位是伏特， $B$  為氣體激發與電離能之常數， $p$  代表氣體壓力，而  $d$  是以米為單位的電極間距， $A$  為氣體的飽和電離常數以及  $\gamma_{se}$  為二次電子放射係數。根據此公式能夠將崩潰電壓與氣體壓力以及電極間距之乘積的關係繪製成曲線圖，又稱為帕申曲線(Paschen Curves)[28]，如圖 2-1 所示。

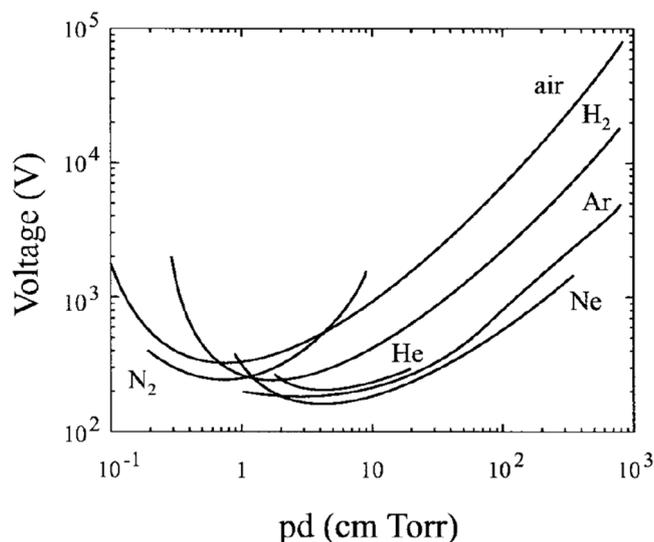


圖 2-1 不同氣體之崩潰電壓與氣體壓力、電極距離乘積之關係曲線圖。[28]

帕申曲線圖中的縱座標是平行電極間的崩潰電壓，而橫坐標是平行電極間距與氣體壓力的乘積。圖中的曲線代表不同氣體在不同電極間距和氣壓之下的崩潰電壓。從圖中可以發現，若電極間距固定不變，則隨著氣壓的增加，電極間的崩潰電壓也需隨之增加。因此，相較於低壓電漿，一般要在常壓的環境下產生電漿放電，必須在電極之間給予足夠的電壓才能實現。而透過分析帕申曲線可以了解到，在何種工作氣體以及壓力下所需的放電電壓，並且有助於判斷在常壓的環境下，產生電漿所必須施加的能量大小。而以下將依照放電形式與結構的不同將常壓電漿分為四大類。

#### I. 噴射式電漿(Plasma Jet)

噴射式電漿的架構通常由一管狀金屬外電極或是石英管上包圍一環狀金屬外電極，搭配另一金屬內電極於管內，藉由將電源與接地分別接在電極的兩端，產生尖端放電後，再利用足夠高的氣體流量將電極間的電弧吹出，產生噴射狀的電漿。其優勢在於噴出的電漿面積由管徑定義，通常產生的電漿範圍小，所以能量較集中，並且單位時間處理效率高。然而，電漿面積小也代表處理面積小，雖然其應用效果是常壓電漿中最好的選擇，但若要將其應用在批量處理的製程，必須藉由將多支噴射式電漿並排的方式來達成。而目前在實驗室以及業界中常見的應用包括塗佈/印刷前處理、高分子材料表面改質、半導體相關蝕刻以及生醫領域應用。

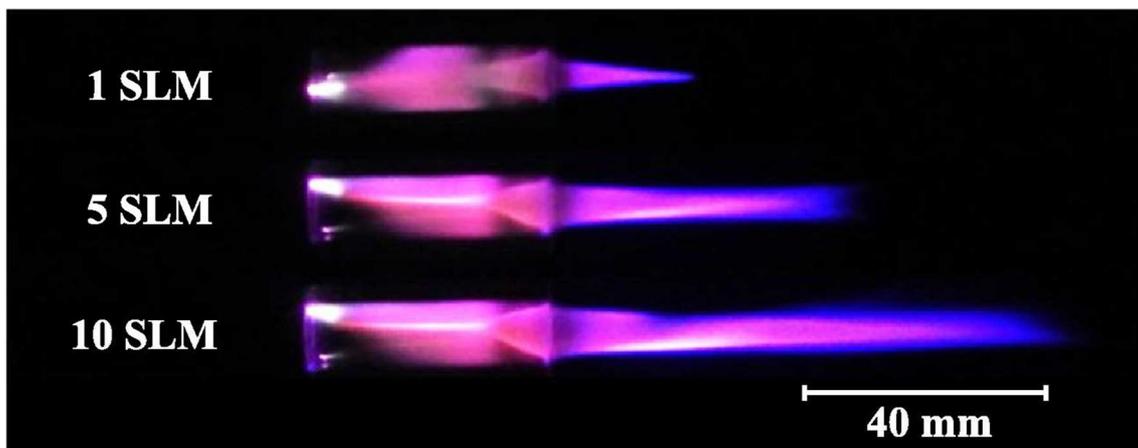


圖 2-2 不同氮氣流量的常壓噴射式電漿實際照片。[52]

## II. 電暈放電(Corona Discharge)

電暈放電通常以尖端放電的形式產生，利用在尖端處形成集中電場，進而引發氣體的崩潰(Breakdown)效應造成解離反應[53]，如圖 2-1 所示，一般架構會是一針狀電極搭配一平板電極，並在兩電極間施加電壓形成放電。而電暈放電的優勢在於其低溫的製程條件，僅需要施加足夠高電場將電子加速，不需要提高氣體的溫度，所以全部的能量幾乎都用來解離氣體，能源需求標準較低，直流或是交流電均可達到電暈放電。然而，由於電漿放電會集中在針狀電極周圍，若未使用耐熱材料可能會導致電極因高溫而損壞。並且其處理效果相對低壓電漿來的較差以及較不均勻，這是因為在處理過程中，絲狀放電容易集中在材料的某一點上，平面電極也可能因受到局部集中放電導致毀損。目前常見的應用包括材料表面改質、廢氣污染處理和生醫材料殺菌等。

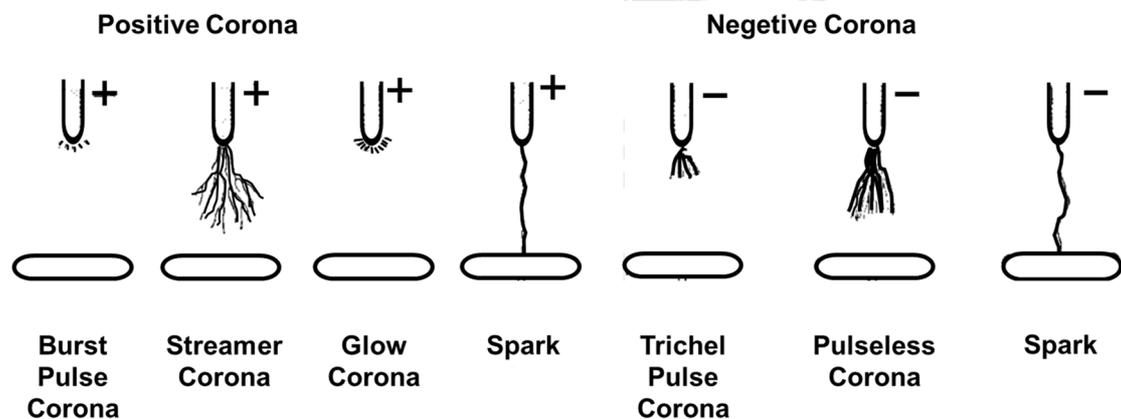


圖 2-3 正負電暈放電過程示意圖。正電暈的針板式電極配置，隨著施加電壓的增加，放電開始於脈衝電暈，然後進行到流光型電暈、輝光電暈和火花放電。負電暈的初始形式為脈衝電暈，其後是無脈衝電暈和火花放電。[53]

## III. 電漿炬(Plasma Torch)

電漿炬是一種通過利用電離氣體的高電導率將氣體加熱到很高溫度的裝置，傳統的電漿炬需要電極將能量傳遞給氣體，通常會施加高電流的直流電或射頻輻

射電源(數十伏特電壓，數百安培電流)在陰極和水冷陽極噴嘴[54]。圖 2-4 中，工作氣體從側邊入口通入，在電極間產生旋轉之高速氣流，穩定電漿放電並推向出口，而在載流電弧焊炬中，陽極是噴嘴，在傳遞電弧焊炬的情況下，已處理的材料為陽極，而噴嘴處於浮動電位，電弧在陰極和陽極之間點燃，並使氣體解離，在整個架構中，電漿溫度在 8000 K(電漿包絡)到 15000 K(電漿核)之間變化，可以實現高溫應用(利用電漿的熱效應)，其優點有電弧放電解離率極高，因此電漿放電易維持，但由於溫度其高可能較容易導致電極損壞，所以需要時常替換電極，導致製程成本的提高。目前在工業上的應用主要有電漿噴塗、金屬切割、焊接、金屬熔化以及廢棄物處理。

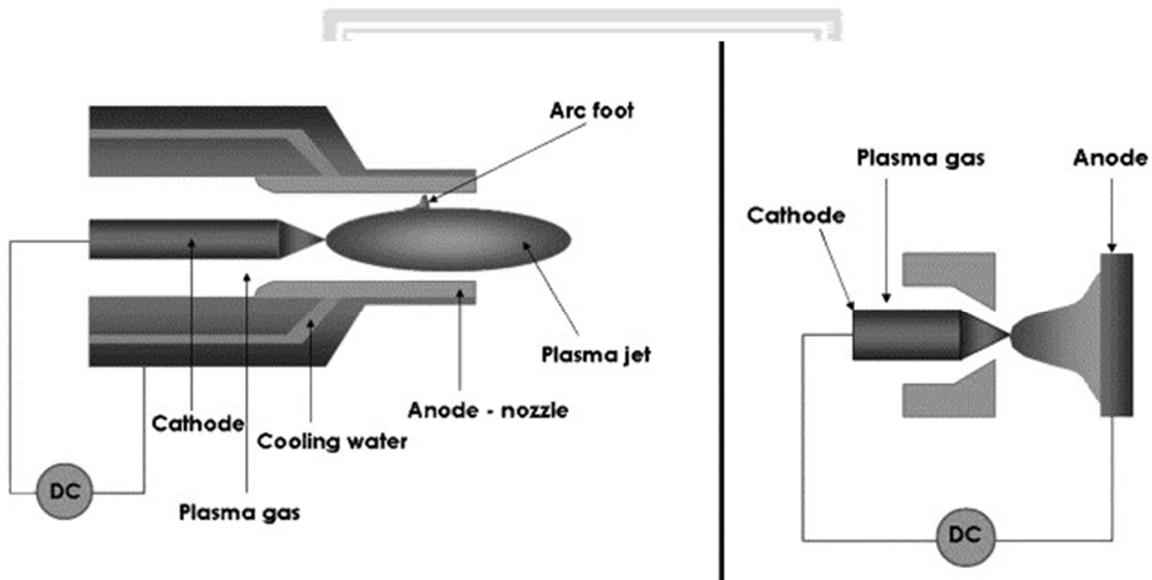


圖 2-4 常見電弧電漿炬的設計示意圖(左：載流電弧，右：轉移電弧)。[54]

#### IV. 介電質屏蔽放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD)

介電質屏蔽放電通常是在兩電極之間加入至少一介電質層(在本研究中主要使用石英管)，利用石英或是玻璃等介電質阻擋放電的方式，並施加足夠高的交流電在兩電極間，進而達到介電質放電，產生大範圍均勻的電漿放電，其架構通常採用平板電極式或是管狀結構，所有技術都在一個或兩個電極的表面上使用介電質阻

擋層，在這種情況下，由於介電層的存在，必須使用交流電來進行電漿放電。屏障放電在歷史上一直以微放電模式運行，在這種模式下，放電由許多平行的流光放電組成，而在正弦交流電驅動的 DBD 中，電漿以非熱平衡形式形成，其中耦合到氣體中的電能主要用於產生高能電子，而氣體大約保持在環境溫度上下，僅略有升高，這是由於放電的自終止特性阻止微放電退化成熱電弧，而自終止是由於電子在介電質表面上的積累而發生之現象，電子在電介質表面積累會導致微放電失效，對於單介電質阻擋放電而言，在交流電週期的一半期間，電子離開金屬電極並移向介電質，並在介電質中局部積累。在周期的後半段，電子為由表面提供的電荷在介電質上放電並向金屬電極移動，過程則取決於氣體成分，激發頻率和其他參數，在大氣壓下的空氣中，它會在幾十納秒內發生，而在驅動振蕩的半個週期中可能會發生幾個放電階段，每個階段都會產生不同的燈絲圖案。介電質屏障放電的穩定性主要取決於交流頻率、氣體類型和激發功率，儘管前人已經使用了包括空氣在內的其他氣體，但氬氣和含有氬氣的混合氣體是放電最為穩定的選擇。介電質阻擋放電最大的優勢在於其符合量產製程的架構，藉由大面積的平板電極設計能夠實現批量處理的製程，但其缺點為低的電漿密度，因此必須改變其傳統架構，在本研究中主要使用創新管型介電質放電電漿，並搭配特殊設計以提升其密度並達到均勻放電。

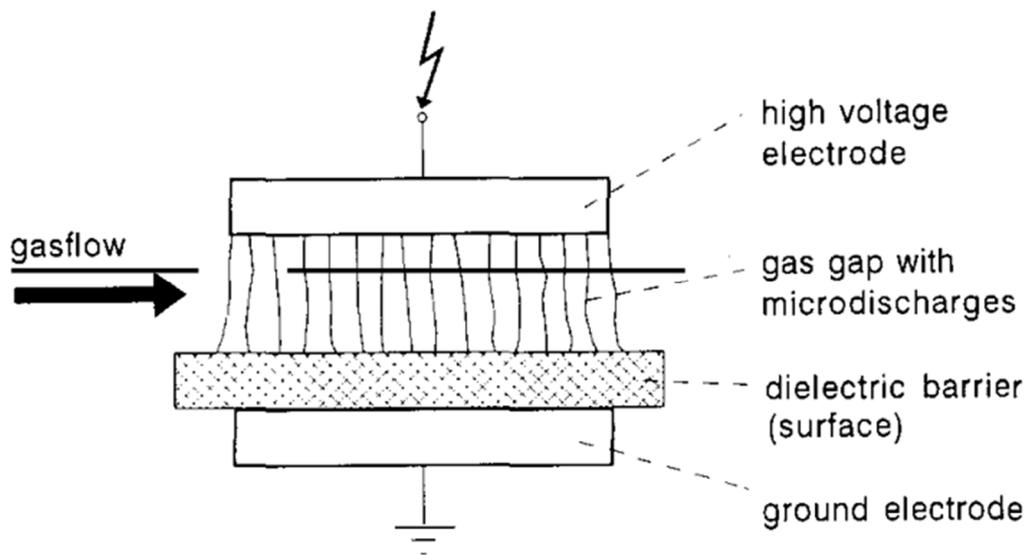


圖 2-5 典型 DBD 電漿系統示意圖。其設計包含上下平行電極板和一介電質層，而高壓交流電施加於上下極板之間，再通入工作氣體產生電漿放電。[55]

## 2.3 電漿表面處理作用原理

一般在電漿放電的過程中，會將施加在系統的能量轉換成帶電的電子、離子、原子和分子等中性粒子，產生大量具有作用能量的物質，如氫、氧和氮等化合物、中性自由基、介穩態(Metastable State)物種以及紫外光子等，而在表面處理過程中，這些物質可藉由轟擊待處理物的表面，將能量轉移釋放並進行物理或化學反應。以下將介紹四個常見的反應類型，其中包括交聯、蝕刻、沉積和表面機能化。

### 1. 交聯(Crosslinking)

在進行交聯反應時，工作氣體較常使用氫氣和氮氣等惰性氣體，藉由電漿放電中的中性自由基或帶電粒子轟擊材料表面，將高分子材料表面或淺層結構中的部分原子移除，形成可鍵結之活性位置供各種分子鏈進行交聯反應，藉由表面結構斷鍵後的再鍵結，以及不同分子鏈之間的交聯，改變材料表面的特性，進而提升材料表面的硬度與強度。而交聯對於材料的改質和應用具有特別的效果，材料表面性能的穩定性會和交聯反應程度的強弱成正相關，電漿能夠阻礙分子從表面向材料內部擴散[56]。

### 2. 蝕刻(Etching)

依據欲處理的材料特性以及製程條件需求的不同，所選用的反應氣體可能是氫氣等惰性氣體或是氧氣等反應性較強的氣體，而其他特殊製程則可能使用混合氣體進行蝕刻，其作用機制主要是透過帶有能量的離子或電子轟擊材料表面，將能量透過碰撞轉移至基材表面，進而導致表面的分子結構斷鍵，並生成小分子團。另外一種方式則是透過電漿放電產生的自由基，接觸材料表面分子並與其發生反應，進而產生揮發性氣體後，便能夠從材料表面脫離。因此，一般蝕刻過程會因離子轟擊導致樣品的厚度變薄。

### 3. 沉積(Deposition)

在進行電漿沉積作用時，將具有聚合特性的氣體(如乙炔、四氟乙烯等)導入反應中，經過電漿放電反應後，這類氣體分子會與自由基反應並聚合，而後

沉積在材料表面，形成一聚合物薄膜，相較於一般常見之聚合生成的薄膜，電漿沉積之薄膜不僅較均勻且緊密，並且薄膜與基材間的黏附力是高於其他沉積製程所產生之薄膜[57]。

#### 4. 表面功能化(Functionalization)

電漿表面官能化是電漿表面處理常見的應用，原理是在反應過程中，加入氧氣、氫氣、氮氣和氨氣等反應性氣體，經電漿放電生成粒子和電子，與材料表面進行反應，並將表面的弱鍵結破壞斷鍵，因此能夠與氣體解離生成之活性粒子反應，將-OH、-COOH、-C=O 及-NH<sub>2</sub> 等常見之官能基替換，進而賦予材料表面功能性。藉由此類活性基團活化材料表面或是增加潤濕性，進而改善表面黏著性。因此，在本研究中主要是利用電漿的表面功能化特性，將親水官能基連接在導管表面，形成一親水層，以利後續親水塗層的附著以及表面潤滑製程的應用[58]。

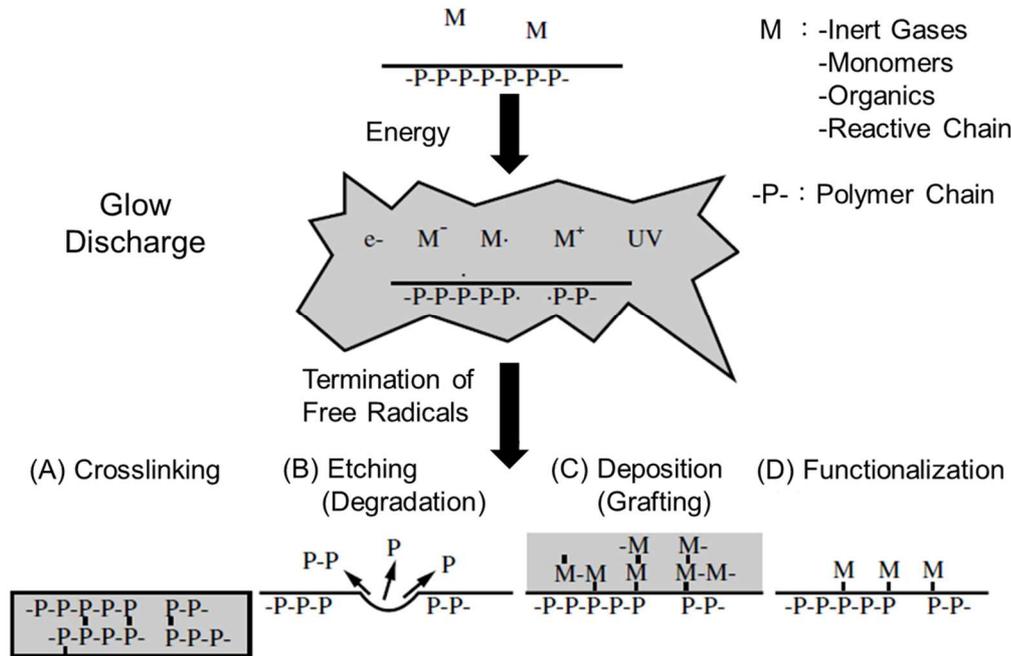


圖 2-6 電漿表面處理作用原理。(A)交聯(B)蝕刻(C)沉積(D)表面功能化。[57]

## 第三章 系統設計與實驗架構

本章節首先將於第一部分介紹管型介電質放電電漿系統架構與展示實際裝置的照片，第二部分則對於醫療用導管表面處理後的潤滑塗層塗佈製程進行介紹，最後，第三部分會說明在表面處理、塗佈製程與分析探討結果之過程中，所使用的儀器和材料，以及相關參數設置。

在本研究中所開發的管型介電質放電電漿系統，希望將醫用導管的潤滑製程包括成本以及時間和操作難易度皆達到降低的成果，並且藉由此研究開發之製程將潤滑塗層更好的附著在導管表面，進而達到降低導管表面摩擦係數的效果以減緩導管在伸入人體亦或是動物體內所造成的感染和其他病徵。導管的使用量在現今愈來愈進步的醫療環境是日漸增加，對於經過特殊潤滑抗菌之導管的需求更是快速成長。於是，本研究希望利用低成本且相較於傳統電漿設備的龐大體積之常壓介電質放電電漿技術，將其方便且快速游離氣體的特性用於表面處理，並且在常壓環境可以大幅減少低壓電漿必須維持真空及破真空的處理時間，讓潤滑塗層塗佈製程能夠順利接續進行，避免過多不必要的因素導致表面處理或是塗佈失效。最後透過表面分析以及摩擦力等量測驗證處理效果以及塗層的穩固性。

### 3.1 電漿系統架構

在開發導管表面處理及潤滑塗層被覆的製程中，管型介電質放電電漿系統是最為核心的技術，如圖 3-1 所示，本研究開發之常壓電漿系統由 500.0 mm 長的石英管組成，而石英管的外徑和內徑分別為 8.0 mm 和 6.0 mm。在石英管的主要作用為同時當作腔體和介電質。在電極的製作方面，使用厚度為 50.0  $\mu\text{m}$  的銅箔包覆在石英管外壁作為外電極；在內電極的部分，使用長度為 550.0 mm 和直徑為 1.0 mm 的不銹鋼鉤子作為中心電極，該鉤子末端連接到高壓交流電以經過介電質對外電極產生介電質屏蔽放電。整體系統採用同軸同心圓的設計，從內而外分別是內電極、待處理之導管管材、石英管介電質和銅箔外電極，此設計可以在不同的交流電壓下

對直徑為 2.0-5.0 mm 的醫療用導管進行均勻的表面處理。而在電漿放電所需的工作氣體部分，將直角快速接頭直接裝在石英管底部以便工作氣體可以經由浮球流量控制器(RMA-13, Dwyer, USA)調節後直接通過快速接頭輸送進石英管內。在石英管的頂部藉由不銹鋼鉤上的鐵氟龍塞子達到半封閉的環境，使電漿能夠在相對較乾淨的氣體環境下穩定產生。而由於導管表面和內管之間的氣體分佈相對純淨且均勻，因此可以大幅降低氣體的流速而不會損失電漿放電的均勻性。此外，經過電漿處理過的醫療用導管可以在幾秒鐘內輕鬆更換，從而可以通過使用陣列設計來增加批次的處理量，中心電極頂部的不銹鋼鉤設計便是為了將處理過的導管迅速進入下段製程中。量測設備的架設方面，將多模光纖安裝在石英管內，以將輝光放電訊號收集到光學光譜儀(HR 4000, Ocean Optics, USA)並連接到電腦輸出測得的光譜圖。而在中央電極上連接配備有高壓探棒(HVP-39 Pro, Pintek, Taiwan)的數字示波器用於監視電漿產生過程中的電壓波形。

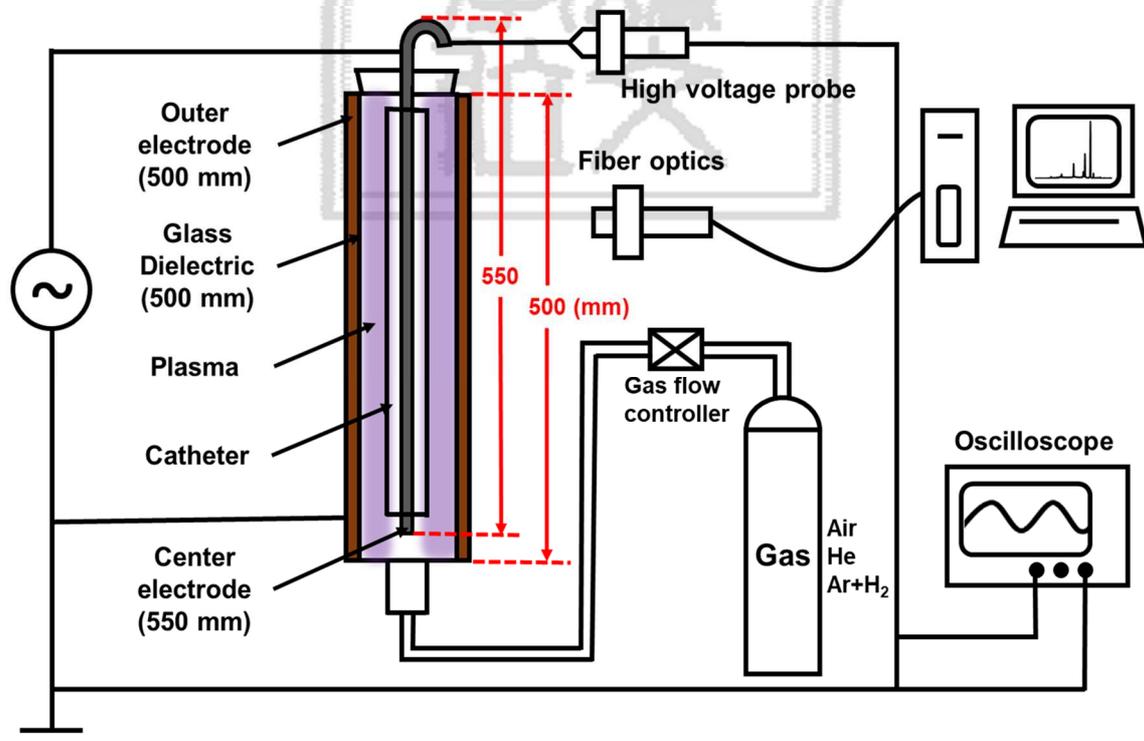


圖 3-1 本研究所開發之管型介電質放電電漿系統的架構圖。其中包含內外電極、石英玻璃介電質、氣瓶(多種氣體配方)、浮球流量控制器。

電漿系統裝置實際的照片以及同軸同心圓結構的爆炸圖如圖 3-2 所示。本系統所使用的電源為實驗室自製高壓交流電源供應器來產生介電質放電電漿，如圖 3-2(A)所示，而高壓交流電為頻率 12 kHz 的正弦波，峰對峰值電壓約為 2.5-4.0 kV。一般在進行電漿放電時的總功耗約為 20.0-30.0 W，工作氣體的流速為 30.0-100.0 sccm，在氣體供給的部分，使用上述所提到的浮球流量控制器調整輸送四種氣體配方，其中包括純 He、He + NH<sub>3</sub>(3%)、He + O<sub>2</sub>(5%)和 Ar + H<sub>2</sub>(5%)，並通過快速氣體接頭直接送入石英管中。同軸同心圓的電漿設計爆炸圖和剖視圖如圖 3-2(B)所示，並且在圖中顯示出用於導管表面處理的介電質放電電漿系統的尺寸示意圖，從圖中可以得知，電漿放電間隙大概是 3.0-4.0 mm，而在實際處理導管表面時，導管會直接包覆在中心電極上，如圖 3-2(b)左圖所示。附有鉤子的中心電極設計可以使導管快速放置以及移除在電漿處理前後，讓製程時間可以縮短且較不會因為長時間的準備工作導致處理效果受到影響。

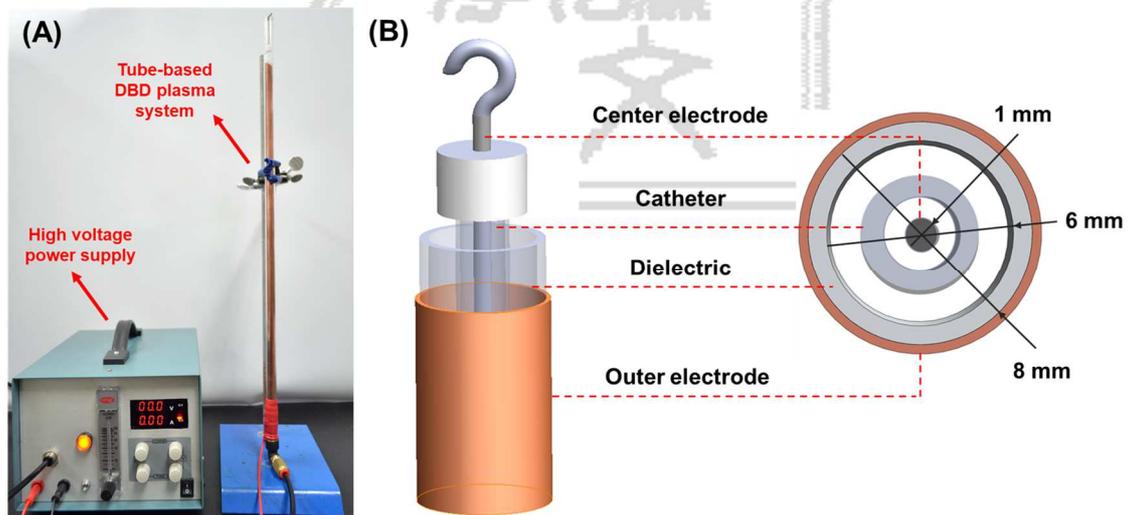


圖 3-2 本研究所開發之管型介電質放電電漿系統的詳細尺寸和實際照片。(A)管型介電質放電電漿系統的實際照片；(B)管型介電質放電電漿系統之同心圓設計以及詳細尺寸。

## 3.2 導管潤滑製程

本節將詳細介紹導管電漿處理以及潤滑製程，如圖 3-3 所示。首先將對於潤滑塗層的塗佈製程步驟進行解說，一共可以分為四個步驟：

### (A) 電漿表面處理：

在醫療導管上塗佈惰性和水溶性潤滑塗層可以有效減少摩擦和細胞粘附。然而，不同用途的導管所使用的原材料大不相同，舉例來說，TPU 和 PVC 導管用於製造鼻胃管，而矽橡膠和 PVC 導管則較多用於泌尿道治療。因此，將潤滑塗層完全塗覆在所有材料上是非常具有挑戰性的製程，通常會遇到塗層與導管表面之間的附着力不足等問題。所以，利用誘導離子或極性基團對導管表面進行官能化，以增強導管表面的親水性是非常重要的步驟，使導管表面和塗佈溶液能夠較好地相互作用。而上述提到之官能化方法之中以電漿處理為最有效的方法之一，其優點在於無需進行精細的化學接枝程序。材料表面經過電漿活化後，表面能會增加並使後續塗層塗佈的性能和粘附力強度增加。因此，本研究採用電漿進行導管表面處理。而電漿系統如前一段實驗設計所示。首先會先將待處理之導管套在中心電極上並放入石英管內，隨後通入 30.0-100.0 sccm 的多種配方之混合氣體並接上高壓交流電，待電漿處理完成後迅速將中心電極移出至下個步驟。由於電漿表面處理後，被處理表面的表面改質會隨時間逐步降低，所以在表面活化後會立即進行潤滑塗層浸塗的步驟，以確保塗層對於材料表面的附着力。而本系統所設計在電極上之金屬鉤，能夠應用於快速且連續的製程。

### (B) 潤滑塗層浸塗(Dip Coating)：

在經過電漿處理的導管通常會在五分鐘內會進行塗層塗佈，目的是確保表面官能化的效果以及塗層能夠穩定附著導管表面，而本製程所使用的塗佈技術是浸塗法，浸塗法提供安全、耐用和美觀的表面效果，是在塗佈過程中創造薄膜塗層材料的一種流行方法，此過程選擇的材料塗層，使用市售親水性壓克力系樹脂，增加

導管的潤滑能力。而整個浸塗製程步驟如下所示，首先將導管放入潤滑溶液中直到大部分或完全浸入，在取出之前會發生短暫的延遲，而在取出過程中，溶液會形成薄層保留在導管表面上，待完全抽出後，薄膜中的液體會開始蒸發並留下乾燥的薄膜，對於使用不同種的潤滑塗料所進行的乾燥方式不同，所以浸塗完成後可以進一步執行固化的步驟，以增加塗層的穩定性。

### **(C) 紫外光固化：**

如上一步驟中所提到，浸塗後所形成的薄膜可以透過烘乾，以及強制固化等方式來達到塗層乾燥的效果，因此本製程選用紫外光固化來將塗層乾燥。紫外光具有低溫固化與乾燥的優點，被照射物的溫度能夠維持不上升便完成固化，對於非耐熱材料(塑膠、乙烯、紙等)照射能夠維持不變形及不變質的特點，並且，因以光源(紫外光燈泡或燈管)與透鏡等光學類原件為主，不需使用加熱器等大型實驗設備，所以能夠節省製程所需的空間，而由於製程本身無需使用有機溶劑，因此不會產生空氣汙染、水質汙染等民生和環境安全問題，因此，以紫外線固化、乾燥和接著的製程不會對環境造成破壞。本研究開發的製程是通過使用波長 320.0 nm，功率約為 50.0 W 的 UV 光均勻地照射塗層，由於功率較一般正常的紫外光低，因此將照射時間拉長至 8 小時來達成固化。

### **(D) 靜置乾燥：**

導管在經過電漿表面處理、潤滑塗層浸塗以及紫外光照射固化後，為了確保塗層能夠完整黏附在導管表面，將其以室溫在烘箱中進行靜置乾燥 12 小時，並且可以依據所塗佈的塗料不同，提高溫度以加速固化，最後確認塗料達到完全固化，便完成整個導管潤滑製程。而此步驟之目的為提升塗層的附著性。

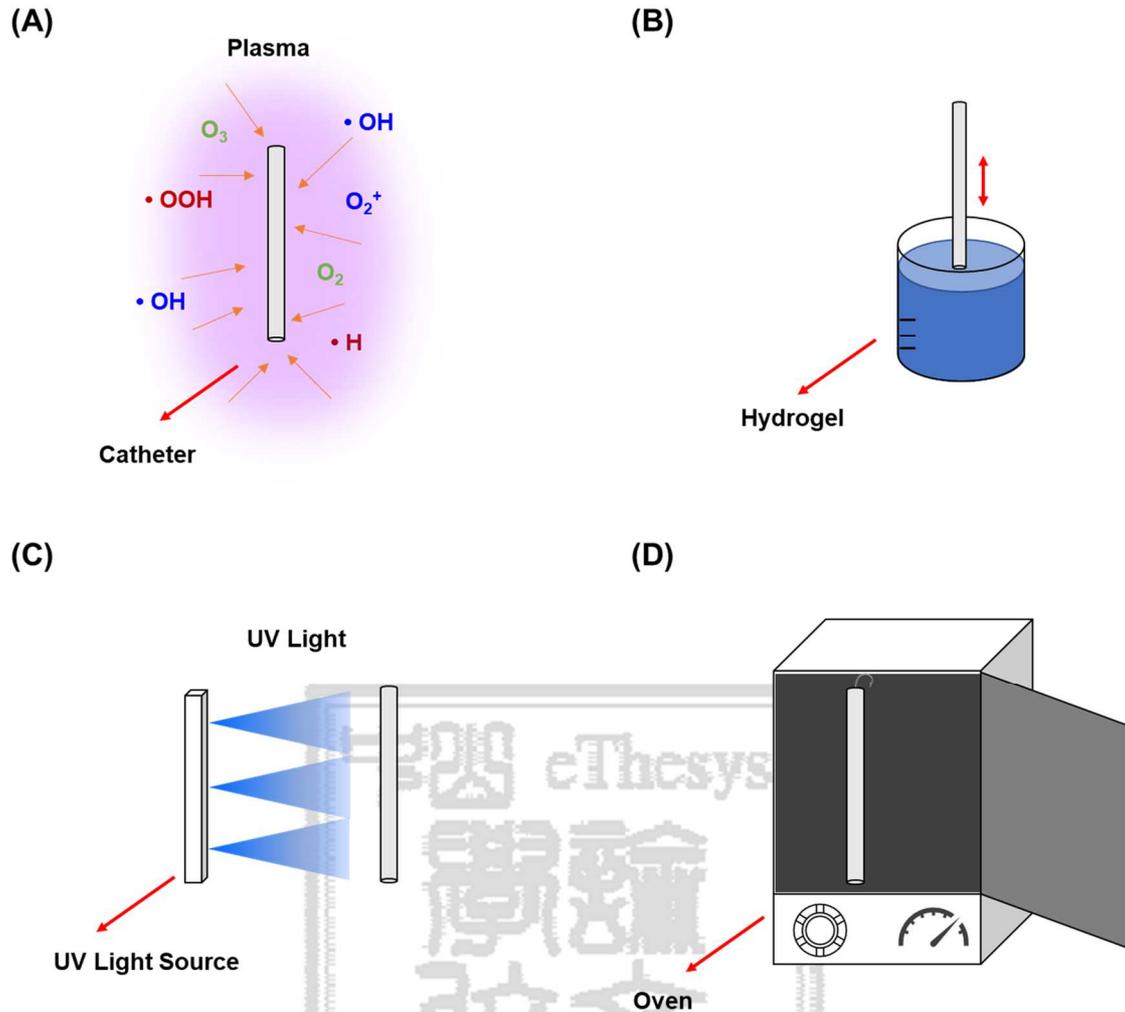


圖 3-3 本研究所開發之導管潤滑製程流程圖。(A)電漿表面處理(B)潤滑塗層浸塗(C)UV 光固化(D)靜置乾燥。

### 3.3 電漿光譜量測系統與接觸角量測架構

在導管表面官能化過程中，本研究希望透過量測發射光譜來確認電漿的特性，並分析探討使用不同工作氣體所產生的電漿放電情形。其光譜的量測架構如下圖 3-4(A)所示，在測量時會將特製光纖引線(Pigtail)連接到光譜儀。當反應腔體內產生電漿輝光放電時，光纖探頭能夠接收到電漿所放出的光，再進到光譜儀中。而光譜儀則連接至電腦並搭配光譜擷取軟體(OceanView, Ocean Optics, USA)進行資料分析及運算。最後，將測得之光譜圖與資料庫的統計資料進行比對，便能分析電漿的特性以及不同氣體所產生的電漿放電差異。

在測試使用不同混合氣體的電漿放電後，為了確認經過電漿處理後的導管親疏水特性，使用實驗室自行架設的接觸角量測系統進行測量，量測系統的架構如圖 3-4(B)所示，由上而下分別是注射幫浦(KDS100, KD Scientific, USA)、數位相機(NEX-C3, Sony, Japan)、高倍率微距變焦鏡頭、Z 軸升降平台以及光學桌板。在進行量測時，首先將電漿處理後的導管放置於 Z 軸升降平台，接下來設定注射幫浦的進給量，待液滴在針尖形成固定體積後，將控制平台上調至導管與液滴下緣接觸後，再將控制平台下調至液滴完全被拉離針尖表面，而液滴的成型及角度是與導管的表面能相關，表面能的作用會將液滴攤附在接觸面上，而水滴角愈小代表接觸面呈現愈親水的狀態，反之，疏水表面會使液滴站立，呈現一圓球狀水珠。最後，使用數位相機記錄影像，並由分析軟體(ImageJ, National Institutes of Health, USA)計算液滴與導管之間的接觸角後進行統計。

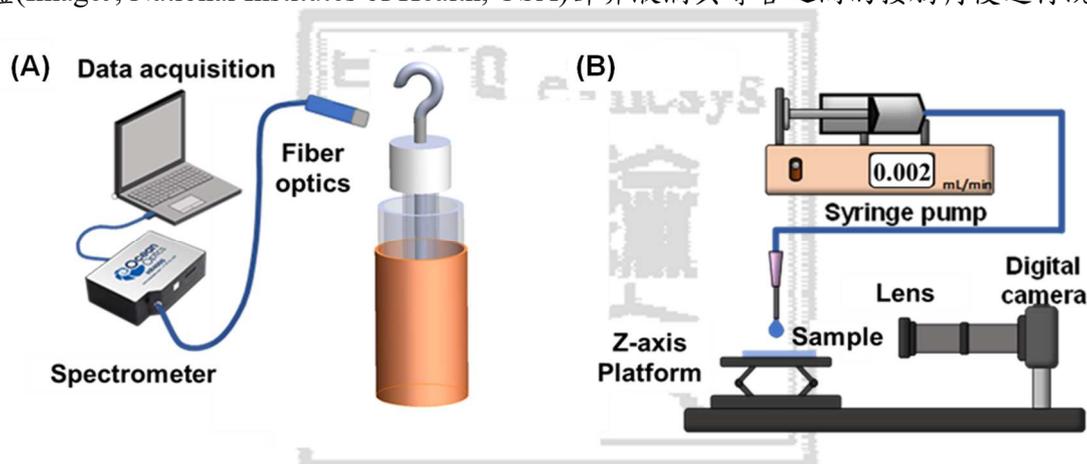


圖 3-4 電漿光譜量測系統(A)與接觸角量測系統(B)架構示意圖。

儘管電漿處理後的表面性質可能會發生永久性的改變，但在電漿處理後，隨著時間的推移，聚合物表面上因電漿所誘導的親水性官能基團可能會逐漸減少[34]。而表面性能的恢復可能會限制並降低潤滑塗層的附著性。因此，本研究期望在使用不同的氣體配方處理高分子聚合物 100 秒後，測量水接觸角來觀察並分析五種聚合物的表面老化過程。延續前一小節所提到的接觸角量測系統，表面官能化之回復性測試亦是使用上述實驗室自行架設的接觸角量測系統進行觀察記錄。為了確認電漿處理完成之導管表面活化特性是否會隨著時間流逝而回復成原始狀態，將電漿處理後的導管每隔 5 分鐘進行回復性量測，觀察 30 分鐘內導管表面的親疏水性變化。

### 3.4 傅立葉轉換紅外光譜

傅立葉轉換紅外光譜法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)是一種用於辨別有機聚合物材料分析技術。吸收帶特徵圖案的變化清楚地表明材料組成的變化，此技術可用於分析通常 10.0-50.0  $\mu\text{m}$  的較小顆粒以及表面較大區域的化學成分。從傅立葉轉換紅外光譜儀獲得的紅外光譜位於 4000 至 666  $\text{cm}^{-1}$  之間的中紅外光區域，許多官能基團的振動態位於此區域，如圖 3-5 所示，單鍵(O-H、C-H 和 N-H)可在較高波數範圍中檢測到，而三鍵和雙鍵則是在中波數區域(2000-2500  $\text{cm}^{-1}$ )和(1500-2000  $\text{cm}^{-1}$ )可檢測到，另外，整個分子的振動會在低波數區域(650-1500  $\text{cm}^{-1}$ )產生複雜的行為模式，以上是整個分子的特徵常見的分佈形式，因此傅立葉轉換紅外光譜可用於識別材料的特性[59]。本研究為了確認電漿處理對於材料的影響以及處理前後材料表面的變化，使用 FTIR 光譜法確認材料表面親疏水特性，以及親水基團在電漿處理前後的變化，而在樣品的製備部分，首先將矽橡膠以及 PE 導管以高於其玻璃轉化溫度的溫度和大約 200.0  $\text{kg}/\text{cm}^2$  的壓力進行熱壓，完成後將薄片狀樣品以氦氧(5%)電漿處理其表面，便完成傅立葉轉換紅外光譜量測的樣品製備，而為了確保電漿的處理效果，將經過表面活化之樣品存放在去離子水中，於檢測前才取出進行量測分析。

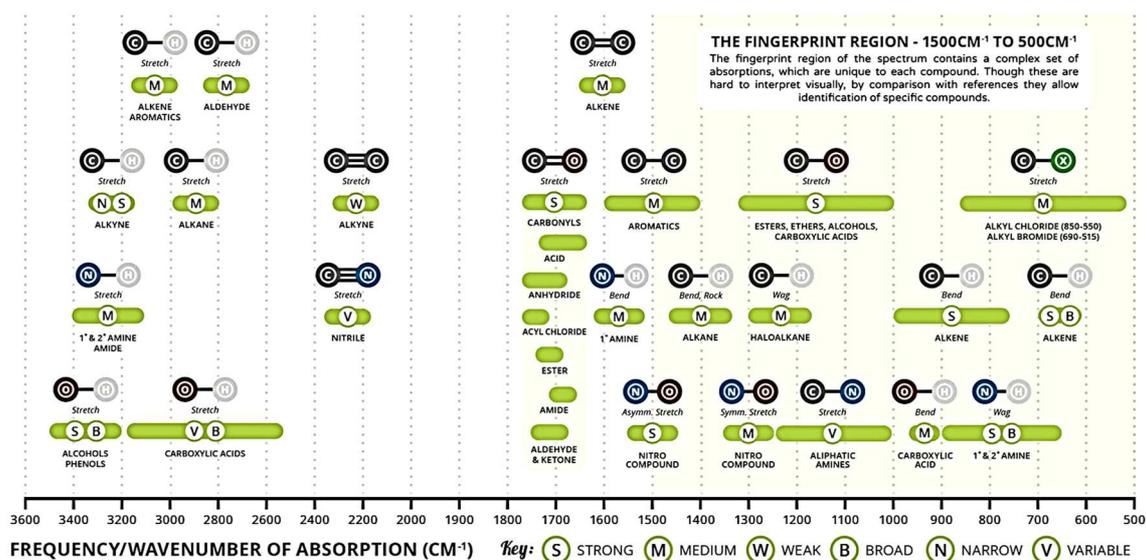


圖 3-5 傅立葉轉換紅外光譜常見的鍵結類型以及所對應的波數範圍。

### 3.5 鑲埋研磨與螢光顯微鏡

為了觀察導管表面上的潤滑塗層厚度，使用鑲埋和研磨製程，擷取一小段處理完成的導管，利用環氧樹脂將其固定並研磨拋光，最後使用螢光顯微鏡進行斷面觀察，其詳細步驟如下所述。首先，將塗佈完成後的導管分割成長度大約為 2.0 cm 之小段，並將其固定在使用本研究室的 3D 列印製作的圓柱體基板上，而基板大約為十塊錢銅板大小。在基板周圍貼上防止鑲埋劑滲漏之保護層，而後將雙劑型室溫固化環氧樹脂(1500L, Cemedine, Japan)以 2 : 1 的比例混合，並將其灌注到基板上將導管完全覆蓋。環氧樹脂具有很好的物理吸附能力、低收縮率和可滲透樣品孔隙和裂紋中的特性，因此常使用在鑲埋製程中。而後將樣品靜置 24 小時，待環氧樹脂達到完全固化後便完成導管鑲埋的製備，其實體圖與示意圖如圖 3-5 所示。接著使用本研究室的自動研磨機(P20F, Topotech, Taiwan)，對鑲埋完成的樣品分別用 #400、1000、2000 和 4000 號砂紙進行研磨，分別的製程條件為使用 #400 號砂紙研磨 10 分鐘，接著用 #1000 號砂紙研磨 20 分鐘，再來以 #2000 號砂紙研磨 40 分鐘，最後使用 #4000 號砂紙研磨 80 分鐘後，並且將樣品以氧化鋁粉水溶液拋光，而以上研磨所使用的轉速皆為 100.0 rpm，下壓力為 1.8 kg。而後使用螢光顯微鏡(E400, Nikon, Japan)進行導管斷面觀察。為了使潤滑塗層在螢光顯微鏡中能夠清楚顯示，首先在塗層中摻入濃度為  $10^{-3}$  M 之螢光染料，待染料完全佈滿水溶性潤滑塗層後，再利用汞燈模組讓染色完成的潤滑塗層能夠在螢光顯微鏡中便於觀察。

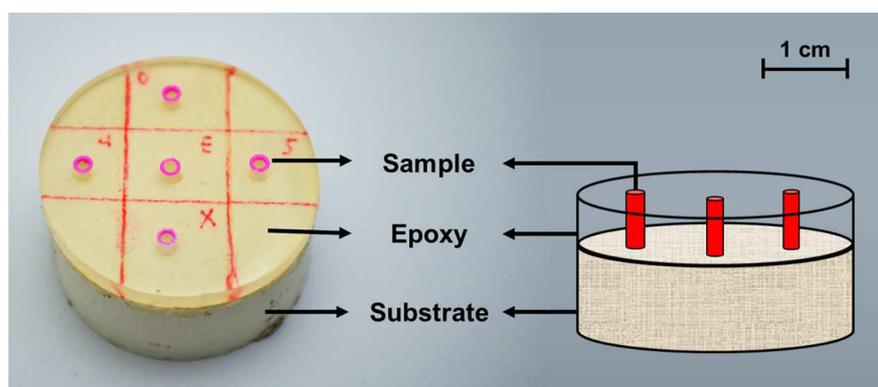


圖 3-6 鑲埋樣品實體圖以及示意圖。其基座為十元硬幣的大小，厚度大約 1.5 cm，而導管約為 2.0-3.0 cm。

### 3.6 摩擦力及摩擦係數測試系統

摩擦力及摩擦係數測試系統主要為檢驗潤滑塗層的性能，測量經過電漿處理並塗附有親水性塗料之導管，包括電漿處理前後，潤滑塗層的黏附效果，以及不同氣體配方的電漿處理對於增進潤滑塗層性能的效果，最後是不同電漿處理時間對於塗層應用的影響，並分析其在模擬應用環境之摩擦行為。本研究所使用的測試系統為符合 ASTM D1894 標準的導管摩擦測試儀(Horizontal Allround-Line Z005 TEW, ZwickRoell, America)。在測量過程中，首先會將一根 100.0 mm 甚至更長的導管固定在夾持器上，並將整組連同導管和夾頭浸入 37°C 的溫水浴中，並將溫水浴池以幫浦進行循環以維持水的品質。上述步驟是為了模擬伸入人體器官的環境，讓導管可以在最接近真實使用情境下進行摩擦量測，而導管夾持器上裝設有矽膠墊，目的為使量測時能夠以矽膠片對導管進行摩擦，將摩擦行為的應用情境設定為導管與組織間的作用，而摩擦實驗的夾持力為一 300.0 g 的橫向力，施加固定在導管上以進行摩擦測量，此一橫向力為正規導管製程摩擦力測試所使用的大小。實際在測試時，首先將欲拉動之位移量固定為 30.0 mm，待機台自動拉伸完成並記錄下整個摩擦行為以及相關摩擦係數後，便完成導管摩擦力及摩擦係數測試。值得注意的是，若機器在到達指定位移之前記錄到之摩擦力大於 2.5 N，則會強制其停止測量，以上為整個導管摩擦行為及動摩擦係數量測的程序以及設備參數，在下一章節會開始對本研究所量測之結果進行分析及討論。

## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 系統最佳化設計

在前一章節所展示的管型常壓電漿系統架構之設計考量主要是電極的間距以及放電的穩定性，其他還有輝光放電的強度和尺寸上的限制(導管直徑)等綜合評估，最後將石英管介電質的內徑和外徑訂為 6.0 mm 和 8.0 mm。圖 4-1 為使用三種不同尺寸大小的石英管介電質作為反應腔體的基本電性量測。首先圖中左邊的紅色座標代表在常壓 DBD 電漿系統的內外電極間量測到之高壓交流電的電壓，而右側藍色座標和橫坐標分別代表實驗室自製之電源供應器所提供的電流與電壓。從圖中可以看出當使用的自製電源供應器給予的直流電壓愈來愈高時，所測到的交流高壓輸出僅有內外徑分別為 6.0 mm 和 8.0 mm 的石英管有上升的趨勢，而其餘兩種尺寸的反應腔體則相對無反應，肉眼僅能觀察到些微絲狀放電，而由於電漿在達到均勻放電時所需功率會大幅提升，此結果表示當反應腔體的內徑達到 8.0 mm 甚至是 10.0 mm 的尺寸大小時，本實驗室所自製的電源供應器較不易成功點起電漿；而反應腔體的內徑為 6.0 mm 時則較容易產生均勻的輝光放電。

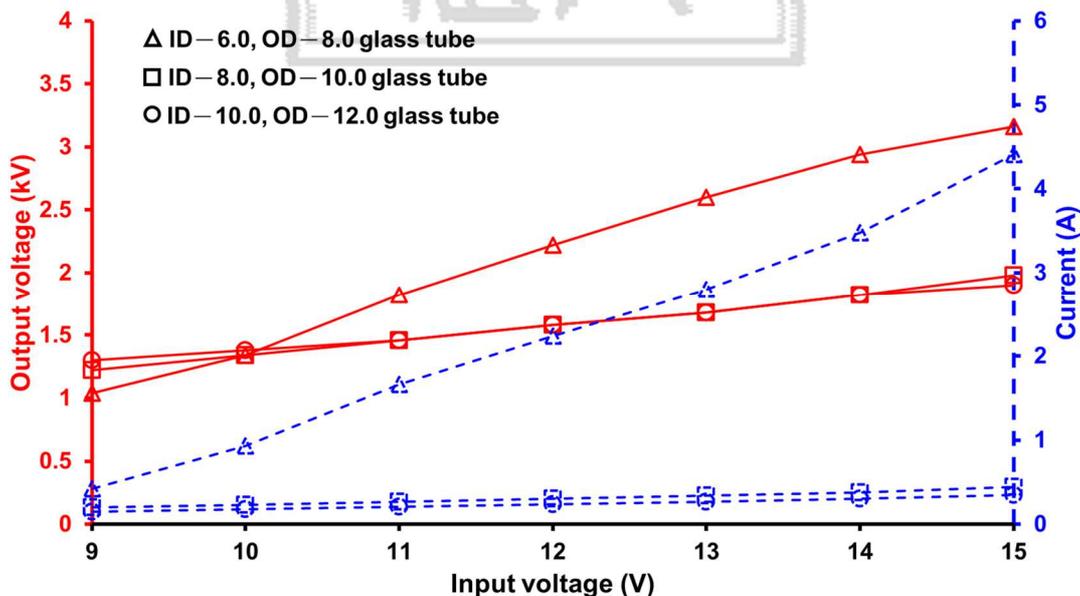


圖 4-1 使用不同尺寸的石英管作為反應腔體之放電情形，分別的內外徑為 6.0、8.0 mm；8.0、10.0 mm；10.0、12.0 mm。

為了驗證電性量測的結果，使用發射光譜法量測分析 DBD 電漿的輝光放電，其結果如圖 4-2 所示，更詳細的光譜量測分析以及使用不同氣體配方電漿光譜的結果會在下一小節介紹。從圖 4-2 可以清楚看到，隨著輸入電壓的升高，管徑為 6.0、8.0 mm 所產生的輝光放電訊號是愈來愈強，且在三種不同尺寸的反應腔體中所測到的光譜訊號強度是最大且特徵波峰最為明顯。圖 4-3 雖然可以看出和圖 4-2 類似的光譜訊號，但強度相對較低，若以同樣的輸入電壓施加在電極之間，在管徑為 8.0、10.0 mm 所得到的光譜訊號強度會比使用內外徑為 6.0、8.0 mm 的石英管低 1/2。而圖 4-4 則顯示出無明顯的特徵峰且強度相對於其他兩個也是最低，當輸入功率達到最大時，從圖中可以看出其電漿放電是非常微弱且強度極低的。以上放射光譜的結果再綜合圖 4-1 得到之電性量測結果，證實當反應腔體的內外徑大小為 10.0、12.0 mm 時僅能產生微弱的絲狀放電，而反應腔體的內外徑大小為 8.0、10.0 mm 時，雖然能夠產生相對穩定的電漿放電，但是相對反應腔體內外徑大小為 6.0、8.0 mm 所產生的輝光放電，其強度較低且可能較不穩定，因此本研究選擇內外徑為 6.0、8.0 mm 的石英管作為電漿放電的反應腔體。

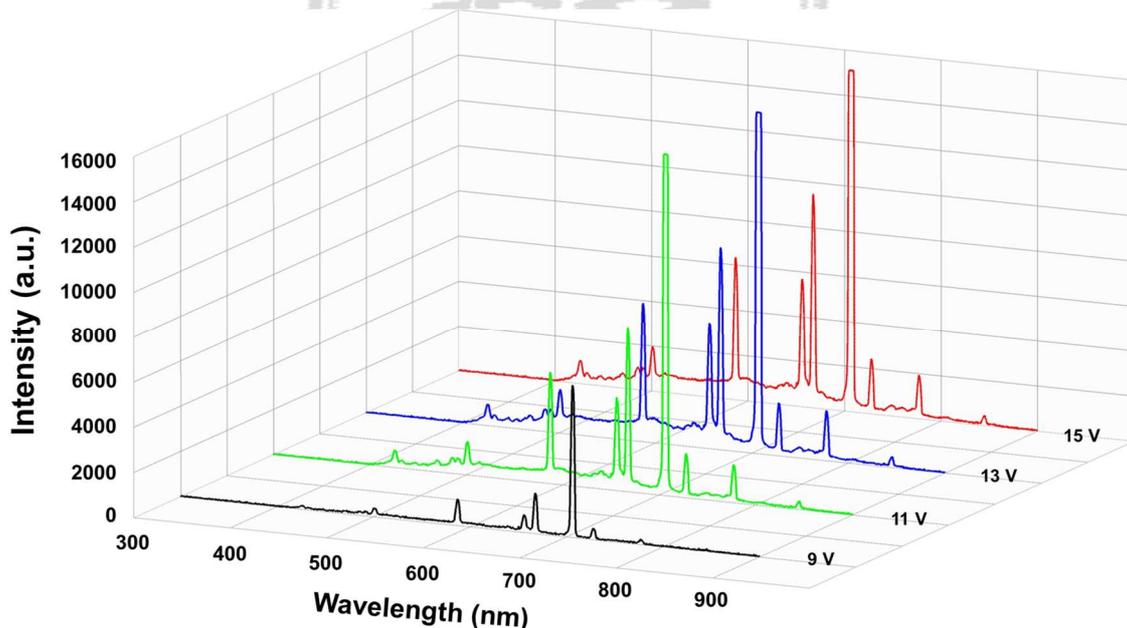


圖 4-2 使用內外徑為 6.0、8.0 mm 的石英管作為反應腔體之電漿光譜，其中工作氣體為氬氣，流量為 100.0 sccm。

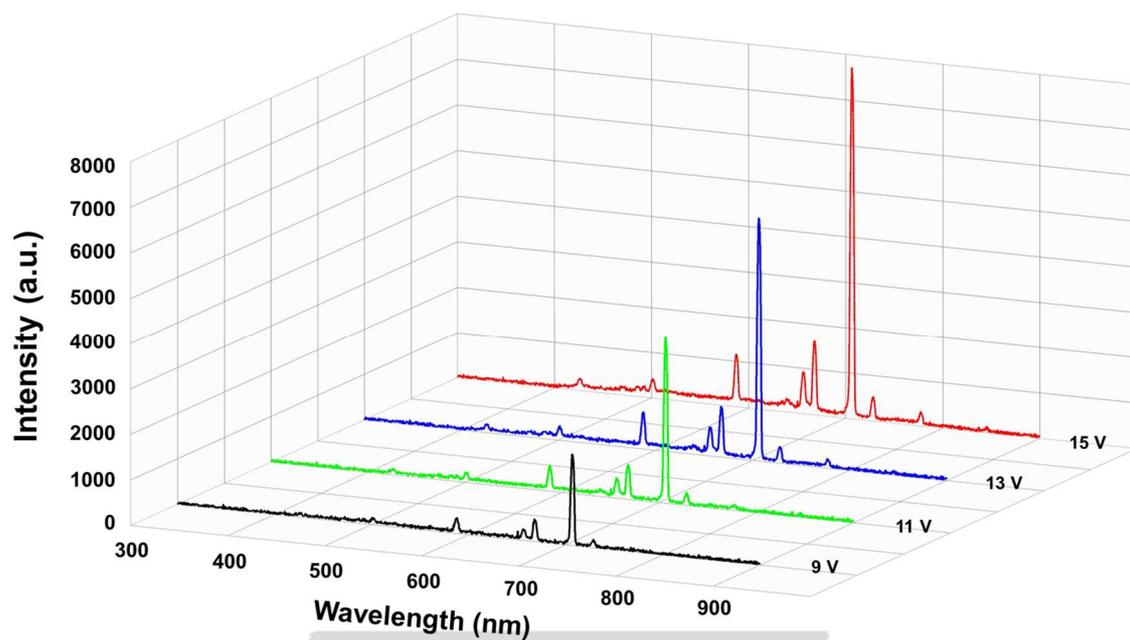


圖 4-3 使用內外徑為 8.0、10.0 mm 的石英管作為反應腔體之放射光譜，其中工作氣體為氬氣，流量為 100.0 sccm。

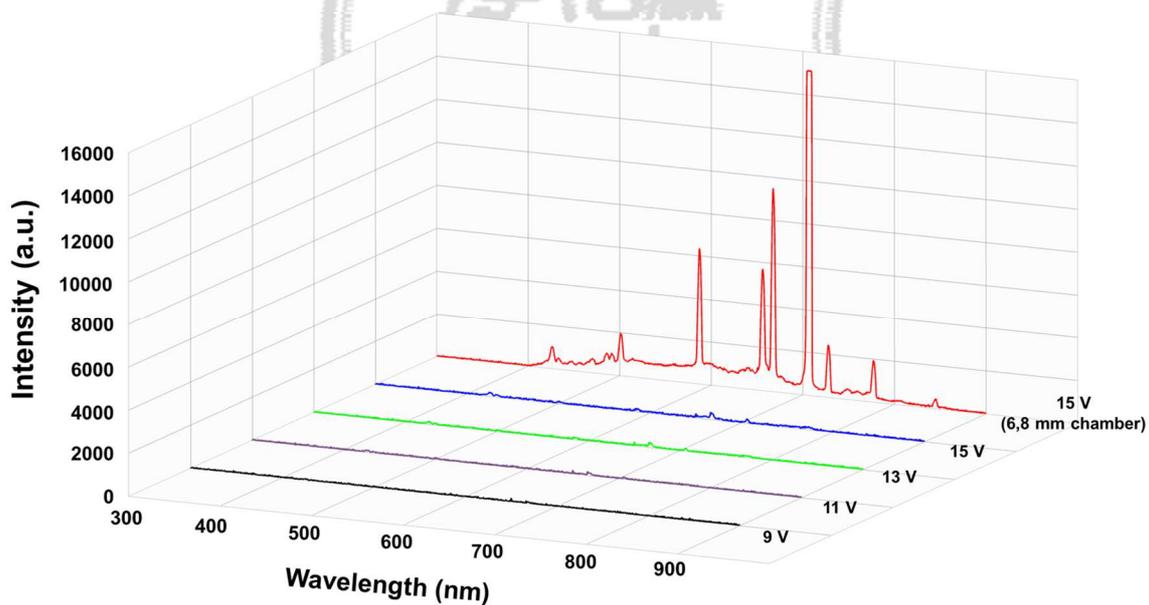


圖 4-4 使用內外徑為 10.0、12.0 mm 的石英管作為反應腔體之放射光譜，其中工作氣體為氬氣，流量為 100.0 sccm。

由於本研究的主要目的之一是降低導管處理的成本，而在電漿處理的過程中，氣體流量為相對重要的成本考量因素。因此，在確認完反應腔體的尺寸最佳化設計後，針對管徑為 6.0、8.0 mm 的電漿系統進行深入探討，量測和分析電漿放電所需的氣體流量，並且透過光譜驗證電性量測的結果。其結果如圖 4-5 所示。從圖中能夠看出，當氣體流量從 0.0 sccm 開始上升時，如圖中 1 號位置，測到的空載電壓為 2.4 kV，示波器顯示之波型呈現較無規律的弦波，此時電漿放電為局部的絲狀放電。接著，將流量調升至 20.0 sccm，所測到的輸出電壓和波型皆無明顯變化。當載氣流量上升至 40.0 sccm 時，雖然輸出電壓與波型皆無特別顯著的改變，但輸入功率開始緩慢上升，說明電漿放電形式逐漸在改變。而當進氣流量上升至 60.0 sccm 時，自製電源供應器之功率輸出劇烈上升，測量到的輸出電壓也產生明顯壓降並且波型變為較有規律的正弦波，此現象判斷為電漿放電從絲狀放電轉變成均勻的輝光放電。而隨著流量繼續升高，輸出電壓也隨之上升，而波型則趨於穩定。

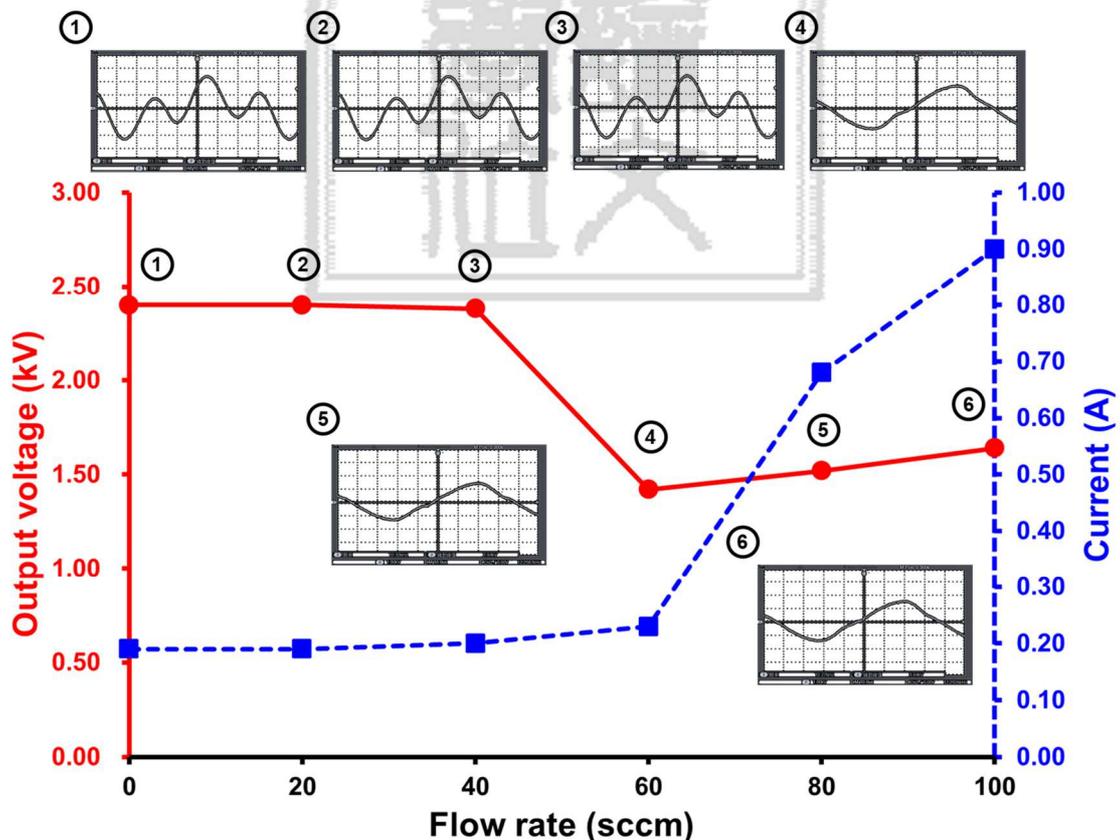


圖 4-5 不同流量之電漿放電電性量測。反應腔體為管徑 6.0、8.0 mm 的石英管，使用的工作氣體為氬氣，而自製電源供應器之輸出固定為 12.0 V。

上述之結果說明要達到穩定且均勻的電漿放電，氣體流量需要維持在大約 60.0 sccm 以上，而在圖 4-6 的電漿光譜中也得到驗證，從光譜的訊號強度以及特徵波峰可以看出，在氣體流量 0.0-40.0 sccm 皆無明顯訊號，而當氬氣流量加到 60.0 sccm 以上便能夠測到氬氣電漿的特徵峰值以及一定程度的訊號強度，因此在進行電漿處理時，建議氣體流量高於 60.0 sccm。

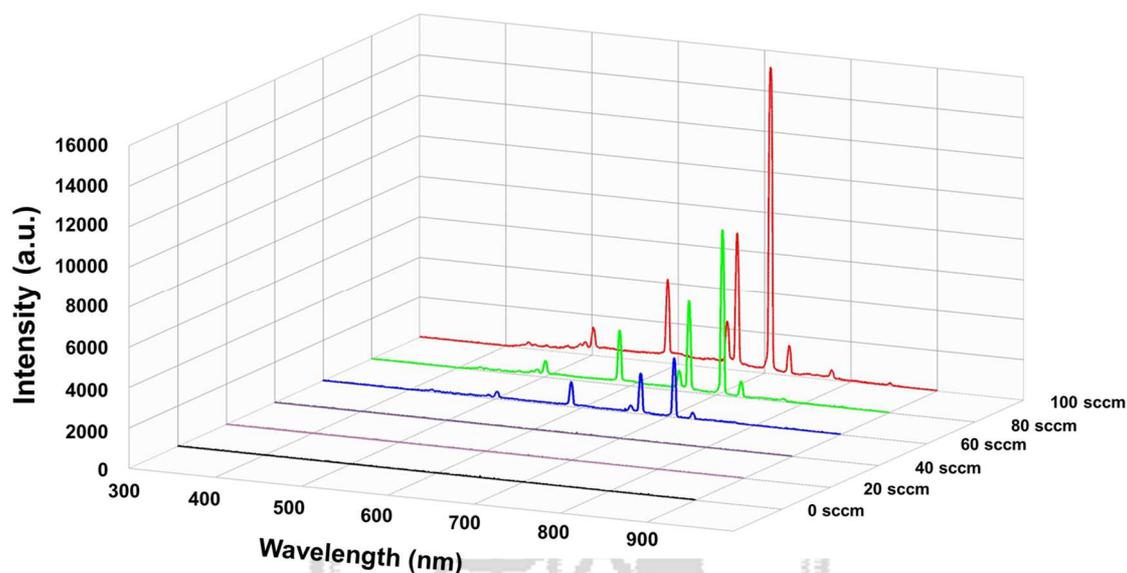


圖 4-6 不同流量之電漿放射光譜量測。反應腔體為管徑 6.0、8.0 mm 的石英管，使用的工作氣體為高純度氬氣，自製電源供應器之輸出固定為 12.0 V。

## 4.2 不同工作氣體的電漿特性分析

在進行電漿表面處理前，本節首先對 DBD 電漿的特性進行分析和討論，而經由不同反應氣體產生的自由基是處理導管表面的主要物質，因此使用發射光譜法驗證 DBD 電漿的輝光放電非常重要。量測的方式為將多模光纖插入管狀電漿系統中，並將光纖其放置在距離頂部約 50.0 mm 的兩個電極之間，收集並分析使用不同工作氣體生成的電漿放射光譜，圖 4-7 顯示了使用不同的混合氣體作為工作氣體時 DBD 電漿活性區的發射光譜，在本研究中主要的工作氣體是以氬氣為主的混和氣體，因此在放射光譜(Optical Emission Spectroscopy, OES)中觀察到與氬氣自由基相對應的重要信號，還可以在光譜中觀察到與摻雜的反應氣體相對應的自由基，像

是在氦氧混合氣電漿光譜中可以清楚發現氧的特徵波峰，以及氦氬混合氣的光譜中觀測到完整的氦訊號，如表 4-7 所示。電漿有效區域的發射光譜由波長 501.6 nm 的 He I 躍遷從  $3p^1P^0$  至  $2s^1S$ ，波長 587.6 nm 的 He I 躍遷至  $3d^3D \rightarrow 2p^3P^0$ 、波長 706.5 nm 的 He I 躍遷從  $3s^3S^1$  至  $2p^3P^0$  和波長 728.1 nm 的 He I 躍遷從  $3s^1S^0$  至  $2p^1P^0$ ；H $\alpha$  在 656.3 nm 躍遷從 2p 至 3d，OI 在 777.4 nm 處躍遷從  $3p^5P$  至  $3s^5S^0$ ，OI 在 844.6 nm 躍遷從  $3p^3P$  至  $3s^3S^0$ ，上述結果表明，本研究開發的管狀介電質放電電漿系統可以成功激發各種不同配方的工作氣體，並且有研究指出，若是在波長 313.0、335.0、355.0、355.0、355.0、373.0、378.0 和 403.0 nm 處觀察到特徵峰，則表明該放電區域中存在空氣且被認為是不乾淨的電漿放電[60]，而從純氦的發射光譜中未觀察到關於氦氣和氧氣分子的特徵峰，這表明醫用導管可以在良好控制的電漿環境中進行處理而沒有過多混雜的氣體分子存在。

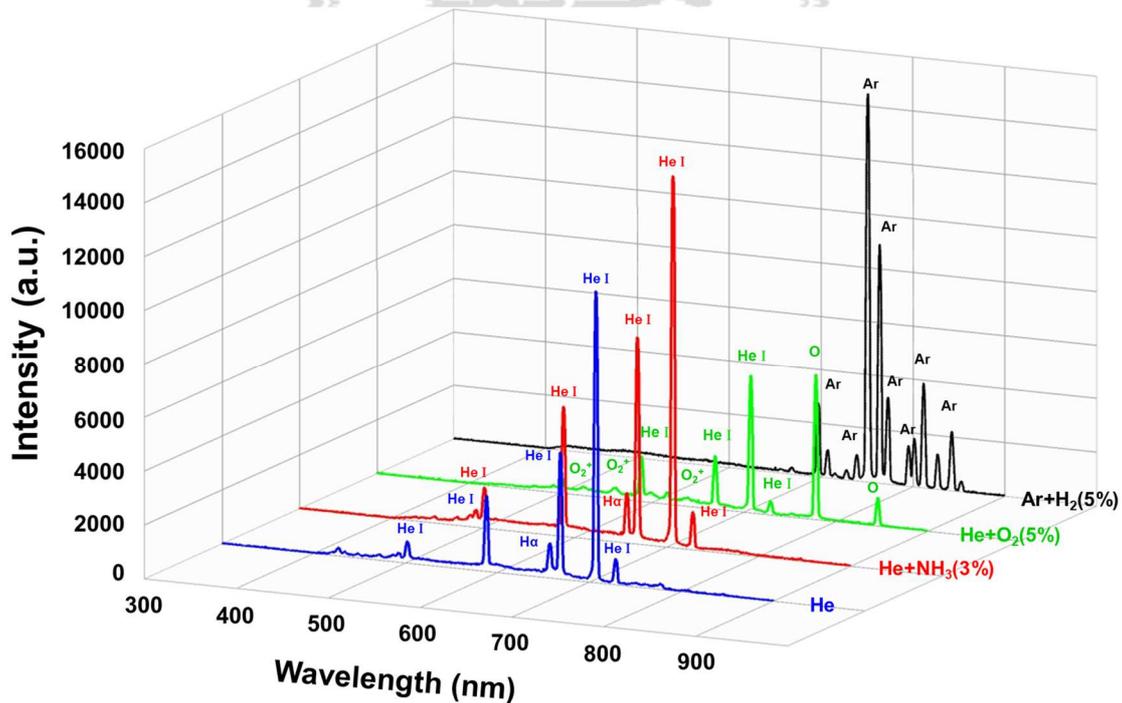


圖 4-7 使用不同氣體配方之電漿發射光譜。其中包括 He、He + NH<sub>3</sub>(3%)、He + O<sub>2</sub>(5%)和 Ar + H<sub>2</sub>(5%)混合氣體。

表 4-1 氬氣電漿光譜特徵峰值訊號。

Lower states	Transition	$\lambda$ (nm)	Lower states	Transition	$\lambda$ (nm)
1s <sub>5</sub>	2p <sub>2</sub> → 1s <sub>5</sub>	696.54	1s <sub>2</sub>	2p <sub>1</sub> → 1s <sub>2</sub>	750.39
	2p <sub>3</sub> → 1s <sub>5</sub>	706.72		2p <sub>2</sub> → 1s <sub>2</sub>	826.45
	2p <sub>6</sub> → 1s <sub>5</sub>	763.51		2p <sub>3</sub> → 1s <sub>2</sub>	840.82
	2p <sub>8</sub> → 1s <sub>5</sub>	801.48	1s <sub>4</sub>	2p <sub>2</sub> → 1s <sub>4</sub>	727.29
	2p <sub>9</sub> → 1s <sub>5</sub>	811.53		2p <sub>3</sub> → 1s <sub>4</sub>	738.40
1s <sub>3</sub>	2p <sub>2</sub> → 1s <sub>3</sub>	772.42		2p <sub>7</sub> → 1s <sub>4</sub>	810.37
	2p <sub>4</sub> → 1s <sub>3</sub>	794.82	2p <sub>8</sub> → 1s <sub>4</sub>	842.46	

### 4.3 系統溫度特性分析

一般而言，醫療用導管大多由線性熱塑性聚合物(例如 TPU，PVC，矽橡膠，PE 和 PTFE)所組成，而這些熱塑性聚合物通常具有熔點較低的特性，例如 PE 的熔點僅為 141°C，是上述提到的五種聚合物中最低的一種，然而，在電漿處理期間因電漿放電所產生的高溫，可能會導致導管的結構損壞或是材料特性改變，因此在進行電漿處理中有必要監控並測量電漿系統內的溫度，以評估醫療導管結構損壞的潛在風險。圖 4-8 顯示在不同的氬氣流速下，所測得介電質放電電漿系統的溫度曲線，由圖中可以觀察到，三種不同氬氣流量所測得之管內溫度在 600 秒內皆低於 160°C，而本製程對於醫療用導管的處理時間通常少於 100 秒，根據圖中顯示，在處理時間達到 100 秒時，三種氬氣流量之系統溫度皆不會超過 100°C，並且三種氬氣流量的溫度曲線結果差異不大。因此，使用本研究所開發的管型常壓介電質放電電漿系統處理導管，所產生的熱損傷風險不大。而綜合圖 4-5 的系統電性量測和圖 4-6 的電漿光譜量測結果，建議在進行導管表面電漿處理時，使用的工作氣體流量大於 60.0 sccm 是較理想的選擇。

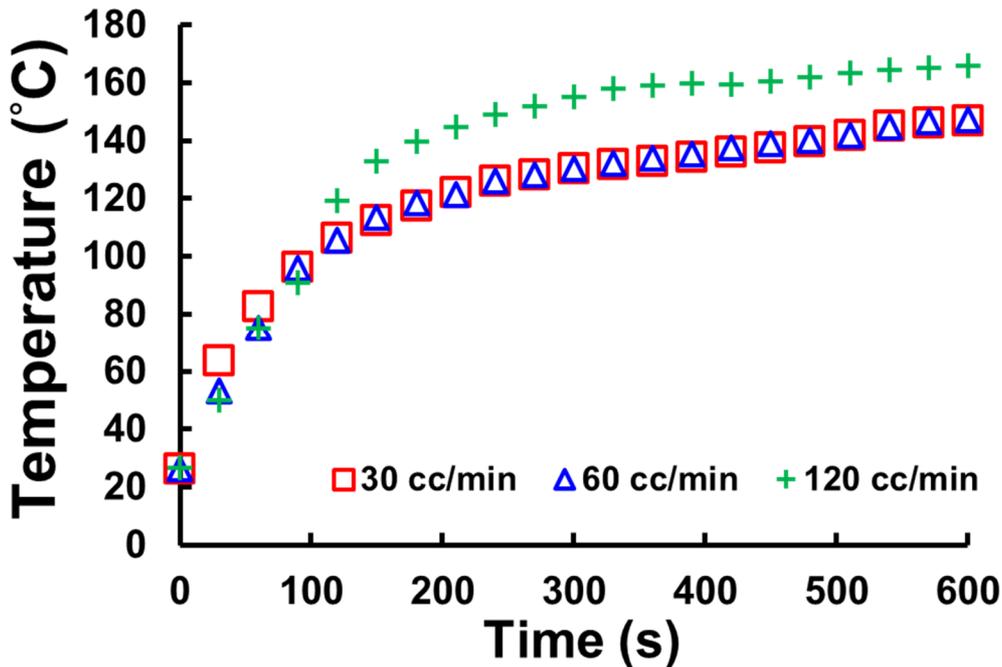


圖 4-8 在不同氮氣流速下之管型 DBD 電漿系統所測得的溫度曲線圖。

#### 4.4 表面接觸角量測

為了評估電漿處理後的高分子聚合物(矽橡膠，PE，TPU，PVC 和 PTFE)的表面能，使用實驗室自行架設的接觸角量測系統進行水接觸角量測。而電漿放電之氣體配方包括氮氣、氬氣(3%)、氬氧(5%)以及氬氫(5%)，流量為 100.0 sccm，以下將對不同工作氣體之電漿處理結果進行分析。

##### 4.4.1 不同氣體配方之電漿處理效能

首先對工作氣體為氮氣的電漿處理進行探討，其接觸角結果如圖 4-9 所示。在經過氮氣電漿處理數十秒後，矽橡膠、PE 和 TPU 顯示出較明顯的效果。有機矽聚合物最可能的表面改性機理涉及增加極性基團的表面濃度，即用二氧化矽層取代甲基。一般而言，當使用惰性氣體(如氬氣或氬氣)處理聚合物表面時，放電中存在的離子和紫外線光子會破壞 C-C 或 C-H 鍵，從而導致碳自由基的產生。這些形成的自由基將與聚合物鏈附近的自由基反應，導致在聚合物表面形成穩定的交聯網

絡。然而，當放電中存在氧痕跡時，原子氧也可以產生自由基，並且聚合物表面上的自由基也可以與氧反應，導致引入氧官能團[61]。經過電漿處理後，有機矽的氧官能基數量增加與水接觸角的減小有關[62]，這部分會在後面傅立葉轉換紅外光譜量測結果證實。而對於 PVC 和 PTFE，其水接觸角則幾乎保持恆定或以較慢的速率減小，這表明使用氬氣電漿僅能活化有限的親水基團在 PVC 和 PTFE 的表面。而在圖 4-10 也觀察到與氬氣電漿處理效果類似的現象。根據圖中的水接觸角量測結果，氬氣電漿顯示出對於除了 PTFE 以外的其他四種材料具有較佳的效果，其中對於矽膠的表面潤濕具有最佳的效果，在經過 40 秒的氬氣電漿處理後，其接觸角下降至幾乎為 0 度，說明更多氧氣的加入將增加親水官能基的產生，因此對於高分子導管的處理效能也較高。而 PTFE 由於是高分子中表面能最低的一種材料，因此在以上兩種氣體配方均無法有效降低其接觸角角度。以下將對其餘兩種氣體配方進行分析。

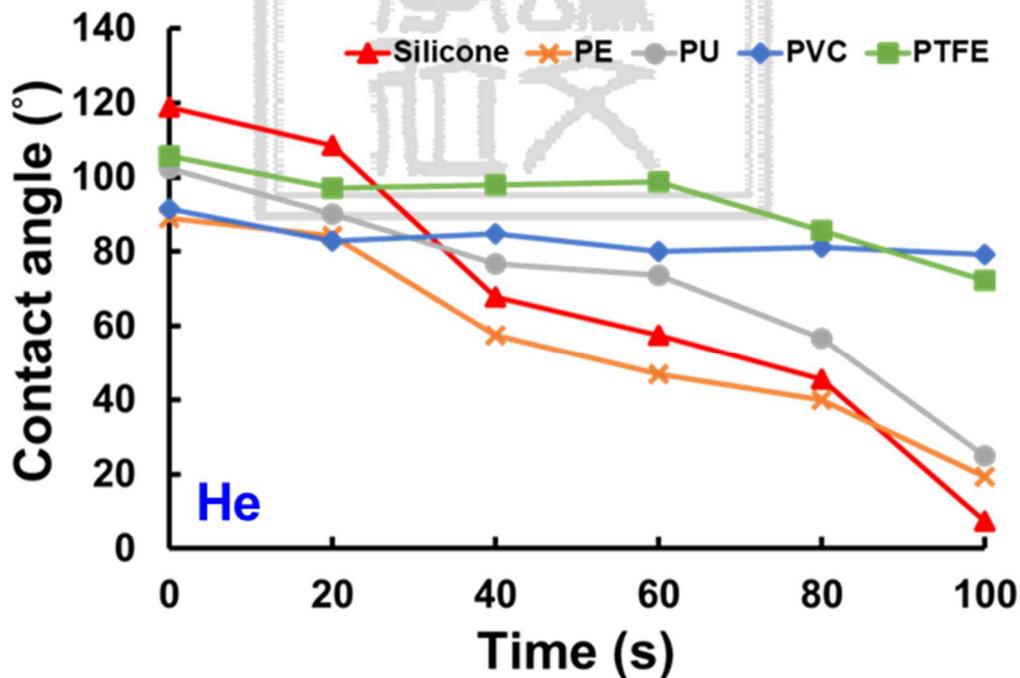


圖 4-9 使用氬氣電漿處理矽橡膠、PE、PU、PVC 和 PTFE 的水接觸角量測。

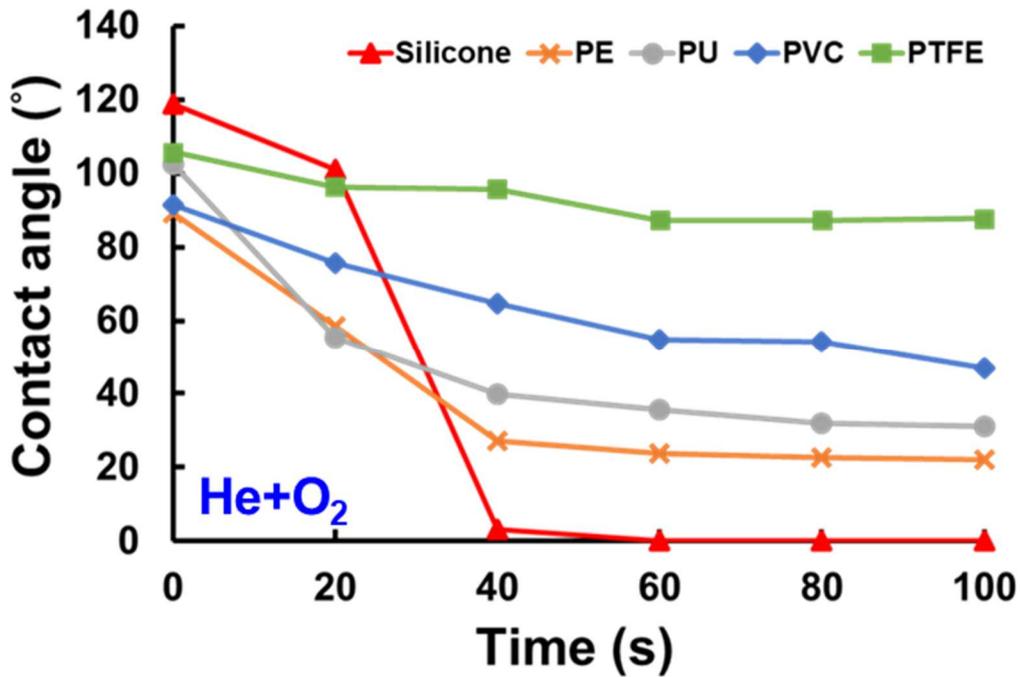


圖 4-10 使用氦氧電漿處理矽橡膠、PE、PU、PVC 和 PTFE 的水接觸角量測。

圖 4-11 為使用氦氮電漿進行表面處理之水滴角量測結果。對於氦氮電漿處理，有研究指出，經過處理之高分子能夠檢測到碳氮化合物、烯烴類型的碎片以及可能的胺基團的增加[63]，而材料表面的重組不僅是通過電漿處理接枝到其上的極性基團數量的函數。因此，可以解釋在電漿中只有少量氮(<5%)的情況下觀察到的穩定性增加表面極性基團的遷移率較低，表面潤濕性穩定性的研究可以再次視為表面交聯作用的間接證據。在 He + NH<sub>3</sub> 電漿混合物中，交聯和官能化同時發生，但是只有在放電中引入少量百分比的氮(<5%)時，這兩種機理之間的折衷才是最佳的[64]，而本研究使用之氮的百分比為大約 3%，從結果可以看到，PU 對於氦氮電漿較有顯著的官能化效果，而其餘材料的水接觸角僅有稍微下降的趨勢，說明氦氮電漿對於 PU 類導管具有相對其餘材料較佳的反應，然而，其電漿與材料表面所產生的官能基變化在目前尚不清楚。由於氦氮電漿對於矽橡膠、PE、PU、PVC 和 PTFE 的處理效果均不到理想，因此在後續的實驗中，將不深入進行探討。

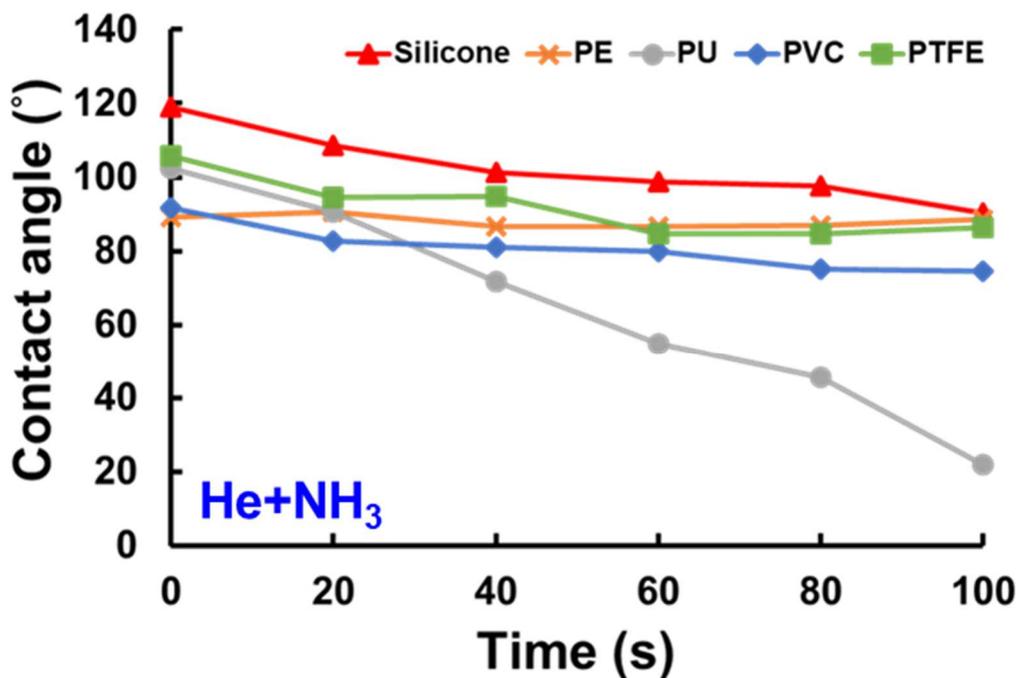


圖 4-11 使用氦氬電漿處理矽橡膠、PE、PU、PVC 和 PTFE 的水接觸角量測。

研究指出，氦氣電漿中  $N_2^+$ 、 $N_2$  和 O 官能團的強度遠高於氬電漿流[65]，因此，氬電漿的親水改性效果會優於氦電漿。而此結果也在本實驗中證實。結果如圖 4-12 所示，使用氦氬電漿處理矽橡膠、PE、PVC 和 PTFE 皆無顯示出特別有效的成果，然而氦氬電漿對於 PU 的處理效果則較為顯著，根據前人的研究推測，在電漿反應過程中，自由基首先通過從聚合物鏈中提取氬來產生，然後聚合物自由基將用於形成官能團之氣體所產生的自由基結合。當使用氦氣作為工作氣體時，由於氦氣是稀有氣體，不會形成氣體自由基，因此它只能產生聚合物自由基，如 Alves 等人在研究中發現，氦氣電漿處理過的表面上幾乎沒有發現氧官能團[66]。但是，當在進行電漿處理時，電漿可能在反應腔體表面吸收水分子，而水會蒸發並破碎成羥基、氧氣，進而通過電漿放電產生氬自由基，這些自由基將與待處理物反應產生氧官能團。根據以上結果推論，本研究所開發之常壓電漿系統在進行導管表面處理時，殘留在腔體表面的水氣可能會形成氬自由基，進而與材料發生反應。

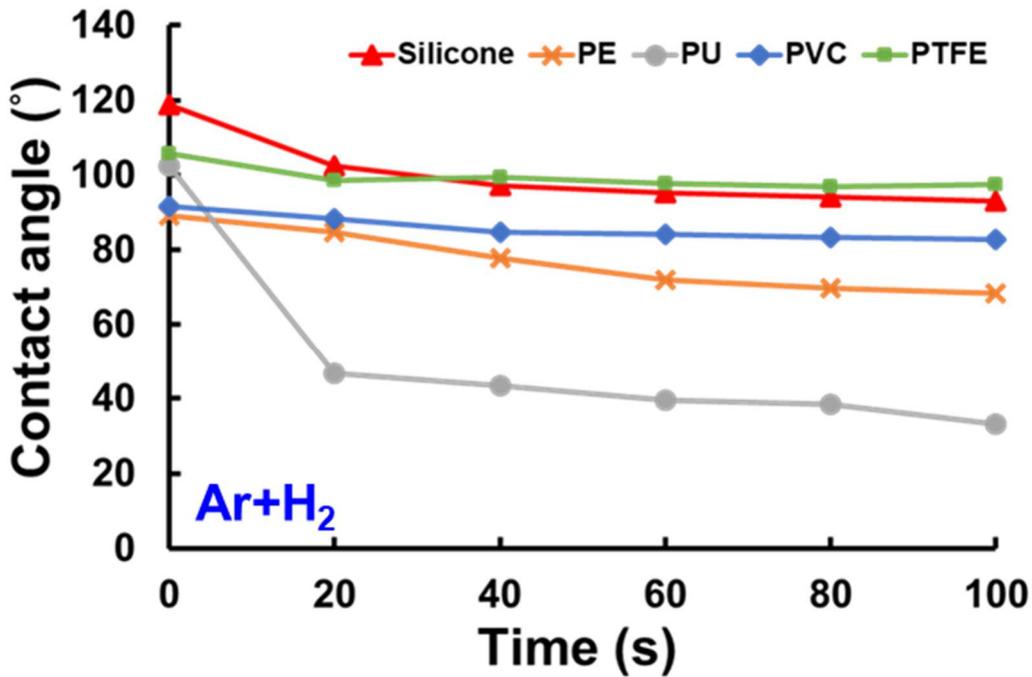


圖 4-12 使用氬氫電漿處理矽橡膠、PE、PU、PVC 和 PTFE 的水接觸角量測。

#### 4.4.2 電漿活化之表面特性回復量測

電漿處理對於表面改質的效果在前一節已被證實，然而隨著與空氣接觸的時間愈長，經過活化的材料表面會逐漸恢復，換言之，一般電漿表面處理並非使材料永久改性的一種方法，經過電漿處理的表面始終會返回其未處理的狀態，這將導致材料的表面性能從親水性逐漸恢復為疏水性。而對於一般醫用導管的生產過程，表面活化與潤滑塗層之間的製程時間差為五分鐘以內。在這方面，本研究監測水接觸角在經過電漿處理後之 30 分鐘內的變化以評估處理過之表面的回復行為。其結果如圖 4-13 所示，從圖中能夠看出，在電漿處理過的表面上可能存在永久性的變化，與未處理過的表面相比，所有處理過的高分子聚合物均顯示出較低的接觸角角度，與純氬氣和氬氧混合氣相比，含氬氣的氣體配方表現出較差的性能，如圖 4-13(B) 所示。然而，PU 在含氬分子之氣體配方中的回復速率相對較慢，推測氬分子對於 PU 類的材料結構具有較佳的活化效果，如圖 4-8(D) 所示。而含氧之電漿則顯示出對矽橡膠和 PE 的優異處理效果，並且對於其餘材料也都有不同程度的處理效果。

然而，與使用純氦氣的電漿處理相比，其表面回復的速度反而較快，尤其是處理效果最佳的矽橡膠管，其表面回復速度在處理結束後的 5 分鐘內是以斜率較大之趨勢回復，如圖 4-8(C)所示。因此，在進行導管潤滑塗層塗佈製程時，建議在電漿處理後的 5 分鐘內完成。

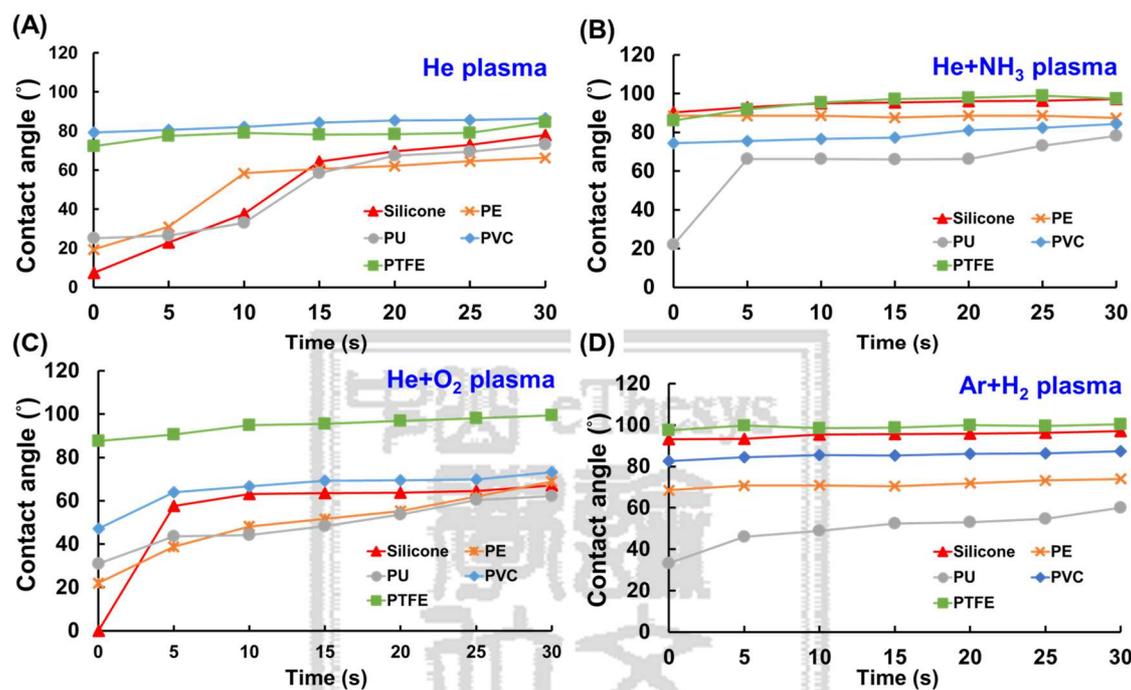


圖 4-13 經過不同氣體配方之電漿處理過的表面回復性量測(A)He；(B)He + NH<sub>3</sub>；(C)He + O<sub>2</sub>；(D)Ar + H<sub>2</sub> 混合氣體。

## 4.5 FTIR 表面官能基量測

在前一節針對導管處理的效果進行水接觸角量測，而結果顯示，經過處理之材料接觸角皆有降低的趨勢，而其中使用氦氣電漿處理矽膠的效果是相對最顯著的，因此，為了更加確認電漿活化的機制和表面官能基的變化，使用傅立葉轉換紅外光譜對電漿處理前後的矽膠進行官能基分析。結果如圖 4-14 所示，首先在波數 3750-3500 cm<sup>-1</sup> 能夠得到峰值訊號，其所對應的鍵結為 O-H 親水官能基，比較處理前後的訊號強度可以看出，經過電漿處理的矽膠具有較強的親水官能基訊號，其代表的

意義為較佳的親水性，另外在波數  $950-810\text{ cm}^{-1}$  可以觀察到紅色曲線(處理後)和藍色曲線(處理前)的差異，處理後的矽膠具有較強的 Si-OH 親水官能基，而在波數  $1390-1310\text{ cm}^{-1}$  的 O-H 光譜訊號也是有所提升。然而，從圖中也可以看出 C-H 訊號的增強，推測是兩種樣品的厚度未定義清楚，造成 FTIR 結果產生誤差。而根據兩種樣品的 Si-OH 親水官能基訊號之差異，能夠驗證水接觸角的實驗結果，並且證明本研究所開發之常壓 DBD 電漿系統能夠有效處理高分子導管材，賦予材料表面親水性，以利後續親水塗層塗附。

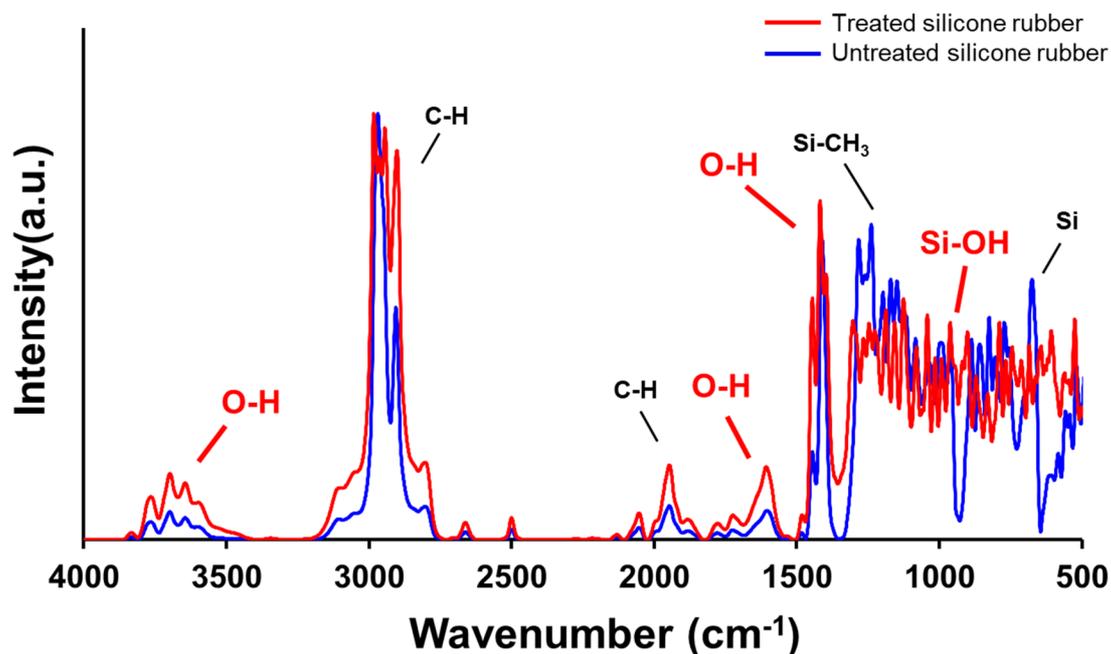


圖 4-14 電漿處理前後之矽橡膠傅立葉轉換紅外光圖譜。經過電漿處理的矽膠導管表面顯示出較強的親水基團訊號。

本研究也對電漿處理前後之 PE 管進行 FTIR 量測，其結果如圖 4-15 所示，傅立葉紅外光光譜圖常見的峰值訊號皆能在圖中清楚看到，如  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  之 C-H 官能團、 $1500-1300\text{ cm}^{-1}$  之 C-H 官能團以及  $731-720$  之 C-C 官能團皆能夠在結果圖中觀察到。然而，處理前後之 PE 並沒有顯示出太大的差異。推測為電漿處理效果會隨時間回復，導致處理過之表面在測量時已回復，雖然處理完之樣品都有立即

浸泡至水中以保持處理效果，但仍有回復的風險。並且由於電漿處理的效果通常僅在材料的表層，作用範圍大約是表面下數百個 Å 至 10.0 μm 之深度，所以透過穿透式紅外光光譜儀進行量測，較不容易看到差異較大的峰值訊號。

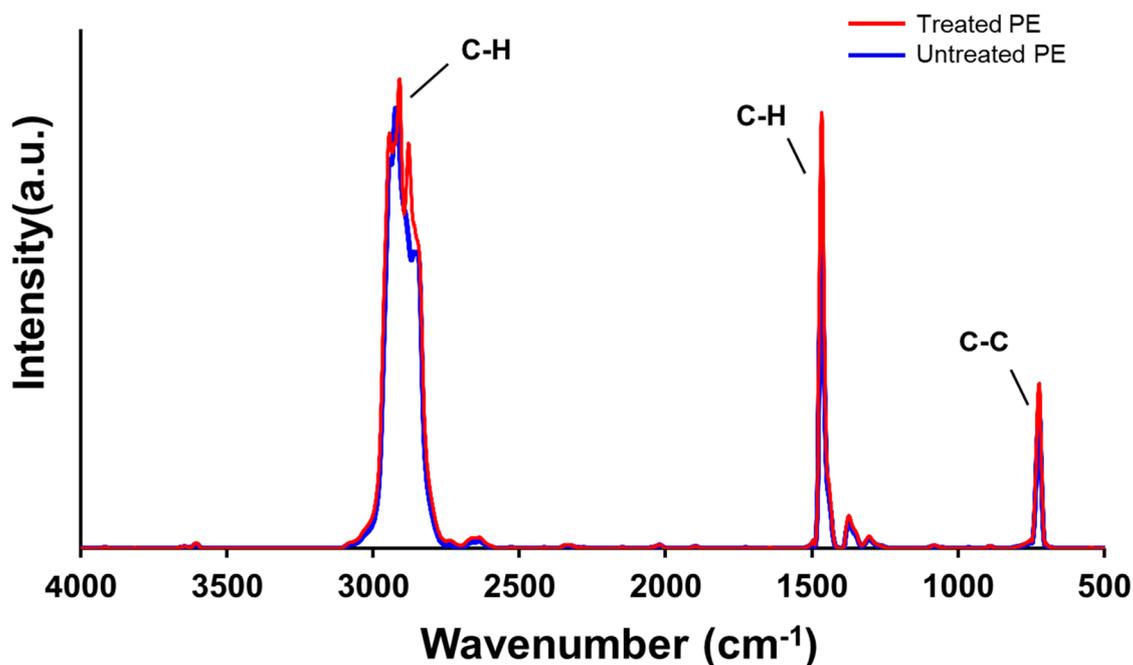


圖 4-15 電漿處理前後之矽橡膠 FTIR 圖譜。

#### 4.6 螢光顯微鏡斷面觀察

TPU 導管在經過電漿處理後，使用含有水溶性丙烯酸樹脂的潤滑劑浸塗，並使用 50.0 W 之紫外光燈模組進行照射固化，在經過剪裁適當大小約 2.0-3.0 cm、包埋在環氧樹脂中以及自動研磨機研磨光後，進行潤滑塗層的螢光顯微鏡觀察。為了確認導管表面上的潤滑塗層厚度，在其中摻入濃度為  $10^{-3}$  M 的螢光染料，用於方便在螢光顯微鏡下觀察，在經過汞燈模組的照射後，由於潤滑塗層經過染色處理，所以能夠在螢光顯微鏡下清楚顯示，其結果如圖 4-16 所示，圖中顯示了在環氧樹脂中包埋的導管截面形貌，從圖中可以看出，未經電漿處理的 TPU 導管僅在環氧

樹脂中散佈有微量螢光痕跡，表明潤滑塗層未成功附著在導管表面。反之，經電漿處理過的導管，在其表面上顯示出顯著的螢光層，說明潤滑塗層成功附著在材料表面。對於用氧電漿處理過的導管，觀察到約  $20.0\ \mu\text{m}$  的塗層，該塗層厚度相較於其他氣體配方之電漿處理過的導管厚，表示氧電漿在處理導管表面具有顯著的效果，而其餘不同氣體配方的電漿也具有一定程度的效果。

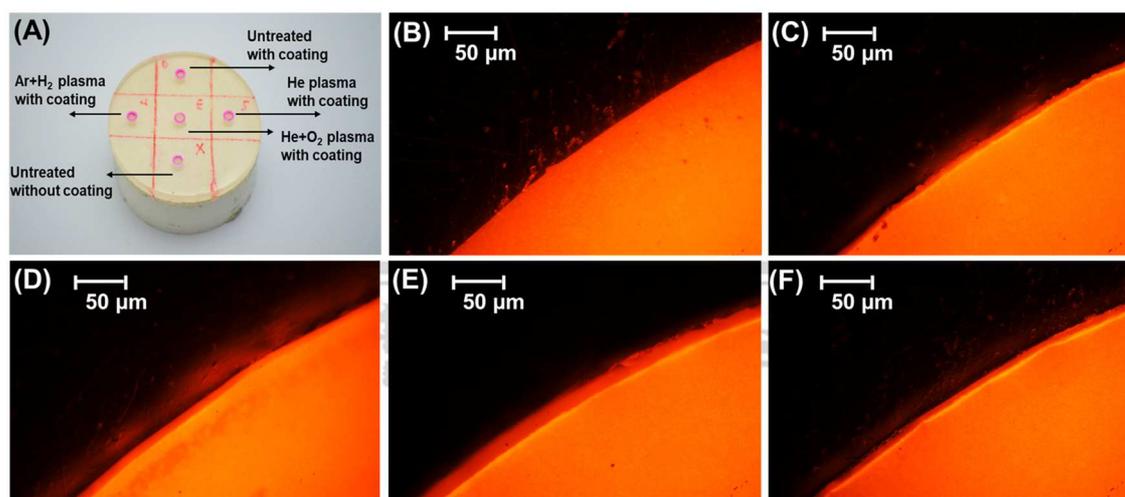


圖 4-16 使用螢光顯微鏡觀察 TPU 導管的斷面。(A)將導管包埋在環氧樹脂中並經過研磨拋光；(B)未經電漿處理且未塗附圖層；(C)未經電漿處理但具有塗層；(D)氬電漿處理並塗附塗層；(E)He + O<sub>2</sub> 電漿處理並塗附塗層；(F)Ar + H<sub>2</sub> 電漿處理並塗附塗層。

## 4.7 導管潤滑性能量測

最後，本節將針對塗附潤滑塗層之導管性能進行探討，包括電漿處理前後，潤滑塗層的黏附效果，以及不同氣體配方的電漿處理對於增進潤滑塗層性能的效果，最後是不同電漿處理時間對於塗層應用的影響。導管在血管壁上施加的摩擦力會引起血管收縮症狀和傷害[67]，而缺乏光滑表面的導管也可能引起生物堆積，最終導致阻塞，因此，有必要量測具有潤滑塗層之醫療用導管的摩擦行為以及動摩擦係數。以下將主要針對上述提到的兩種摩擦力量測進行分析。

#### 4.7.1 摩擦行為量測

在使用螢光顯微鏡確認塗層形貌後，測量 TPU 導管的摩擦行為。比較未經電漿處理和經過電漿處理，並皆上有塗層的 TPU 導管之摩擦行為。圖 4-17 顯示了上述兩種 TPU 導管的摩擦力響應與位移的關係圖，其中虛線表示未經處理的 TPU 導管，而實線為經過氬氧電漿處理並塗附光滑塗層的 TPU 導管。結果表明，對於是否經過電漿處理，摩擦行為具有極大的差異。從圖中可以看到，經過電漿預處理的導管具有較佳的摩擦曲線，隨著位移的增加並沒有大幅度的變化，說明其潤滑塗層具有較佳的穩定性。反之，未經電漿預處理的導管則表現出較差的摩擦行為，其摩擦曲線在初期便大幅升高，在位移 15.0 mm 時達到最高 1.5 N 的受力，這是因為塗層不夠牢固導致脫落，亦或是塗層基本沒有附著在導管表面。而根據前一小節的螢光顯微鏡斷面觀察結果，導管在塗層塗佈前沒有經過電漿的官能化，因此潤滑塗層無法有效附著是最大的原因。整體而言，處理過的導管相較於未處理的導管，摩擦力大約下降 5 至 7 倍。而此潤滑塗層之所以能夠降低摩擦力，其原理主要是，水凝膠的性質在液體環境中部分可溶，並且會在導管表面和器官上皮組織之間形成凝膠狀潤滑層。潤滑層的形成顯著降低了導管表面的摩擦力。而結果也證實，電漿處理的確能夠增強潤滑塗層的黏附性並降低動摩擦力。

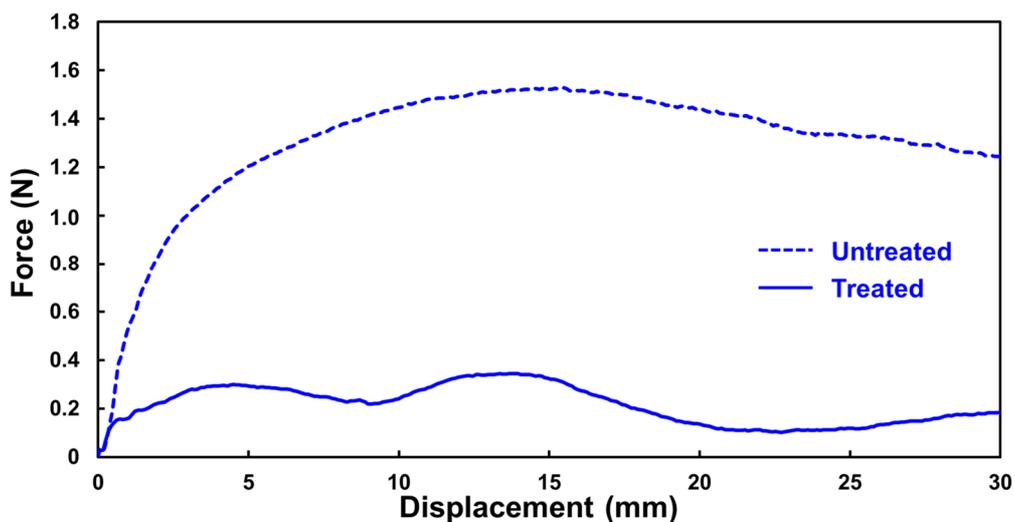


圖 4-17 未經處理(虛線)和經過 100 秒氬氧電漿處理(實線)之 TPU 導管摩擦力及位移之間的關係圖，以上兩種導管均塗有光滑塗層。

在量測完 TPU 導管的表面摩擦曲線後，針對上面量測過接觸角的四種材料(包括矽膠、PE、PVC 和 PTFE)也實際進行摩擦曲線量測，其結果分別如下圖 4-18(A)至 4-18(D)所示，從圖 4-18 能夠觀察到電漿處理前後的矽膠導管摩擦行為，在一開始的位移階段，經過氬氧電漿處理之矽膠導管呈現較穩定的摩擦行為，且與矽膠墊片之間的摩擦力也較低。然而，隨著量測位移的增加，處理過的矽膠導管摩擦力也逐漸增加，並在位移達到約 23.0 mm 處，其受力大於未處理過之導管，而平均之受力大約為未處理過之導管的 0.4 倍。根據此結果，推測是浸塗法的製程步驟較無法控制塗層的厚度，因此可能導致潤滑層厚度不均的問題，過厚的塗層較容易隨著位移增加被摩擦測試墊片拉扯，進而造成較大的受力結果。而在圖 4-18(B)可以看到較明顯的 PE 管處理效果，經過氬氧電漿處理相較於未經處理的 PE 導管顯示出較穩定的摩擦行為，其中未經處理的 PE 管在量測位移大約 18.0 mm 處便受到超過機台限制的 2.5 N 摩擦力，反之，處理過的 PE 管表面與塗層的接著較佳，摩擦力大約維持在 0.5 至 0.8 N 之間，平均也僅是未經處理的 0.3 倍左右。PVC 管的摩擦行為量測結果如圖 4-14(C)所示，從圖中同樣能夠看出處理前後的差異，未經處理的 PVC 管在測試前期便呈現較劇烈的摩擦受力，說明若未經電漿處理，其潤滑塗層較不穩固，平均摩擦力是大概為處理過之 PVC 管的 2.5 倍，因此，在進行潤滑塗層塗附前，若事先將表面經過電漿預處理，能夠使上完塗層後之 PVC 表面摩擦力下降至未經處理的且所測得的摩擦曲線也較為不穩定。最後，比較未經電漿處理和經過電漿處理，並皆上有塗層的 PTFE 導管之摩擦行為，其結果如圖 4-18(D)所示，在接觸角量測時，氬氧電漿對於 PTFE 管的處理效果不彰，其水滴角只有微小的降低，而在摩擦力量測也能夠看到，經過電漿處理以及塗附有潤滑塗層的 PTFE，其在量測位移期間所受的平均摩擦力，大概為未經處理並塗附有潤滑塗層之 PTFE 的 0.7 倍，其效果較無其他材料顯著，這也對應到前述接觸角量測之量測結果。

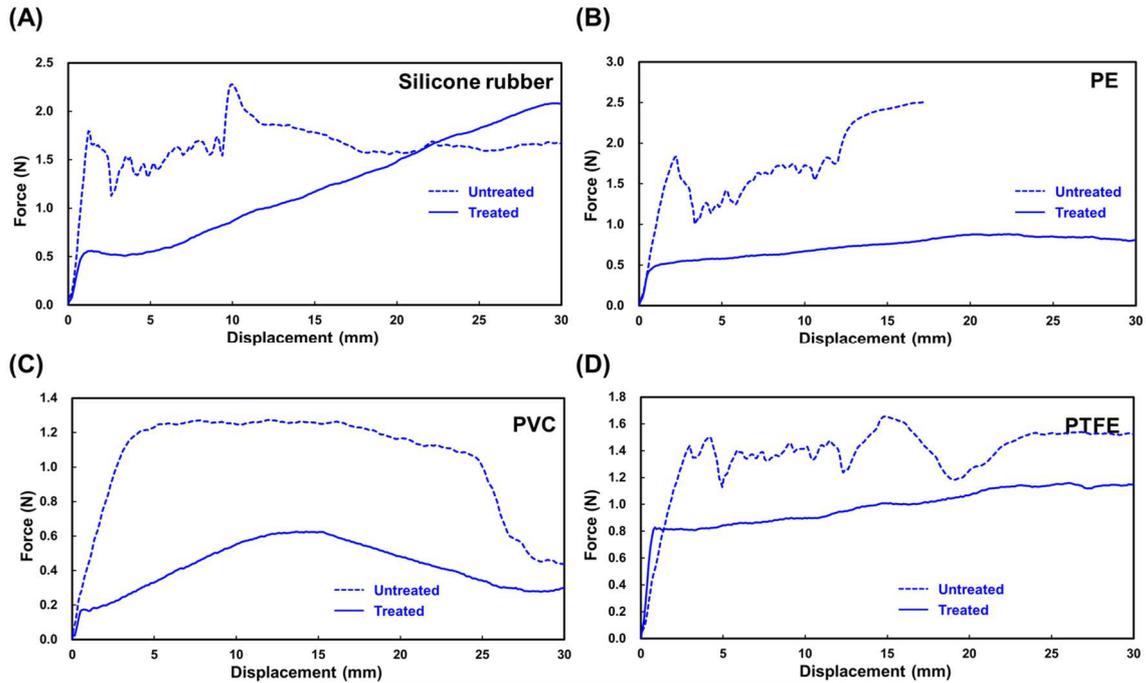


圖 4-18 未經處理(虛線)和經過 100 秒氮氧電漿處理(實線)之導管摩擦力及位移之間的關係圖，以上四種導管皆經過潤滑塗層塗佈，分別為(A)矽膠(B)PE(C)PVC(D)PTFE。

#### 4.7.2 動摩擦係數量測

在前一小節中，摩擦行為曲線已經確認電漿對於增加塗層黏附性具有良好的效果，而在水接觸角以及傅立葉轉換紅外光譜量測結果也都證實，本研究所開發之常壓電漿系統能夠有效增加材料的表面親水性，因此，在這一小節中將探討不同氣體配方之電漿處理，對於增強潤滑塗層黏附程度的影響，以及不同處理時間是否會影響後續的塗層應用結果。首先，分別使用反應氣體為氮氣、氮氧混合氣以及氫氮混合氣之常壓 DBD 電漿，對 TPU 導管進行表面處理，並將潤滑塗層塗附在導管上，最後進行動摩擦係數測試，其結果如圖 4-12 所示，圖 4-19 顯示了在不同工作氣體的電漿處理下，無塗層和具有潤滑塗層之 TPU 導管的動摩擦係數，實際在測量時，將同一根導管進行 5 次摩擦試驗，並且將 5 次測量所得到之摩擦係數取平均值。結果表明，塗有潤滑塗層的 TPU 導管，測得的動摩擦係數顯著降低，其值

大約介於 0.10-0.15 之間，而相較於未經處理之 TPU 導管的動摩擦係數為 0.38，使用氬氣電漿處理並塗有潤滑層的 TPU 導管下降至 0.13，僅為原未經處理之導管的 1/3。使用不同氣體配方之電漿處理效果並沒有顯著的差異，由於電漿在本研究中主要扮演類似催化劑的效果，因此，根據結果推測，電漿表面活化確實在整個塗層塗佈中扮演重要角色，能夠顯著增強導管的表面潤滑性以及親水性，而在前面章節之水接觸角的量測結果也顯示，此動摩擦係數量測所使用的三種氣體配方，對於 TPU 這類的材料皆具有一定程度的處理效果。所以，此動摩擦係數試驗的結果也與前面所提及之實驗結果吻合，證實電漿表面處理在整個塗佈製程中，能夠提供親水官能基，無論是使用何種反應氣體的電漿處理，均能達到潤濕導管表面的效果，而在本研究所開發之導管潤滑塗層塗佈製程中，綜合前面章節的量測結果，使用反應氣體為氬氣或是氬氧混合氣的電漿處理是較佳的選擇，而電漿處理的時間對於處理效果的影響將會在下一段進行說明和探討。

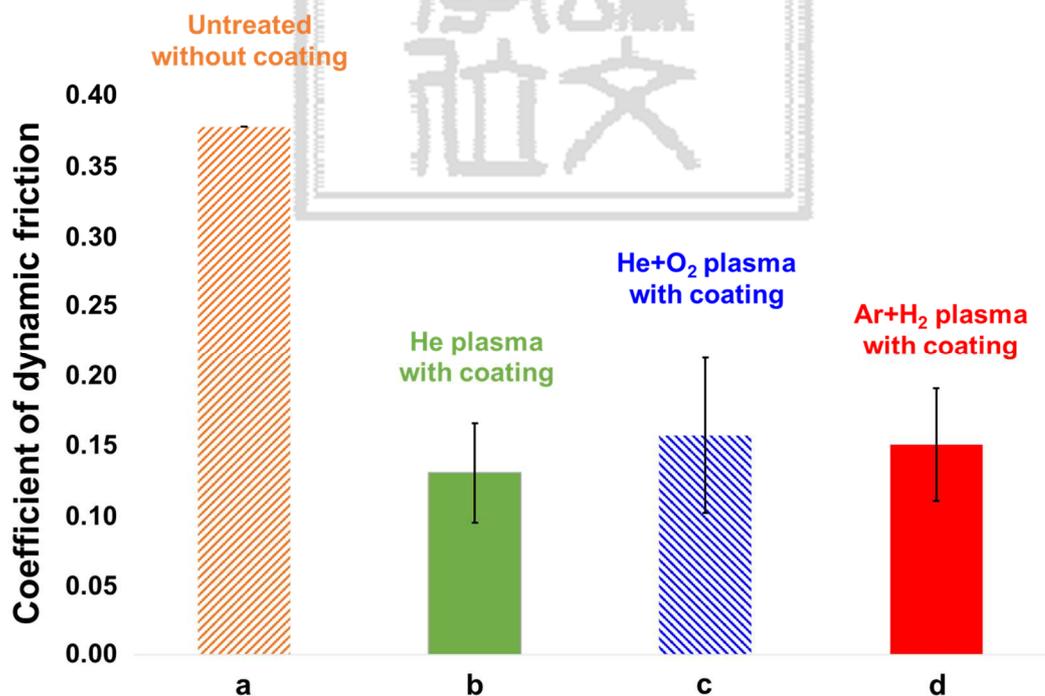


圖 4-19 不同氣體配方之動摩擦係數量測。包括在氬氣、氬氧混合氣以及氬氫混合氣之電漿處理下，無塗層及含有塗層之 TPU 管的動態摩擦係數量測。

在測試完使用不同氣體配方之電漿處理下，無塗層及含有塗層之 TPU 管的動態摩擦係數的量測後，針對不同氣體配方以及不同工作氣體流量的處理效果進行比較，並分析不同參數間的結果差異。圖 4-19 顯示不同處理時間分別為 20、40、60、80 和 100 秒的 TPU 潤滑塗層的動摩擦係數的測量結果，結果表明測得的動摩擦係數與電漿處理時間之間沒有顯著關係，儘管電漿處理在導管上產生表面性質的永久變化，並顯著增強潤滑塗層的黏附性，由於在本研究中所使用的潤滑塗層，是由部分溶解在液體環境中的商用水凝膠製作而成。另外，在塗覆潤滑塗層時，難以控制浸塗所造成的厚度差異和 UV 固化過程的條件。因此，具有潤滑塗層的 TPU 導管的測量摩擦係數存在顯著的變動。而根據測量結果可以得出結論，電漿處理在 20 秒便具有效激活導管表面的效果，並且能夠增強潤滑塗層的附著性能，而不同氣體配方對於 TPU 導管的處理效果是差異不大。因此，在進行 TPU 導管的表面潤滑以及電漿處理時，使用氦氣、氬氧和氬氫混合氣皆能有效增進潤滑塗層的被覆性，並且能夠在低於 100 秒內的處理時間內達到表面活化的效果。

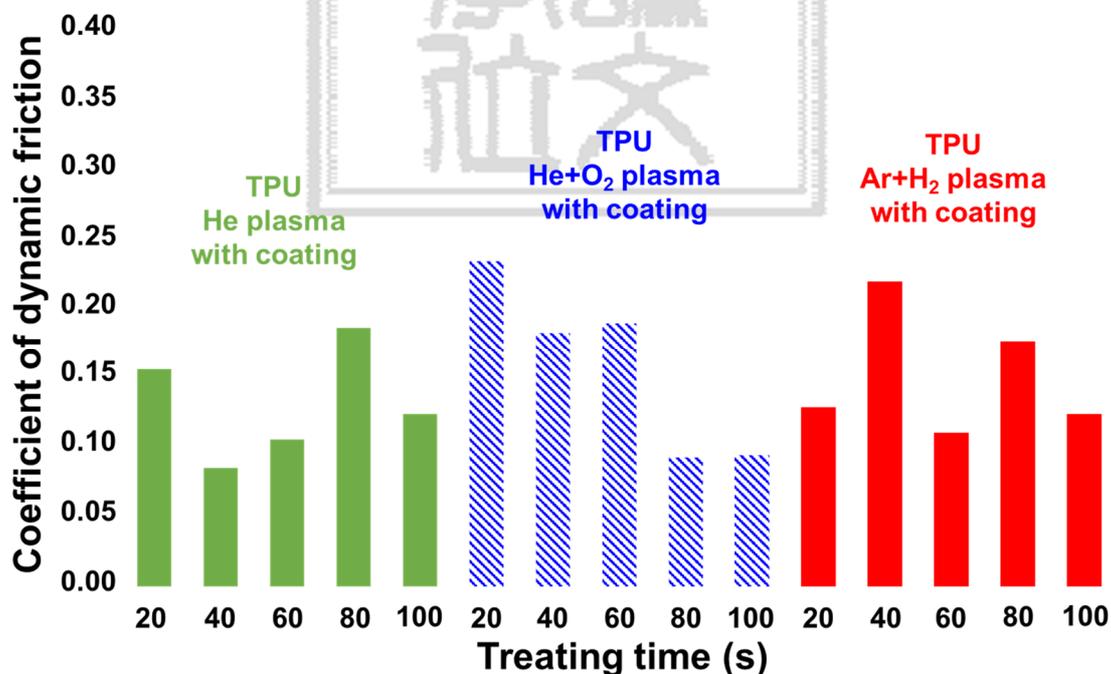


圖 4-20 不同電漿處理時間之動摩擦係數量測。TPU 導管經過不同處理時間以及不同氣體配方的電漿處理，並塗附潤滑塗層後所測得的動摩擦係數，其中處理時間分別為 20、40、60、80 和 100 秒。

## 第五章 結論與未來展望

### 5.1 結論

在本研究成功開發創新管型常壓介電質放電電漿系統於醫療用導管潤滑塗層被覆處理之應用。其中電漿系統所使用之半封閉設計，讓系統能夠在微負壓的環境下運作，大幅降低製程所需之工作氣體的流量，且同軸同心圓的設計能夠對導管內外同時進行電漿處理。另外，系統之中心電極帶有不鏽鋼鉤的設計，使導管能夠在處理前後進行快速的裝卸載，對於製程的時間成本能夠大幅降低，並且有利於製程步驟間的接續，避免不必要之變因影響到製程效果，而對於不同材料的醫用導管皆具有處理效果，以上皆顯示出本研究開發之電漿系統能夠以低氣體流量的條件下，提高導管表面親水性，以增進後續塗層塗附的效果。

在效能的驗證與分析上，使用水接觸角測量來評估由不同氣體配方產生的電漿處理性能以及電漿活化後導管的表面恢復行為，結果表明，由純氦氣和氬氣加上 5% 氧氣混合氣可以有效激活導管表面，賦予高分子導管表面潤濕性，其中氬氧電漿對於矽膠導管的處理效果最為顯著，在經過大約 40 秒的電漿處理，便能夠使其水滴角降為接近 0 度。因此，本研究也使用傅立葉轉換紅外光譜對矽膠以及 PE 導管進行分析，結果顯示，經過氬氧電漿處理的矽膠導管，其表面的親水官能基團訊號有明顯的增加，另外在後續的表面活化恢復性量測中，所有經過電漿處理的材料均顯示出一定程度的老化。然而，對於處理效果較佳的幾種氣體配方，所對應的高分子材料，在接觸空氣的 30 分鐘內，仍然能夠保持一定程度的親水性，由於一般潤滑塗層塗覆通常會在電漿處理完成後的 5 至 10 分鐘內進行，因此上述結果對於導管塗佈製程是有利的，並且根據結果圖中量測曲線的趨勢，推測電漿處理效果可能造成材料表面有永久性的改變，而對於 TPU 導管，幾乎所有氣體配方均顯示出一定程度的表面官能化效果，因此在最後摩擦力實驗主要針對 TPU 導管進行分析，並按照工業標準評估了電漿處理過並塗有親水塗料的導管潤滑性能。

根據摩擦行為和動摩擦係數量測結果證實，經電漿處理的導管表現出低的動摩擦力以及較穩定的摩擦響應，處理過的 TPU 導管相較於未處理的導管，摩擦力大約下降 5.0 至 7.0 倍，經過處理之矽膠平均受力大約為未處理過之導管的 0.4 倍；處理過的 PE 管表面之平均受力也僅是未經處理之表面的 0.3 倍左右；而經氦氧電漿處理過之 PVC 管，其平均摩擦力大概下降至未處理過之 PVC 的 0.4 倍；最後是 PTFE 導管的摩擦力量測，經過電漿處理以及塗附有潤滑塗層的 PTFE，其在量測位移期間所受的平均摩擦力，為未經處理並塗附有潤滑塗層之 PTFE 的 0.7 倍。而針對不同氣體配方之導管處理效能方面，使用 TPU 導管進行多種氣體配方之電漿處理，並塗附親水性潤滑塗層。而結果顯示，電漿處理在 20 秒便具有表面活化的效果，並且能夠增強水凝膠潤滑塗層的附著。而不同氣體配方對於 TPU 導管的處理效果是差異不大的。同時，將上述處理過之 TPU 導管進行冷鑲埋並研磨拋光，再以水性螢光染料將親水性水凝膠潤滑塗層染色，最後進行螢光顯微鏡斷面觀察。根據顯微鏡照片，可以觀察到明顯的潤滑塗層的厚度。

上述所提到的結果均表明，經過本研究所開發的管型常壓介電質放電電漿處理，能夠增加導管的表面親水性，對於潤滑塗層的塗附具有良好的效果，並且其低成本和方便操作的特性，對於將來實際應用在批量生產的製程時，不僅能夠使生產成本降低，同時也不需要過多繁瑣的製程和操作步驟，減少產品因多道製程所造成的損壞而降低良率。

## 5.2 未來展望

導管的使用在現今醫療技術發展中是不可或缺的存在，針對不同的疾病以及不同治療所使用的導管是種類繁多的，而每年全球使用數量也是非常龐大可觀的。因此，導管相關研究包括導管所造成之疾病以及導管的表面處理是一大課題。針對導管的表面處理，本研究所開發之常壓電漿系統和潤滑塗層製程已達成降低成本以及縮短製程時間之目標。藉由常壓介電質放電電漿系統設計，將導管的表面處理省去一般化學製程以及低壓電漿製程所耗費之多餘時間，並且透過中心電極的特殊設計，讓製程的每個步驟之間能夠迅速連接，避免浪費不必要的時間成本。而後續的量測結果也證實，導管潤滑製程能夠確實降低導管的摩擦力。然而，本導管潤滑製程仍有許多地方需要改進。首先，從溫度量測曲線圖能夠看出，本研究所開發之管型常壓電漿系統在短時間內便會達到超過 100°C 的高溫，雖然本製程所使用的處理時間內皆屬安全，但若長時間使用可能會有因高溫導致導管變質的疑慮，因此有必要將電漿系統之溫度維持在較低溫的設計。

而其解決方法如圖 5-1 所示，此系統有別於本研究所開發的電漿系統之處，在於將其中一端之金屬電極更換為離子性溶液電極，並在系統中加入循環幫浦，使溶液可以快速流動，以此將電漿所產生之熱迅速移除，讓系統整體溫度維持在 30-40°C 之間，而在電漿放電的部分，以離子性溶液作為外電極可以使反應氣體為空氣時產生均勻的電漿，並且讓電漿放電情形可以直接被觀察到，如圖 5-2 所示，而內電極的部分可以是一般金屬也可以使用導電之動物性毛髮，藉由將內電極接地的方式放電不僅可以穩定的產生電漿，並且內電極同時也會受到電漿的處理，進而達到清潔以及表面處理的效果。若使用此系統進行導管處理勢必能夠解決電漿所帶來之高溫問題，而其他相關量測以及系統改進是未來能夠持續研究的主題，包括電漿的放電特性以及電極的設計，還有導管的處理效果和潤滑塗層應用製程，都是值得深入探討和研究的目標。

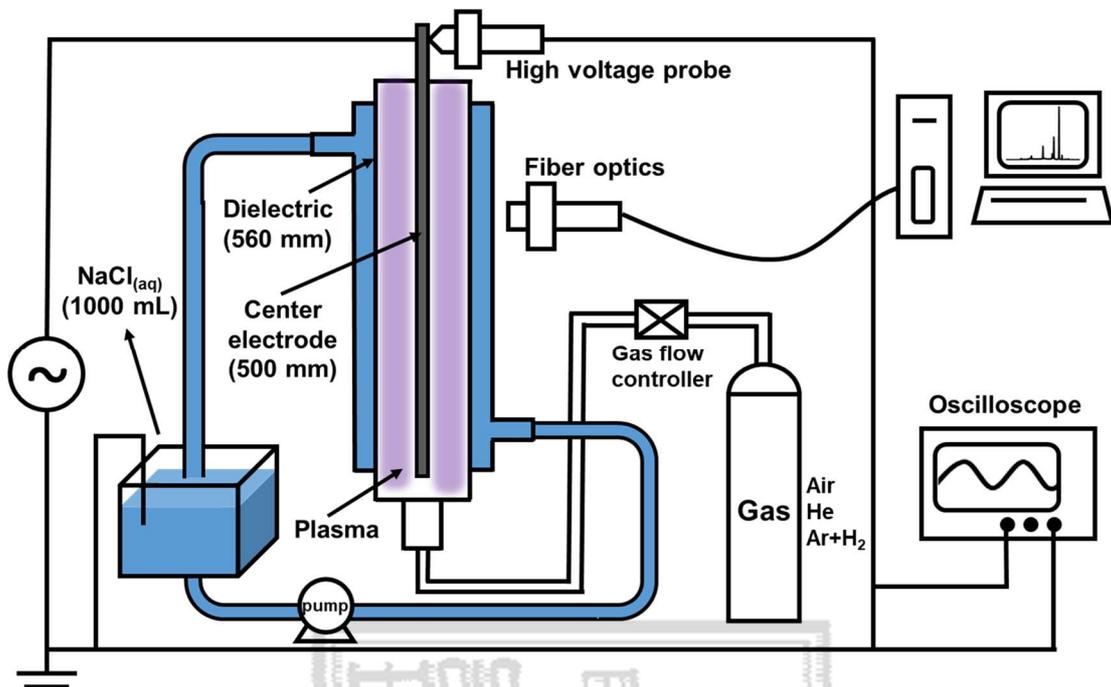


圖 5-1 以離子性溶液當作電極之常壓介電質放電電漿系統示意圖。

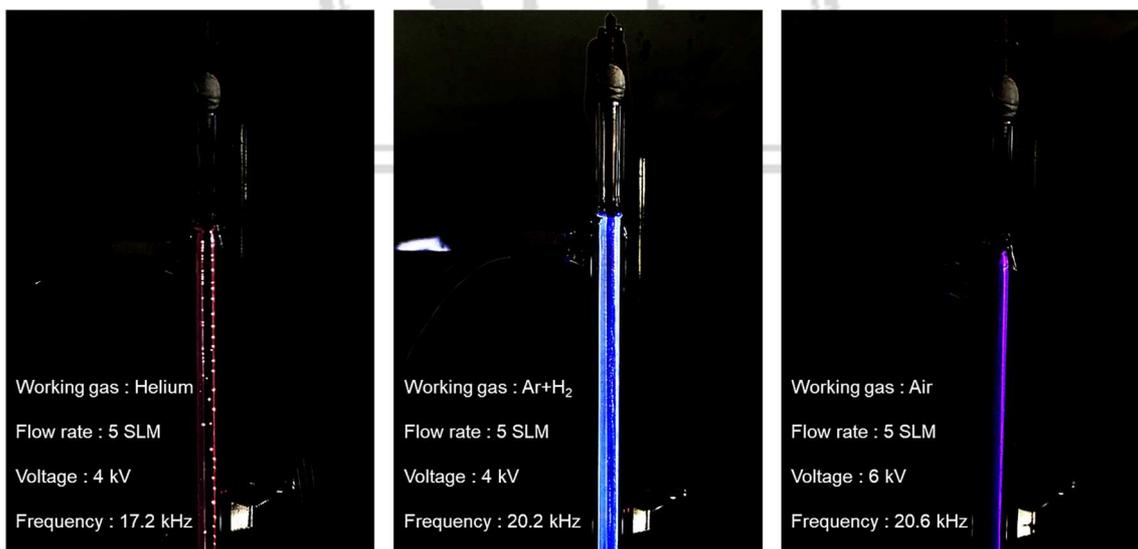
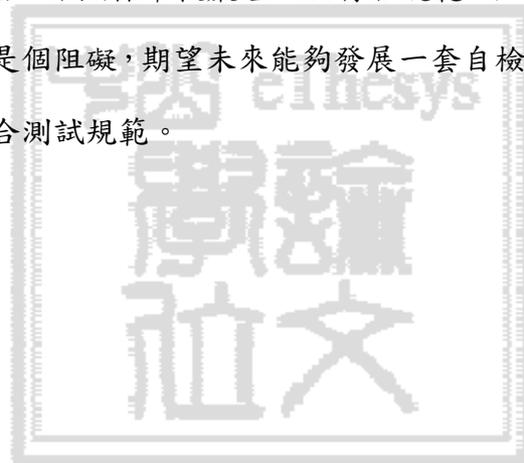


圖 5-2 以離子性溶液當作電極之常壓介電質放電電漿系統的電漿放電實際照片。使用之反應氣體由左自右依序為氦氣、氬氫(5%)混合氣和空氣，反應氣體之流量皆為 5.0 SLM。

另外在電漿系統之玻璃管尺寸選擇方面，目前使用內外徑大小為6.0和8.0 mm 的玻璃管，已經能夠符合大多數常規之醫用導管應用，而在未來若需要應用在大管徑的導管塗佈製程，能夠將玻璃管尺寸加大至內外徑為8.0、10.0 mm，甚至是10.0 和12.0 mm，但中心之金屬電極也需要等比例放大，維持外層電極和中心內電極的間距，避免因為電極間距的加長導致放電效能降低，進而影響電漿表面處理的效果以及後續潤滑塗層的附著。而在導管的潤滑塗層溶液的配製部分，由於本研究目前為使用市售之親水塗料，對於其組成成分並不能完全掌握，因此對於成分的不同，可能造成在不同材料的塗佈製程中，塗層不均勻或是失效問題亦是值得深入研究探討的方向，並且，在摩擦力測試方面，目前主要是使用專門測量導管表面摩擦行為以及摩擦係數之儀器，雖然標準較嚴謹以及符合規範，但測試成本及便利性不佳，所以對於研究的發展是個阻礙，期望未來能夠發展一套自檢測設備，用於量測導管的表面特性，並且符合測試規範。



## 參考文獻

- [1] J. P. Guggenbichler, O. Assadian, M. Boeswald, and A. Kramer, "Incidence and clinical implication of nosocomial infections associated with implantable biomaterials—catheters, ventilator-associated pneumonia, urinary tract infections," *GMS Krankenhaushygiene Interdisziplinär*, vol. 6, pp. 1-19, 2011.
- [2] S. Milo, J. Nzakizwanayo, H. J. Hathaway, B. V. Jones, and A. T. A. Jenkins, "Emerging medical and engineering strategies for the prevention of long-term indwelling catheter blockage," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, vol. 233, pp. 68-83, 2019.
- [3] R. K. Woo, D. D. Jenkins, and R. S. Greco, "Biomaterials: Historical overview and current directions," *Nanoscale Technology in Biological Systems*, pp. 1-24, 2005.
- [4] W. Kohnen and B. Jansen, "Polymer materials for the prevention of catheter-related infections," *Zentralblatt für Bakteriologie*, vol. 283, pp. 175-186, 1995.
- [5] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review," *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 1189-1224, 2001.
- [6] M. F. Maitz, "Applications of synthetic polymers in clinical medicine," *Biosurface and Biotribology*, vol. 1, pp. 161-176, 2015.
- [7] F. Paladini, M. Pollini, A. Tala, P. Alifano, and A. Sannino, "Efficacy of silver treated catheters for haemodialysis in preventing bacterial adhesion," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 23, pp. 1983-1990, 2012.
- [8] D. M. Siddiq and R. O. Darouiche, "New strategies to prevent catheter-associated urinary tract infections," *Nature Reviews Urology*, vol. 9, pp. 305, 2012.
- [9] M. Teodorescu, M. Bercea, and S. Morariu, "Biomaterials of PVA and PVP in medical and pharmaceutical applications: Perspectives and challenges,"

*Biotechnology Advances*, vol. 37, pp. 109-131, 2019.

- [10] S. Saint and C. E. Chenoweth, "Biofilms and catheter-associated urinary tract infections," *Infectious Disease Clinics of North America*, vol. 17, pp. 411-432, 2003.
- [11] A. S. Azevedo, C. Almeida, L. F. Melo, and N. F. Azevedo, "Impact of polymicrobial biofilms in catheter-associated urinary tract infections," *Critical Reviews in Microbiology*, vol. 43, pp. 423-439, 2017.
- [12] C. von Eiff, B. Jansen, W. Kohnen, and K. Becker, "Infections associated with medical devices," *Drugs*, vol. 65, pp. 179-214, 2005.
- [13] E. V. Wijngaerden and H. Bobbaers, "Intravascular catheter related bloodstream infection: epidemiology, pathogenesis and prevention," *Acta Clinica Belgica*, vol. 52, pp. 9-18, 1997.
- [14] D. De Ridder, K. Everaert, L. G. Fernández, J. F. Valero, A. B. Durán, M. J. Abrisqueta, M. Ventura, and A. R. Sotillo, "Intermittent catheterisation with hydrophilic-coated catheters (SpeediCath) reduces the risk of clinical urinary tract infection in spinal cord injured patients: a prospective randomised parallel comparative trial," *European Urology*, vol. 48, pp. 991-995, 2005.
- [15] A. Bhattacharya and B. Misra, "Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 29, pp. 767-814, 2004.
- [16] A. Alam, M. Howlader, and M. Deen, "The effects of oxygen plasma and humidity on surface roughness, water contact angle and hardness of silicon, silicon dioxide and glass," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 24, p. 035010, 2014.
- [17] K. D. Kostov, A. D. Santos, R. Y. Honda, P. Nascente, M. Kayama, M. Algatti, and R. P. Mota, "Treatment of PET and PU polymers by atmospheric pressure plasma generated in dielectric barrier discharge in air," *Surface and Coatings Technology*,

- vol. 204, pp. 3064-3068, 2010.
- [18] S. Cheruthazhekatt, M. Černák, P. Slaviček, and J. Havel, "Gas plasmas and plasma modified materials in medicine," *Journal of Applied Biomedicine*, vol. 8, pp. 55-66, 2010.
- [19] G. Erdoğan, E. B. Denkbaş, E. Öztürk, C. Ağalar, M. Eroğlu, and P. Atilla, "Plasma Modified Foley Catheters Against to Catheter Associated Urinary Tract Infection (CAUTI)," *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, vol. 36, pp. 1-8, 2008.
- [20] N. Kayirhan, A. Denizli, and N. Hasirci, "Adsorption of blood proteins on glow-discharge-modified polyurethane membranes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81, pp. 1322-1332, 2001.
- [21] D. Wilson, N. Rhodes, and R. Williams, "Surface modification of a segmented polyetherurethane using a low-powered gas plasma and its influence on the activation of the coagulation system," *Biomaterials*, vol. 24, pp. 5069-5081, 2003.
- [22] B. Eliasson, W. Egli, and U. Kogelschatz, "Modelling of dielectric barrier discharge chemistry," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, pp. 1275-1286, 1994.
- [23] G. B. Lee, C. H. Lin, K. H. Lee, and Y. F. Lin, "On the surface modification of microchannels for microcapillary electrophoresis chips," *Electrophoresis*, vol. 26, pp. 4616-4624, 2005.
- [24] K. M. Kovach, J. R. Capadona, A. S. Gupta, and J. A. Potkay, "The effects of PEG-based surface modification of PDMS microchannels on long-term hemocompatibility," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 102, pp. 4195-4205, 2014.
- [25] M. Modic, I. Junkar, A. Vesel, and M. Mozetic, "Aging of plasma treated surfaces and their effects on platelet adhesion and activation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 213, pp. 98-104, 2012.
- [26] U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and

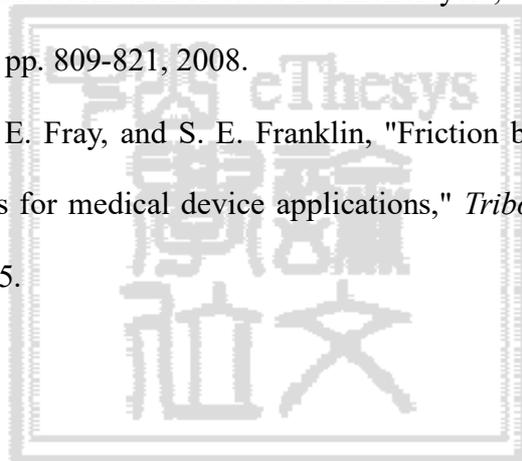
- industrial applications," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, pp. 1-46, 2003.
- [27] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas: A review," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, pp. 2-30, 2006.
- [28] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources," *IEEE transactions on plasma science*, vol. 26, pp. 1685-1694, 1998.
- [29] N. Venkatramani, "Industrial plasma torches and applications," *Current Science*, pp. 254-262, 2002.
- [30] J. Gilligan, K. Niemer, M. Bourham, C. Croessmann, O. Hankins, S. Tallavarjula, et al., "Studies of high heat-flux and runaway electron damage on plasma-facing materials," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 176, pp. 779-785, 1990.
- [31] C. Corbella, "Upscaling plasma deposition: The influence of technological parameters," *Surface and Coatings Technology*, vol. 242, pp. 237-245, 2014.
- [32] V. Y. Khomich, V. E. Malanichev, M. V. Malashin, and S. I. Moshkunov, "Dielectric Barrier Discharge Uniformity Enhancement by Air Flow," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 44, pp. 1349-1352, 2016.
- [33] 謝秀欣, "探索我國石化高分子材料在醫療應用之商機," 工研院 IEK, 2016.
- [34] 謝秀欣, "醫用高分子聚合物應用商機—醫用導管市場分析與發展趨勢," 工研院 IEK, 2015.
- [35] M. Wildgruber, C. Lueg, S. Borgmeyer, I. Karimov, U. Braun, M. Kiechle, R. Meier, M. Koehler, J. Ettl, and H. Berger, "Polyurethane versus silicone catheters for central venous port devices implanted at the forearm," *European Journal of Cancer*, vol. 59, pp. 113-124, 2016.
- [36] K. G. Neoh, M. Li, E. T. Kang, E. Chiong, and P. A. Tambyah, "Surface modification

- strategies for combating catheter-related complications: recent advances and challenges," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 5, pp. 2045-2067, 2017.
- [37] D. G. Maki and P. A. Tambyah, "Engineering out the risk for infection with urinary catheters," *Emerging Infectious Diseases*, vol. 7, pp. 342, 2001.
- [38] B. W. Trautner, "Management of catheter-associated urinary tract infection (CAUTI)," *Current Opinion in Infectious Diseases*, vol. 23, pp. 76, 2010.
- [39] J. H. Elam and M. Elam, "Surface modification of intravenous catheters to reduce local tissue reactions," *Biomaterials*, vol. 14, pp. 861-864, 1993.
- [40] K. M. McGinty and W. J. Brittain, "Hydrophilic surface modification of poly (vinyl chloride) film and tubing using physisorbed free radical grafting technique," *Polymer*, vol. 49, pp. 4350-4357, 2008.
- [41] O. D. Krishna, K. Kim, and Y. Byun, "Covalently grafted phospholipid monolayer on silicone catheter surface for reduction in platelet adhesion," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 7115-7123, 2005.
- [42] J. Kucińska-Lipka, I. Gubańska, and H. Janik, "Gelatin-modified polyurethanes for soft tissue scaffold," *The Scientific World Journal*, pp. 1-12, 2013.
- [43] X. Y. Zhang, Y. Q. Zhao, Y. Zhang, A. Wang, X. Ding, Y. Li, S. Duan, X. Ding, and F. J. Xu, "Antimicrobial Peptide-Conjugated Hierarchical Antifouling Polymer Brushes for Functionalized Catheter Surfaces," *Biomacromolecules*, vol. 20, pp. 4171-4179, 2019.
- [44] S. Lee and N. D. Spencer, "Aqueous lubrication of polymers: Influence of surface modification," *Tribology International*, vol. 38, pp. 922-930, 2005.
- [45] Y. Zheng, J. Miao, F. Zhang, C. Cai, A. Koh, T. J. Simmons, S. A. Mousa, and R. J. Linhardt, "Surface modification of a polyethylene film for anticoagulant and antimicrobial catheter," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 100, pp. 142-150, 2016.

- [46] L. Taheran, G. Zarrini, S. Khorram, and M. S. Zakerhamidi, "Plasma surface modification as a new approach to protect urinary catheter against Escherichia coli biofilm formation," *Iranian Journal of Microbiology*, vol. 8, pp. 257, 2016.
- [47] B. Li, K. V. Brown, J. C. Wenke, and S. A. Guelcher, "Sustained release of vancomycin from polyurethane scaffolds inhibits infection of bone wounds in a rat femoral segmental defect model," *Journal of Controlled Release*, vol. 145, pp. 221-230, 2010.
- [48] H. Yu, L. Liu, H. Yang, R. Zhou, C. Che, X. Li, C. Li, S. Luan, J. Yin, and H. Shi, "Water-insoluble polymeric guanidine derivative and application in the preparation of antibacterial coating of catheter," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, pp. 39257-39267, 2018.
- [49] R. Li, N. D. Mansukhani, L. M. Guiney, Z. Ji, Y. Zhao, C. H. Chang, "Identification and optimization of carbon radicals on hydrated graphene oxide for ubiquitous antibacterial coatings," *ACS nano*, vol. 10, pp. 10966-10980, 2016.
- [50] D. E. Babcock, R. W. Hergenrother, D. A. Craig, F. D. Kolodgie, and R. Virmani, "In vivo distribution of particulate matter from coated angioplasty balloon catheters," *Biomaterials*, vol. 34, pp. 3196-3205, 2013.
- [51] C. Anders, R. Gärtner, V. Steinert, B. Voit, and S. Zschoche, "Surface modification with hydrogels via macroinitiators for enhanced friction properties of biomaterials," *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, vol. 36, pp. 1017-1029, 1999.
- [52] S. Matsusaka, "Control of particle charge by atmospheric pressure plasma jet (APPJ): A review," *Advanced Powder Technology*, vol. 30, pp. 2851-2858, 2019.
- [53] J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona discharge processes," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19, pp. 1152-1166, 1991.
- [54] T. B. Reed, "Induction-coupled plasma torch," *Journal of Applied Physics*, vol. 32,

- pp. 821-824, 1961.
- [55] U. Reitz, J. Salge, and R. Schwarz, "Pulsed barrier discharges for thin film production at atmospheric pressure," *Surface and Coatings Technology*, vol. 59, pp. 144-147, 1993.
- [56] C. Borcia, I. Punga, and G. Borcia, "Surface properties and hydrophobic recovery of polymers treated by atmospheric-pressure plasma," *Applied Surface Science*, vol. 317, pp. 103-110, 2014.
- [57] 吳耀庭, 黃曉鳳, and 溫俊祥, "電漿表面處理在生醫材料上之應用," *工業材料雜誌*, 2004.
- [58] F. Denes, R. A. Young, and M. Sarmadi, "Surface functionalization of polymers under cold plasma conditions-a mechanistic approach," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 10, pp. 91-112, 1997.
- [59] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. Ismail, M. Othman, and M. Rahman, "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy," *Membrane Characterization*, pp. 3-29, 2017
- [60] V. Anand and M. R. Gowravaram, "On the purity of atmospheric glow-discharge plasma," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 37, pp. 1811-1816, 2009.
- [61] N. D. Geyter, R. Morent, C. Leys, L. Gengembre, and E. Payen, "Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 7066-7075, 2007.
- [62] H. M. Abourayana, V. Milosavljević, P. Dobbyn, P. J. Cullen, and D. P. Dowling, "Investigation of a scalable barrel atmospheric plasma reactor for the treatment of polymer particles," *Surface and Coatings Technology*, vol. 308, pp. 435-441, 2016.
- [63] N. Shahidzadeh, M. M. Chehimi, F. Arefi-Khonsari, J. Amouroux, and M. Delamar, "Evaluation of acid-base properties of ammonia plasma-treated polypropylene by means of XPS," *Plasmas and Polymers*, vol. 1, pp. 27-45, 1996.

- [64] F. A. Khonsari, M. Tatoulian, J. Kurdi, S. B Rejeb, and J. Amouroux, "Study of the surface properties and stability of polymer films treated by NH<sub>3</sub> plasma and its mixtures," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 11, pp. 277-292, 1998.
- [65] R. Wang, Y. Shen, C. Zhang, P. Yan, and T. Shao, "Comparison between helium and argon plasma jets on improving the hydrophilic property of PMMA surface," *Applied Surface Science*, vol. 367, pp. 401-406, 2016.
- [66] S. Sartori, A. Rechichi, G. Vozzi, M. D'acunto, E. Heine, P. Giusti, and G. Ciardelli, "Surface modification of a synthetic polyurethane by plasma glow discharge: Preparation and characterization of bioactive monolayers," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 68, pp. 809-821, 2008.
- [67] A. Niemczyk, M. E. Fray, and S. E. Franklin, "Friction behaviour of hydrophilic lubricious coatings for medical device applications," *Tribology International*, vol. 89, pp. 54-61, 2015.



# 論文原創性報告

創新管型介電質放電電漿於醫療用導管潤滑塗層被覆處理之應用

## ORIGINALITY REPORT

<b>5%</b>	<b>4%</b>	<b>2%</b>	<b>1%</b>
SIMILARITY INDEX	INTERNET SOURCES	PUBLICATIONS	STUDENT PAPERS

## PRIMARY SOURCES

<b>1</b>	Chun-Mao Wen, Che-Hsin Lin. "Tube-Based DBD Plasma Treatment for Improving the Performance of the Slippery Coating Layers on Medical Catheters", IEEE Transactions on Plasma Science, 2020 Publication	<b>1%</b>
<b>2</b>	<a href="http://etd.lib.nsysu.edu.tw">etd.lib.nsysu.edu.tw</a> Internet Source	<b>1%</b>
<b>3</b>	Submitted to National Sun Yat-sen University Student Paper	<b>1%</b>
<b>4</b>	<a href="http://scitechvista.nat.gov.tw">scitechvista.nat.gov.tw</a> Internet Source	<b>&lt;1%</b>
<b>5</b>	Submitted to National Kaohsiung University of Applied Science Student Paper	<b>&lt;1%</b>
<b>6</b>	<a href="http://www.creating-nanotech.com">www.creating-nanotech.com</a> Internet Source	<b>&lt;1%</b>
<b>7</b>	<a href="http://www.pidc.org.tw">www.pidc.org.tw</a> Internet Source	<b>&lt;1%</b>

## 自述

姓名：溫竣賢 (Chun-Mao, Wen)

出生日期：1994/12/07

性別：男

出生地：台南市

電子信箱：m073020034@student.nsysu.edu.tw



學歷：國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2018/09~2020/06

國立中山大學 機械與機電工程學系 學士 2013/09~2018/06

國立台南第一高級中學 普通科 2010/09~2013/06

發表著作

1. **Chun-Mao Wen**, and Che-Hsin Lin, “Tube-based DBD Plasma Treatment for Improving the Performance of the Slippery Coating Layers on Medical Catheters”, IEEE Transactions on Plasma Science, DOI: 10.1109/TPS.2020.3009409

國際研討會

1. **Chun-Mao Wen**, Ying-Shen Lai and Che-Hsin Lin, “Tube-based DBD Plasma for Enhancing the Slippery Layer Coating on Medical Catheters” *The 6<sup>th</sup> Japan-Taiwan Workshop on Plasma Life Science and Technology (JTPL)*, Tsuruoka city, Yamagata, July, 2019
2. **Chun-Mao Wen**, and Che-Hsin Lin, “ Tube-based DBD Plasma for Enhancing the Slippery Layer Coating on Medical Catheters” *11th Asia – Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT 2019)*, Kanazawa, Japan, December, 2019

專利

1. 林哲信 王耀賢 賴映燊 **溫竣賢**, “導管處理裝置及其方法” 申請號：108119793 台灣, 6 月, 2019