

纯镁表面硅烷/透明质酸钠复合涂层的结构及腐蚀性能研究

乔丽英^{1,2}, 赖宁¹, 李伟¹, 王勇^{1,2}, 王维朗¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

(2. 重庆大学 国家镁合金工程技术研究中心, 重庆 400044)

摘要:纯镁因较快的腐蚀速率使其用于手术移植材料成为了一个障碍。为了控制其降解速率,本研究采用BTSE(1,2-(三乙氧基硅基)乙烷)硅烷化处理和共键嫁接1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)/N-羟基丁二酰亚胺(NHS)交联改性的透明质酸钠涂层的两步制备工艺在纯镁上制备复合涂层。同时使用红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)和静态接触角方法(CA)分析涂层的物化性能,通过电化学行为分析涂层在模拟体液中的耐腐蚀性能。FTIR和XPS结果表明在纯镁表面上成功的制备出复合涂层;其他结果显示,交联透明质酸钠涂层表面较裸镁、硅烷表面更平整、光滑,且呈现出亲水性,提高了其生物活性;与未改性的纯镁相比,复合涂层的腐蚀电流密度减小了2个数量级,阻抗值提高3个数量级,表现出很好的耐腐蚀性能。表明这种复合涂层作为手术移植材料在医学上具有很大的应用前景。

关键词:纯镁;硅烷;透明质酸钠;涂层;腐蚀性能

中图分类号: TG154.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0304-09

青光眼是世界上唯一不可逆行致盲眼病,已经受到医学界的重视^[1],其治疗方法从小梁切除术发展到今天的房水引流植入术,Ex-Press微型引流钉植入术新技术操作简单、创口小,其中引流钉是由医用不锈钢材料制成,具有良好的生物相容性^[2]。但是也普遍存在一些问题,如在植入后会普遍引起微小的炎症反应,甚至导致植入失败^[3],并且不锈钢是不可降解材料,在病症复原后进行二次手术会给病人带来损伤。镁及镁合金具有良好的生物相容性和降解性^[4],代替不锈钢作为引流钉极具应用前景。但是,纯镁因活性较高,在植入体内后会释放大量镁离子以及使植入部位pH发生变化,这对植入部位组织是不利的^[5]。因此,纯镁作为引流钉材料的前提是必须具有适当的降解速度。

通常,我们用来降低镁合金腐蚀速率的技术主要有3种:提高镁的纯度、设计新型镁合金以及材料表面改性技术^[6]。材料表面改性技术在控制镁合金降解速度的同时还能改变材料表面的物化性能,从而改善其生物相容性和生物活性等,是提升材料性能的重要手段和研究热点。硅烷化表面改性处理是一种能有效防腐且成本低的表面涂层处理方法^[7],它同时也能使

涂层功能化,例如嫁接活性生物分子^[8]或者与其他有机化合物复合^[9],J. Liu等^[9]在Mg-Zn-Y-Nd合金上通过硅烷预处理,通过旋涂法成功的在硅烷表面上制备了PLGA(poly(lactic-co-glycolic acid))涂层,且与直接涂覆PLGA相比,表现出更好的耐蚀性和生物相容性。硅烷偶联剂化学结构式是Y-R-SiX₃,其中X可以在水中发生水解反应生成硅醇基团(Si-OH),并与材料表面经过碱热处理后提供的羟基发生脱水缩合反应生成共价键(Si-O-metal);同时其余硅醇基团(Si-OH)通过形成硅氧烷键(Si-O-Si)进行自交联,形成有机化学结合的保护层的基板^[10]。BTSE(1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷)是一个比普通硅烷偶联剂多羟基的新型双硅烷,因此它能在无机材料表面形成更高的交联密度,同时水解后所形成的硅醇的酸性更强,从而能与材料表面的羟基形成更牢固的共价键^[11],并且这种硅烷是无毒的^[12],可作为医用材料。

透明质酸钠(HA)是一种天然聚阴离子多糖,具有很好的粘弹性、亲水性、渗透性以及抑制炎症反应性^[13]。Takeuchi等通过动物实验证实HA胶在青光眼治疗中可以抑制纤维瘢痕增生,较长时间维持减压区提高房水各通道传导,更好控制眼压。由于透明质酸钠存

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 中央高校基本科研业务费(2018CDJDCL0019); 重庆市技术创新与应用示范项目(cstc2018jscx-msybX0090)

作者简介: 乔丽英,女,1977年生,博士,副教授,重庆大学材料科学与工程学院,重庆400045, E-mail: qiaoly@cqu.edu.cn

在稳定性差、力学强度低等缺点, 因此有必要对其进行结构修饰, 以提高其力学强度和抗降解性能^[14]。主要的化学改性方法有交联、酯化、接枝等, 相比较其他交联改性, EDC 交联的 HA 凝胶膜具有结构稳定、力学强度高、透明、细胞相容性好的特点^[15]。Richert Ludovic^[16] 等用 EDC/NHS 交联透明质酸钠制备了聚赖氨酸(PLL)/HA 多功能复合涂层, 结果表明化学改性可以大大改善涂层的稳定性和生物相容性。

因此在本研究中, 旨在纯镁表面上开发硅烷/交联改性透明质酸钠的多功能复合涂层。通过水处理使纯镁表面羟基化, 从而获得具有活性羟基的^[17]的氢氧化镁膜(Mg-OH), 作为具有保护性作用的基底和提高与硅烷结合力的预处理层; 采用 BTSE 硅烷处理一方面是极大改善涂层的耐蚀性, 另一方面可以通过共价键作用在其上复合经过 EDC/NHS 改性的透明质酸钠涂层, 从而获得具有生物相容性以及耐腐蚀的多功能涂层, 并运用 FTIR、XPS、AFM 和 CA 方法对其进行物化性能分析以及用动态极化曲线和电化学阻抗方法对涂层腐蚀性能进行表征, 通过这些技术表明复合涂层的成功制备并表现出良好的耐腐蚀性能。本研究将为硅烷和交联透明质酸钠复合涂层在生物医学领域的应用提供借鉴。

1 实验

1.1 材料及试剂

纯镁(质量分数 99.99%, 河南宇航金属材料有限公司); 1,2-二(三乙氧基硅烷)乙烷 (BTSE, 纯度 99%, 萨恩化学技术上海有限公司); 透明质酸钠 (艾览上海化工科技有限公司, 分子量约为 100 万, 纯度 97%); 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDC, 纯度 99%, 艾览上海化工科技有限公司); N-羟基丁二酰亚胺(NHS, 纯度 98%, 重庆泽恒生物技术有限公司); 配置的模拟体液 (SBF) 包含: 5.403 g NaCl, 0.504 g NaHCO₃, 0.426 g Na₂CO₃, 0.225 g KCl, 0.230 g K₂HPO₄·3H₂O, 0.311 g MgCl₂·6H₂O, 0.8 g NaOH, 17.892 g HEPES, 0.293 g CaCl₂ 和 0.072 g Na₂SO₄。

1.2 样品的准备

涂层制备工艺流程如图 1 所示。挤压态的纯镁被线切割为 1.5 mm×Φ15 mm 的试样, 砂纸打磨至 1000#, 在无水乙醇中进行超声清洗后干燥; 用 NaOH 溶液把去离子水调到 pH 值为 12, 然后倒入 50 mL 在容量为 100 mL 的反应釜中, 如图 1 中(I)利用原位水热法(120 °C, 6 h)在纯镁表面制备氢氧化镁膜, 同时使表面羟基化形成-OH 键以提高基材和后续硅烷水解产物间的结合能力, 记为 Mg-OH。

硅烷偶联剂溶液按 5%BTSE, 90%无水乙醇, 5%去离子水的比例混合, 在室温下密封水解 48 h 后与硅相连的-Si-OR 首先水解形成-Si-OH。如图 1 中(II)硅烷化处理是把样品沉浸在硅烷溶液中 30 s, 硅醇在基体上吸附后发生反应 Si-OH + Si-OH→Si-O-Si, 以及-Si-OH 与基体表面的 Mg-OH 形成氢键。待吹干后进行加热固化(120 °C, 1 h)时发生脱水反应: Mg-OH + Si-OH→Si-O-Mg, 生成 Si-O-Mg 键, 使硅烷和基体结合在一起, 随炉冷却后取出, 防止冷却速度过快产生裂纹, 该样品称为 Mg-B。

用去离子水把透明质酸钠和 EDC/NHS 配置成比例为 8:1 的溶液, 再用醋酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值为 4.75, 然后把样品浸泡到透明质酸钠溶液中, 使硅烷水解后末端的 Si-OH 和 HA 上的 C-OH 发生反应结合在一起, 成膜后进行干燥, 记为 Mg-B-CHA。

1.3 改性后纯镁表面的化学结构测试

红外光谱仪分析仪 (Nicolet iS5 FT-IR, USA) 分析涂层的官能团, 红外光吸收的范围是从 4000~600 cm⁻¹; 通过 X 射线光电子能谱仪(ESCLAB 250Xi, Thermo fisher scientific)进一步确定涂层的组成, Al Kα 靶为单色辐射源并用 Avantage 软件对 XPS 谱进行分峰拟合。

1.4 表面形貌及粗糙度测试

采用原子力显微镜 (AFM, MFP-3D-BIO) 分析膜层的形貌以及表面粗糙度, 并用 Igor 软件进行数据处理。

1.5 润湿性测试

润湿性表征是在室温下采用光学角度计(HARKE-SPCA, China)测量样品表面的静态水接触角, 即用约 5 μL 的去离子水滴到镁表面, 观察接触角大小, 测试 5 次, 取其平均值。

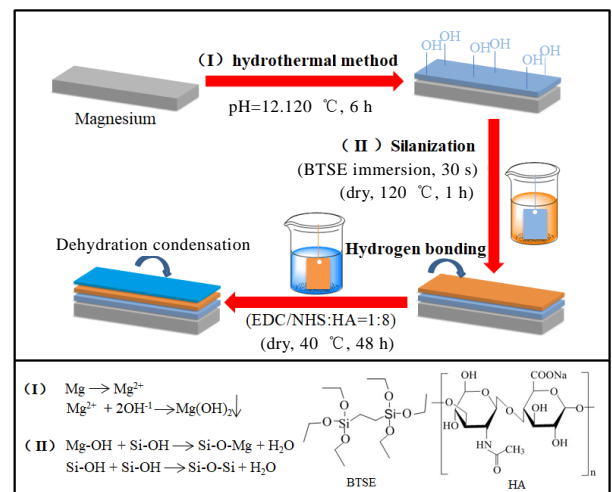


图 1 涂层制备工艺流程

Fig.1 Coating preparation process

1.6 电化学测试

电化学测量都是选用配备有标准三级电极的电化学工作站 (CHI650E, 上海辰华仪器有限公司), 被测样品为工作电极 (~1 cm²), 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 所有样品的测试都是在模拟体液 (SBF) 中进行。动态极化曲线测量采用 CHI650E 电化学工作站进行数据采集和处理, 扫描速率是 10 mV/s, 扫描范围为-2.4~0.6 V; 阻抗谱测量采用 CHI650E 进行数据采集, 频率是 0.1~100 000 Hz, 振幅 5 mV, 并利用 Zview 软件对数据进一步分析。

2 结果与讨论

2.1 膜层的 FTIR 和 XPS 分析

图 2 展示了 Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA 的红外光谱图。在 Mg-OH 中, 3691 cm⁻¹ 处尖锐特征峰为氢氧化镁中的-OH 官能团^[18]; 在 Mg-B 中, 1012 cm⁻¹ 处强烈的拉伸特征峰表明存在 Si-O-Si 键, 这是硅烷水解后形成的三维交联结构, 1270 cm⁻¹ 处是-CH₃的吸收峰, 2893 cm⁻¹ 是-CH₂的拉伸振动^[19], 以及在 3691 cm⁻¹ 处归因于 Si-OH 伸缩振动, 表明 BTSE 水解后存在未反应的羟基。

HA 交联后的涂层中也出现明显的 Si-O-Si 肩峰, 1613 cm⁻¹ 处为 C=O 拉伸峰^[20], 1274 cm⁻¹ 吸收峰为 C-N, 以及在 3316 cm⁻¹ 处的弱峰为 C-OH 拉伸振动, 这些都表明了透明质酸钠涂层的成功制备。在 Mg-B 和 Mg-B-CHA 中, 都存在 Si-O-Mg 键的拉伸振动, 这是 Mg-OH 和 Si-OH 形成的共价键。由以上分析结果可知, 各个涂层已经逐步成功嫁接到表面上。

为了进一步确定涂层的元素组成及界面间结合方式, 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对处理前后的纯镁进行光谱扫描, 根据图 3 分析得知, Mg-OH 主要由 Mg、O 元素组成; Si、O、Mg、C 元素存在于

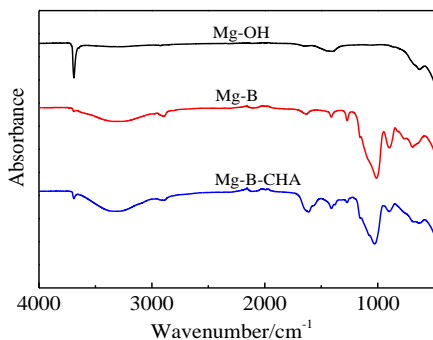


图 2 Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of the Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA

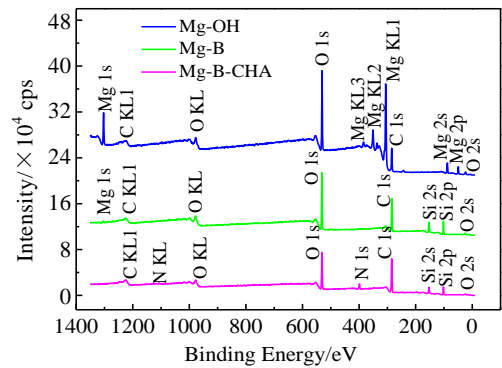


图 3 Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA 的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of the Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA

Mg-B 中, 并且 Mg 1s 强度较低; 在 Mg-B-CHA 中, 明显不同的是 Mg 1s 消失, N 1s 产生, 但依旧存在 Si 元素, 但强度有所降低, 表明 Mg-B-CHA 涂层较薄。图 4 示出了各元素的高分辨 XPS 谱。由图可知, Mg-OH 的 Mg 1s 中的能量值出现 1303.9, 1302.7 eV 高峰, 以及在 O 1s 中出现 531.24、530.20 eV^[21]高峰, 主要归因于 Mg(OH)₂ 和 MgO, 而 MgO 的出现可能是在水热处理时发生部分氧化造成的。Mg-B 的 O 1s 峰在 531.62 及 531.75 eV^[22]是表明存在 Si-O-Mg 和 Si-O-Si 基团。Si 2p 峰能量值在 101.78 和 102.45 eV^[23]出现, 分别对应 Si-O-Mg 和 Si-O-Si 的成键能值, 表明镁经过表面羟基化后可以与硅烷通过共价键的形式结合在一起。由 Mg-B-CHA 的 C 1s 高分辨率谱分析得知, 峰在 284.44, 285.92 和 287.85 eV^[24]各自对应 C-C、C-O、C=O, 进一步证实了透明质酸涂层的成功制备, 并且在 O 1s 中 531.5 eV 出现的高峰, 代表了 Si-O-C 键, 表明透明质酸钠上的 C-OH 与硅烷末端水解后的 Si-OH 发生化学反应生成 Si-O-C。基于以上的 FTIR 和 XPS 分析, 表明涂层间分别通过 Si-O-Mg 和 C-O-Si 共价键结合在一起。

2.2 改性后样品的 AFM 分析

为了研究改性后对纯镁表面形貌的影响, 采用原子力显微镜对未改性的和改性后的样品进行了粗糙度的测试^[25], 如图 5 展示不同涂层的形貌和相应的粗糙度。未改性的纯镁在 1000#砂纸打磨之后, 其表面粗糙度 (R_a) 为 118.445 nm; 氢氧化镁膜保持着与抛光相关规则的图案, 但粗糙度增大 (R_a) 为 379.95 nm; 随后的粗糙度 (R_a) 减小到 96.213 nm, 并出现类似于规则排列的“小山峰”, 这主要归因于 BTSE 硅烷的三维交错的 Si-O-Si 键; 进一步的表面改性使涂层得到最小

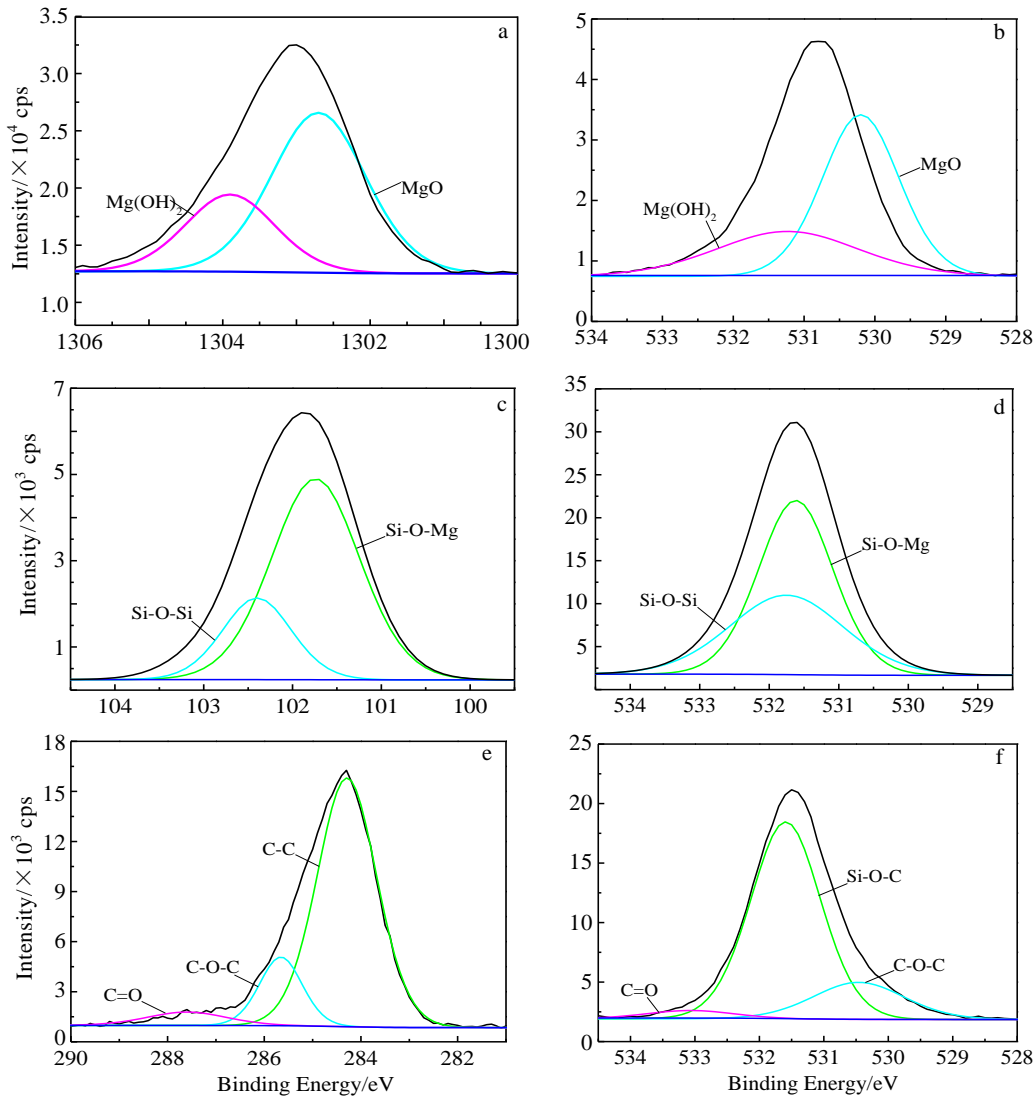


图 4 Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA 拟合的 Mg 1s, O 1s, Si 2p, C 1s 的 XPS 谱

Fig.4 Fitted Mg 1s, O 1s, Si 2p, C 1s XPS spectra of Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA: (a) Mg-OH-Mg 1s, (b) Mg-OH-O 1s, (c) Mg-B-Si 2p, (d) Mg-B-O 1s, (e) Mg-B-CHA-C 1s, (f) Mg-B-CHA-O 1s

的粗糙度 (R_a) 48.453 nm, 且透明质酸钠具有平整、光滑的表面, 这些涂层都使裸露纯镁的抛光规则图案发生明显的变化。

2.3 改性前后样品的润湿性

表面润湿性对于与人体组织接触的手术移植体是非常重要的, 良好的表面亲水性是生物材料的生物相容性的重要判据。在纯镁表面制备各种涂层的同时, 相应的润湿性也发生了变化, 从而展现每种涂层与特征基团的成功结合^[26]。图 6 展示了表面改性对纯镁的静态接触角的变化, 未改性的纯镁表现出疏水性, 接

触角为 68.3°; 而水热处理后的 Mg-OH 增加了涂层的亲水性, 接触角减小到 13.4°, 这是由于水热处理使纯镁表面获得大量-OH 基团, 使其表面容易形成氢键, 从而形成良好的亲水性; BTSE 硅烷膜重新使涂层表面表现出疏水性, 使其接触角达到了最大 102.5°, 这主要归因于 BTSE 水解后生成的 Si-O-Si 交联结构以及-OH 基团的减少; 进一步透明质酸钠的改性使表面获得亲水性, 接触角减小到 45.6°, 这是透明质酸钠链存在亲水性羟基、羧基和酰胺基引起的。与未改性的纯镁相比, 交联透明质酸钠涂层使润湿性提高, 有利于细胞黏附。

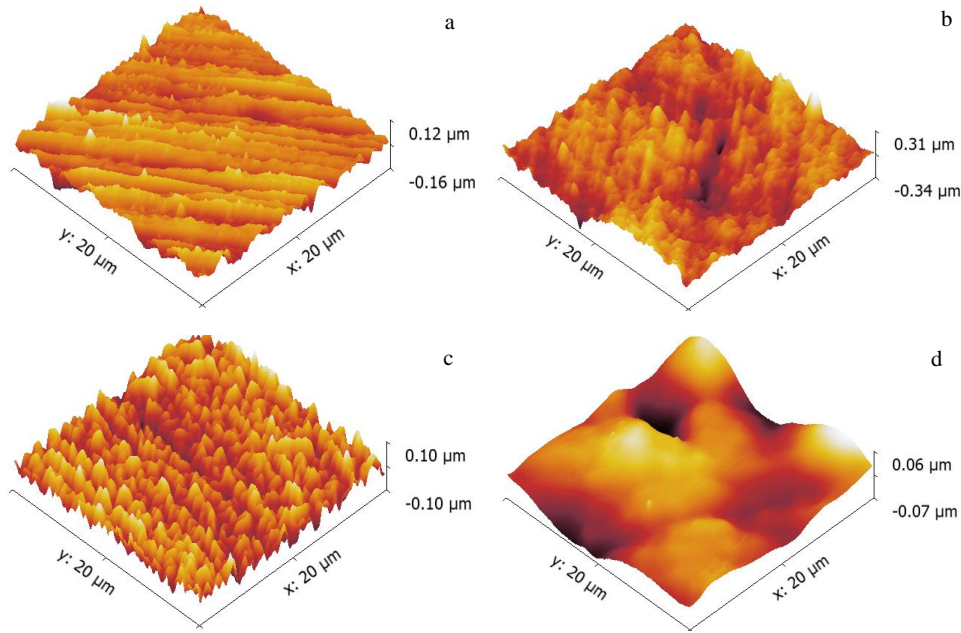


图 5 纯镁表面不同涂层的形貌和粗糙度

Fig.5 Morphologies and roughness of different coatings on pure magnesium: (a) without coating, (b) Mg-OH, (c) Mg-B, and (d) Mg-B-CHA

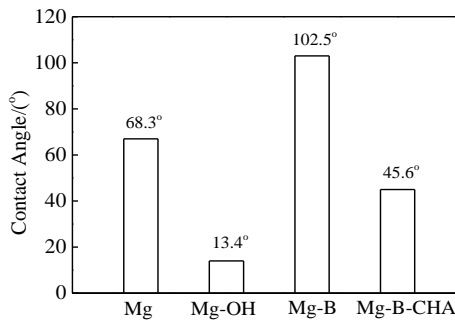


图 6 不同涂层相应的接触角

Fig.6 Contact angle of the different coatings

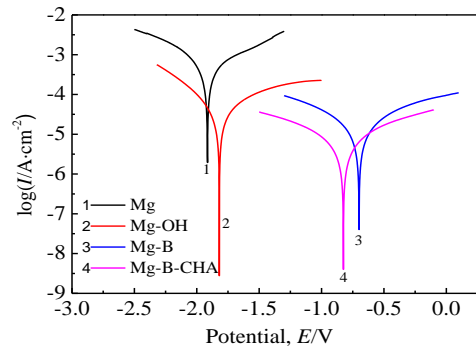


图 7 模拟体液中 Mg, Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA 的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of the Mg, Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA in SBF

2.4 改性后涂层的耐腐蚀性能分析

为了得到涂层的耐腐蚀性能, 用电化学工作站对所有样品进行了极化曲线和阻抗谱测试。图 7 展示了未处理的和处理的样品在模拟体液中的极化曲线。从图中得到的一些参数已列在表 1 中。正如表 1 所示, 与未改性的纯镁相比, 所有改性的样品均具有较高的自腐蚀电位、较低的腐蚀电流密度。而且图 7 的腐蚀电流密度随着后续的改性也逐渐减小, 表明纯镁的耐腐蚀性能的极大提高。与未被处理的纯镁相比, Mg-OH 的腐蚀电流密度降低了约 1 倍, 腐蚀电位也从 -1.97 V 升高到 -1.71 V, Mg-B 的腐蚀电流密度减小了约 2 个数量级, 表明 BTSE 硅烷膜显著地增加了纯镁的耐腐蚀性能。

镁在溶液中发生腐蚀主反应式^[27]是 $Mg+2H_2O \rightarrow$

表 1 模拟体液中不同样品的腐蚀电流密度和腐蚀电位

Table 1 Corrosion current density (I_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}) of different samples in SBF

Samples	$I_{corr}/A\ cm^{-2}$	E_{corr}/V
Mg-B-CHA	2.182×10^{-6}	-0.81
Mg-B	5.588×10^{-6}	-0.68
Mg-OH	2.182×10^{-5}	-1.71
Mg	2.424×10^{-4}	-1.97

$Mg(OH)_2 \downarrow + H_2 \uparrow$, 其阴极反应: $2H_2O+2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}+H_2$, 阳极反应: $Mg \rightarrow 2e^{-}+Mg^{2+}$ 。纯镁经过水处理得到 $Mg(OH)_2$ 膜后, 由反应式可知阳极反应主要发生在纯镁表面上, 由于 $Mg(OH)_2$ 膜的不稳定, 不能完全

阻止电子发生转移, 因此与阴极反应相关的电子转移既可以在膜层下方, 也可以在膜层上方, 其失效的主要反应式^[28]是 $Mg^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow 2MgCl_2$ 。而 BTSE 硅烷膜是在基体表面上形成的一层牢固的憎水性有机硅网络保护层, 可以发挥阻挡水侵入和延缓电子转移的物理屏障作用^[10], 明显降低腐蚀介质向纯镁的扩散速度, 因此与 $Mg(OH)_2$ 膜相比, 提高了腐蚀电位, 延缓了阴极和阳极反应的进行, 有效增加了纯镁的抗腐蚀能力。随后的具有平整表面的交联透明质酸钠涂层, 虽然在模拟体液内会发生降解, 但是在一定时间内也可以起到阻碍电子转移的作用, 使 Mg-B-CHA 腐蚀电流密度值比 Mg-B 降低约 2.5 倍。可以看出腐蚀电流密度虽然在硅烷膜的基础上变化的不明显, 但是与未处理的纯镁相比, 其腐蚀电流密度减小了约 99%, 具有很好的耐腐蚀性能。

电化学阻抗谱 (EIS) 测量用于研究未处理和处理的纯镁衬底的腐蚀行为。低频阻抗模量 $|Z|$ 值是评价不同样品耐蚀性的参数之一, 高阻抗模量表明涂层通过分离基体金属和腐蚀物种而得到了满意的保护, 即较大 $|Z|$ 值表示涂层有更好的抗腐蚀性能^[29]。如图 8a 所示, 随着频率的降低, Mg, Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA 的阻抗模量值具有明显增加的趋势, 表现出电阻行为。同时在相 Bode 图中, 如图 8b, 高频处的波峰向 -90° 方向移动, 表明涂层的耐蚀性提高。

在 Bode 图低频处 (1 Hz), 经过水热处理形成的氢氧化镁的 $|Z|$ 值 (约 $3654 \Omega \cdot cm^2$) 略大于未被处理的镁 (约 $319 \Omega \cdot cm^2$), 表明水热处理形成的氢氧化镁膜层对基体有一定的保护作用; 进一步的 BTSE 硅烷改性, 阻抗值具有明显的提高, Mg-B 是 $1.7 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$, 表明硅烷涂层可以明显阻止电解质和水进入到底层和镁发生反应^[30], 极大增加了涂层的耐蚀性; 同时与极化曲线的腐蚀电流密度结果一样, 经过交联后的透明质酸钠涂层, 通过共价键作用与硅烷结合到一起, 涂层整体耐蚀性也有较小的提高, $|Z|$ 值达到了 $6.53 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$, 但是与未处理的纯镁相比提高了 3 个数量级。

涂层耐腐蚀性能通常也用阻抗谱的 Nyquist 图进行分析。从图中可以得知, 在高频区表现复合涂层的物理屏障作用, 在中频区为界面腐蚀层, 在低频处反映局部腐蚀活性。复平面图与实部交点间的半径越大, 即电容回路越大, 抗腐蚀性能越好^[31], 这是电化学阻抗研究的重要标准。换言之, 当 Z_{im} 等于 0 时, 总阻抗值等于 Z_{re} 值, Z_{re} 值大小与抗腐蚀能力呈正相关。如图 8c 和图 8d 所示, Mg-B、Mg-B-CHA 的 Z_{re} 值分别约等于 $30 k\Omega \cdot cm^2$ 和 $55 k\Omega \cdot cm^2$ 明显大于未改性的 Mg (约 $1 k\Omega \cdot cm^2$), 展示了改性涂层更大的电化学阻抗。同时, Mg-B-CHA 显示比 Mg-B 具有较大的电容回路, 而 Mg 和 Mg-OH 显示了更小尺寸的电容回路,

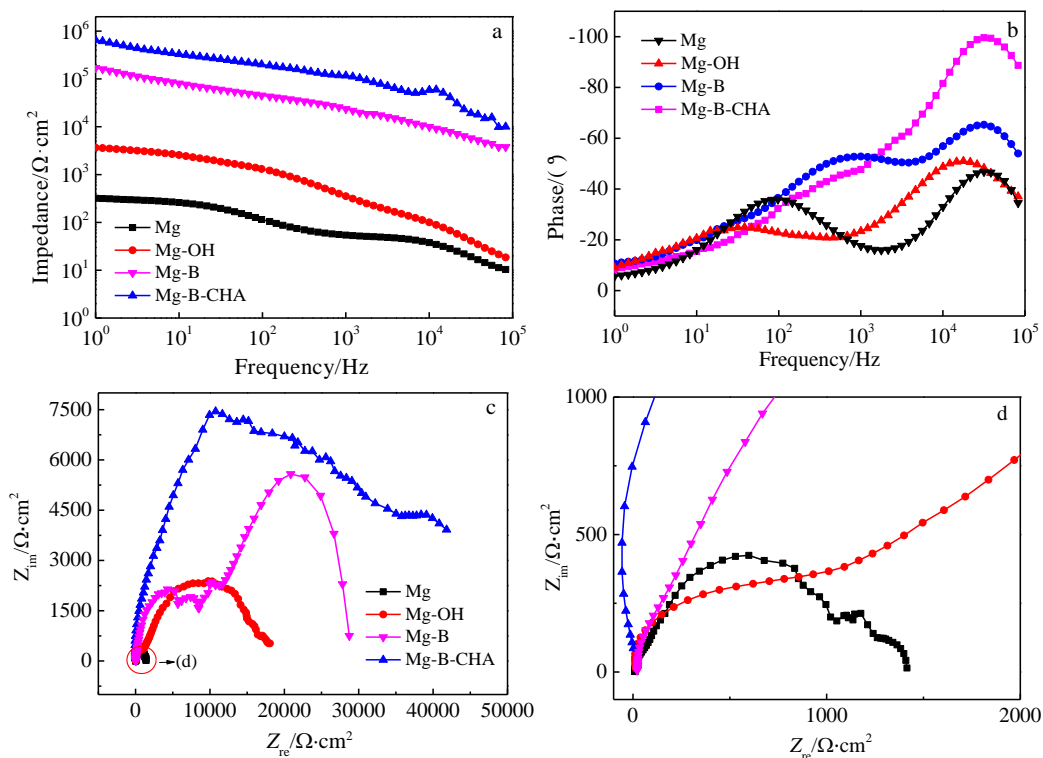


图 8 模拟体液中 Mg, Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA 的 Bode 图和 Nyquist 图

Fig.8 Bode diagram (a, b) and Nyquist diagram (c, d) of Mg, Mg-OH, Mg-B, Mg-B-CHA in SBF

因此可认为 Mg-B-CHA 具有良好的抗腐蚀能力。

为了详细说明 EIS 结果, 根据涂层的性能, 利用 Zview 软件通过拟合其 Nyquist 图建立其等效电路图 (EEC)对数据进行分析。如图 9a 所示, 对于未处理的 Mg, 尝试使用单一时间常数拟合等效电路图, 代表基体/SBF 溶液界面; 图 9b 中的等效电路采用双时间常数对 Mg-OH 进行数据拟合, 代表基体/氢氧化镁膜/SBF 溶液界面; 而 Mg-B、Mg-B-CHA 则采用 3 个时间常数拟合等效电路, 代表基体/氢氧化镁膜/硅烷膜 (交联透明质酸钠涂层)/SBF 溶液界面, 其中 Mg-B-CHA 的等效电路图和 Mg-B 一样, 是因为由 XPS 结果得知该涂层较薄。在腐蚀过程中, 每个界面都可以表示为

电容和电阻的并行组合, 这就构成了建立本等效电路图的基础^[31]。在所有的电路模型中, R_s 是介于工作电极和辅助电极之间的溶液电阻, 电荷转移电阻 R_{ct} 是测量电子在金属表面上传递的电阻。在腐蚀体系的研究中, 由于存在电极孔隙率、电流分布不均匀和粗糙度变化等因素, 所有的恒相元件 (CPE) 都采用非理想电容器。CPE_{dl} 代表双层电容, CPE_f 和 CPE_{IL} 分别代表涂层的电容响应和涂层界面的电容响应, 相应的, R_f 和 R_{IL} 则分别代表涂层电阻和涂层界面间的电阻。

理论模拟分别采用 $R_s[CPE_f(R_f)]$ 、 $R_s[CPE_f(R_f[CPE_{dl}(R_{ct})])]$ 及 $R_s[CPE_f(R_f[CPE_{IL}(R_{IL}[CPE_{dl}(R_{ct})])])]$ 的等效电路, 不同样品拟合后的 Nyquist 图见图 10, 其拟合结

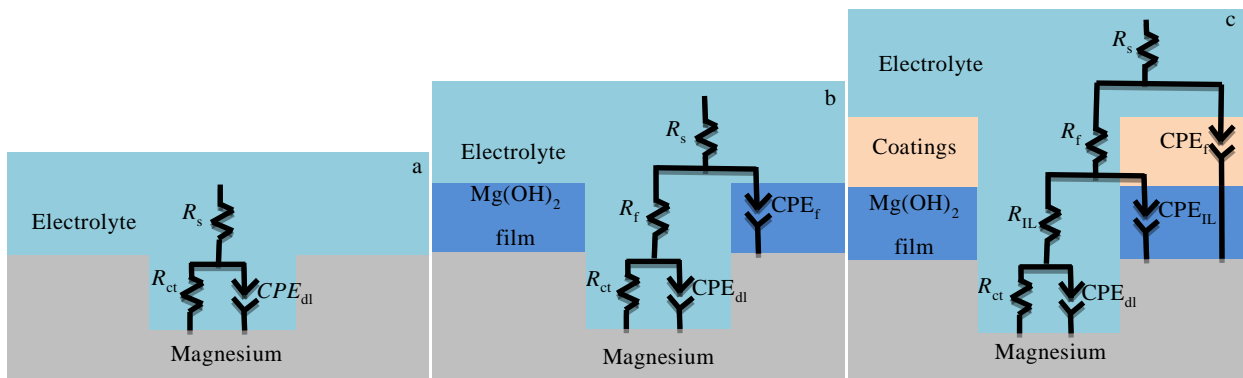


图 9 模拟体液中不同涂层的等效电路图

Fig.9 Equivalent circuit diagram of different coatings in SBF: (a) Mg, (b) Mg-OH, and (c) Mg-B, Mg-B-CHA

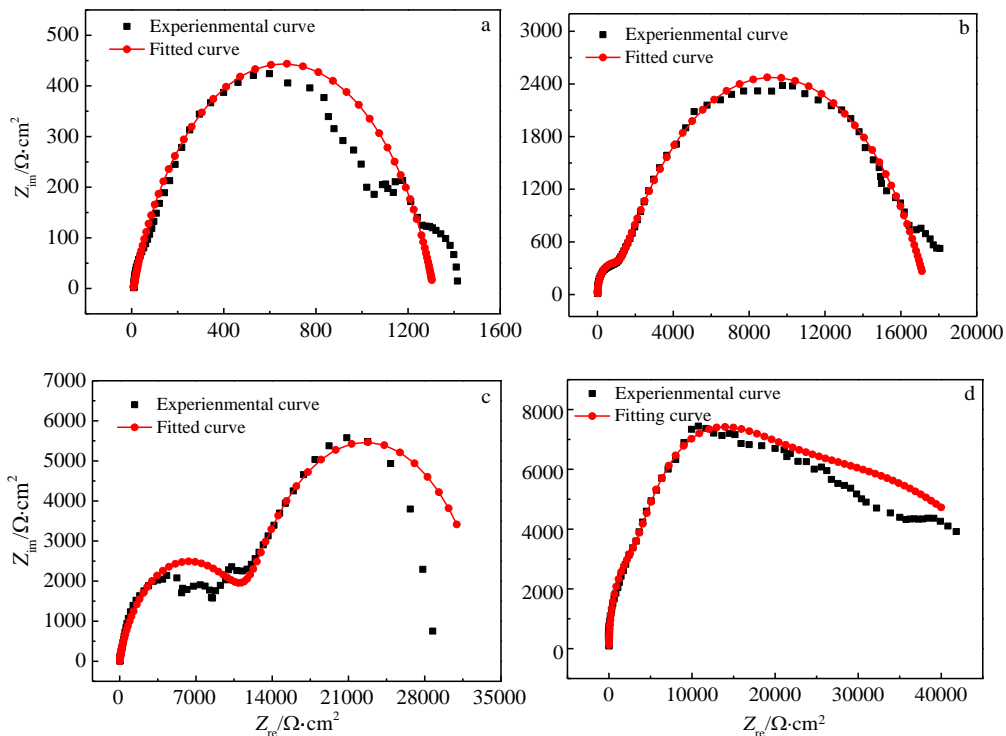


图 10 不同样品拟合后的 Nyquist 图

Fig.10 Fitting Nyquist diagram of different samples: (a) Mg, (b) Mg-OH, (c) Mg-B, and (d) Mg-B-CHA

果已列在表2中,且卡方值(χ^2)的数量级都是 10^{-3} ,表明等效电路的拟合结果的误差很小。大体上,较高的 R_{ct} 值意味着较低的溶解速率,根据表2可以得知,Mg-OH与Mg相比,水热处理形成的氢氧化镁膜显示出较低的溶解速率,但是当腐蚀介质中含有氯离子时,氢氧化镁膜也容易发生溶解生成 $MgCl_2$,从而使耐蚀性降低。因此,水热处理主要是用来促进硅烷涂层在金属表面上的结合。虽然具有疏水性的BTSE硅烷涂层极大提高基体的耐腐蚀性能,但是硅烷层不免也会存在微孔、微裂纹和交联密度低的区域,导致侵略性电解质扩散到涂层/涂层界面、涂层/基体界面,从而形成腐蚀起始点,特别是当腐蚀介质中含有氯离子时,

由于氯离子对氢氧化镁层的破坏,导致硅烷涂层结合力逐渐减弱^[32],造成涂层耐蚀性降低。Mg-B-CHA的 R_{ct} ($3.508 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$)远大于未改性Mg的 R_{ct} ($1203 \Omega \text{ cm}^2$),暗示了交联改性后的样品的较低腐蚀速率,这主要归因于硅烷上游离的硅醇基团(Si-OH)能与透明质酸钠中C-OH基团发生反应,在两者界面上存在较强的Si-O-C键,从而形成较高的交联密度^[33],提高了涂层耐腐蚀性能。

综上所述,复合涂层具有较低的腐蚀电流密度,高低频阻抗模量值,大尺寸的电容回路,以及较高的电荷转移电阻,表明硅烷/透明质酸钠复合涂层具有很好的抗腐蚀性能。

表2 实验阻抗谱拟合计算不同样品的参数

Table 2 Parameters of different samples calculated from the fitting of the experimental impedance spectra

Samples	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_f/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{CPE}_f/S^n (\Omega \text{ cm}^2)^{-1}$	$\text{CPE}_{dl}/S^n (\Omega \text{ cm}^2)^{-1}$	χ^2
Mg	8.008		1203		1.494×10^{-5}	9.3×10^{-3}
Mg-OH	16.13	1192	1.489×10^4	7.317×10^{-6}	9.305×10^{-6}	1.1×10^{-3}
Mg-B	20.4	5619	2.517×10^4	6.887×10^{-7}	9.356×10^{-7}	3.8×10^{-3}
Mg-B-CHA	39.3	6849	3.508×10^4	1.59910^{-8}	7.181×10^{-7}	4.5×10^{-3}

3 结 论

1) 通过原位水热法和浸涂法成功的在纯镁表面上制备出硅烷/交联透明质酸钠复合涂层,并且交联改性的透明质酸钠涂层具有光滑、平整的结构。

2) 硅烷涂层由于具有三维交错的Si-O-Si键,导致对蒸馏水产生较低的吸附力,使其静态接触角为 102.5° ,表现出疏水性;而进一步改性后,由于透明质酸钠链存在亲水性羟基、羧基和酰胺基,使其接触角为 45.6° ,表现出亲水性。

3) BTSE双硅醇硅烷通过Si-O-Mg键与基体紧密结合,起到阻碍腐蚀介质、电子转移的作用;又可与透明质酸钠通过共价键结合,使BTSE硅烷/透明质酸钠复合涂层改性的材料与未改性的纯镁相比,在模拟体液中,腐蚀电流密度($\sim 10^{-6} \text{ A/cm}^2$)减小了2个数量级,低频阻抗值($\sim 10^6 \Omega \text{ cm}^2$)提高3个数量级,表明该复合涂层具有良好的抗腐蚀性能。总之,这种复合涂层作为引流钉植入物的处理方法极具应用潜力,可为青光眼治疗提供良好的参考价值。

参考文献 References

[1] Liao Sheng(廖 圣), Duan Xuanchu(段宣初). *Chinese Journal of Ophthalmology*(中华眼科医学杂志)[J], 2016, 6(4): 145
 [2] Yue Lei(岳 磊), Zhao Hong(赵 红), Yang Dazhi(杨大智) et al.

Journal of Biomedical Engineering(生物医学工程学报)[J], 2008, 25(1): 108

[3] Li Xuesong(李雪松), Wang Lidong(王立东), Zhao Jianwu(赵建武). *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1905
 [4] Xu Xinhua(许鑫华), Cheng Jing(程 静), Zhang Chunhuai(张春怀) et al. *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(7): 1225
 [5] Witte F. *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(16): 80
 [6] Lai Xiaoming(赖晓明), Kang Zhixin(康志新), Li Yuanyuan(李元元). *Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(6): 1299
 [7] Zhang Wei(张 微), Long Junfeng(龙军峰), Zhang Jin(张 津). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2009, 38(6): 51
 [8] Qiao Liying(乔丽英), He Cong(何 聪), Tan Anqiang(谭安强). *Function Material*(功能材料)[J], 2013, 44(9): 1218
 [9] Liu J, Zheng B, Wang P et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(28): 17843
 [10] Zhu Ruanli(朱阮利), Zhang Jin(张 津), Gao Wen(高 文). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 1838
 [11] Batan A, Mine N, Douhard B et al. *Chemical Physics Letters*[J], 2010, 493(1): 107
 [12] Song J, Van Ooij W J. *Journal of Adhesion Science and*

- Technology*[J], 2003, 17(16): 2191
- [13] Han Song(韩嵩), Zhao Meisheng(赵梅生), Gong Xianhui(宫贤慧) *et al. Journal of Nanjing Normal University*(南京师范大学学报)[J], 2007, 7(1): 54
- [14] Chen Qianqian(陈倩倩), Chen Jianying(陈建英), Zhang Jianqiang(张建强) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2014, 28(3): 86
- [15] Park Si Nae, Lee Hye Jung, Lee Kwang Hoon *et al. Biomaterials*[J], 2003, 24(9): 1631
- [16] Ludovic Richert, Fouzia Boulmedais, Philippe Lavalley *et al. Biomacromolecules* [J], 2004, 5(2): 284
- [17] Chen Jianming(陈建铭), Zhang Zhaozhen(张兆震), Song Yunhua(宋云华). *Journal of Intraocular Crystals*(人工晶体学报)[J], 2011, 40(2): 394
- [18] Wang C, Shen J, Zhang X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 714: 188
- [19] Yue Y Y, Liu Z X, Wan T T *et al. Progress in Organic Coatings*[J], 2013, 76(5): 837
- [20] Li M, Liu Q, Jia Z *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 284(1): 807
- [21] Zhu D, Nai X, Lan S *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 390: 28
- [22] Liu Jing, Xi Tingfei. *Journal of Materials Science Technology*[J], 2016, 32(9): 852
- [23] Agarwal S, Morshed M, Labour M N *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(115): 113 874
- [24] Cui L Y, Zeng R C, Li S Q *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(68): 63 109
- [25] Ma Mengjia(马梦佳), Chen Yuyun(陈玉云), Yan Zhiqiang(闫志强). *Chemical Progress*(化学进展)[J], 2013, 25(1): 136
- [26] Zomorodian A, Brusciotti F, Fernandes A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(21): 4368
- [27] Zhao Yanbin, Liu Hanpeng, Li Changyang *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 434: 794
- [28] Zeng Rongchang, Cui Lanyue, Jiang Ke *et al. ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2016, 8(15): 10 018
- [29] Chen Yingqi, Zhang Xuan, Zhao Sheng *et al. Journal of Materials Chemistry B*[J], 2017, 5: 4167
- [30] Chakraborty Banerjee P, Singh Raman R K. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56: 3794
- [31] Gaur S, Singh Raman R K, Khanna A S. *Materials Science & Engineering C*[J], 2014, 42: 97
- [32] Li Muqin, Liu Jiang, Li Jungang *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2014, 24(5): 6
- [33] Sepideh Pourhashem, Alimorad Rashidi, Mohammad Reza Vaezi. *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 317: 6

Structure and Corrosion Performance of Silane/Sodium Hyaluronate Composite Coating on Pure Magnesium

Qiao Liying^{1,2}, Lai Ning¹, Li Wei¹, Wang Yong^{1,2}, Wang Weilang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Pure magnesium has become a barrier to surgical transplant materials for its rapid corrosion rate. In order to control its degradation rate, this study presented a two-step procedure to prepare composite coating by BTSE(1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane) silane treatment and covalent bond grafting crosslinking modification sodium hyaluronate via EDC-NHS. At the same time, the physical and chemical properties of the coating were analyzed by infrared spectrum (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscope (AFM) and static contact angle method (CA); the corrosion resistance of the coating in simulated body fluid was analyzed by electrochemical behavior. The results of FTIR and XPS show that the composite coating is successfully prepared on the surface of pure magnesium. Other results reveal that the surface of the cross-linked sodium hyaluronate coating is smoother than that of bare magnesium and silane, and also takes on hydrophilicity, improving its biological activity. Compared with the unmodified pure magnesium, the corrosion current density of the composite coating is reduced by two orders of magnitude, and the impedance value is increased by three orders of magnitude, demonstrating better corrosion resistance of the composite coating. The results indicate that the composite coating as surgical transplant material has great prospect in medicine.

Key words: pure magnesium; silane; sodium hyaluronate; coating; corrosion performance

Corresponding author: Qiao Liying, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China, E-mail: qiaoly@cqu.edu.cn