

纯钛表面载骨碎补提取物涂层的制备与性能

彭书浩, 李慕勤, 王晶彦, 田钦文

(佳木斯大学 黑龙江省高校生物医学材料重点实验室, 黑龙江 佳木斯 154007)

摘要: 为了提高纯 Ti 的生物活性和抗感染性, 采用微弧氧化(UMAO)制备多孔涂层, 并以植酸(PA)为偶联剂将骨碎补提取物(ERD)载入多孔涂层中, 并分析涂层结构、形貌及性能。结果表明, 随着 ERD 浓度的提高, 纳米颗粒增多, 有 PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 和 O=P-O 生成; 载药 12.5 g/L 的膜层的摩擦系数较低, 为亲水涂层; 相对于未载药涂层, 载药膜层的电位提高了 0.33~0.45 V, 自腐蚀电流降低 1 个数量级; 模拟体液浸泡有羟基磷灰石(HA)生成。纯钛表面通过超声微弧氧化, 植酸偶联载药涂层的耐蚀性、结合力和生物活性均有提高。

关键词: 纯钛; 微弧氧化; 骨碎补提取物; 植酸; 骨修复材料

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-1921-08

钛及钛合金由于具有优良的生物力学性能、耐腐蚀性, 被作为医用金属材料广泛应用在临床的各个领域。在口腔修复中常被制成各种修复材料如种植体、义齿支架、桩核等^[1-3]。但钛的生物活性不足, 其表面可以自发形成二氧化钛层, 会吸附空气中无机离子和有机碳氢化合物, 生成一层附着力极强的致密氧化膜, 从而改变表面化学组成并降低其亲水性, 而亲水性表面的生物活性高有利于细胞的生长黏附^[4]。另外, 在植入早期, 细菌黏附导致菌膜的形成会引起种植体周围炎(发病率为 4%~15%), 多数的种植失败病例出现在愈合早期及咬合负重第 1 年内, 其中种植体周围炎占其病因的 10%~50%^[5,6]。因此对钛进行表面改性, 制备在植入初期有一定的抗菌性, 并能提高钛的生物活性的多功能复合涂层, 可以减少钛作为口腔种植体植入失败的概率。

钛及钛合金表面改性方法主要分为机械表面改性(如喷砂、切割和抛光等), 化学表面改性(如微弧氧化、阳极氧化和化学沉积等), 物理改性(如搅拌摩擦加工、喷涂等)以及生物化学改性等^[7-9]。与其它表面改性方法相比较, 微弧氧化具有无污染, 耐腐蚀, 耐摩擦磨损及优良的生物相容性等多种优点。它是在阳极氧化的基础上, 提高电压使其超出法拉第区, 达到氧化膜的击穿电压, 在阳极出现火花放电现象, 在材料表面原位形成多孔陶瓷氧化膜, 使等离子体氧化膜具有陶瓷膜的高性能^[10-13]。植酸是存在于植物中的一种与金属多齿螯合的有机化合物, 能与多价离子形成

配合物, 并且能在金属表面形成一层单分子膜, 防止表面的氧化。将其应用到材料表面防腐方面, 可以提高表面耐蚀性^[14-16]。骨碎补为水龙骨科植物槲蕨的干燥根茎, 具有补肾强骨的功效^[17-19], 现代药理表明其提取物可以促进成骨细胞的增殖和发育, 同时还发现其具有抑制破骨细胞生长的作用。骨碎补中分离的成分如柚皮素, 柚皮苷, 总黄酮都可以促进人成骨细胞或人骨髓基质干细胞的生长^[20-25]。大多数学者对骨碎补提取物的研究只停留在基础研究的水平上, 并没有向临床方面转化。

综上所述, 本研究的设计思想是发挥其各自优势, 将多种表面处理相结合, 赋予纯钛复合涂层功能。通过将纯钛微弧氧化制备粗糙多孔表面, 以植酸作为偶联剂将骨碎补提取物(ERD)载入多孔涂层中, 制备一种能够促进骨愈合, 降低感染率, 缩短植入周期的多功能复合生物活性涂层。首次将骨碎补提取物引入钛种植体表面, 研究其添加量对组织结构及性能的影响, 从而为口腔种植体提供一种新的表面改性材料, 为下一步涂层的生物活性和抗菌性等研究提供理论基础。

1 实验

将纯度为 99.9% 纯钛柱体(宝鸡钛业股份有限公司)切割成 10 mm×10 mm 和 15 mm×15 mm 尺寸的钛片, 依次用 500#、800#、1000#、2000# 的砂纸打磨, 再用蒸馏水超声清洗 10 min, 达到去油除锈的目的。采用由哈尔滨工业大学先进涂层技术实验室生产的复

收稿日期: 2018-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(31370979)

作者简介: 彭书浩, 男, 1993 年生, 硕士, 佳木斯大学, 黑龙江 佳木斯 154007, 电话: 0454-8618685, E-mail: 502463561@qq.com

合脉冲微弧氧化电源对钛片进行微弧氧化。微弧氧化参数为脉宽 50 μs ，频率 500 Hz，占空比 2.5%，时间 5 min，电压 400 V。将 Na_3PO_4 和 Na_2SiO_3 为主盐的电解液放入超声波频率为 60 kHz，功率为 50 W 不锈钢水槽中，对钛片进行超声微弧氧化。再将制备的超声微弧氧化试样放入 3 mol/L 浓度的 NaOH 溶液中 60 $^\circ\text{C}$ 活化处理 1 h 待用。配 7.5 g/L 的植酸溶液，并将 pH 值调到 7 左右（加入约 0.03 g/20 mL 氢氧化钠固体颗粒），再加入不同浓度的骨碎补，配成 12.5, 25, 50 g/L 的骨碎补提取物植酸混合溶液。在 40 $^\circ\text{C}$ 的条件下，将经活化处理的试样分别浸泡在不同浓度（12.5, 25 和 50 g/L）的骨碎补植酸溶液 10 min，得到载药的复合涂层。

采用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜(SEM)观察涂层表面。使用德国 Brooke Corporation 制造的 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层进行相分析，Cu 靶，初始角度为小角度 2 $^\circ$ ，扫描速度为 10 $^\circ$ /min。使用 VECTOR33 型的傅里叶变换红外光谱仪，在分辨精度为 4 cm^{-1} ，扫描波数为 400~4000 cm^{-1} 的条件下，对从涂层表面轻刮下并与 KBr 混合的粉末，进行官能团检测。采用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪测定涂层结合强度。使用中国科学院兰州物理化学研究所兰州凯华科技发展有限公司开发的表盘摩擦磨损试验机，研究涂层摩擦磨损特性。试验载荷 100 N，试验时间 30 min。采用陶瓷摩擦球，旋转半径 3 mm，速度 55 r/min，通过观察摩擦系数的变化来分析涂层的耐磨性。采用 JC2000C1 型的接触角测量仪测定涂层

表面接触角，在试样表面滴 0.0005 L 的蒸馏水，用摄像机拍摄稳定后的液滴，对图像用量角法获得润湿角数值。使用德国制造的 IM6e Princeton 400 电化学工作站，测定不同载药涂层的电化学腐蚀曲线。测试试样作为工作电极，铂片作为辅助电极，用饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。电化学测试溶液为 9 g/L 氯化钠溶液。模拟体液(simulated body fluid, SBF)配方为日本 Kukobo 研究组研制，用盐酸与三羟甲基氨基甲烷调节 pH 值至 7.4，与人体体液的 pH 值相符，试样在模拟体液浸泡温度保持在 37 \pm 0.5 $^\circ\text{C}$ 下，浸泡时间为 7 d，并对表面进行 SEM 观察。

2 结果与分析

2.1 涂层的 SEM 及 FTIR 分析

图 1 是载不同浓度骨碎补提取物的 SEM 形貌。图 1a 是 UMAO 的表面形貌，低倍下为凸凹不平的多孔网状结构，高倍下看到多层孔洞结构，这种表面，有利于药载入到孔隙中。图 1b 为 UMAO 涂层经植酸偶联的涂层表面形貌，植酸溶液浸入到微弧氧化孔隙，并在表面覆盖形成 UMAO-PA 涂层。图 1c, 1d, 1e 为植酸偶联的载药涂层，与 UMAO 和未载药(0 g/L)相比，表面增加了许多固体颗粒，为骨碎补提取物的药物颗粒。图 2 是载不同浓度骨碎补的涂层的红外光谱。在 500、1081 cm^{-1} 处的峰为植酸分子中 PO_4^{3-} 的特征峰^[26]，表明植酸溶液已经沉积到 Ti 片的表面。943 cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 基团的吸收峰^[27]，这表明植酸已经与 Ti 离子发生键合。在 1328 cm^{-1} 处的峰为 O=P-O-

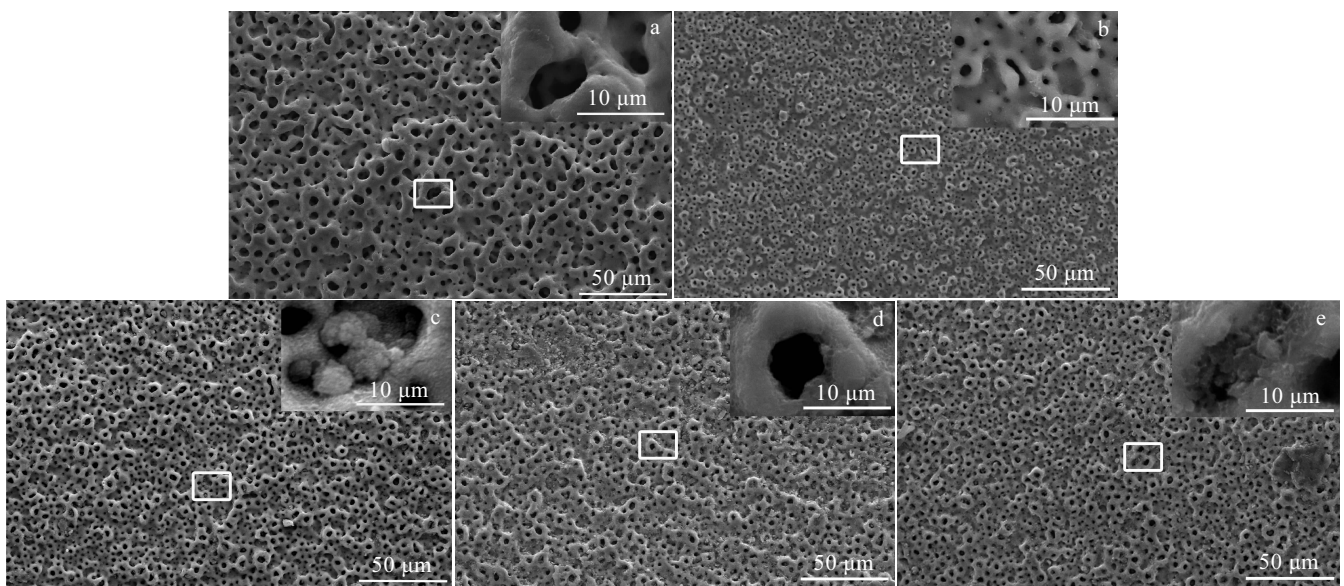


图 1 载不同浓度 ERD 涂层的 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of coatings carrying ERD with different concentrations: (a) UMAO, (b) 0 g/L, (c) 12.5 g/L, (d) 25 g/L, and (e) 50 g/L

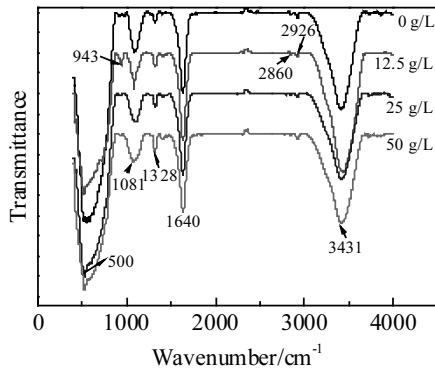


图 2 载不同浓度 ERD 涂层的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectra of coatings carrying ERD with different concentrations

官能团的吸收峰, 由于载入骨碎补提取物, 提取物中的分子与药物分子发生氢键作用, 使植酸中的 P-OH 消耗, 随着提取物的加入增多, P-OH 的羟基减少, 因而 O=P-O-官能团的吸收峰增加。2860、2926 cm^{-1} 处的峰为 $-\text{CH}_2$ 中 C-H 的伸缩振动, 1640, 3431 cm^{-1} 处的峰为植酸分子与提取物形成氢键与涂层中结晶水氢键峰的叠加。

纯钛表面经过 UMAO 处理, 表面形成的多层网状结构为载药提供了空间, 植酸含有 6 个带负电的磷酸根基团, 共有 12 个可电离羟基, 有着很强的活性, 并且可以和金属离子有强的螯合能力, 能形成稳定的配位键。植酸不仅自身可以形成氢键, 也可以和其他带羟基的分子形成氢键, 因此结合力高于范德华力。由于植酸含有多个羟基, 可以与金属离子形成螯合环, 稳定性更高。碱处理过程中在钛的表面发生反应生成 $\text{TiO}_2\text{-OH}(\text{HTiO}_3^-)$, 植酸中游离的羟基与碱处理的羟基首先会形成氢键, 随后脱水键合形成 PA-O-Ti 结构, 最后植酸与表面微弧氧化的 Ti^{4+} 形成配位键, 使植酸膜能够在表面稳定成膜。在植酸溶液中加入骨碎补提取物, 提取物中的分子与植酸分子通过羟基成键, 药物分子被包裹在植酸分子间, 随着钛片被提拉浸泡以及表面孔的毛细作用载到表面, 并且可以渗透到微孔里, 最终形成植酸载药涂层。

2.2 涂层的结合力分析

图 3 是载不同浓度骨碎补提取物涂层的结合力。随测定结合力的划针的载荷逐渐增加, 与涂层表面的摩擦力也就增加。当涂层被划破的时候, 摩擦力有突变, 此时的载荷即为涂层的结合力。从图 3 的横坐标可以看出, 未载药涂层的结合力为 0.98 N, 载药浓度为 12.5、25、50 g/L 涂层的结合力分别为 0.97、1.24 和

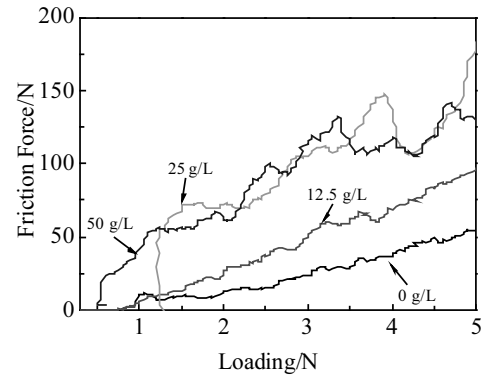


图 3 载不同浓度 ERD 涂层的结合力

Fig.3 Binding forces of coatings carrying ERD with different concentrations

0.52 N。这说明在微弧氧化表面浸渍合适浓度的 ERD 可以提高涂层与基体的结合力, 其中浸渍 25 g/L 的 ERD 有利于结合力的提高。当划针划过表面微弧氧化高低不平的小孔时, 摩擦力要发生改变, 当划破表面薄膜时, 摩擦力显著增加。从图 1 的 SEM 图可以看出, 植酸涂层并未完全覆盖 Ti 微弧氧化表面。在植酸中加入提取物的浓度越大, 提取物中分子与植酸的羟基成键也较多, 植酸对表面的 Ti^{4+} 的螯合作用减弱, 导致结合力减弱。但载药 25 g/L 涂层的结合力相对于未载药涂层提高了 0.26 N。可能是在指针划过涂层时, 表面的固体颗粒对涂层有一定的保护作用。载药浓度越高, 涂层的厚度也就越大, 随着划针的深入, 阻力也势必逐渐增大, 因而载药浓度为 25 g/L 下, 当涂层被划破时, 摩擦力增大。

2.3 涂层的摩擦系数分析

图 4 是载不同浓度骨碎补提取物涂层的摩擦系数

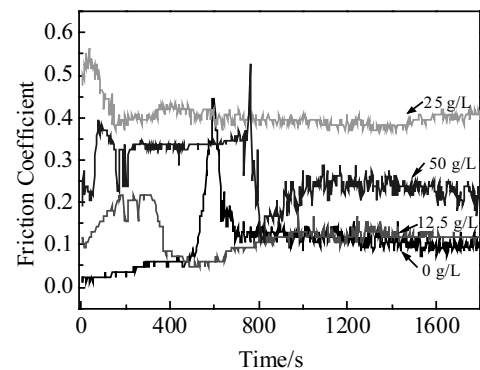


图 4 载不同浓度 ERD 涂层的摩擦系数

Fig.4 Friction coefficient of coatings carrying ERD with different concentrations

数。未载药涂层(0~500 s),载药浓度 12.5 g/L(200~400 s), 50 g/L (150~785 s)可能存在未被植酸溶液覆盖的微弧氧化小孔,因此摩擦系数较为平稳。随后小孔被磨平,进入被植酸覆盖的涂层磨损的阶段,但由于载药浓度的影响,最终的摩擦系数大约为 0.107, 0.119, 0.239。载药为 25 g/L 的涂层在 200 s 后就进入稳定磨合阶段,是由于涂层有许多骨碎补颗粒,表层较为疏松,摩擦过程中更易产生磨屑,加速磨损,摩擦系数为 0.383。由于微弧氧化表面的微孔使表面不平整,磨损小球划过表面必然使摩擦系数发生变化,在前 100 s 摩擦系数迅速增加,是由于在载荷的作用下,表面受到挤压发生变形,使摩擦系数升高。未载药组没有迅速升高可能是表面形成的油性植酸涂层对变形有一定的缓解作用,而从图 1 可以看出,载药之后表面有较大的骨碎补颗粒,润滑作用减弱。

图 5 是载不同浓度骨碎补提取物涂层的粗糙度。随着浸渍提取物浓度的增加,粗糙度下降。这是由于载药颗粒部分填充了微弧氧化的空洞,使粗糙度下降。说明载药的浓度影响涂层的粗糙度。在较高的粗糙度下,磨损小球与涂层机械配合良好,耐摩擦磨损能力增强。粗糙度是一个影响表面摩擦系数的重要因素,粗糙度太大,表面由于实际接触的点较少,使接触应力增大,容易出现快速磨损,导致磨屑增多,使表面破坏严重。粗糙度太小,表面易出现黏着磨损,使表面迅速破坏^[28],因而 2 个摩擦副滑动存在 1 个最佳粗糙度,使摩擦系数最小。载药浓度越大,耐摩擦磨损性能下降。载药越多,植酸的润滑效果也就越差,因而载药为 50 g/L 的摩擦系数高。在摩擦磨损过程中,涂层和小球之间也会有一个合适的粗糙度范围,在这个范围内涂层的磨损量最小。未载药和载药浓度 12.5 g/L 的涂层粗糙度相接近,载药浓度为 25 g/L 涂层的

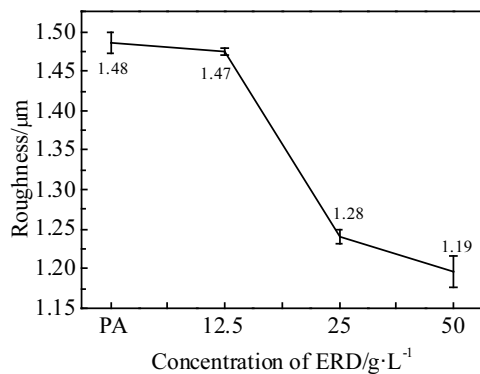


图 5 载不同浓度 ERD 涂层的粗糙度

Fig.5 Roughness of coatings carrying ERD with different concentrations

粗糙度突然下降,因此可以推断载药后的粗糙度在 1.28 到 1.48 μm 之间可能有最佳的耐摩擦磨损性能。而对于种植体来说更倾向于得到粗糙度较大的表面,这样有利于提高表面与骨界面的机械锁合,提高涂层与骨面的结合力^[29]。

2.4 涂层的耐蚀性分析

图 6 是载不同浓度骨碎补提取物涂层的极化曲线。通过电化学腐蚀自带软件 VersaStudio 拟合得到极化电压和自腐蚀电流值,图 7 是经过 origin 拟合得到的涂层的自腐蚀电流随载药浓度变化的曲线。其中未载药、载药 12.5、25 和 50 g/L 的极化电压分别为 -0.78、-0.45、-0.46 和 -0.35 V,极化电流为 0.153, 0.028, 0.031 和 0.123 μA/cm²。相对于未载药涂层来说,载药涂层的极化电压正移 0.33 到 0.45 V,自腐蚀电位的提高有利于涂层表面抵抗点蚀的能力。自腐蚀电流越低,涂层的耐蚀性越好。然而随着载药的增加,涂层的自腐蚀电流并不是一直减小,而是先降低后增加,载药量在 12.5 到 25 g/L 之间,腐蚀电流出现最低值,耐蚀性最好。在钛表面形成的植酸涂层浸泡在 NaCl 溶液中,对 Cl⁻有一定的阻碍作用,当在植酸膜中载入药物之后,提取物溶解到涂层中,涂层更加致密,未溶的载药纳米颗粒也吸附在表面,阻碍 Cl⁻夺取 TiO₂ 的 O²⁻的结合位点,因而随着载药浓度的升高,涂层的耐蚀性也提高。未载药涂层的钝化区较大,主要是由于单纯植酸浸渍所形成的涂层已经被腐蚀液浸透,接触到微弧氧化形成的 TiO₂ 层,因而发生明显钝化。

2.5 涂层的接触角分析

图 8 是载不同浓度骨碎补提取物涂层的接触角。其中 UMAO,载药 0、12.5、25 和 50 g/L 涂层的接触角分别为 35.49°、27.35°、19.14°、35.18°和 28.33°。说明载药涂层亲水性增加。涂层总体为亲水性,有利

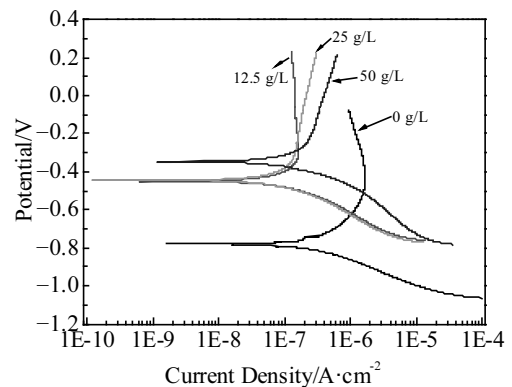


图 6 载不同浓度 ERD 涂层的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of coatings carrying ERD with different concentrations

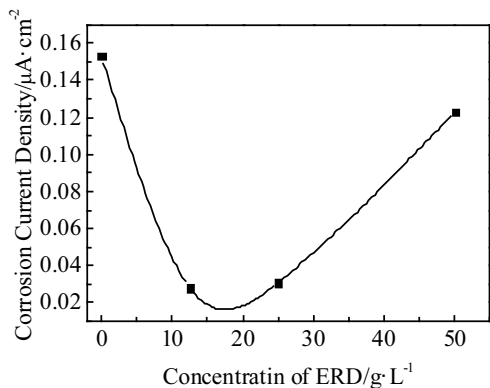


图 7 载不同浓度 ERD 涂层的自腐蚀电流值

Fig.7 Corrosion current of coatings carrying ERD with different concentrations

于细胞的生长黏附。接触角的影响因素很多，包括表面形貌，表面自由能，表面孔，毛细作用和粗糙度。UMA0 的接触角最高，当表面经过植酸溶液浸渍后，有些孔被覆盖，孔的数量下降，接触角变低，这与 Prakash 提到的孔隙率越高，接触角越低不一致^[30]。这可能是由于植酸涂层有丰富的羟基，使 UMA0 的表面能增加，易于与水发生吸附，使接触角下降。当载药浓度变为 12.5 g/L 时，提取物溶解较好，大量存在于植酸膜中，少部分未溶解的纳米药物粒子存在于膜的表面，纳米粒子的存在使接触角降低，有最好的亲水性。从图 1 看，载药 12.5 g/L 的表面颗粒较少，因而接触角略微降低。从图 5 来看，未载药涂层与载药 12.5 g/L 的粗糙度相差不大，因而此时粗糙度起决定作用。当载药量为 25 g/L 时，由于表面的纳米颗粒物很多，表面的孔基本被覆盖，表面形成颗粒层，粗糙度降低，

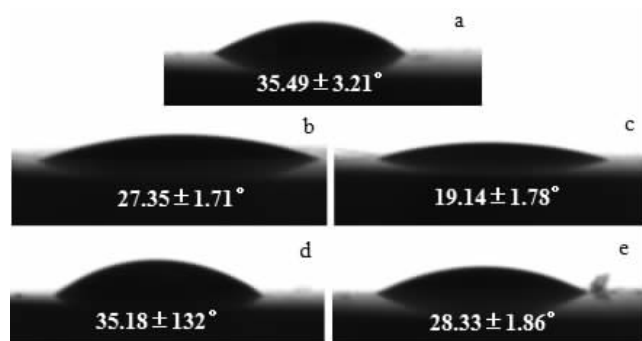


图 8 载不同浓度 ERD 涂层的接触角

Fig.8 Contact angles of coatings carrying ERD with different concentrations: (a) UMAO, (b) 0 g/L, (c) 12.5 g/L, (d) 25 g/L, and (e) 50 g/L

但此时润湿角升高了。当表面载药为 50 g/L 时，表面的纳米颗粒相对于 25 g/L 减少，粗糙度下降，植酸涂层不起决定性作用，接触角下降，这说明表面颗粒的密集程度对接触角的大小也有影响。

2.6 涂层的模拟体液浸泡

图 9 是载不同浓度骨碎补提取物涂层经模拟体液浸泡 7 d 的 XRD 图谱，图 10 和表 1 分别是它们的 SEM 形貌和 Ca, P 质量比。图 9 表明。涂层表面主要的相为微弧氧化形成的金红石和锐钛矿，载药浓度为 12.5, 25 g/L 涂层和未载药涂层在 31.7°、48.1°、54.4° 和 63.0° 的位置出现羟基磷灰石的峰，部分峰与金红石和锐钛矿的峰重叠，但只有载药 12.5 g/L 涂层在 32.9° 的位置也出现 HA 峰，载药浓度为 50 g/L 涂层未在 31.7° 出现峰。在图 10a, 10c 与图 1b, 1d 相比较表面有一层很薄的膜，结合 XRD 分析和表 1 中的 Ca, P 元素含量可知，为 Ca, P 沉积形成了 HA；图 10b 与图 1c 比较，表面增加了许多颗粒，结合 XRD 分析知可能为 Ca, P 形核的 HA 微小颗粒，且此时的 XRD 分析还在 32.9° 的位置出现 HA 峰。图 10d 中表面的颗粒与图 1e 中的高倍下颗粒物比较相近，为载药颗粒在模拟体液浸泡过程中未溶解，在 31.7° 未有 HA 主峰，未生成 HA。从图 9 中 XRD 的峰强度可以看出，微弧氧化涂层中金红石相含量高，有利于骨的生长^[31]。碱处理钛表面 Ti-OH 的多少对诱导羟基磷灰石的生成起决定性作用^[32]，这说明碱处理在钛表面形成的羟基对 HA 的生成至关重要。经过碱处理赋予表面羟基，然后浸泡在载药的植酸溶液中，在浸泡过程中植酸和骨碎补提取物的分子与碱处理表面必然会发生作用通过氢键键合到一起，这势必会消耗表面的羟基，这样会使生成 HA 的能力减弱。当载药浓度为 50 g/L 时，载药浓度大，在表面形成氢键消耗的羟基多。但碱处理

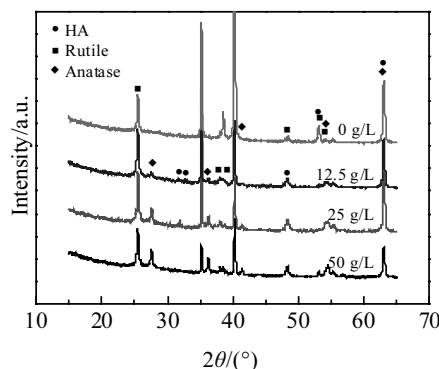


图 9 不同涂层在模拟体液浸泡 7 d 的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of coatings carrying ERD with different concentrations after soaking in SBF for 7 d

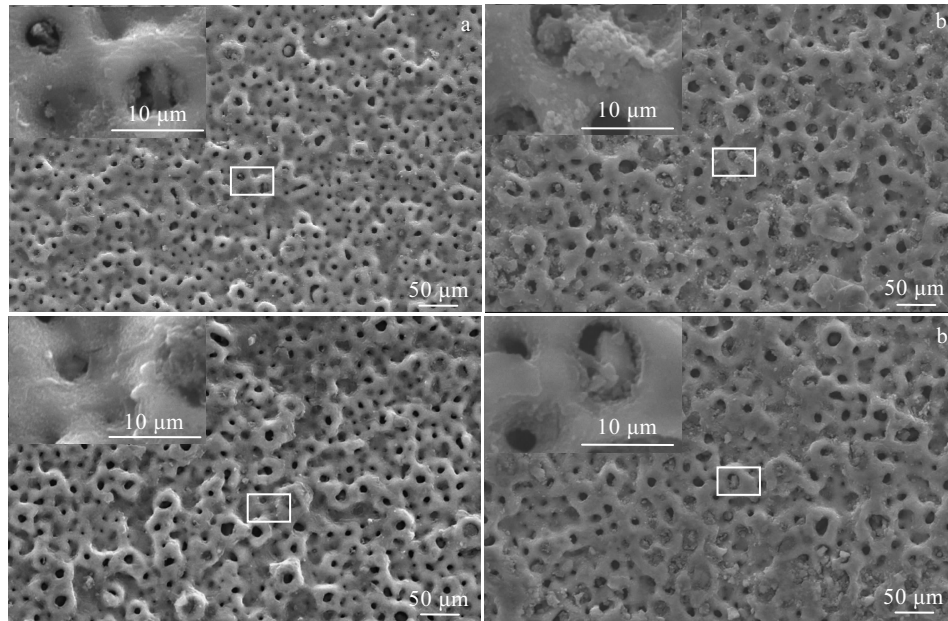


图 10 不同涂层经过模拟体液浸泡 7 d 的 SEM 形貌

Fig.10 SEM images of coatings carrying ERD with different concentrations after soaking in SBF for 7 d: (a) 0 g/L, (b) 12.5 g/L, (c) 25 g/L, and (d) 50 g/L

表 1 不同涂层的 Ca, P 元素含量及 Ca/P 质量比
Table 1 Mass ratio of Ca and P in different coatings

Element	Concentration of ERD/g·L ⁻¹			
	0	12.5	25	50
Ca	8.7	4.2	12.4	4.7
P	13	7.8	6.1	7.8
Ca/P	0.67	0.54	2.0	0.6

表面的羟基的数量并不是影响 HA 形成的唯一因素，涂层表面的粗糙度也会影响 HA 形核。从图 5 中可知，载药浓度越大，粗糙度越小，不利于表面形核，合适的粗糙度有利于 HA 形核。当载药浓度为 12.5 g/L 时，有利于表面形核，有利于 HA 的形成。涂层在模拟体液沉积是一个复杂的过程，体液中 Ca²⁺, HPO₄²⁻, OH⁻ 的矿化需要有合适的形核位点、驱动力和能量。微弧氧化粗糙的表面为 HA 提供形核位点，阴阳离子的相互吸引为形核提供驱动力。当涂层浸泡在模拟体液中，表层的药物开始溶入体液中，同时涂层开始降解，植酸钠开始水解，即：



使表面的碱性增强，加速了对 Ca²⁺ 等阳离子的吸引，

许多阳离子的积聚又会对阴离子有吸引作用，这样为 HA 的矿化提供了条件。在图 9 中，载药浓度为 50 g/L 时并未发现有 HA 的主峰，这可能是因为表面吸附的载药粒子相对于 Ca²⁺, HPO₄²⁻, PO₄³⁻ 是一种竞争粒子，影响 HA 的预形核，这与 Zhao 的研究中表面由于载有一层牛乳蛋白抑制 HA 形核相一致^[33]，从实验结果推测载药浓度越大，越不利于 HA 表面形核。

综上所述，与未载药涂层相比，载药涂层的结合力、亲水性、耐腐蚀、生物活性都有提高。其中自腐蚀电流最低出现在 12.5 g/L；模拟体液浸泡后随着载药浓度的增加，Ca/P 值先增加后减小，在 25 g/L 最大，生物活性最好。

3 结 论

1) 纯钛 UMAO 涂层多孔网状结构为载药提供空间，植酸偶联载药浸渍，使涂层及孔隙载了药物，其 P₂O₇⁴⁻ 官能团产生，说明植酸与钛离子发生键合，O=P-O- 的增加表明有药物载到钛表面。

2) 载药浓度的变化及纳米颗粒的存在形式对表面的力学性能，腐蚀性能都有一定的影响。载药浓度为 12.5 g/L 涂层的摩擦系数较小，接触角最小，亲水性最强，涂层的自腐蚀电流最低。

3) 在模拟体液中浸泡 7 d，随着载药浓度增加，涂层有 HA 形成，但载药浓度过大不利于 HA 的形成。

参考文献 References

- [1] Han Jianye(韩建业), Luo Jinhua(罗锦华), Yuan Sibo(袁思波) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2016, 33(3): 1
- [2] Chen Xiwen(陈西文), Zhu Zhimin(朱智敏). *Chinese Journal of Practical Stomatology*(中国实用口腔科杂志)[J], 2014, 7(3): 188
- [3] Xu Lin(徐琳), Ding Jianning(丁建宁), Xu Xiaojing(许晓静) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 127
- [4] Lu Ran(卢燃), Chen Su(陈溯), Zhang Zhenting(张振庭). *Chinese Journal of Prosthodontics*(口腔颌面修复学杂志)[J], 2017, 18(3): 173
- [5] Han Aifang(韩艾芳), Huang Baoxin(黄宝鑫), Deng Dongmei(邓动梅) et al. *Journal of Clinical Stomatology*(临床口腔杂志)[J], 2014, 30(5): 283
- [6] Sun Zhixin(孙志新), Zhang Yuntao(张云涛). *International Journal of Stomatology*(国际口腔医学杂志)[J], 2015, 42(2): 221
- [7] Yang Xiaofeng(杨晓丰), Liu Fan(刘帆), Liu Yi(刘奕) et al. *Journal of Clinical Stomatology*(临床口腔医学杂志)[J], 2016, 32(9): 569
- [8] Wang L, Xie L, Lv Y et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 23(1): 87
- [9] Ding Z, Zhang C, Xie L et al. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2016, 47(12): 5675
- [10] Zhang Tianshou(张天首), Ying Shun(应嶝), Zhang Yidi(张一迪) et al. *Journal of Modern Stomatology*(现代口腔医学杂志)[J], 2015, 29(6): 367
- [11] Pan Y K, Chen C Z, Wang D G et al. *Materials Chemistry & Physics*[J], 2013, 141(2-3): 842
- [12] Wang Y, Yu H, Chen C et al. *Materials & Design*[J], 2015, 85: 640
- [13] Gao X, Li W, Yan R et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 325: 248
- [14] Jiang Shuqin(蒋书琴), Guo Ruiguang(郭瑞光), Jiang Xiao(蒋晓). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2015, 48(6): 24
- [15] Niu Linqing(牛林清), Guo Ruiguang(郭瑞光). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2016, 49(12): 30
- [16] Yu Zeteng(于泽腾), Hu Huili(胡会利), Han Xue(韩雪) et al. *Materials Protection*(材料保护)[J], 2017, 50(5): 45
- [17] Cheng Maogao(程茂高), Qiao Qingmei(乔卿梅), Wei Xiaomin(韦小敏) et al. *Lishizhen Medicine and Materia Medica Research*(时珍国医国药)[J], 2016, 27(5): 1132
- [18] Sui Hongfei(隋洪飞), Yin Shiqiang(尹世强), Zou Aiying(邹爱英). *Chinese Traditional and Herbal Drugs*(中草药)[J], 2015, 46(20): 2992
- [19] Huang Beixiong(黄北雄), Dai Boan(戴柏桢). *China Pharmacy*(中国药房)[J], 2016, 27(27): 3875
- [20] Zhao Wenhua(招文华), Shen Gengyang(沈耿杨), Ren Hui(任辉) et al. *Chinese Journal of Osteoporosis*(中国骨质疏松杂志)[J], 2017, 23(1): 122
- [21] Yang Tonggang(杨同岗), Wang Xiaoying(王晓英), Hao Yanke(郝延科) et al. *Shaanxi Journal of Traditional Chinese Medicine*(陕西中医)[J], 2017, 38(5): 677
- [22] Deng Zhansheng(邓展生), Zhang Xuan(张璇), Zou Dongqing(邹冬青) et al. *China Journal of Modern Medicine*(中国现代医学杂志)[J], 2005, 16: 2426
- [23] Zhang Di(张镝), Jia Zhijie(贾志杰), Tian Yongli(田永利) et al. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*(中国组织工程研究与临床康复)[J], 2010, 14(37): 6947
- [24] Kuang Lihua(匡立华), Jia Qingyun(贾庆运), Tan Guoqing(谭国庆) et al. *Chinese Journal of Osteoporosis*(中国骨质疏松杂志)[J], 2015, 21(8): 1000
- [25] Shi Xiaozhi(史晓治), Zhao Yongfang(赵咏芳), Guo Hailing(郭海玲). *Acta Chinese Medicine*(中医学报)[J], 2015, 30(5): 693
- [26] Dai H, Wang N, Wang D et al. *Chemical Engineering Journal* [J], 2016, 299: 150
- [27] Zhang R, Cai S, Xu G et al. *Applied Surface Science*[J], 2014, 313: 896
- [28] Wang Yuxiang(汪玉祥), Zhou Sumin(周苏闽), Bao Zhigang(包志刚) et al. *Guangdong Chemical Industry*(广东化工)[J], 2010, 37(3): 83
- [29] Marques I D, Alfaro M F, Cruz N C et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2016, 60: 8
- [30] Prakash C G J, Raj C C, Prasanth R. *Journal of Colloid & Interface Science*[J], 2017, 496: 300
- [31] Byon E, Jeong Y, Takeuchi A et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 201(9-11): 5651
- [32] Zhao G L, Xia L, Zhong B et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(4): 1151
- [33] Zhao W, Lemaître J, Bowen P. *Acta Biomaterialia*[J], 2017, 53: 506

Preparation and Property of Coatings Carrying Extract of Rhizoma Drynariae on the Surface of Pure Titanium

Peng Shuhao, Li Muqin, Wang Jingyan, Tian Qinwen

(Key Laboratory of Biomedical Materials of Heilongjiang Province, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

Abstract: To improve the bioactivity of surface of titanium and reduce infection rate of implantation, porous coatings were prepared by ultrasonic micro arc oxidation (UMAO) and phytic-acid-coupled extract of rhizoma drynariae (ERD) was loaded in the coatings. Besides, the structure, surface morphology and performance of the coatings were investigated. The results indicate that nano particles of drug loading increase in number with the increasing of ERD concentration. The surface of the coatings produce PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ and $\text{O}=\text{P}-\text{O}-$. The friction coefficient of the coating carrying ERD with concentration of 12.5 g/L is lower. Also, this coating is hydrophilic. The potential increases by 0.33~0.45 V and self-corrosion current decreases by an order of magnitude for the coatings carrying ERD. The coatings produce HA after soaking in SBF for 7 d. In conclusion, the corrosion resistance, binding force and bioactivity are improved by drug loading coupled with phytic acid after MAO on the pure titanium.

Key words: pure titanium; micro arc oxidation, rhizoma drynariae, phytic acid, bone repairing material

Corresponding author: Li Muqin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, P. R. China, Tel: 0086-454-8618701, E-mail: jmsdxlimuqin@163.com